

# Ligniinin osuuden vaikutus ligniini-fenoliformaldehydhartsien kemiaan

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Soveltavan kemian osasto

15.11.2017

Juha Uski

## Tiivistelmä

Fenoliformaldehydihartsia valmistetaan fenolista ja formaldehydistä, joka toimii ristisilloitusagenttina. Katalyyttinä käytetään natriumhydroksidia. Formaldehydi liittyy fenolin renkaaseen hydroksyyli ryhmän *para*- tai *orto*-asemiin additioreaktiolla alkalisissa olosuhteissa. Fenolin alkalointi saa aikaa renkaaseen karbanioneja, joihin formaldehydin elektrofiilinen hiiliatomi voi liittyä. Reaktio tunnetaan Lederer-Manasse-reaktiona.

Ligniini on amorfinen biopolymeeri, jota saadaan esimerkiksi sulfaattiprosessin sivutuotteena. Rakenteellisesti ligniinistä voidaan erottaa kolme fenyylipropaniyksikköä, jotka ovat *p*-kumaryylialkoholi, koniferyylialkoholi ja sinapyylialkoholi.

Ligniinillä voidaan korvata fenolin osuutta hartseissa. Ligniinin fenolisen renkaan C5-asemaan saadaan pääreaktion mukaisesti formaldehydiadditio alkalisissa olosuhteissa. Toinen reaktiomekanismi on formaldehydiadditio ligniinin sivuketjun  $\beta$ -asemaan Tollen-reaktion mukaisesti.

Pro gradu tarkastelee ligniinilisäyksen vaikutuksia fenoliformaldehydihartseihin. Erikoistyössä tutkitaan ja selvitetään ligniinilisäyksen vaikutuksia koivuvanerin fenoliformaldehydihartsiliimauksessa.

# Esipuhe

Tämä tutkielma kirjoitettiin vuoden 2017 aikana ja oli johdantona erikoistyölle, joka käsitteli ligniinin vaikutusta fenoliformaldehydihartsin kemiaan ja vanerin liimausominaisuuksiin. Erikoistyö oli luottamuksellinen ja se tehtiin UPM:lle vuoden 2017 keväällä. Työn ohjaajana toimi FT Suvi Pietarinen UPM:stä sekä tarkastajana TkT Raimo Alén Jyväskylän yliopiston kemian laitokselta, soveltavan kemian osastolta.

Esitän parhaimmat kiitokseni Suvi Pietariselle ja Raimo Alénille työn ohjauksesta. Kiitän myös FM Sanna Valkosta opastuksesta ja asiantuntemuksesta. Aihepiiriin johdattamisesta kiitän DI Mika Hyrylää UPM:stä. Lisäksi esitän kiitokseni UPM:n Lappeenrannan tutkimuslaitoksen laboratoriohenkilökunnalle. Erityiskiitokset osoitan vaimolleni Maritalle kärsivällisyydestä työni aikana.

Mikkelissä 29.6.2017

Juha Uski

# Sisällysluettelo

Tiivistelmä .....	i
Esipuhe .....	ii
Sisällysluettelo.....	iii
Käytetyt lyhenteet.....	vi
<b>1 Johdanto .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Fenoliformaldehydihartsit.....</b>	<b>1</b>
<b>2.1 Raaka-aineet.....</b>	<b>2</b>
2.1.1 Fenoli .....	2
2.1.2 Formaldehydi.....	2
2.1.3 Natriumhydroksidi .....	3
2.2 Novolakka .....	4
2.3 Resoli.....	4
2.3.1 Hydroksimetylointi.....	4
2.3.2 Formaldehydiadditio .....	5
2.3.3 Dimeerit .....	7
2.3.4 Moolisuhde.....	9
2.3.5 Resolin kovettuminen .....	10
<b>3 Ligniini.....</b>	<b>10</b>
3.1 Ligniinin eristäminen.....	13
3.2 Ligniinin käyttö .....	14
3.2.1 Nykytilanne.....	14
3.2.2 Tulevaisuuden näkymät .....	14
<b>4 Ligniinin formaldehydiadditio alkalisissa olosuhteissa.....</b>	<b>14</b>
4.1 Dimeerit .....	16
4.2 Ligniini-fenoliformaldehydihartsin moolisuhteet .....	17
4.3 Ligniinin reaktiivisuus.....	17
4.3.1 Metyloitu ligniini .....	18
4.3.2 Demetylointi .....	18
4.3.3 Ristisilloitusagentti .....	18
4.3.4 Alkalointi.....	18
4.3.5 Entsymaattinen käsittely .....	19
4.3.6 Sokeriruokoligniini .....	19
<b>5 Liimat .....</b>	<b>19</b>

5.1	Liimojen kuiva-aine .....	20
5.2	Liiman pH .....	21
6	Liiman sitova vaikutus .....	21
6.1	Diffuusioteoria .....	21
6.2	Molekyylidispersioteoria .....	21
6.3	Kostutus ja termodynaaminen adsorptioteoria .....	22
7	Vanerin valmistus .....	23
7.1	Yleistä .....	23
7.2	Haudonta .....	24
7.3	Viilun valmistus .....	24
7.4	Viilun kuivaus ja leikkaus .....	25
7.5	Viilun jalostus .....	26
7.6	Vanerin liimaus .....	26
7.7	Puristus .....	28
7.7.1	Esipuristus .....	28
7.7.2	Kuumapuristus .....	28
7.8	Liimaus- ja puristustyövaiheen kestot .....	29
7.9	Vanerin viimeistely, jalostus sekä pakkaus ja lähetys .....	30
8	Liimausvirheet .....	30
8.1	Yleistä .....	30
8.2	Esikuivuminen ja -kovettuminen .....	31
8.3	imeytyminen .....	31
8.4	Liimasauma erillisenä kerroksena .....	32
8.5	Liima ei ole kovettunut kunnolla .....	32
8.6	Ontto levy .....	32
8.7	Vääntyminen liimauksen jälkeen .....	33
8.8	Yhteenvedo liimausvirheistä .....	33
9	Hartsien ja liimojen analyysimenetelmät .....	33
9.1	Viskositeetti .....	33
9.1.1	Hartsin viskositeetti .....	34
9.1.2	Liiman viskositeetti .....	35
9.2	Geelitymisaika .....	35
9.3	Kuiva-ainepitoisuus .....	35
9.4	Kokoeksklusiokromatografia .....	36
9.5	Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria .....	38
9.5.1	DSC-laite .....	39

9.5.2	Mittauksen suoritus .....	39
9.5.3	DSC käyttö prosessiolosuhteiden kehittämiseen .....	40
9.6	Vapaa formaldehydi .....	40
9.7	Vapaa fenoli .....	41
9.7.1	Kaasukromatografia .....	41
9.7.2	Liekki-ionisaatiodektektori .....	42
9.7.3	Fenolin HTP-arvo .....	42
9.8	Alkaliteetti .....	42
9.9	Vapaa metanoli .....	42
9.9.1	Headspace .....	43
9.9.2	Metanolin HTP-arvo .....	43
9.10	Johtokyky .....	44
10	Vanerin testaukset .....	44
10.1	Liimasauman poikittaisvetolujuus ja puusta murtuma .....	44
10.2	Esikäsitteily .....	45
10.3	Koestus .....	46
10.4	Puusta murtuman eli tikku-%:n määrittäminen .....	47
10.5	Standardin vaatimukset .....	47
11	Kirjallisuusluettelo .....	48

## Käytetyt lyhenteet

DSC	Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri (Differential Scanning Calorimetry)
DTA	Differentiaalinen termoanalyysi (Differential Thermal Analysis)
EXT	Ulkokäyttö (Exterior)
Fc	Ford cup
FID	Liekki-ionisaatiodetektori (Flame Ionization Detector)
GC	Kaasukromatografia (Gas Chromatography)
HTP	Haitalliseksi tunnettu pitoisuus
INT	Sisäkäyttö (Interior)
LPF	Ligniini-fenoliformaldehydi(harts) (Lignin-Phenol Formaldehyde (resin))
Mn	Lukukeskimääräinen molekyylipaino (Weight Average Molecular Mass)
Mw	Painokeskimääräinen molekyylipaino (Number Average Molecular Mass)
PD	Polydispersiteetti (Polydispersity)
PF	Fenoliformaldehydi(harts) (Phenol Formaldehyde (resin))
PVAc	Polyvinyyliasetaatti (Polyvinylacetate)
SEC	Kokoeksklusiokromatografia (Size Exclusion Chromatography)
TG	Termogravimetria (Thermogravimetry)
TMA	Termomekaaninen analyysi (Thermomechanical Analysis)
UV	Ultravioletti (Ultraviolet)
$\Lambda_m$	Liuoksen molaarinen johtavuus

# 1 Johdanto

Ligniini on selluloosan ohella maailman yleisin biopolymeeri, jota esiintyy lehti- ja havupuissa sekä ruohoissa /1/. Se on amorfinen ja rakenteeltaan epäsäännöllinen. Ligniiniä saadaan massanvalmistuksesta, jonka yleisin menetelmä on sulfaattiprosessi. Toistaiseksi ligniinin jatkojohdyntäminen muutoin kuin polttamalla energiaksi on ollut verraten vähäistä. Viime aikoina kuitenkin tutkimustoiminnan lisääntyessä on myös ligniinin raaka-ainekäytölle löytymässä uusia kohteita. Se muodostaa uusiutuvan raaka-ainelähteen.

Ligniiniä hyödynnetään nykyään jonkin verran dispergointi- ja emulgointiaineena sekä hartsiliimojen valmistuksessa /2/. Se voisi korvata hartsiliimojen fossiilisia ja kalliita raaka-aineita. Eräs kaupallinen hartsi oli Karatex-liima, jonka kehittäminen puulevyteollisuuden käyttöön alkoi vuonna 1970 /3-5/. Lupaavimmaksi osoittautui sulfaattiligniinin kopolymerointi yhdessä fenoliformaldehydihartsin kanssa kuumapuristusvaiheessa. Karatex-liiman käyttö lastulevyteollisuudessa oli hyödyllistä myös sen vuoksi, että sulfaattiligniini sitoi tehokkaasti liimassa olevaa vapaata formaldehydiä /5,6/.

Työssä tutustutaan fenoliformaldehydihartsin (PF) ja ligniinifenoliformaldehydihartsin (LPF) kemiaan sekä liimauksen teoriaan ja vanerin tuotantoprosessiin. Menetelmät ja materiaaliosuudessa käsitellään hartseille ja liimatuille vanereille tehtyjä analyysejä sekä testejä ja niiden suoritusmenetelmiä.

## 2 Fenoliformaldehydihartsi

PF-hartsi on kertamuovi, jota käytetään muun muassa liimoissa, eristeenä sähkökomponenteissa ja mineraalivillan sideaineena /7/. Aiemmin PF-hartsista valmistettiin erilaisia kuluttajahyödykkeitä, kuten puhelimia, kauppanimeltään Bakeliitti. Kyseistä hartsia käytetään edelleen muun muassa auton jarrukomponenteissa.

PF-hartseja muodostuu ristosilloitusagentin ja fenolin välisessä reaktiossa katalyytin läsnä ollessa /3,8/. Ristosilloitusagenttina toimii formaldehydi. Katalyyttinä on happo tai emäs, mutta muodostuvat hartsit ovat erilaisia. Happokatalysoitua hartsia kutsutaan novolakaksi ja emäskatalysoitua hartsia resoliksi. Tässä työssä syvennyttään resolin ominaisuuksiin.

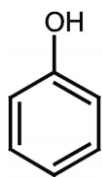


## 2.1 Raaka-aineet

PF-hartsin valmistuksessa tarvittavat raaka-aineet ovat fenoli ja formaldehydi /3,8/. Katalyyttinä toimii natriumhydroksidi.

### 2.1.1 Fenoli

Fenoli  $C_6H_6O$  (kuva 1) on myrkyllinen, väritön ja kiteinen aine, jonka moolimassa on 94,113 g/mol /2,9/. Fenoli koostuu suoraan bentseenirenkaaseen liittyneestä HO-ryhmästä. Fenolit ovat heikkoja happoja, koska aromaattisen renkaan läheisyys lisää HO-ryhmän polaarisuutta ja vety pystyy irtoamaan siitä protonina  $H^+$ . Näin ollen fenoli muodostaa emästen kanssa suoloja, fenolaatteja. Fenoleilla on suhteellisen korkeat kiehumispisteet johtuen vetysidosten muodostumisesta. Fenolijohdannaisten *orto*-muodoilla on suurin haihtuvuus ja *para*-muodoilla puolestaan korkein sulamispiste. Fenolin valmistusmenetelmistä kumeeniprosessi on vähitellen syrjäyttämässä muut valmistusmenetelmät /2/.

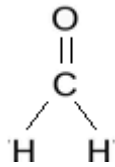
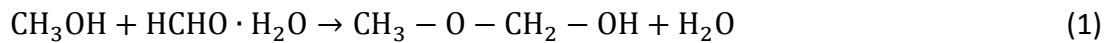


Kuva 1. Fenoli

Fenolia liukenee veteen 8,4 % lämpötilassa 20 °C sekä kaikissa suhteissa lämpötilassa yli 65,3 °C. Se liukenee hyvin myös etanoliin ja eetteriin. Sitä käytetään polymeerien, kuten esimerkiksi fenolihartsien, räjähteiden ja maalien valmistuksessa. Fenoli ärsyttää sekä syövyttää ihoa ja limakalvoja ja se voi tunkeutua ihon läpi verenkiertoon ja vaikuttaa hermomyrkkynä. Fenoliyhdisteillä on ollut aiemmin suuri merkitys desinfioinnissa.

### 2.1.2 Formaldehydi

Formaldehydi ( $CH_2O$ ) eli metanaali (kuva 2) on yksinkertaisin aldehydi, joka on voimakkaan hajuinen sekä jo pieninä pitoisuuksina silmiä, ihoa ja hengityselimiä ärsyttävä kaasu /2,10/. Sen moolimassa on 30,026 g/mol. Formaldehydiä valmistetaan metanolin hapetusreaktiolla metallikatalyytin läsnä ollessa. Formaldehydi on suhteellisen pysyvää vain lämpötilassa 80-100 °C ja polymeroituu helposti tätä alhaisemmissa lämpötiloissa. Liuoksiin lisätään metanolia stabiilisaattoriksi, jolloin muodostuu liuosta stabiloivia hemiasetaaleja reaktioyhtälön 1 mukaisesti /7/:



Kuva 2. Formaldehydi.

Formaldehydi liukenee hyvin veteen ja vesiliuosta käytetään muun muassa erilaisten hartsien, tekstiilien, selluloosan ja liimojen valmistuksessa /2/. Elektronegatiivisen happiatomin polarisoivan vaikutuksen vuoksi formaldehydin karbonyylihiili on elektrofiilinen /11/.

Formaldehydin 30 – 56 p-%:sta vesiliuoksesta käytetään nimitystä formaliini ja kiteisestä muodosta paraformaldehydi /2/. Liuoksissa vapaata formaldehydiä on vain 0,01 % ja se esiintyy polyetyleeniglykolina  $\text{HO}-(\text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{CH}_2 - \text{OH}$ .

Formaldehydi disportoituu vahvojen emästen vaikutuksesta metanoliksi ja muurahaishapoksi reaktioyhtälön 2 mukaisesti /7/.



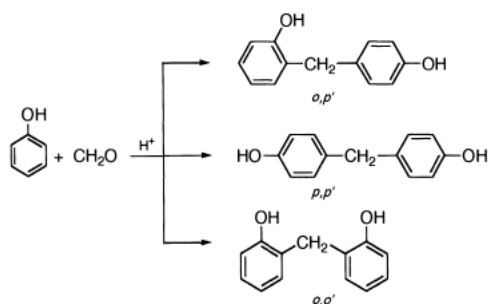
Tämä reaktio tunnetaan Cannizzaron reaktiona.

### 2.1.3 Natriumhydroksidi

Natriumhydroksidi NaOH eli lipeä on natrium-  $\text{Na}^+$  ja hydroksidi-ioneista  $\text{OH}^-$  koostuva vahva emäs, jonka moolimassa on 39.997 g/mol /11,12/. Natriumhydroksidi on kiinteä, valkean läpikuultava hajuton aine, joka absorboi ilmasta vettä ja hiilidioksidia sekä reagoi eksotermisesti veteen liuetessaan. Natriumhydroksidia käytetään joko kiinteänä, tai 50 %:na vesiliuoksena, joka jähmettyy lämpötilassa 12 °C ja jonka tiheys on 1,5 kg/dm<sup>3</sup>. Yli 50 %:set vesiliuokset ovat erittäin viskooseja. Vesiliuokset ovat emäksisiä ja väkevinä liuoksina syövyttäviä. Natriumhydroksidi liuottaa joitakin metalleja, kuten alumiinia, vapauttaen samalla vetykaasua. Natriumhydroksidia valmistetaan natriumkloridista NaCl elektrolyttisesti. Sitä käytetään runsaasti monilla teollisuuden aloilla, kuten paperin ja sellun valmistuksessa sekä muun muassa tekstiilien ja pesuaineiden tuotannossa.

## 2.2 Novolakka

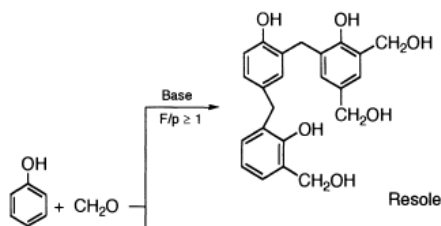
Novolakaksi kutsuttua hartsia saadaan fenolin ja formaldehydin kondensaatioreaktiossa happamissa olosuhteissa /7,13/. Novolakka muodostaa oligomeroitumisen kautta ketjumaisen molekyylirakenteen. Kuvassa 3 esitetään novolakan dimeerien muodostuminen. Novolakka ei rakenteensa vuoksi sovellu liimaukseen.



Kuva 3. Novolakka /7/.

## 2.3 Resoli

Resolia, toisin kuin novolakkaa, voidaan käyttää liimauksessa /7,13/. Resoliksi kutsuttu PF-hartsi muodostuu fenolin ja formaldehydin kondensaatioreaktiossa alkalikatalysoiduissa olosuhteissa. Resoli sisältää reaktiivisia hydroksimetyyli- eli metyloliryhmiä -CH<sub>2</sub>OH, jota edellä mainittu novolakka ei sisällä. Resolin lämmittäminen aiheuttaa molekyylien polymerisoitumisen suuremmiksi molekyyleiksi. Kuvan 4 reaktio esittää resolin muodostumista, kun formaldehydi/fenoli-moolisuhde on yli 1 /7/.

