

KEMIAN LAITOS
JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

**Kartonkipakkauksen sivuliimautuvuus – kartonkituotteen ja
liiman väliset kemialliset ja fysikaaliset vuorovaikutukset**

Kandidaatintutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

17.5.2021

Eveliina Kankkunen



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

Tiivistelmä

Tutkielman tarkoituksena oli etsiä tietoa kartonkipakkauksen sivuliimaukseen vaikuttavista tekijöistä ja selvittää kemiallisten vuorovaikutusten osuutta liimauksen onnistumisessa. Kartonkipakkauksien huokoisen pinnan seurauksena mekaaninen lukittautuminen on yksi merkittävä tekijä sivuliimauksessa. Lisäksi kartongin ja liiman välillä esiintyy heikkoja van der Waalsin vuorovaikutuksia, sekä sopivien olosuhteiden vallitessa vetysidoksia. Kemialliset vuorovaikutukset vahvistavat sitoutumista, ja niiden merkitys kasvaa, jos mekaanisen lukittautumisen mahdollisuudet vähenevät. Kemiallisten vuorovaikutusten esiintymistä voidaan myös edistää esimerkiksi käsittelemällä kartongin pintaa ja muuttamalla sen kemiallista koostumusta, muuttamalla liiman ominaisuuksia, kuten viskositeettia, tai lisäämällä liimauksen yhteydessä adheesiota edistäviä yhdisteitä.

Esipuhe

Työ tehtiin keväällä 2021 Jyväskylässä yhteistyössä Metsä Boardin kanssa. Ohjaajina Metsä Boardilta olivat Terhi Saari ja Pekka Suokas, sekä Jyväskylän yliopistolta Jarmo Louhelainen. Työhön liittyvä kirjallisuus ja lähteet etsittiin erilaisten tietokantojen avulla, kuten ScienceDirect ja Web of Science, sekä erilaisista aikakausjulkaisuista, kuten Journal of Adhesion Science and Technology. Lisäksi osa käytetyistä kirjoista lainattiin Jyväskylän yliopiston kirjastosta, ja osa kirjoista löydettiin e-kirjoina netistä.

Kiitokset Metsä Boardille mielenkiintoisesta tutkielma-aiheesta. Erityiset kiitokset myös tuesta tutkielmani aikana menevät ohjaajilleni ja perheelleni.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	iii
Esipuhe.....	iv
Sisällysluettelo	v
1 Johdanto.....	1
2 Kartonki.....	1
2.1 Taivekartonki	3
2.2 Liimausaste.....	3
2.3 Massaliimaus.....	4
2.4 Pintaliimaus.....	5
2 Liimat.....	6
3.1 Dispersioliimat	6
3.2 Kuumaliimat.....	7
3 Adheesioteoriat.....	8
4.1 Vettyminen	8
4.2 Fyysinen adsorptio	8
4.3 Kemialliset sidokset	8
4.4 Mekaaninen lukittautuminen.....	9
4.5 Diffuusio.....	9
4.6 Sähköstaattinen teoria	9
4.7 Heikkojen rajakerrosten teoria	9
4 Pintaenergia	10
5 Liimasauman lujuuden mittaaminen	11
6 Kartongin ja liiman väliset vuorovaikutukset.....	12
7 Yhteenvedo.....	15
Lähteet.....	16

1 Johdanto

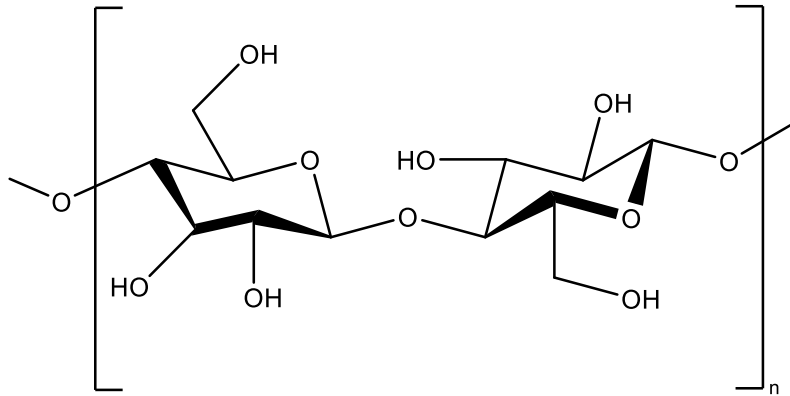
Puukuitumateriaalin käyttö pakkausmateriaalina on lisääntynyt, sillä se on uusiutuvaa luonnonvaraa ja sillä on hyvät kierrätysmahdollisuudet. Kartonkipakkaukset ovat yksi tärkeä puumateriaalista valmistettu pakkausluokka. Kartonkipakkauksien odotetaan kestävän erilaisia olosuhteita ja olevan tiiviitä, jotta tuote säilyy hyvänä. Lisäksi hyvä painettavuus on tärkeää myyntituotteille. Tätä varten on kehitelty erilaisia päällystysmenetelmiä, ja uusien menetelmien myötä kartonkipakkauksisille saadaan uusia ja kestävämpiä ominaisuuksia, jolloin niitä voidaan hyödyntää nykyistä laajemmin erilaisissa käyttötarkoituksissa.^{1a}

