



## LUKIJALLE

Biokiertoalouden kestävät pakkausratkaisut – BioPak -hanke vastaa puukuitupakkauksille asetettuihin haasteisiin ja kehittää yhteistyössä teollisen pakkausarvoketjun toimijoiden kanssa biokiertoaloutta edistäviä puukuitupakkausratkaisuja. Hanke on Euroopan unionin osarahoittama ja tuen on myöntänyt Hämeen elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus. Tämän kirjallisuuskatsauksen tavoitteena on kartoittaa muovia korvaavia biopohjaisia barrier-materiaaleja ja niiden barrier-ominaisuuksia. Työssä keskitytään erityisesti selluloosapohjaisiin ratkaisuihin sekä sovelluksiin elintarvikepakkauksissa.

Savonlinnassa 28.2.2025

Kirjoittajat

## SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO .....	7
2	PAKKAUSALAA OHJAAVA LAINSÄÄDÄNTÖ.....	9
2.1	PPWR-asetus.....	9
2.2	SUP-direktiivi.....	12
2.3	Kansalliset lait ja säädökset.....	12
3	PAKKAUSTEN BARRIER-OMINAISUUDET JA NIIDEN MITTAAMINEN.....	14
3.1	Barrier-ominaisuudet.....	14
3.2	Barrier-ominaisuuksien mittaaminen .....	16
3.2.1	Kosteusbarrier.....	16
3.2.2	Happibarrier .....	18
3.2.3	Ilmanläpäisevyys.....	19
3.2.4	Rasvabarrier.....	19
3.2.5	Muita ominaisuuksia.....	20
4	KATSAUS BIOHAJOAVIIN BARRIER-MATERIAALEIHIN .....	23
4.1	Synteettiset biopolymeerit .....	24
4.2	Proteiini- ja lipidipohjaiset materiaalit .....	25
4.3	Ligniini.....	26
4.4	Polysakkaridit.....	26
4.4.1	Tärkkelys ja kitosaani.....	27
4.4.2	Hemiselluloosa.....	27
4.4.3	Selluloosananomateriaalit .....	28
5	MFC:N VALMISTUS JA KIERRÄTYS .....	29

5.1	Esikäsitteilyt.....	30
5.2	Valmistusmenetelmät.....	33
5.3	Jälkikäsitteilyt.....	37
5.4	MFC:n valmistuksen ympäristövaikutukset .....	38
5.5	MFC:n kierrätettävyys .....	39
6	MIKROFIBRILLOITU SELLULOOSA BARRIER-MATERIAALINA.....	42
6.1	Happibarrier-ominaisuudet.....	42
6.2	Vesibarrier-ominaisuudet .....	43
6.3	Rasvabarrier-ominaisuudet .....	44
6.4	MFC-kalvon muita ominaisuuksia .....	45
6.5	Monikerrosrakenteet .....	46
7	PÄÄLLYSTYSTEKNIIKAT.....	48
7.1	MFC:llä päällystäminen .....	48
7.2	Sauvapäällystys .....	49
7.3	Liimapuristinpäällystys .....	51
7.4	Upotuspäällystys .....	52
7.5	Suihkupäällystys .....	53
7.6	Vaahtopäällystys .....	54
7.7	Verhopäällystys.....	55
7.8	Kalvonmuodostus.....	56
8	MARKKINAKATSAUS JA PATENTTIMAISEMA.....	58
9	YHTEENVETO.....	63
	LÄHTEET .....	65



## LYHENTEET

APS	Ammoniumpersulfaatti (esikäsitteilymenetelmä)
Barrier	Estomateriaali, käytetään pakkauksissa vähentämään tai estämään mm. kaasujen, veden tai rasvan läpäisyä, suojaamaan tuotetta ja pakkausta
BNC	Bakteerinen nanoselluloosa (bacterial nanocellulose)
CNC	Selluloosananokiteet (cellulose nanocrystals)
CNF	Selluloosananofibrillit (cellulose nanofibrils)
COBB	Vedenimukyvyn testimenetelmä
HVTR	Heptaanin läpäisy nopeus (heptane vapor transmission rate)
IPDMSiCl	Isopropyylidimetyylikloorisilaani
KIT	Menetelmä materiaalin rasvankeston määrittämiseen
MAP	Suojakaasupakkaus (modified atmosphere packaging)
MCC	Mikrokiteinen selluloosa (microcrystalline cellulose)
MFC	Mikrofibrilloitu selluloosa (microfibrillated cellulose)
NC	Nanoselluloosa (nano cellulose)
NCC	Selluloosa nanokiteet (cellulose nanocrystals)
OGR	Rasvankesto (oil and grease resistance)
OP	Hapen läpäisevyys (oxygen permeability)
OTR	Hapen läpäisy nopeus (oxygen transmission rate)
PCL	Polykarbonaatti biopolymeeri
PGA	Polyglykoli happo biopolymeeri
PHB	Polyhydroksibutyaatti biopolymeeri
PPWR	Pakkauksia ja pakkausjätteitä koskeva asetus (Packaging and packaging waste regulation)
RH	Suhteellinen ilmankosteus (relative humidity)
SUP	Kertakäyttömuovi (Single Use Plastics)
SUPD	EU:n kertakäyttöisiä muoveja koskeva direktiivi (SUP Directive)
TEMPO	2,2,6,6-tetrametyyli-1-piperidinylioksidi
WVP	Vesihöyryn läpäisevyys (water vapor permeability)
WVTR	Vesihöyryn läpäisy nopeus (water vapor transmission rate)

# 1 JOHDANTO

Euroopan unioni on asettanut kunnianhimoiset kiertotaloutta edistävät tavoitteet teollisille pakkauksille ja kunnianhimon taso nousee entisestään päivitetyn pakkaus- ja pakkausjäteasetuksen (PPWR-asetus) myötä. Tämä avaa mielenkiintoisia mahdollisuuksia uusiutuville ja kierrätettäville puukuitupakkauksille. Kiertotalouteen siirtymistä sekä kierrätyskuidun käyttöä kuitenkin haittaavat mm. prosessiin eri syistä päätyvät mikromuovit. Tämän vuoksi on tärkeä kehittää mikromuovivapaita prosesseja ja edistää muoviperäisten barrierien eli estomateriaalien korvaamista biopohjaisilla materiaaleilla.

Tämä taustaselvitys pureutuu erityisesti elintarvikekäyttöön suunnatuille puukuitupakkauksille asetettuihin vaatimuksiin ja mahdollisuuksiin. Selvitykseen on koottu, minkälaisia vaatimuksia tulevaisuuden puukuitupakkaukselle asetetaan mm. lainsäädännön ja markkinoiden näkökulmasta sekä minkälaisia kestäviä ja kiertotalouden mukaisia pakkausvaihtoehtoja se mahdollistaa. Julkaisu on koottu BioPak-hankkeen toimesta sidosryhmäyhteistyön ja kommunikoinnin tueksi.

Elintarvikkeiden pakkaaminen ei ole yksinkertaista. Pakkauksella on paljon erilaisia tehtäviä aina elintarvikkeiden suojaamisesta tiedottamiseen. Pakkausmateriaalien valintaa ohjaa sen vaikutus tuotteen markkinoitavuuteen ja ruoan laatuparametreihin, kuten maakuun, hajuun ja hyllykään. Huomattava määrä ruokaa pilaantuu joka vuosi johtuen pakkausten teknisistä rajoituksista. (Restuccia ym. 2010.) Metallia, lasia ja muoveja on perinteisesti käytetty runsaasti ruokapakkauksissa. Ne antavat hyvän suojan tuotteelle ympäristöä vastaan, mutta esimerkiksi lasi tuo tuotteelle painoa ja näin ollen lisää kuljetuskustannuksia. (Mujtaba, Lipponen, Ojanen, Puttonen & Vaittinen 2022.) Paperi ja kartonki koetaan ympäristöystävällisenä vaihtoehtona, mutta ne eivät kuitenkaan yksistään pysty toimimaan pakkausmateriaalina johtuen niiden heikoista barrier-ominaisuuksista. Tämän vuoksi niitä täytyy pinnoittaa vielä jollain toisella materiaalilla. (Wang ym. 2018b.)

Pakkaukset ovat yksi muovimateriaalien tärkeimmistä käyttökohteista ja kuluttavat huomattavan osan muovin kokonaistuotannosta (Statista 2024a). Vuonna 2022 globaali

muovintuotanto saavutti jo 400 miljoonaa tonnia (Statista, 2024b). Arvion mukaan lähes 40 % Euroopan muovin kysynnästä käytetään muovipakkauksien valmistamiseen (European Environment Agency 2023). Vuonna 2019 maailman muovijätteestä vain 9 % kierrätettiin, 19 % poltettiin energiaksi, 49 % päättyi kaatopaikkajätteeksi ja 22 % ympäristöön. Muovijäte on ongelma erityisesti kehittyvissä maissa, joissa usein jopa yli 50 % muovijätteestä käsiteellään väärin tai jätetään kokonaan keräämättä. (OECD 2022.)

Kertakäyttömuoveja käytetään pakkausmateriaalina johtuen niiden hyvistä barrier-ominaisuuksista, muokattavuudesta, keveydestä ja halvasta hinnasta (Hill, Phipps, Greenwood, Skuse & Zhang 2024). Valitettavan suuria määriä öljypohjaista muoviroskaa päätyy maailman meriin ja muihin ympäristöihin, joissa ne ovat haitallisia eliöstölle (Jambeck ym. 2015). Kestävämpiä ratkaisuja haetaan biopohjaisista ja biohajoavista pakkausmateriaaleista (Mujtaba ym. 2022).

Selluloosapohjaisia barrier-materiaaleja on pyritty kehittämään viime vuosina niin, että voitaisiin tuottaa kokonaan selluloosapohjaisia pakkauksia ilman muovisia barrier-kalvoja, jotka vaikeuttavat niiden kierrättämistä. Nanoselluloosat ovat mielenkiintoisia ja potentiaalisia barrier-materiaaleja korvamaan muovipohjaisia barriereita. Nanoselluloosapohjaisilla barrier-materiaaleilla on erityisen hyvä happibarrier-ominaisuus. Lisäksi niistä pystytään tekemään kalvoa ja niillä on hyvät mekaaniset ominaisuudet. Ne ovat myös kemiallisesti aktiivisia, joka mahdollistaa niiden kemiallisen muokkauksen. (Hubbe ym. 2017.)



## 2 PAKKAUSALAA OHJAAVA LAINSÄÄDÄNTÖ

Suomessa pakkausmateriaaleihin liittyvä lainsäädäntö ja sääntely perustuu sekä kansallisiin että EU-tason lakeihin ja asetuksiin. Näillä säädöksillä pyritään varmistamaan, että pakkaukset ovat ympäristöystävällisiä ja turvallisia kuluttajille sekä edistävät kiertotaloutta. Tällä hetkellä suurinta muutosta pakkausteollisuudessa ajaa EU:n uusi pakkaus- ja pakkausjäteasetus eli ns. PPWR-asetus (Packaging and packaging waste regulation), joka asteittain vaatii jäsenmaita parempaan pakkausten kierrätykseen ja irtautumiseen öljypohjaisista pakkauksista.

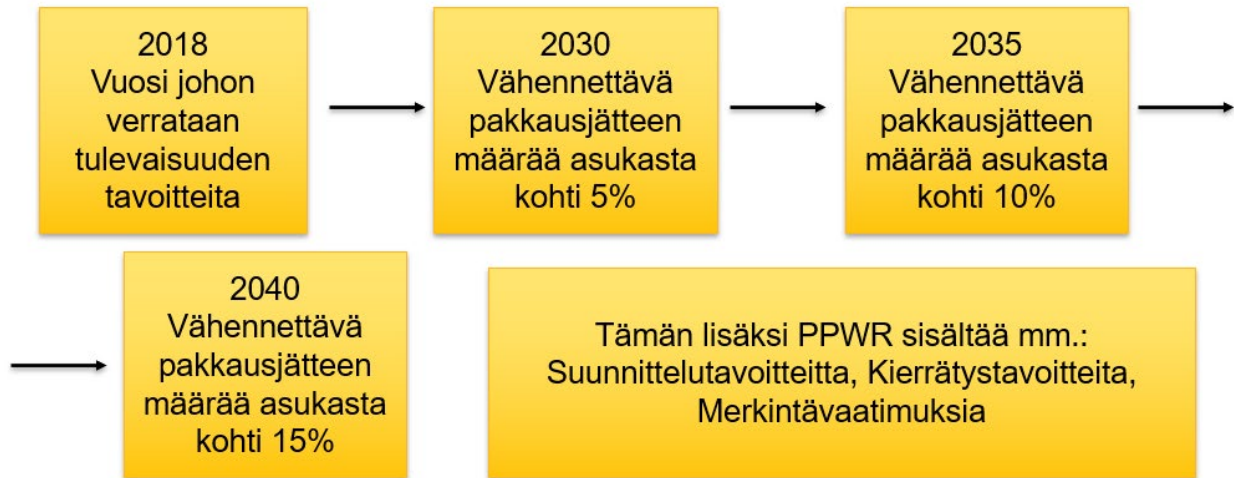
### 2.1 PPWR-asetus

Pakkausalanlainsäädännön osalta tämän hetken merkittävin ja keskustelua herättävin säädös on EU:n asetus pakkauksista ja pakkausjätteistä (PPWR-asetus), jolla korvataan nykyinen pakkaus- ja pakkausjätedirektiivi. Asetuksen lopullinen versio hyväksyttiin joulukuussa 2024 ja se astui voimaan tammikuussa 2025. Lainsäädäntö muuttuu jäsenmaita sitovaksi 18 kuukauden siirtymäajan jälkeen eli elokuussa 2026. (Packaging waste - European Commission s.a.)

Pakkaus- ja pakkausjäteasetuksen odotetaan tuovan merkittäviä muutoksia pakkaus- alalle. Asetuksella pyritään vaikuttamaan seuraaviin isoihin teemoihin:

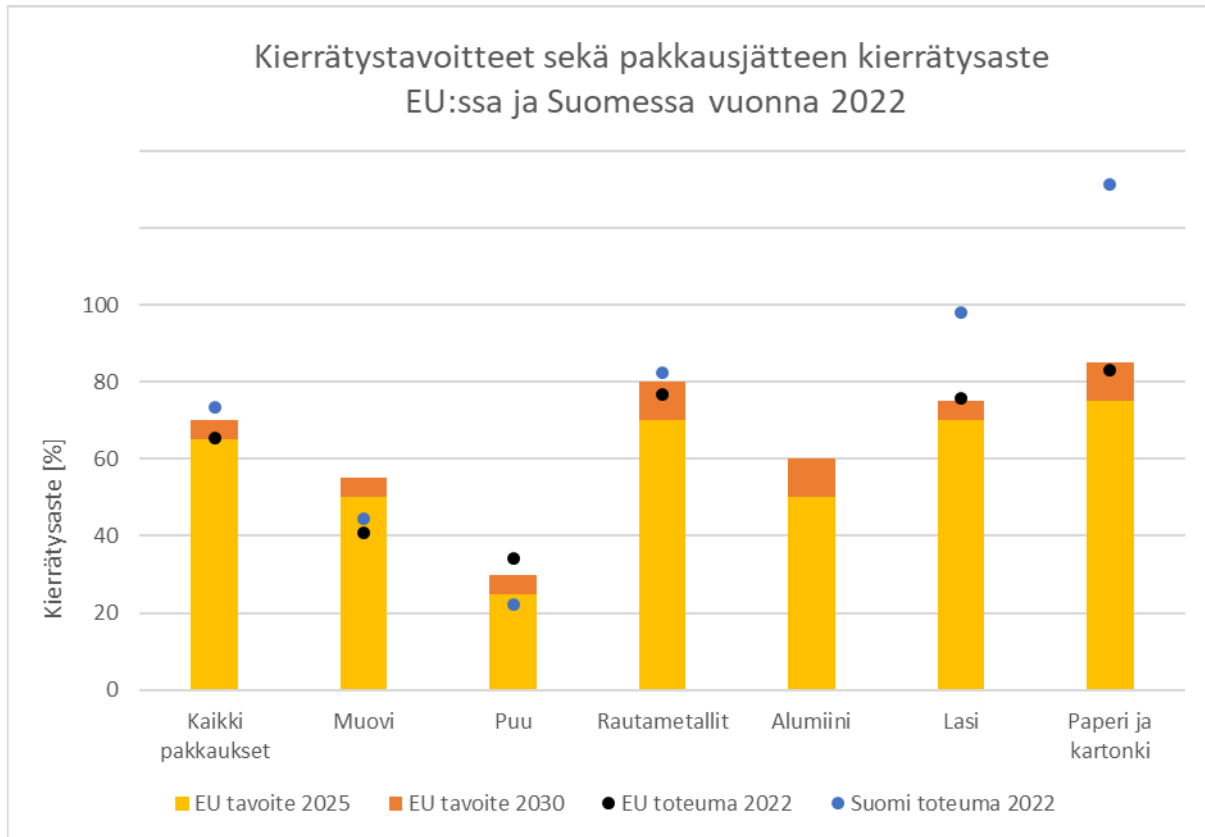
- Pakkausjätteen vähentäminen: Tavoitteena on vähentää merkittävästi EU:n alueella syntyvän pakkausjätteen määrää (kuva 1).
- Kierrätyksen tehostaminen: Asetus pyrkii parantamaan pakkausmateriaalien kierrätettävyyttä ja varmistamaan, että kaikki pakkaukset ovat helposti kierrätettävissä.
- Uudelleenkäytön edistäminen: Asetus kannustaa pakkausten uudelleenkäyttöön ja kierrätettävien materiaalien käyttöön uusissa pakkauksissa.
- Kiertotalous: Tavoitteena on siirtyminen kiertotalouteen, jossa resurssien käyttö minimoidaan ja materiaalien arvo säilyy taloudessa mahdollisimman pitkään.

- Innovaatioiden tukeminen: Asetus pyrkii tukemaan innovaatioita pakkausmateriaalien ja -teknologioiden kehittämisessä.



**KUVA 1.** PPWR-asetuksen pakkausjätteitä koskevat tavoitteet

Asetuksella tuodaan voimaan useita veloitteita edellä kuvattujen tavoitteiden saavuttamiseksi. Asetus vaatii, että pakkaukset suunnitellaan alusta alkaen ympäristöystävällisiksi ja kierrätettäviksi (pakkausten ekosuunnittelu). Lisäksi asetuksessa asetetaan kierrätystavoitteita eri pakkausmateriaaleille (kuva 2). Pakkauksiin tulee myös uusia merkintävaatimuksia, jotka kertovat kuluttajille pakkauksen kierrätettävyydestä ja ympäristövaiikutuksista.



**KUVA 2.** Kierrätystavoitteet sekä pakkausjätteen kierrätysaste vuonna 2022 (Euroopan Komission ehdotus COM/2022/677 s.a.; Euroopan unionin neuvosto 2024; Statistics Eurostat s.a.)

PPWR-asetus vaikuttaa laajasti eri toimijoihin, kuten pakkausteollisuuteen, vähittäiskauppaan ja kuluttajiin. Teollisuudelle asetetaan uusia vaatimuksia pakkausten suunnittelusta ja jätteenkäsittelystä, kun taas kuluttajat hyötyvät selkeämmistä kierrätysmerkinnöistä ja ympäristöystävällisemmistä pakkauksista. Merkittävä muutos liittyy pakkausten kierrätettävyyteen. Asetustekstin mukaan kaikkien markkinoille saatettujen pakkausten on oltava kierrätettäviä. Pakkaus katsotaan kierrätettäväksi, jos se täyttää seuraavat edellytykset. Ensinnäkin sen materiaalit on suunniteltu kierrätettäväksi niin, että uusioraaka-aineella voidaan korvata primaariraaka-aineita. Lisäksi, kun materiaalista tulee jätettä, se voidaan erilliskerätä ja lajitella tiettyihin jätevirtoihin ilman, että se vaikuttaa muiden jätevirtojen kierrätettävyyteen, sekä kierrättää laajamittaisesti. (Euroopan unionin neuvosto 2024.)

## 2.2 SUP-direktiivi

EU:n kertakäyttöisiä muoveja koskeva direktiivi eli niin sanottu SUP-direktiivi (Single-Use Plastics Directive) pyrkii vähentämään kertakäyttöisten muovien sisältävien tuotteiden ympäristövaikutuksia ja edistämään kiertotaloutta, keskittyen erityisesti tuotteisiin, jotka usein päätyvät roskaksi luonnossa (Direktiivi tiettyjen muovituotteiden ympäristövaikutuksen vähentämisestä 2019/904). Ns. SUP-tuotteiden määritelmä vaatii kuitenkin erityistä huomiota. Direktiivi nimittäin kattaa sekä perinteiset että biomuovit. Tuotteen ei tarvitse olla kokonaan muovia kuuluakseen direktiivin piiriin. Muovin määrälle ei myöskään ole määritelty vähimmäismäärää. (Sumi Oy s.a.) Tämä tarkoittaa, että myös biopohjaiset materiaalit kuuluvat sääntelyn piiriin, jos ne eivät ole kemiallisesti muuntumattomia luonnonpolymeerejä (Komission tiedonanto C 216/2021 s.a).

Tämä asettaa haasteita biomuoveille, koska niiden biopohjaisuus ei riitä, jos ne ovat kemiallisesti muokattuja ja eivät hajoa luonnollisissa olosuhteissa riittävän nopeasti. SUP-direktiivi voi kuitenkin edistää biopohjaisen ja biohajoavan selluloosapohjaisten materiaalien kehitystä. Esimerkiksi nanoselluloosapohjainen barrier-kalvo ei ole SUP direktiivin alainen tuote (Leinonen ym. 2022; Harlin 2022). Direktiivi kannustaa innovaatioihin ja uusien, kestävämpien pakkausratkaisujen kehittämiseen, avaten markkinoita biopohjaisille materiaaleille, kuten paperille ja kasvipohjaisille kuitumateriaaleille, jotka tukevat kiertotaloutta ja vähentävät fossiilisista raaka-aineista valmistettujen muovien käyttöä (Direktiivi tiettyjen muovituotteiden ympäristövaikutuksen vähentämisestä 2019/904). Suomessa SUP-direktiivin asettamia vaatimuksia on sisällytetty muun muassa jätelakiin ja pakkausjäteasetukseen (Laki jätelain muuttamisesta 1096/2022).

## 2.3 Kansalliset lait ja säädökset

Edellä esiteltyjen merkittävimpien säädösten lisäksi pakkauksien käyttöä ohjaavat muutamaiset muut kansalliset säädökset. Yksi näistä on *jätelaki* (646/2011), joka määrittelee periaatteet, joiden mukaan jätteitä, kuten pakkausmateriaaleja, on käsiteltävä. Se sisältää pakkausjätteen tuottajavastuuta koskevat säädökset ja velvoittaa pakkausmateriaalien

valmistajia ja maahantuojia huolehtimaan pakkauksien kierrätyksestä ja jätehuollosta. (Jätelaki 2011/646.)

Ympäristöministeriö on asettanut työryhmän valmistelemaan uutta *kiertotalouslakia*, joka tulee aikanaan korvaamaan nyt voimassa olevan jätelain. Valmistelussa tullaan ottamaan entistä vahvemmin huomioon materiaalien koko elinkaari ja uudelleen hyödyntäminen. Tavoitteena on muokata lainsäädäntöä enemmän materiaalin kiertoa ja arvon säilymistä tukevaksi. (Ympäristöministeriö 2024.)

*Valtioneuvoston asetus pakkauksista ja pakkausjätteistä* (518/2014) velvoittaa tuottajia järjestämään pakkauksien keräyksen ja kierrätyksen sekä asettaa tavoitteet eri pakkausmateriaalien kierrätysasteille. Asetus pohjautuu EU:n jätedirektiiviin ja siihen liittyviin tavoitteisiin. (Valtioneuvoston asetus pakkauksista ja pakkausjätteistä 518/2014.)

