

TIIVISTELMÄRAPORTTI

Klorofyllin käyttömahdollisuudet pigmenttinä naamiomaaleissa

Pertti Lintunen, Pertti.Lintunen@vtt.fi, 020722 3701
VTT PL 1300, 33101 Tampere

Tiivistelmä

Tässä hankkeessa oli tavoitteena tutkia ja kehittää suojamaalia, jolla on mahdollisimman samankaltainen ominaisspektri kuin klorofyllillä. Vaikka nykyisin käytössä olevat naamiomaaliratkaisut antavat usein käytännössä riittävän suojan, niin tarkentuneet sensorit mahdollistavat kohteen erottamisen hyperspektrisissä mittauksissa. Siksi on entistä tärkeämpää että ominaisspektri noudattaa mahdollisimman tarkasti luonnonmukaista spektriä. Klorofyllin suojaamiseksi ja pitkäaikaiskestävyyden parantamiseksi onnistuttiin lehtivihreäpartikkelit kapseloimaan 19 - 100 µm kokoisten polymeerikapselien sisään. Valittuja, kaupallisesti saatavia lehtivihreälaatuja käytettiin väriaineina ja sekoitettiin sellaisenaan naamiomaaliin. Väriainepitoisuuden ja kokonaisheijastuksen välillä havaittiin olevan selkeä, looginen riippuvuus spektrofotometrinen mittauksen perusteella. Spektrin muoto todettiin olevan hyvin samankaltainen kuin luonnonmateriaalista mitattu vastaava spektri.

1. Johdanto

Kaukokartoituksella pyritään selvittämään mitä materiaalia tai minkä tyyppistä materiaalia esim. metsä, ajoneuvo tai jokin muu ympäristöstään poikkeava kohde, havainnoitava kohde on sen heijastaman tai emittoivan sähkömagneettisen säteilyn avulla. Mitatusta kohteesta saadaan talteen mittausspektri, jossa säteilyn intensiteetti tai kohteen heijastuskyky on ilmaistu esim. säteilyn aallonpituuden funktiona. Tämän ns. ominaisspektrin muodon avulla voidaan tunnistaa kohteita ja hankkia tietoa niiden tilasta ja ominaisuuksista. Sähkömagneettisen säteilyn aallonpituusalue on laaja ja kohteen mittausta voidaan tehdä joko multispektrisellä tai hyperspektrisellä sensoreilla. Multispektrisille sensoreille on tyypillistä että ne rekisteröivät säteilyä muutamalla laajalla kanavalla, jotka eivät ole vierekkäisiä aallonpituusalueita. Hyperspektrisillä sensoreilla puolestaan voidaan havainnoida satoja peräkkäisiä, hyvin kapeita aallonpituusalueita. Hyperspektristen sensoreiden parempi spektrinen resoluutio mahdollistaa kohteiden tarkemman tunnistamisen. Vaikka nykyisin käytössä olevat naamiomaaliratkaisut antavat usein käytännössä riittävän suojan, niin tarkentuneet sensorit mahdollistavat kohteen erottamisen hyperspektrisissä mittauksissa. Siksi on entistä tärkeämpää että ominaisspektri noudattaa mahdollisimman tarkasti luonnonmukaista spektriä.