Kartonkipakkauksissa yleisenä kriittisenä ominaisuutena on pintojen liimaaminen toisiinsa,^{1a} eli pakkauksen kokoaminen. Kartonkien valmistuksessa käytetyt menetelmät ja erilaiset päällystykset vaikuttavat kartongin pintaominaisuuksiin, jotka osaltaan vaikuttavat liimauksen kestävyys,^{1a} mutta liimaukseen vaikuttavia tekijöitä on monia muitakin. Tämän tutkielman tarkoituksena oli selvittää olemassa olevan tutkimuskirjallisuuden perusteella, millaiset asiat vaikuttavat kartongin sivuliimauksen vahvuuteen. Lisäksi pyrittiin selvittämään, kuinka suuri osuus kemiallisella sitoutumisella on kartongin liimauksessa. Liimoja on olemassa paljon erilaisia, ja tässä tutkielmassa keskityttiin vesipohjaisiin dispersioliimoihin sekä hieman kuumaliimoihin.

On hyvä ymmärtää, millaiset tekijät vaikuttavat liimauksen onnistumiseen ja vahvuuteen, jotta voidaan suunnitella parhaat mahdolliset liimausolosuhteet ja kartonkipakkauksista saadaan kestävämpiä. Kun tiedetään, mitkä tekijät ovat olennaisimpia liimauksessa, voidaan suunnitella erilaisille pinnoille niille parhaiten sopivat liimausprosessit ja valmistaa mahdollisimman vahvan liimasauman tuottavaa liimaa.

2 Kartonki

Kartonki valmistetaan selluloosasta, joka on hydrofiilinen lineaarinen polymeeri ja jonka rakenne on esitetty kuvassa 1. Selluloosakuitujen välille muodostuu vetysidoksia, joilla kuidut pysyvät koossa. Selluloosaa saadaan puusta kuituina mekaanisesti tai kemiallisesti, ja valmistusmenetelmästä riippuen massa sisältää selluloosakuitujen lisäksi eri määriä ligniiniä ja hemiselluloosaa.^{2a-c}



Kuva 1. Selluloosan rakenne.

Kemiallisten massojen valmistuksessa kuituja sitova ligniini liuotetaan kemikaalien ja lämmön avulla, jolloin tuloksena saadaan pääosin puhdasta selluloosaa. Mekaaninen massa valmistetaan pehmentämällä ligniiniä veden ja lämmön avulla, ja kuidut irrotetaan toisistaan mekaanisella rasituksella, kuten hionnalla ja hierrolla. Mekaanisen massan valmistuksessa ei liuoteta mitään komponentteja pois, joten massan saanto on huomattavasti suurempi kuin kemiallisen massan valmistuksessa, jossa saanto jää noin puoleen käytetyn raaka-aineen määrästä.^{2c}

Mekaanisesti valmistetusta massasta ei kuitenkaan saada tuotteeseen yhtä vahvoja lujuusominaisuuksia kuin kemiallisesti valmistetussa massassa, koska ligniini sitoutuu selluloosaa heikommin muihin kuituihin. Ligniinipitoisuuden lisäksi kartongin ominaisuuksiin vaikuttaa puun kuitujen pituus, koska pidempikuituisessa massassa kuitusidokset ovat vahvempia kuin lyhytkuituisessa. Mekaanisessa massassa on kuitujen mekaanisen rasituksen myötä jäljellä suhteellisen vähän pitkiä kuituja, mikä heikentää mekaanisesta massasta valmistetun kartongin lujuusominaisuuksia kemiallisesta massasta valmistettuun kartonkiin verrattuna.^{2c}