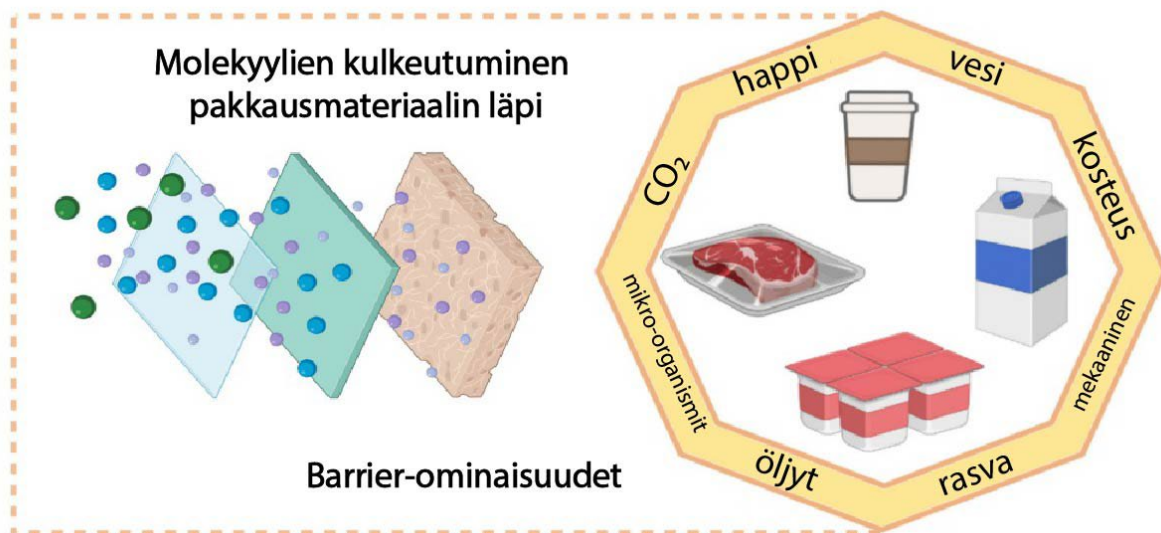
*Elintarvikelaki* ja sen alaiset asetukset säätelevät elintarvikkeiden pakkauksia ja niiden turvallisuutta. Laissa määritetään elintarvike- ja kontaktimateriaalitoimintaa koskevat vaatimukset. Elintarvikekontaktimateriaali viittaa esimerkiksi pakkauksen elintarvikkeen kanssa suoraan tai välillisesti kosketuksessa olevan osan materiaaliin. Pakkauksissa käytettävien materiaalien on oltava turvallisia eikä niistä saa siirtyä haitallisia aineita elintarvikkeisiin. (Elintarvikelaki 2021/297.) Kuitupohjaisille kontaktimateriaaleille eli paperille ja kartongille ei kuitenkaan tällä hetkellä ole olemassa yhtenäistä materiaaliakohtaista haitta-ainerajoja säättävää lainsäädäntöä, mikä omalta osaltaan haittaa myös kierrätyskuidun hyödyntämistä elintarvikepakkauksissa (Haatanen & Jordan 2024). Kierrätyskuidun käytölle on täten jouduttu soveltamaan kansallisen tason säädöksiä, jotka luonnollisesti vaihtelevat maittain. Esimerkiksi Sveitsissä kierrätyskuidun käyttö suorassa kontaktissa elintarvikkeen kanssa on kielletty ja Italiassa suoraan kierrätyskuitupakkauksiin saa pakata vain tiettyjä tuoteryhmiä (Järvinen 2018).

### 3 PAKKAUSTEN BARRIER-OMINAISUUDET JA NIIDEN MITTAAMINEN

Pakkausten tehtävä on suojata tuotteita mekaanisilta, kemikaalisilta ja biologisilta uhilta kuljetuksen ja säilytyksen aikana (Helanto, Matikainen, Talja & Rojas 2019). Varsinkin liian hapen tai veden pääsemistä tuotteeseen halutaan estää ja samalla varmistaa, ettei tuotteesta pääse öljyjä tai nesteitä pakkauksen ulkopuolelle (Reichert ym. 2020). Kartongista ja paperista pystytään valmistamaan kierrätettäviä, laadukkaita, biohajoavia, edullisia ja myrkyttömiä pakkauksia. Ongelmana näissä kartonki- ja paperipohjaisissa pakkauksissa on, että niiden barrier- eli esto-ominaisuudet eivät ole tarpeeksi laadukkaita useiden ruokatuotteiden säilömiseen, jotka vaativat suojaa esim. hapelta ja kosteudelta. (Marsh & Bugusu 2007.) Näitä heikkouksia on perinteisesti korvattu tekemällä monikerrospakkauksia, joissa barrier-kalvo tehdään esimerkiksi muovista ja tuotteen runko kartongista. Tämä kuitenkin vaikeuttaa näiden tuotteiden kierrättämistä ja tekee näistä myös osin biohajoamattomia. (Schmidt, Grau, Auer, Maletz & Woidasky 2022.) Tässä kappaleessa tarkastellaan pakkausten barrier-ominaisuuksia erityisesti kartonki- ja paperipohjaisten elintarvikepakkausten näkökulmasta sekä keskeisten barrier-ominaisuuksien mittaamista.

#### 3.1 Barrier-ominaisuudet

Materiaalin barrier-ominaisuudet määritellään sen mukaan, kuinka paljon materiaali päästää lävitseen erilaisia molekyyliä, kuten vettä, happea, hiilidioksidia, rasvaa ja öljyjä tai esim. mikro-organismeja (Sangroniz ym. 2019) (kuva 3). Materiaalin läpäisevyyttä voidaan kuvata neljällä eri tavalla riippuen aineiden liikkumisesta pakkausmateriaalissa. Nämä ovat läpäisy ympäristöstä tuotteeseen tai toisin päin sekä migraatio pakkauksesta tuotteeseen ja sorptio tuotteesta pakkaukseen. Läpäisevyyteen vaikuttavat mm. materiaalin kerrospaksuus, olosuhteet kuten ympäristön lämpötila ja kosteus, materiaalin ominaisuudet kuten moolimassa, tiheys, kiteisyys ja orientointi, sekä materiaalin kemiallinen rakenne. (Lehtinen 2021.)



**KUVA 3.** Pakkausmateriaalin barrier-ominaisuudet (suomennettu lähteestä Mujtaba ym. 2022)

Kosteusbarrier on yksi elintarvikepakkauksien tärkeimmistä ominaisuuksista. Jos vesihöyryä pääsee kulkeutumaan pakkauksen sisään tai ulos, se usein vaikuttaa negatiivisesti tuotteen laatuun ja/tai sen säilyvyyteen. Kosteus heikentää ruoan säilyvyyttä edistämällä ei-toivottuja reaktioita, kuten hapettumista ja vitamiinien hajoamista. Koska kartonki ja paperi koostuvat selluloosakuiduista, ne eivät yksinään tarjoa riittäviä barrier-ominaisuuksia pakkaussovelluksissa. Materiaalin barrier-ominaisuuksia voidaan parantaa tukkimalla mahdollisia huokosia erilaisilla pinnoitusmateriaaleilla ja tekemällä kontaktipinnasta hydrofobisempi. (Kunam, Ramakanth, Akhila & Gaikwad 2022.)

Rasvabarrier-ominaisuus on erittäin tärkeä niille pakkauksille, joihin pakataan sisältä jokin rasvaista, kuten voipaketit tai pikaruokakääreet. Sellupohjaisissa pakkauksissa rasvan läpäisyyn vaikuttaa eniten materiaalin huokosten koko ja määrä.

Pakkaukseen pääsevä happi pilaa useimmat elintarvikkeet, jonka vuoksi pakkauksilta vaaditaan myös usein hyvää happibarrier-ominaisuutta. Pakkauksessa oleva happi aiheuttaa ruoan hapettumista, joka voi aiheuttaa rasvojen eltaantumista, makujen ja ravintoarvojen heikentymistä, värien vaihtumista, ja nopeuttaa homeen ja bakteerien kasvua. (Gaikwad, Singh & Lee 2018.) Suojakaasupakatusta eli MAP (modified atmosphere

packaging) -pakkauksessa happipitoinen ilma pakkauksen sisällä halutaan korvata esimerkiksi typen ja hiilidioksidin seoksella, koska ne eivät tyypillisesti reagoi useimpien tuotteiden kanssa ja ne hidastavat mikrobien metaboliaa (Elintarvikkeiden Pakkaaminen s.a.). Tämä asettaa vaatimuksia pakkausmateriaalin kaasunläpäisykyvyille.

### 3.2 Barrier-ominaisuuksien mittaaminen

Pakkausmateriaalien ja -pakkausten testaukseen on olemassa lukuisia vakiomenetelmiä. Taulukkoon 1 on koottu yleisesti käytettyjen barrier-ominaisuuksien testimenetelmien standardit.

**TAULUKKO 1.** Barrier-ominaisuuksien testimenetelmien standardit

Barrier-testimenetelmä	Lyhenne	Mittayksikkö	Standardi
Vesihöyryn läpäisy nopeus, Water vapor transmission rate	WVTR	$g / (m^2 \times d)$	ISO 2528:2017 ISO 9932:2021 ASTM E96/E96M
Vesihöyryn läpäisevyys, Water vapor permeability	WVP	$(g \times \mu m) / (m^2 \times Pa \times h)$	
Veden imukyky	COBB	$g/m^2$	DIN EN ISO 535
Hapen läpäisy nopeus, Oxygen transmission rate	OTR	$mol / (m^2 \times s \times Pa)$	ISO 15105-2:2003 ASTM D3985 ASTM F1927
Hapen läpäisevyys, Oxygen permeability	OP	$(mol \times \mu m) / (m^2 \times s \times Pa)$	
Ilmanläpäisevyys (air permeance)		$\mu m / (Pa \cdot s)$	ISO 5636-5:2013 ISO 5636-3:2013
Rasvankesto, Grease resistance	OGR	1–12	TAPPI T559 ISO 16532-1:2008
Heptaani läpäisy nopeus, Heptane vapor transmission rate	HVTR	$g / (m^2 \times d)$	

#### 3.2.1 Kosteusbarrier

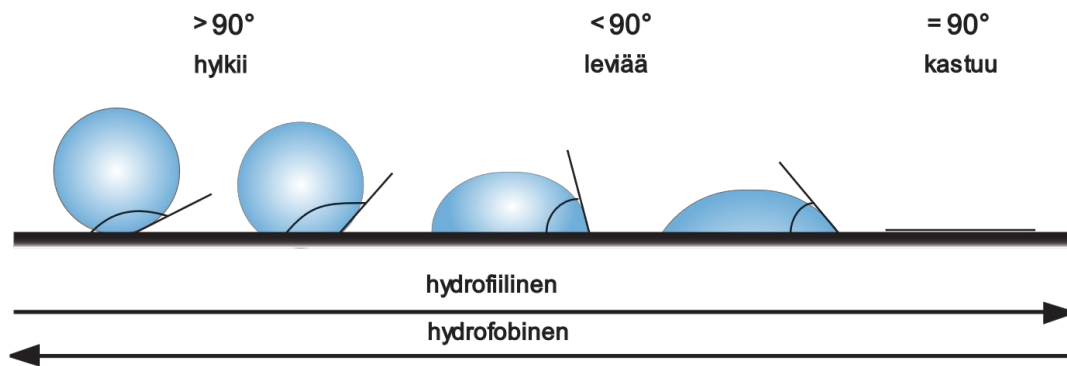
Pakkausmateriaaleissa vesihöyryn ja veden läpäisevyys ovat tärkeitä barrier-ominaisuuksia (Kunam ym. 2022). Vesihöyryn läpäisykyvyn mittaamiseen on olemassa useita menetelmiä ja standardeja. Yleisesti käytetään standardin ISO 2528:2017 tai ASTM E96/E96M mukaista gravimetrista menetelmää, joka käyttää painon muutosta vesihöyryn



läpäisykyvyn mittaamiseen. Vedellä tai kuivatusaineella täytetty astia suljetaan näytteellä ja asetetaan vakioolosuhteisiin. Menetelmä perustuu mitattavan materiaalin punnitsemiseen testin erivaiheessa. Vesihöyryn läpäisynopeus (Water vapor transmission rate, WVTR) lasketaan painon muutosten perusteella. Vesihöyrynläpäisyyden vaikuttaa suhteellinen kosteus ja lämpötila, jonka vuoksi koe suoritetaan vakio-olosuhteissa ja olosuhteet ilmoitetaan tuloksen yhteydessä. Yleisesti käytetyt testausolosuhteet ovat 25 °C/ 75 % RH ja 38 °C/ 90% RH. (Kainulainen & Söderhjelm s.a.) Water vapour permeability (WVP) eli vesihöyryn läpäisevyys voidaan laskea WVTR arvosta kalvon paksuuden ja kalvon eri puolella olevan vesihöyryn osapaine-eron avulla (ASTM D3985: 2024; ASTM F1927: 2020; ISO 15105-2: 2003).

Paperin ja kartongin vedenläpäisevyyttä, tai tarkemmin vedenimukykyä voidaan mitata standardoidulla Cobb-testimenetelmällä (ISO 535: 2023). Testissä määritetään, kuinka paljon vettä materiaali imee tietyn ajan kuluessa tietyissä olosuhteissa. Näyte leikataan oikeaan kokoon ja punnitaan. Tämän jälkeen näyte altistetaan vedelle ennalta määrityksi ajaksi (yleensä 60, 180 ja 1800 sekuntia). Ylimääräinen vesi poistetaan, näyte punnitaan ja veden imeytymismäärä lasketaan. Cobb-arvo ilmoitetaan yksikössä g/m<sup>2</sup>. (ISO 535: 2023)

Yksi veden barrier-ominaisuuksiin vaikuttavista tekijöistä on kulma, jossa vesipisara on kontaktissa pinnan kanssa. Materiaalia yleisesti pidetään hydrofobisena, kun vesipisaran kontaktikulma barrierin kanssa on yli 90 astetta ja yli 150 asteista kulmaa pidetään yleisesti superhydrofobisena (kuva 4). Nollan asteen kulma merkitsee, että vesi on jo imeytynyt barrierin lävitse. Selluloosapohjaisilla pinnoilla kontaktikulma on yleensä yhteydessä aikaan, koska selluloosa on huokoista ja kuitumaista ja tämä tekee pinnasta hyvin epätasaisen. Kontaktikulman aikariippuvuus riippuu muutamasta tekijästä, kuten veden pääsystä huokosiin, turpoamiskyvystä, virtausnopeudesta ja nesteen viskositeetistä. (Asim, Badiei & Mohammad 2022.)



**KUVA 4.** Kontaktikulman vaikutus hydrofobisuuteen (suomennettu lähteestä (Asim ym. 2022))

### 3.2.2 Happibarrier

Hapen läpäisykyvyn mittaamiseen käytetään yleisesti paineen tasautumiseen perustuvaa menetelmää, jossa näyte asetetaan kahden kammion väliin, joista toinen sisältää testikaasun (esim. happi) ja toinen kantajakaasun (esim. typpi). Testikaasu eli happi läpäisee näytteen ja siirtyy kantajakaasukammioon, jossa anturi havaitsee läpäisevän kaasun määrän ja muuntaa sen sähköiseksi signaaliksi. Signaali analysoidaan ja muunnetaan kaasun läpäisykyvyn arvoksi. (ASTM F1927: 2020; ASTM D3985: 2024; Reichert ym. 2020)

Kuinka paljon pakkaus päästää sisään happea, riippuu pakkausmateriaalin hapenläpäisykyvystä (oxygen transmission rate, OTR). OTR ilmaistaan ISO 15105-2:2003 standardin mukaan yksikössä  $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ , mutta yleisesti on käytössä myös yksikkömuoto  $\text{cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$ . Yleisesti MAP (modified atmosphere packaging) eli suojakaasupakatuissa elintarvikepakkauksissa käytettävien barrier-materiaalien toivottu OTR-arvo on 10–20  $\text{cm}^3/\text{m}^2/24\text{h}$  (olosuhteet atm, 23 °C, 50% kosteus). Joillekin hapelle erikoisherkillle tuotteille, kuten esimerkiksi kahville pitää olla alle 1  $\text{cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$  hapen läpäisevyys. (Kunam ym. 2022.)

### 3.2.3 Ilmanläpäisevyys

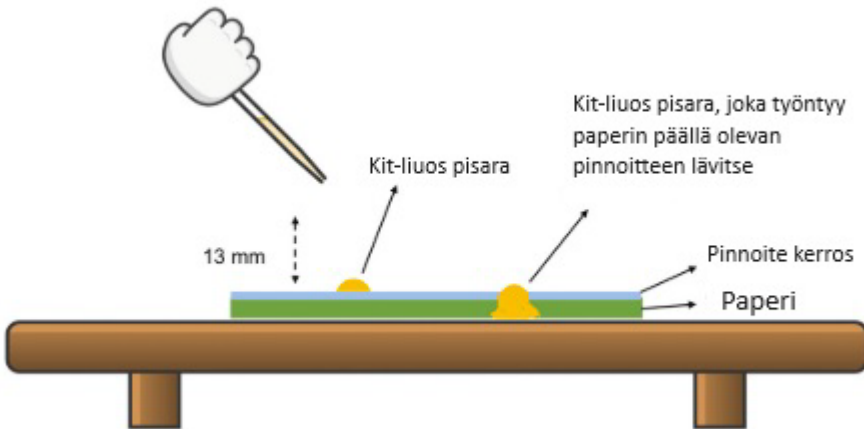
Paperin ja kartongin ilmanläpäisevyyttä voidaan mitata usealla menetelmällä. Gurley-menetelmä mittaa ajan, joka kuluu tietyn ilmamäärän kulkeutumiseen paperin läpi tietyssä paineessa. Sitä sovelletaan papereihin ja kartonkeihin, joiden ilmanläpäisy on 0,1–100  $\mu\text{m}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$  ja se soveltuu myös paperin ja kartongin ilmanvastuksen määrittämiseen. (ISO 5636-5: 2013.)

Bendtsen-menetelmä mittaa paperin tai kartongin läpi kulkevan ilmamäärän minuutissa korotetussa paineessa. Se on erityisen hyödyllinen mittaamaan hyvin matalan ilmanläpäisevyyden omaavia materiaaleja ja soveltuu paperille ja kartongille, joiden ilmanläpäisy on 0,35–15  $\mu\text{m}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$ . Tulos annetaan yksikössä ml/min. Se ei sovellu karkeapintaisille materiaaleille, joita ei voida luotettavasti kiinnittää vuotojen välttämiseksi. (ISO 5636-3: 2013) Molempien tulosten mittaamiseen on olemassa mittausmenetelmän nimeä kantava mittalaite.

### 3.2.4 Rasvabarrier

Yleisin tapa mitata rasvabarrier-ominaisuuksia on Kit-testi (TAPPI Method T559) (kuva 5). Tässä menetelmässä laitetaan 12 erilaista rasvapisaraa barrier-materiaalin päälle ja katsotaan mitkä näistä imeytyvät paperin lävitse ja mitkä eivät. Tämän perusteella tuotteelle annetaan arvo lukujen 0 ja 12 väliltä. (Adibi, Trinh & Mekonnen 2023.)

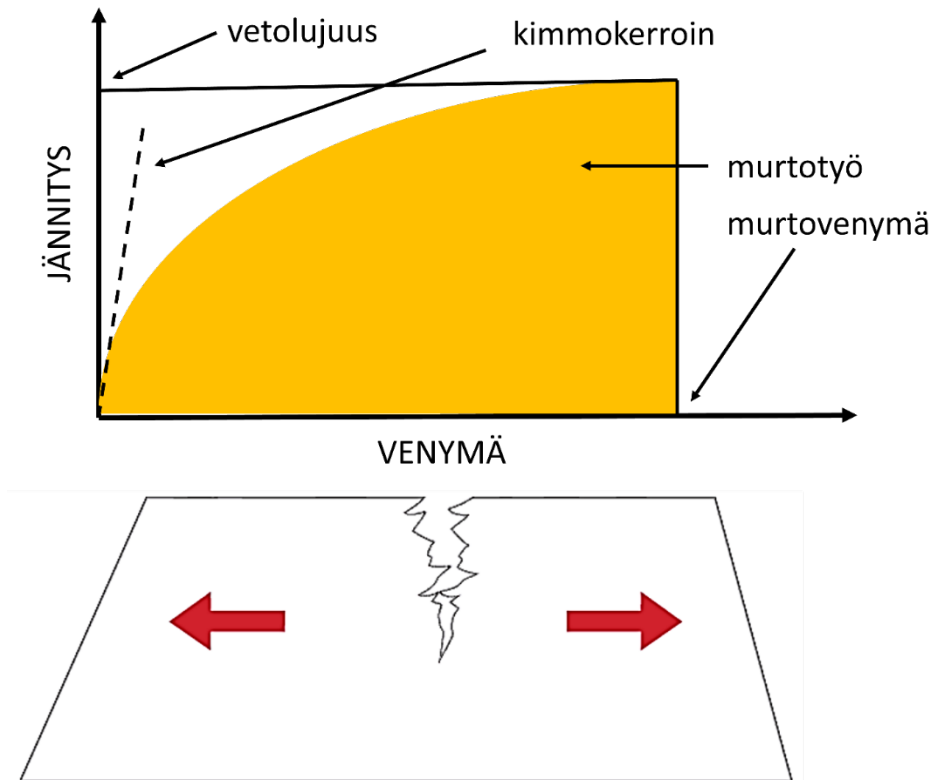
Myös mineraaliöljyjen pääsy pakkausten sisään on riski tuotteelle. Mineraaliöljyjä voi olla painomusteissa, joita käytetään pakkausten ulkopinnoilla. Tätä voidaan mitata mittamalla heptaanin läpäisy nopeutta eli HVTR (heptane vapor transmission rate), joka mittaa sitä, miten paljon heptaania pääsee barrierin lävitse. Esimerkiksi useimmat tulostinmusteet sisältävät heptaania, joten on tärkeää varmistaa, että ne eivät pääse kulkeutumaan pakkauksen sisälle. (Kumar 2018)



**KUVA 5.** Kit-rasvatesti (suomennettu lähteestä Adibi ym. 2023)

### 3.2.5 Muita ominaisuuksia

Myös pakkauksen mekaaniset ominaisuudet ovat tärkeää tuntea, jotta voidaan varmistua siitä, että pakkaus kestää sen kohtaamat fyysiset koettelemukset eheänä. Yleisesti tutkituja mekaanisia ominaisuuksia ovat mm. vetolujuus (tensile strength), murtovenymä (elongation at break) sekä kimmokerroin (youngs modulus). Kuvassa 6 on esitetty vetolujuustestin jännitys-venymäkäyrä ja siitä luettavat materiaalin mekaaniset ominaisuudet.



