

Ella Tirronen

# Bio- ja kuitupohjaiset barrierit: materiaalit ja toimintamekanismit



GloBio – Globaaleja biotalouden ratkaisuja paikallisista  
innovaatioverkostoista

1.1.2026-30.6.2027

Hanke on Euroopan unionin osarahoittama Etelä-Savon  
maakuntaliiton kautta



**Euroopan unionin  
osarahoittama**



Kaakkois-Suomen  
ammattikorkeakoulu

## LUKIJALLE

GloBio – Globaaleja biotalouden ratkaisuja paikallisista innovaatioista -hanke kehittää globaaleihin kestävyysasteisiin vastaavia biotalouden ratkaisuja, joista yhtenä toimenpiteenä on tutkia kuitupohjaisten pakkausmateriaalien barrier-ratkaisuja. Hanke saa rahoitusta Etelä-Savon maakuntaliitolta. Hanketta koordinoi Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu ajalla 1.1.2026 – 30.6.2027. Hankkeen kokonaisbudjetti on 278,935 euroa, josta Euroopan unionin rahoitusosuus on 195,254 euroa.

Tämän kirjallisuusselvityksen tavoitteena on koota ja jäsentää ajantasainen tutkimustieto bio- ja kuitupohjaisista barrier-materiaaleista sekä niiden toiminnallisista vaikutusmekanismeista. Työssä keskitytään neljään tyypilliseen barrier-ominaisuuteen erityisesti elintarvikepakkauksissa, joita ovat happi-, rasva-, vesi- ja vesihöyrybarrierit.

Savonlinnassa 30.4.2026

Kirjoittaja



# SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO .....	1
2	MITEN BARRIERIT TOIMIVAT.....	2
2.1	Kulkeutuminen kuitu- ja fibrilliverkossa .....	3
2.2	Fibrillaatioaste.....	6
2.3	Kosteus: plastisoituminen ja turpoaminen .....	8
2.4	Formulointi ja dispersion hallinta.....	8
2.5	Kalvon tasalaatuisuus: pinholet ja halkeilu .....	10
3	MIKROFIBRILLOIDUN SELLULOOSAN HYÖDYNTÄMINEN BARRIEREISSA .....	13
4	HAPPIBARRIER .....	14
4.1	Mikrofibrilloitu selluloosa .....	15
4.2	Kitosaani.....	15
5	RASVABARRIER.....	16
5.1	Hemiselluloosa .....	17
5.2	Ligniini .....	17
6	VESI- JA VESIHÖYRYBARRIER .....	18
6.1	Biopohjaiset polymeerit.....	18
6.2	Lipidit ja vahat.....	19
6.3	Mineraalit .....	20
6.4	Märkääpää kemia .....	20
6.5	Pintasilylaatio.....	22
7	YHTEENVETO .....	22
	LÄHTEET.....	25



# 1 JOHDANTO

Pakkausmateriaalien kehityksessä barrier-ominaisuuksilla on keskeinen merkitys erityisesti elintarvikesovelluksissa, joissa vaaditaan suojaa happea, kosteutta ja rasvoja vastaan koko tuotteen elinkaaren ajan. Samanaikaisesti lainsäädäntö, markkinavaatimukset ja kestävyystavoitteet ohjaavat voimakkaasti siirtymää fossiilipohjaisista muoveista kohti uusiutuvia ja kiertotalouteen soveltuvia ratkaisuja. Kuitupohjaiset materiaalit tarjoavat lupaavan lähtökohdan tähän kehitykseen, mutta niiden luontainen huokoisuus ja kosteusherkkyyys asettavat merkittäviä rajoitteita ilman tehokkaita barrierratkaisuja.

Viime vuosina huomio on kohdistunut erityisesti kuitu- ja biopohjaisiin pinnoite- ja komposiittirakenteisiin, joissa barrier-ominaisuudet syntyvät materiaalin mikrorakenteen, pintakemian ja kerrosrakenteen yhteisvaikutuksesta. Mikrofibriillioitu selluloosa (MFC), hemiselluloosat, ligniinipohjaiset materiaalit, biopolymeerit sekä levymäiset mineraalit ovat esimerkkejä materiaaleista, joilla voidaan tiivistää kuiturakennetta ja hidastaa aineiden kulkeutumista. Käytännön sovelluksissa barrierin toimivuus ei kuitenkaan riipu vain yksittäisestä materiaalista, vaan myös formuloinnista, pinnoitusmenetelmästä, alustan ominaisuuksista ja kosteuden hallinnasta.

Teollisen tutkimuksen näkökulmasta keskeinen haaste on kuilun kaventaminen laboratorio-olosuhteissa saavutettujen barrier-tulosten ja todellisten prosessi- ja käyttöolosuhteiden välillä. Pinnoitteiden tasalaatuisuus, pinhole- ja halkeiluriskit sekä pinnoitus- ja kuivausprosessien reunaehdot määrittävät pitkälti, voidaanko kuitupohjaisista rakenteista kehittää skaalautuvia ja suorituskykyisiä barrierratkaisuja. Näiden tekijöiden systemaattinen tarkastelu on olennainen osa materiaalikehitystä ja luo perustan ratkaisuille, jotka ovat sekä teknisesti toimivia että teollisesti toteuttamiskelpoisia.



## 2 MITEN BARRIERIT TOIMIVAT

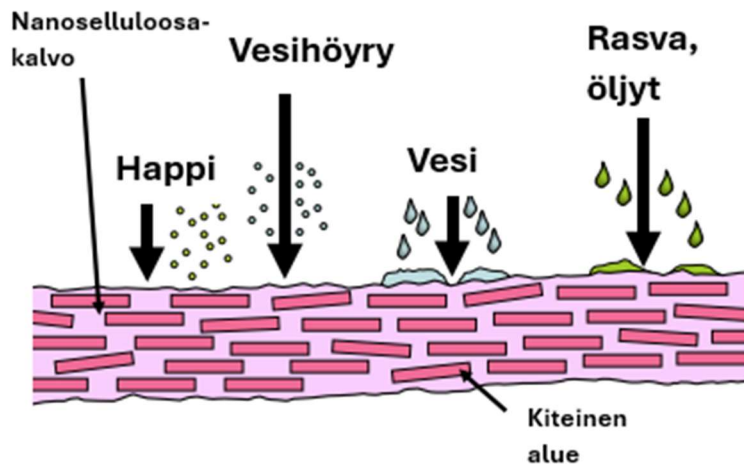
Pakkausmateriaaleissa tarkastellaan tyypillisesti neljää keskeistä suojausominaisuutta: happi-, rasva-, vesi- ja vesihöyrybarrieria (kuva 1) (Hubbe et al., 2017). Näistä **happibarrieri** on erityisen tärkeä elintarvikkeiden säilyvyyden kannalta, sillä hapen läpäisy kiihdyttää hapettumisreaktioita ja heikentää tuotteen laatua (Lavoine et al., 2012). Kuitu- ja biopohjaisilla materiaaleilla happibarrieri voidaan saavuttaa suhteellisen tehokkaasti tiivistämällä rakennetta ja pidentämällä diffuusioreittejä huokoisessa kuitu- ja fibrilliverkossa (Hubbe et al., 2017; Lavoine et al., 2012).

**Rasvabarrierin** tehtävänä on estää öljyjen ja rasvojen imeytyminen kuiturakenteeseen. Tämä on kuitupohjaisille materiaaleille luontaisesti haastavaa niiden huokoisuuden ja hydrofiilisen pintakemian vuoksi, mutta rakenteellisella densifoinnilla ja sopivilla pintaratkaisuilla rasvankesto voidaan parantaa merkittävästi (Meinander, 2000; Hubbe & Pruszynski, 2020). **Vesi- ja vesihöyrybarrieri** on pakkauksille vaativin suojausominaisuus, sillä selluloosapohjaiset materiaalit sitovat vettä, turpoavat ja plastisoituvat kosteissa olosuhteissa, mikä avaa diffuusioreittejä ja heikentää barrierisuorituskykyä (Spence et al., 2011; Hubbe et al., 2017). Puhtaasti kuitupohjaisilla rakenteilla ei tyypillisesti saavuteta riittävää vesi- ja vesihöyrynkesto ilman hydrofobisia pintakerroksia, kemiallista muokkausta tai monikerrosratkaisuja (Hubbe et al., 2017).