2. Tutkimuksen tavoite ja suunnitelma

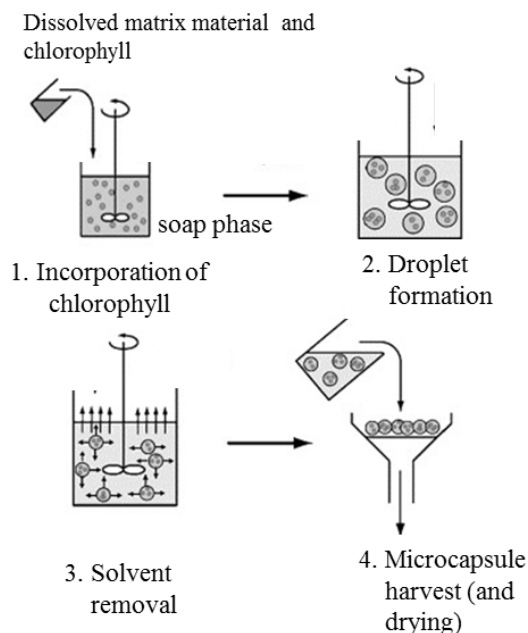
Tässä hankkeessa oli tavoitteena tutkia ja kehittää suojamaalia, jolla on mahdollisimman samankaltainen ominaisspektri kuin klorofyllillä. Tavoitteena on saada klorofylli dispergoitumaan tasaisesti ja hajaantumatta maaliin. Klorofyllin hajaantumisen estämiseksi potentiaalinen ratkaisu on kapseloida klorofylli- partikkelit ennen maaliin dispergointia. Kapseloin-

Postiosoite	MATINE Puolustusministeriö PL 31 00131 HELSINKI	Sähköposti	matine@defmin.fi
Käyntiosoite	Eteläinen Makasiinikatu 8 00130 HELSINKI	WWW-sivut	www.defmin.fi/matine
Puhelinvaihe	(09) 16001	Y-tunnus	FI01460105
Pääsihteeri	(09) 160 88310	OVT-tunnus/verkkolaskuosoite Itellan operaattorivälittäjä-tunnus	003701460105 003710948874
Suunnittelusihteeri	(09) 160 88314	Verkkolaskuoperaattori	Itella Information Oy
Toimistos sihteeri	050 5555 837	Yhteyshenkilö/Itella	helpdesk@itella.net
Faksi kirjaamo	(09) 160 88244		

nissa on oleellista että suojakerros on ei- reaktiivinen ja lisäksi optisesti neutraali. Tavoitteena oli valmistaa riittävä määrä näytekappaleita spektrofotometrisia mittauksia varten ja verrata saatuja tuloksia aiempiin PVTT:n Lakialassa tehtyihin mittauksiin. Vertailun pohjalta voidaan todeta valmistetun maalikoostumuksen spektrin samankaltaisuus klorofyllin ominaisspektrin kanssa.

3. Aineisto ja menetelmät

Lehtivihreän käyttöä väriaineena pinnoitteissa on tutkittu jo aiemmin esim. Yhdysvaltain armeijalle 1974 tehty raportti "A program to develop chlorophyll pigmented coatings", tekijät R.E. Baier and S. Perlmutter, käsittelee aihetta. Em. tutkimuksessa todettiin hydrofiilisen polymeeripinnoitteen parantavan lehtivihreän pitkäaikaiskestävyyttä (stabiiliutta) varastoitaessa lasiastiassa sisä- tai ulkotiloissa. Tässä projektissa valittiin perusmaaliksi 2 komponenttinen polyuretaanilakka, johon väriaineet sekoitettiin. Projektissa lähdettiin tutkimaan samanaikaisesti eri lehtivihreälaatuojen saatavuutta pitäen mielessä kohtuullinen hintataso. Toisaalta selvitettiin kapselointiin sopivien lehtivihreälaatuojen saatavuutta ja hintatasoa. Sellaisenaan väriaineena käytettäviksi lehtivihreälaaduiksi todettiin sopiviksi laadut E 140 ja E 141. Kapselointia ajatellen valittiin lehtivihreälaatu, klorofylli a sopivaksi lähtöaineeksi. Tunnettuja kapselointitekniikoita ovat mm. spraykuivaus, partikkelien pinnoitus leijupeti- systeemillä, liuotus + haihdutus menetelmä. Tässä projektissa käytettiin kapselien valmistuksessa liuotus + haihdutus menetelmää, jonka periaate on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Projektissa käytetyn kapselointitekniikan periaatekuva.