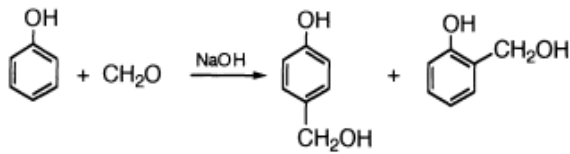


Kuva 4. Resolin muodostuminen alkalikatalyytin läsnäollessa /7/.

### 2.3.1 Hydroksimetylointi

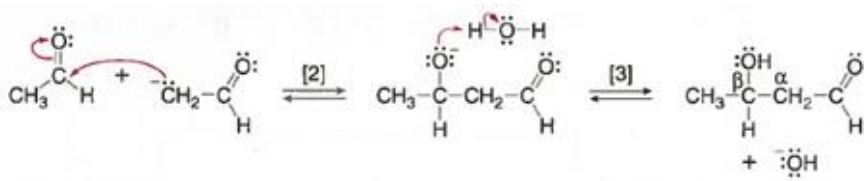
Formaldehyydiadditio fenolin kanssa on hydroksyyli-ryhmän voimakkaasti *para-orto*-ohjaama, mistä *para*-muoto on selvästi voimakkaammin aktivoitunut alkalikatalyytin vaikutuksesta /7,

14/. Nämä muodot, monomeerit, esitetään kuvassa 5. Formaldehydiaddition *para-orto* suhde on tutkimuksissa todettu olevan noin 2:1 /7/.



Kuva 5. Hydroksimetyloidun fenolin *para-* ja *orto-*monomeerit /7/.

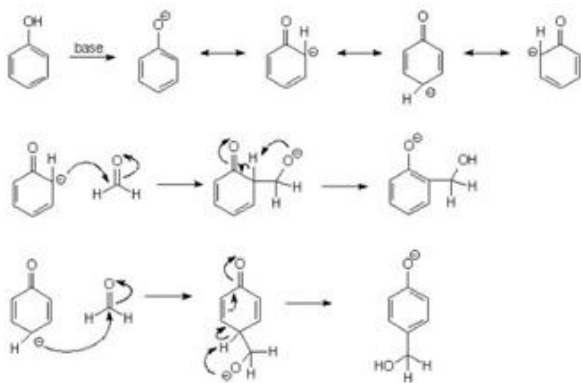
Formaldehydin reaktio fenolin kanssa on enimmäkseen tulkittu tapahtuvan aldolin muodostukseen verrattavissa olevan nukleofiilisen addition kautta, minkä seurauksena syntyy hydroksyylibentsyylialkoholeja /11/. Kuvassa 6 esitetään aldolin muodostuksen nukleofiilisen addition perusreaktio.



Kuva 6. Aldolin muodostumisen perusreaktio /11/.

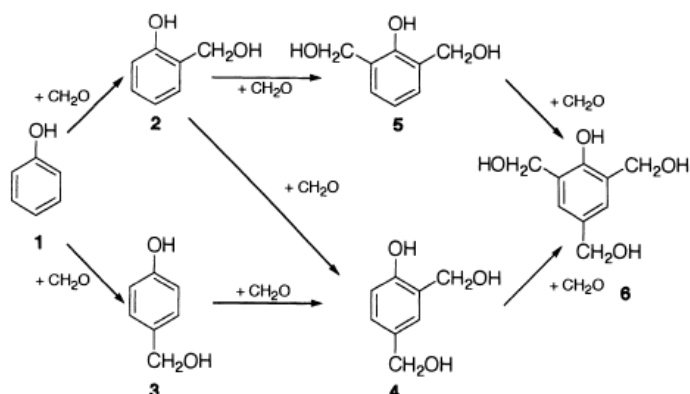
### 2.3.2 Formaldehydiadditio

Kuten kuvan 7 reaktiomekanismista nähdään, fenolin alkalointi saa renkaassa aikaan karbanioneja *orto-* ja *para-*asemiin ja näin ollen formaldehydin elektrofiilinen additio on mahdollinen /7,13,15/. Tämä reaktiomekanismi tunnetaan Lederer-Manasse-reaktiona. Edelleen polymeroitumisen edellytyksenä on metyyliryhmien  $-CH_2OH$  liittyminen fenolimolekyylisiin. Aldehydi toimii ristosilloitusagenttina reaktiossa.



Kuva 7. Formaldehydin nukleofiilinen additio /15/.

Kuten kuvan 8 reaktioista edelleen nähdään myös di- ja trimetylolimuodot ovat mahdollisia *orto*- ja *para*-asemiin /7/. Additioreaktiossa voi siis syntyä yhteensä viisi erilaista monomeeria.



Kuva 8. Formaldehydiadditiossa syntyvät monomeerit /7/.

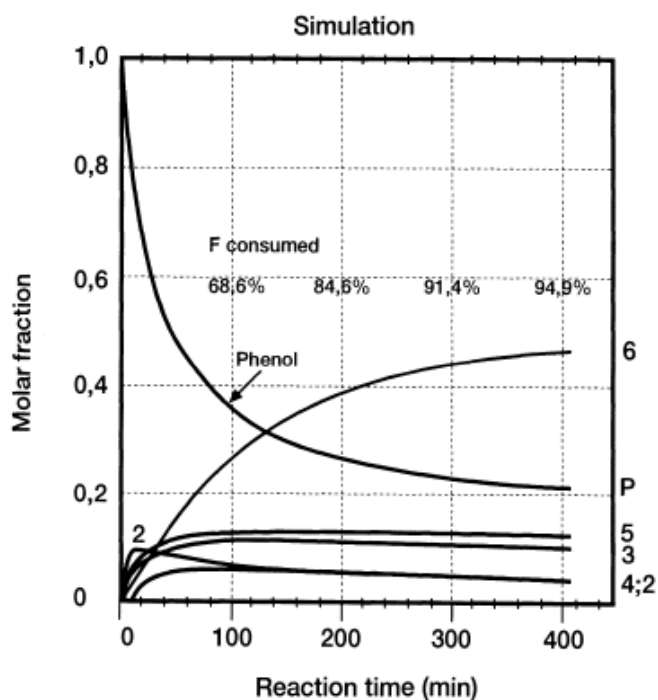
Tutkimusten mukaan kaikkia monomeereja ei suinkaan synny samassa suhteessa /7/. Tutkimukset kuitenkin poikkeavat toisistaan eri monomeerien suhteissa. Yhteistä tutkimuksille on se, että monomeeria 6 syntyy eniten ja monomeeria 2 vähiten, kuten taulukosta 1 voidaan päätellä.

Taulukko 1. Monomeerien suhteet fenolin formaldehydiadditiossa /7/

**Table 2.2.** Relative values of rate constants of methylolated products from reaction of P with F

Reactions	Researchers			
	Freeman and Lewis (1954)	Minami and Ando (1956)	Zsavitsas and Beaulieu (1967)	Eapen and Yeddanapalli (1968)
P+F → 2	1.00	1.00	1.00	1.00
P+F → 3	1.18	2.08	1.09	1.46
2+F → 5	1.66	1.08	1.98	1.70
2+F → 4	1.39	2.58	1.80	3.80
3+F → 4	0.71	0.83	0.79	1.02
5+F → 6	7.94	3.25	3.33	4.54
4+F → 6	1.73	1.25	1.67	1.76

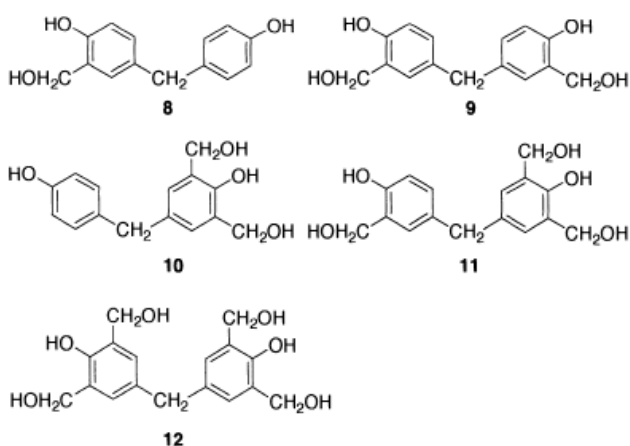
Kuva 9 havainnollistaa eri monomeerien suhdetta. Tässä tutkimuksessa olivat formaldehydin ja fenolin sekä natriumhydroksidin ja fenolin suhteet vastaavasti 2 ja 0,05 /7/.



Kuva 9. Formaldehydiadditiossa syntyvien monomeerien suhteelliset osuudet /7/.

### 2.3.3 Dimeerit

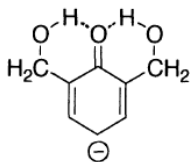
Monomeerit reagoivat edelleen keskenään ja muodostavat dimeereja. Tutkimusten mukaan esimerkiksi pH:n ollessa 8 ja lämpötilan 60 °C kuvan 8 monomeerit reagoivat formaldehydin läsnä ollessa muodostaen edelleen monomeerit 4, 5 ja 6 sekä kuvassa 10 olevat dimeerit 8 - 12.



Kuva 10. Formaldehydiadditiossa syntyviä dimeerejä /7/.

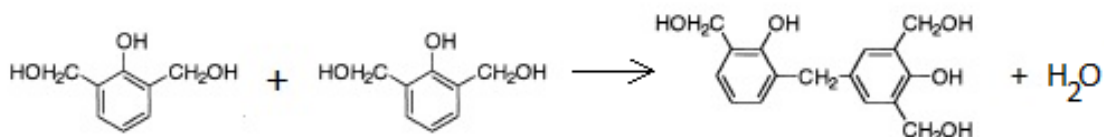
Kuten kuvasta 10 havaitaan dimeerit ovat muodostuneet pelkästään *para*-asemien metyoliryhmien välityksellä /7/. Monomeerit eivät kaikki ole yhtä reaktiivisia. Esimerkiksi

kuvassa 8 oleva monomeeri 5 on selvästi reaktiivisempi fenolin kanssa kuin monomeeri 4 johtuen kuvassa 11 olevan kinonin muodostumisesta. Molekyylin sisäiset vetysidokset stabiloivat ja johtavat negatiiviseen varaukseen *para*-asemassa.

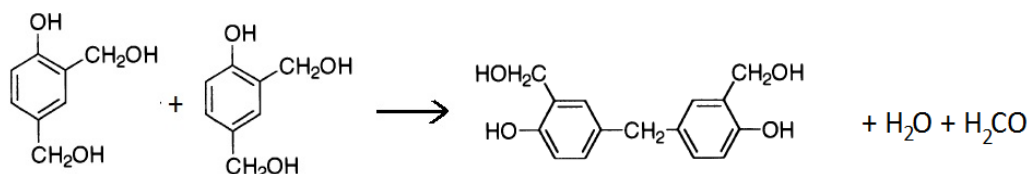


Kuva 11. Kinoni /7/.

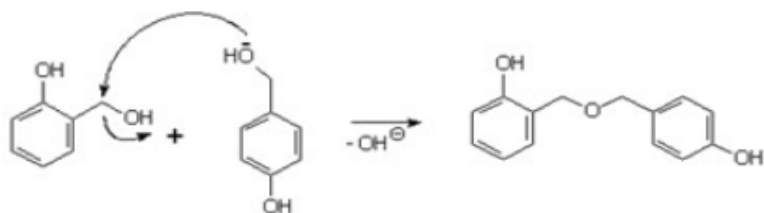
Dimeerit muodostuvat joko metyoliryhmien reagoissa toistensa kanssa tai metyoliryhmän reagoissa aromaattisen vapaan vedyn kanssa /7/. Kuvasta 12 nähdään veden lohkeamisen tapahtuvan metyoliryhmän ja vapaan vedyn reagoissa toistensa kanssa. Kuvasta 13 vastaavasti nähdään veden ja edelleen formaldehydin lohkeamisen tapahtuvan metyoliryhmien reagoissa toistensa kanssa. Kuvassa 14 esitetty eetterisilta on välivaiheena kahden metyoliryhmän reagoissa keskenään. Eetterisiltojen osuus lisääntyy lämpötilan noustessa, mutta niitä ei enää esiinny vahvasti alkalisissa olosuhteissa. Näin ollen dimeerien välisessä reaktiossa vapautunut formaldehydi reagoi edelleen vapaan fenolin kanssa tai vapaaseen paikkaan metyoliloidun fenolin kanssa. Reaktio siis etenee addition ja kondensoitumisen vuorottellessa toisiaan.



Kuva 12. Veden lohkeaminen kahden monomeerien kondensaatioreaktiossa /7/.



Kuva 13. Veden ja formaldehydin lohkeaminen kahden monomeerin kondensaatioreaktiossa /7/.



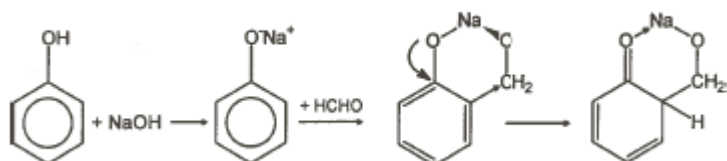
Kuva 14. Eetterisillan muodostuminen metyloilyryhmien reagoissa /7/.

### 2.3.4 Moolisuhde

Formaldehydin, fenolin ja natriumhydroksidin moolisuhteet ovat tärkeimpiä hartsin rakenteeseen ja ominaisuuksiin vaikuttavia tekijöitä /7,8,13/. Tutkimuksissa matalassa lämpötilassa (60 °C), pH:n ollessa 8 ja formaldehydi/fenoli-suhdetta nostettaessa arvoon 1 – 1,5 tapahtuvat kuvan 8 mukaiset monomeerien reaktiot. Trimetyloituja monomeereja muodostuu formaldehydi/fenoli-suhteen lähestyessä arvoa 1,5 /7/. Edelleen matalassa lämpötilassa, mutta nostettaessa pH:ta yli 9 ja formaldehydi/fenoli-suhteen ollessa noin 1,5 lisääntyvät dimeerien reaktiot huomattavasti, jolloin tapahtuu täydellinen ristosilloittuminen. Kokonaisreaktionopeus kasvaa formaldehydi/fenoli-suhteen ja lämpötilan ollessa korkea, mikä johtaa edelleen isompiin molekyylikokoihin.

Reaktionopeus kuitenkin laskee pH:n ylittäessä arvon 10 ja NaOH/fenoli-suhteen ollessa yli arvon 1, Cannizzaron reaktion osuuden kasvaessa.

Kuvassa 15 esitetään eräs korkeissa alkalipitoisuuksissa muodostuva Na-kompleksi fenolin kanssa /3/. Tässä tapauksessa metyloilyryhmän polykondensaatio on estynyt kompleksin muodostuminen vuoksi. Osassa karbanioneja on lisäksi pienempi negatiivinen varaus. Negatiivisen karbanionin muodostuminen on perusreaktiomekanismi PF-kondensaatioreaktiossa alkalisissa olosuhteissa. Näin ollen Na-kompleksin muodostuminen johtaa reaktion hidastumiseen ja on todettavissa muun muassa geeliytymisajan pidentymisenä.

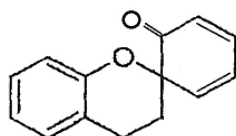


Kuva 15. Fenolin Na-kompleksi /3/.



### 2.3.5 Resolin kovettuminen

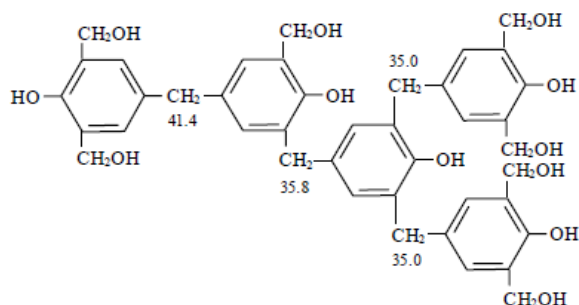
Resolin kovettumisreaktio eli polymeroituminen resiittitilaan voidaan suorittaa joko lämmön tai hapon avulla /3,13/. Kovettumisreaktio tapahtuu pääasiassa metyyliryhmien muodostamien metyleenisiltojen kautta. Neutraaleissa ja happamissa olosuhteissa suoritettussa kovettamisessa syntyy myös eetterisiltoja, jotka eivät tosin ole pysyviä, vaan muuttuvat metyyliidoksiksi formaldehydin lohjetessa. Kuvassa 16 esitetyt kinonit ovat myös tärkeitä välituotteita kovettumisreaktiossa.



Kuva 16. *o*-kinonimetididimeeri /14/.

Hapolla kovettaminen voi tapahtua huoneen lämpötilassa vahvoilla orgaanisilla tai epäorgaanisilla hapoilla, kuten vetykloridi- ja fosforihapoilla /13/.

Kuvasta 17 nähdään resolin polymeroitumisen suosivan *orto*-sitoutumista, koska dimeerien muodostumisvaiheessa *para*-asemat ovat näitä enemmän varattuja /14/.