Tässä luvussa kuvataan kuitu- ja biopohjaisten barrier-rakenteiden suorituskykyä ohjaavat yhteiset mekanismit. Vaikka käytetyt materiaalit ja tavoiteltava suojausominaisuus vaihtelevat, läpäisyyn ja pinnoitteen toimivuuteen vaikuttavat toistuvasti samat perustekijät. Näitä ovat (1) kulkeutumisreitit huokoisessa kuitu- ja fibrilliverkossa, (2) dispersioreologia ja komponenttien sekoittumisen hallinta, (3) kosteuden aiheuttama turpoaminen ja plastisoituminen sekä (4) kalvovirheet,



kuten pinholet ja halkeamat. Näiden mekanismien ymmärtäminen on keskeistä, jotta eri barrieriominaisuuksien välisiä kompromisseja voidaan hallita ja kuitupohjaisista materiaaleista kehittää toimivia ja prosessoitavia pakkausratkaisuja.



Kuva 1. Neljä pakkauskalvojen tyypillisintä suojausominaisuutta. (Muokattu Hubbe et al. 2017)

## 2.1 Kulkeutuminen kuitu- ja fibrilliverkossa

Kuitu- ja fibrillipohjaisissa materiaaleissa barrier ominaisuudet syntyvät yhteisesti siitä, miten kulkeutumisreitit muodostuvat huokoisessa verkossa ja millä tavoin reittejä voidaan katkaista, pidentää tai tehdä energisesti epäedullisiksi läpäisevälle aineelle. Rasvojen ja öljyjen läpäisyn estäminen perustuu ensisijaisesti kahteen mekanismiin: (1) kosteutta ja polaarisia voimia hyödyntävään pintakemiaan sekä (2) rakenteelliseen tiiveyteen ja diffuusiota hidastavaan mikrorakenteeseen. Kuiturakenteen luonnollinen hydrofiilisyyys ja huokoisuus tekevät selluloosapohjaisista materiaaleista lähtökohtaisesti heikkoja rasvabarriereja, sillä rasvat imeytyvät helposti paperin kapillaareihin ja voivat läpäistä arkin myös kaasufaasissa tapahtuvan diffuusion kautta. Rasvabarrierin muodostaminen

edellyttää siis joko rakenteen sulkemista tai kuitupinnan energiatasojen muuttamista (Hubbe & Pruszynski, 2020).

Hapen ja muiden kaasujen kulkeutuminen kuitumateriaaleissa noudattaa vastaavasti diffuusioperiaatetta, mutta käytännössä ratkaisevaa on erityisesti huokoisen kuituverkon tarjoamien reittien määrä ja jatkuvuus. Huokosverkko ja mikrorakenteen epätäydellisyydet mahdollistavat kaasun läpäisyn, minkä vuoksi huokoisuuden on raportoitu lisäävän merkittävästi hapen permeaatiota kuitupohjaisissa materiaaleissa (Hubbe et al., 2017; Lavoine et al., 2012). Tiivis, yhtenäinen fibrillikerros pienentää huokoskokoa ja kasvattaa diffuusioreitin mutkikkautta (tortuosity), jolloin hapen kulkeutuminen hidastuu. Samalla on huomattava, että happibarrieri on voimakkaasti riippuvainen kosteudesta: kohonnut suhteellinen kosteus voi plastisoida ja turvottaa selluloosapohjaista verkostoa, avata diffuusioreittejä ja heikentää siten hapenestoa (Lavoine et al., 2012).

Vesi- ja vesihöyrybarrierissa kulkeutumista ohjaavat sekä huokosverkko että materiaalin kyky sitoa vettä. Selluloosapohjaisissa rakenteissa vesihöyryn läpäisy kasvaa usein selvästi, kun ilmankosteus nousee, koska verkosto turpoaa ja vesimolekyylit liikkuvat helpommin plastisoituneessa rakenteessa. Kirjallisuudessa on raportoitu, että kuitumateriaalien kosteusherkkyyks voi kasvattaa WVTR-arvoja moninkertaisiksi jo kohtalaisessa ilmankosteudessa ja että huokosverkon rakennetta muokkaamalla, huokoskokoa pienentämällä tai kiteisyyttä lisäämällä voidaan vähentää vesihöyryn läpäisyä (Spence et al., 2011). Käytännössä tämä tarkoittaa, että sama densifointi ja ”reittien pidentäminen”, jotka auttavat happibarrierissa, parantavat usein myös vesihöyrybarrieria, vaikka varsinainen vesibarrierin saavuttaminen vaatii tyypillisesti lisäksi hydrofobisempia ratkaisuja tai monikerrosrakenteita.



Perinteinen, nykyisin ympäristökriittinen tapa parantaa rasvankestoja on ollut fluorattujen yhdisteiden käyttö. Nämä perfluoratut molekyylit laskevat paperin pinnan vapaata pintaenergiaa niin paljon, että rasvat eivät imeydy pinnalle eivätkä siten pääse huokosiin (Hubbe & Pruszyński 2020). Mekanismi perustuu korkeaan kontaktikulmaan. Jos nesteen kontaktikulma on yli  $90^\circ$ , se ei kykene tunkeutumaan huokosiin. Tämä ilmiö noudattaa Lucas–Washburn-yhtälön mukaisia periaatteita, joiden mukaan huokosiin imeytyminen pysähtyy, kun nesteen ja kiinteän pinnan väliset vuorovaikutukset ovat riittävän heikot (Hubbe & Pruszyński 2020). Fluorikemikaalien ympäristö- ja terveysriskit ovat kuitenkin johtaneet vaihtoehtoisten mekanismien kehittämiseen. Niistä keskeisiä ovat hydrofiilisiin polymeereihin perustuvat kalvot, jotka muodostavat tiiviin, diffuusiota hidastavan kerroksen. Esimerkiksi tärkkelys, karboksimeetyyliselluloosa (CMC) ja algiinatit voivat muodostaa kuivuttuaan yhtenäisiä kalvoja täyttämällä huokokset tai tekemällä kuidun pinnasta kemiallisesti rasvaa hylkivän (Meinander 2000). Tällaiset kalvot eivät sinänsä tee materiaalia hydrofobiseksi, mutta ne estävät rasvojen kulkeutumisen diffuusion kautta, mikä on rasvabarrierin kannalta keskeistä. Toinen keskeinen toimintamekanismi perustuu kuiturakenteen densifointiin, jolla suljetaan huokosia ja pidennetään diffuusioreittejä. Tämä voidaan saavuttaa useilla tavoilla, jotka on esitetty taulukossa 1.



Taulukko 1. Kuiturakenteen densifointiin perustuvat rasvabarrieria parantavat ratkaisut.

Ratkaisu	Mekanismi	Vaikutus barrieriin	Lähde
<b>Glassine-rakenne (intensiivisen jauhatuksen tuote)</b>	Kuitujen voimakas fibrillaatio ja litistyminen → erittäin tiivis, lähes huokoseton rakenne	Diffuusioreitti pitenee ja rasvan kulkeutuminen hidastuu	Kjellgren (2005)
<b>Parchmentointi (rikkihappokäsittely)</b>	Selluloosakuidut turpoavat ja muodostavat homogeenisen, tiiviin kalvon	Huokoisuus poistuu lähes kokonaan → rasvan läpäisy estyy	Meinander (2000)
<b>Nanoselluloosakalvot (MFC/NFC)</b>	Amorfisten ja kiteisten alueiden vuorottelu; kiteiset alueet muodostavat fyysisen esteen	Tiivis kalvo pidentää diffuusioreitin ja hidastaa rasvamolekyylien kulkua	Aulin et al. (2010)
<b>Platy-mineraalit (esim. montmorillonitiitti)</b>	Levymäiset partikkelit muodostavat lamellaarisen reitin	Rasvan ja öljyn kulkeutuminen hidastuu tortuosity-vaikutuksen ansiosta	Hubbe & Pruszyński (2020)

## 2.2 Fibrillaatioaste

Barrierin suorituskyky määräytyy ensisijaisesti sen mukaan, kuinka tiiviisti fibrilliverkosto pakkautuu toisiinsa ja kuinka vähäiseksi rakenteen huokoisuus jää (Hill et al., 2024). Fibrillaatioasteella (DoF) on tässä keskeinen rooli: korkeampi fibrillaatioaste johtaa tyypillisesti tiiviimpiin ja vähemmän huokosiin kalvoihin, mikä

voi näkyä alentuneina OTR-arvoina dispersiona levitetyissä pinnoitteissa ja kalvoissa. (Juntunen, 2021).