Kuitujen lisäksi kartonki sisältää erilaisia täyteaineita, lisäaineita, väriaineita ja liimoja. Näiden avulla pystytään muokkaamaan kartongin ominaisuuksia sekä parantamaan valmistusprosessin toimivuutta. Täyteaineet, kuten kaoliini, talkki ja kalsiumkarbonaatti, täyttävät kuitujen välisiä tyhjiä tiloja. Ne eivät kuitenkaan muodosta sidoksia keskenään eivätkä kuitujen kanssa, joten ne saattavat heikentää kartongin lujuutta sijoituessaan kuitujen väliin.^{2c}

2.1 Taivekartonki

Taivekartongit ovat monikerroskartonkeja, jotka koostuvat useimmiten kolmesta tai neljästä kerroksesta. Pinta- ja taustakerrokset valmistetaan pääasiassa kemiallisesta massasta ja välikerrokset mekaanisesta massasta. Mekaanisen massan avulla keskikerrokseen saadaan hyvä bulkki, eli kartongin paksuus on neliömassaan suhteutettuna suuri.^{2d,e,3} Taivekartongin neliömassa on yleensä 140–400 g/m².^{4a}

Taivekartonkia käytetään erityisesti erilaisissa pakkauksissa, kuten elintarvike-, kosmetiikka-, sekä elektroniikkapakkauksissa.^{3,4a} Siksi siltä vaaditaan hyvää painettavuutta, jäykkyyttä ja nuutattavuutta, joka tarkoittaa siistejä saumoja kartongin taitekohdissa.^{2d} Lisäksi taivekartongilta vaaditaan hyvää pintalujuutta sekä pinnan tasaisuutta. Käyttökohteesta riippuen kartongissa voi olla kerran tai kahdesti päällystetty pintakerros, päällystämätön tai kerran päällystetty pohjakerros tai kartonki voidaan jättää kokonaan päällystämättä.³ Päällystykset voidaan suorittaa paperi- tai kartonkikoneen yhteydessä on-machine-päällystykseenä tai erillisellä päällystyskoneella off-machine-päällystykseenä.^{2a,5}

2.2 Liimausaste

Kartongin liimauksella voidaan muokata esimerkiksi kartongin nesteensietokykyä, lujuutta ja pinnan sileyttä.^{1b,c} Kartongin nesteensietokyvyn parantamista liimauksella kutsutaan hydrofobiliimaukseksi, ja nesteensietokyvyn vahvuutta kutsutaan kartongin liimausasteeksi.^{6a} Hyvä liimausaste tarkoittaa hyvää nesteensietokykyä. Liimauksessa hydrofobiaineet kiinnittyvät kuituihin hydrofiilisellä päällä ja hydrofobinen, eli vettä hylkivä, pää jää kuidun pinnalle, jolloin kartonki saa hydrofobisen ominaisuutensa.^{6a} Liimaus voidaan suorittaa massaliimauksena tai pintaliimauksena. Massaliimauksessa liima-aineet lisätään jo massan joukkoon, ja pintaliimauksessa liima-aineet levitetään valmiin kuiturainan pinnalle ja kuivatetaan.^{6b}

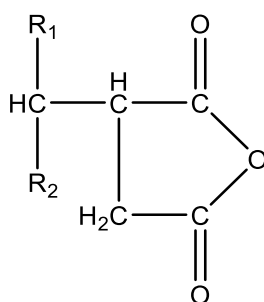
Liimausastetta voidaan tutkia erilaisilla menetelmillä, kuten Cobb-testillä, kontaktikulman mittauksella ja Hercules-liimausastetestauksella.^{6a} Cobb-testi mittaa nesteen imeytymisnopeutta.^{1c} Siinä punnittu näyte altistetaan tietylle määrälle vettä tietyn ajan verran, jonka jälkeen imeytyneen nesteen määrä saadaan selville punnitsemalla. Hercules-liimausastetestauksessa mitataan aikaa, joka vesipohjaisella väriaineella kestää kulkea tutkittavan materiaalin läpi.^{6a} Hydrofobisuuteen liittyvä aineiden välinen kontaktikulma voidaan ilmoittaa 0–180° kulmana.^{7a} 0° tarkoittaa, ettei kartongilla ole liimausta eikä hyvää

vedenkestoa, ja lähestyttäessä suurempia kontaktikulmia, hydrofobisuus kasvaa. Hyvällä liimauksella kontaktikulmaksi saadaan yli 90° ,^{6a} eli neste jää selkeänä pisarana tutkitulle pinnalle.