**KUVA 6.** Vetolujuustestin jännitys-venymäkäyrä ja siitä luettavat materiaalin mekaaniset ominaisuudet (kuva muokattu lähteestä *KnowPap - Vetolujuus, s.a.*)

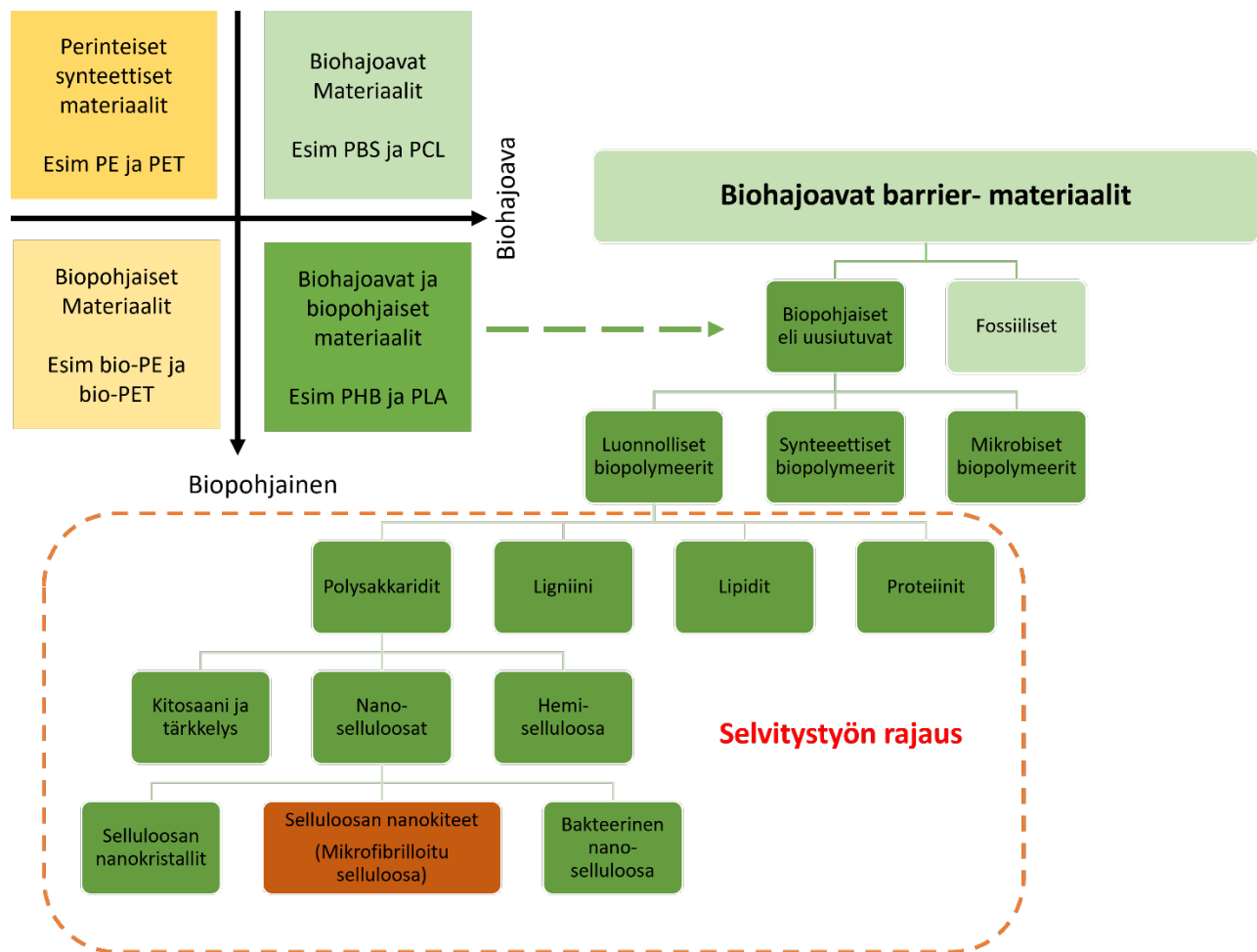
Vetolujuus kuvaa maksimikuormaa (kN/m), jonka paperi- tai kartonkiliuska kykenee vastustamaan ennen murtumista, kun sitä vedetään pinnan suuntaisesti. Vetolujuuteen vaikuttaa muun muassa materiaalin neliömassa, kosteus, formaatio (eli neliömassavaihtelu), kuituorientaatio (eli kuitujen suuntautuminen) ja tuhkapitoisuus (epäorgaanisen aineen määrä). Vetolujuutta mitataan vetolaitteessa, joka rekisteröi näyteliускаan kohdistuneen rasituksen eli vedon kokeen aikana. Jännitys liuskan murtuessa kuvaa sen vetolujuutta. Neliömassaltaan erilaisten näytteiden vetolujuuden vertailemiseksi lasketaan vetoindeksi, joka on vetolujuus suhteutettuna neliömassalla (Nm/g). Menetelmä rekisteröi lisäksi murtumiseen saakka tapahtuneen pituuden muutoksen eli murtovenymän. Tulos esitetään usein jännitys-venymäkäyränä (kuva 6), jonka integraalista voidaan määrittää lisäksi murtotyö. Myös murtotyö (tensile energy absorption) voidaan suhteuttaa neliömassaan, jolloin saadaan murtoindeksi (mJ/g). Kimmokertoimella tarkoitetaan näytteen kim-

mokerointia jännityksen ollessa nolla. Kimmokerroin voidaan siis laskea voima-venymä-käyrän alkukaltevuudesta eli se on käyrän origoon piirretyn tangentin kulmakerroin. (KnowPap - Vetolujuus s.a.; Levlín 1999.)

#### **4 KATSAUS BIOHAJOAVIIN BARRIER-MATERIAALEIHIN**

Viime vuosina markkinoille on tullut useita biohajoavia barrier-materiaaleja vaihtoehtoiksi fossiilipohjaisille perinteisille pakkausmateriaaleille. Useat näistä ovat hyvin käytännöllisiä pakkausteollisuudessa, mutta kaikilla näistä uusista vaihtoehtoista on myös omat heikkoutensa (Kunam ym. 2022).

Biopohjaisuus ei automaattisesti tarkoita, että materiaali on biohajoava ja sama toisin päin. Barrier-materiaalit voidaan luokitella niiden raaka-aineiden biopohjaisuuden sekä niiden biohajoamisominaisuuksien mukaan neljään luokkaan alla olevan kuvan 7 mukaisesti. Tämän jaottelun lisäksi biohajoavat biopolymeerit voidaan ryhmitellä niiden valmistustavan mukaan seuraavasti; biopohjaisista monomeereistä synteettisesti valmistettuihin biopolymeereihin (synteettiset biopolymeerit, esim. PLA), mikro-organismien avulla tuotettuihin mikrobisiin biopolymeereihin (esim. PHB) sekä biomassasta johdettuihin luonnollisiin biopolymeereihin (esim. selluloosa polysakkaridi). (Nilsen-Nygaard ym. 2021) Tässä työssä keskitytään erityisesti biohajoaviin biopolymeereihin. Seuraavaksi on esitelty yleisimpiä barrier-sovelluksissa käytettyjä luonnonpolymeerejä ja niiden ominaisuuksia.



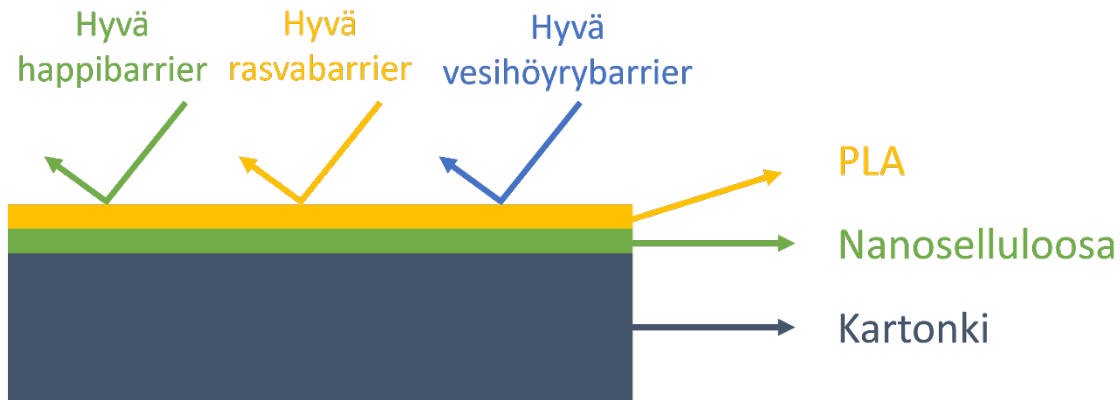
**KUVA 7.** Polymeerien luokittelu biohajoavuuden ja biopohjaisuuden mukaan sekä biohajoavien biopolymeerien tarkempi luokittelu sekä rajaus kyseisessä selvitystyössä (kuva mukailen (Mujtaba ym., 2022))

#### 4.1 Synteettiset biopolymeerit

Polylaktidi (PLA, polylactic acid) eli polymaitohappo on alifaattisiin polyestereihin kuuluva biopolymeeri, jota valmistetaan synteettisesti muun muassa tärkkelyksestä. Se on lupaava vaihtoehto muovipinnoitteiden korvaajaksi. PLA:n tuotannossa voidaan hyödyntää perinteisiä vakiintuneita polymeerien valmistustekniikoita ja sitä onkin markkinoilla saatavilla melko runsaasti. PLA on biohajoava, mutta se hajoaa melko hitaasti ja sille suositellaan teollista kompostointia, jossa voidaan pitää olosuhteet hajoamiselle otollisina. PLA:n vahvuutena on hyvä rasvabarrier ja kohtalainen vesihöyrybarrier ja heikkoutena puolestaan huono happibarrier sekä hauraus. Heikkouksiensa vuoksi sitä käytetäänkin usein



monikerroskalvoissa, joissa joku toinen biohajoava barrier-materiaali, esimerkiksi nanoselluloosakerros, tuo happibARRIER-ominaisuuden pakkaukselle (kuva 8). Näin saadaan biohajoava pakkaus, joka suojaa hyvin monilta eri ulkoisilta uhilta. (Castro-Aguirre ym. 2016; Koppolu ym. 2019; Mohan & Panneerselvam 2022.)



**KUVA 8.** Barrier ominaisuuksien parantaminen nanoselluloosa ja PLA monikerroskalvolla (muokattu lähteestä Koppolu ym. 2019)

Muita alifaattisiin polyestereihin kuuluvia biopolymeereja ovat muun muassa PHB (polyhydroksibutyyraatti), PGA (polyglykolihiappo) ja PCL (polykarbonaatti), jotka voisivat toimia pinnoitteina pinnoitteina, mutta vain muutamia niistä on laajemmin kaupallisesti saatavilla. PHB on PLA:n rinnalla toiseksi käytetyin näistä alifaattisista polyesteripohjaisista barrier-materiaaleista. Sen vahvuuksia barrier-materiaalina ovat happibARRIER-ominaisuudet, biohajoavuus ja korkea sulamispiste. Heikkouksia puolestaan ovat huonot vesibARRIER-ominaisuudet, hauraus ja korkeahkot tuotantokustannukset. (Adibi ym. 2023.)

## 4.2 Proteiini- ja lipidipohjaiset materiaalit

Proteiinipohjaiset pinnoitteet, kuten kaseiini, heraproteiini, soijaproteiini, vehnän gluteeni ja maissin tseini-proteiini, tarjoavat erinomaisia happibARRIER-ominaisuuksia, mutta niiden kosteudenkestävyys on usein heikko. Tämä rajoittaa niiden käyttöä nesteiden tai korkean kosteuspitoisuuden sisältävien tuotteiden pinnoitteena, koska ne eivät pysty estämään tehokkaasti kosteuden vaikutuksia. (Adibi ym. 2023.)

Lipidipohjaiset pinnoitteet, kuten pitkäketjuiset rasvahapot ja vahat, tarjoavat hyviä hydrofobisia ominaisuuksia ja estävät tehokkaasti kosteuden pääsyn pakkauksen läpi. Vahoja, kuten mehiläisvaha, soijapavunöljy ja parafiinivaha, käytetään yleisesti paperituotteiden pinnoituksessa, jotta niiden esto-ominaisuudet parantuisivat ruoka- ja juomapakkauksissa. Lipidipohjaisten pinnoitteiden homogenointi voi kuitenkin olla haastavaa, ja ne ovat taipuvaisia halkeiluun, mikä voi johtaa reikiin pinnoitteessa. (Adibi ym. 2023.)

### **4.3 Ligniini**

Ligniini on uusiutuva polyfenoli, jota löytyy runsaasti luonnosta. Noin 15–30 % kaikesta biomassasta on ligniiniä, ja selluteollisuudessa ligniini on usein sivuvirta, jolla ei ole suurta kysyntää. Vallitseva käytäntö on hyödyntää ligniini energiantuotannossa, mutta kiertotalouden mukaisesti sille haetaan aktiivisesti myös muita korkeamman jalostusarvon sovellyskohteita. Ligniinin kemiallinen rakenne on hyvin monimutkainen johtuen siitä, että sillä on kolme erilaista monomeeriä, joista ligniinipolymeeriverkostot rakentuvat. Tämän verkostomuotoisen rakenteen vuoksi ligniinillä on taipumus agglomeroitua helposti. Näiden tekijöiden vuoksi ligniiniä käytetään vähemmän pinnoitteissa verrattuna muihin materiaaleihin. (Adibi ym. 2023.) Ligniinin soveltuvuutta barrier-materiaaliksi voidaan kuitenkin parantaa kemiallisilla käsittelyillä tai muuntamalla se ligniininanopartikkeleiksi, joilla on neitseellistä ligniiniä suurempi ominaispinta-ala, dispergoitavuus ja homogeenisuus (Rastogi & Samyn 2015).

### **4.4 Polysakkaridit**

Polysakkarideja esiintyy runsaasti luonnossa ja ne ovat yleensä peräisin uusiutuvista raaka-aineista. Polysakkaridit ovat monimutkaisia ja usein haarautuneita makromolekyyliä, jotka koostuvat useammista yhteen liittyneistä monosakkarideista, kuten glukoosista tai sen johdannaisista. Polysakkarideista valmistetuilla kalvoilla on pääsääntöisesti erinomainen öljy-, hiilidioksidi- ja happibarrier. Polysakkaridikalvojen suurimpia haittapuolia ovat niiden huono vedenkestävyys sekä vesihöyrybarrier, joka johtuu materiaalin polaa-

risuudesta sekä luontaisesta hydrofiilisyydestä. Tutkimuksissa yleisimmin paperin pinnoituksessa käytettyjä polysakkaridimateriaaleja ovat tärkkelys, selluloosa, alginaatti, karraageeni ja kitosaani. Lisäksi polysakkarideja voidaan sisällyttää päällystyskerrokseen lisäaineina tai vahvistavina täyteaineina paperin barrier-ominaisuuksien parantamiseksi. (Adibi ym. 2023.)

#### **4.4.1 Tärkkelys ja kitosaani**

Tärkkelys on luonnollinen polysakkaridi, joka tarjoaa mahdollisuuksia barrier-materiaalina, mutta sen käyttöön liittyy haasteita kosteuden kestävyys suhteen. Tärkkelys on hydrofiilinen, mikä tarkoittaa, että se imee vettä ja voi pehmentyä tai liueta kosteissa olosuhteissa, mikä rajoittaa sen käyttöä. Tärkkelyksen barrier-ominaisuudet rasvoja ja happea vastaan ovat kohtuullisia, mutta kalvojen tiiviys on usein heikompi verrattuna synteettisiin materiaaleihin. Tärkkelyksen kosteudenkestävyyttä voidaan parantaa sekoittamalla sitä polyvinyylialkoholiin tai kitosaaniin. Tärkkelys on biohajoava ja ympäristöystävällinen vaihtoehto, mikä tekee siitä houkuttelevan erityisesti ympäristötietoisiin sovelluksiin. (Luciano, Caicedo Chacon & Valencia 2022.)

Kitosaani on biohajoava polymeeri, jolla on erinomainen happibarrier, johtuen sen korkeasta kiteisyydestä ja molekyyliketjujen välisistä vetysidoksista sekä hyvä rasvabarrier (Kjellgren, Gällstedt, Engström & Järnström 2006). Sen kemiallinen rakenne mahdollistaa pakkausmateriaalin tehokkaan suojauksen, mutta kosteuden kestävyys voi olla rajoitettua, sillä kitosaani on hygroskooppinen ja voi heikentyä kosteissa olosuhteissa. Kosteudenkestävyyttä voidaan parantaa sekoittamalla kitosaania muihin materiaaleihin tai lisäämällä hydrofobisuutta parantavia lisäaineita. (Wang, Qian & Ding 2018a.)

#### **4.4.2 Hemiselluloosa**

Hemiselluloosasta voidaan muodostaa kalvoja, jotka toimivat tehokkaina happi- ja rasvabarriereina, mutta sen suurimpana haasteena barrier-materiaalina on sen suhteellisen

korkea vesihöyryn läpäisevyys. Tämän ominaisuuden parantaminen voi vaatia hemiselluloosan kemiallista muokkausta tai yhdistämistä muihin materiaaleihin, kuten hydrofobisiin polymeereihin. Hemiselluloosasta valmistetut kalvot voivat olla läpinäkyviä ja joustavia, mikä tekee niistä houkuttelevia käytettäväksi erilaisissa pakkaussovelluksissa. Hemiselluloosan barrier-ominaisuuksia voidaan parantaa kemiallisesti muokkaamalla. Esimerkiksi hemiselluloosan asetylointi tai yhdistäminen muihin biopolymeereihin voi parantaa sen hydrofobisuutta. (Hansen & Plackett 2008; Lehtinen 2021.)

#### 4.4.3 Selluloosananomateriaalit

Selluloosananomateriaaleista eli nanoselluloosasta käytetään monia eri termejä. Nanoselluloosa on yleistermi kaikille selluloosapohjaisille materiaaleille, joiden yksi ulkoinen dimensio on 1–100 nm välillä (Kangas ym. 2014). Nanoselluloosat voidaan jakaa niiden valmistusmenetelmän ja koon mukaan kolmeen ryhmään; selluloosan nanofibrillit, selluloosan nanokiteet sekä bakteeriperäinen nanoselluloosa (taulukko 2) (Kangas s.a.). Tässä työssä keskitytään erityisesti fibrilloituun selluloosaan.

**TAULUKKO 2.** Nanoselluloosan termistöä (Kangas 2014; Kumar 2018)

Nanoselluloosatyypit	Samaa tarkoittavat termit	Kokoluokka	Valmistusmenetelmä
<b>Selluloosananofibrillit (CNF)</b>	Nanofibrilloitu selluloosa, nanofibrillit, nanokuitu mikrofibrillit, mikrofibrilloitu selluloosa, fibrilli- tai mikrofibrilliaggregaatti	Halkaisija: 1–100 nm Pituus: useita mikrometrejä	Selluloosasta mekaanisen paineen avulla
<b>Selluloosananokiteet (NCC)</b>	Nanokiteinen ja mikrokiteinen selluloosa, kuitukiteet (whiskers) ja sauvat (rods), nanokuitukiteet, nanosauvat, sauvamaiset selluloosakiteet, kiteiset nanopartikkelit, selluloosananokuitukiteet	Halkaisija: 2–20 nm Pituus: 100–600 nm, jatkuen jopa yli 1 µm pituuteen	Selluloosan happohydrolyysillä
<b>Bakteerinen-nanoselluloosa (BNC)</b>	Mikrobinen selluloosa	Halkaisija: 20–100 nm Pituus: useita mikrometrejä	Bakteriaalinen synteesi

Selluloosananokiteet (CNC) ovat lupaavia materiaaleja pakkausteollisuuteen niiden erinomaisten barrier-ominaisuuksien ansiosta. CNC muodostaa tiheän verkoston, joka estää kaasujen, kuten hapen ja hiilidioksidin sekä vesihöyryn läpäisyn. CNC kalvoissa on enemmän kiteisiä osia kuin MFC-kalvoissa, joten CNC-kalvojen pitäisi olla enemmän vettä hylkiviä kuin MFC-kalvojen, mutta mittaukset ovat osoittaneet, että ne absorboivat lähes yhtä paljon vettä. (Lavoine, Desloges, Dufresne & Bras 2012) Puhtaat CNC-kalvot ovat myös melko hauraita, mikä heikentää niiden käyttökelpoisuutta pakkausteollisuudessa. Tämän takia CNC:tä usein yhdistetään muihin biopohjaisiin materiaaleihin, kuten tärkkelykseen, proteiineihin ja PLA:han. (Xie, Zhang, Walcott & Lin 2018.)

Selluloosananofibrilli (CNF) on nanoskaalan selluloosakuituja sisältävä materiaali, joka valmistetaan hajottamalla selluloosakuituja pienemmiksi fibrilleiksi mekaanisen käsittelyn avulla. Yksittäisen nanofibrillin leveys on alle 100 nm ja pituus useita mikrometrejä.

## **5 MFC:N VALMISTUS JA KIERRÄTYS**

Tässä selvitystyössä keskitytään erityisesti mikrofibrilloituun selluloosaan (MFC) ja sen käyttöön barrier-materiaalina. MFC:tä valmistetaan selluloosasta, jonka yleisin raaka-aine ovat puut. MFC:tä voidaan valmistaa niin havu- kuin lehtipuista, mutta havupuille riittää hieanovaraisempi käsittely. Myös muista raaka-aineista voidaan tuottaa selluloosaa esimerkiksi puuvillasta, hampusta, pellavasta ja jopa leivistä. Nämä ei-puupohjaiset raaka-aineet ovat erityisen kiinnostavia johtuen niiden matalammasta ligniinipitoisuudesta, jonka vuoksi selluloosan eristäminen on helpompaa ja niiden fibrillaatio vaatii vähemmän energiaa. (Lavoine ym. 2012.)

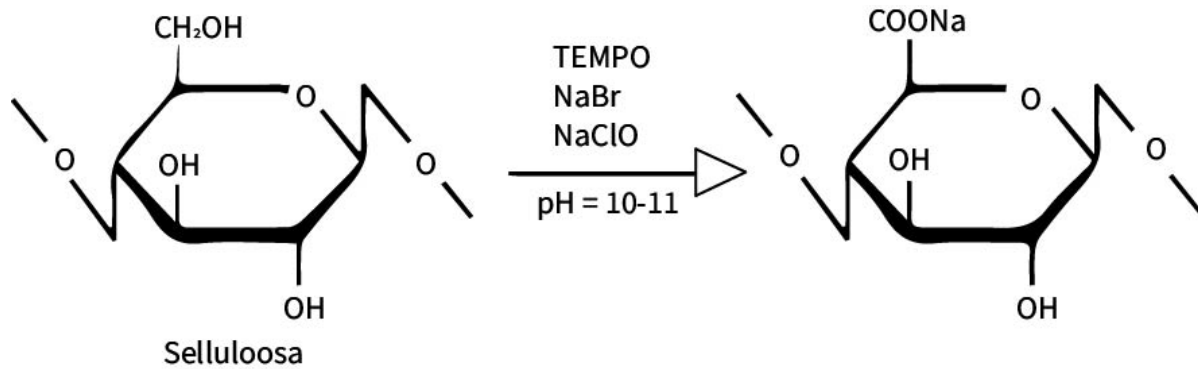
MFC:tä valmistetaan perinteisesti erilaisilla mekaanisilla käsittelyillä. Valmistusprosessi voi myös sisältää esi- ja jälkikäsittelyvaiheita, joilla vaikutetaan materiaalin hajottamisen energiakulutukseen sekä lopputuotteen ominaisuuksiin. Applikaatiosta ja raaka-aineesta riippuen valmistusprosessi voi käsittää joko osan tai kaikki kolme vaihetta. Esikäsittelyä käytetään lähinnä nanofibrilleille. (Kumar 2018.)

## 5.1 Esikäsittelyt

Selluloosan esikäsittelyn pääasiallisena tehtävänä on nopeuttaa sellun käsittelyä mikro-fibrilloiduksi selluloosaksi. Esikäsittelyillä saadaan madallettua energiakynnystä, joka vaaditaan selluloosakuitujen irtoamiseen ja näin ollen saadaan myös vähennettyä energian tarvetta prosessissa. Tämä myös usein tuottaa homogeenisempää MFC:tä. Esikäsittelyillä voidaan myös vaikuttaa lopputuotteen ominaisuuksiin positiivisesti. (Hill ym. 2024.)