MFC:n hapeneston suorituskykyä selittävät erityisesti fibrillimorfologia ja kokojakauma: pienempi fibrillihalkaisija ja kapeampi polydispersiteetti lisäävät verkoston tiiveyttä ja vähentävät kaasulle tarjolla olevia diffuusioreittejä. Samalla tuotantoprosessin tehostaminen voi aiheuttaa sivuvaikutuksia selluloosan rakenteeseen; esimerkiksi kiteisyys ja polymerisaatioaste (DP) voivat alentua, fibrillit lyhentyä tai pintavaraus ja “bulkkiset” funktionaaliset ryhmät lisääntyä, mikä voi heikentää kalvon tiivistymistä ja siten happibarrieria. Näin ollen optimaalinen happibarrieri syntyy tilanteessa, jossa fibrillaatioaste on riittävä verkoston sulkemiseksi, mutta samalla selluloosan mikrorakenne ja fibrillien väliset sidokset säilyvät sellaisina, että kalvo tiivistyy tehokkaasti eikä rakenteeseen synny kaasun kulkua edistäviä mikrohuokosia. (Hill et al., 2024).

Puulaji vaikuttaa ligniinipitoisen mikrofibrilloidun selluloosan (LMFC) rakenteeseen ja filmien mekaaniseen käyttäytymiseen, mikä on tärkeä taustatekijä barrier-materiaalien kehityksessä. Li et al. (2024) vertasivat valkaisemattomista havu- ja lehtipuu-kraftselluista valmistettuja LMFC-materiaaleja ja raportoivat, että havupuu-peräiset LMFC-filmit osoittivat tasaisemman muodonmuutoskentän ja vähemmän jännityksen keskittymiä kuin lehtipuu-peräiset filmit. Tämän tulkittiin liittyvän siihen, että havupuu-raaka-aineesta johdetut pidemmät fibrilliset rakenteet muodostivat enemmän fysikaalisia “liitoskohtia”, mikä paransi kuormanjakoa ja nosti myös filmien mekaanista lujuutta. Näin ollen puulajin aiheuttamat erot fibrillirakenteessa, filmien homogeenisuudessa ja mekaanisessa kuormankantokyvyssä ovat ominaisuuksia, jotka voivat olla relevantteja myös barrier-suorituskyvyn kannalta.



### 2.3 Kosteus: plastisoituminen ja turpoaminen

Kosteuden vaikutus voidaan kuvata kahden toisiinsa kytkeytyvän ilmiön avulla: plastisoitumisen ja turpoamisen kautta. CNF-pohjaisissa (cellulose nanofibrils) pinnoitteissa korkeaan kosteuteen liittyvä barrier-ominaisuuksien heikkeneminen on liitetty veden aiheuttamaan plastisoitumisvaikutukseen permeaation aikana. (Zhang & Youngblood, 2025).

Turpoamisessa (swelling) materiaali imee vettä, joka aiheuttaa nanofibrilliverkon pullistumista ja paksunemista. Turpoamisen merkitys korostuu erityisesti silloin, kun tavoitteena on säilyttää nanoselluloosapohjaisen rakenteen happibarrieri korkeassa suhteellisessa kosteudessa. Tayeb et al. (2020) raportoivat, että CNF-filmit menettävät happibarrier-ominaisuuttaan kosteissa olosuhteissa ja että turpoamisen rajoittaminen korkeassa ilmankosteudessa (90 % RH) lateksipohjaisella pintakerroksella auttoi ylläpitämään saavutettua happibarrieria ainakin tietyn altistusajan.

Kosteuden vaikutus korostuu erityisesti vesihöyrybarrierissa, koska WVTR (water vapor transmission rate) riippuu sekä rakenteellisista tekijöistä että materiaalin hydrofiilisyydestä. Vesihöyryn läpäisyyn vaikuttavat muun muassa kalvon tiheys ja paksuus sekä huokosrakenne, huokoskoko ja kiteisyys, ja huokoskoon pienentämisen tai kiteisyyden lisäämisen voidaan odottaa vähentävän WVTR:ää (Spence et al., 2011). Näistä riippuvuuksista seuraa, että kosteudenkestävyyden parantaminen vaatii usein rakenteen tiivistämisen lisäksi pintakerroksia tai monikerrosrakenteita (Hubbe et al., 2017).

### 2.4 Formulointi ja dispersion hallinta

Barrier-päällysteiden suorituskyky riippuu ratkaisevasti siitä, miten hyvin päällysteseoksen komponentit on dispergoitu ja sekoitettu ennen pinnoitusta. Kirjallisuus osoittaa, että onnistunut barrieri edellyttää erillisdispersointia,



homogenointia korkeilla leikkausnopeuksilla, agglomeraattien hajottamista ja komponenttien yhdistämistä hallitussa järjestyksessä.

Nanoselluloosaa ei yleensä kannata lisätä paperimassaan (wet-end), koska pieni määrä MFC/NFC-materiaalia ei täytä kuituverkon makrohuokosia riittävästi. Tämä johtaa liian huokoiseen rakenteeseen, joka ei kykene muodostamaan rasvaa läpäisemätöntä estekerrosta eikä näin ollen tuota varsinaista rasvanestovaikutusta. Lisäksi massalisäys heikentää viiraosan vedenpoistoa ja vaikeuttaa prosessinhoitoa ilman, että saavutetaan haluttuja barrier ominaisuuksia. Sen sijaan nanoselluloosan pintasovellukset ovat selvästi suositeltavampi ratkaisu. Liimauspuristin, sauvatelapinnoitus, ruiskupinnoitus ja muut pintalevitysmenetelmät mahdollistavat nanoselluloosalla muodostuvan tiiviin, yhtenäisen ja lähes huokoisuudettoman kalvon, joka on edellytys tehokkaalle rasvabarrierille. Pintasovellus hyödyntää lisäksi paperirungon kapillaarisuutta veden poistamisessa, mikä nopeuttaa kuivumista ja auttaa kalvoa kiinnittymään tasaisesti. On kuitenkin huomioitava, että MFC/NFC-suspensioiden viskositeetti edellyttää hyvin laimeita liuoksia, mikä asettaa rajoituksia päällystysnopeuksille ja kuivatuskapasiteetille. (Hubbe & Pruszynski, 2020).

Tyagi et al. (2018) käyttivät tätä strategiaa valmistamalla nanoselluloosapohjaisia CNC-päällysteitä sekä monikerrosrakenteisia CNF/CNC-päällysteitä. CNC-päällysteet valmistettiin siten, että montmorilloniitti (MMT) sekoitettiin ensin veteen 10 minuutin ajan 1000 rpm:n nopeudella Caframo-sekoittimella. Muut aineosat eli dispergointiaine, CNC ja soijaproteiini lisättiin peräkkäin. CNC- ja CNF-pinnoitteita varten vastaavat nanoselluloosat laimennettiin vaadittuun kuiva-ainepitoisuuteen. CNF/CNC-kaksoispäällystetty paperi johti ilmanläpäisevyyden pienenemiseen noin 300-kertaisesti, OTR-arvon (hapenläpäisyn) pienenemiseen noin 260-kertaisesti ja WVTR-arvon pienenemiseen 30 %. Myös rasvankeston paranemista havaittiin, sillä Kit-arvo nousi 0:sta arvoon 11 verrattuna päällystämättömään



paperiin. Vedenkestävyys oli parempi pelkällä CNC-päällysteellä kuin CNF/CNC-yhdistelmällä.

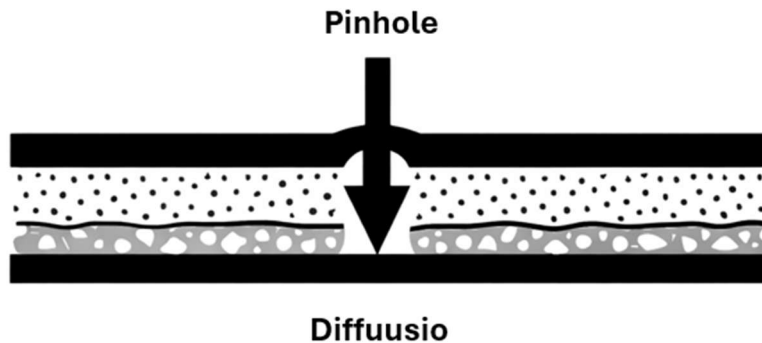
Koppolun ja Toivakan (2022) tutkimus tarkasteli nanoselluloosapohjaisten suspensioiden prosessoitavuutta ja niiden vaikutusta rullalta rullalle -pinnoitettujen barrier-rakenteiden suorituskykyyn. CMC:n lisääminen alensi suspensioiden myötöjännitystä, paransi vedenpidätystä ja hidasti rakenteen palautumista suurten leikkausvoimien jälkeen, mikä mahdollisti tasalaatuisemmat ja tiiviimmät kalvot. Useimmat yksikerroksiset nanoselluloosakerrokset estivät n-heptaanihöyryn läpäisyn kokonaan, ja monikerrosrakenteissa rasvankesto parani edelleen siten, ettei öljyn tunkeutumista havaittu 500 tunnin aikana. Näissä rakenteissa nanoselluloosa muodosti ensimmäisen rasvabarrierin kannalta keskeisen kerroksen, jonka päälle lisättiin termoplastinen tai vesidispersiopohjainen kosteussulku. Stabiili dispersio ja yhtenäinen kalvorakenne olivat ratkaisevia hyvälle barrier-suorituskyvylle, kun taas liiallinen flokkulaatio, esimerkiksi NaPA:n käytön yhteydessä, johti halkeamiin ja selvästi heikentyneisiin rasva- ja mineraaliöljybarrier-ominaisuuksiin. Vastaavasti Maier et al. (2025) korostivat rakopinnoituksessa viskositeetin ratkaisevaa merkitystä, sillä juuri viskositeetti, ei myötöjännitys, määrittää prosessin stabiilisuuden, defektirajat ja pinnoitusnopeudet.