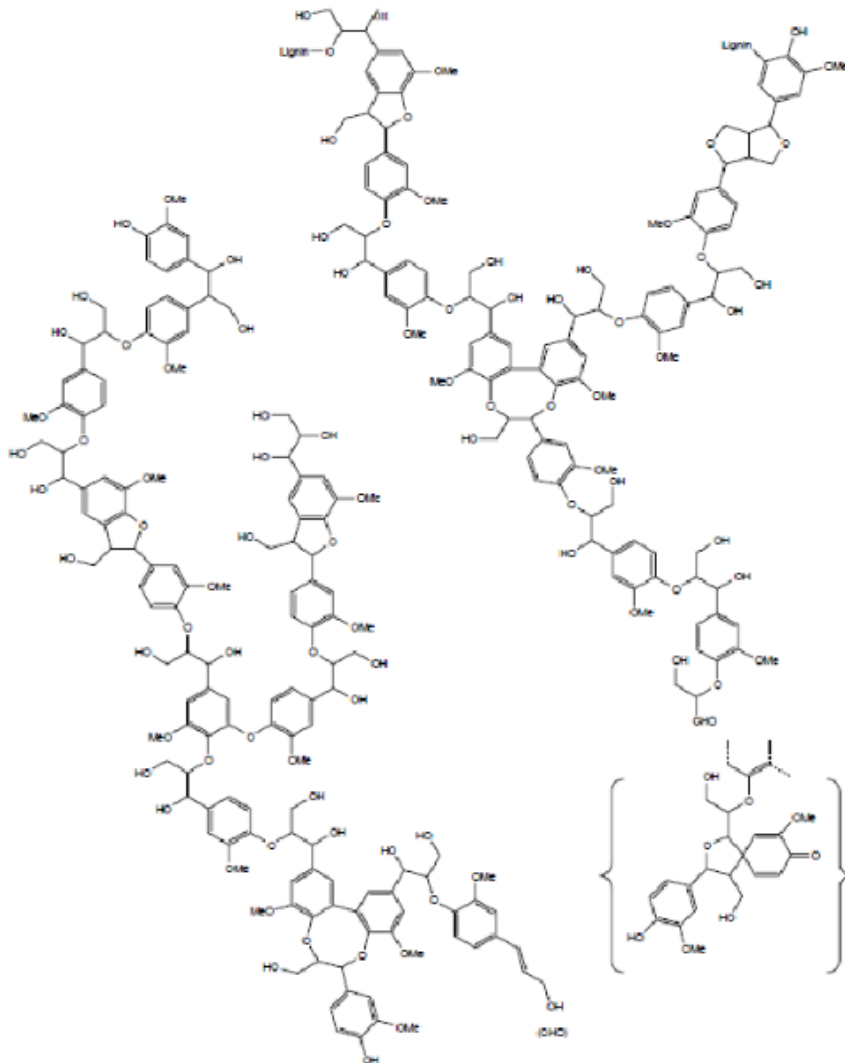
Kuva 17. Resolin *orto*-sitoutuminen /14/.

## 3 Ligniini

Ligniini on puussa esiintyvä polymeeri ja se on selluloosan jälkeen maailman yleisin biopolymeeri /1/. Puumateriaali koostuu kolmesta pääkomponentista, selluloosasta, hemisellulooseista ja ligniinistä. Ligniiniä esiintyy lehtipuissa 25 – 30 % ja havupuissa 20 – 25 %.

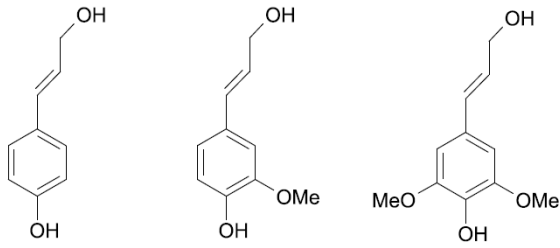
Ligniini toimii eräänlaisena liimana muodostaen kovalenttisia sidoksia, kuten bentsyyliesteri- ja bentsyylietterisidoksia puun hiilihydraattien, erityisesti hemiselluloosien kanssa.

Ligniini eroaa muista puun makromolekyyleistä epäsäännöllisen ja amorfisen rakenteensa vuoksi /1/. Ligniini voidaan jakaa karkeasti kolmeen luokkaan; lehtipuu-, havupuu- ja ruoholigniini. Kuvassa 18 esitetään havupuuligniinin osarakenne.



Kuva 18. Havupuuligniinin rakenne /16/.

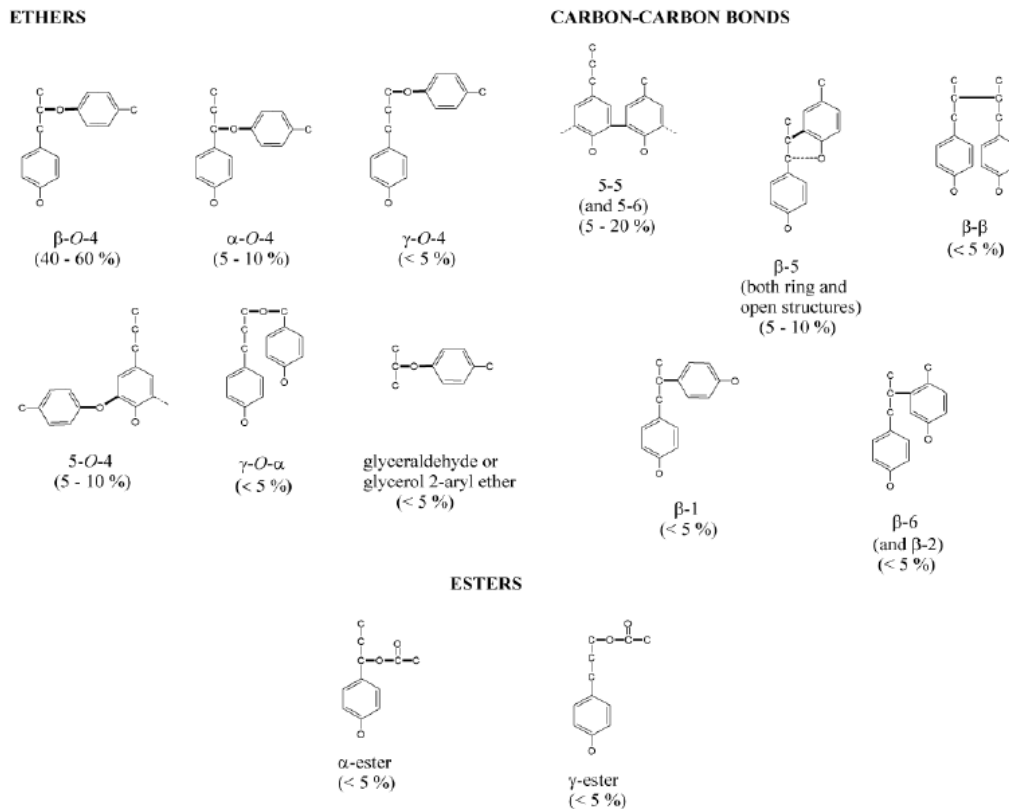
Ligniini on syntynyt fenyylipropaaniyksiköistä eli  $C_6C_3$ -prekursoreista, jotka ovat *p*-kumaryylialkoholi, koniferyylialkoholi ja sinappyylialkoholi (kuva 19) /1/.



Kuva 19. *trans-p*-kumaryylialkoholi (vasemmalla), *trans*-koniferyylialkoholi (keskellä) ja *trans*-sinapyylialkoholi (oikealla) /1/.

Näiden prekursorien esiintyminen vaihtelee puulajeittain siten, että lehtipuissa on 50 % koniferyylialkoholia eli guajasyylliligniiniä ja 50 % sinapyylialkoholia eli syringyylliligniiniä /1/. Vastaavasti havupuissa esiintyy 90 % koniferyylialkoholia ja 10 % *p*-kumaryylialkoholia eli *p*-hydroksifenyyliligniiniä.

Fenyylipropaaniyksiköt eivät ole sitoutuneet toisiinsa säännönmukaisilla sidoksilla muodostaessaan makromolekyylejä /1/. Näistä eetteri-, hiili-hiili- ja esterisidoksista, joista tavataan yleisimmin  $\beta$ -O-4 eetterisidosta, on yhteenvedo kuvassa 20.



Kuva 20. Ligniinin fenyylipropaaniyksiköiden keskinäiset sidokset /1/.

Ligniini, kuten edellä todettiin, on amorfinen fenyylipropaniyyksiköistä koostuva epäsäännöllinen makromolekyyli /1/. Ligniinin polymeroitumisaste on 75–100, kun selluloosan, mikä koostuu glukoosiyksiköistä, polymeroitumisaste on 10,000 – 15,000. Ligniini sisältää funktionaalisia ryhmiä, jotka ovat metoksyyli-, alifaattiset hydroksyyli-, fenoliset hydroksyyli- ja karbonyyliryhmät.

### 3.1 Ligniinin eristäminen

Ligniiniä voidaan erottaa kemiallisen selluloosan valmistusprosessin (delignifointi) sivutuotteena /17/. Ligniini jaetaan sellunvalmistusmenetelmän mukaan sulfaattiligniiniksi, alkaliligniiniksi (soodaligniini) ja lignosulfonaateiksi (happamat keitot). Lisäksi ligniini voidaan erottaa puumassasta esimerkiksi rikkivapailta organosolv- ja hydrolyysimenetelmillä. Kyseisiä menetelmiä sovelletaan kuitenkin erittäin vähän teollisessa mittakaavassa.

Yleisin sellunvalmistusprosessi on alkalinen sulfaattiprosessi /17/. Sulfaattimenetelmässä ligniini liukenee alkaliseen keittoliemeen, joka koostuu natriumhydroksidista ja natriumsulfidista. Sulfaattimenetelmää suositaan muun muassa paremman selluloosasaannon, kuitulujuuden ja keittokemikaalien uudelleenkierätyvyyden vuoksi. Liuetessaan keittoliemeen ligniini pilkkoutuu ja muuttuu liukoiseksi, jolloin sen moolimassa samalla pienenee. Havupuun sulfaattiligniinin painokeskimääräisen moolimassan ( $M_w$ ) on tutkimuksissa /18/ todettu olevan maksimissaan 4,100 Da, kun natiivin havupuuligniinin moolimassa on 15,000–20,000 Da /19/. Taulukossa 2 on yhteenveto teknisen ligniinin moolimassoista alkalisen keiton eri vaiheissa.

Taulukko 2. Teknisen ligniinin moolimassoja /18/

$\bar{M}_w$ (Da) of soluble lignin from the different phases of alkaline cooks				
Cook	Initial	End	Maximum	H-factor*
Wheat soda-AQ	5,900	4,900	5,900	2
Wheat kraft	5,050	3,400	5,050	2
Softwood kraft	1,900	3,100	4,100	600
Birch kraft	2,200	2,600	3,400	270
Aspen kraft	1,500	2,700	2,950	410

\*H-factor of the cook when the maximum  $\bar{M}_w$  of dissolved lignin was observed.

## 3.2 Ligniinin käyttö

### 3.2.1 Nykytilanne

Hyvän lämpöarvonsa vuoksi sulfaattiprosessissa saatava ligniini poltetaan pääasiassa soodakattilassa energian tuottamiseksi.

Sulfiittimassaa valmistettaessa muodostuu puun sisältämästä ligniinistä sulfonoitumisen kautta lignosulfonaatteja /2,17/. Niitä voidaan käyttää, puhtausasteistaan riippuen, lisäaineina muun muassa öljynporauslietteissä ja betoniteollisuudessa sekä dispergointi- ja sideaineina tekstiili- ja graafisen teollisuuden tuotteissa ja malmien vaahdotusaineissa. Lisäksi niitä voidaan käyttää erilaisten kemikaalien raaka-aineina, kuten valmistettaessa vanilliinia ja dimetyylisulfoksidia.

Ligniiniä voidaan hyödyntää myös korvaamaan fossiilisia kemikaaleja sen aromaattisen rakenteensa vuoksi, esimerkiksi kertamuovisovelluksissa, kuten PF-hartseissa /4,6,20/. Ligniinillä on lisäksi spesifinen ominaisuus pienentää formaldehydiemissiota puuteollisuuden liimoissa käytettävissä urea- ja PF-hartseissa /4,5/.

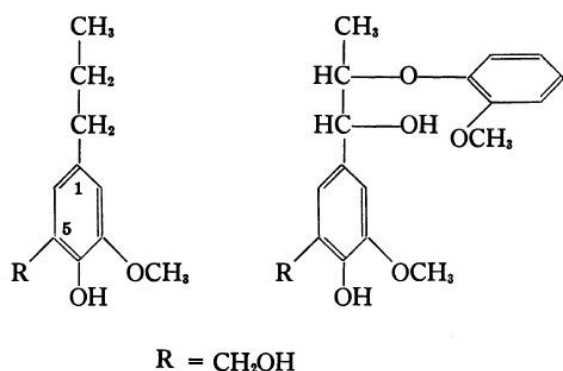
### 3.2.2 Tulevaisuuden näkymät

Biohajoavalla ligniinillä on UV-säteilyltä ja mikrobeilta suojaavia ominaisuuksia, jotka yhdessä mahdollistavat ligniinin käytön erilaisille biopolymeereille kumien ja muovien valmistuksessa /21/. Muovien korvaaminen erilaisissa rakenteissa, kuten auto-, vene- ja huonekaluteollisuudessa sekä rakennusteollisuuden erilaisissa materiaaleissa muodostavat potentiaalisen ligniinin käyttömahdollisuuden. Autoteollisuus on puolestaan kiinnostunut kokonaan kierrätettävästä autosta, jossa ligniinillä olisi oma osuutensa.

## 4 Ligniinin formaldehydiadditio alkalisissa olosuhteissa

Ligniinin formaldehydiadditio voi tapahtua bentseenirenkaan C5-asemaan, joka on samalla *orto*-asemassa fenoliseen hydroksyyliiryhmään nähden /14,20/. Tämä on sitoutumisen pääreaktio. Kyseinen hydroksimetylointi, kuten myös fenolin formaldehydiadditiossa, on välttämätön polymeroitumisen edellytys. Marton *et al.* /20/ olivat päätyneet guajasyyli-1-

propanilla sekä dimeerisella  $\beta$ -aryylieetterillä tekemissään kokeissa kuvan 21 mukaisiin hydroksimetyyli- eli metylolijohdannaisiin.



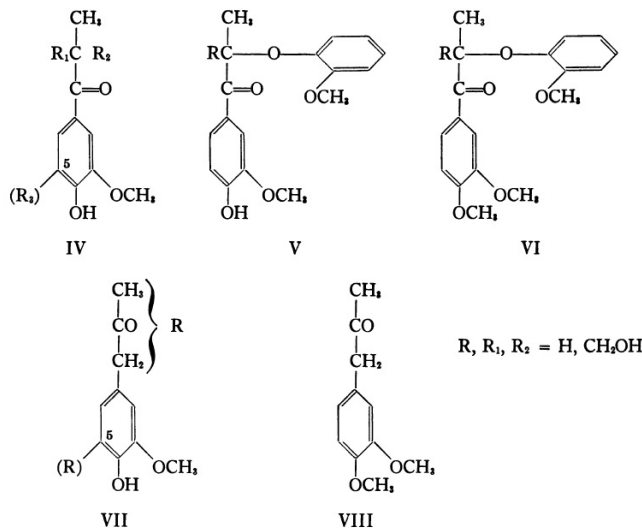
Kuva 21. Eräitä ligniinin hydroksimetyylijohtannaisia /20/.

Formaldehydiaddition reaktiomekanismin on todettu tapahtuvan renkaaseen Lederer-Manasse-reaktiolla, ellei sivuketju sisällä elektroneja puoleensa vetäviä ryhmiä /20/. Rengasta deaktivoivat sivuketjun  $\alpha$ -asemassa olevat kaksoissidokset. Renkaan fenolisen *orto*-aseman inhibiittorina elektrofiilisessa substituutiossa toimii puolestaan sivuketjun  $\alpha$ -asemassa olevat CO-ryhmät.

Tulokset ovat osoittaneet, että noin 0,36 mol metyloilyryhmiä (-CH<sub>2</sub>OH) liittyi jokaista ligniinin C<sub>9</sub>-yksikköä kohden /20/. Vastaavasti noin 0,33 mol saatiin liittymään guajasyylliligniinin C5-asemaan Lederer-Manasse-reaktiolla.

Toinen reaktiomekanismi on formaldehydiadditio ligniinin sivuketjun  $\beta$ -asemaan Tollen-reaktiolla. Marton *et al.* /20/ olivat etsineet parhaat mahdolliset olosuhteet Tollen-reaktion toteamiseksi. Kokeissa käytettiin useampia malliyhdisteitä, jotka sisälsivät CO-ryhmiä sivuketjun  $\alpha$ - tai  $\beta$ -asemassa. Reaktiot johtivat lähes jokaisessa tapauksessa kuvassa 22 oleviin hydroksimetyloitujen yhdisteiden seokseen.

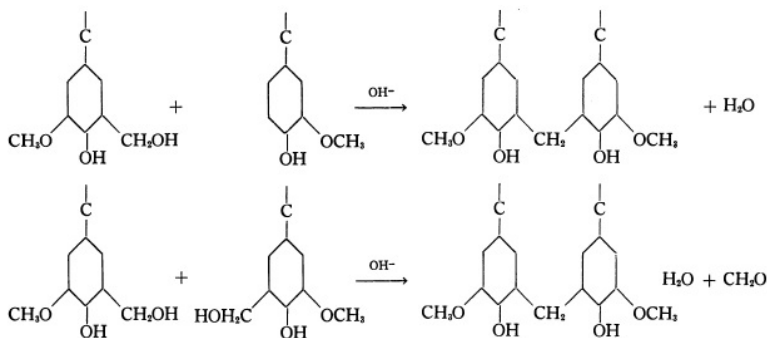
Saadakseen nämä sivuketjun reaktiot näkyviin, tutkijat joutuivat käyttämään poikkeuksellisia olosuhteita ja alkalikonsentraatio oli ollut korkea /20/. Näissä hyvin alkalisisissa olosuhteissa formaldehydi voi hajota metanoliksi ja muurahaishapoksi Cannizzaron reaktiolla. Tällöin on myös mahdollista, että tapahtuma suosii erityisesti uusien hydroksyyli- kuin hydroksimetyyliryhmien muodostumista.



Kuva 22. Malliaineiden formaldehydiaddition reaktiotuotteita /20/.

## 4.1 Dimeerit

Kuvassa 23 esitetään dimeerien muodostumien kahden hydroksimetyloidun fenyylipropaanimonomeerin välillä /20/. Reaktiossa vapautuu sekä vettä että formaldehydiä kahden metyyliryhmän reagoidessa toistensa kanssa. Vastaavasti metyyliryhmän ja fenolisen *ortho*-hiilen kondensaatiossa vapautuu vettä.



Kuva 23. Dimeerien muodostuminen /20/.