### *TEMPO-oksidaatio esikäsittely*

TEMPO- oksidaatio eli hapettamiseen perustuva esikäsittely on tällä hetkellä yksi yleisimmistä esikäsittelyistä. Sen tarkoituksena on muokata selluloosan pintavarausta. Hapettuminen johtaa siihen, että negatiivisesti varautuneet kuidut hylkivät toisiaan, mikä helpottaa fibrillaatiota. Menetelmässä selluloosa esikäsitellään 2,2,6,6-tetrametyyli-1-piperidinyylioksidi (TEMPO)-radikaalilla (kuva 9). Tämä katalysoi primääristen alkoholiryhmien hapettumista vesi väliaineessa. TEMPO-oksidaatio-prosessissa, katalystinä toimii natriumbromidi ja hapettimena toimii natriumhypokloriitti. (Saito, Nishiyama, Putaux, Vignon & Isogai 2006.) TEMPO-oksidaation avulla saatu MFC on homogeenistä, leveys 3–4nm, kiteistä ja sen pituus/leveys suhde (aspect ratio) on >100. Energian kulutus TEMPO-esikäsitellyllä on alle 7 MJ/kg, kun taas esikäsittelemättömällä selluloosalla se on noin 700–1400 MJ/kg. Lopullinen saanto TEMPO-esikäsitellyllä vähenee noin 90 %:iin, kun tyypillisesti esikäsittelemättömästä selluloosasta päästään lähelle 100%. (Isogai, Saito & Fukuzumi 2011.)



**KUVA 9.** Selluloosan TEMPO-oksidaatio (muokattu ja suomennettu lähteestä Saito ym. 2006)

### *Karboksimetylaatio*

Karboksyloiminen on yksi kemiallinen esikäsittelymenetelmä, joka lisää anionisia varauksia MFC:n pinnalle muodostamalla karboksyyli-ryhmiä. (Aulin, Gällstedt & Lindström 2010). Tutkimuksessa karboksyloitu MFC havaittiin voimakkaasti varautuneeksi ja helpommin vapautuvaksi verrattuna käsittelemättömään MFC:hen. Tutkijat (Taipale, Österberg, Nykänen, Ruokolainen & Laine 2010) mittasivat, että karboksyloinnin jälkeen fluidisoitumiseen tarvittava energia oli 2,2 MWh/t mikrofluidisaattorin läpi kulkiessa, kun taas ilman esikäsittelyä tarvittiin 5,5 MWh/t.

### *Asetylaatio*

Asetylaatio on yksi tehokkaimmista esikäsittelymenetelmistä mikrofibrilloidun selluloosan (MFC) valmistuksessa, mikä parantaa sen ominaisuuksia ja helpottaa jatko-prosessointia. Asetylaatioissa selluloosakuituja käsitellään asetyyli- tai etikkahappoanhydridillä, joka reagoi kuitujen hydroksyyli-ryhmien kanssa muodostaen asetyyli-ryhmiä. Tämä käsittely suoritetaan yleensä kohotetussa lämpötilassa ja siihen voidaan käyttää katalyyttinä esimerkiksi rikkihappoa. Asetylaation seurauksena selluloosakuidut muuttuvat vähemmän hydrofiiliseksi. (Hill ym. 2024.)

### *Entsyymiesikäsitteily*

Jotta vähennettäisiin energian tarvetta MFC:n tuotossa ja estetään homogenisaattorin tukkeutuminen, voidaan MFC esikäsitellä entsyymein. Etu entsyymiesikäsitteilyssä verrattuna kemialliseen esikäsitteilyyn on, että ei ole tarvetta myrkyllisille kemikaaleille. Luonnossa selluloosaa hydrolysoi sellulaasi-entsyymi. Endoglukanaasi-entsyymit katkaisevat satunnaisia glykosididoksia selluloosakuiduissa amorfisilla alueilla ja tämä lyhentää kokonaisketjun pituutta. Selluloosassa amorfisia alueita esiintyy yleisemmin kuidun pinnalla ja mikrofibrillien kiteisten alueiden välissä. Siksi endoglukanaasi-käsittely turvottaa kuituseinämiä, mikä vähentää myöhemmissä käsitteilyvaiheissa kuitujen erottamiseksi tarvittavaa energiaa. Sen jälkeen sellulaasi-entsyymit toimivat selluloosan molekyyliketjujen päistä ja hydrolysoivat selluloosin pienemmiksi, liukoiksi johdannaisiksi. Glukosidaasi puolestaan hajottaa nämä liukoiset selluloosajohdannaiset glukoosiksi. (Hill ym. 2024.)

### *Eutektinen esikäsitteily*

Syväeutektiset liuottimet sisältävät kahta tai useampaa komponenttia, jotka sekoittamalla saadaan aikaiseksi matalampi sulamispiste, mikä olisi millään liuoksen yksittäisellä komponentilla (Li, Sirviö, Haapala & Liimatainen 2017). MFC:n kohdalla eutektinen sekoite saadaan esimerkiksi yhdistämällä selluloosaa koliiniin, kloridiin ja ureaan. Nämä muodostavat syvästi eutektisen liuoksen, jolloin pystytään ajamaan selluloosaliuos helposti mikrofluidisaattorin lävitse, mikä olisi hyvin vaikeaa esikäsittelemättömällä sellulla, koska se herkästi tukkeutuu mikrofluidisaattoriin. On huomattu, että tämä käsitteily suurentaa kuitujen leveyttä mahdollisesti johtuen vetysidoksista selluloosan ja reaktanttien välillä. (Hill ym. 2024.)

### *Ammoniumpersulfaatti esikäsitteily*

Ammoniumpersulfaatti (APS) on tehokas esikäsitteilyaine mikrofibrilloidun selluloosan valmistuksessa. APS:llä voidaan parantaa selluloosakuitujen hajoamista ja edistää mik-



rofibrillien vapautumista. APS toimii voimakkaana hapettimena, joka kykenee hajottamaan ligniiniä ja hemiselluloosaa selluloosakuitujen pinnalta. Tämä kemiallinen reaktio auttaa irrottamaan yksittäisiä mikrofibrillejä kuitumatriisista, mikä helpottaa MFC:n valmistusta.

Selluloosakuidut käsitellään APS-vesiliuoksella, joka käynnistää hapetusreaktion. APS hajoaa veteen muodostaen persulfaatti-ioneja, jotka hapettavat selluloosakuituja. APS-käsittelyn heikkouksia on, että sen jälkeen saattaa jäädä kemiallisia jäännöksiä, jotka on huuhdeltava huolellisesti pois prosessin lopussa. Kemikaalien käyttö tuo mukanaan myös ympäristöhaasteita, kuten jätevesien käsittelyn ja kemikaalijäämien turvallisen hävittämisen. APS-käsittely etuja taasen on, että sillä voidaan merkittävästi vähentää MFC:n valmistukseen vaadittavaa energiaa jopa 50 % ja parantaa mikrofibrillien jakautumista. APS-esikäsittely tarjoaa tehokkaan tavan parantaa mikrofibrilloidun selluloosan valmistusprosessia, tehden siitä energiatehokkaamman ja tuottaen laadukkaampaa MFC:tä. (Hill ym. 2024.)

## **5.2 Valmistusmenetelmät**

Mikrofibrilloitua selluloosaa valmistetaan käyttämällä pääasiassa erilaisia mekaanisia käsittelyjä. Usein nämä käsittelyt vaativat paljon energiaa, joten tyypillistä onkin, että selluloosamassaa esikäsitellään ennen mekaanista käsittelyä edellisessä kappaleessa esitetyillä tavoilla. Nykyään suosituimmat MFC:n valmistusmenetelmät ovat mikrofluidisaatio, homogenisaatio ja jauhaminen. (Abdul Khalil ym. 2014.) Näiden lisäksi alla on esitelty myös muita kirjallisuudesta löytyneitä valmistusmenetelmiä.

### *Korkeapainehomogenisaatio*

Korkeapainehomogenisaatio (high pressure homogenization) eli HPH-prosessi on hyvä metodi mikrofibrilloidun selluloosan valmistukseen, koska se on yksinkertainen ja tehokas eikä se tarvitse orgaanisia liuottimia. HPH-prosessissa selluloosasuspensio ajetaan pie-

nen suuttimen lävitse kovalla paineella. Kova paine saa selluloosakuidut hajoamaan nanokokoisiksi kuiduiksi. HPH-prosessiin heikkouksia on se, että se helposti ajon aikana menee tukkoon johtuen juuri tästä pienen suuttimen käyttämisestä, joten usein jonkinlaisia esikäsitteilyjä on tehtävä ennen valmistusprosessia suuaukon tukkeutumisen estämiseksi. (Abdul Khalil ym. 2014.)

### *Mikrofluidisaatio*

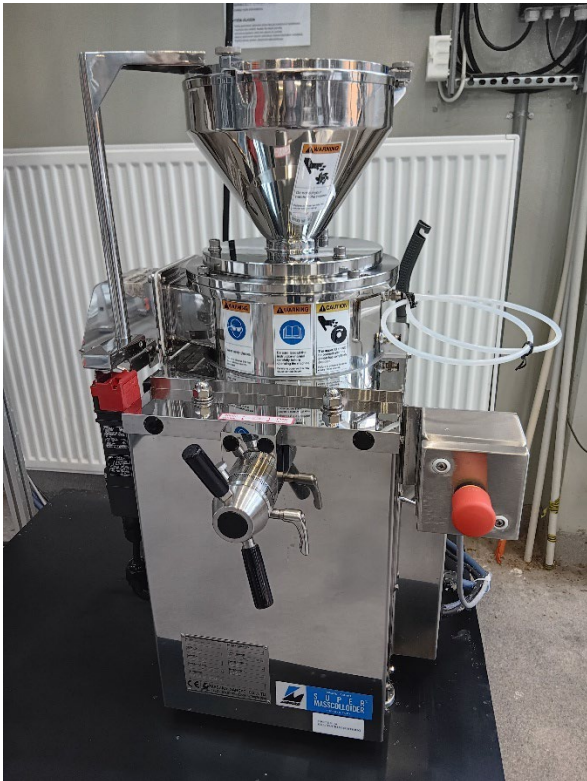
Microfluidisaatio toimii samalla tavalla kuin HPH-prosessi, mutta tässä metodissa mukana on myös vahvistinpumppu. Tämän tekniikan heikkona puolena on, että kuidut helposti alkavat kasaantumaan. Tämän tekniikan hyvä puoli on, että tällä päästään pienempään mikroselluloosakokoon kuin perinteisellä HPH-menetelmällä. (Surendran & Sherje 2022.) Kuvassa 10 on esitetty Xamk Kuitulaboratorion mikrofluidisaattori.



**KUVA 10.** Kuitulaboratorion mikrofluidisaattori Microfluidizer LM10 (kuva Noora Haatanen)

## *Jauhaminen*

Jauhamisessa sellususpensio kulkee kahden jauhamiskiven välistä, joista toinen on pyörivä jauhamiskivi ja toinen staattinen jauhamiskivi, jotka sitten mekaanisesti rikkovat selluloosakuituja aina nanoskaalan kuiduiksi asti (Abdul Khalil ym. 2014). Kuvassa 11 on esitetty Xamk Kuitulaboratorion Masuko-jauhin.



**KUVA 11.** Kuitulaboratorion Masuko-jauhin (kuva Noora Haatanen)

## *Cryocrushing*

Cryocrushing on vaihtoehtoinen tapa valmistaa mikrofibrilloitua selluloosa. Tässä menetelmässä selluloosakuidut jäädytetään nestemäisen typen avulla ja tämän jälkeen niihin kohdistetaan leikkausvoimaa (shear force). (Chakraborty, Sain & Kortschot 2005.) Nämä voimat saavat soluseinät repeämään ja näin vapauttamaan mikrofibrillit. Tällä menetelmällä saadaan yleensä 50–100 nm halkaisijaltaan olevia MFC-kuituja. (Lavoine ym. 2012.)

### *Korkean intensiteetin ultraäänikäsittely*

Korkean intensiteetin ultraäänikäsittelymenetelmä perustuu siihen, että esikäsitelty raaka-aine altistetaan korkealle ultraäänienergialle, joka tuottaa voimakkaita kavitaatioilmiöitä nesteessä. Tämä prosessi hajottaa selluloosakuitujen rakenteen ja muuttaa ne hienojakoisemmiksi fibrilleiksi ja nanokuiduiksi. Mitä korkeammalle intensiteetille ultraäänissä nostetaan ja mitä korkeampi lämpötila reaktiossa pidetään, sitä pienempää fibrillikokoa saadaan. (Chen ym. 2011.)

### *Electrospinning*

MFC:tä voidaan valmistaa myös electrospinningin avulla. Menetelmä perustuu sähköstaattisen voiman hyödyntämiseen ja vaatii materiaalin liuottamisen ennen prosessointia. Liuokseen kohdistetaan korkea jännite, joka aiheuttaa pisaran muodostumisen. Sähköstaattinen voima vetää pisaran ohuiksi säikeiksi. Menetelmä on vähemmän tutkittu ja sille on tunnistettu potentiaalia lähinnä aktiivisessa pakkauksessa eli ns. älykkäässä pakkaamisessa, joka on suunniteltu pidentämään pilaantuvien tuotteiden säilyvyyttä ja parantamaan niiden laatua. (Zhang, Zhang & Wang 2021.)

### *Kaksoisruuviekstruusio (TSE)*

Kaksoisruuviekstruusiossa (twin-screw extrusion) eli TSE:ssä fibrillaatio tapahtuu kahden toisiinsa limittyvän ruuvien avulla. Materiaalin kulkiessa näiden lävitse se kohtaa erittäin kovan leikkausvoiman, joka hajottaa selluloosakuidut nanoskaalan kuiduiksi. Tämä tekniikka mahdollistaa todella korkean kiintoainepitoisuuden valmistuksen aikana, jopa 25–40 %. (Ho, Abe, Zimmermann & Yano 2015.)

### *Kuulamylyjauhatus*

Kuulamylyjauhatuksessa selluloosa asetetaan sylinterin muotoiseen astiaan, joka on osin täytetty zirkoniumdioksidi-palloilla. Selluloosaa jauhaantuu mikrofibrilloiduksi selluloosaksi, kun astiassa olevat pallot osuvat toisiinsa hajottaen selluloosakuituja nanokoisiksi. MFC:n saantoon vaikuttavat tekijät ovat pallojen massasuhde selluloosaan, pallojen koko, jauhannan kesto ja selluloosan esikäsitteily. (Zhang, Tsuzuki & Wang 2015.)

### *Aqueous counter collision*

Tässä menetelmässä kaksi selluloosapitoista vesisuihkua osuvat kovalla nopeudella toisiinsa muodostaen paineen, joka aiheuttaa selluloosan hajoamisen mikrofibrilloiduksi selluloosaksi. Tämän menetelmän vahvuuksia on, että sillä pystytään helposti tekemään halutun pituista kuitua ja se mahdollistaa suuret tuotantomäärät. (Kondo, Kose, Naito & Kasai 2014.)

## **5.3 Jälkikäsitteilyt**

Jälkikäsitteilyjen tarkoitus on parantaa MFC:n ominaisuuksia. Jälkikäsitteilyjen käyttö ei ole niin yleistä kuin esikäsitteilyjen. Jälkikäsitteilyillä muokataan useimmiten MFC:n pinnan aktiivisuutta. Pääasiassa niin, että siitä pinnasta saataisiin hydrofobisempi, joka tyypillisesti on MFC kalvojen heikkous. (Wu ym. 2022.)

### *Silylointi*

Silyloinnissa isopropyylidimetyylikloorisilaanin (IPDMSiCl) avulla muokataan mikrofibrilloidun selluloosan pintaa siten, että siitä tulee hydrofobisempi. Tämä käsitteily aiheuttaa myös sen, että mikrofibrilloitu selluloosa liukenee helposti orgaanisiin liottimiin, kuten asetoniin. (Goussé, Chanzy, Cerrada & Fleury 2004.)

## Asetylaatio

Asetylaatiossa mikrofibrilloitua selluloosaa muokataan kemiallisesti etikkahappoanhydri-  
tin avulla, joka reagoi selluloosamolekyylien hydroksyyli-ryhmien kanssa niin, että MFC:n  
pinnasta tulee entistä hydrofobisempi. Kuitenkin liian pitkä tai väärissä olosuhteissa tehty  
asetylointi voi aiheuttaa päinvastaisen reaktion ja heikentää MFC:n barrier ominaisuuksia  
(taulukko 3). (Rodionova ym. 2011.)

**TAULUKKO 3.** Asetyloinnin vaikutus MFC:n ominaisuuksiin (muokattu lähteestä Rodi-  
onova ym. 2011)

MFC:n käsittely	Kontaktikulma (0,2 s) [°]	WVTR [g/m <sup>2</sup> /päivä]	OTR [mL/m <sup>2</sup> /päivä]
Puhdas MFC	41,2 ± 4,3	234	4,1
Asetylaatio 0,5 h	73,6 ± 6,8	167	5,86
Asetylaatio 1 h	82,7 ± 5,8	167	7,48
Asetylaatio 3 h	74,2 ± 1,8	256	11,1
Asetylaatio 4 h	61,2 ± 2,2	265	9,5

## 5.4 MFC:n valmistuksen ympäristövaikutukset

Mikrofibrilloitu selluloosa (MFC) on ympäristön kannalta suotuisa materiaali sen raaka-  
aineiden uusiutuvuuden, biohajoavuuden ja kestävä tuotantoprosessin ansiosta.  
MFC:tä valmistetaan pääasiassa puusta ja muista kasvikuuduista saatavasta selluloosasta,  
joka on uusiutuva luonnonvara. MFC:n valmistuksessa voidaan hyödyntää useita  
eri raaka-ainelähteitä. Puiden lisäksi voidaan käyttää esimerkiksi pellavaa, hamp-  
pua, juuttia (Alila, Besbes, Vilar, Mutjé & Boufi 2013) ja selluloosapohjaisia jätteitä (Adel ym.  
2016). Toisin kuin monet synteettiset materiaalit, kuten muovit, MFC on täysin biohajoava  
ja hajoaa luonnossa mikrobien vaikutuksesta palautuen osaksi ekosysteemiä ilman hai-  
tallisia jäämiä tai myrkyllisiä sivutuotteita.

MFC:n tuotanto ei vaadi myrkyllisiä kemikaaleja tai vaarallisia liuottimia, mikä vähentää prosessin ympäristövaikutuksia ja tekee siitä turvallisemman sekä ihmisille että ympäristölle. Lisäksi MFC-pohjaiset tuotteet ovat kierrätettäviä ja säilyttävät ominaisuutensa hyvin kierrätysprosessissa, mikä edistää kiertotaloutta ja vähentää uusien materiaalien tarvetta. MFC valmistetaan usein vesipohjaisissa prosesseissa, jotka vähentävät haitallisten päästöjen ja kemikaalien käyttöä, mikä tekee sen tuotannosta vähemmän ympäristölle haitallista muihin menetelmiin verrattuna. Näiden ominaisuuksiensa ansiosta mikrofibrilloitu selluloosa tarjoaa kestävä vaihtoehdon perinteisille barrier-materiaaleille ja vähentää ympäristövaikutuksia. (Leinonen ym. 2022.)

MFC:n valmistus, erityisesti mekaaninen käsittely, vaatii paljon energiaa. Erilaisilla esikäsittelymenetelmillä voidaan helpottaa selluloosan hajottamista ja näin vähentää prosessin energiankulutusta huomattavasti. Vaikka hybridilähestymistapojen eli mekaanisen, entsyymaattisen ja/tai kemiallisen esikäsittelyn yhdistäminen on erittäin houkuttelevaa ja niiden uskotaan vähentävän energiankulutusta, yleisin kuituseinän defibrillaatio-menetelmä on edelleen mekaaninen. Erilaisilla mekaanisilla valmistusmenetelmillä on vaikutusta prosessin energian kulutukseen, mutta ne vaikuttavat myös MFC:n fysikaalisiin ominaisuuksiin. Tutkimusten mukaan mikrofluidisointi tuottaa korkeimmat vetolujuudet ja vaatii vähemmän energiaa kuin homogenisointi ja mikrojuhanta. Mikrojuhanta puolestaan vähentää esikäsittelyn tarvetta. Näillä menetelmillä tuotetut MFC:t eroavat toisistaan ominaisuuksiltaan, kuten läpinäkyvyys, karheus, tiheys ja vedenkestävyys. (Spence, Venditti, Rojas, Habibi & Pawlak 2011.) Vähemmän energiaa kuluttavien hajoamismenetelmien kehittäminen on ensisijaisen tärkeää MFC-tuotannon teollistumisen kannalta (Lavoine ym. 2012.)

## **5.5 MFC:n kierrätettävyys**

Mikrofibrilloidun selluloosan mekaanista lujuutta sekä barrier-ominaisuuksia on tutkittu paljon ja sen on osoitettu tietyin reunaehdoin soveltuvan erittäin hyvin biopohjaiseksi ja

kierrätettäväksi vaihtoehdoksi mm. pakkausten muoviosille. MFC-kalvon käyttö kuitupakkauksissa muovikalvon sijasta mahdollistaa kuitupakkauksen kierrättämisen ns. perinteisten kierrätysmenetelmien kautta ja uudelleenkäytön erilaisissa kierrätyskuituapplikaatioissa. MFC-kalvon erityisominaisuuksien ja arvon säilymisen kannalta olisi kuitenkin ihanteellista, että se uudelleen käytettäisiin kierrätyksen jälkeen korkeanarvon tuotteissa. Kierrätetyn MFC-kalvon mekaanisia ja barrier-ominaisuuksia on kuitenkin tutkittu vasta vähän.

#### *Uudelleen hajotuksen vaikutukset MFC-kalvon ominaisuuksiin*

Kirjallisuuslähteiden mukaan uudelleen hajotetun eli kierrätetyn selluloosa-nanofibrilleistä valmistetun kalvon ominaisuuksiin vaikuttaa erityisesti nanoselluloosaan jääneet agglomeraatit eli hajoamattomat osat, jotka aiheuttavat kalvossa epätasaisuutta ja huokosia. Lisäksi nämä kuitukimput kiinnittyvät heikommin selluloosafibrilleihin, jonka vuoksi muodostuva kalvo on myös heikompi. Isojen hajoamattomien kuituagglomeraattien ominaispinta-ala on yksittäisiä selluloosafibrillejä pienempi, joka vähentää kuitujen reaktiivisuutta eli käytössä olevien sidosten määrää, mikä puolestaan vaikuttaa negatiivisesti kalvon tiheyteen, tasalaatuisuuteen sekä kuituverkon tiiviyteen. (Shanmugam, Doosthosseini, Varanasi, Garnier & Batchelor 2019.)

Syyksi kierrätetyn kuidun uudelleenpulpperoinnin ongelmiin on esitetty kuivausvaiheen aiheuttamien palautumattomien vetysidosten muodostumista, joka johtaa kuidun turpoamiskyvyn heikkenemiseen ja vaikeuttaa kuituverkon hajottamista. Ilmiö on tuttu kierrätyspaperin pulpperoinnissa ja sitä kutsutaan hornifikaatioksi (hornification). (Las-Casas & Arantes 2024; Ang ym. 2021; Shanmugam ym. 2019.) Eräässä aiemmassa tutkimuksessa kierrätetyn selluloosa-nanofibrilleistä valmistetun kalvon vetoindeksi oli 44 Nm/g, verrattuna alkuperäisen neitseellisen materiaalin arvoon 65 Nm/g. Kierrätyksellä osoitettiin olevan vaikutusta myös ilman ja vesihöyryn läpäisykykyyn. Ilman läpäisykyky laski kierrätyksessä arvosta 0,003  $\mu\text{m}/\text{Pa}\cdot\text{S}$  (laitteen havaitsemisraja) arvoon 0,0045  $\mu\text{m}/\text{Pa}\cdot\text{S}$ , joka on edelleen oikein hyvä taso pakkauksissa. Vesihöyryn läpäisevyys nousi kalvon



uudelleen pulpperoinnissa noin  $7,5 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ . (Shanmugam ym. 2019.) Kierrätyksen on osoitettu heikentävän myös kalvon läpinäkyvyyttä (Ang ym. 2021).