## 2.5 Kalvon tasalaatuisuus: pinholet ja halkeilu

Barrier-päällysteiden suorituskyky voi heiketä, vaikka pinnoitemateriaali olisi periaatteessa hyvin tiivis. Syynä ovat usein päällysteen rakenteessa olevat viat, kuten pinholet eli neulanreiät ja halkeamat, jotka muodostavat ”oikopolkuja” läpäiseville aineille. Siksi käytännön barrierissa ratkaisevaa on päällysteen tasaisuus ja virheettömyys yhtä paljon kuin itse materiaalivalinta. Vesi- ja vesipohjaisissa barrier-päällysteissä keskeinen haaste on pinhole-defektien ja muiden pintavirheiden synty päällystyksen ja kuivauksen aikana, koska



yksittäisetkin läporeiät voivat avata nopeita läpäisyreittejä öljyille, rasvoille, vedelle tai kaasuille. Tämä korostuu erityisesti ohutpinnoitteissa ja huokoisilla kuitualustoilla, joissa barrierikerros toimii käytännössä “tiivistyskannen” tavoin ja sen paikalliset aukot määräävät läpäisyn aloituskohdat. (Burton et al., 2022).



Kuva 2. Pinhole-defektin syntymisperiaate. (Kuva tehty Copilotilla)

Pinhole-defektien syntyä selitetään kirjallisuudessa tyypillisesti kaasukuplien tai höyryn purkautumisella muodostuvaan kalvoon siinä vaiheessa, kun pintakerros on jo ehtinyt viskoosistua ja menettänyt kyvyn tasoittua takaisin sulkemaan syntynyttä reikää (kuva 2). Bakker et al. (2022) kuvasivat vesipohjaisella emulsiopolymeerillä pinnoitetun kartongin tapauksessa, että nopea veden haihtuminen kasvattaa pinnan viskositeettia ja voi estää sisäosista poistuvan veden/höyryn ulospääsyn, jolloin syntyy “popping”-tyyppisiä defektejä, jotka näkyvät selvinä pintavirheinä ja heikentävät erityisesti öljy- ja vesibarrieria. Vastaavasti paperi- ja kartonkipinnoitteiden kehitystyössä on korostettu, että vaikka pinnoitemateriaali olisi sinänsä hyvä barrier, pinhole- ja muut defektit voivat romahduttaa suorituskyvyn, ja siksi defektien määrä ja koko pitäisi pystyä mittaamaan systemaattisesti eikä vain “kiertää näkyviä virheitä” testauksessa. Burton et al. (2022) esittivät tätä varten kvantitatiivisen menetelmän, jossa värjätty öljy ja kuvantaminen tuottavat defektien lukumäärän ja kokojakauman ja korostivat, että pinhole-vapaan kerroksen säilyminen pinnoituksen ja kuivauksen jälkeen on edellytys luotettavalle barrier-toiminnalle.

Defektien muodostumista selittää lisäksi alustan topografia ja pinnasta esiin nousevat kohdat, kuten kuituflokkit, pintakuidut ja kraatterit, joiden ympärille pinnoite voi jäädä ohuemmaksi tai muodostaa onteloita. PVOH-barrierin pilot-pinnoituksessa Christophliemk et al. (2023) havaitsivat, että vaikka ohuiden monikerrospäällysteiden konseptilla päästiin pinhole-määrän pienenemiseen ja erittäin hyvään rasvankestoon, pinnoitevirheitä (kuten kraattereita ja halkeamia) saattoi silti esiintyä erityisesti ulokkeiden ja epätasaisuuksien läheisyydessä, ja että substraatin vedenotto sekä ”meteroivan” elementin aiheuttama kompressio vaikuttavat pinnoitteen peittävyYTEEN ja virheiden syntyyn. Samansuuntaisesti Bakker et al. (2022) osoittivat, että öljybarrieri parani selvästi, kun defektien lukumäärää saatiin vähennettyä joko lisäämällä toisen pinnoituskerroksen tai parantamalla levittymistä (esimerkiksi isopropanolin lisäämisellä dispersiolle), koska parempi kastuvuus ja kalvonmuodostus pienensivät pintavirheiden määrää. Nämä havainnot tukevat käytännön johtopäätöstä, että ”yksi paksu kerros” ei välttämättä ole paras tapa minimoida defektejä, vaan useampi ohut kerros voi toimia tehokkaammin, jos se parantaa peittävyyttä ja ”paikkaa” ensimmäisen kerroksen virheitä.

Halkeilu ja kalvon vaurioituminen liittyvät barrier-kerroksissa usein kuivumisen aikana kehittyviin sisäisiin jännityksiin ja materiaalin haurauteen, mikä korostuu tiiviissä nanoselluloosapohjaisissa kalvoissa. Klockars et al. (2023) tarkastelivat selluloosan nanokiteistä (CNC) muodostuvien pinnoitteiden kuivumisjännityksiä ja kuvasivat, että kuivumisen aikana syntyvät jäännösjännitykset voivat aiheuttaa murtumista ja irtoamista (peeling-off) ja että plastisoivilla lisäaineilla, kuten glyserolilla ja PEG:llä, jännityksiä voidaan pienentää. Heidän tuloksensa viittaavat myös siihen, että jännitysten pienentäminen voi vähentää kuivumisen aikaisten pienten murtumien syntyä. CNF-kalvojen osalta Franke et al. (2024) raportoivat, että kuivumisen aikana syntyvät jäännösjännitykset voivat olla suuruusluokaltaan merkittäviä suhteessa materiaalin myötölujuuteen, mikä tukee selitystä tiiviiden nanokuitukalvojen hauraudelle ja herkkyydelle mekaanisissa muokkausvaiheissa.



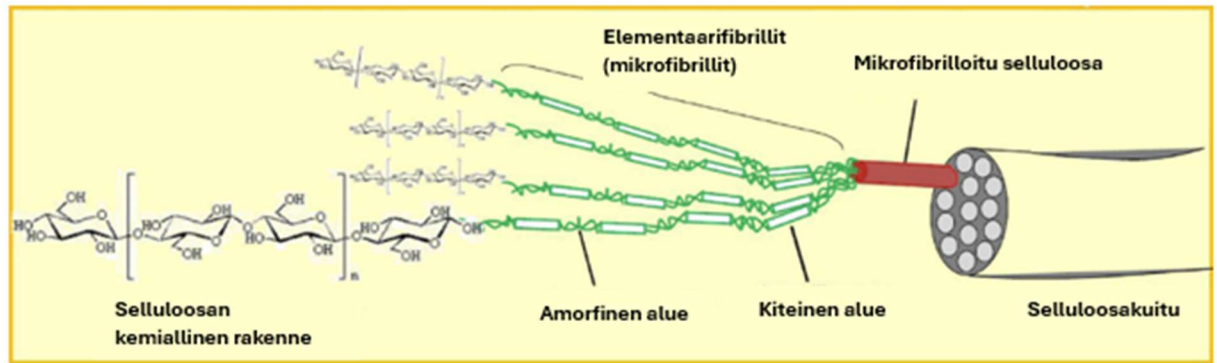
He myös osoittivat, että sopivilla plastisoijilla jäännösjännityksiä voidaan pienentää ja samalla parantaa kalvojen kestävyyttä nuutauksessa siten, että hapenestokyky säilyy paremmin.