2.3 Massaliimaus

Käytetyimpiä massaliimoja ovat alkyyliketeneidimeeri- (AKD), alkenyyliimeripihkahappoanhydridi- (ASA) ja hartsiliimat, ja ne lisätään paperi- tai kartonkimassan sekaan sen valmistusvaiheessa. AKD- ja ASA-liimoja kutsutaan neutraaliliimoiksi, koska niitä voidaan käyttää neutraaleissa tai alkalisissa oloissa, mutta hartsiliimoja käytetään yleisesti happamissa olosuhteissa. Lisäksi hyvän liimausasteen aikaansaamiseksi neutraaliliimoja tarvitaan vain alle puolet hartsiliimaa tarvittavasta määrästä. Neutraaliliimat muodostavat selluloosakuitujen hydroksyyliiryhmien kanssa esterisidoksia, ja hartsiliimat sitoutuvat ioneina.^{2c,6a}

ASA, jonka yleinen rakenne on esitetty kuvassa 2, on huoneenlämmössä nestemäistä ainetta, joka sisältää useimmiten 16–20 hiilen ketjun. ASA lisätään massan joukkoon vesipohjaisena emulsiona. Emulsio on tärkeä valmistaa vasta tehtaalla juuri ennen sen käyttöä, sillä ASA hydrolysoituu helposti veden kanssa, jolloin sillä ei ole enää yhtä tehokasta vaikutusta paperin tai kartongin liimausasteeseen. ASA-liiman kypsymisaika, eli kuidun ja liiman välisen sidoksen muodostumisreaktio, on nopeampi kuin AKD-liiman.^{6a}



Kuva 2. ASA rakenne.

AKD on vahamaista kiinteää ainetta. Sen yleinen rakenne on esitetty kuvassa 3. Käytetyimmät AKD-liimat sisältävät 14–18 hiilen ketjun, jolloin sen sulamispiste on 40 ja 60 celsiusasteen välillä. AKD lisätään kartonkimassan joukkoon dispersiona, jossa se on pieninä partikkeleina vedessä. AKD reagoi veden kanssa muodostaen ketonin, jolla ei ole liimausasteeseen vaikuttavaa ominaisuutta, mutta AKD ei kuitenkaan reagoi yhtä herkästi kuin ASA.^{6a}

3 Liimat

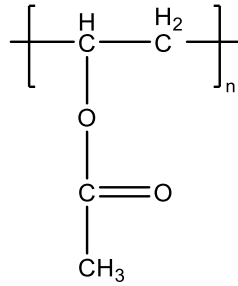
Liimat ovat aineita, joiden tarkoituksena on liittää komponentteja yhteen. Hyvän liima täytyy levittyä komponentin pinnalle mahdollisimman hyvin ja kovettua pysyväksi kiinteäksi aineeksi. Liiman kovettuminen tapahtuu yleisesti jonkin liuottimen, kuten veden, haihtumisen seurauksena, mutta se voi tapahtua myös viilenemisen tai kemiallisen reaktion seurauksena. Liimauksen kestävyys perustuu vuorovaikutuksiin liiman ja liimattavan komponentin välillä sekä liiman ja liimattavan pinnan sisäisiin vuorovaikutuksiin.^{8a,9} Aineen sisäisiä vuorovaikutuksia kutsutaan koheesioksi ja kahden erilaisen komponentin välisiä vuorovaikutuksia adheesioksi.^{10a} Koheesiosta esimerkkinä on juuri liimapartikkeleiden väliset vuorovaikutukset, jotka pitävät liiman kasassa, ja adheesiosta liiman ja kartonkipinnan väliset vuorovaikutukset.

Ennen asiakkaalle toimitusta, kartonkipakkauksiin tehdään usein jonkinlainen liimaus, jolla tuote saa muotonsa. Yleisin näistä on sivuliimaus, jossa pakkauksen pitkät sivut liimataan toisiinsa jättäen pakkauksen ylä- ja alapuolen auki.^{1d,4a} Kartonkikotelon sivuliimauksessa voidaan käyttää vesiohenteista dispersioliimaa tai kuumaliimaa eli hot melt-liimaa.^{4a}

3.1 Dispersioliimat

Vesipohjaisissa dispersioliimoissa sideaineena toimivana polymeerinä on yleisesti polyvinyylisetaatti tai eteenivinyylisetaatti,^{7b} joista polyvinyylisetaatin rakenne on esitetty kuvassa 4. Dispersioliimojen kuiva-ainepitoisuus on 50–70 %.¹¹ Dispersioliiman kovettuminen on seurausta veden haihtumisesta, jota edistää liimattavan materiaalin kyky imeä kosteutta.^{4a} Kun liimasta haihtuu vesi pois, polymeeripartikkelit pääsevät polymerisoitumaan keskenään ja sitoutumaan liimattavaan pintaan.¹¹