Kierrätetyn selluloosa-nanofibrilleistä valmistetun kalvon vedenpoistokykyä (drainage) on myös tutkittu. Tuloksien mukaan vedenpoisto nopeutui huomattavasti, joka osaltaan johdettiin kierrätysvaiheessa jääneistä kuitukimpuista, joiden vuoksi kierrätetty kuituseos ei muodostanut yhtä tiivistä kakkua kuin neitseellinen materiaali. Tämä ominaisuus on tuotantokustannusten kannalta merkittävä, sillä se lyhentää kalvonmuodostukseen vaadittavaa aikaa ja nopeuttaa valmistusprosessia. (Ang ym. 2021.)

### *MFC-kalvon uudelleenhajotus*

Kirjallisuudesta löytyvien tutkimustulosten mukaan kierrätyksellä on vaikutusta selluloosa-nanofibrillien lujuus- ja barrier-ominaisuuksiin, mutta heikennyksestä huolimatta ne ovat edelleen varteenotettava vaihtoehto synteettisille materiaaleille. Lisäksi tutkimukset osoittavat, että hajotusvaiheen kierrosmäärien optimoinnilla voidaan vaikuttaa kalvon barrier-ominaisuuksiin. (Ang ym. 2021; Las-Casas & Arantes 2024; Shanmugam ym. 2019.) Tuoreen tutkimuksen mukaan kierrätysmenetelmän mekaanisen hajotusvaiheen kierrosmäärien nostaminen tasolle 300 000 paransi kalvon barrier-ominaisuuksia huomattavasti, jopa samalle tasolle neitseellisten kalvojen kanssa kahdella kierrätyskerralla. Kyseisessä tutkimuksessa kierrätysmenetelmä sisälsi aiemmista tutkimuksista poiketen myös karkean seulontavaiheen (1 mm), jossa isommat kuitukimput erotettiin päällystyslaitteiston tukkeutumisen estämiseksi. (Nadeem ym. 2022.) Myös hajotusvaiheen tehostaminen mm. kemiallisella käsittelyllä, pidemmällä hajotusajalla tai ylimääräisellä homogenisointivaiheella voi mahdollisesti vähentää isompien kuituagglomeraattien muodostumista. Hajotusvaiheen suunnittelussa tulee kuitenkin ottaa huomioon prosessin kokonaistehokkuus. Selluloosananofibrillien valmistus on itsessään hyvin energiantensivistä verrattuna perinteisiin pakkausfilmeihin ja kalvojen kierrättämisellä pyritäänkin tuomaan materiaalin kokonaiskustannuksia alemmaksi. (Shanmugam ym. 2019.)

## 6 MIKROFIBRILLOITU SELLULOOSA BARRIER-MATERIAALINA

Tässä osiossa keskitytään erityisesti mikrofibrilloituun selluloosaan (MFC) ja sen barrier-ominaisuuksiin. Barrier-ominaisuuksiin vaikuttavat raaka-aine, valmistus- ja päällystysmenetelmät sekä esi- ja jälkikäsittelyt. MFC:llä on paljon hyviä barrier-ominaisuuksia, mutta sen vesibarrier-ominaisuuksissa ei päästä edes muokattuna kovin hyviin arvoihin. Pääsääntöisesti kosteuden noustessa MFC:n barrier-ominaisuudet vielä heikentyvät. MFC:stä voidaan muodostaa myös läpinäkyviä kalvoja, mikä on usein toivottu ominaisuus pakkausteollisuudessa. (Hubbe ym. 2017.)

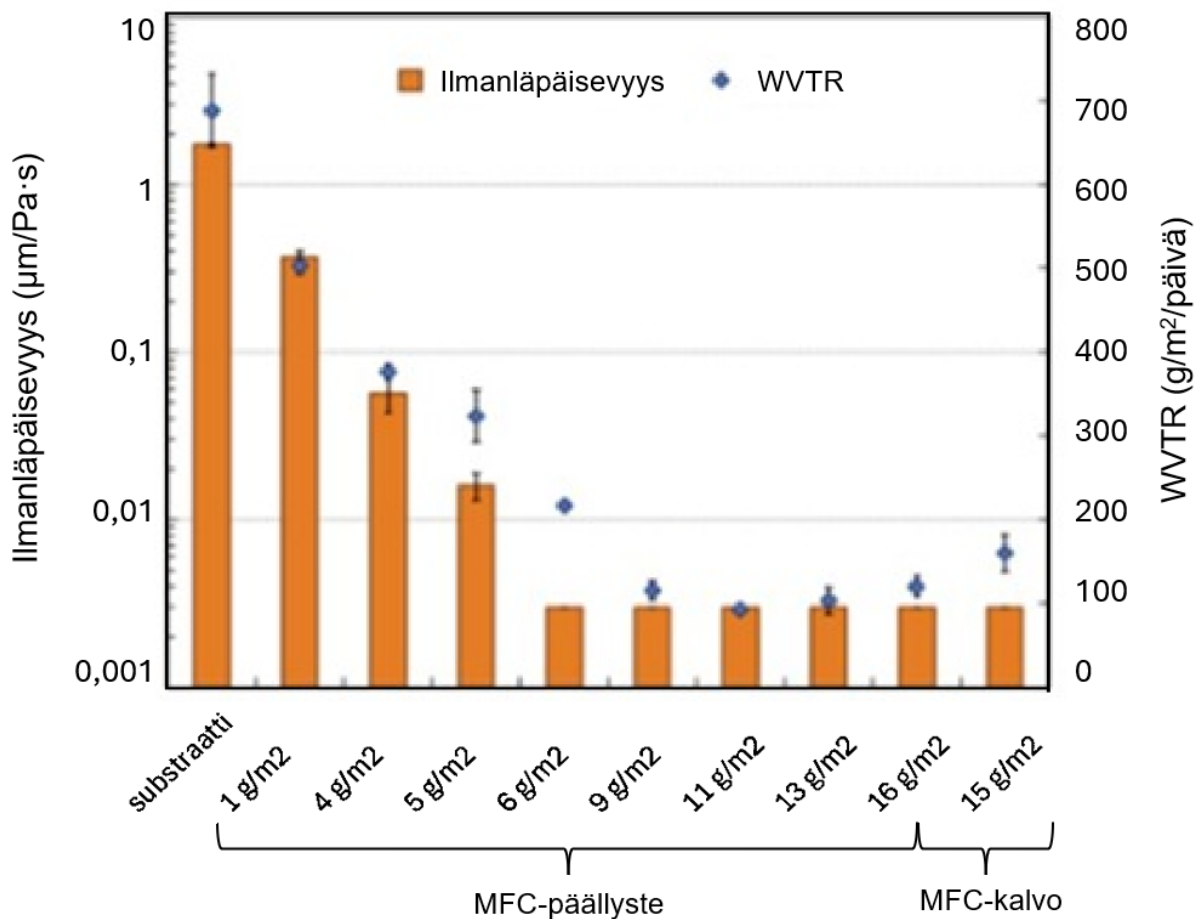
### 6.1 Happibarrier-ominaisuudet

Papereilla ja kartongilla on pääasiallisesti huono happibarrier-ominaisuus johtuen materiaalin läpi menevistä huokosista. MFC-kalvoissa useimmat näistä huokosista ovat pinnassa, ja ne eivät ole juurikaan liittyneet toisiinsa. Tämä luo MFC:lle erinomaisen esto-ominaisuuden happea vastaan, mikä tekee siitä ihanteellisen materiaalin elintarvikepakkauksen suojauksessa. Hyvä happibarrier auttaa säilyttämään elintarvikkeiden tuoreuden ja pidentämään niiden säilyvyyttä. (Lavoine ym. 2012.) Tämä ominaisuus on erityisen hyödyllinen pakkausmateriaaleissa, joissa vaaditaan korkeaa hapenpitävyyttä, kuten esimerkiksi tyhjiöpakatuissa tuotteissa ja suojakaasupakkauksissa (Schmidt ym. 2022). Happibarrierin osalta MFC-kalvot ovat kilpailukykyisiä öljypohjaisten tuotteiden kanssa (Rodionova, Lenes, Eriksen & Gregersen 2011).

Lavoine ym. (2012) tutkimuksissa on raportoitu MFC-kalvon hapen läpäisy nopeus 0% suhteellisessa ilmastokosteudessa 17 ml/m<sup>2</sup>/päivä, joka on verrannollinen synteettiseen EVOH (etyleeni-vinyylialkoholi) muoviin. On kuitenkin hyvä huomioida, että yli 80 % kosteudessa MFC-kalvojen happibarrier-ominaisuus heikkenee erinomaisesta hyvän tasolle.

## 6.2 Vesibarrier-ominaisuudet

Vaikka MFC:n vesibarrier-ominaisuudet ovat paremmat kuin kartongin tai paperin, on MFC silti hydrofiilinen materiaali ja tämä ominaisuus tekee siitä luontaisesti alttiin kosteudelle ja vesihöyryn läpäisylle. Kuvassa 12 näkyy, että jopa paksusta MFC-kalvosta pääsee läpi noin 100 grammaa vesihöyryä päivässä per yksi neliometri, joka on liikaa erityisesti vesiherkille tuotteille. MFC-kalvon vesihöyrytiivyyttä voidaan parantaa kemiallisella jälkikäsittelyllä tai yhdistämällä sitä muiden materiaalien kanssa. (Siró & Plackett 2010.)



**KUVA 12.** MFC:n ilman ja veden läpäisevyys eri MFC-kalvon paksuuksilla (Kumar 2018)

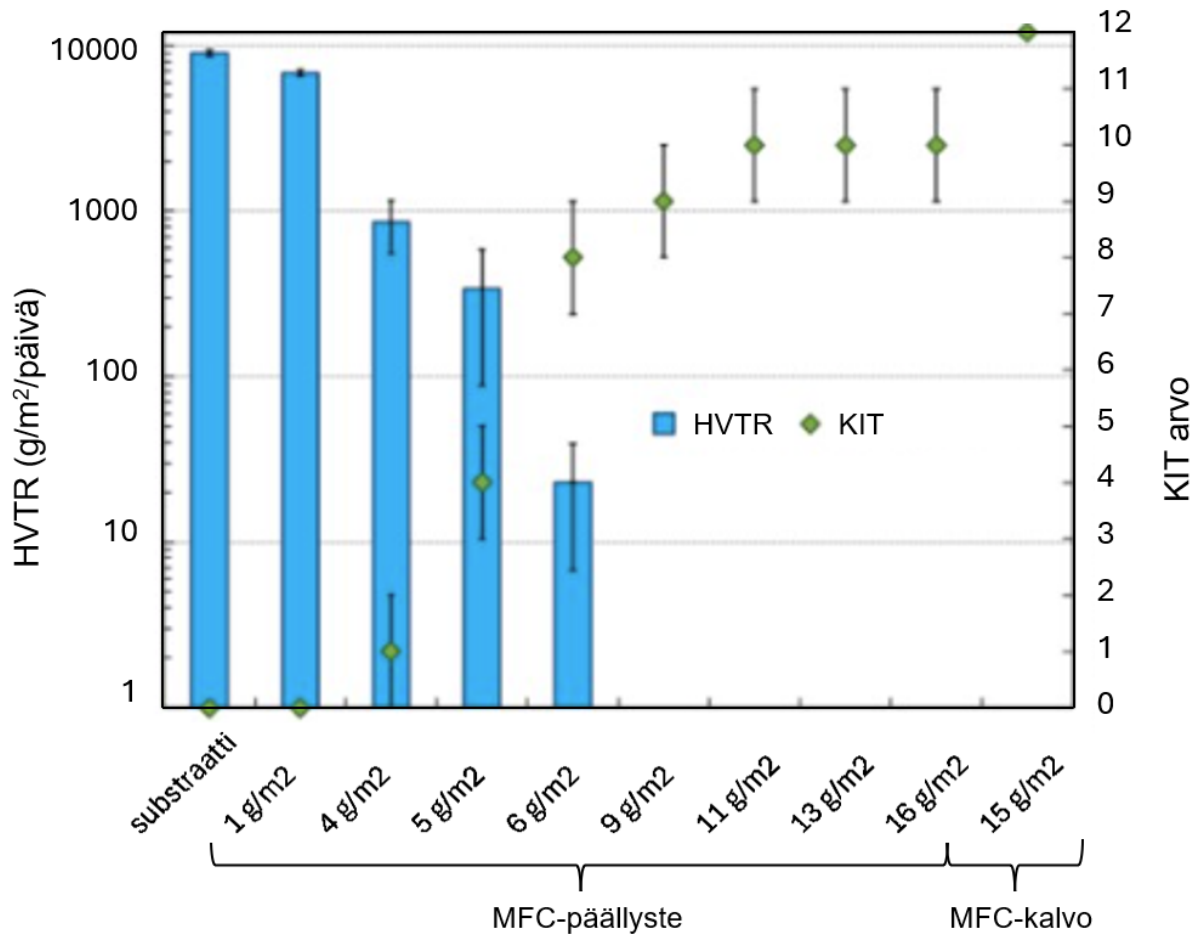
MFC:n vesibarrier-ominaisuuksia voidaan parantaa muun muassa asetylaatiolla, esteröinnillä, silaanikäsitelyllä tai ristisilloituksen avulla (Ferrer, Pal & Hubbe 2017). Myös MFC-kalvojen fysikaalinen rakenne, kuten kiteisyysaste, vaikuttaa vedenläpäisevyyteen.

Yleisesti ottaen materiaalit, joilla on korkea kiteisyysaste, estävät paremmin vedenläpäisyä. Poikkeuksena ovat CNC-kalvot, joiden kiteisyysaste on korkeampi kuin MFC-kalvolla, mutta ei eroa huomattavasti vesibarrier-ominaisuudeltaan. (Lavoine ym. 2012.)

### **6.3 Rasvabarrier-ominaisuudet**

MFC:llä on hyvä rasvankestävyys, mikä tekee siitä sopivan materiaalin erityisesti rasvapitoisten elintarvikkeiden pakkaamiseen, jossa öljyt ja rasvat voivat muuten heikentää pakkauksen laatua ja suorituskykyä. TAPPI T559 menetelmällä mitattuna MFC:llä tyypillisesti on rasvabarrier-ominaisuus tasoa 10 eli sillä on hyvät rasvabarrier-ominaisuudet. (Aulin ym. 2010.)

Toinen tärkeä ominaisuus barrierille on, että se pystyy estämään mineraaliöljyjen erityisesti heptaanin pääsyn pakkauksen sisälle. Heptania käytetään usein painomusteissa, joita käytetään pakkauksen pinnoilla. Kuvassa 13 näkyy, että MFC:llä on erinomaiset heptaanibarrier-ominaisuudet pois lukien aivan ohuimmat MFC-kerroksilla, joilla se saattaa olla ongelma. (Vartiainen, Laine, Willberg-Keyriläinen, Pitkänen & Ohra-aho 2017.)



**KUVA 13.** MFC:n Heptaani- ja rasvabarrier-ominaisuudet

#### 6.4 MFC-kalvon muita ominaisuuksia

Luonnollisilla polysakkarideilla, kuten nanoselluloosalla tai mikroselluloosalla on huomattava kyky muodostaa kalvoa, mutta nämä pääsääntöisesti ovat hyvin hydrofiilisiä, mikä tekee niistä huonosti kestäviä vettä vastaan, joten ne tarvitsevat muokkausta ennen kuin ne ovat sopivia pakkausteollisuuden käyttöön. (Asim ym. 2022.)

##### *Mekaaniset ominaisuudet*

Mikrofibrilloidulla selluloosalla on erinomaisia mekaanisia ominaisuuksia. MFC-kalvot ovat erittäin vahvoja ja jäykkiä; niiden vetolujuus voi olla jopa 200 MPa ja kimmokerroin

voi saavuttaa 10 GPa. Tämä tekee niistä kilpailukykyisiä monien synteettisten polymeerikalvojen kanssa fysiikaalisten ominaisuuksien osalta. Nämä MFC-kalvon hyvät mekaaniset ominaisuudet johtuvat sen fibrillien välisistä vahvoista vetysidoksista ja tiiviistä pakautumisesta. (Kumar ym. 2014.)

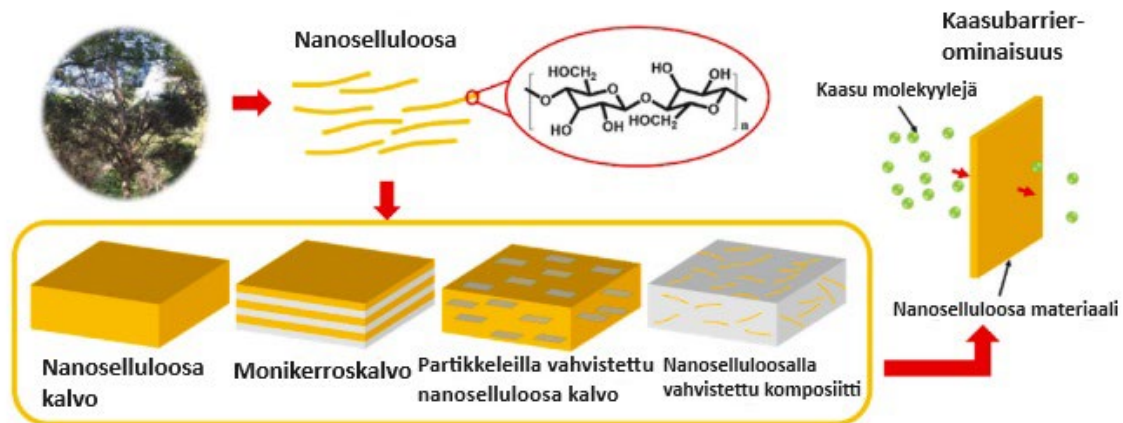
MFC-kalvojen murtovenymä on yleensä alhainen, noin 2–10 %, mikä tarkoittaa, että ne voivat olla suhteellisen hauraita verrattuna joihinkin synteettisiin polymeereihin. Korkea lujuus-painosuhte on yksi MFC:n merkittävistä eduista, mikä tekee siitä houkuttelevan vaihtoehdon kevyille ja kestävyttä vaativille sovelluksille. On kuitenkin huomattava, että MFC-kalvot ovat herkkiä kosteudelle, mikä voi heikentää niiden mekaanisia ominaisuuksia, erityisesti vetolujuutta ja joustavuutta, koska kosteus vaikuttaa fibrillien välisiin vetysidoksiin. Lisäksi MFC-kalvoilla on korkea kimmokerroin, joka johtuu niiden kyvystä jakaa ja absorboida energiaa tasaisesti rakenteessaan. Lisäksi ne ovat hyviä kiinnittymään muihin materiaaleihin, mikä parantaa niiden soveltuvuutta erilaisiin komposiittimateriaaleihin. (Henriksson, Berglund, Isaksson, Lindström & Nishino 2008.)

### *Läpinäkyvyys*

Läpinäkyvät MFC-kalvot ovat erityisen hyödyllisiä elintarvike- ja kuluttajatuotepakkauksissa, joissa tuotteiden näkyminen pakkauksen läpi on tärkeää. Läpinäkyvyys mahdollistaa tuotteen visuaalisen tarkastelun ilman pakkauksen avaamista, mikä lisää kuluttajien luottamusta ja parantaa tuotteen houkuttelevuutta. (Marsh & Bugusu 2007.)

## **6.5 Monikerrosrakenteet**

MFC:tä voidaan yhdistää muihin materiaaleihin monikerrosrakenteiksi, jotka tarjoavat räätälöityjä barrier-ominaisuuksia eri sovelluksiin. Esimerkiksi yhdistämällä MFC muiden biopolymeerien kanssa, voidaan saavuttaa optimaaliset ominaisuudet erilaisiin tarpeisiin. Usein MFC:tä käytetään monikerrosrakkauksissa siksi, että se tuo pakkauksiin laadukkaita happi- ja rasvabarrier-ominaisuuksia ja rakennetta vahvistavia mekaanisia ominaisuuksia. (Schmidt ym. 2022.)



**KUVA 14.** Nanoselluloosakalvon barrier-ominaisuuksien tehostaminen (suomennettu lähteestä Siró & Plackett 2010)

Yleinen tapa parantaa mikrofibrilloidun selluloosan barrier-ominaisuuksia on sekoittaa MFC:n joukkoon jotain muuta barrier-materiaalia, joka täydentää MFC:n heikkouksia barrier-materiaalina tai käyttää mikrofibrilloitua selluloosaa vahvistavana aineena komposiiteissa. Kun komposiitteihin lisätään MFC:tä, sillä pyritään usein parantamaan kalvon mekaanisia ominaisuuksia tai sen happibarrier-ominaisuuksia. Toinen vaihtoehto on lisätä pakkaukseen toinen tai useampi barrier-kerros (kuva 14), jolloin nämä kerrokset toimivat toisiaan tukien luoden hyvän barrierin pakkauksen sisällölle. (Siró & Plackett 2010.)

## 7 PÄÄLLYSTYSTEKNIIKAT

Päälystysmenetelmät jaotellaan yleensä pigmenttipäälystykseen (pigment coating) ja funktionaaliseen päälystämiseen (functional coating) eli barrier-päälysteisiin. Tärkein lisäamisestä paperiin käytetään nimitystä liimaus (sizing), vaikka sen voisi katsoa kuuluvan myös funktionaaliseen päälystykseen. (Smook & Kocurek 2016.) Päälystysprosessi voidaan jakaa eri vaiheisiin. Monissa menetelmissä päälystettä lisätään pohjamateriaalille ensin ylimäärin, jonka jälkeen pinta tasoitetaan ja ylimääräinen päälyste poistetaan. Päälystemäärän annostelu voi kuitenkin tapahtua jo etukäteen tai prosessin aikana. Lopuksi tuote kuivataan ja viimeistellään. Infrapunakuivaimet ja ilmakeiväys ovat esimerkkejä kuivausmenetelmistä. Kalanterointi on puolestaan tyypillisin viimeistelytekniikka. Päälystys voidaan tehdä paperin molemmille puolille tai vain toiselle puolelle. Päälystekerroksia voi olla yksi tai useampia (multilayer). (Lehtinen 2009.)

Perinteisesti paperin ja kartongin pintaa käsitellään pintaliimauksella (surface sizing) ja/tai vesipohjaisella pigmenttipäälystyksellä (pigment coating). Pintaliimaus parantaa paperin pintalujuutta ja muuttaa pintakemialla sekä kasvattaa jäykkyyttä. Pigmenttipäälystyksellä puolestaan parannetaan tuotteen paino-ominaisuuksia. Teräpäälystys eri versioineen on yleisin pigmenttipäälystysmenetelmä. Viime vuosina on tullut myös uusia teknologioita, kuten suihkupäälystys (spray coating) ja verhopäälystys (curtain coating). Lisäksi on menetelmiä, joissa filmi muodostetaan erikseen ja siirretään paperin pinnalle, esimerkiksi siirto- ja valupäälystys (transfer and cast coating). Ekstruusiopäälystys, vahapäälystys ja dispersiopäälystys polymeereilla ovat puolestaan esimerkkejä menetelmistä, jotka eivät ole pigmenttipäälystystä. (Lehtinen 2009.) Tässä luvussa perehdytään erityisesti menetelmiin, jotka soveltuvat MFC:llä päälystämiseen.

### 7.1 MFC:llä päälystäminen

MFC on yhteensopiva monien eri paperi- ja kartonkilaatujen kanssa, mikä tekee siitä monipuolisen vaihtoehdon päälystämiseen. MFC:n hienojakoinen rakenne auttaa saavutta-



maan tasaisen ja yhtenäisen pinnoitteen. Pintojen valmistelu on tärkeää, jotta MFC-päällyste tarttuu hyvin ja muodostaa laadukkaan kalvon. Kuivausprosessin hallinta on olennainen osa päällystämistä, mutta MFC:n kosteuden haihduttaminen on yleensä suoraviivaista. Suspensioiden korkea viskositeetti luo erityisiä haasteita teollisille sovelluksille. (Hubbe ym. 2017.)