### **3 MIKROFIBRILLOIDUN SELLULOOSAN HYÖDYNTÄMINEN BARRIEREISSA**

Mikrofibrilloitu selluloosa (MFC) on noussut keskeiseksi materiaaliksi kuitupohjaisten pakkausten barrier-ominaisuuksien parantamisessa. MFC tarkoittaa mekaanisesti ja/tai kemiallisesti esikäsitellystä selluloosakuidusta valmistettua materiaalia, jossa kuidut on hajotettu mikrometri- ja nanometriluokan fibrilleiksi (kuva 3). Näillä fibrilleillä on erittäin suuri ominaispinta-ala ja korkea pituus-leveyssuhde, minkä ansiosta ne pystyvät muodostamaan tiiviin ja yhtenäisen verkoston päällysteissä ja kalvoissa. Tämä hienojakoinen fibrillinen rakenne pienentää materiaalin huokoskokoa ja lisää diffuusioreittien pituutta, mikä vähentää kaasujen ja nesteiden läpäisyä kuiturakenteen läpi. Useat tutkimukset osoittavat erityisesti happibarrierin paranevan MFC-pinnoitteilla, koska hapen diffuusio hidastuu merkittävästi tiivistyneessä fibrilliverkossa. (Klemm et al., 2011; Lavoine et al., 2012).

MFC:n käytön laajempaa teollista hyödyntämistä rajoittavat kuitenkin tietyt toistuvat haasteet. Ensinnäkin MFC-dispersioiden korkea viskositeetti vaikeuttaa käsittelyä ja tasalaatuista levitystä sekä lisää prosessoinnin energiatarvetta. Toiseksi MFC:n hydrofiilisyyden tekee barrierin kosteusherkäksi. Kohonnut suhteellinen kosteus heikentää erityisesti hapenestoa ja MFC ei yksinään tuota riittävää vesibarrieria. Kolmanneksi pinnoitteiden toimivuus on herkkä kalvovirheille, jotka voivat avata paikallisia läpäisyreittejä. Näiden vuoksi MFC tarvitsee joko kemiallista muokkausta tai muita kemikaaleja ja lisäaineita toimiakseen estokerroksena.





Kuva 3. Selluloosan kuiturakenne. (Muokattu Lavoine et al. 2012)

#### 4 HAPPIBARRIER

Happibarrieri on keskeinen suojausominaisuus erityisesti elintarvikepakkauksissa, sillä hapen läpäisy kiihdyttää hapettumisreaktioita ja heikentää tuotteiden säilyvyyttä. Kuitu- ja biopohjaisilla materiaaleilla happibarrieri on lähtökohtaisesti helpommin saavutettavissa kuin rasva- tai vesibarrieri, koska hapen kulkeutuminen tapahtuu pääosin diffuusiona huokoisessa kuitu- ja fibrilliverkossa (Hubbe et al., 2017). Toimiva happibarrieri edellyttää siten tiivistä ja yhtenäistä kalvorakennetta, jonka muodostamiseen mikrofibrilloitu selluloosa on osoittautunut erityisen soveltuvaksi (Lavoine et al., 2012; Aulin et al., 2010).

Happibarrierin näkökulmasta nanoselluloosapohjaiset kalvot toimivat tehokkaimmin rakenteellisina tiivistyskerroksina, joiden tehtävänä on minimoida happidiffuusio kuivissa tai kohtalaisen kosteissa olosuhteissa. Käytännön pakkaussovelluksissa niiden suorituskyky on kuitenkin usein stabiloitava kosteutta kestävillä pintakerroksilla, jotta saavutettu happibarrier säilyy luotettavasti vaihtelevissa käyttö- ja varastointiolosuhteissa.

## 4.1 Mikrofibrilloitu selluloosa

Mikrofibrilloitu selluloosa (MFC) on yksi lupaavimmista kuitupohjaisista happibarrierimateriaaleista, koska se voidaan toteuttaa vesipohjaisena pinnoitteena tai kalvona, joka kykenee tuottamaan erittäin alhaisia hapenläpäisyarvoja erityisesti alhaisessa suhteellisessa kosteudessa. (Aulin et al., 2010; Lavoine et al., 2012). MFC:n keskeinen etu happibarrierissa on sen soveltuvuus kuitualustoille. MFC:n on raportoitu muodostavan tiiviin pinnoite- tai kalvokerroksen, joka vähentää hapen kulkeutumista merkittävästi verrattuna päällystämättömään paperiin tai kartonkiin, ja vaikutus on osoitettu sekä filmirakenteissa että paperin tai kartongin pinnalle levitetyissä MFC-pinnoitteissa (Aulin et al., 2010; Lavoine et al., 2012).

Mikrofibrilloitu selluloosa (MFC) on hapenesto-ominaisuuksiltaan verrattavissa tavanomaisiin pakkauspolymeereihin. Hill et al. (2024) tutkimuksessa MFC-kalvon OP-arvo on  $0,04 \pm 0,008 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$  (23 °C, 50 % RH), kun taas PET:llä se on 10–50 ja PP:llä 500–1000 vastaavissa olosuhteissa. Samassa vertailussa korkean barrierin polymeerit, kuten PVdC (0,1–3) ja kuivissa olosuhteissa mitattu EVOH-kopolymeeri ( $0,0223 \pm 0,0002 @ 23 \text{ °C}, 0 \text{ % RH}$ ), tarjoavat viitekehysten sille, millaiselle tasolle MFC voi parhaimmillaan yltää happibarrierissa. Nämä esimerkit osoittavat, että MFC voi saavuttaa erittäin matalia OP-arvoja, mutta tulosten vertailtavuus ja käytännön suorituskyky riippuvat mittausolosuhteista (erityisesti RH) sekä prosessista ja fibrillirakenteesta. Hapenläpäisevyys kasvaa kosteuden noustessa.

## 4.2 Kitosaani

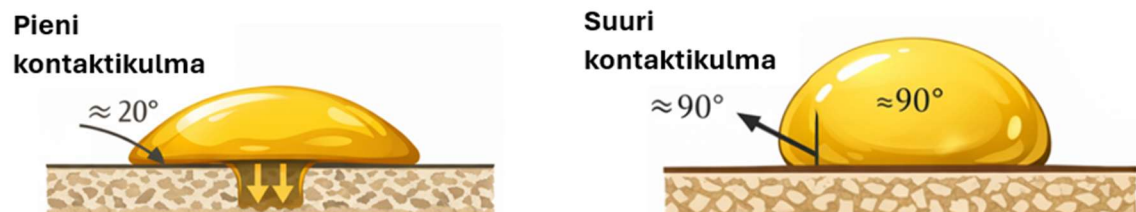
Kitosaani on uusiutuva polymeeri, jolla on erinomaiset happibarrier-ominaisuudet. Sen kiteinen rakenne ja vahvat vetysidokset hidastavat hapen diffuusiota, mikä tekee siitä kiinnostavan vaihtoehdon pakkauksiin. Kitosaani on kationinen polymeeri, kun taas selluloosa on anioninen, mikä luo niiden välille luonnollisen



sähköisen vetovoiman ja parantaa päällysteen tarttuvuutta. Tämä on keskeinen edellytys toimivalle barrierille. Kitosaanin heikkoutena on kuitenkin sen huono veden- ja vesihöyrynkesto, mutta näitä ominaisuuksia voidaan pyrkiä parantamaan esimerkiksi puskuriliuoksilla. (Kjellgren. 2005).

## 5 RASVABARRIER

Kuitupohjaisille materiaaleille rasvabarrieri on vaativa ominaisuus, koska selluloosakuidut ovat luonnostaan hydrofiilisiä ja sisältävät kapillaarirakenteita, jotka edistävät nestemäisten ja osittain höyrymäisten rasvojen imeytymistä. Erityisesti rasvamolekyylien kohdalla pintaenergia eli kontaktikulma (kuva 4) on ratkaiseva, paljon enemmän kuin happi- tai vesimolekyyliellä, koska rasvan imeytyminen perustuu kapillaari-ilmiöön eikä diffuusioon. Puhdas MFC heikentää rasvankesto korkeassa kosteudessa. Rasvankesto laskee jyrkästi, kun suhteellinen ilmankosteus (RH) ylittää 65 %. Kosteusherkkyyteen kehitettyjä ratkaisuja on kuumapuristus, joka lisää kalvon tiivyyttä (Österberg et al. 2013). Vaihtoehtoisesti suojaava kerros voidaan saada aikaan myös käyttämällä savimineraaleja. On syytä muistaa, että onnistunut paperin pintakäsittely riippuu aina peruspaperin ominaisuuksista. Esimerkiksi pohjapaperin liimaus alkylketenidimeerillä (AKD) tai muilla hydrofobisilla aineilla voi olla tärkeää, jotta size-press-koostumus pysyy tehokkaasti paperin pinnassa. (Hubbe & Pruszynski, 2020).