Varsinaiset koelevyt lakattiin ns. control coaterin avulla, jossa pinnoite levitetään tankojen avulla alustalle. Tämä lakkaustapa mahdollistaa toistettavien pinnoitekerrosten aikaansaamisen. Spektrofotometrisia mittauksia varten lakkakerrokset valmistettiin lasialustalle.

Spektrofotometriset mittaukset valmistetuista lakkänäytteistä suoritettiin Puolustusvoimien Teknillisessä Tutkimuslaitoksessa, Lakialassa. PVTT:llä on vankka kokemus IR- mittauksis-

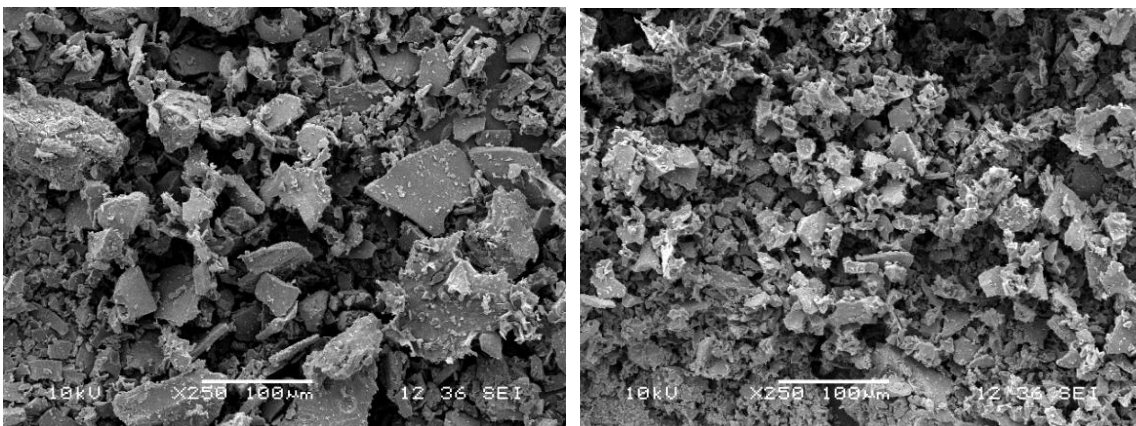
ta ja tässä projektissa kehitetyt uudet maalikoostumukset oli perusteltua mitata PVTT:n laitteistolla vertailun helpottamiseksi aiemmin suoritettuihin mittaustuloksiin. Kuvassa 2 on esitetty käytetty mittalaitteisto.



Kuva 2. PVTT:llä käytössä oleva UV-VIS-NIR-spektrofotometri Perkin Elmer Lambda 900.

4. Tulokset ja pohdinta

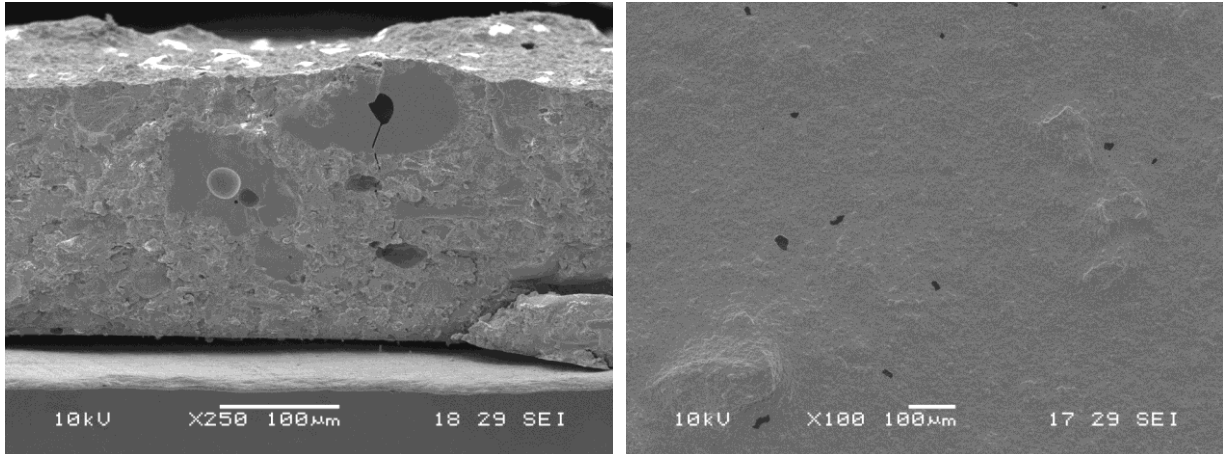
Tutkimuksen alkuvaiheessa tutkittiin kahden valitun lehtivihreälaadun partikkelien muotoa ja kokoa elektronimikroskoopilla (SEM), kuvat 3 a) ja b). Lehtivihreäpartikkelit ovat muotoiltaan liuskemaisia, kooltaan pääosin alle 100 μm . E141- laatu näyttäisi olevan hiukan hienojakoisempaa kuin E 140 laatu.