Kuten edellä todettiin, alkalikatalysoitu formaldehydiadditio ligniiniin kanssa on osoitettu tapahtuvan ensisijaisesti renkaan C5-asemaan Lederer-Manasse-reaktiolla ja toissijaisesti sivuketjun  $\beta$ -asemaan Tollen-reaktiolla. Havupuuligniini on pääasiassa guajasyylliligniiniä, jossa tuo mainittu C5- eli *ortho*-asema on vapaana. Sen sijaan lehtipuuligniini on pääasiassa syringyylliligniiniä, jossa tuo jo mainittu C5-asema sekä myös C3-asema, joka on myös fenolinen *ortho*-asema, ovat metoksyylisubstituoituja. Näin ollen formaldehydiadditio lehtipuuligniiniin on vähemmän reaktiivista kuin havupuuligniiniin /22/.

## 4.2 Ligniini-fenoliformaldehdyhartsin moolisuhteet

Olenaisinta LPF-hartsin valmistuksessa ovat oikeat ligniinin, fenolin, formaldehydin ja natriumhydroksidin moolisuhteet /20,22/. Ligniinin moolimassa on epämääräinen ligniinin heterogeenisyyden vuoksi. Kirjallisuudesta löytyy eri vaihtoehtoja ligniinin C<sub>9</sub>-fenyylipropaaniyksikön moolimassalle, jota on käytetty laskettaessa hartsinvalmistuksen moolisuhteita. Yleisesti moolimassat ovat välillä 160 – 210 g/mol /22/. Erot johtuvat ligniinin erilaisista erotus- ja saostusmenetelmistä sekä sen epäsäännöllisestä amorfisesta rakenteesta.

Esimerkiksi Marton *et al.* /20/ tekivät LPF-hartsia Ligno-Tech ligniinistä. Moolisuhte fenolisten hydroksyyliyhmiä fenolin ja sulfaattiligniinin sekä formaldehydin (PhOH:CH<sub>2</sub>O) välillä oli 1:2. Fenyylipropaanin moolimassana käytettiin 190 g/mol ja fenolisten hydroksyyliyksiköiden lukumäärä jokaista C<sub>9</sub>-yksikköä kohden oli 0,4.

Danielson ja Simonson /23/ olivat käyttäneet kokeissaan taulukon 3 mukaisia kemikaalimääriä LPF-hartsille. Kokeissa käytettiin sulfaattiligniiniä, jonka laskennallisena moolimassana käytettiin 190 g/mol.

Taulukko 3. Kemikaalimäärät Danielsonin ja Simonsonin mukaan /23/

Weight ratio phenol/KL	Added amounts (g) of:				Final resin pH (25 °C)
	Formaldehyde <sup>a</sup>	Phenol	KL <sup>b</sup>	NaOH <sup>c</sup>	
100/0	599	377	—	195	11.7
80/20	500	302	75	158	11.6
60/40	405	226	151	158	11.9
56/44	386	211	166	158	11.5
52/48	367	196	181	158	11.4
50/50	357	188	188	138	11.8
40/60	310	151	226	138	12.1
20/80	214	75	302	158	12.7

<sup>a</sup> Aqueous solution, 40 wt%.

<sup>b</sup> Calculated as dry solids.

<sup>c</sup> Aqueous solution, 45 wt%.

## 4.3 Ligniinin reaktiivisuus

Ligniininomomeeri on vähemmän reaktiivinen kuin fenolinen rengas itsessään /3,24/. On arvioitu, että sulfaattiligniinissä on ainoastaan 0,3 – 0,5 reaktiivista fenolista *orto*-asemaa käytettävissä formaldehydikondensaatioon jokaista C<sub>9</sub>-fenyylipropaaniyksikköä kohden. Metoksyyliryhmät (-OCH<sub>3</sub>) ovat miehittäneet fenolisiin hydroksyyliyhmiin nähden *orto*-asemassa olevat ryhmät. Näin ollen vapaiden hydroksyyliyhmiä reaktiivisuus on estynyt.



Toiseksi ligniinissä on vähemmän kuin yksi bentsyylialkoholi- tai eetteriryhmää C<sub>9</sub>-fenyylipropaniyyksikköä kohden, kun taas fenolihartsit voi muodostaa kolme metyloitua ryhmää yhteen fenoliseen renkaaseen. Näin ollen ligniinin aromaattinen rengas on ratkaisevasti vähemmän reaktiivinen kuin fenolin hydroksibentsyylialkoholiryhmä. Metyyliryhmien poistaminen siis lisäisi reaktiivisia, fenolisia ryhmiä ja näin ligniinin reaktiivisuus lisääntyisi.

### 4.3.1 Metyloitu ligniini

Ligniinin reaktiivisuus riippuu siis siitä kuinka paljon siinä on vapaita reaktiivisia ryhmiä formaldehydiadditiolle /3/. Tutkimuksissa on todettu, että metyloituneen ligniinin reaktiivisuus on selvästi metyloimattomaa ligniiniä parempi. Tutkijat olivat antaneet ligniinin ja formaldehydin reagoita reaktorissa useiden tuntien ajan saaden ligniinin reaktiivisemmaksi.

### 4.3.2 Demetylointi

Rikkipohjainen demetylointi on perinteisesti tunnettu demetylointimenetelmä /19,22,24,25/. Tulokset ovat osoittaneet, että metoksyyliryhmät vähenivät lähes puoleen demetyloinnin jälkeen, mikä johti fenolisten karboksyyli- ja hydroksyyli-ryhmien lisääntymiseen.

### 4.3.3 Ristisilloitusagentti

Ligniinin reaktiivisuutta on mahdollista lisätä muun muassa vaihtoehtoisella ristisilloitusagenteilla /3/. Ristisilloitusagentteja on lukuisia ja niistä voidaan mainita epoksidit, polyisosyanaatit, polyolit, polyakryyliamidit, aldehydit, amiinit ja proteiinit.

### 4.3.4 Alkalointi

Tutkimuksissa /26/ on havaittu, että riittävä alkalointi lisää ligniinin reaktiivisuutta huomattavasti. Alkalointi avaa ligniinin makromolekulaarisen rakenteen ja steeriset esteet poistuvat. Riittävä alkalointi edesauttaa myös varautuneiden ryhmien lisääntymisen makromolekyyliin. Tällöin reaktiot renkaaseen ovat mahdollisia. Alkaloinnissa olennaista on ligniinin kunnollinen liukeneminen vesi-alkaliseen, lämpötila ja sekoitus. Alkalointi voi tapahtua joko erikseen tai fenoli-alkaliliuoksessa hartsinvalmistuksen yhteydessä, ennen formaldehydin lisäämistä.

### 4.3.5 Entsymaattinen käsittely

Ligniinin entsyymaattista käsittelyä on myös tutkittu /27/. Oksidoreduktaaseilla, kuten lakkaasi ja peroksidaasi, on saatu lisättyä ligniinin vesiliukoisuutta, sekä sulfaattiligniinin ja fenolin välistä reaktiivisuutta.

### 4.3.6 Sokeriruokoligniini

Yksi mahdollisuus on käyttää selvästi reaktiivisempaa ligniiniä liiman raaka-aineena /3/. Tällainen on esimerkiksi sokerin valmistuksen sivutuotteena syntyvä sokeriruokojäte, bagassi. Bagassiligniini sisältää 0,7–0,9 reaktiivista fenolista ryhmää jokaista C<sub>9</sub>-fenyylipropaaniyksikköä kohden, mikä on selvästi enemmän kuin on sulfaattiligniinissä, jossa vastaavia reaktiivisia ryhmiä on 0,3–0,5, kuten jo edellä todettiin.

## 5 Liimat

Liimat voidaan jakaa luonnonperusteisiin suurimolekyylisiin aineisiin ja synteettisiin tuotteisiin /28/. Puun liimaukseen käytetään nestemäisessä tilassa olevia aineita liimasauman muodostamiseen. Liuokset voidaan jakaa kolmeen luokkaan niiden ominaisuuksien mukaan:

- a) Varsinaiset liuokset. Liuokset eivät sovellu liimaukseen liian pienen partikkelikokonsa (< 1 µm) vuoksi. Varsinaisiksi liuoksiksi voidaan luokitella muun muassa ruokasuolaliuos.
- b) Kolloidiset liuokset. Partikkelikooltaan yli 1 µm:n liuokset soveltuvat liimaukseen. Tällaisia ovat tavallisimmat liimat, kuten urea-, fenoli-, resolsinoli- sekä epoksihartsit. Liuosta, jossa on molekyylikooltaan erilaisia partikkeleita, kutsutaan dispersioksi tai emulsioksi. Tällaisia ovat muun muassa polyvinyliasettaatti (PVAc)-liimat. Käytännössä liimoissa partikkelit ovat useimmiten eri suuruisia. Osa on liuenneena ja osa dispergoituneena. Pienemmät partikkelit toimivat stabilisaattoreina estäen suurempien partikkeleiden sulautumisen yhteen. Liuottimen, tyypillisesti veden, lisäys saattaa poistaa stabiloivan vaikutuksen ja partikkelit saostuvat kumimaisena niukkaliukoisena sakkana. Muutosta kutsutaan vesitoleranssiksi. Pitkä säilytysaika ilman sekoitusta voi aiheuttaa partikkelien laskeutumisen ja sen seurauksena sakkautumisen.

Tässä tutkielmassa esillä olevat PF- ja LPF-hartsit kuuluvat kolloidisiin liuoksiin.

- c) Sulateliimat ovat huoneenlämpötilassa kiinteitä aineita ja sulina 150-200 °C:ssa. Kovettuminen tapahtuu liiman jäähtyessä.

## 5.1 Liimojen kuiva-aine

Puuliimat sisältävät lähes poikkeuksetta vettä, joka on halvin liuotin /28/. Vedelle on annettava riittävästi aikaa poistua liimasaumasta puristettaessa lämpötilassa yli 100 °C. Liimaseokseen lisätään vettä muun muassa hartsin säästämiseksi. Tämä vuoksi liimaseokseen on puolestaan lisättävä vettä sitovia jatkosaineita. Jatkosaineiden tehtävänä on myös säätää liimaseoksen viskositeettia ja parantaa liiman levitysominaisuuksia /29/. Toiseksi liiman kuiva-aineet muodostavat varsinaisen sitovan liimasauman. Liimasauman kuivuessa eli veden poistuessa tapahtuu aina kutistumista. Kutistuminen riippuu liiman laadusta, liimasauman paksuudesta ja kuiva-aineen määrästä. Kutistuminen on sitä suurempi, mitä vähemmän liimassa on kuiva-aineita ja liimasauman kutistumajännitykset ovat sitä voimakkaampia. Jatkosaineiden seoksesta käytetään yleisesti nimitystä kovettaja, joka lisätään hartsin sekaan ennen liimausprosessia. Kovettaja, nimestään huolimatta, ei välttämättä sisällä hartsin kovettumista edistäviä aineita.

Kovettajan aineosista tyypillisimpiä ovat tärkkelyspitoiset jauheet, kuten vehnä jauho sekä epäorgaaniset aineet /28/. Tärkkelyksellä on veden sitomisen lisäksi kylmäliimausominaisuuksia, mikä on tärkeä ominaisuus esipuristusta ajatellen. Muita aineita ovat tyypillisesti liitu, puujauho ja tanniinit. Liitua eli kalsiumkarbonaattia voi olla merkittäviä määriä kovettajassa. Liiallinen liidun määrä tosin voi heikentää vanerin liimausta ja työstettävyyttä /28/. Tanniinien käytöllä, kuten Quebarachopuun kuoresta saatavalla jauheella, on ollut aiemmin suuri merkitys liimojen kovettumisessa. Tosin liimauskokeet ovat osoittaneet, että hartsit voidaan kovettaa myös ilman tanniinien lisäystä /30/. Toiseksi Quebaracojauheen käyttöä rajoittaa sen korkea hinta. Kovettajaa on tyypillisesti noin 5 % liiman kuiva-aineesta, mutta liiallinen kovettajan määrä heikentää liimauksen ominaisuuksia. Liimaseos ei ole käyttökelpoinen heti kovettajan lisäyksen jälkeen, vaan sen on annettava seisoa ainakin kahden tunnin ajan /29/. Tämä aika vaaditaan, jotta kovettajan sisältämät jauhemaiset aineet ehtivät turvota ja säätää viskositeetin lopulliseen tavoitteeseensa. Liiman on oltava käyttökelpoista koko liimaustyövaiheiden ajan.

## 5.2 Liiman pH

Liiman pH:lla on enimmäkseen merkitystä sauman kestävyteen. Happokatalysoidun PF-liiman lujuus laskee huomattavasti testiolosuhteissa, kun taas alkalikatalysoidun PF-liiman lujuudessa ei havaittu juuri ollenkaan heikentymistä /3/.

## 6 Liiman sitova vaikutus

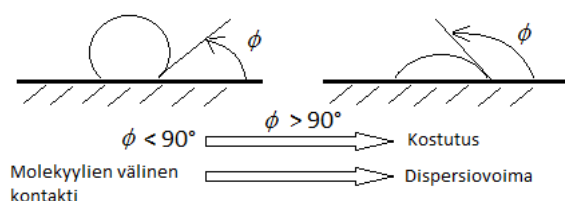
Kestävän liimasauman muodostumiselle voidaan asettaa seuraavia edellytyksiä.

### 6.1 Diffuusioteoria

Diffuusioteorian mukaan liiman diffusoituminen liimattavaan materiaaliin on välttämätön adheesiolle /28,31/. Tämä merkitsisi rajapinnan täydellistä häviämistä samanlaisten materiaalien välillä. Tätä voi tapahtua spesifisissä tapauksissa, mutta todennäköisesti se ei ole yleinen ilmiö, koska nekin tapaukset ovat selitettävissä seuraavaksi kuvatulla molekyyli-dispersioteorialla.

### 6.2 Molekyyli-dispersioteoria

Molekyyli-dispersioteorian mukaan molekyylit värähtelevät toistensa suhteen ja värähdellessään käyttäytyvät dipolin tavoin /31/. Värähtelevät dipolit indusoivat naapurimolekyyleihin dipoleja, minkä seurauksena muodostuu yhteinen vetovoima molekyylien välille. Näiden dispersiivoimien, London-voimien, ulottuvuus on erittäin pieni. Nykykäsityksen mukaan dispersiivoimilla on suurin vaikutus liimasidoksessa poolittomilla ja heikosti poolisilla aineilla. Voimat ovat hyvin heikkoja, mutta silti kaikkein yleisimpiä; kaikilla aineilla esiintyy dispersioefekti. Dispersiivoimat ovat riittävän suuria selittämään tavallisen liimasauman lujuudet. Kuvassa 24 esitetään kuinka molekyylien välinen kontakti vaikuttaa dispersiivoimiin.



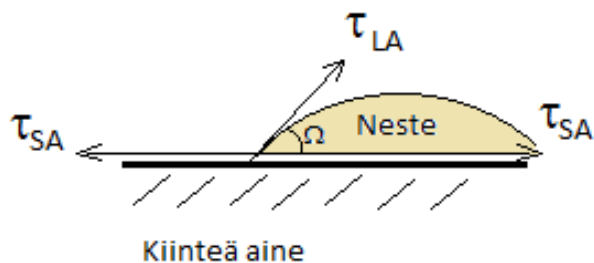
Kuva 24. Kontaktin vaikutus dispersiivoimiin /31/.

Puu, liimattavana materiaalina, sisältää hydroksyyliiryhmiä, jotka muodostavat sidoksia liiman kanssa van der Waals- ja London-voimien vaikutuksesta.

### 6.3 Kostutus ja termodynaaminen adsorptioteoria

Liiman puuta kostuttavalla vaikutuksella on suuri merkitys dispersiovoimiin /28,31/. Mikäli liiman puuta kostuttava vaikutus jää jostain syystä pieneksi, niin se on esteenä kestävästi liimasauman muodostumiselle. Tämä on selitettävissä sillä, että dispersiovoimat ovat voimakkaasti riippuvaisia etäisyydestä, joka jää liian isoksi, jos riittävää kostutusta ei ole saavutettu.

Termodynaamisen adsorptioteorian mukaan kaksi pintaa tarttuvat toisiinsa kiinni, jos ne tulevat riittävän lähelle toisiaan /31/. Vetovoimien vaikutussäde on kuitenkin niin pieni ( $3 - 4 \cdot 10^{-10}$  m), ettei tämä ole normaalissa oloissa mahdollista, koska esimerkiksi työstämällä pintoja ei saa riittävän sileiksi. Lisäksi kappaleen pinnalla on muun muassa happimolekyylejä ja likapartikkeleita estämässä vetovoimien muodostumista. Näistä syistä molekyyli- ja väliainemolekyylivoimia välittävänä väliaineena on käytettävä liimaa. Kostutuksella ja kontaktikulmalla  $\Omega$  (kuva 25) on tässäkin tapauksessa erittäin suuri merkitys.



Kuva 25. Kontaktikulma  $\Omega$  ja nestepisaran jännitykset kiinteän aineen pinnalla.

Puhtaalla ja sileällä pinnalla on voimassa Youngin teoreettinen tasapainoyhtälö:

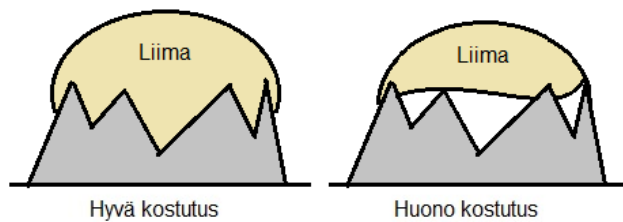
$$\cos \Omega = R_w \frac{\tau_{SA} - \tau_{SL}}{\tau_{LA}}, \quad (3)$$

missä  $R_w$  on pinnankarheuskerroin,  $\tau_{SA}$  kiinteän aineen pintaenergia,  $\tau_{SL}$  kiinteän ja nesteen rajapintaenergia sekä  $\tau_{LA}$  nesteen pintaenergia.

Pinnan kostutuksen kriteeri on siis kontaktikulma  $\Omega$ , jonka tulisi olla alle  $40^\circ$  /31/. Vain riittävän herkkäliikkeinen neste pääsee tunkeutumaan kiinteän aineen pinnalla molekulaaristen vetovoimien vaikutussäteiden sisäpuolelle, syrjäyttämällä samalla liimattavalla

pinnalla olevat happimolekyylit ja likapartikkelit. Adsorptioteoria on tärkeä, koska se kuvaa liimattavan pinnan kostumisen liimasta ja osoittaa, että tällä on hyvä korrelaatio saavuttaa kestävä liimasauma.