Kuva 4. Kontaktikulman vaikutus rasvamolekyylin läpäisevyyteen. (Kuva tehty Copilotilla)

## 5.1 Hemiselluloosa

Hemiselluloosaa on tutkittu kartongin rasvankestopinnoitteena erityisesti dispersiopohjaisissa pintasovelluksissa. Hukkasen (2017) tutkimuksessa hemiselluloosaa levitettiin taivekartongille sekä ilman lisäaineita että niiden kanssa, ja tulokset osoittivat hemiselluloosan kykenevän muodostamaan rasvan ja mineraaliöljyjen läpäisyä estävän kalvon. Toimivan rasvabarrierin saavuttaminen edellytti kuitenkin korkeita päällystemääriä, sillä ohuet hemiselluloosakerrokset eivät riittäneet sulkemaan kartongin huokoista rakennetta. Lisäksi hemiselluloosapohjaiset kalvot osoittautuivat mekaanisesti hauraksi ja murtuivat helposti erityisesti taitettaessa, mikä rajoittaa niiden soveltuvuutta käytännön konvertointiprosesseihin. Tutkimuksessa ei raportoitu standardoituja KIT-arvoja. Yli Kit-arvon 8 olevia selluloosapohjaisia materiaaleja pidetään yleisesti rasvankestävinä ja siten soveltuvina elintarvikepakkaukseen. (Feroce et al., 2025)

## 5.2 Ligniini

Ligniiniä sisältävät nanofibrillit (LCNF) ovat osoittautuneet erittäin tehokkaiksi rasvabarriereiksi kuitupohjaisissa rakenteissa. Tayeb et al. (2020) raportoivat, että LCNF-pinnoitettu paperi saavutti korkeimman standardoidun rasvankestoluokituksen (Kit 12) ja säilytti öljytiivyytensä jopa viiden kuukauden varastoinnin ajan ilman vuotoa. Tutkimuksessa havaittiin, että valkaisemattomista kuiduista valmistetut LCNF-materiaalit tarjoavat selvästi parempaa rasvankestoa kuin valkaistuista kuiduista valmistetut CNF-materiaalit, erityisesti silloin kun tavoitteena on maksimoida pakkauksen rasvantiiveys. Tämä etu liittyy ligniinin luontaisesti hydrofobiseen luonteeseen, joka alentaa päällysteen pintaenergiaa ja lisää öljynhylkivyyttä, vahvistaen siten rasvabarrierin toimintaa.

Ligniinin hyödyntämistä pinnoitesovelluksissa rajoittavat kuitenkin sen kemialliseen rakenteeseen liittyvät prosessoitavuushaasteet. Ligniini on



rakenteeltaan monimutkainen ja heterogeeninen polymeeri, joka koostuu kolmesta erilaisesta monomeeristä ja muodostaa epäsäännöllisen, verkostomaisen rakenteen. Tämä rakenne aiheuttaa voimakkaan agglomeroitumistaipumuksen erityisesti vesipohjaisissa järjestelmissä, mikä vaikeuttaa dispersion hallintaa ja tasalaatuisten, virheettömien pinnoitekalvojen muodostamista. Näistä syistä ligniinin käyttö pinnoitesovelluksissa on edelleen rajallisempaa kuin monien muiden biopolymeerien, vaikka sen potentiaali rasvabarrierina on selvästi osoitettu (Adibi et al., 2023).

## 6 VESI- JA VESIHÖYRYBARRIER

Vesi- ja vesihöyrybarrieri ovat pakkauksissa haastavimmat suojausominaisuudet saavuttaa. Pelkästään kuitupohjaisilla materiaaleilla riittävää suorituskkyä ei voida saavuttaa, koska veden sitoutuminen, turpoaminen ja plastisoituminen heikentävät barrieria erityisesti kohonneissa ilmastokosteusolosuhteissa. Toimiva vesi- ja vesihöyrybarrieri edellyttääkin yleensä kuiturakenteen tiivistämisen lisäksi hydrofobisia pintakerroksia, kemiallista muokkausta tai monikerrosratkaisuja, joilla veden pääsy kuitu- ja fibrilliverkkoon voidaan tehokkaasti rajoittaa.

### 6.1 Biopohjaiset polymeerit

Biopohjaisten polymeerien keskeinen etu vesibarrierissa perustuu niiden kykyyn muodostaa tiiviitä, yhtenäisiä kalvoja, joissa diffuusio tapahtuu hitaammin kuin kuidun avoimessa huokosverkossa. Polyvinyylialkoholi (PVA) on osoittautunut erityisen tehokkaaksi vesihöyryn barriereissa ja sen yhdistäminen nanoselluloosakomponentteihin, kuten CNF:ään ja CMC:hen, vähentää merkittävästi WVTR-arvoja. Esimerkiksi CNF/CMC-pinnoitteen kemiallinen muokkaus PAE-ristisidonnalla ja nanoclay-lisäyksellä pienensi wet-cup WVTR:ää 40,5 % ja dry-cup WVTR:ää 89,2 % sekä alensi Cobb-arvon 137 g/m<sup>2</sup>:sta 56 g/m<sup>2</sup>:aan, mikä osoittaa sekä kosteuden imeytymisen vähenemistä että diffuusion hidastumista rakenteessa (Zhang & Youngblood 2025).



## 6.2 Lipidit ja vahat

Myös lipidipohjaiset biopolymeerikerrokset, kuten PLA:han tai kasviöljyihin perustuvat emulsio-pinnoitteet, muodostavat luonnostaan hydrofobisen pintakerroksen. Tätä mekanismia hyödyntävät CNF-stabiloidut Pickering-emulsiot, joissa öljyfaasina käytettiin PLA:ta ja kaakaovoita. Ne vähensivät merkittävästi vedenläpäisyä ja hidastivat vesihöyryn siirtymistä: kraft-paperin WVTR aleni 29,2 g/m<sup>2</sup>·h:sta 7,06 g/m<sup>2</sup>·h:aan ja Bond-paperin WVTR aleni 30,6 g/m<sup>2</sup>·h:sta 14,4 g/m<sup>2</sup>·h:aan, mikä osoittaa hydrofobisen kerroksen tehokkuuden myös kuitupohjaisilla alustoilla (Argel-Pérez et al. 2024).

Vahat (esim. mehiläisvaha, soijavaha ja muut biovahat) ovat potentiaalisia pintaratkaisuja kuitupohjaisten materiaalien vesi- ja vesihöyrybarrierin parantamiseen. Jahangiri et al. (2025) arvioivat ympäristöystävällisiä vahapinnoitteita elintarvikepaperilla, jossa paperi bar-pinnoitettiin sulalla vahalla molemmiin puolin ja vahatyypin sekä pinnoitemäärän vaikutuksia tarkasteltiin. Tutkimuksen mukaan vahapinnoitteet tunkeutuivat selluloosakuituihin ja pienensivät paperin huokoista rakennetta, ja lisäksi sekä veden että öljyn kontaktikulmat kasvoivat vahapinnoituksen jälkeen. Näistä neljästä vahasta mehiläisvahalla pinnoitettu paperi paransi vesihöyrybarrieria eniten (raportoitu parannus noin 77 % verrattuna pinnoittamattomaan paperiin).

Vaha–biopolymeeriyhdistelmien osalta Dhakane-Lad et al. (2024) valmistivat öljy-vedessä-emulsioita eri mehiläisvaha:kitosaani-suhteilla (1:1, 3:1 ja 5:1) ja pinnoittivat niillä kraft-paperia. Emulsioita karakterisoitiin hiukkaskoon, zeta-potentiaalin, viskositeetin ja kermoontumisstabiilisuuden avulla, ja 3:1-suhde oli stabiilein. Pinnoitetuilla arkeilla raportoitiin merkittäviä parannuksia, mukaan lukien huokoisuuden pieneneminen (11 %), veden imeytymisen pieneneminen (84 %) ja vesihöyrynläpäisevyyden aleneminen (water vapour permeability, 38 %) verrattuna kontrolliin.



### 6.3 Mineraalit

Barrier-sovelluksissa savimineraaleja on kuvattu ja hyödynnetty useissa tutkimuksissa, erityisesti vesipohjaisissa pinnoiteformuloinneissa. (Khairuddin et al., 2019; Zhang & Youngblood, 2025). Nanoselluloosapohjaisissa pinnoitteissa savimineraaleista käytetään usein natriummontmorilloniiittia tai kaupallisia nanoclay-laatuja (esim. Cloisite- $\text{Na}^+$ ) osana komposiittisia CNF/CMC-formuloineja. (Zhang & Youngblood, 2025). Zhangin ja Youngbloodin (2025) työssä Cloisite- $\text{Na}^+$  esiintyy yhtenä keskeisenä komponenttina CNF-pohjaisessa pinnoitekokonaisuudessa, jossa arvioitiin kosteussuojausominaisuuksien parantamista paperipohjaisella alustalla.