Polymeerin lisäksi dispersioliima sisältää stabilointiaineita, sekä tarvittaessa erilaisia täyteaineita, sakeutusaineita, pehmentimiä.^{7b} Stabilointiaineiden, kuten suojaavien kolloidien tai emulsifiointiaineiden avulla,^{1d} polymeeriketjut pysyvät stabiileina dispersiopisaroina vesiliuoksessa, eivätkä ne pääse polymerisoitumaan ennen liiman levitystä.¹¹ Vinyylisetaattipohjaisissa liimoissa voidaan käyttää sakeutusaineena ja suojaavana kolloidina esimerkiksi polyvinyylialkoholia.^{7b}



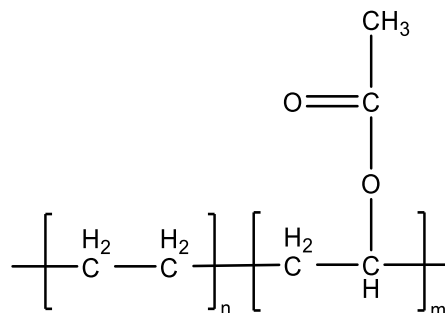
Kuva 4. Polyvinyliasetatin rakenne.

Liiman viskositeettia saadaan pienennettyä veden avulla, jolloin liiman levitys on helpompaa. Viskositeettiin voidaan vaikuttaa myös täyteaineilla, kuten kalsiumkarbonaatilla^{7b}, CaCO₃, sekä emulsifiointiaineiden konsentraatiolla.¹² Täyteaineilla voidaan viskositeetin lisäksi vaikuttaa liiman kestävyys ja lämmönkestoon.^{10b} Pehmentimien avulla polymeeriketjuista saadaan helpommin mukautuvia, mikä pienentää liiman filminmuodostumislämpötilaa.^{7b}

3.2 Kuumaliimat

Kuumaliimat koostuvat polymeereistä, hartsista ja vahoista sekä tarvittaessa erilaisista täyteaineista, joiden avulla voidaan muokata esimerkiksi viskositeettia ja vähentää kustannuksia. Polymeerin osuus liimasta on noin 40 %. Yleinen kuumaliimoissa käytetty polymeeri on eteenivinyliasetatti, jonka rakenne on esitetty kuvassa 5. Kuumaliimat ovat huoneenlämmössä kiinteitä, joten liimausta varten ne sulatetaan korkeassa lämpötilassa juoksevaksi. Liima asettuu nopeasti sen viilentyessä takaisin huoneenlämpöön.^{1d,4a}

Kuumaliimojen viskositeettiin ja adheesioon voidaan vaikuttaa polymeerin ja hartsin valinnalla sekä niiden määrällä. Hartsi vaikuttaa lisäksi liiman tarttuvuuteen. Täyteaineilla voidaan sekä alentaa kustannuksia että esimerkiksi edistää liiman koheesiota. Lisäksi kuumaliimoihin lisätään usein hieman hapettumisenestoaineita.^{7b}



Kuva 5. Eteenivinyliasetatin rakenne.

4 Adheesioteoriat

Adheesiolle on kehitetty erilaisia teorioita selittämään, mihin liimauksen onnistuminen perustuu. Mikään teorioista ei kuitenkaan itsestään selitä adheesiota täydellisesti. Adheesioteorioita ovat fyysinen adsorptio, kemialliset sidokset, mekaaninen lukittautuminen, diffuusio, sähköstaattinen teoria ja heikkojen rajakerroksien teoria.^{1a} Lisäksi liimaukseen vaikuttaa esimerkiksi vettyminen^{1a}, sekä muut liiman ja liimattavan pinnan ominaisuudet.