Kuvassa 26 havainnollistetaan liimattavan pinnan kostutuksen merkitystä. Riittävän herkkäliikkeinen neste pääsee tunkeutumaan pinnan epätasaisuuksiin.

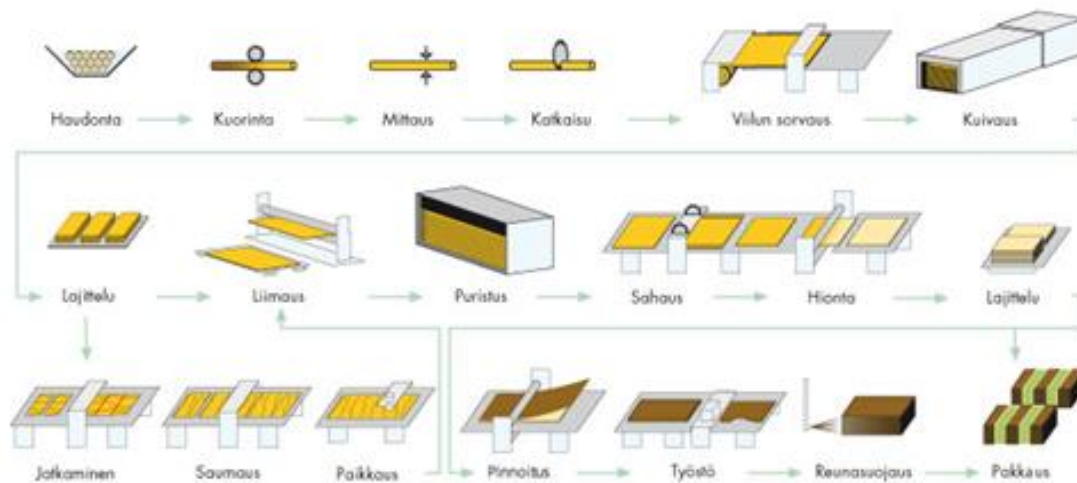


Kuva 26. Liiman kostuttava vaikutus kappaleen pinnalla.

## 7 Vanerin valmistus

### 7.1 Yleistä

Suomen vaneriteollisuus alkoi vuonna 1893, kun ensimmäinen vaneritehdas perustettiin Karkkuun /32/. Vaneri valmistetaan levyn muodostaman tasonsuuntaisista viiluista /33/. Vanerilevy koostuu vähintään kolmesta viilusta, joiden paksuus on 1,4 – 3,2 mm. Vanerin raaka-aineena käytetään pääasiassa koivua ja kuusta. Vanerit jaetaan käyttötarkoituksensa mukaan joko ulko- tai sisäkäyttöön soveltuviksi vanereiksi. Ulkokäyttöön tarkoitetut vanerit liimataan lähes poikkeuksetta PF-hartsilla. Tällöin puhutaan Exterior-liimauksesta (EXT). Vastaavasti sisäkäyttöön tarkoitetut vanerit liimataan ureapohjaisilla hartseilla, jotka eivät ole säänkestäviä. Tällöin puhutaan interior-vanereista (INT). Kuvassa 27 esitetään vanerin valmistusvaiheet kaaviona.



Vanerin tuotantoprosessi vaihtelee hieman tehtaan ja valmistettavan vanerin käyttökohteen mukaan.

Kuva 27. Vanerin tuotantoprosessi /34/.

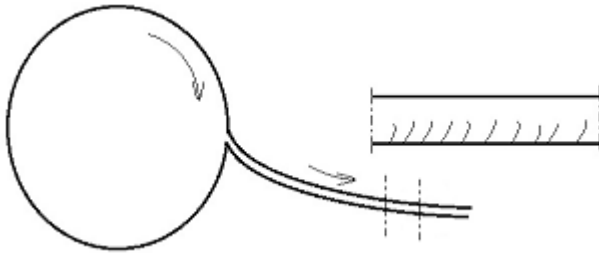
## 7.2 Haudonta

Vanerin valmistus alkaa tukkien vastaanotolla tehtaalla, minkä jälkeen ne pudotetaan haudonta-altaaseen /33,35/. Haudonnan tarkoitus on puun lämmittäminen tilaan, jossa siitä saadaan sorvatuksi ja leikatuksi käyttökelpoista viilua. Tarkoitus on lämmittää puu sille tasolle, jossa viilu leikkautuu pinnaltaan tasaisena, sileänä ja riittävän lujana. Puuaineksen on haudonnan jälkeen oltava riittävän elastista ja muovailtavaa. Tyypillisesti vaneritehtaalla tukit haudotaan 15-40 °C:ssa vedessä 1-2 vuorokautta, jonka aikana myös puun kosteus nousee. Tutkimusten mukaan sorvausolosuhteet ovat suoraan verrannollisia haudontalämpötilan kanssa aina 70 °C:seen asti. Puun hautominen korkeassa lämpötilassa voi aiheuttaa kemiallisia reaktioita, jotka esimerkiksi koivulla saattavat muuttaa puun väriä. Haudonnan jälkeen tukit kuoritaan ja katkotaan sopivaan sorvauspituuteen, niin sanotuiksi pölleiksi.

## 7.3 Viilun valmistus

Yleisin viilunvalmistusmenetelmä on sorvaus /35/. Sorvauksessa sorvin terää liikutetaan pituusakselinsa ympäri pyörivää pölliä kohden viilun paksuuden verran yhtä pöllin kierrosta kohden. Näin saadaan aikaan tasapaksu, yhtenäinen viilumatto. Viilu leikkautuu siis spiraalimaisesti noudattaen likimain puun vuosirenkaita. Viilun paksuuden on oltava riittävä, jotta valmiin vanerin paksuusstandardit täyttyvät. Vanerin liimausta ajatellen sorvatun viilun pinnan on oltava riittävän sileää, eikä viilussa saa olla suuria paksuusvaihteluita tai halkeamia. Lisäksi viilun on oltava riittävän lujaa (viilun poikittaisvetolujuus), täyttääkseen vanerin

lujuusstandardit. Sorvaus on tärkeä työvaihe, koska siinä määräytyy edellä mainitut vanerin lujuus ja paksuus. Sorvauksessa viilun alapintaan syntyy niin sanottuja sorvaushalkeamia, jotka vaikuttavat viilun ja vanerin lujuus- ja laatuominaisuuksiin ratkaisevasti; mitä syvemmät sorvaushalkeamat, sitä heikompi viilu. Kuvassa 28 havainnollistetaan sorvaushalkeamien syntymistä. Sorvaushalkeamat voivat vaikuttaa myös liiman imeytymiseen.



Kuva 28. Sorvaushalkeamat viilun alapinnassa.

Tästä viiluun syntyvästä ominaisuudesta seuraa käsitteet ”harva pinta” (viilun sorvaushalkeamien puoli eli alapuoli) ja ”tiivis pinta” (viilun yläpuoli).

## 7.4 Viilun kuivaus ja leikkaus

Sorvauksesta tullut viilu sisältää paljon vettä, eikä sellaisenaan sovellu liimaukseen /35/. Kuivauksessa viilun kosteus lasketaan tasolle, joka soveltuu vanerin liimaukseen. Kuivauksessa määräytyy myös suurelta osin vanerin lopullinen kosteus, joka on oltava sopiva vanerin loppukäyttöä ajatellen. Kuivaus voi tapahtua heti sorvauksen jälkeen, jolloin koko yhtenäinen viilumatto kuivataan viiraverkkojen kannattamana niin sanotussa verkkokuivaajassa. Toinen mahdollisuus on leikata viilu arkeiksi heti sorvauksen jälkeen ja kuivata arkit tämän jälkeen telakuivaajassa. Viilun kuivaus perustuu puun hygroskooppisuuteen, toisin sanoen puulla on taipumus asettua tasapainokosteuteen ympäröivän ilman lämpötilan ja kosteuden kanssa. Kuivatulle viilulle asetetaan seuraavia laatuvaatimuksia:

- Viilu on pinnaltaan tasaista ja ehjää, eikä siinä saa olla kuivauksesta johtuvaa aaltoilua tai kupruilua.
- Viilun kosteus on tasainen viilun eri kohdissa, eikä viilujen välillä saa olla suuria kosteusvaihteluita.



Edellä mainitut eri kuivausmenetelmät saattavat vaikuttaa liimausominaisuuksiin. Esimerkiksi viilujen pinnasta tulee tiiviimpää telakuivaajan telojen välissä puristuksessa. Tällä on vaikutusta muun muassa myöhemmin esille tulevaan puusta murtumaan. Vastaavasti verkkokuivaajassa viilun pinta ei tiivisty samalla tavoin.

## 7.5 Viilun jalostus

Viilun jalostuksen tarkoituksena on valmistaa viilut mitoiltaan ja laadultaan liimaukseen soveltuviksi, sekä parantaa puuraaka-aineen saantoa käyttämällä hyödyksi muutoin liian pienet viiluarkit /35/. Viilun jalostustyövaiheisiin kuuluvat:

- Viilun saumaus, jossa syntyneet alimittaiset saumuskappaleet liitetään toisiinsa liimaamalla tai sulatelangalla reunoistaan puun syiden suuntaisesti.
- Viilun paikkaus, jossa poistetaan viilun pinnassa olevat viat, kuten oksat, pienet reiät ja laho, pihkataskut tai kuori.
- Viilun jatkaminen, jonka tarkoituksena on valmistaa viiluja, joiden pituusmitta on suurempi kuin sorvipöllin mitta. Jatkaminen suoritetaan tekemällä viilun päähän vinoliitos ja liimaamalla viilut yhteen.

## 7.6 Vanerin liimaus

Liimaus on vanerinvalmistuksen tärkeimpiä työvaiheita, sillä levyn ominaisuudet, kuten lujuus ja kestävyys eri käyttöolosuhteissa ovat seikkoja, jotka määräävät vanerin käyttökelpoisuuden /28,35/. Liimauksen työvaiheita ovat:

- Liimaseoksen valmistus
  - o liima-aineiden varastointi
  - o liiman sekoitus
- ladonta
  - o liiman levitys viiluihin
  - o viilujen ladonta levyaihioiksi
- puristus
  - o esipuristus huoneen lämpötilassa
  - o kuumapuristus yli 100 °C:n lämpötilassa

Kuten aiemmin on todettu (kappale 8.1), niin vanerit jaetaan liimauksen perusteella ulkovanereihin, EXT, ja sisävanereihin, INT. Tässä työssä keskitytään EXT-vanereiden liimauksessa käytettäviin liimoihin, joihin käytetään lähes yksinomaan PF-hartseja. Liimaseoksen kovettumisreaktio viedään loppuun kuumapuristimessa korkeassa lämpötilassa sekä mahdollisesti lisäämällä siihen kovettumista kiihdyttäviä aineita. Vesiliukoisina PF-hartsit valmistetaan tehtaalla lopulliseksi liimaksi lisäämällä hartsin sekaan tarvittavat jatkos-, täyte-, ja koveteaineet. Lisättävät aineet ovat tyypillisesti jauhemaisena seoksena, josta käytetään yleisnimitystä kovettaja.

Liiman levitys ja ladonta muodostavat yhtenäisen työvaiheen, missä vanerin rakenne ja mitat saavat lopullisen muotonsa /28,35/. Tällöin työvaiheen hallinnan lisäksi on hallittava myös seuraavat seikat:

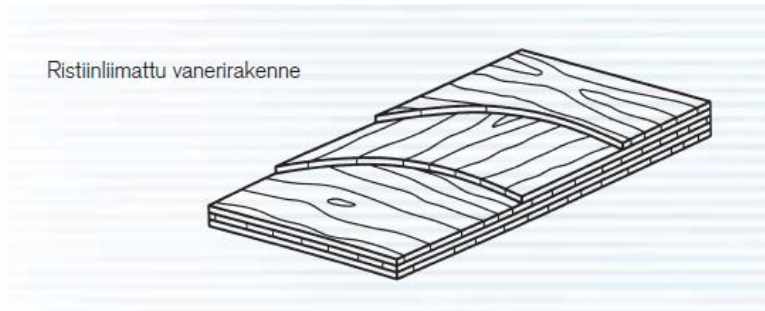
- levyjen rakenteet ja liimauskoot
- liimat ja niiden ominaisuudet sekä liimaseoksen valmistaminen
- levitysmäärät ja levityksen säätäminen
- liimanlevitys- ja ladontalaitteiden rakenne ja toimintaperiaate

Liiman annosteluun ja levitykseen viilujen pinnalle käytetään seuraavia menetelmiä /28,35/:

- levitys telalevittimellä
  - o 4-telalevitin
  - o 2-telalevitin
- liiman ruiskutus
- liiman valulevitys (verho)
- liiman juovalevitys
  - o vaahtoliimaus

Liiman levitys 4-telalevittimellä on yleisin menetelmä. Valu- ja juovalevitys ovat kuitenkin yleistymässä liimaa säästävän ominaisuuksien vuoksi, vaikkakin ne asettavat liimaseokselle suuria vaatimuksia /28,35/. Valulevityksessä liima annostellaan – valutetaan – pitkän suuttimen kautta samalla kuljettaen viilua vakionopeudella suuttimen ali. Tällä tavoin viilun päälle muodostuu tasainen ja yhtenäinen liimakerros. Liiman 4-telalevitin muodostuu liimanlevitysteloista ja liiman annosteluteoista. Vaahtoliimauksessa, joka on juovalevityksen eräs sovellus, liimaseos vaahtotetaan ennen levitystä. PF-vahtoliimaseokseen on lisättävä

pinta-aktiiviaineita kestävän vaahdon aikaan saamiseksi. Valu- ja juovaliimaus eroavat telalevityksestä siinä mielessä, että niissä liima levitetään jokaisen viilun yläpinnalle, kun taas telalevityksessä liima tulee joka toisen viilun ylä- ja alapinnalle. Edellä mainitulla valulevityksillä saadaan hieman tasaisempi kosteusjakauma valmiiseen levyyn verrattuna telalevitykseen. Tyypilliset levitysmäärät PF-liimalle, riippuen hieman levitysmenetelmästä, ovat 120-170 g/m<sup>2</sup>. Kuvassa 29 esitetään ristiinliimatun vanerin rakenne.



Kuva 29. Ristiinliimattu vaneri /34/.

## 7.7 Puristus

Puristuksen työvaiheet ovat esipuristus huoneen lämpötilassa ja kuumapuristus yli 100 °C lämpötilassa /28,35/.

### 7.7.1 Esipuristus

Esipuristuksen tarkoituksena on /28/:

- helpottaa levyaihoiden syöttämistä kuumapuristimeen
- tasaannuttaa kosteus eri viilukerrosten välillä, minkä seurauksena kuumapuristusaikaa voidaan lyhentää
- pidentää liimausaikaa, koska esipuristettuja pinkkoja voidaan säilyttää, liimasta riippuen, 1-12 h ennen kuumapuristusta

Esipuristusaika ja -paine ovat tyypillisesti 5-10 min ja 0,5-1,0 MPa.

### 7.7.2 Kuumapuristus

Hartsin valmistuksessa keskeytetty polymeroituminen jatkuu kuumapuristimessa ja muodostaa resiittitalan /28/. Kuumapuristuksen puristusaika ja -paine riippuvat sekä puulajista, että levyaihion paksuudesta. Puristuslämpötila vaihtelee tyypillisesti välillä 125 –

130 °C /35/. Puristusaikaa voidaan lyhentää käyttämällä tätä korkeampaa lämpötilaa. Veden höyrystymisestä seuraavat ongelmat saattavat kuitenkin olla haasteellisia lämpötilan nostolle. Kylläisen veden höyrönpaine 160 °C:ssa on erittäin korkea 6,18 bar, joka pyrkii halkaisemaan levyaihiot puristimen auetessa.

Puristusaika jaetaan liiman reagointiaikaan ja lämmön läpimenoaikaan /28/. Läpimenoaika pitenee vanerin paksuuden kasvaessa, koska lämmön on kulkeuduttava myös levyn keskimmäiseen liimasaumaan. Puristusaine riippuu suuresti puulajista. Painavilla ja tiheillä puulajeilla on käytettävä isompaa painetta, jotta varmistetaan pintojen kostuminen ja liiman tunkeutuminen puusolukkaan. Hyvin kevyet puulajit sen sijaan tarvitsevat vähän painetta. Koivuvanerin puristusaine on tyypillisesti 1,7 – 1,8 MPa ja havuvanerin 1,1-1,3 MPa. Puu lisäksi plastisoituu korkeassa lämpötilassa, joten myös kokoonpuristuminen on otettava huomioon erityisesti kevyillä puulajeilla. Puristimessa voidaan käyttää erityistä paineohjelmaa, painekäyrää, kokoonpuristumisen ja höyrönpaineen aiheuttaman levyn halkeamisen pienentämiseen.

## 7.8 Liimaus- ja puristustyövaiheen kestot

Liimaus- ja puristustyövaiheeseen liittyviä aikoja ovat /28/:

A-tila	Eräiden kertamuovien reaktioiden tila, jossa aine on vielä liukoinen, niin sanottu resoli.
B-tila	Eräiden kertamuovien reaktioiden tila, jossa aine on kiinteä ja pehmeä, mutta ei enää ole liukoinen, niin sanottu resitoli.
C-tila	Eräiden kertamuovien reaktioiden tila, jossa aine on täysin kiinteä ja liukenematon, niin sanottu resiitti.

Liimausaika voidaan jakaa kahteen osaan (viimeisenä mainittu puristusaika ei ole varsinainen liimausaika, mutta kuuluu erottamattomasti liimaustyövaiheeseen) /28/:

- Avoin liimausaika alkaa kun ladelman ensimmäiseen viiluun levitetään liima päättyen siihen vaiheeseen, kun ladelmapinkka on esipuristimessa ja puristusaine on saavutettu. Avoin liimausaika on melko lyhyt, tyypillisesti maksimissaan 30 minuuttia, koska liima alkaa välittömästi kuivua levittämisen jälkeen.

- Suljettu liimausaika alkaa esipuristimen paineen saavutettua tavoitteensa ja päättyy kunnes levyt ovat kuumapuristimessa ja puristuspaine on saavutettu. Suljettu liimausaika on tyypillisesti 1 – 12 h.
- Kuumapuristusaika alkaa kunnes puristuspaine on saavutettu jatkuen puristimen aukeamiseen. Kuumapuristusaika on riippuvainen levyn paksuudesta ja liiman polyeroitumisajasta.
- Jälkikovettumisaika. Liimasauma ei ole täysin polyeroitunut heti puristuksen jälkeen, vaan jatkaa kovettumistaan jopa useita vuorokausia.