Bentoniitti on yleinen savimineraali, jota on tutkittu erityisesti tärkkelyspohjaisissa paperin pinnoitteissa vesihöyryn läpäisyn ja rasvankeston yhteydessä. (Khairuddin et al., 2019). Khairuddin et al. (2019) raportoivat, että savipitoisuuden valinta on osa toimivan pinnoiteformuloinnin optimointia heidän tutkimassaan tärkkelys-bentoniitti-järjestelmässä. (Khairuddin et al., 2019). Tämä tekee bentoniitista relevantin erityisesti silloin, kun tarkastellaan biopolymeeripohjaisten vesipohjaisten pinnoitteiden mineraalikomponentteja. (Khairuddin et al., 2019).

Savimineraalien lisäksi kaoliini on perinteinen paperiteollisuuden pigmentti, jota on tarkasteltu myös vesipohjaisissa barrier-pinnoitteissa (mm. vesihöyry, rasva/öljy sekä prosessointiin liittyvät ominaisuudet). (Devisetti et al., 2023). Kaoliinin soveltuvuutta arvioitaessa kirjallisuudessa korostuu, että kaoliinilaadun ja sideainejärjestelmän valinta vaikuttavat siihen, millä pinnoitemäärillä tavoiteltuja ominaisuuksia voidaan saavuttaa. (Devisetti et al., 2023).

### 6.4 Märkää kemia

Paperikoneen märkäässä lisättävät kemikaalit vaikuttavat erityisesti kuitupintojen kastuvuuteen ja veden tunkeutumiseen arkin rakenteessa, mikä



voidaan havaita veden imeytymistä kuvaavissa mittauksissa. Sisäinen liimaus (internal sizing) on keskeinen wet-end-strategia, jossa hydrofobisuutta lisätään tuomalla massaan reaktiivisia tai saostuvia liimoja, kuten ASA, AKD ja rosin (Ntifafa et al. 2023; Korpela et al. 2021). Näiden tarkoitus on hidastaa veden tunkeutumista ja pienentää veden imeytymistä, mikä näkyy käytännössä alentuneina Cobb-arvoina; Cobb-testi kuvaa tietyn ajan kuluessa imeytyneen veden määrää (Ntifafa et al. 2023). ASA:n osalta Ntifafa et al. (2023) raportoivat, että märkääkemian lisääminen pienentää Cobbia selvästi verrattuna liimaamattomiin arkkeihin (esimerkkitasolla noin 70 g/m<sup>2</sup>:sta noin 22 g/m<sup>2</sup>:aan tietyillä annostuksilla), ja ilmiötä käsitellään nimenomaan sisäisen liimauksen tavoitteena vähentää veden läpäisyä ja imeytymistä (Ntifafa et al. 2023). AKD ja rosin vastaavasti vähentävät paperin taipumusta imeä nestemäistä vettä, eli lisäävät hydrofobisuutta kuitupinnoilla (Korpela et al. 2021).

Myös kationinen tärkkelys voi muokata kuituverkoston muodostumista ja tiivistymistä. Täyteainepitoisilla papereilla märkääkemian lisäys on liitetty arkin konsolidaation ja tiheyden kasvuun sekä kuivauksen aikana syntyvään konsolidaatiostressiin (Lindström et al. 1985). Vesihöyrybarrierin näkökulmasta tärkkelyspohjaisia pinnoitteita on tutkittu paperin barrier-pinnoitteina ja niiden suorituskykyä on arvioitu WVTR-mittauksilla tärkkelys–PVA-seoksissa; lisäksi pinnoitteiden faasikäyttäytymistä on tarkasteltu sekä liuoksessa että kuivissa paperille tehdyissä pinnoitteissa (Christophliemk et al. 2017). Lisäksi tärkkelyspohjaisissa pinnoitteissa savimineraalien käyttöä on tutkittu: tärkkelys–bentoniitti-pohjaisissa paperin pinnoitteissa vesihöyrybarrieria on mitattu Payne cup -menetelmällä (WVTR), ja saven lisäämisen raportoidaan parantaneen vesihöyrybarrieria siten, että optimaalinen parannus saavutettiin savipitoisuuksilla noin 10–23 wt% (Khairuddin et al. 2019).



## 6.5 Pintasilylaatio

Yksi lupaava tapa parantaa mikrofibrilloidun selluloosan (MFC) vesi- ja vesihöyrybarrieria on pintasilylaatio, jossa MFC-verkon pintaan kiinnitetään fluorittomia silaaniryhmiä ja kasvatetaan näin pinnan hydrofobisuutta. Pintahydrofobisointi on vesibarrierin kannalta keskeistä, koska se rajoittaa veden pääsyä nanoselluloosaverkkoon, vähentää turpoamista ja plastisoitumista sekä hidastaa veden ja vesihöyryn kulkeutumista kalvon läpi. Poothanari ja Leterrier (2024) osoittivat MFC-kalvoissa, että pintasilylaatio lisäsi merkittävästi vesikontaktikulmaa ja yhdessä savimineraalin sekä lämpöannealoinnin kanssa johti hyvin hydrofobiseen pintaan (raportoitu WCA 146,5°), mikä korreloi parantuneen kosteusbarrierin kanssa.

Saman tutkimuksen mukaan pintasilylaation yhdistäminen MFC-savi-komposiittirakenteeseen paransi myös mitattua vesihöyrybarrieria: WVTR pieneni (23 °C, 50 % RH) puhtaasta MFC-kalvosta 49 g/m<sup>2</sup>·day tasolta 22 g/m<sup>2</sup>·day tasolle, kun käytettiin yhdistelmää savi + annealointi + silylaatio. Tämä tulos tukee näkemystä, että pintasilylaatio toimii vesibarrierissa ennen kaikkea “veden pääsyn portinvartijana” eli kun veden adsorptio ja tunkeutuminen MFC-verkkoon hidastuu, verkoston kosteusindusoitu pehmeneminen ja huokosreittien avautuminen vähenevät, jolloin vesihöyryn läpäisy pienenee. Pintasilylaatio on kiinnostava myös monikerrosrakenteissa, joissa MFC toimii tiivistävänä sisäkerroksena ja silyloitu pinta auttaa säilyttämään barrierin kosteissa olosuhteissa (Poothanari & Leterrier, 2024).

## 7 YHTEENVETO

Tässä kirjallisuusselvityksessä tarkasteltiin kuitu- ja biopohjaisia barrierratkaisuja (happi, rasva, vesi/vesihöyry) erityisesti mikrofibrilloidun selluloosan (MFC) näkökulmasta sekä niitä mekanismeja, joiden kautta barrierit syntyvät ja miksi ne tyypillisesti epäonnistuvat käytännön olosuhteissa. Keskeinen yhteinen havainto



on, että toimiva barrieri edellyttää tiivistä, yhtenäistä ja virheetöntä kalvorakennetta, joka sulkee huokosverkkoa ja pidentää diffuusioreittejä. Samalla kosteuden rooli korostuu: selluloosapohjaiset verkostot turpoavat ja plastisoituvat, jolloin happi- ja vesihöyrybarrierit heikkenevät usein jyrkästi suhteellisen kosteuden kasvaessa.

Kirjallisuusselvityksen perusteella tehokkain ja samalla käytännössä toteuttamiskelpoisin lähestymistapa happi-, rasva- ja vesi/vesihöyrybarrierien samanaikaiseen parantamiseen on monikerroksinen MFC-komposiittistrategia, jossa kerroksilla on selkeä työnjako: (1) MFC tiivistää ja sulkee huokosrakenteen, (2) lamellaarinen nanorakenteinen savi lisää kulkeutumisreittien mutkikkuutta ja parantaa kosteuskäyttäytymistä, ja (3) hydrofobinen/kosteutta kestävä pintakerros (tai pintamuokkaus) suojaa rakennetta kosteudelta ja varmistaa rasva- ja vesibarrierin. Tämän strategian taustalla on selvityksen keskeinen havainto, että barrierin onnistuminen riippuu tiivistä, yhtenäisestä ja virheettömästä kalvosta, jossa kulkeutumisreitit ovat pitkät ja "oikopolut", kuten neulanreiät ja halkeamat minimoidaan.