MFC:n barrier-ominaisuudet riippuvat merkittävästi valituista päällystysmenetelmistä, jotka vaikuttavat kerrospaksuuteen, tasaisuuteen, tarttuvuuteen ja materiaalin rakentamiseen. Nämä tekijät määrittävät, kuinka tehokkaasti MFC voi estää kaasujen ja kosteuden läpäisyn sekä parantaa mekaanista lujuutta ja kestävyyttä. On tärkeää huomioida, että päällystysmenetelmän tulee olla myös skaalautuva, jotta sen hyödyntäminen laajamittaisessa tuotannossa on taloudellisesti ja teknisesti mahdollista. (Kumar, Kenttä, Andersson & Forsström 2020.)

Läheskään kaikki päällystysmenetelmät eivät sovellu MFC:lle johtuen sen korkeasta viskositeetista ja alhaisesta kuiva-ainepitoisuudesta (Kumar 2018). Cherianin ym. (2022) mukaan nanoselluloosapohjaisille päällysteille käytettyjä menetelmiä ovat sauvapäällystys (bar coating), spin coating (ei vakiintunutta suomenkielistä vastinetta), telapäällystys (roller coating), vaahtopäällystys (foam coating), suihkupäällystys (spray coating) ja upotuspäällystys (dip coating). MFC:n käytön kannalta keskeisimpiä päällystysmenetelmiä käsitellään tarkemmin seuraavissa kappaleissa.

## **7.2 Sauvapäällystys**

Sauvapäällystys (bar coating) on yksi yleisimmistä menetelmistä biopohjaisia barrier-materiaaleja käytettäessä. Siitä käytetään myös nimitystä tankopäällystys (rod coating). Sauvapäällystysmenetelmä on erityisen suosittu sen yksinkertaisuuden, nopeuden ja kustannustehokkuuden vuoksi (Cherian ym. 2022). Rastogi & Samyn (2015) mukaan skaalaaminen pilot-mittakaavaa pidemmälle on kuitenkin haasteellista.

Sauvapäälylystysmenetelmässä päälylysteliuos valmistetaan ensin haluttuun viskositeettiin. Pinnoitettava alusta asetetaan vaakasuoralle pinnalle. Liuos kaadetaan tai annostellaan alustalle, joka halutaan pinnoittaa. Sauva asetetaan alustalle ja vedetään sen yli tasaisella nopeudella. Sauvan liikkeessa eteenpäin se levittää päälylysteen tasaiseksi kerrokseksi. Sauvan pinnalla olevat urat tai reiät määräävät pinnoitteen paksuuden. Lopuksi pinnoitettu alusta kuivataan joko ilmakeivauksella, kuumailmalla tai UV-valolla riippuen käytetystä materiaalista ja halutusta lopputuloksesta. Kuivumisen aikana vesi tai liuotin haihtuu, jättäen jäljelle yhtenäisen kalvon. (Bar Coating: Methods, Theory and Applications | Ossila s.a.)

Sauvapäälylystysmenetelmällä pinnoitteen paksuutta voidaan säätää valitsemalla eri kokoisia ja muotoisia sauvoja. Sauvat voivat olla sileitä tai niin kutsuttuja lankasauvoja, joista käytetään myös nimityksiä Mayer-sauva tai Mayer-tanko (Mayer bar tai Mayer rod). Näissä tangon ympärille on kierretty lisälanka, joka muodostaa kosketuspinnan alustaan pinnoituksen aikana. Langan kierroksen tiheys (kierteen jako) ja langan halkaisija vaikuttavat suoraan pinnoitteen paksuuteen. Mayer-sauvat voivat olla tiheästi kierrettyjä (closed wound) tai harvaan kierrettyjä (open wound). Tasaisen ja yhtenäisen kalvon aikaansaaminen laboratoriomittakaavassa vaatii tarkkaa työskentelyä ja huolellista kuivumisprosessin hallintaa. Nopea kuivuminen voi aiheuttaa kalvon epätasaisuuksia tai halkeilua. Pinnoitteen tarttuminen alustaan vaihtelee eri materiaalien välillä, ja tämän vuoksi vaaditaan esikäsitteilyä tai pohjusteen käyttöä. Myös erittäin ohuiden kalvojen tuottaminen voi olla haastavaa. (Bar Coating: Methods, Theory and Applications | Ossila s.a.)

Lavoine ym. (2014) tutkivat paperin päälylystämistä MFC:llä käyttäen sauvapäälylystystä ja liimapuristinpäälylystystä (size press coating). Sauvapäälylystys tehtiin Endupap-bar coater-laitteella käyttäen 0,9 mm:n Mayer-sauvaa. Päälylystysnopeus oli 5 cm/s ja kerroksia levitettiin 1–10, jolloin päälylysteen massat vaihtelivat välillä 2–14 g/m<sup>2</sup>. Optimaaliseksi päälylysteen määräksi havaittiin viisi levityskerrosta, jolloin neliömassa oli 7 g/m<sup>2</sup>. Lisäkerrokset eivät tuoneet enää merkittäviä parannuksia ilmanläpäisevyyden arvoihin. Viidellä kerroksella päästiin ilmanläpäisevyyden arvoon 786 nm/Pas ja kymmenellä arvoon 256 nm/Pas, kun pohjapaperin ilmanläpäisevyys oli noin 2680 nm/Pas. Lisäksi havaittiin, että

kymmenen kerrosta alensi jo enemmän paperin lujuusominaisuuksia, mikä johtui todennäköisesti päällysteen mukana tulevasta suuremmasta vesimäärästä. Rasvan- ja öljynkestävyyttä kuvaava Kit-arvo oli kuitenkin kymmenellä kerroksella 5, kun viidellä kerroksella jäätiin arvoon 1.

### 7.3 Liimapuristinpäällystys

Liimapuristin (size press) on laite, jota käytetään yleisesti paperin ja kartongin pintakäsittelyyn tärkkelyspintaliimoilla tai muilla lujuusliimoilla, kuten karboksimeetyyliselluloosalla (CMC) tai polyvinyylialkoholilla (PVA). Pintaliimaus parantaa paperin tai kartongin jäykkyyttä, pinalujuutta, pölyämättömyyttä ja adsorptio-ominaisuuksia. Lammikkoliimapuristin ja filminsiirtopuristin ovat kaksi liimapuristimien perustyyppiä. Filminsiirtomenetelmässä tärkkelys ei imeydy yhtä syväälle rainaan. Lammikkoliimapuristimen heikkoutena on puolestaan rajoitetut ajonopeudet. Molemmissa laitetyypeissä on omat applikointiyksikkönsä. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2003.)

Viime vuosina liimapuristinten käyttöä on laajennettu myös pigmenttipäällystykseseen ja muihin pintakäsittelyihin. Päällystefilmi siirretään pohjamateriaalin pinnalle ilman häviöitä, ja filmipäällystystä käytetään enenevässä määrin myös esipäällystyksessä (precoating). (Smook & Kocurek 2016) Tasaisen ja yhtenäisen pinnoitekerroksen aikaansaaminen MFC-suspensioille voi olla haastavaa, erityisesti korkeammilla ajonopeuksilla. MFC:n sisältämän veden poistaminen vaatii myös tehokasta kuivausjärjestelmää, mikä voi lisätä energiankulutusta. Lisäksi suspensioiden viskositeetin ja konsentraation sekä kuivausvaiheen tarkka hallinta on tärkeää optimaalisen pinnoitteen saavuttamiseksi. (Fidan ym. 2021.)

Lavoinen ym. (2014) tutkimuksissa paperiarkkeja päällystettiin MFC-suspensiolla, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 1,6 %. Liimapuristinpäällystimen (Labor Size Presse) ajonopeus oli 50 m/min ja kahden rullan välinen paine 8 bar. Päällyste lisättiin arkin molemmille puolille ja kuivattiin kontaktikuivauksella (105 °C, 3 minuuttia). Vaiheita toistettiin viisi ja kymmenen kertaa, mutta päällysteen määrä jäi alhaiseksi. Viidellä kerroksella päällysteen

määrä oli 3 g/m<sup>2</sup> ja kymmenellä kerroksella 4 g/m<sup>2</sup>, kun sauvapäällistyksellä päästiin arvoihin 7 g/m<sup>2</sup> ja 14 g/m<sup>2</sup>. Tämä selittynee sillä, että paineen vaikutuksesta MFC-suspensio tunkeutuu paljon syvemmälle paperin rakenteeseen ja suuri osa vedestä imeytyy paperiin, mikä lisää sen paksuutta ja voi avata kuituverkoston sen rakenteen hajotessa. Liimapuristinpäällistys ei myöskään parantanut paperin ilmanläpäisevyys- tai lujuusominaisuuksia, kun taas sauvapäällistyksellä ilmanläpäisevyys pieneni merkittävästi.

Fidanin ym. (2021) tutkimuksissa liimapuristinpäällistyksellä saavutettiin parhaimmillaan jopa 70 % parannus ilmanläpäisevyyden arvoihin. Päällysteenä käytettiin vehnän oljista valmistettua MFC:tä, johon oli lisätty 9 % tärkkiä. MFC:lle tehtiin erilaisia esikäsitteilyitä ja päällistämistä testattiin eri konsentraatioilla (0,5–4 % wt.). Parhaat arvot saavutettiin 4 % konsentraatioilla.

#### **7.4 Upotuspäällistys**

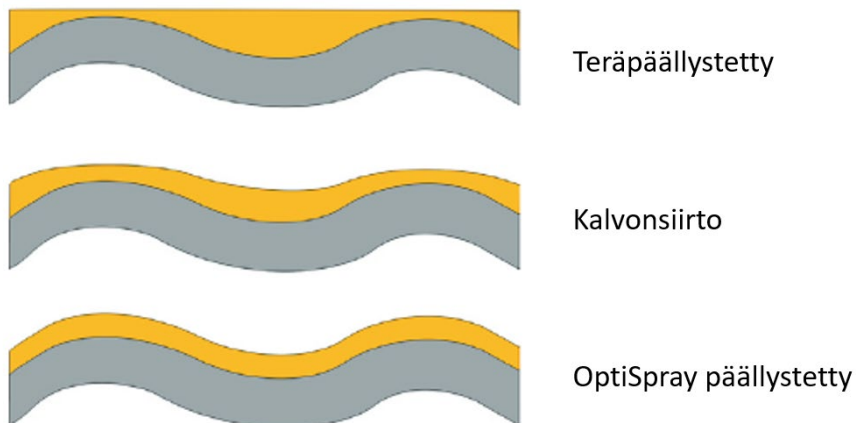
Upotuspäällistys (dip coating) on menetelmä, jossa päällystettävä materiaali upotetaan liuokseen ja nostetaan hallitulla nopeudella, mikä mahdollistaa erittäin ohuiden kalvojen muodostumisen. Menetelmää käytetään pääasiassa akateemisessa tutkimuksessa, ja sen soveltuvuus teolliseen jatkuvatoimiseen pinnoitukseen on rajoitettu. (Tyagi, Salem, Hubbe & Pal 2021.) Upotuspäällistyksellä MFC:tä voidaan levittää huokoisille sellulosaopohjaisille pinnoille, kuten paperille ja kartongille. Menetelmän keskeisiä etuja ovat sen yksinkertaisuus ja sovellettavuus suurten pintojen pinnoittamiseen. Haasteena puolestaan on pinnoitteen mahdollinen epätasaisuus ja alustan ominaisuuksien vaikutus pinnoitteen pysyvyyteen. Jos pinnoitekerros on liian paksu, kuivauksen aikana voi esiintyä halkeilua tai delaminoitumista. Tämä korostaa suspension viskositeetin ja kuivausolosuhteiden merkitystä päällysteen lopullisiin ominaisuuksiin. (Herrera, Sirviö, Mathew & Oksman 2016.)

Herreran ym. (2016) tutkimuksessa menetelmää sovellettiin kahteen erilaiseen sellulosaopohjaiseen suodatinpaperiin, joissa oli erikokoiset huokokset. Paperi asetettiin kahdeksi minuutiksi MFC-suspensioon, jonka MFC-pitoisuus oli 1 painoprosentti. Tämän jälkeen

ylimääräinen pinnoite poistettiin huuhtelemalla paperi deionisoidulla vedellä kolme kertaa 10 sekunnin sykleissä. Paperi kuivattiin huoneenlämmössä ennen seuraavaa upotuskierrosta, ja prosessia toistettiin yhteensä 10 kertaa. Pinnoitteen paksuus kasvoi lineaarisesti kerrosten lukumäärän myötä, ja upotuspäällystys mahdollisti paksumpien ja tasaisempien pinnoitteiden muodostumisen verrattuna spin coating -menetelmään. Paperin kaasunläpäisyn esto-ominaisuudet paranivat merkittävästi matalassa suhteellisessa kosteudessa. Kosteuden lisääntyessä kaasunestokyky kuitenkin heikkeni, erityisesti ohuemmillä pinnoitteilla.

## 7.5 Suihkupäällystys

Suihkupäällystys (spray coating) on kosketukseton menetelmä, jossa päällystysaine levitetään paperin tai kartongin pinnalle korkeapainesumutuksella. Prosessi ei kuitenkaan aiheuta suurta painetta paperiin, joten päällysteen tunkeutuminen perusarkkiin on vähäistä, mikä parantaa pinnan peittävyyttä ja mahdollistaa tasaisen päällystekerroksen muodostumisen (kuva 15). Teollisissa sovelluksissa tekniikkaa voidaan käyttää laajalla päällystemäärien alueella (2–30 g/m<sup>2</sup>), ja se soveltuu suurinopeuksiin (jopa 2500 m/min) tuotantolinjoihin. Suihkupäällystys tarjoaa tehokkaan ja joustavan vaihtoehdon perinteisille kosketuspäällystysmenetelmille erityisesti ohuiden ja tasalaatuisten päällystekerrosten muodostamiseen. (Kettunen 2009.)



**KUVA 15.** Päällysteen tasaisuus eri menetelmillä (suomennettu lähteestä Kettunen 2009)

Suihkupäälylystyksen etuja ovat sen soveltuvuus kevyille ja kosteille materiaaleille sekä joustavuus päälylystysaseman sijoittelussa. Tekniikka mahdollistaa myös hyvin ohuet pinnoitteet, minkä vuoksi sitä voidaan käyttää esimerkiksi pintaliimaukseen ja funktionaalisiin pinnoitteisiin. Haasteina suihkupäälylystyksessä ovat muun muassa suutinten tukkeutuminen ja ylimääräisen suihkun hallinta. Lisäksi menetelmän käyttö nanopartikkeleita sisältäviin pinnoitteisiin ja muihin erikoismateriaaleihin edellyttää suljettuja järjestelmiä terveys- ja turvallisuussyistä. (Kinnunen-Raudaskoski, Hjelt & Kenttä 2014.)

## 7.6 Vaahtopäälylystyys

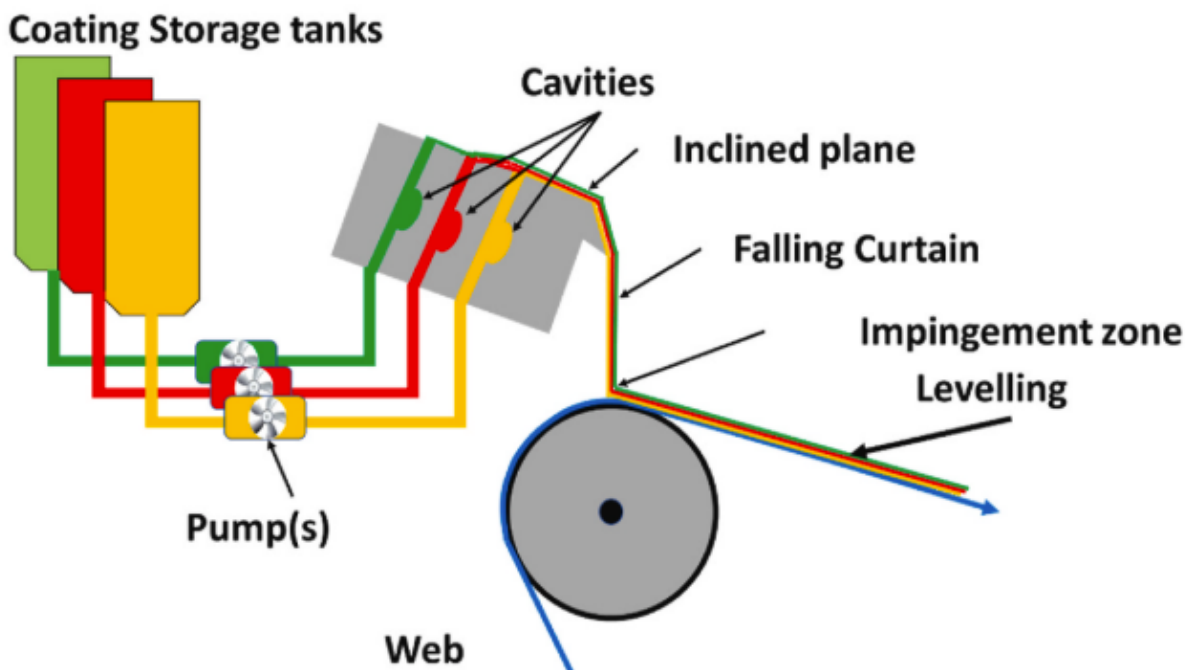
Vaahtopäälylystyys on pinnoitusmenetelmä, jossa päälylystysmateriaali sekoitetaan kuivaan vaahtoon, jonka ilmamäärä on yli 80 %, tyypillisesti 90–95 %. Tämä mahdollistaa erittäin ohuen ja tasaisen päälylystekerroksen levittämisen paperin tai kartongin pinnalle. Vaahtopäälylystyystä käytetään erityisesti nanomateriaalien, kuten selluloosan nanokuitujen, levittämiseen, koska menetelmä estää niiden flokkulaation eli paakkuuntumisen. Koska vaahto sisältää vähemmän vettä, kuivauksen tarve vähenee, mikä johtaa energiansäästöön. Lisäksi päälylystysmateriaaleja ja sideaineita tarvitaan vähemmän verrattuna perinteisiin pinnoitusmenetelmiin. Menetelmä on myös työturvallinen, sillä se ei tuota ilmassa leijuvia nanopartikkeleita. Vaahtopäälylystyksen haasteena on vaahdon koostumuksen ja stabiliteetin optimointi siten, että vaahdon romahtaminen tapahtuu hallitusti, jolloin pinnoite jää tasaisesti paperin pinnalle. Lisäksi vaahtokemian ja paperin pinnan yhteensopi vuus vaikuttaa tarttuvuuteen ja lopullisiin pintaominaisuuksiin, mikä asettaa lisävaatimuksia prosessin hallinnalle. (Kinnunen-Raudaskoski ym. 2014)

Kinnunen-Raudaskosken ym. (2014) tutkimukset osoittivat, että vaahtopäälylystyys parantaa paperin ilmanläpäisevyyttä ja sileyttä jo hyvin pienillä pinnoitemäärillä. Lisäksi se lisää paperin hydrofiilisyyttä, mikä voi olla hyödyllistä tietyissä sovelluksissa. Pilot-mittakaavan kokeissa saavutettiin onnistuneita tuloksia jopa 400 m/min päälylystysnopeudella, mutta suurempien tuotantolinjojen osalta vaahtkoostumuksen ja levitysteknologian optimointi on edelleen tarpeen. Tutkimuksen perusteella menetelmä on kuitenkin lupaava teollisiin

sovelluksiin, sillä se mahdollistaa skaalautuvan, kustannustehokkaan ja ympäristöystävällisen tavan levittää ohut ja tasainen nanomateriaalikerros paperin tai kartongin pintaan.

## 7.7 Verhopäällystys

Verhopäällystys (curtain coating) on melko yksinkertainen, kosketukseton menetelmä, jossa päällystemateriaalista muodostetun nesteverhon annetaan pudota pohjamateriaalin pinnalle (kuva 16). Päällysteen paksuus määräytyy kuljettimien nopeuden ja nestemäärän virtausnopeuden perusteella. Menetelmä soveltuu sekä ohuiden että paksujen päällysteiden valmistamiseen ja erityisesti jatkuvatoimiseen pinnoitukseen suurilla nopeuksilla. (Tyagi ym. 2021.)



**KUVA 16.** Verhopäällystyslaitteisto (Tyagi ym. 2021)

Verhopäällystyslaitteet voidaan jakaa eri tyypeihin verhon muodostumistavan ja kerrosten lukumäärän mukaan. Menetelmää käytetään laajasti eri teollisuudenaloilla, esimerkiksi muovipinnoitteiden levittämisessä lastulevyille sekä suklaapäällysteiden valmistuksessa kekseille. Paperiteollisuuden puolella ensimmäiset sovelluskohteet olivat valokuvapaperien päällystyksessä. Pinnoituskerrosten määrä voi vaihdella sovelluskohteesta

riippuen yhdestä jopa 13 kerrokseen. Yksinkertainen ja tehokas prosessi tekee menetelmästä kilpailukykyisen vaihtoehdon perinteisille terä- ja kalvopinnoitusmenetelmille. (Tietz 2009.)

Tutkimusten mukaan verhopäällystyksellä saadaan tasalaatuinen ja huokoseton päällyste jo hyvin ohuilla kerrosrakenteilla. Tämä vähentää sekä raaka-ainekustannuksia että ympäristövaikutuksia, sillä materiaalihävikki ja energiankulutus pienenevät. Lisäksi verhopäällystys soveltuu hyvin erilaisten monikerroksisten päällysteiden levittämiseen, mikä mahdollistaa esimerkiksi funktionaalisten barriereiden muodostamiseen. (Tripathi, Joyce & Fleming 2006)

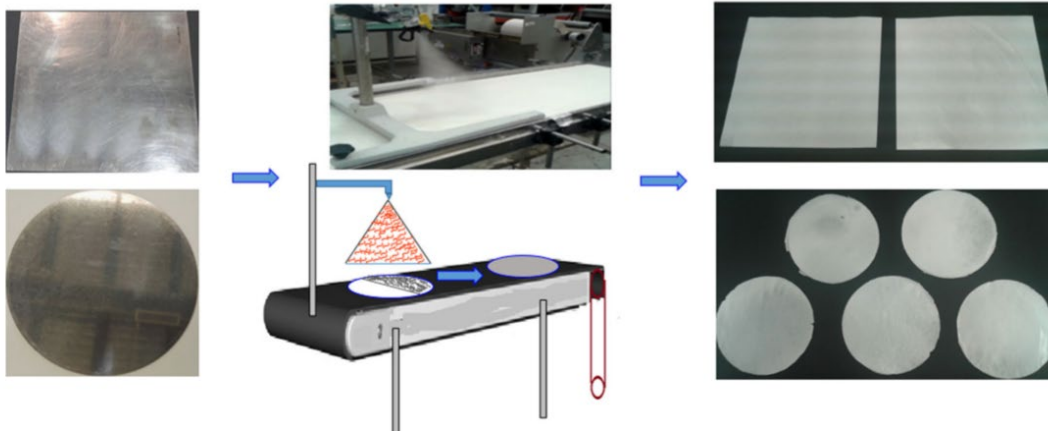
## **7.8 Kalvonmuodostus**

MFC:tä voidaan käyttää päällystämässä myös erikseen valmistettavana joustavana kalvona joko sellaisenaan tai kalvona, joka laminoidaan tuotteen pintaan. Mikrofiibrilloidusta selluloosasta voidaan valmistaa lujia ja joustavia sekä läpinäkyviä kalvoja. Kalvonmuodostukseen vaikuttaa mm. MFC:n viskoottisuus, kuitukimppujen muodostuminen sekä vedenpoisto ja kuivaus. Kalvonmuodostukseen on käytetty perinteisiä menetelmiä, kuten suihkupäällystäminen, valaminen (casting), tyhjiösuodatus (vacuum filtration), upotuspäällystys (dip coating), jatkuvapäällystys (continuous coating) ja spin coating. (Nadeem, Athar, Dehghani, Garnier & Batchelor 2022.) Lisäksi kalvon valmistusmenetelmän prosessiolosuhteet kuten kuivausvaiheen lämpötila sekä ilmankosteus vaikuttavat tuotteen barrier-ominaisuuksiin (Las-Casas & Arantes 2024). Kalvonmuodostus laboratoriomittakaavassa on melko suoraviivaista, mutta valmistusmenetelmien skaalaaminen teollisuuskäyttöön on haastavampaa (Case: Stora Enso – Developing a new wood-based barrier film that helps to reduce carbon footprint of packaging s.a.).