## 7.9 Vanerin viimeistely, jalostus sekä pakkaus ja lähetys

Viimeistelytyövaiheisiin kuuluvat vaneriaihoiden reunojen sahaus, hionta ja paikkaus esim. kittamalla /35/. Levyaihiot saavat viimeistelytyövaiheissa lopulliset standardoidut mittansa, paksuutensa ja laatunsa.

Vanerit voidaan lisäksi jalostaa pinnoittamalla levyt esimerkiksi fenoliformaldehydikalvolla sekä maalata, lakata tai öljytä eri käyttötarkoituksen mukaan.

Vaneripinkat eli paalit pakataan tarkoituksen mukaiseen pakkaukseen, varustetaan tarpeellisilla merkinnöillä ja toimitetaan asiakkaalle.

## 8 Liimausvirheet

### 8.1 Yleistä

Puu on aineena varsin epähomogeenista, minkä lisäksi puulaji, kosteus sekä pinnan laatu vaikuttavat voimakkaasti liimausominaisuuksiin /28/. Liimausvirheet voidaan jaotella kolmeen ryhmään:

- a) Puusta johtuvat virheet. Nämä aiheutuvat yleensä puun ominaisuuksista, kuten yksittäisen kappaleen tiheyseroista, oksaisuudesta tai kemiallisen koostumuksen, kuten parkkihappopitoisuuden vaihteluista.
- b) Liimasta johtuvat virheet. Aiheutuvat pääasiassa liiman valmistuksessa esiintyvistä vaihteluista viskositeetissa, kovettumisessa sekä täyte- ja jatkosaineiden laadussa.

Hartsiliimojen osalta voidaan tuoda esille lisäksi liiman liian lyhyen esiseisotusajan (koveteaineiden liian vähäinen turpoaminen) ja toisaalta liiman vanhenemisen.

- c) Valmistuksesta johtuvat virheet. Näistä yleisimmät ovat puuaineksen kosteusvaihtelut, liiman levitysmäärä ja liimausaikojen muutokset.

Tuotantoa optimoimalla liimausvirheet ovat suurelta osin vältettävissä. Liimauksessa tapahtuvat virheet ovat lähes poikkeuksetta peruuttamattomia ja johtavat tuotteen hylkäämiseen. Tutkimusten mukaan /31/ hyvän liimasauman paksuus tulisi olla 25 – 40 µm paksu ja liiman tulisi tunkeutua puuhun neljän solukerroksen verran.

## 8.2 Esikuivuminen ja -kovettuminen

Esikuivuminen ja -kovettuminen ovat jossain määrin toistensa kaltaisia ilmiöitä /28,31/. Käytännössä kumpikin tarkoittaa tilannetta, jossa liimausauma kovettuu tai kuivuu liian aikaisin ennen puristusta. Liiman puuta kostuttava vaikutus on huono ja liimasauman lujuus on heikko. Ilmiö on nähtävissä kovettuneena ja kiiltävänä liimasaumana. Yleisimpiä syitä ovat liian pitkä liimausaika, työtilan tai puun liian korkea lämpötila, veden haihtuminen liimasta, liian alhainen liimanlevitys, liian nopea kovetin tai puristimen liian hidas sulkeutuminen. Erityisen haitallista on liimattavien kappaleiden seisottaminen avoimessa kuumapuristimessa. Tällöin veden haihtuminen ja liiman esikovatuminen on erittäin voimakasta.

## 8.3 Imeytyminen

Liimasauman muodostumisen edellytys on se, että liima tunkeutuu ja kiinnittyy puuainekseen /28,31/. Imeytyminen saattaa kuitenkin olla liian voimakasta ja liima-ainetta ei jää riittävästi liimasaumaan. Imeytynyt liimasauma on tunnistettavissa vähäisestä liimamäärästä saumassa ja tummasta tai harmahavasta väristä. Tyypillisimpiä imeytymisen syitä ovat liian suuri puun kosteus, liian alhainen liiman kuiva-ainepitoisuus tai alhainen liiman viskositeetti. Hartsiliimoissa tapahtuu voimakasta viskositeetin alenemista kuumapuristuksen alkuvaiheessa ennen varsinaista kovetustapahtuman alkua.

Tutkimusten mukaan märkä viilu aiheuttaa liiman leviämisen puuhun, eikä varsinaista liimasaumaa pääse muodostumaan lainkaan /31/. Puuhun tunkeutuma oli mikroskooppisten tutkimusten perusteella ainakin kymmenen solukerroksen verran. Saman tutkimuksen mukaan myös liian alhainen viskositeetti synnytti liian paksun liimasauman ja liima

tunkeutui liian syvälle puuhun. Tämän seurauksena varsinainen liimasauma jäi muodostumatta.

Imeytymisvirheen ennaltaehkäisemiseksi puuaineksen on oltava riittävän kuivaa ja liiman kuiva-ainepitoisuuden ja viskositeetin riittävän korkeita. Hartsiliimoihin onkin lisättävä vettä sitovia jatkosaineita imeytymisen ehkäisemiseksi.

## 8.4 Liimasauma erillisenä kerroksena

Saumassa oleva liima ei ole kiinnittynyt riittävästi kumpaankaan liimattavista pinnoista /28/. Syyt ovat useimmiten liian alhainen puristusaine, pintojen epätasaisuus, liian kuiva puu tai liian nopea kovettuminen. Liima saattaa olla soveltumaton ko. puulajin liimaamiseen. Ilmiö saattaa olla haitallinen etenkin öljyisiä puulajeja liimattaessa. Ilmiö voi esiintyä myös pihkaisilla havupuilla. Ilmiön voi havaita esimerkiksi havuvanerin valmistuksessa, jos viilujen kuivauslämpötila on ollut liian alhainen ja puuaineksen on jäänyt pihkaiseksi.

Mikroskooppisten tutkimusten mukaan kuivan ja öljyisen puun liimasauma oli jäänyt liian ohueksi, eikä liima ollut tunkeutunut puuhun riittävästi /31/. Saman tutkimuksen mukaan liian korkea puristusaine sai aikaan puusolujen murskautumisen, eikä kunnollista liimasaumaa päässyt muodostumaan.

## 8.5 Kovettumaton liima

Liima voi jäädä kovettumatta kuumapuristuksessa. Puuaineksen voi olla öljyinen tai pihkainen, jolloin kosteuden imeytyminen puuhun on heikkoa ja liiman kovettumisreaktio jää kesken /28/. Kovettajan sekoittuminen liimaan voi olla heikkoa tai kovettajaa on liian vähän. Puristusaine voi olla myös liian lyhyt tai puristuslämpötila liian alhainen. Liimassa saattaa olla myös vieraita aineita. Esimerkiksi hyönteis- ja lahonsuoja-aineet yleensä häiritsevät kovettumisreaktiota ja puristusainetta on syytä pidentää suoja-aineita käytettäessä.

## 8.6 Ontto levy

Onttoissa levyissä liimasauma ei ole muodostunut kunnolla tai se on peittänyt puristuksen jälkeen /28/. Yleisin syy onttoihin levyihin on liian suuri kosteuden määrä, minkä seurauksena yli 100 °C:n lämpötilassa kosteuden aiheuttama höyrynpaine ylittää liimasauman lujuuden. Lyhyt puristusaine yhdistettynä korkeaan lämpötilaan edistävät onttojen levyjen syntymistä. Tämän estämiseksi levyn kosteus ei saa olla liian korkea ennen kuumapuristusta. Liiallinen

kosteus syntyy joko liian märän puuaineksen tai liian alhaisen liiman kuiva-ainepitoisuuden seurauksena.

Tässä yhteydessä on syytä mainita puuaineksen liiallisen kosteuden aiheuttaman kaksinkertaisen liimausongelman seuraukset. Ensinnäkin liian märkä puuaines pyrkii ”imemään” liima-aineen pois liimasaumasta ja toiseksi kosteus aiheuttaa onttoja levyjä liiallisen höyrymuodostuksen seurauksena. Liian märän puuaineksen voidaan katsoa siis olevan yksi suurimpia liimausongelmien aiheuttajia.

## 8.7 Vääntyminen liimauksen jälkeen

Liimatun kappaleen vääntyily liimauksen jälkeen johtuu yleensä rakenteen tasapainottomuudesta tai kosteuden epätasaisesta jakaantumisesta /28/.

## 8.8 Yhteenveto liimausvirheistä

Liimausvirheiden analysoinnin yhteydessä on syytä kiinnittää huomiota muutamiin olennaisiin seikkoihin. Vaikka märkä viilu onkin yksi haitallisimmista liimausvirheiden aiheuttajista, kuten edellä mainittiin, niin esikuivumista ja -kovettumista voidaan vastaavasti pitää piilevinä ja siksi petollisina liimausvirheinä. Näiden virheiden havaitseminen tuotannossa voi olla erittäin haastavaa, koska ulkonaisesti vanerilevy näyttää virheettömältä, kun taas ontot levyt voidaan tunnistaa esimerkiksi ultraääneen perustuvilla tunnistimilla /35/. Tästä syystä esikuivumisesta ja -kovettumisesta johtuvat virheet havaitaankin lähes poikkeuksetta vasta laadunvalvonnassa, keitto- ja lujuustesteissä sekä puusta murtuman arvioinnissa. Virheellisiä levyjä on siis saattanut syntyä tuotannossa mittavia määriä ennen virheen havaitsemista.

# 9 Hartsien ja liimojen analyysimenetelmät

## 9.1 Viskositeetti

Viskositeetti on nesteiden ja kaasujen sisäinen kitka, joka aiheutuu molekyylien välisistä koheesivoimista /36/. Viskositeetti on termodynaaminen ominaisuus, joka riippuu lämpötilasta ja paineesta. Viskositeetin voidaan sanoa olevan nesteen virtausvastus. Newtonin teorian mukaan, kun leikkausvoima kohdistetaan kiinteään kappaleeseen,



kappaleen muoto muuttuu, kunnes muodonmuutos aiheuttaa leikkaavalle voimalle yhtä suuren vastakkaisen voiman. Nesteiden ollessa kyseessä, neste jatkaa virtaamista niin kauan, kuin kyseistä voimaa kohdistetaan nesteeseen. Ulkoisen voiman lakatessa nesteen virtaus pysähtyy sen sisäisen kitkan vaikutuksesta. Näin ollen, mitä suurempi on nesteen viskositeetti, sitä suurempi on sen vastus leikkaavaa voimaa vastaan ja sitä nopeammin virtaus pysähtyy.

### 9.1.1 Hartsin viskositeetti

Hartsien viskositeetin mittaamiseen käytetään Brookfield-rotatiiviskosimetriä ja menetelmä perustuu nesteen aiheuttaman kitkan vastukseen pyörivään kappaleeseen /37/. Käytännössä laite mittaa sitä vääntömomenttia, joka tarvitaan nesteessä olevan anturin, spindelin, pyörittämiseen vakionopeudella. Vääntömomentti on sitä suurempi, mitä suurempi on aineen viskositeetti. Kuvassa 30 esitetään Brookfield-rotatiiviskosimetri.

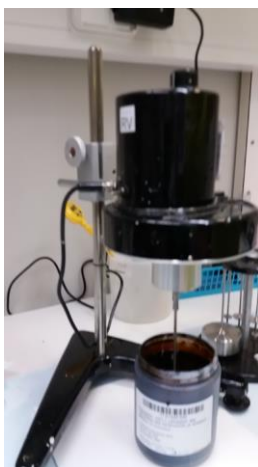
Hartsien viskositeetti mitataan dynaamisena viskositeettina. Tämä määritellään siten että, tutkittava aine on kahden toisiaan vasten olevan yhden neliömetrin kokoisen levyn välissä /36/. Toista levyä siirrettäessä yhden Pascalin voimalla ja levy liikkuessa  $x$  metriä sekunnissa, levyjen välissä olevan aineen viskositeetti on  $1/x$  Pas.

Dynaamisen viskositeetin yksikköinä käytetään Poisia (P) ja Pascalsekuntia (Pas), joiden muuntokertoimet ovat esitetty kaavoilla 4 ja 5:

$$1 \text{ P} = 0,1 \text{ Pas} = 0,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (4)$$

$$1 \text{ cP} = 1 \text{ mPas} = 0,001 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (5)$$

Hartsien viskositeetti ilmoitetaan joko senttipoiseina (cP) tai millipascalsekunteinä (mPas).



Kuva 30. Brookfield RVT-viskosimetri.

## 9.1.2 Liiman viskositeetti

Suhteellinen viskositeetin määrittäminen on yleisin liiman tarkkailukeino /28/. Liimat ovat tavallisesti nestemäisen polymeerin vesiliuoksia. Liimat sisältävät lisäksi kovettajan pulverimaisia ja vettä sitovia aineita. Näin ollen tällaisen liuoksen viskositeetti on voimakkaasti aikariippuvainen.

Liimat ovat viskositeetiltaan sen verran alhaisia, että viskositeetin mittaaminen onnistuu huoneen lämpötilassa melko yksinkertaisin välinein. Kuvassa 31 on yksinkertainen viskosimetri, Ford cup (Fc, DIN 53211). Kupilla mitataan se aika, joka kuluu tietyn liimamäärän valuessa astiasta pois, astian pohjassa olevan reiän kautta lämpötilassa 25 °C. Yleisimmät reikäkoot ovat 4 ja 6 mm. Viskositeetti ilmoitetaan sekunteina siitä, kun nesteen virtaus alkaa siihen hetkeen, kun nesteen yhtenäiseen virtaukseen syntyy ensimmäinen katkos.



Kuva 31. Ford cup.

## 9.2 Geelytymisaika

Geeli on hartsien osalta tila, jossa se ei ole vielä täysin kovettunut, mutta se muodostaa ristisidoksista systeemin liuotuksessa /38/. Hartsi ei siis ole enää nestemäisessä tilassa, mutta on polymeroitunut lähelle kiinteää tilaa, niin sanottuun B-tilaan. Geelytymisaika kuvaa hartsin reaktiivisuutta ja antaa kuvan sen säilyvyydestä.

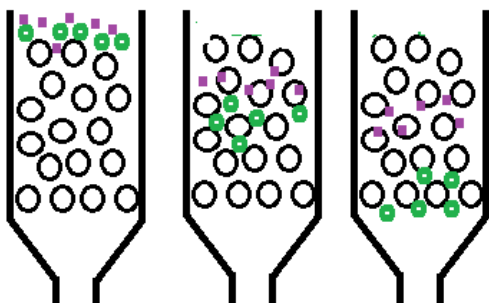
## 9.3 Kuiva-ainepitoisuus

Kuiva-ainepitoisuus on liuoksessa olevan kiintoaineen ja siihen liuenneiden aineiden yhteenlaskettu määrä /28/. Kuiva-ainepitoisuus määritetään haihduttamalla liuotin, useimmiten vesi, pois näytteestä. Kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen on lähinnä liimaseoksen

käyttäjän laadunvalvontatoimenpide. Nestemäisissä liimoissa on merkittävää vettä sitovien aineen määrää.

## 9.4 Kokoekskluusiokromatografia

Kokoekskluusiokromatografia (SEC) on kromatografian laji, jossa erottelu ei perustu faasien väliseen kemialliseen vuorovaikutukseen, vaan fysikaaliseen erotteluun /39,40/. Näyte liotetaan käytössä olevaan ajoliuokseen ja ajoliuos näytteineen pumpataan kolonnin läpi. Täyttemateriaalilla, geelillä, täytetty kolonni erottelee molekyylit niiden molekyylipainon mukaan. Käytännössä erottelu tapahtuu molekyylin koon ja muodon mukaan, molekyylin hydrodynaamisen tilavuuden perusteella. Molekyylit tulevat siis kolonnin läpi niiden hydrodynaamisen tilavuuden mukaisessa järjestyksessä. Ensin erottuvat eli eluoituvat suurimmat molekyylit, koska ne eivät tunkeudu geelihuokosiin ja kulkeutuvat lyhintä reittiä geelihuokosten välissä kolonnin läpi. Viimeisenä eluoituvat pienimmät molekyylit, koska ne mahtuvat helpommin geelihuokosiin ja näin pidättyvät kolonnissa pidempään pidemmän kulkureittinsä vuoksi. Kuvassa 32 esitetään geelin erotteluperiaate.



Kuva 32. Geelin erotteluperiaate SEC-kromatografiassa.

Kromatogrammin tulkinta perustuu molekyylipainoltaan tunnettujen molekyylien muodostaman tiedon vertailuun tuntemattoman näytteen kanssa. Tuntemattoman näytteen molekyyl koko voidaan päätellä vertaamalla tunnettujen standardien ja tuntemattoman näytteen retentioaikoja.

Täyttemateriaalit, geelit, voidaan jakaa karkeasti kolmeen luokkaan /39/: pehmeät (soft)-puolijäykät (semi grid)- ja jäykät (rigid) geelit. Pehmeillä geeleillä on suuri erotuskyky, mutta huono tehokkuus, toisin sanoen ne menevät helposti kasaan paineen ja virtauksen vaikutuksesta. Jäykillä geeleillä on taas keskimääräinen erotuskyky, joka riittää useimpiin määrityksiin. Lisäksi ne kestävät suuria paineita ja virtausnopeuksia ja ovat näin ollen

tehokkaita käyttää. Tässä työssä käytettiin sulfonoidulla divinylibentseeni kopolymeeri-geelillä (rigid-geeli) valmiiksi pakattua kolonnia.