Käytännössä rakenne toteutetaan pintasovelluksina. Ensin muodostetaan MFC-tiivistekerros, jonka tehtävä on sulkea kuitualustan huokokset ja rakentaa happibarrieri. Tämän jälkeen MFC-verkkoa vahvistetaan nanorakenteisella savimineraalilla, jolloin lamellaarinen mineraali pidentää diffuusioreittiä ja vähentää kosteuden haitallista vaikutusta verkoston turpoamiseen. Lopuksi lisätään kosteutta ja rasvaa vastaan suojaava pintakerros tai tehdään pintahydrofobisointi, jonka tavoitteena on rajoittaa veden pääsyä MFC-verkkoon ja siten stabiloida sekä happi- että vesihöyrybarrieria.

On kuitenkin korostettava, että vaikka monikerroksinen MFC-komposiittirakenne tarjoaa tehokkaan keinon yhdistää happi-, rasva- ja kosteussuoja, sen teollinen toteutettavuus ei ole itsestään selvä. Useat päällystekerrokset lisäävät prosessin



monimutkaisuutta, kuivatusenergiantarvetta ja pinnoitevirheiden riskiä sekä asettavat rajoitteita tuotantonopeuksille ja laitekannan yhteensopivuudelle. Näin ollen monikerrosrakenne tulisi nähdä ensisijaisesti suunnittelukehikkona barrierimekanismien hallintaan, ei suorana lopullisena ratkaisuna. Teollisesti keskeinen kehityssuunta on kerrosten määrän minimointi ja materiaalien monifunktionalisuuden lisääminen siten, että saavutettu barrierisuorituskyky on yhteensopiva skaalautuvuuden ja kustannustehokkuuden kanssa.



## LÄHTEET

Adibi, P., Tafreshi, A., van Herk, A.M. and Sain, M. (2023) Lignin-based coatings for packaging applications: challenges and opportunities. *Progress in Organic Coatings*, 174, 107566. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107566>

Argel-Pérez, E., Herrera-Espinoza, E., García-García, E. and Aguirre-López, M.A. (2024) Pickering emulsions stabilized by cellulose nanofibrils for improving water barrier properties of paper. *Carbohydrate Polymers*, 322, 121264.

Aulin, C., Gällstedt, M. and Lindström, T. (2010) Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. *Cellulose*, 17(3), pp. 559–574.

Bakker, S., Bosveld, L., Metselaar, G.A., Esteves, A.C.C. and Schenning, A.P.H.J. (2022) Understanding and improving the oil and water barrier performance of a waterborne coating on paperboard. *ACS Applied Polymer Materials*, 4(8), pp. 6148–6155.

Burton, D., Ventresca, D. and Welsch, G.W. (2022) Novel test method for measuring defects in barrier coatings. *TAPPI Journal*, 21(11), pp. 625–635.

Christophliemk, H., Johansson, C., Ullsten, H. and Järnström, L. (2017) Oxygen and water vapor transmission rates of starch–poly(vinyl alcohol) barrier coatings for flexible packaging paper. *Progress in Organic Coatings*, 113, pp. 218–224.

Christophliemk, H., Bohlin, E., Emilsson, P. and Järnström, L. (2023) Surface analyses of thin multiple layer barrier coatings of poly(vinyl alcohol) for paperboard. *Coatings*, 13(9), 1489.

Devisetti, S., Lempsink, G. and Malla, P.B. (2023) Use of kaolin clay in aqueous barrier coating applications. *TAPPI Journal*, 22(11), pp. 685–697.

Feroce, A., Licciardello, F. and Piergiovanni, L. (2025) Optimization of microfibrillated and nanofibrillated cellulose coating to improve performance of paperboard intended for food packaging applications. *Packaging Technology and Science*.

Franke, D.J., Sabo, R.C. & Schilling, C.A. Durability of cellulose nanofibril films examined via residual drying stress measurement. *Cellulose* 31, 10845–10859 (2024).



Hill, R., Phipps, J., Greenwood, R., Skuse, D. and 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, 122085.

Hubbe, M.A., Ferrer, A., Tyagi, P., Yin, Y., Salas, C., Pal, L. and Rojas, O.J. (2017) Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: A review. *BioResources*, 12(1), pp. 2143–2233.

Hubbe, M.A. and Pruszynski, P. (2020) Greaseproof paper products: A review emphasizing ecofriendly approaches. *BioResources*, 15(1), pp. 1978–2004.

Hukkanen, K. (2017). Hemicellulose in barrier dispersion coatings. Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Jahangiri, F., Mohanty, A., Pal, A.K., Clemmer, R., Gregori, S. and Misra, M. (2025) Wax coatings for paper packaging applications: Study of the coating effect on surface, mechanical, and barrier properties. *ACS Environmental Au*, 5(2), pp. 165–182.

Juntunen, J. (2021) Barrier properties of microfibrillated cellulose. Diplomityö. Tampereen yliopisto.

Khairuddin, Nurhayati, N.D., Jafar Shodik, I.S. and Pham, T. (2019) Water vapour and grease resistance properties of paper coating based starch–bentonite clay. *Journal of Physics: Conference Series*, 1153, 012090.

Kjellgren, H. (2005) Barrier performance of greaseproof paper. Licentiate thesis. Karlstad University.

Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S. et al. (2011) Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24), pp. 5438–5466.

Klockars, K.W., Greca, L.G., Majoinen, J., Mihhels, K., Rojas, O.J. and Tardy, B.L. (2023) Drying stresses in cellulose nanocrystal coatings: Impact of molecular and macromolecular additives. *Carbohydrate Polymers*, 303, 120465.

R. Koppolu and M. Toivakka. High-throughput processing of nanocelluloses into biodegradable barrier coatings. In *Advances in Pulp and Paper Research*, Cambridge 2022, Trans. of the XVIIth Fund. Res. Symp. Cambridge, 2022 (D. Coffin and W. Batchelor, eds), pp 217–245. FRC, Manchester, 2022.



Korpela, A., Jaiswal, A. K., and Asikainen, J. (2021). Effects of hydrophobic sizing on paper dry and wet-strength properties: A comparative study between AKD sizing of NBSK handsheets and rosin sizing of CTMP handsheets, *BioResources* 16(3), 5350-5360.

Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A. and Bras, J. (2012) Microfibrillated cellulose – its barrier properties and applications. *Carbohydrate Polymers*, 90(2), pp. 735–764.

Li, H., Chen, B., Kulachenko, A., Jurkjane, V., Mathew, A.P. and Sevastyanova, O. (2024) A comparative study of lignin-containing microfibrillated cellulose fibers produced from softwood and hardwood pulps. *Cellulose*, 31, pp. 907–926.

T. Lindström, P. Kolseth and P. Näslund. The dry strengthening effect of cationic starch wet-end addition on filled papers. In *Papermaking Raw Materials, Trans. of the VIIIth Fund. Res. Symp. Oxford, 1985, (V. Punton, ed.)*, pp 589–611, FRC, Manchester, 2018.

Maier, C., Reger, N. and Hirn, U. (2025) Viscosity-driven stability limits in slot-die coating. *Chemical Engineering Science*, 274, 119284.

Meinander, P.O. (2000) Paper and board grades. *Papermaking Science and Technology*, Vol. 18. Helsinki: Fapet Oy.

Ntifafa, Y., Ji, Y. and Hart, P.W. (2023) Understanding alkenyl succinic anhydride (ASA) size reversion due to autooxidation. *TAPPI Journal*, June 2023, pp. 373–381.

Österberg, M., Vartiainen, J. and Lucenius, J., Hippi, U., Seppälä, J., Serimaa, R., Laine. (2013) A Fast Method to Produce Strong NFC Films as a Platform for Barrier and Functional Materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(11), pp. 4640–4647.

Poothanari, M.A. and Leterrier, Y. (2024) Fluorine-free surface modification of microfibrillated cellulose–clay composite films: Effect of hydrophobicity on gas barrier performance. *Surfaces*, 7(2), pp. 283–295.

Spence, K. L., Venditti, R. A., Rojas, O. J., Pawlak, J. J., and Hubbe, M. A. (2011). Water vapor barrier properties of coated and filled microfibrillated cellulose composite films, *BioRes.* 6(4), 4370-4388.



Tayeb, A.H., Amini, E., Tajvidi, M. et al. (2020) Lignin-containing cellulose nanofibrils for grease-resistant papers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(33), pp. 12261–12272.

Tyagi, P., Lucia, L.A., Hubbe, M.A. and Pal, L. (2019) Nanocellulose-based multilayer barrier coatings for gas, oil, and grease resistance. *Carbohydrate Polymers*, 206, pp. 281–288.

Zhang, X. and Youngblood, J.P. (2025) Cellulose nanofibril-based hybrid coatings with enhanced moisture barrier properties. *Materials Advances*, 6, pp. 1–12.