Shanmugam ym. (2018) ovat tutkineet suihkupäällystyksen käyttöä MFC-kalvojen valmistuksessa. Tutkimuksessa käytettiin hihnakuljetinta ja Wagnerin paineistettua suihkutus-



järjestelmää (Model 117), joka mahdollisti suutinkulmien ja suihkun leveyden sekä paineen säätämisen. Vesipohjainen MFC-suspensio suihkutettiin ruostumattomasta teräksestä valmistetuille levyille, jotka liikkuvat hihnakuljettimella (kuva 17).



**KUVA 17.** Suihkupäällystys menetelmä (Shanmugam ym. 2018)

Käytetyt paineet olivat 100 bar ja 200 bar. Kalvon paksuutta varioitiin säätämällä suspension konsentraatiota (1,0–2,5 wt%) ja hihnakuljettimen nopeutta (0,25–1,05 cm/s). Lopputuloksena saatiin kalvoja, joiden mekaaniset ominaisuudet olivat verrattavissa tyhjiömenetelmällä valmistettuihin kalvoihin. Suihkupäällystyksenä etuna nähtiin erityisesti sen skaalautuvuus massatuotantoon. (Shanmugam, Doosthosseini, Varanasi, Garnier & Batchelor 2018.)

Nadeemin ym. (2022) mukaan suihkupäällystys soveltuu CNF-kalvojen kaupalliseen valmistukseen, mutta sen kosteudenesto-ominaisuudet ovat rajalliset. Tyhjiösuodatus tarjoaa paremman kosteudeneston, mutta sen pitkä tuotantoaika tekee suihkupäällystyksestä kilpailukykyisen vaihtoehdon.

## 8 MARKKINAKATSAUS JA PATENTTIMAISEMA

Uusia biohajoavia pakkausmateriaaleja tuodaan markkinoille ja niitä patentoidaan kiihtyvällä vauhdilla. Tämä johtuu kasvavasta tarpeesta vähentää muovipakkausten määrää ja niitä halutaan korvata biohajoavilla pakkauksilla, jotka ovat parempia ympäristölle (Reichert ym. 2020).

Markkinoille on viime vuosina tullut paljon uusia täysin biopohjaisia pakkausmateriaaleja, jotka nykyään pystyvät kilpailemaan ominaisuuksiltaan jo perinteisten pakkausmateriaalien kanssa. Taulukossa 4 on esimerkkejä tällaisista pakkausmateriaaleista. Jos ennen biopohjaisilla barrier-materiaaleilla pystyttiin lähinnä tuottamaan hyvää kaasua- tai vesibarrier-ominaisuuksia, nykyään pystytään valmistamaan jo tuotteita, joilla on hyvä vesi-, rasva- sekä kaasubarrier ominaisuudet.

**TAULUKKO 4.** Esimerkkejä markkinoilla olevista biopohjaisista pakkausmateriaaleista.

Yritys, tuote	Rasvabarrier	Kaasubarrier	Vesibarrier	Lähde*
UPM, Confidio	TAPPI KIT 7		WVTR 23°C (RH 85%) 150 g/m <sup>2</sup> /d	1
UPM, Confidio pro	TAPPI KIT 12		WVTR 23°C (RH 85%) 70g/m <sup>2</sup> /d	2
MetsäBoard, Pro FSB EB1				3
Stora Enso, Bio	Suojaa rasvalta	Suojaa hapelta	Suojaa kosteudelta	4
Walki, Pack GR	Suojaa rasvalta			5
Walki, Seal Bio HB		Hyvä happi-barrier		6
Omya, EarthGuard	Hyvä rasvabarrier			7
Omya, EarthWrap	Hyvä rasvabarrier		Suojaa jonkin verran kosteudelta	7
Jujo thermal, ShieldPlus 58	TAPPI KIT 12	OTR ≤ 5.0 cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> ×d×atm)	WVTR ≤ 5.0 g / (m <sup>2</sup> ×d)	8
MM, Alaska BARRIER GREASE®	Level:I >120h (testiolosuhteet 23 °C, 50% RH)		40 g/m <sup>2</sup> (Cobb 180 s pinta)	9
Bafs, Ecovio®70 PS14H6	hyvä	hyvä	hyvä	10

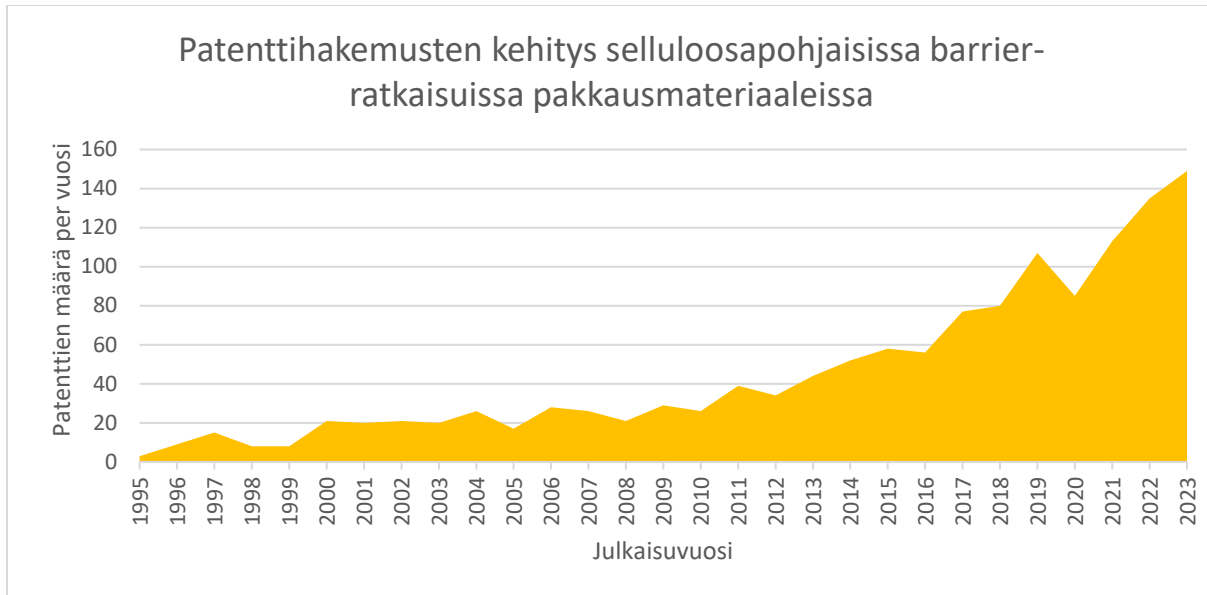
<b>Novamont, Mater-Bi</b>	hyvä	kohtalainen	hyvä	11
<b>Futamura, NatureFlex™ barrier-film</b>	hyvä	hyvä	hyvä	12

\* 1:(UPM Confidio s.a.) 2: (UPM Confidio Pro s.a.) 3: (Pro Carton s.a.) 4: (Stora Enso Bio s.a.) 5: (Walki s.a.).a) 6: (Walki s.a.).b) 7: (Omya s.a.) 8: (Jujo Thermal s.a.) 9: (MM s.a.) 10: (Bafs s.a.) 11: (Mater Bi s.a.) 12: (Futamura s.a.)

### *Selluloosapohjaisten barrier-materiaalien patenttimaisema*

Kuitupohjaisten pakkausten barrier-materiaalien ja erityisesti MFC:n patenttimaisemaa selvitettiin Espacenet-patenttitietokannan ilmaisversion avulla. Patenttimaisemalla tarkoitetaan patenttijulkaisujen analysointia ja alan toimijoiden, osa-alueiden, maantieteellisen jakauman sekä vuosimuutosten esittämistä havainnollisessa muodossa. Patenttihakua suoritettiin aluksi hyvin laajasti hakusanoilla *cellulose*, *barrier* ja *packaging*.

Haualla saatiin yhteensä 1 529 osumaa. Tuloksien mukaan aihealueen patenttien määrä alkoi kasvaa 2000-luvulla ja kasvu kiihtyi huomattavasti noin vuodesta 2010 alkaen (kuva 18).



**KUVA 18.** Patenttihakemusten määrän kehittyminen selluloosapohjaisissa barrier-ratkaisuissa pakkausmateriaaleissa vuosina 1995–2023 (Espacenet – Patent search s.a.)

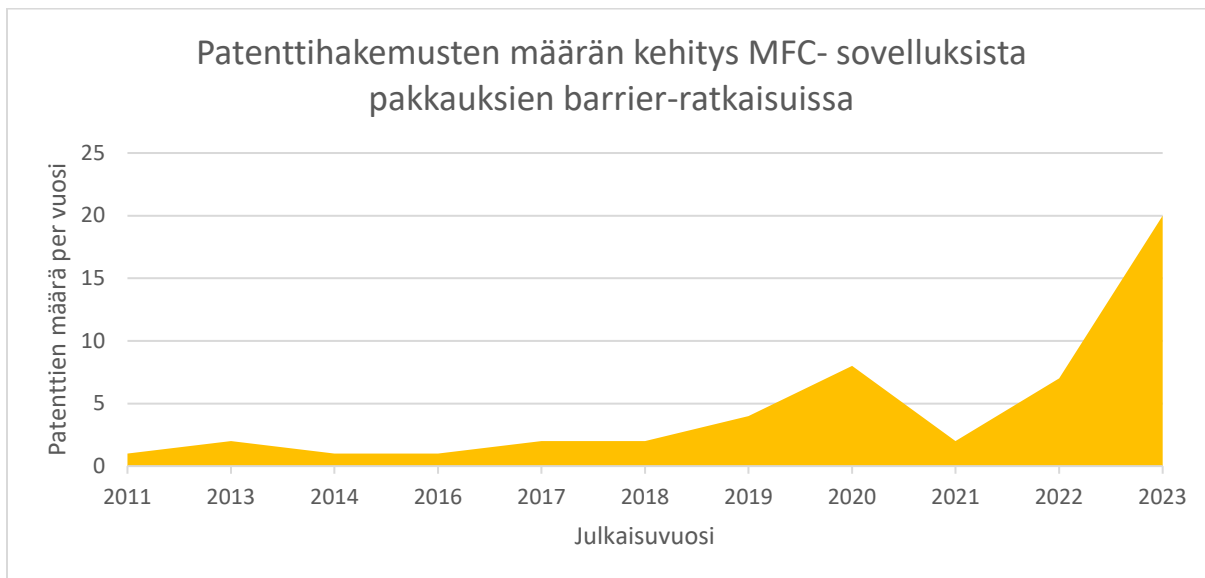
Hakukone jaottelee patentit muun muassa kansainvälisen patenttiluokituksen IPC (International Patent Classification) mukaan. Taulukkoon 5 on koottu hakutuloksen viisi yleisintä patenttiluokkaa. Hakutulos voisi antaa yleiskuvaa selluloosapohjaisten barrier-materiaalien käyttökohteista pakkauksissa patentointinäkökulmasta. Haun tuloksissa painottuu erityisesti erilaiset kääreet ja taipuisat päälliset sekä muovikerroksen sisältävät monikerrosmateriaalit.

**TAULUKKO 5.** Ensimmäisen haun (hakusanoilla cellulose, barrier, packaging) viisi hakemusten määrän suhteen suurinta IPC patenttiryhmä.

Hakemusten määrä	Ryhmä	Selite
500	B65D65	Kääreet tai taipuisat päälliset/suojusteet; Erikoistyyppiset tai -muotoiset pakkausmateriaalit
477	B32B27	Kerrostetut tuotteet, joissa on kerros synteettistä polymeeriseosta
275	C08J5	Makromolekyylisiä aineita sisältävien tuotteiden tai muokattujen materiaalien valmistus
267	C08L1	Selluloosan, muunnetun selluloosan tai selluloosajohdannaisien koostumukset
208	D21H19	Paperinvalmistus, selluloosan valmistus: päällystetty paperi, pinnoitusmateriaali

Hakutuloksen perusteella IPC-luokkien alaluokissa korostuivat erityisesti applikaatiokohtaiset joustavat suoja-pakkaukset sekä materiaalikehitys erityisesti kalvojen ja kalvojen muodostukseen.

Patenttihakemuksen hakutuloksissa korostui erityisesti kaksi hakijaa, Tetra Laval Holdings&Finance (66 hakemusta) sekä Stora Enso (58 hakemusta). Kun hakua rajataan lisää ja kohdennetaan sitä erityisesti mikrofibrilloidun selluloosan applikaatioihin, tulosten määrä laskee huomattavasti. Aktiivisuus vuositasolla on esitetty alla olevassa kuvassa (kuva 19). Hakutuloksella saadaan 57 hakemusta ja osuissa Stora Enso korostuu (30 hakemusta), toisena Tetra Laval (9 hakemusta). IPC-luokkien TOP5-tulokset on koottu alla olevaan taulukkoon (taulukko 6).



**KUVA 19.** Mikrofibriilloituun selluloosaan rajatun haun patenttihakemusten määrän kehittyminen vuosina 2011–2023 (Espacenet – Patent search s.a.)

**TAULUKKO 6.** Tarkennetun haun (hakusanoilla microfibrillated, cellulose, barrier, packaging) viisi hakemusten määrän suhteen suurinta IPC patenttiryhmää.

Hakemusten määrä	Ryhmä	Selite
36	D21H11	Massa tai paperi, jossa on ainoastaan luonnollista alkuperää olevia selluloosa- tai lignoselluloosakuituja
32	B32B27	Kerrostetut tuotteet, joissa on kerros synteettistä polymeeriseosta
30	B32B29	Kerrostetut tuotteet, jotka koostuvat paperi- tai kartonkikerroksesta
29	D21H19	Paperinvalmistus, selluloosan valmistus: päällystetty paperi, pinnoitusmateriaali
25	C08J5	Makromolekyylisiä aineita sisältävien tuotteiden tai muokattujen materiaalien valmistus

Hakutuloksessa korostuvat erityisesti MFC-barrierin käyttö kerrostuotteissa. Maantieteellisesti hakemuksissa korostuu hakijoiden kotimaista Yhdysvallat, Suomi, Sveitsi ja Ruotsi. Ensimmäisellä laajemmalla haulilla patenttien kolme suurinta hakijamaata olivat Yhdysvallat (647 patenttihakemusta), Sveitsi (346) ja Suomi (255) sekä mikrofibrilloituun selluloosaan kohdennetussa haussa Suomi (97), Sveitsi (23) ja Ruotsi (10).

## 9 YHTEENVETO

Tämä selvitystyö on osa Biokiertoalouden kestävätkä pakkaustratkaisut – BioPak -hanketta, jonka tavoitteena on yhteistyössä teollisen pakkaustravoketjun toimijoiden kanssa kehittää biokiertoaloutta edistäviä puukuitupakkaustratkaisuja. Selvitystyössä kartoitettiin muovia korvaavia biopohjaisia barrier-materiaaleja ja niiden barrier-ominaisuuksia, keskittymen erityisesti selluloosapohjaisiin ratkaisuihin sekä sovelluksiin elintarvikepakkauksissa.

Pakkausteollisuus tulee kokemaan lähiaikoina suuria muutoksia johtuen sekä lainsäädännön että laajemman vihreän siirtymän luomasta painostuksesta siirtyä pois öljypohjaisista muoveista. Vaikka markkinoilla on jo paljon potentiaalisia biopohjaisia materiaaleja, vielä ei ole kuitenkaan kehitetty kustannustehokasta biopohjaista pakkaustravaihtoehtoa muoville, jolla olisi yhtä hyvät barrier-ominaisuudet ja raaka-ainetta olisi samassa mitataavassa saatavilla. Joten jos haluamme, että pakkaustratukset ovat tulevaisuudessaakin yhtä hyviä ja edullisia kuin mihin olemme tottuneet, on tärkeää jatkaa uusien biobarrier-materiaalien kehitystä ja myös kehittää näiden skaalautuvuutta isoihin tuotantomääriin.

Selvitystyössä käytiin aluksi läpi muutosta ohjaavaa lainsäädäntöä, jossa tällä hetkellä suurinta roolia näyttelee PPWR-asetus. Lainsäädännön lisäksi pakkauksille asettaa vaatimuksia myös tietysti niiden käyttötarkoitus. Pakkauksilla on monia tärkeitä tehtäviä niin tuotteiden suojaukseen kuin visuaaliseen ulosantiin liittymen ja ne kaikki tulee ottaa huomioon myös uusien pakkaustravateriaalien kehittämistyössä. Tämän selvitystyön kannalta olennaisimmat pakkaustravominaisuudet liittyivät materiaalin barrier-ominaisuuksiin ja niitä käsiteltiin kappaleessa kolme.

Mikrofibriilloitu selluloosa (MFC) on yksi potentiaalinen biohajoava barrier-materiaali. MFC:llä on hyviä barrier-ominaisuuksia, erityisesti happibarrier. Sillä on kuitenkin esimerkiksi heikohko vesibarrier-ominaisuus, joten ainakaan yksinään se ei voi toimia barrierina varsinkaan vaativille pakkauksille. MFC:n ominaisuuksia voidaan muokata erilaisilla valmistus- ja jälkikäsittelemenetelmillä tai lisäaineilla. MFC:n raaka-ainetta on myös laajasti

saatavilla ja se on hyvin edullista. MFC on myös biohajoava ja kierrätettävä. Tulevaisuudessa olisi kuitenkin tärkeää tutkia, miten MFC:tä saataisiin tiukentuvan lainsäädännön asettamissa rajoissa kustannus- ja energiatehokkaasti kierrätettyä uusiin tuotteisiin ja siitä saataisiin kaikki potentiaali materiaalina irti.

MFC:tä pystytään myös käyttämään komposiiteissa ja monikerrospakkauksissa, joihin se soveltuu erittäin hyvin. Näihin MFC:stä saadaan hyviä mekaanisia ominaisuuksia sekä erinomainen happibarrier ja hyvä rasvabarrier. Oikeilla materiaaliyhdistelmillä sekä valmistusmenetelmillä siitä voidaan saada erinomainen pakkausmateriaali, joka soveltuu monenlaisiin kuitupakkausapplikaatioihin.

Pakkausmateriaalin barrier-ominaisuuksiin vaikuttaa käytetyn barrier-materiaalin lisäksi käytössä oleva päällystystekniikka. Toisaalta päällystysmateriaali määrittää myös mahdolliset päällystysmenetelmät. Muun muassa MFC:n reologiset ominaisuudet rajaavat potentiaalisia päällystysmenetelmiä merkittävästi. Työssä käsiteltiin laajasti erilaisia päällystysmenetelmiä sekä niiden vahvuuksia ja heikkouksia erityisesti MFC:n applikoinnissa. Lisäksi työn lopussa on lyhyt listaus markkinoilla olevista biopohjaisista barrier-tuotteista sekä katsaus selluloosapohjaisen barrier-materiaalin sekä erityisesti MFC-pohjaisen barrier-materiaalin patenttitilanteeseen.

Yhteenvetona voidaan todeta, että MCF raaka-aineena on potentiaalinen ja kiinnostava raaka-aine myös kuitupohjaisten pakkausten barrier-materiaalina. Pakkausapplikaation asettamien tarpeiden mukaan sen rinnalle on mahdollista hakea myös muita päällystysmateriaaleja tukemaan tarvittavien barrier-ominaisuuksien saavuttamista.



## LÄHTEET

Abdul Khalil, H.P.S., Davoudpour, Y., Islam, M.N., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R. & Jawaid, M. 2014. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, 99, s. 649–665. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.069> [viitattu 29.8.2024].

Adel, A.M., El-Gendy, A.A., Diab, M.A., Abou-Zeid, R.E., El-Zawawy, W.K. & Dufresne, A. 2016. Microfibrillated cellulose from agricultural residues. Part I: Papermaking application. *Industrial Crops and Products*, 93, s. 161–174. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.043> [viitattu 29.8.2024].

Adibi, A., Trinh, B.M. & Mekonnen, T.H. 2023. Recent progress in sustainable barrier paper coating for food packaging applications. *Progress in Organic Coatings*, 181. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107566> [viitattu 29.8.2024].

Alila, S., Besbes, I., Vilar, M.R., Mutjé, P. & Boufi, S. 2013. Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study. *Industrial Crops and Products*, 41, 1, s. 250–259. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.028> [viitattu 29.8.2024].

Ang, S., Ghosh, D., Haritos, V. & Batchelor, W. 2021. Recycling cellulose nanofibers from wood pulps provides drainage improvements for high strength sheets in papermaking. *Journal of Cleaner Production*, 312. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127731> [viitattu 29.8.2024].

Asim, N., Badiei, M. & Mohammad, M. 2022. Recent advances in cellulose-based hydrophobic food packaging. *Emergent Materials*, 5, 3, s. 703–718. Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00314-2> [viitattu 29.8.2024].

ASTM D3985 2024. Saatavissa: <https://www.astm.org/d3985-17.html> [viitattu 29.8.2024].

ASTM F1927 2020. Saatavissa: <https://www.astm.org/f1927-20.html> [viitattu 29.8.2024].  
Aulin, C., Gällstedt, M. & Lindström, T. 2010. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. *Cellulose*, 17, 3, s. 559–574. Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9393-y> [viitattu 29.8.2024].

Bafs s.a. Ecovio (PBAT, PLA), Certified Compostable Polymer With Bio-based Content. Saatavissa: [https://plastics-rubber.basf.com/global/en/performance\\_polymers/products/ecovio](https://plastics-rubber.basf.com/global/en/performance_polymers/products/ecovio) [viitattu 2.9.2024].

Bar Coating: Methods, Theory and Applications | Ossila s.a. Saatavissa: <https://www.ossila.com/pages/bar-coating> [viitattu 2.2.2025].

Case: Stora Enso – Developing a new wood-based barrier film that helps to reduce carbon footprint of packaging s.a. Saatavissa: <https://www.vttresearch.com/en/news-and-ideas/case-stora-enso-msc-barrier> [viitattu 30.8.2024].

Castro-Aguirre, E., Iñiguez-Franco, F., Samsudin, H., Fang, X. & Auras, R. 2016. Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, s. 333–366. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/J.ADDR.2016.03.010> [viitattu 16.10.2024].

Chakraborty, A., Sain, M. & Kortschot, M. 2005. Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. *Holzforschung*, 59, 1, s. 102–107. Saatavissa: <https://doi.org/10.1515/HF.2005.016> [viitattu 29.8.2024].

Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Chen, P., Zhang, M. & Hai, Y. 2011. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers*, 83, 4, s. 1804–1811. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.10.040> [viitattu 29.8.2024].

Cherian, R.M., Tharayil, A., Varghese, R.T., Antony, T., Kargarzadeh, H., Chirayil, C.J. & Thomas, S. 2022. A review on the emerging applications of nano-cellulose as advanced coatings. *Carbohydrate Polymers*, 282. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119123> [viitattu 29.8.2024].

Direktiivi tiettyjen muovituotteiden ympäristövaikutuksen vähentämisestä 2019/904. EU2019. Saatavissa: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/ALL/?uri=CELEX%3A32019L0904> [viitattu 2.9.2024].

Elintarvikelaki 2021/297. Finland 9.4.2021. Saatavissa: <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2021/20210297> [viitattu 2.9.2024].

Elintarvikkeiden Pakkaaminen s.a. Saatavissa: <http://www04.edu.fi/elintarvikkeidenpakkaaminen/sivut/menjalaitteet1.shtml> [viitattu 14.10.2024].