Polydispersiteetti (*PD*) ilmaisee näytteen molekyyli­massajakauman leveyttä. Polydispersiteetti voidaan laskea kaavoilla 6, 7 ja 8 /39/:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}, \quad (6)$$

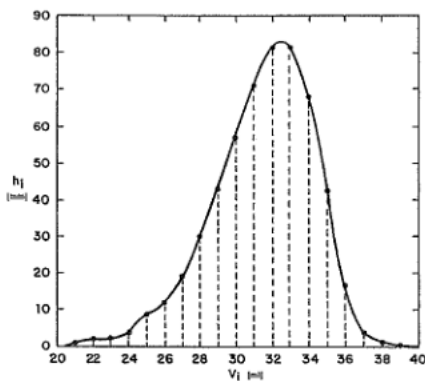
missä  $M_n$  on lukukeskimääräinen molekyyli­paino.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}, \quad (7)$$

missä  $M_w$  on painokeskimääräinen molekyyli­paino.

$$PD = \frac{M_w}{M_n} \quad (8)$$

Lukukeskimääräinen molekyyli­paino  $M_n$  on kaikkien molekyylien keskimääräinen massa. Painokeskimääräinen molekyyli­paino  $M_w$  painottaa sitä, millainen on keskiverto molekyyli. Käytännössä edellisten kaltaiset laskut ovat mahdottomia molekyylien suuren lukumäärän vuoksi. Polydispersiteetti voidaankin laskea jakauman perusteella jakamalla painojakaumakäyrä pystysuoriin viivoihin kuvan 33 mukaisesti.



Kuva 33. Viipaloitu SEC kromatogrammi /39/.

Yhden viivan pituus verrattuna kaikkien viivojen pituuteen vastaa näin tuon kyseisen viivan molekyyli­koon osuutta koko molekyyli­koko­jakaumaan. Kuvan 33 viipaloidussa molekyyli­koko­jakaumakäyrässä x-akselilla on retentioaika ja Y-akselilla molekyyli­koko.

Polydispersiteetti on sitä tarkempi, mitä tiuhemmassa viivat ovat. Suurimmat molekyylit ovat jakauman vasemmassa- ja pienimmät oikeassa reunassa.

## 9.5 Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria

Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria (DSC), kuuluu termoanalyysiin, joita ovat muun muassa termogravimetria (TG), differentiaalinen termoanalyysi (DTA) ja termomekaaninen analyysi (TMA) /40,41/. Termoanalyysiä käytetään laajasti tutkimuksessa ja eri teollisuuden aloilla uusien materiaalien tuotekehityksestä aina tuotteiden laadunvalvontaan. Termoanalyysi on analyysitekniikka, jossa aineen ominaisuuksia tarkastellaan kontrolloidusti lämpötilan ja ajan funktiona spesifisessä kaasukehässä.

DSC-analyyssissä tutkitaan aineiden reagoitua lämpötilan muutokseen, aineen lämpökapasiteetin muutosta sekä aineen termisiä muutoksia /41/. Tutkittavia ominaisuuksia ovat tyypillisesti lasisiirtymät, sulamislämpötilat, kiteisyyden ja koostumuksen muutokset sekä hapettumisilmiöt. Näytteen reaktioiden ollessa joko eksotermisiä tai endotermisiä tarvitaan differentiaalinen energia pitämään näytetermostori samassa lämpötilassa referenssitermostorin kanssa.

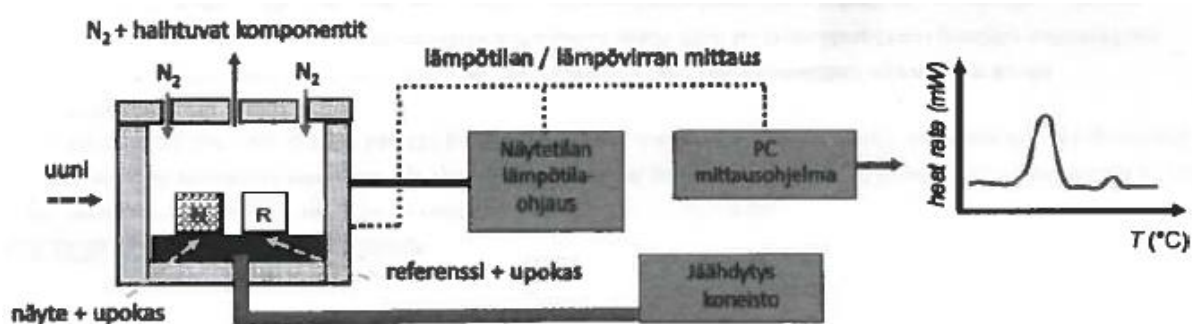
Dynaamisessa DSC-analyyssissä lämpötilaa muutetaan ajan funktiona. Isotermisessä analyyssissä lämpötila pidetään vakiona /41/. DSC-analyyssissä mitataan aineen reaktioissa vapautuvan tai sitoutuvan lämpöenergian määrä lämpötilaeron tasaamiseen kuluvana lämpövirtana  $d\Delta Q/dt$  [W], referenssin ja näytteen välillä. Lämpövirrasta pystytään määrittämään endo- tai eksotermisen muutoksen tapahtumalämpötila ja lämpömäärä, entalpia. Muutosta pystytään tarkastelemaan myös näytteen lämpökapasiteettina  $\Delta C_p$ , mikä merkitsee kuinka paljon aineeseen sitoutuu lämpöenergiaa lämpötilaeroa  $\Delta T$  (K) kohden. DSC-menetelmällä, joka mittaa siis lämpövirran muutosta, näytteestä kyetään havaitsemaan lämpömäärän ja lämpökapasiteetin  $C_p$  lisäksi, aineessa esiintyvät reaktiot, lasisiirtymä ja faasimuutokset. Menetelmässä näytteen ja referenssin lämpötilat pidetään yhtä suurina. DSC-laitteiden lämpötila-alue on, jäähdytystekniikasta riippuen, -180–700 °C ja mittaustarkkuus 0,01–0,001 °C. DSC-laitteen herkkyyks on merkittävästi parempi kuin muilla termoanalyysimenetelmillä. Esimerkiksi lasisiirtymän havaitseminen ei ole mahdollista edellä mainitulla DTA-menetelmällä.

## 9.5.1 DSC-laite

DSC-laitteen rakenne on seuraava:

- Uuni, jolla saadaan aikaan halutut lämpötilan vaihtelut
- Ohjausyksikkö, joka säätelee uunin lämpötilaa
- Jäähdytysyksikkö, jolla voidaan tehostaa jäähdytysnopeutta sekä mitata näytteitä kylmissä olosuhteissa
- Kaasuvirtauksen ohjaus
- Ohjelmisto

Kuvassa 34 on esitetty DSC-laitteen periaate.



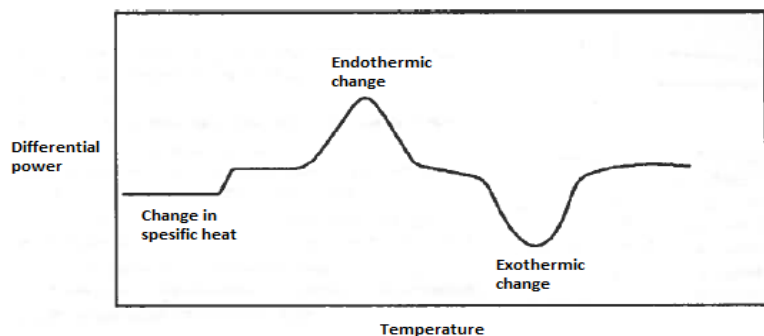
Kuva 34. DSC-laitteen periaate /41/.

## 9.5.2 Mittauksen suoritus

Näyte sijoitetaan uunissa olevaan upokkaaseen, joka on tyypillisesti platinaa. Näytteen lämpötilan kehitystä verrataan referenssiin, joka voi olla tyhjä upokas samassa tai erillisessä uunitilassa /41/. Samassa uunitilassa sijaitseva referenssi voi häiritä mittausta, siten erillisissä uunitiloissa olevat näyte ja referenssi ovat herkempiä pienille näytteessä esiintyvillä muutoksilla. Mittaus voidaan tehdä suljetussa tilassa tai vaihtoehtoisesti ilma- tai kaasuatmosfäärissä (inertti tai reaktiivinen kaasu). Suljetussa uunitilassa saattaa esiintyä häiriöitä, jotka johtuvat näytteen hajoamisesta vapautuvista kaasuista; kaasut voivat reagoida edelleen näytteen kanssa. Näytemäärä on tyypillisesti alle 100 mg, mutta ultraherkillä laitteilla alle 1 mg, jopa 1 µg.

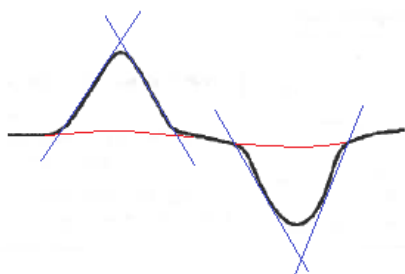
Kuvan 35 lämpökäyrästä on nähtävissä näytteen endo- ja eksotermiset muutokset /42/. Kuvan käyrässä endoterminen muutos tapahtuu käyrässä ylöspäin. DSC-käyrän piikin pinta-alasta on integroitavissa muutokseen kuluva lämpökapasiteetin muutos. Tällöin on

huomioitava, että pohjaviiva valitaan muutostapahtuman muodon mukaisesti. Sigmoidinen pohjaviiva määritetään tangentiaalisten apuviivojen mukaisesti.



Kuva 35. DSC-lämpökäyrä /41/.

Tyypillisesti, liimojen ollessa kyseessä, DSC-käyrästä tarkastellaan myös muutoksen alku- ja loppulämpötiloja. Näitä verrataan muutoksen ekstrapoloituihin (kuva 36) alku- ja loppulämpötiloihin. Ekstrapoloitu lämpötila saadaan piikin nousevan ja laskevan osan kulmakertoimen ja pohjaviivan leikkauspisteestä. Muutokseen kuluva tai siitä vapautuva energia (J/g) on myös verrattava suure.



Kuva 36. Pohjaviiva ja kulmakertoimet.

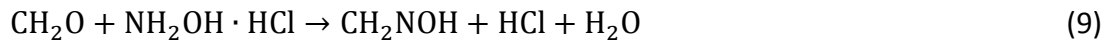
### 9.5.3 DSC käyttö prosessiolosuhteiden kehittämiseen

DSC-menetelmää voisi käyttää hartsiliimojen kehittämiseen prosessiolosuhteissa. DSC-analyysi kuvaa hyvin hartsien käyttäytymistä kuumapuristusolosuhteissa sekä jälkikovettumisessa puristuksen jälkeen. Analyysiä voisi siis käyttää kuumapuristuslämpötilojen ja -aikojen optimointiin.

## 9.6 Vapaa formaldehydi

Hartsin valmistuksessa formaldehydiä on ylimäärin polymeroitumisen varmistamiseksi ja vapaan fenolin esiintymisen estämiseksi. Vapaan formaldehydin määrä määritetään potentiometrisellä takaisintitrauksella /42/. Menetelmässä hartsissa oleva vapaa

formaldehydi reagoi hydroksiamiinihydrokloridin kanssa muodostaen formaldoksiimin reaktioyhtälön 9 mukaisesti vapauttaen liuokseen vetykloridihappoa. Syntynyt vetykloridihappo määritetään potentiometrisesti titraamalla natriumhydroksidilla.



Liimaseoksen formaldehydipitoisuudelle ei ole määritetty raja-arvoa. Sen sijaan sisätiloihin käytetyn vanerivalmisteen tulee täyttää standardin SFS-EN 13986+A1 formaldehydiloukka E1 vaatimukset /43/. HTP-raja-arvo (haitalliseksi tunnettu pitoisuus) E1 luokassa on  $\leq 0,124 \text{ mg/m}^3$  ilmaa. Sisäisen laadunvalvonnan päästöraja on  $\leq 3,5 \text{ mg/m}^2\text{h}$ . Vanerin formaldehydiemissio määritetään standardin SFS-EN 717-1 mukaan /44/.

Tiloissa, joissa käsitellään formaldehydiä, on määritetty työtilan työhygieenisiksi HTP-raja-arvoksi  $0,37 \text{ mg/m}^3 / 8 \text{ h}$  /45/. Formaldehydipitoisuuden kattoarvo, jota ei saa ylittää missään olosuhteissa, on  $1,2 \text{ mg/m}^3$  ilmaa.

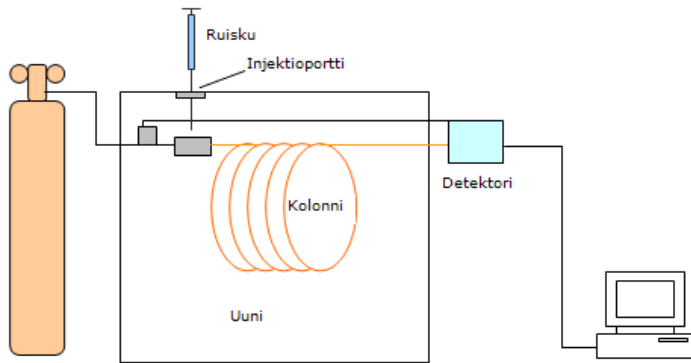
## 9.7 Vapaa fenoli

Hartsissa olevan reagoimattoman, vapaan fenolin määrittämiseen käytetään kaasukromatografialaitetta, joka on varustettu liekki-ionisaatiodektektorilla (FID).

### 9.7.1 Kaasukromatografia

Kaasukromatografia (GC) on menetelmä, jolla voidaan erotella haihtuvia yhdisteitä usean eri yhdisteen muodostamasta näytetaustasta /39,40/. Näyte injektoidaan kaasukromatografian kolonniin, kapillaariin, jonka läpi se kulkeutuu kantajakaasun (kaasufaasi) avulla. Kapillaarin sisäpintaa peittää täytemateriaali, ohut korkean viskositeetin omaava polymeerikerros, stationaarifaasi. Yhdisteet erottuvat näytteestä erilleen kolonnissa sen mukaan millainen vuorovaikutus yhdisteellä on stationaarifaasin ja kantajakaasun välillä. Kantajakaasuna käytetään jotain inerttiä kaasua, useimmiten heliumia. Yhdisteet tulevat, edellä mainittujen vuorovaikutusten perusteella, kolonnista ulos eri aikaan (retentioaika) ja voidaan tunnistaa detektorilla. Kolonneilla on erilainen erotuskyky riippuen niiden rakenteesta ja täytemateriaalista. Kuvassa 37 esitetään kaasukromatografian periaate.





Kuva 37. Kaasukromatografien rakenne /46/.

### 9.7.2 Liekki-ionisaatiodetektor

FID havaitsee yhdisteet, jotka muodostavat sähköisesti varattuja hiukkasia palaessaan happirikkaassa vetyliekissä reaktioyhtälön 10 mukaan /39/:



### 9.7.3 Fenolin HTP-arvo

Työtilan fenolin HTP-raja-arvoksi on määritetty 7,2 mg/m<sup>3</sup> 8 tunnin arvona ja 18 mg/m<sup>3</sup> 15 minuutin arvona, jotka perustuvat fenolin ärsytysvaikutukseen ja myrkyllisyyteen elimistölle /47/. Lisääntymisterveyden varmistamiseksi työtilan HTP-raja-arvoksi on esitetty 3,6 mg/m<sup>3</sup>, koska fenolin on todettu vaikuttavan haitallisesti koe-eläinten kehitykseen.

## 9.8 Alkaliteetti

Alkaliteetti kuvaa liuoksen kykyä neutraloida happoa ja se ilmaisee kuinka hyvin seos vastustaa pH:n muutosta /48/. Käytännössä tämä tarkoittaa hartsissa olevan natriumhydroksidin määrän määrittämistä titraamalla. Natriumhydroksidi toimii katalyyttinä hartsin valmistuksessa. Lievä tasapainottava vaikutus on hartsissa olevan vapaan fenolin määrä, joka voi toimia heikkona happona liuoksessa. Tämä vaikutus on kuitenkin mitätön verrattuna alkalin määrään, koska vapaan fenolin määrä on tyypillisesti erittäin pieni.

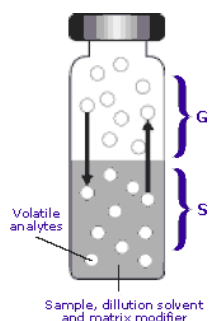
## 9.9 Vapaa metanoli

Vapaa metanoli määritetään käyttämällä headspace-kaasukromatografia (HS-GC), varustettuna detektorilla FID.

## 9.9.1 Headspace

HS-analyysiä käytetään kiinteiden tai nestemäisten aineiden sisältämien haihtuvien yhdisteiden analysointiin /39,40/. Haihtuvat yhdisteet ovat usein aromaattisia, esimerkiksi rasvahappojen johdannaisia sekä alkoholeja, aldehydejä tai ketoneita.

Näytteen haihtuvat yhdisteet diffusoituvat kiinteän tai nestemäisen näytteen yläpuolelle ilmatiivisti suljettuun näytepulloon ja muodostavat analysoitavan headspace-kaasun. HS-analyysi on siten diffusoituneessa kaasufaasissa esiintyvien yhdisteiden analyysiä. Näytteen, kiinteän tai nestemäisen faasin ja diffusoituvan kaasufaasin välillä vallitsee tasapainotila kuvan 38 mukaisesti.



Kuva 38. Tasapainotila näytefaasin ja diffusoituneen kaasufaasin välillä /49/.

Tasapainotilaa voidaan kuvata seuraavalla kaavalla:

$$k = \frac{C_c}{C_g}, \quad (11)$$

missä  $k$  on tasapainovakio näytefaasin ja kaasufaasin välillä,  $C_c$  analyytin konsentraatio näytefaasissa ja  $C_g$  analyytin konsentraatio kaasufaasissa.

Näyte annostellaan näytepulloon, joka suljetaan ilmatiiviisti. Pulloa näytteineen kuumennetaan HS-autosamplerissa ennalta määrätyn lämpötilan mukaan. Näytepulloa voidaan samalla ravistaa diffuusion tehostamiseksi. Lämmitysajan jälkeen näytepullo paineistetaan kantajakaasulla, minkä jälkeen näyte johdetaan kantajakaasun avulla kaasukromatografiin.

## 9.9.2 Metanolin HTP-arvo

Metanoli imeytyy ihon kautta /50/. Työtilan HTP-raja-arvoiksi on määritetty  $270 \text{ mg/m}^3 / 8$  tuntia ja  $330 \text{ mg/m}^3 / 15$  minuuttia.

## 9.10 Johtokyky

Elektrolyyttiliuoksen sähkönjohtokyky riippuu liuoksessa olevien ionien määrästä /51,52/.