a) b)
Kuva 3. SEM kuvat lehtivihreä- jauheista a) E140 b) E141

Lehtivihreän lisäyksessä naamiolakkaan lähdettiin liikkeelle pienillä pitoisuuksilla. Väriaineen dispergoituvuutta lakkaan tarkasteltiin eri koostumuksilla kasvattamalla pitoisuutta 5 p-% välein. Dispergoituvuuskokeissa todettiin 30 p-% lehtivihreälisäyksen olevan yläraja, jotta lakka oli vielä levitettävissä tasaisena kerroksena lasilevyn pintaan. Lehtivihreäpitoisuuksilla 15 ja 30 p-% olevista lakkakerroksista valmistettiin pinta- ja poikkileikkausnäyt-

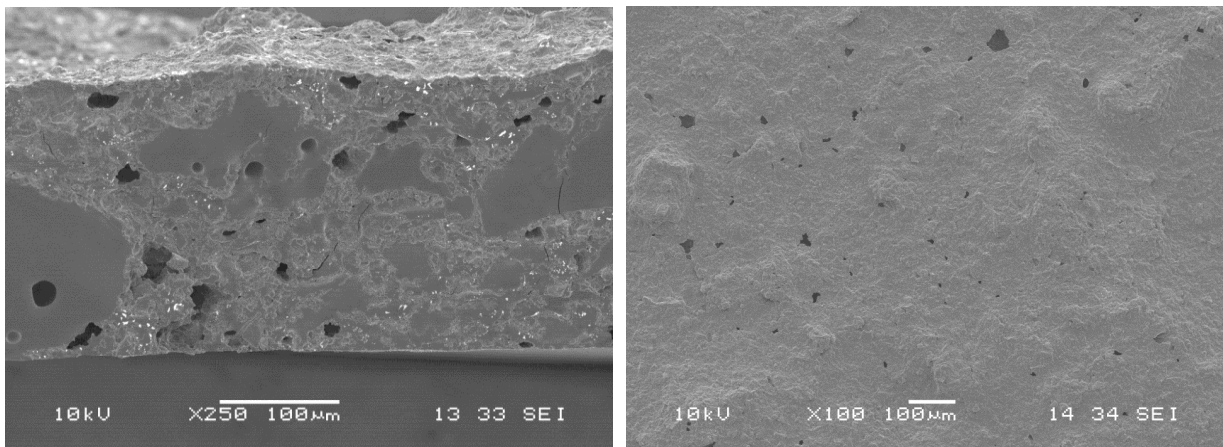
teet SEM- tarkasteluja varten. Poikkileikkauksissa on nähtävissä isohkoja tasaisia ja hieman tummempia alueita, jotka ovat yksittäisiä lehtivihreäpartikkeleita. Huokoisuutta on nähtävissä sekä poikkileikkauksessa että pinoilla, ja huokoisuuden määrä näyttää kasvavan lehtivihreäpitoisuuden kasvaessa (kuvat 4 ja 5).



a)

b)

Kuva 4. SEM- kuvat lakkakerroksen a) poikkileikkauksesta ja b) pinnasta. Lehtivihreäpitoisuus 15 p-%.