Espacenet – Patent search s.a. Saatavissa: <https://worldwide.espacenet.com/patent/> [viitattu 16.10.2024].

Euroopan Komission ehdotus COM/2022/677 s.a. Ehdotus - Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus pakkauksista ja pakkausjätteistä, asetuksen (EU) 2019/1020 ja direktiivin (EU) 2019/904 muuttamisesta sekä direktiivin 94/62/EY kumoamisesta. Saatavissa: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX%3A52022PC0677> [viitattu 10.10.2024].

Euroopan unionin neuvosto 2024. Pakkaukset: neuvosto ja parlamentti sopuun ympäristövastuullisemmista pakkauksista ja pakkausjätteen vähentämisestä EU:ssa. Saatavissa: <https://www.consilium.europa.eu/fi/press/press-releases/2024/03/04/packaging-council-and-parliament-strike-a-deal-to-make-packaging-more-sustainable-and-reduce-packaging-waste-in-the-eu/> [viitattu 10.10.2024].

European Environment Agency 2023. Nearly 40 percent of plastic demand comes from the production of plastic packaging. Saatavissa: <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/maps-and-charts/nearly-40-percent-of-plastic> [viitattu 10.10.2024].

Ferrer, A., Pal, L. & Hubbe, M. 2017. Nanocellulose in packaging: Advances in barrier layer technologies. *Industrial Crops and Products*, 95, s. 574–582. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.012> [viitattu 29.8.2024].

Fidan, H., Tozluoğlu, A., Tutuş, A., Poyraz, B., Arslan, R., Sertkaya, S., Sözbir, T. & Kılıç, U. 2021. Application of modified cellulose nanofibrils as coating suspension on recycled paper using size press. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 36, 3, s. 523–535. Saatavissa: <https://doi.org/10.1515/npprj-2021-0021> [viitattu 29.8.2024].

Futamura s.a. NatureFlex, Compostable Product Packaging. Saatavissa: <https://www.natureflex.com/> [viitattu 2.9.2024].

Gaikwad, K.K., Singh, S. & Lee, Y.S. 2018. Oxygen scavenging films in food packaging. *Environmental Chemistry Letters*, 16, 2, s. 523–538. Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0705-z> [viitattu 29.8.2024].

Goussé, C., Chanzy, H., Cerrada, M.L. & Fleury, E. 2004. Surface silylation of cellulose microfibrils: Preparation and rheological properties. *Polymer*, 45, 5, s. 1569–1575. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.12.028> [viitattu 29.8.2024].

Haatanen, N. & Jordan, K. 2024. Puukuitupohjaisten pakkausten kierrätettävyyden edistäminen. Teoksessa Soinen, H., Haatanen, N. & Pulkkinen, L. (toim.) *Metsä, ympäristö ja energia. Soveltavaa tutkimusta ja tuotekehitystä. Vuosijulkaisu 2024*. Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu. Saatavissa: <https://urn.fi/URN:ISBN:978-952-344-595-6> [viitattu 3.2.2025].

Hansen, N.M.L. & Plackett, D. 2008. Sustainable films and coatings from hemicelluloses: A review. *Biomacromolecules*, 9, 6, s. 1493–1505. Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/bm800053z> [viitattu 29.8.2024].

Harlin, A. 2022. Wrap up: making sustainable and recyclable SUPD-compliant food packaging. Saatavissa: <https://www.vttresearch.com/en/news-and-ideas/wrap-making-sustainable-and-recyclable-supd-compliant-food-packaging> [viitattu 10.10.2024].

Helanto, K., Matikainen, L., Talja, R. & Rojas, O.J. 2019. Bio-based Polymers for Sustainable Packaging and Biobarriers: A Critical Review. *BioResources*, 14(2), s. 4092–4951

Henriksson, M., Berglund, L.A., Isaksson, P., Lindström, T. & Nishino, T. 2008. Cellulose nanopaper structures of high toughness. *Biomacromolecules*, 9, 6, s. 1579–1585. Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/bm800038n> [viitattu 29.8.2024].

Herrera, M.A., Sirviö, J.A., Mathew, A.P. & Oksman, K. 2016. Environmental friendly and sustainable gas barrier on porous materials: Nanocellulose coatings prepared using spin- and dip-coating. *Materials and Design*, 93, s. 19–25. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.127> [viitattu 29.8.2024].

Hill, R., Phipps, J., Greenwood, R., Skuse, D. & Zhang, Z.J. 2024. The effect of pre-treatment and process conditions on the gas barrier properties of fibrillated cellulose films and coatings: A review. *Carbohydrate Polymers*, 337. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.122085> [viitattu 29.8.2024].

Ho, T.T.T., Abe, K., Zimmermann, T. & Yano, H. 2015. Nanofibrillation of pulp fibers by twin-screw extrusion. *Cellulose*, 22, 1, s. 421–433. Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0518-6> [viitattu 29.8.2024].

Hubbe, M.A., Ferrer, A., Tyagi, P., Yin, Y., Salas, C., Pal, L. & Rojas, O.J. 2017. Nanocellulose in packaging.

Hägglom-Ahnger, U. & Komulainen, P. 2003. Paperin ja kartongin valmistus. Opetushallitus. Helsinki.

ISO 535:2023:en. 2023. Paper and board – Determination of water absorptiveness – Cobb method.

ISO 5636-3. 2013. Paper and board – Determination of air permeance (medium range) – Part 3: Bendtsen method.

ISO 5636-5. 2013. Paper and board – Determination of air permeance (medium range) – Part 5: Gurley method.

ISO 15105-2. 2003. Plastics – Film and sheeting – Determination of gas-transmission rate – Part 2: Equal-pressure method

Isogai, A., Saito, T. & Fukuzumi, H. 2011. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 3, 1, s. 71–85. Saatavissa: <https://doi.org/10.1039/c0nr00583e> [viitattu 29.8.2024].

Jambeck, J.R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T.R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R. & Law, K.L. 2015. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 347, 6223, s. 764–768. Saatavissa: <https://doi.org/10.1126/science.1260879> [viitattu 29.8.2024].

Jujo Thermal s.a. SHIELDPLUS 58. Saatavissa: <https://www.jujothermal.com/fi/tuote/shieldplus-58/> [viitattu 22.8.2024].

Järvinen, J. 2018. Yhä useampi maa torppaa kierrätyskuidun käyttämisen elintarvikepakkausissa riskien takia – Suomalaiselle pakkauskartongille yllättävä myyntivaltti. Saatavissa: <https://yle.fi/a/3-10400523> [viitattu 10.10.2024].

Jätelaki 2011/646. Finland 17.6.2011. Saatavissa: <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2011/20110646> [viitattu 2.9.2024].

Kainulainen, M. & Söderhjelm, L. s.a. Protection and barrier properties. ForestBioFacts Publishing Oy. Saatavissa: <https://forestbiofacts.com/material-testing-and-product-properties/end-use-properties-of-packaging-papers-and-boards/protection-and-barrier-properties/> [viitattu 14.10.2024].

Kangas, H. s.a. Introduction – What are bio-based nanomaterials? ForestBioFacts Publishing Oy. Saatavissa: <https://forestbiofacts.com/bio-based-nanomaterials/introduction-what-are-bio-based-nanomaterials/> [viitattu 30.8.2024].

Kangas, H. 2014. Opas selluloosa-nanomateriaaleihin. Saatavissa: <https://cris.vtt.fi/en/publications/opas-selluloosananomateriaaleihin> [viitattu 18.10.2024].

Kangas, H., Lahtinen, P., Sneck, A., Saariaho, A.-M., Laitinen, O. & Hellén, E. 2014. Characterization of fibrillated celluloses. A short review and evaluation of characteristics with a combination of methods.

Kettunen, H. 2009. Spray Coating. Teoksessa Paltakari, J. (toim.) Pigment Coating and Surface Sizing of Paper. Helsinki: Paper Engineers' Association / Paperi ja Puu Oy, (527–528).

Kinnunen-Raudaskoski, K., Hjelt, T. & Kenttä, E. 2014. Thin coatings for paper by foam coating COATING PEER-REVIEWED.

Kjellgren, H., Gällstedt, M., Engström, G. & Järnström, L. 2006. Barrier and surface properties of chitosan-coated greaseproof paper. Carbohydrate Polymers, 65, 4, s. 453–460. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2006.02.005> [viitattu 18.10.2024].

KnowPap - Vetolujuus s.a. Saatavissa: <https://www.knowpap.com/extranet/suomi/paper-board-properties/4-strength-properties/1-tensile-strength/frame.htm> [viitattu 15.10.2024].

Komission tiedonanto C 216/2021 s.a. Tiettyjen muovituotteiden ympäristövaikutuksen vähentämisestä annetun Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivin (EU) 2019/904 mukaiset komission kertakäyttöisiä muovituotteita koskevat suuntaviivat. Euroopan unionin virallinen lehti. Saatavissa: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/?uri=OJ:C:2021:216:FULL> [viitattu 11.11.2024].

Kondo, T., Kose, R., Naito, H. & Kasai, W. 2014. Aqueous counter collision using paired water jets as a novel means of preparing bio-nanofibers. Carbohydrate Polymers, 112, s. 284–290. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.064> [viitattu 29.8.2024].

Koppolu, R., Lahti, J., Abitbol, T., Swerin, A., Kuusipalo, J. & Toivakka, M. 2019a. Continuous Processing of Nanocellulose and Polylactic Acid into Multilayer Barrier Coatings. ACS Applied Materials and Interfaces, 11, 12, s. 11920–11927. Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b00922> [viitattu 29.8.2024].

Koppolu, R., Lahti, J., Abitbol, T., Swerin, A., Kuusipalo, J. & Toivakka, M. 2019b. Continuous Processing of Nanocellulose and Polylactic Acid into Multilayer Barrier Coatings. ACS Applied Materials and Interfaces, 11, 12, s. 11920–11927. Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b00922> [viitattu 29.8.2024].

Kumar, V. 2018. Roll-to-Roll Processing of Nanocellulose into Coatings. Saatavissa: <https://www.doria.fi/handle/10024/149303> [viitattu 13.8.2024].

Kumar, V., Kenttä, E., Andersson, P. & Forsström, U. 2020. Microfibrillated cellulose based barrier coatings for abrasive paper products. Coatings, 10, 11, s. 1–11. Saatavissa: <https://doi.org/10.3390/coatings10111108> [viitattu 29.8.2024].

Kunam, P.K., Ramakanth, D., Akhila, K. & Gaikwad, K.K. 2022. Bio-based materials for barrier coatings on paper packaging. *Biomass Conversion and Biorefinery*. Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03241-2> [viitattu 29.8.2024].

Laki jätelain muuttamisesta 1096/2022. 2022. Saatavissa: <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2022/20221096> [viitattu 2.9.2024].

Las-Casas, B. & Arantes, V. 2024. From production to performance: Tailoring moisture and oxygen barrier of cellulose nanomaterials for sustainable applications – A review. *Carbohydrate Polymers*, 334. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.122012> [viitattu 29.8.2024].

Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A. & Bras, J. 2012. Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, 90, 2, s. 735–764. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026> [viitattu 29.8.2024].

Lehtinen, E. 2009. Introduction to pigment coating and surface sizing of paper and board. Teoksessa Paltakari, J. (toim.) *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*. Helsinki: Paper Engineers' Association / Paperi ja Puu Oy, (12–28).

Lehtinen, L. 2021. *Kestävä pakkaus*. Suomen Pakkausyhdistys ry. Helsinki

Leinonen, I., Kataja, K., Vares, S., Immonen, K., Rätty, T., Viitala, E.-J., Verkasalo, E., Lähtinen, K., Hagner, M., Heräjärvi, H., Viitanen, J., Yadav, P. & Harlin, A. 2022a. Perinteistä muovia korvaavat materiaalit ja ratkaisut. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 28/2022. Saatavissa: <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-380-403-6> [viitattu 10.10.2024].

Levlin, J.-E. 1999. General physical properties of paper and board. Teoksessa Levlin, J. & Söderhjelm, L. (toim.) *Pulp and Paper Testing*. Helsinki: Fapet Oy, 137–162.  
Li, P., Sirviö, J.A., Haapala, A. & Liimatainen, H. 2017. Cellulose nanofibrils from nonderivatizing urea-based deep eutectic solvent pretreatments. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9, 3, s. 2846–2855. Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13625> [viitattu 29.8.2024].

Luciano, C.G., Caicedo Chacon, W.D. & Valencia, G.A. 2022. Starch-Based Coatings for Food Preservation: A Review. *Starch/Stärke*, 74, 5–6. Saatavissa: <https://doi.org/10.1002/star.202100279> [viitattu 29.8.2024].

Marsh, K. & Bugusu, B. 2007. Food packaging - Roles, materials, and environmental issues: Scientific status summary. *Journal of Food Science*, 72, 3. Saatavissa: <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00301.x> [viitattu 29.8.2024].

Mater Bi s.a. Packaging solutions, biodegradable and compostable for food and non-food. Saatavissa: [https://materbi.com/wp-content/uploads/2024/03/scheda-packaging\\_EN.pdf](https://materbi.com/wp-content/uploads/2024/03/scheda-packaging_EN.pdf) [viitattu 22.8.2024].

MM s.a. Alaska barrier grease (code no 10707) tuoteseloste.

Mohan, S. & Panneerselvam, K. 2022. A short review on mechanical and barrier properties of polylactic acid-based films. *Materials Today: Proceedings*, 56, s. 3241–3246. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.09.375> [viitattu 16.10.2024].

Mujtaba, M., Lipponen, J., Ojanen, M., Puttonen, S. & Vaittinen, H. 2022a. Trends and challenges in the development of bio-based barrier coating materials for paper/cardboard food packaging; a review. *Science of the Total Environment*, 851. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158328> [viitattu 29.8.2024].

Nadeem, H., Athar, M., Dehghani, M., Garnier, G. & Batchelor, W. 2022. Recent advancements, trends, fundamental challenges and opportunities in spray deposited cellulose nanofibril films for packaging applications. *Science of The Total Environment*, 836, s. 155654. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.155654> [viitattu 22.8.2024].

Nilsen-Nygaard, J., Fernández, E.N., Radusin, T., Rotabakk, B.T., Sarfraz, J., Sharmin, N., Sivertsvik, M., Sone, I. & Pettersen, M.K. 2021. Current status of biobased and biodegradable food packaging materials: Impact on food quality and effect of innovative processing technologies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 20, 2, s. 1333–1380. Saatavissa: <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12715> [viitattu 29.8.2024].

OECD 2022. *Global Plastics Outlook: Policy Scenarios to 2060*. Saatavissa: <https://doi.org/10.1787/aa1edf33-en> [viitattu 13.8.2024].

Omya s.a. Biobased Barriers, Sustainable Packaging Solutions. Saatavissa: <https://www.omya.com/en/products/pulp-paper/biobased-barriers> [viitattu 13.8.2024].

Packaging waste - European Commission s.a. Saatavissa: [https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/packaging-waste\\_en](https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/packaging-waste_en) [viitattu 13.8.2024].

Pro Carton s.a. Metsä Board launches an innovative eco-barrier paperboard. Saatavissa: <https://www.procarton.com/metsa-board-launches-an-innovative-eco-barrier-paperboard/> [viitattu 13.8.2024].



Rastogi, V.K. & Samyn, P. 2015. Bio-based coatings for paper applications. *Coatings*, 5, 4, s. 887–930. Saatavissa: <https://doi.org/10.3390/coatings5040887> [viitattu 29.8.2024].

Reichert, C.L., Bugnicourt, E., Coltelli, M.B., Cinelli, P., Lazzeri, A., Canesi, I., Braca, F., Martínez, B.M., Alonso, R., Agostinis, L., Verstichel, S., Six, L., De Mets, S., Gómez, E.C., Ißbrücker, C., Geerinck, R., Nettleton, D.F., Campos, I., Sauter, E., Pieczyk, P. & Schmid, M. 2020. Bio-based packaging: Materials, modifications, industrial applications and sustainability. *Polymers*, 12, 7. Saatavissa: <https://doi.org/10.3390/polym12071558> [viitattu 29.8.2024].

Restuccia, D., Spizzirri, U.G., Parisi, O.I., Cirillo, G., Curcio, M., Iemma, F., Puoci, F., Vinci, G. & Picci, N. 2010. New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications. *Food Control*, 21, 11, s. 1425–1435. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2010.04.028> [viitattu 29.8.2024].

Rodionova, G., Lenes, M., Eriksen, Ø. & Gregersen, Ø. 2011. Surface chemical modification of microfibrillated cellulose: Improvement of barrier properties for packaging applications. *Cellulose*, 18, 1, s. 127–134. Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9474-y> [viitattu 29.8.2024].

Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.L., Vignon, M. & Isogai, A. 2006. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 7, 6, s. 1687–1691. Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/bm060154s> [viitattu 29.8.2024].

Sangroniz, A., Zhu, J.B., Tang, X., Etxeberria, A., Chen, E.Y.X. & Sardon, H. 2019. Packaging materials with desired mechanical and barrier properties and full chemical recyclability. *Nature Communications*, 10, 1. Saatavissa: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11525-x> [viitattu 29.8.2024].

Schmidt, J., Grau, L., Auer, M., Maletz, R. & Woidasky, J. 2022. Multilayer Packaging in a Circular Economy. *Polymers*, 14, 9. Saatavissa: <https://doi.org/10.3390/polym14091825> [viitattu 29.8.2024].

Shanmugam, K., Doosthosseini, H., Varanasi, S., Garnier, G. & Batchelor, W. 2018. Flexible spray coating process for smooth nanocellulose film production. *Cellulose*, 25, 3, s. 1725–1741. Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1677-7> [viitattu 29.8.2024].

Shanmugam, K., Doosthosseini, H., Varanasi, S., Garnier, G. & Batchelor, W. 2019. Nanocellulose films as air and water vapour barriers: A recyclable and biodegradable alternative to polyolefin packaging. *Sustainable Materials and Technologies*, 22. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00115> [viitattu 29.8.2024].

Siró, I. & Plackett, D. 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. *Cellulose*, 17, 3, s. 459–494. Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y> [viitattu 29.8.2024].

Smook, G.A. & Kocurek, M. 2016. Handbook for pulp & paper technologists. Tappi Press. Peachtree Corners, GA.

Spence, K.L., Venditti, R.A., Rojas, O.J., Habibi, Y. & Pawlak, J.J. 2011. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. *Cellulose*, 18, 4, s. 1097–1111. Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/S10570-011-9533-Z> [viitattu 11.11.2024].

Statista 2024a. Global plastic packaging industry - statistics & facts. Saatavissa: <https://www.statista.com/topics/10136/plastic-packaging-industry-worldwide/#topicOverview> [viitattu 9.10.2024].

Statista 2024b. Global plastic production. Saatavissa: <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/> [viitattu 10.10.2024].

Statistics Eurostat s.a. Recycling rates for packaging waste. Saatavissa: <https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/ten00063/default/table?lang=en> [viitattu 13.8.2024].

Stora Enso Bio s.a. Choosing barriers - Barrier boards | Stora Enso. Saatavissa: <https://www.storaenso.com/en/products/paperboard-materials/barrier-boards/choosing-barriers> [viitattu 30.8.2024].

Sumi Oy s.a. SUP- eli kertakäyttömuovidirektiivi tuo vaatimuksia muovipakkauksille ja - tuotteille. Saatavissa: <https://sumi.fi/tuottajavastuu/jatelaki-ja-tuottajavastuu/sup-lainsaadanto/> [viitattu 10.10.2024].

Surendran, G. & Sherje, A.P. 2022. Cellulose nanofibers and composites: An insight into basics and biomedical applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 75. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2022.103601> [viitattu 29.8.2024].

Taipale, T., Österberg, M., Nykänen, A., Ruokolainen, J. & Laine, J. 2010. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose*, 17, 5, s. 1005–1020. Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9431-9> [viitattu 29.8.2024].

Tietz, M. 2009. Curtain coating. Teoksessa Paltakari, J. (toim.) Pigment Coating and Surface Sizing of Paper. Helsinki: Paper Engineers' Association / Paperi ja Puu Oy, (529–536).

Tripathi, P., Joyce, M. & Fleming, P. 2006. New curtain coating technology offers benefits for barrier-coated grades. SOLUTIONS! for People, Processes and Paper, s. 18–22. Saatavissa: <https://imisrise.tappi.org/TAPPI/Products/06/JUL/06JULSO18.aspx> [viitattu 20.2.2025].

Tyagi, P., Salem, K.S., Hubbe, M.A. & Pal, L. 2021. Advances in barrier coatings and film technologies for achieving sustainable packaging of food products – A review. Trends in Food Science and Technology, 115, s. 461–485. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.06.036> [viitattu 29.8.2024].

UPM Confidio s.a. UPM Specialty Papers product information. Saatavissa: <https://www.upmspecialtypapers.com/products/paper-catalogue/categories/packaging-papers/upm-confidio/#undefined> [viitattu 2.9.2024].

UPM Confidio Pro s.a. UPM Specialty Papers product information. Saatavissa: <https://www.upmspecialtypapers.com/products/paper-catalogue/categories/packaging-papers/upm-confidio-pro/> [viitattu 2.9.2024].

Valtioneuvoston asetus pakkauksista ja pakkausjätteistä 518/2014. Finland2014. Saatavissa: <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2014/20140518> [viitattu 2.9.2024].

Vartiainen, J., Laine, C., Willberg-Keyriläinen, P., Pitkänen, M. & Ohra-aho, T. 2017. Biobased mineral-oil barrier-coated food-packaging films. Journal of Applied Polymer Science, 134, 9. Saatavissa: <https://doi.org/10.1002/app.44586> [viitattu 29.8.2024].

Walki s.a.a. Consumer packaging. Saatavissa: <https://www.walki.com/solutions/consumerpackaging/dryproducts.html> [viitattu 22.8.2024].

Walki s.a.b. The future of packaging is bio-based and biodegradable. Saatavissa: <https://www.walki.com/casestories/thefutureofpackagingisbio-basedandbiodegradable.html> [viitattu 22.8.2024].

Wang, H., Qian, J. & Ding, F. 2018a. Emerging Chitosan-Based Films for Food Packaging Applications. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 66, 2, s. 395–413. Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b04528> [viitattu 29.8.2024].

Wang, J., Gardner, D.J., Stark, N.M., Bousfield, D.W., Tajvidi, M. & Cai, Z. 2018b. Moisture and Oxygen Barrier Properties of Cellulose Nanomaterial-Based Films. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6, 1, s. 49–70. Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03523> [viitattu 29.8.2024].

Wu, Y., Liang, Y., Mei, C., Cai, L., Nadda, A., Le, Q. Van, Peng, Y., Lam, S.S., Sonne, C. & Xia, C. 2022. Advanced nanocellulose-based gas barrier materials: Present status and prospects. *Chemosphere*, 286. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131891> [viitattu 29.8.2024].

Xie, S., Zhang, X., Walcott, M.P. & Lin, H. 2018. Applications of cellulose nanocrystals: A review. *Engineered Science*, 2, s. 4–16. Saatavissa: <https://doi.org/10.30919/es.1803302> [viitattu 29.8.2024].

Ympäristöministeriö 2024. Työryhmä valmistelemaan uutta kiertotalouslakia. Saatavissa: <https://valtioneuvosto.fi/-/1410903/tyoryhma-valmistelemaan-uutta-kiertotalouslakia>. [viitattu 2.9.2024].

Zhang, L., Tsuzuki, T. & Wang, X. 2015. Preparation of cellulose nanofiber from softwood pulp by ball milling. *Cellulose*, 22, 3, s. 1729–1741. Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0582-6> [viitattu 29.8.2024].

Zhang, Y., Zhang, C. & Wang, Y. 2021. Recent progress in cellulose-based electrospun nanofibers as multifunctional materials. *Nanoscale Advances*, 3, 21, s. 6040–6047. Saatavissa: <https://doi.org/10.1039/D1NA00508A> [viitattu 6.11.2024].