Tämän perusteella määritellään liuoksen molaarinen johtavuus  $\Lambda_m$ :

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}, \quad (12)$$

missä  $\kappa$  on johtavuus S/m,  $c$  elektrolyyttiliuoksen konsentraatio ja  $[\Lambda_m] = \text{Sm}^2/\text{mol}$ .

Vahvoille elektrolyytille, jotka dissosioituvat täydellisesti, voisi olettaa molaarisen johtavuuden pysyvän vakiona konsentraation kasvaessa. Näin ei kuitenkaan ole, vaan kokeellisesti on voitu osoittaa vahvan elektrolyyttiliuoksen molaarisen sähkönjohtokyvyn noudattavan Kohlrauschin lakia /51/. Kyseisen lain mukaan molaarinen johtavuus pienenee lineaarisesti konsentraation neliöjuuren funktiona:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - Kc^{\frac{1}{2}}, \quad (13)$$

missä  $K$  on vakio ja  $\Lambda_m^0$  molaarinen johtavuus äärettömän laimeassa liuoksessa.

Ionit ovat kaukana toisistaan äärettömän laimeassa liuoksessa, eikä niillä ole vuorovaikutusta keskenään. Konsentraation kasvaessa ionien vuorovaikutus lisääntyy, minkä seurauksena ionien liike hidastuu ja siten myös liuoksen sähkönjohtavuus pienenee. Näin ollen äärettömissä laimennoksissa sähkönjohtavuus voidaan ilmaista yksittäisten ionien vaikutusten summana, joten heikolle ja vahvalle elektrolyytille pätee:

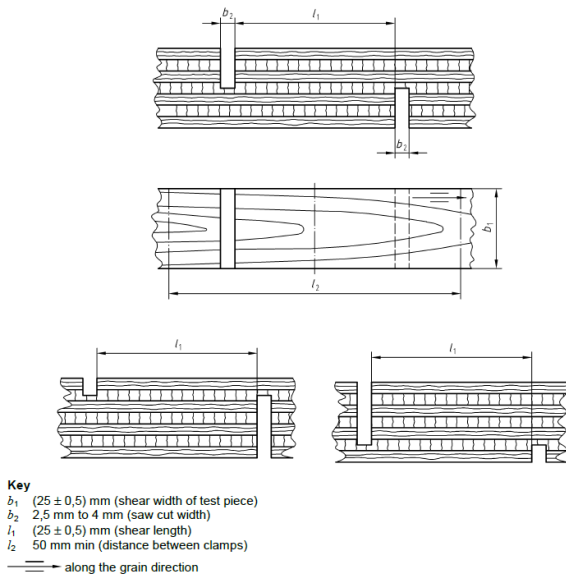
$$\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-, \quad (14)$$

missä  $\nu$  on kationien tai anionien lukumäärä sekä  $\lambda$  näiden molaarinen johtavuus äärettömissä laimennoksissa.

## 10 Vanerin testaukset

### 10.1 Liimasauman poikittaisvetolujuus ja puusta murtuma

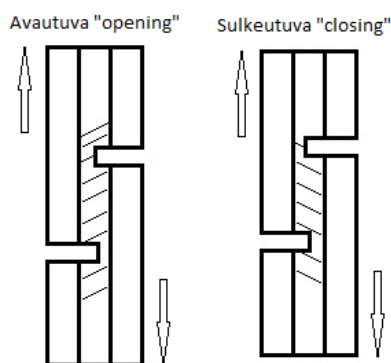
Poikittaisvetolujuuden testauksessa määritetään sekä liimasauman leikkauslujuus että puusta murtuma (tikku-%) /53/. Poikittaisvetolujuuden määrittämiseksi koekappaleet sahataan standardin SFS-EN 314-1, kuvan 39 mukaisesti.



Kuva 39. Koekappaleiden sahaus /53/.

Kuten kuvasta 39 nähdään koestettavan liimasauman pinta-ala on 25\*25 mm<sup>2</sup>. Koekappaleista testataan pääsääntöisesti pintaviilujen alla olevat niin pintasaumat- sekä keskimmäinen liimasauma, niin sanottu keskisauma. Esimerkin mukaisessa 7-kerrosvanerissa (7-ply) kaikki saumat tulevat siis testattua.

Koekappaleet jaotellaan kahteen kuvan 40 mukaisesti luokkaan riippuen siitä, ovatko sorvaushalkeamat avautuvia (opening) vai sulkeutuvia (closing) vetosuuntaan nähden. Tällä on suuri merkitys, koska avautuva suunta on heikompi kuin sulkeutuva suunta.



Kuva 40. Sorvaushalkeamien suunta leikkauslujuuskappaleessa.

## 10.2 Esikäsittely

Koekappaleille suoritetaan esikäsittely, joko liottamalla tai keittämällä, ennen varsinaista testausta seuraavasti /53/.

Vesiliotus  $20 \pm 3$  °C vedessä  $24 \pm 2$  tunnin ajan. Liotuksen jälkeen tarkastetaan, kuinka koekappaleet ovat kestäneet liotuksen ja voiko niille tehdä tarvittavat testit. Havainnot kirjataan ja suoritetaan testit.

Vesikeitto (100 °C) neljän tunnin ajan, minkä jälkeen koekappaleet kuivataan ( $60 \pm 3$  °C) lämpökaapissa 16–20 h ajan. Tämän jälkeen suoritetaan uudelleenkeitto vedessä (100 °C) neljä tuntia. Kappaleet jäädytetään toisen keiton jälkeen ( $20 \pm 3$  °C) vedessä vähintään tunnin ajan, jonka jälkeen kirjataan havainnot ja suoritetaan testit.

Edellä mainitut testit tulisi suorittaa mahdollisimman nopeasti esikäsittelyn jälkeen, ettei koekappaleiden kuivuminen vaikuta tuloksiin. Mikäli koekappaleen liimasauama aukeaa esikäsittelyiden aikana, merkitään lujuudeksi ja puusta murtumaksi (tikku-%) nolla.

### 10.3 Koestus

Koekappaleet koestetaan välittömästi esikäsittelyiden jälkeen aineenkoestuskoneella. Koekappale asetetaan koneen vetoleukojen väliin kuvan 41 mukaan siten, etteivät leuat mene sahausurien päälle. Koneen ylempi vetoleuka liikkuu ylöspäin ja pyrkii murtamaan kappaleen.



Kuva 41. Koekappale aineenkoestuskoneen leukojen välissä.

Aineenkoestuskone mittaa kappaleen murtamiseen tarvittavan voiman  $F$  (N). Leikkauslujuus  $f_v$  ilmoitetaan voimana neliömillimetriä kohden ( $\text{N}/\text{mm}^2$ ), joka voidaan laskea seuraavasti:

$$f_v = \frac{F}{l_1 \cdot b_1}, \quad (15)$$

missä  $F$  on murtokuorma,  $l_1$  leikkausalueen pituus 25 mm ja  $b_1$  leikkausalueen leveys 25 mm.

Aineenkoestuskoneen parametrit, kuten vetonopeus, on määritelty standardissa SFS-EN 314-1 /53/.

## 10.4 Puusta murtuman eli tikku-%:n määrittäminen

Koekappaleet kuivataan lämpötilassa 103 °C noin vuorokauden ajan ja leikkauskohdasta arvioidaan silmämääräisesti tikku-% (0-100 %), 10 %:n tarkkuudella standardin SFS-EN 314-1 mukaan. Käytännössä siis arvioidaan murtopinnoille jääneiden puukuitujen prosentuaalista osuutta koko murtoalasta. Hyvin pienien kuitujen, niin sanottujen mikrotikkujen, painoarvo on sama kuin helposti erottuvilla kuiduilla. Kuvassa 42 on esimerkkejä murtopinnoista. Kuvassa vasemmalla olevan murtopinnan tikku-% on huonompi kuin oikealla olevan ja se on likimain 100 %.



Kuva 42. Esimerkki murtopinnoista.

## 10.5 Standardin vaatimukset

Standardi SFS-EN 314-2 määrittelee murtolujuudelle ja tikku-%:lle raja-arvot /54/. Suuremman lujuuden omaavan testikappaleen tikku-% voi olla pienempi ja päinvastoin, jotta standardin määrittelemät raja-arvot täyttyvät. Taulukossa 4 on esitetty nämä rajat. Esimerkiksi tikku-% vaatimuksia ei ole, jos liimasauman lujuus on  $\geq 1 \text{ N/mm}^2$ . Vastaavasti  $\leq 0,2 \text{ N/mm}^2$  liimasauman lujuus ei täytä vaatimuksia, vaikka tikku-% olisi 100 %.

Taulukko 4. Liimasauman lujuus vs. tikku-% /54/

Table 2. Requirements	
Mean shear strength $f_v$ N/mm <sup>2</sup>	Mean apparent cohesive wood failure $w$ %
$0,2 \leq f_v < 0,4$	$\geq 80$
$0,4 \leq f_v < 0,6$	$\geq 60$
$0,6 \leq f_v < 1,0$	$\geq 40$
$1,0 \leq f_v$	no requirement

## 11 Kirjallisuusluettelo

1. Alén, R., Structure and chemical composition of wood. Kirjassa: Stenius, P., (toim.), *Forest Product Chemistry*, Fapet oy, Helsinki, 2000, s. 11-57.
2. Alén, R., *Kokoelma orgaanisia yhdisteitä*, Consalen Consulting, Helsinki, 2009.
3. Pizzi, A., *Advanced Wood Adhesives Technology*, Marcel Dekker Inc, New York, USA 1994.
4. Fuhrmann, A., Lignosulfonaatit, karatex ja lignobond-menetelmä, <https://www.papermakerswiki.com/book/export/html/195>, (luettu 5.1.2017).
5. Forss, K. ja Fuhrmann A., Karatex – the lignin-based adhesive for plywood, particle board and fibre board, *Papper och Trä*, 11(1976)817-824.
6. Yoneshi-Kordkheili, H., Pizzi, A. ja Niyatzade, G., Reduction of formaldehyde emission from particleboard by phenolated krat lignin, *The Journal of Adhesion*, 92(2015)485-497.
7. Garziella, A., Pilato, L.A. ja Knop, A., *Phenolic Resins*, 2. painos, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2000.
8. Pizzi, A., *Wood Adhesives*, Marcel Dekker Inc, New York, USA, 1983.
9. Anon., Fenoli, <http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin0070.htm>, [Kansainväliset kemikaalikortit](#), (luettu 22.5.2017).
10. Anon., Formaldehydi, <http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin0275.htm>, [Kansainväliset kemikaalikortit](#), (luettu 22.5.2017).
11. Smith, J.G., *Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, USA, 2006.
12. Anon., Natriumhydroksidi, <http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin0360.htm>, [Kansainväliset kemikaalikortit](#), (luettu 22.5.2017).
13. Knop, A. ja Scheib, W., *Chemistry and Application of Phenolic Resins*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Saksa, 1979.

14. Christjanson, P., Pehk, T. ja Paju, J. *Structure and Curing Mechanism of Resol Phenol-formaldehyde Polymer Resins.*, Estonian Academy of Science, 2010.
15. Anon., Base catalyzed phenolformaldehyde resin, Resol, <http://slideplayer.com/slide/4732184/>, (luettu 1.11.2016).
16. Pakkanen, H., Characterization of organic material dissolved during alkaline pulping of wood and non-wood feedstocks, *University of Jyväskylä, Department of Chemistry.*, Research report no. 161.
17. Alén, R., Basic chemistry of wood delignification. Kirjassa: Stenius, P., (toim.), *Forest Product Chemistry*, Fapet oy, Helsinki, 2002, s. 58-104.
18. Pakkanen, H. ja Alén, R., Molecular mass distribution of lignin from the alkaline pulping of hardwood, softwood, and wheat straw, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 32(2012)279-293.
19. Koda, K., Gaspar, A.R., Yu, L. ja Argyropoulos, S. Molecular weight-functional group relations in softwood residual kraft lignins, *Holzforchung*, 59(2005)612-619.
20. Marton, J., Marton, T., Falkehag, I. ja Adler, E., Alkali-catalyzed reactions of formaldehyde with lignins, *Symp. Advances in Chemistry; American Chemical Society*, Atlantic City NJ 13.-14.9.1965, Advances in Chemistry Series, no 59, Washington DC, USA, (1966)125-144.
21. Volama, J., Ligniini teollisessa valmistuksessa ja sen kaupalliset mahdollisuudet, Teknologiaselvitys, *Miktech Oy.*, 3(2012).
22. Zhao, L-w., Griggs, B.F., Chen, C. -L., Gratzl, J.S. ja Hse, C. -H., Utilization of softwood kraft lignin as adhesive for the manufacture of reconstituted wood, *Journal of Wood Chemistry and Technology.*, 14(1)(1994)127-145.
23. Daneilson, B. ja Simonson, R., Kraft lignin in phenol formaldehyde resin. Part 1. Partial replacement of phenol by kraft lignin in phenol formaldehyde adhesive for plywood, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 128(9)(1998)923-939.



24. Hu, L., Pan, H., Zhou, Y. ja Zhang, M., Methods to improve lignin's reactivity as a phenol substitute and as replacement for other phenolic compounds: a brief review, *BioResource*, 6(3)(2011)3515-3525.
25. Marton, J. ja Adler, E., Oxidative demethylation of lignin, *United States Patent Office*, 3,071,570, 1.1.1963.
26. Pietarinen, S., Ringena, O., Eskelinen, K. ja Valkonen, S., Menetelmä ligniinin reaktiivisuuden lisäämiseksi. *Patentti- ja rekisterihallitus*, 123936, 31.12.2013.
27. Lund, M. ja Ragaukas, A.J., Enzymatic modification of kraft-lignin through oxidative coupling with water-soluble phenols, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 55(2001)699-703
28. Koponen, H.R., *Puun teollinen liimaus*, Kirjayhtymä, Helsinki, 1974.
29. Havuaho, S., Suullinen tiedonanto, 8.2.2017.
30. Lepistö, H., Suullinen tiedonanto, 8.2.2017.
31. Kilpeläinen, H., (Toim.), *Puun liimaus, liimauksen teoria, liimat ja liimasaumojen tutkiminen*, Valton tieteellinen tutkimuskeskus, Tiedotteita 1001, 1989.
32. Koskinen, P., Katsaus ja ajatuksia Sastamalan kaupungin perustamista edeltävään seitsemän tuhannen vuoden mittaiseen aikaan, [https://www.sastamala.fi/sastamala/liitetiedostot/editori\\_materiaali/2560.pdf](https://www.sastamala.fi/sastamala/liitetiedostot/editori_materiaali/2560.pdf), (luettu 28.6.2017).
33. Anon., *Vanerikäsikirja*, Metsäteollisuus ry, Kirjapaino Markprint Oy, Lahti, 2005.
34. Anon., Plywood production process, <http://www.wisaplywood.com/Products/about-plywood/Pages/default.aspx>, UPM, Wisa plywood, (luettu 7.6.2017).
35. Koponen, H., *Puulevytuotanto*, 3-2. painos, Opetushallitus, Helsinki, 2008.

36. Anon., Viskositeetti ja pintajännitys, <https://noppa.oulu.fi/noppaimages/766106P/VISKOSITEETTI%20JA%20PINTAJANNITYS.pdf>, (luettu 20.6.2017).
37. Anon., What is viscosity, <http://www.brookfieldengineering.com/learning-center/learn-about-viscosity/what-is-viscosity>, (luettu 20.6.2017).
38. Ferry, J.D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3. painos, John Wiley & Sons, 1980.
39. Pakkanen, H., *Soveltavan kemian tutkimusmetodiikka*, Luentomoniste, KEMS604, Jyväskylän yliopisto, Kemian laitos, Soveltavan kemian osasto, 2015.
40. Harris, D.C., *Quantitative Chemical Analysis*, 6. painos, W.H Freeman and Company, New York, USA, 2003.
41. Lahtinen, M., *Termoanalyysin perusteet*, KEMS309, Jyväskylän yliopisto, Kemian laitos, Epäorgaanisen ja analyttisen kemian osasto, 2016.
42. Anon., Phenolic, amino and condensation resins – Determination of free-formaldehyde content, *European standard*, EN ISO 11402.
43. Anon., Wood-based panels for use construction. Characteristics, evaluation of conformity and marking, *Suomen standardisoimisliitto*, SFS-EN 13986 + A1.
44. Anon., Puupohjaiset levyt, Formaldehydipäästöjen määrittäminen, Osa 1: Formaldehydiemission määrittäminen kammiomenetelmällä, *Suomen standardisoimisliitto*, SFS-EN 717-1:2004.
45. Anon., Formaldehydi, <https://www.ttl.fi/ova/formalde.pdf>, Työterveyslaitos, Ova-ohje, (luettu 16.5.2017).
46. Anon., Kaasukromatografia, [http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat\\_2-5\\_kaasukromatografia.html](http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_2-5_kaasukromatografia.html), Opetushallitus, Laboratorioanalyysit, (luettu 2.5.2017).
47. Anon., Fenoli, <http://www.ttl.fi/ova/fenoli.html>, Työterveyslaitos, Ova-ohje, (luettu 2.5.2017).

48. Anon., Veden alkaliteetin ja asiditeetin määrittäminen potentiometrisesti, [http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/ymparistoanalyysit\\_veden\\_alkaliteetti\\_ja\\_asiditeetti.html](http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/ymparistoanalyysit_veden_alkaliteetti_ja_asiditeetti.html), Opetushallitus, Laboratorioanalyysit, (luettu 26.6.2017).
49. Anon., Basic principles of headspace analysis, <http://www.analytics-shop.com/gb/principles-headspaceanalysis>, (luettu 20.5.2017).
50. Anon., Metanoli, <http://www.ttl.fi/ova/metanoli.html>, Työterveyslaitos, Ova-ohje, (luettu 22.5.2017).
51. Anon., *Elektrolyyttiliuosten sähkönjohtokyky*, Fysikaalisen kemian työt, KEMA230, Jyväskylän yliopisto, Kemian laitos, Fysikaalisen kemian osasto, 2011.
52. Atkins, P.W., *Physical Chemistry*, 4. painos, Oxford University Press, New York, USA, 1990.
53. Anon., Vaneri, Liimauslaatu, Osa 1: testimenetelmät, Suomen standardisoimisliitto, SFS-EN 314-1:2004.
54. Anon., Vaneri, Liimauslujuus, Osa 2: vaatimukset, Suomen standardisoimisliitto, SFS-EN 314-2:1993.