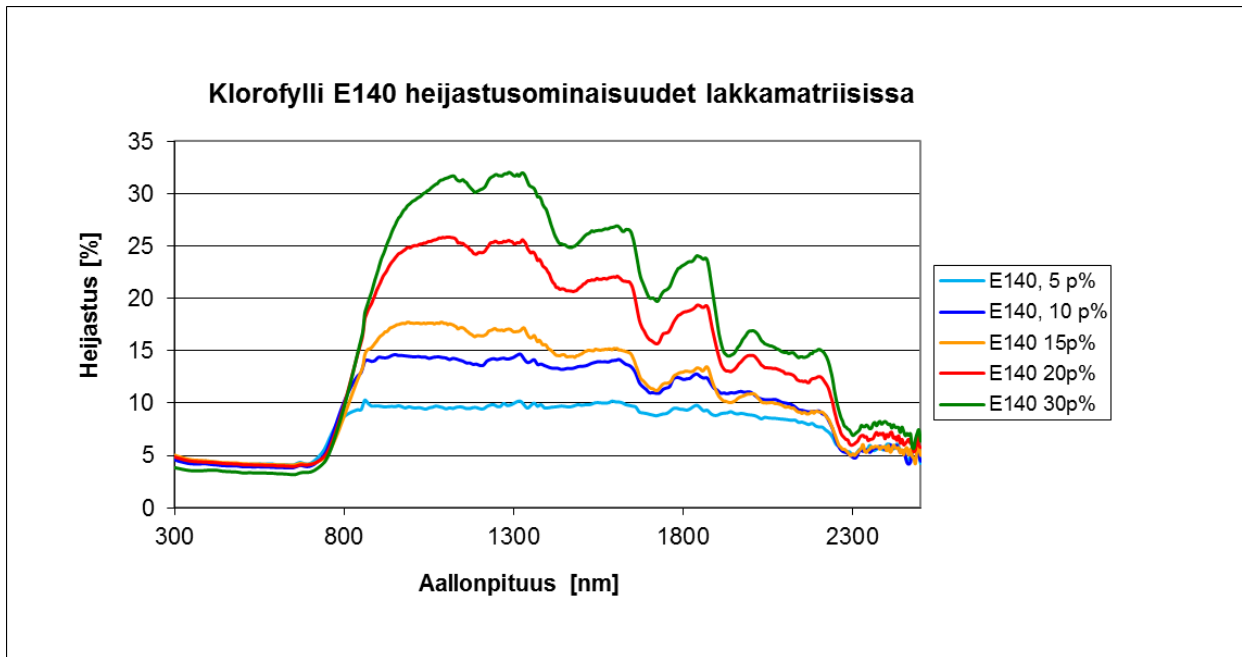


a)

b)

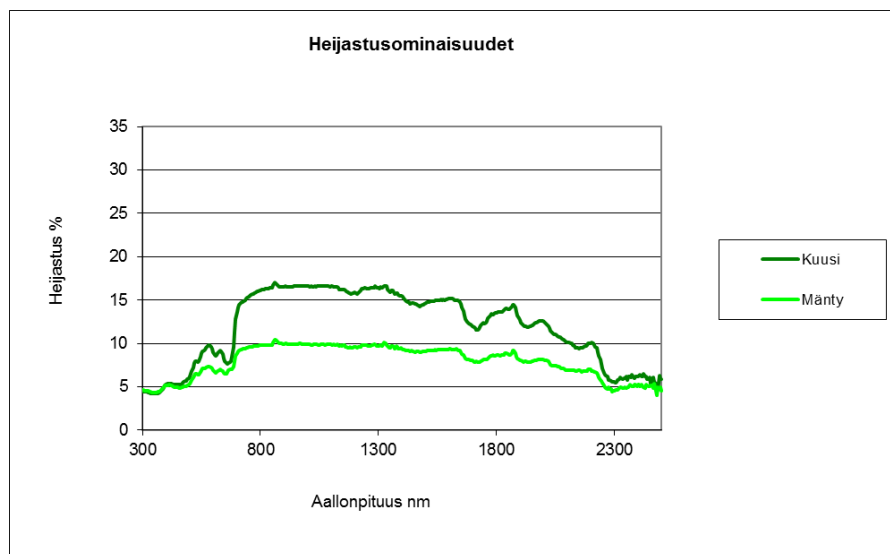
Kuva 5. SEM- kuvat lakkakerroksen a) poikkileikkauksesta ja b) pinnasta. Lehtivihreäpitoisuus 30 p-%.