4.1 Vettyminen

Vettyminen on tärkeä osa liimauksen onnistumista. Hyvä vettyminen tarkoittaa sitä, että liima levittyy liimattavalle pinnalle mahdollisimman hyvin. Kontaktikulman käsitettä voidaan hyödyntää myös vettymisen onnistumisessa, jolloin 0° tarkoittaa täydellistä vettymistä. Täydellinen vettyminen vaatii, että liiman pintajännityksen tulee olla pienempi kuin liimattavan pinnan. Kun vettyminen onnistuu, liimalla ja liimattavalla pinnalla on laaja kontaktipinta, joka parantaa erilaisten vuorovaikutusten muodostumista.^{1a}

4.2 Fyysinen adsorptio

Fyysinen adsorptio perustuu van der Waals vuorovaikutuksiin, joita esiintyy kaikkien lähekkäin olevien atomeiden ja molekyylien välillä,^{8a} ja vuorovaikutuksien sidospituus on lähes 4 Å.^{1a} Vuorovaikutuksia voi olla pysyvien dipolien välillä, poolisen ja poolittoman molekyylin välillä sekä poolittomien molekyylien välillä.^{8a} Poolittomien molekyylien väliset vuorovaikutukset perustuvat elektronien liikkumiseen. Vaikka molekyyli on kokonaisuudessaan pooliton, elektronit sijoittuvat satunnaisesti niin, että osa molekyyliä saa negatiivisen varauksen ja osa positiivisen varauksen. Nämä hetkelliset dipolit muodostavat muiden hetkellisten dipolien kanssa van der Waalsin dispersiovuorovaikutuksia. Pysyvien dipolien, eli poolisten molekyylien välille, muodostuvia sidoksia kutsutaan dipoli-dipoli-vuorovaikutuksiksi.¹³

4.3 Kemialliset sidokset

Kemiallisiin sidoksiin kuuluvat kovalenttiset sidokset, ionisidokset sekä metallisidokset. Kemialliset sidokset ovat van der Waals sidoksia vahvempia, joten niiden muodostuminen liiman ja liimattavan komponentin rajapinnalle vahvistaisi sitoutumista. Kemiallisten sidosten sidospituus on alle puolet van der Waals vuorovaikutuksien sidospituudesta: vain 1–2 Å. Kemiallisten sidoksien muodostumiseksi molekyylien on siis päästävä hyvin lähelle toisiaan.^{1a} Liimauksen vahvistamiseksi kemiallisin sidoksin voidaan hyödyntää erilaisia yhdisteitä

adheesion edistämiseksi, jotka reagoivat kemiallisesti sekä liiman että liimattavan pinnan kanssa.^{7c,8b}

Sekundaarisiin vuorovaikutuksiin kuuluvat happo-emäs vuorovaikutukset ja vetysidokset. Ne ovat kemiallisia sidoksia heikompia, mutta van der Waalsin vuorovaikutuksia vahvempia. Vetysidokset ovat vahvoja dipoli-dipoli-vuorovaikutuksia, joissa kaksi vapaita elektronipareja omaavaa atomia jakaa protonin. Atomeita, jotka muodostavat vetysidoksia vedyn kanssa ovat fluori, happi ja typpi.^{7d,10c,13}

4.4 Mekaaninen lukittautuminen

Huokoisissa ja epätasaisissa materiaaleissa liimaa voi tunkeutua rakoihin ja pinnan huokosiin kohtiin ennen kovettumista, mitä kutsutaan mekaaniseksi lukittautumiseksi.^{8c} Siksi esimerkiksi pinnan karheus ja huokoisuus voivat edistää liimauksen onnistumista. Mekaanisen lukittautumisteorian avulla voitaisiin selittää osittain huokoisten materiaalien, kuten puun ja tekstiilien, liimausta.^{1a}

4.5 Diffuusio

Diffuusioteoriat perustuvat siihen, että sopivassa lämpötilassa molekyylit alkavat liikkua, jolloin tietyt materiaalit voivat sekoittua keskenään niin, että niiden rajapinta katoaa. Diffuusion mahdollistamiseksi liimalla ja liimattavalla pinnalla tulee olla samanlaiset liukoisuusominaisuudet ja polymeerien tulee olla yhteensopivia. Lisäksi molekyylien on päästävä hyvin lähelle toisiaan, mikä on mahdollista hyvän vettymisen onnistuessa.^{1a,8c}

4.6 Sähköstaattinen teoria

Sähköstaattinen teoria perustuu sähköisiin vuorovaikutuksiin ja varauksien siirtymiseen lähekkäin olevien komponenttien rajapintojen välillä, josta muodostuu sähköinen kaksoiskerros. Liimauksessa attraktiiviset vuorovaikutukset syntyvät kondensaattoreina toimivien liiman ja liimattavan pinnan välille. Teoria sopii erityisesti metalleille, joissa elektronit pääsevät liikkumaan materiaaleissa ja niiden välillä.^{1a,8c}