Spektrofotometrisia mittauksia varten valmistettiin aluksi näytteitä molemmilla lehtivihreälaaduilla, E140 ja E 141. Ensimmäisten mittausten perusteella valittiin jatkotesteihin laatu E140, koska sen spektri noudatti paremmin lehtivihreän ominaisspektriä. Kuvassa 6 on esitetty lehtivihreälaadulla E140 täyteaineistettujen lakkänäytteiden heijastusominaisuudet. Kokonaisheijastus kasvaa tasaisin välein pitoisuuden kasvaessa. Spektrin muoto säilyy hyvin pitoisuuden kasvaessa ja on siten toistettavasti mitattavissa valmistetuista, lehtivihreä sisältävistä lakkakerroksista.



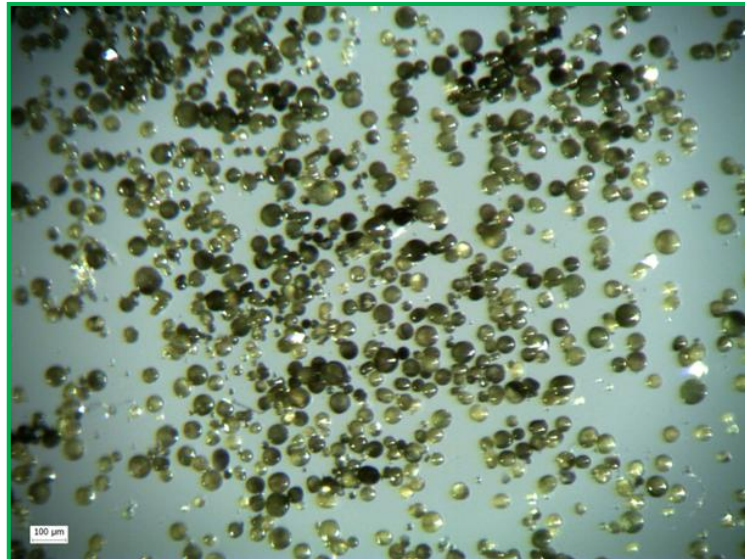
Kuva 6. Lehtivihreäpitoisuuden vaikutus lakkakerroksen heijastusominaisuuteen.

Lisäksi valmistettiin luonnosta kerätyistä havunneulasista jauhemaista väriainetta, joka li-
sättiin naamiolakkaan. Neulasten jauhautuvuudessa tasaisen hienoksi täyteainepartikkeliksi
oli haasteita. Alustavissa kokeissa havaittiin ns. pakastekuivauksen auttavan neulasten jau-
hautumista riittävän hienoksi. Tällä tavoin jauhettua neulasmateriaalia voitiin lisätä 20 p-%
lakkaan, suuremmat pitoisuudet eivät olleet enää maalattavissa control coaterin avulla. Se-
kä männyn- että kuusenneulasista valmistettujen lakkakerrosten heijastusspektrit on esi-
tetty kuvassa 7. Kuvan 7 spektristä havaitaan että kokonaisheijastus jää hieman alhai-
semmaksi, varsinkin männyn tapauksessa kuin käytettäessä väriaineena kaupallista lehti-
vihreää E140. Luonnonmateriaalien kokonaislehtivihreäpitoisuus on yleensä vain muutamia
painoprosentteja kuiva-ainepitoisuudesta, siksi kuvan 7 kaltainen mittaustulos oli odotetta-
vissa.