4.7 Heikkojen rajakerrosten teoria

Heikkojen rajakerrosten teoria perustuu siihen, että liimattavalla pinnalla olevat epäpuhtaudet, kuten rasva tai liiman ja pinnan väliin jäävä ilma, muodostavat heikkoja kohtia liimaukseen. Heikko rajakerros voi muodostua myös polymeeriketjujen heikentymisen seurauksena. Jos

epäpuhtaudet eivät liukene liimaan, ne jäävät erilliseksi koheesioltaan heikoksi rajakerrokseksi liiman ja pinnan väliin. Heikkojen rajakerrosten muodostumisesta huolimatta liimaus voi onnistua varsin hyvin, mutta ne voivat kuitenkin huomattavasti heikentää lopullista liimauksen vahvuutta arvioituihin tuloksiin nähden.^{1a,8c}

5 Pintaenergia

Vapaaksi pintaenergiaksi kutsutaan energiaa, joka tarvitaan materiaalin pinta-alan muuttuessa molekyylien siirtämiseen materiaalin sisältä pinnalle. Pintaenergia on olennainen käsite esimerkiksi vettymistä tutkittaessa, sillä pinnan pintaenergian tulee olla yhtä suuri tai suurempi kuin nesteen pintajännityksen, jotta neste levittyy pinnalle täydellisesti. Nesteillä pintaenergia vastaa niiden pintajännitystä, mutta kiinteillä aineilla pintajännitys eroaa pintaenergiasta kaavan 1 mukaisesti.^{1a}

$$\sigma = \gamma + A \frac{dy}{dA}, \quad (1)$$

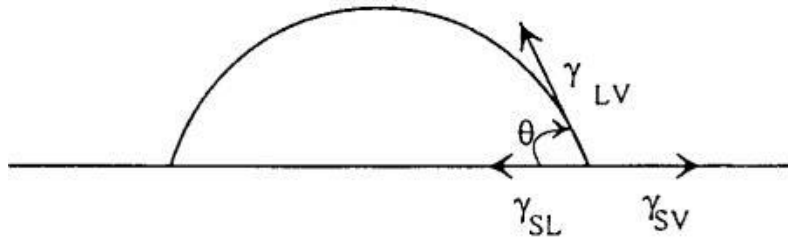
jossa σ vastaa pintajännitystä, γ pintaenergiaa ja A materiaalin vapaata pinta-alaa. Vapaa pintaenergia voidaan jakaa dispersiivisiin ja polaarisiin komponentteihin. Polaarisiin komponentteihin kuuluvat dipoli-dipoli-vuorovaikutukset, ja dispersiivisiin dispersiovuorovaikutukset.^{1a}

Kiinteän pinnan pintaenergia voidaan selvittää mittaamalla ensin kahden eri nesteen muodostamat kontaktikulmat tutkittavan pinnan kanssa. Pintaenergian polaarisen ja dispersiivisen komponentin selvittämiseksi toisen nesteen tulee olla poolinen ja toisen pooliton.¹⁴ Kontaktikulmaa mitattaessa nestepisara asetetaan tutkittavalle pinnalle ja sen annetaan asettua noin 30 sekuntia, jonka jälkeen kontaktikulma pisaran ja pinnan välillä mitataan, kuten kuvassa 6 on havainnollistettu. Kartongin ja muiden huokoisten materiaaleilla kontaktikulmaa mitattaessa voidaan käyttää lyhyempää asettumisaikaa tai mitata kulma heti pisaran asettamisen jälkeen, sillä nesteet saattavat imeytyä huokoiseen materiaaliin, mikä vääristäisi pintaenergian laskemista.^{1a}

Kontaktikulman lisäksi nesteistä tulee tietää niiden pintajännityksen eri komponentit. Kun tarvittavat tiedot käytetyistä nesteistä on kerätty, pintaenergia voidaan laskea muodostamalla yhtälöparin seuraavalla kaavalla^{1a}

$$(1 + \cos \theta)\gamma_{LV} = 2 \left(\sqrt{\gamma_{SL}^d \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SL}^p \gamma_{LV}^p} \right), \quad (2)$$

jossa θ on kontaktikulman suuruus, LV tarkoittaa nestettä kaasussa, S tarkoittaa kiinteän aineen ominaisuutta vakuuissa, d merkitsee dispersiivistä vuorovaikutusta ja p polaarista vuorovaikutusta.