Kuva 7. Kuusen- ja männynneulasten heijastusominaisuudet lakkakerroksessa.

Lehtivihreän kapselointikokeita varten hankittiin lehtivihreälaatua klorofylli a (Sigma-Aldrich), koska sen liukoisuus eri liuottimiin oli tarkkaan tiedossa ja siksi paremmin soveltuva kapselointiin. Hinnaltaan tämä tuote oli kallis eikä sitä siksi käytetty varsinaisissa lakkakerrosten maalauksissa. Kapselointikokeiden tuloksena saatiin aikaiseksi kovia, pyöreitä polymeerikapseleita, jotka sisälsivät lehtivihreää. Valmistettuja kapseleita tarkasteltiin optisella mikroskoopilla (kuva 8). Polymeerikapselien koko vaihtelee mikroskooppitarkastelujen perusteella välillä 19 μm -100 μm . Valmistusparametreja optimoimalla voidaan syntyvää kapselikokoa vielä pienentää. Tarvittaessa kapselien kokojakauma on seulottavissa haluttuun kokoon esim. < 45 μm . Vaikka tässä projektissa ei vielä ehditty todentamaan kapselien dispergoituvuutta lakkamatriisiin, niin aiempien kokemusten perusteella kuvan 8 mukaisen kapselien on todettu dispergoituvan tyypillisesti helposti haluttuun matriisiin.



Kuva 8. Optinen mikroskooppikuva valmistetuista, lehtivihreää sisältävistä polymeerikapseleista.

5. Loppupäätelmät

Projektin aikana onnistuttiin valmistamaan lehtivihreää sisältäviä lakkakerroksia eri väriainepitoisuuksilla. Väriainepitoisuuden ja kokonaisuheijastuksen välillä havaittiin olevan selkeä, looginen riippuvuus spektrofotometrinen mittauksen perusteella. Verrattaessa aiempiin luonnonmateriaaleista tehtyihin mittauksiin lehtivihreällä seostetuista lakkakerroksesta mitattu spektrin muoto osoittautui hyvin samankaltaiseksi ja muoto säilyy pitoisuuden muuttuessa.

Lehtivihreäpartikkelit eivät sellaisenaan näyttäisi jakautuvan täysin tasaisesti lakkakerrokseen, varsinkin suuremmilla pitoisuuksilla dispergoituvuus on ongelmallisempaa ja lakkakerrokseen jää huokoisuutta. Kapseloinnilla voidaan väriaineen dispergoituvuutta lakkamatriisiin parantaa ja sitä kautta parantaa lakkakerroksen tiiveyttä. Kapseloinnissa lehtivihreäpartikkelin ympärille muodostuvan polymeerikerroksen oletetaan myös parantavan



lehtivihreän pitkäaikaiskestävyyttä ulkoilmaolosuhteissa. Projektin aikana todettiin lehtivihreän kapseloinnin onnistuvan, haasteena näyttäisi olevan hinnaltaan sopivan polymeeriväriaine-liuotin systeemin löytäminen kapselointiprosessia varten.

Jatkossa olisi mielenkiintoista tutkia luonnonmateriaalien toimivuus väriaineina naamiolaikoissa. Niiden prosessoitavuus väriainekäyttöön sopivaksi vaatii enemmän tutkimusta kuin mitä tämän projektin puitteissa oli mahdollista tehdä. Kapselointitekniikoiden edelleen kehittäminen toisi todennäköisesti esille edullisempia raaka-ainevaihtoehtoja kuin mitä tähän mennessä löydettiin.

6. Tutkimuksen tuottamat tieteelliset julkaisut ja muut mahdolliset raportit

Projektin aikana ei syntynyt tieteellisiä julkaisuja tai muita raportteja.