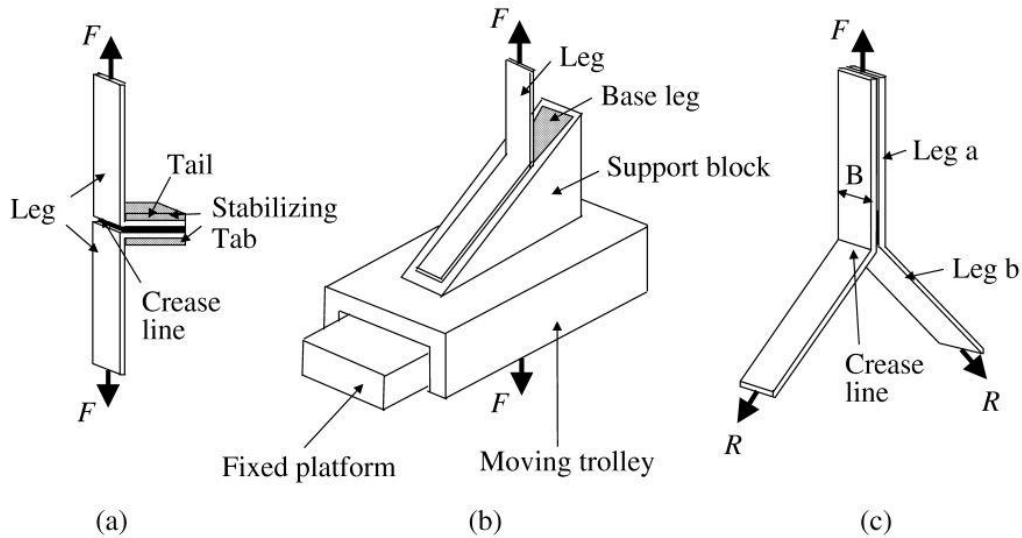


Kuva 6. Kontaktikulman määrittäminen. ^{10c}

6 Liimasauman lujuuden mittaaminen

Kartonkipakkauksen liimasauman murtuminen voi johtua liiman sisäisen koheesion peittämisestä, kartongin kuiturepeämästä, liiman irtoamisesta kartongista tai jostakin näiden yhdistelmästä.^{4b,9} Hyvältä liimasaumalta odotetaan täydellistä kuiturepeämää sauman revetessä,^{1d} eli jos sauma repeää kartongin ja liiman rajapinnasta, liimaus on huono. Liimasauman onnistumista ja lujuutta voidaan testata erilaisilla menetelmillä. Yleisesti liimasaumaa voidaan tutkia repäisemällä sauma käsin ja tarkastelemalla, mistä kohtaa sauma on revennyt.^{1a} Sauman repeämiseen vaikuttaa kuitenkin repäisyn voimakkuus ja suunta,^{1a} joten saadut tulokset eivät ole kovin vertailukelpoisia, mutta testi sopii kuitenkin liimauksen onnistumisen tarkasteluun.

Peel-testillä voidaan mitata voimaa, joka tarvitaan erottamaan kaksi keskenään liimattua kerrosta. Testi voidaan suorittaa repäisemällä kerrokset erilaisissa kulmissa. Yleisiä käytettyjä peel-testi kulmia ovat 90° ja 180°. Lisäksi käytössä ovat T- ja Y-peel-testit,^{1a} joissa yhden kerroksen repäisemisen sijaan molempia kerroksia vedetään samanaikaisesti eri suuntiin. Kuvassa 7 on havainnollistettu erilaisten peel-testien toteutus.



Kuva 7. Erilaisia peel-testejä ovat (a) T-peel, (b) peel-testi tietyssä kulmassa ja (c) Y-peel.¹⁵

7 Kartongin ja liiman väliset vuorovaikutukset

Kuten jo aiemmassa luvussa todettiin, liimausta ei voida selittää vain yhden adheesioteorian avulla, vaan liimauksen onnistuminen on usein seurausta erilaisista vuorovaikutuksista. Sähköstaattisella teorialla tuskin pystytään kovin hyvin selittämään kartonkipakkauksen sivuliimautuvuutta, sillä polymeerit, kuten tärkkelys ja selluloosa, eivät johda sähköä. Sivuliimauksessa päteviä teorioita voisivat olla erityisesti mekaaninen lukittautumisteoria ja kemiallinen sitoutuminen.

Mekaanisen lukittautumisteorian mukaan pinnankarheus ja huokoisuus edistävät liimauksen onnistumista. Pinnankarheuden kasvaessa mekaanisen lukittautumisen mahdollisuudet parantuvat, ja lisäksi pinta-alan kasvaessa voisi olettaa, että liiman ja pinnan välisiä vuorovaikutuksia olisi mahdollista muodostua enemmän. Toisaalta karheus vaikeuttaa liiman tasaista leviämistä, ja pinnan rakoihin voi jäädä ilmaa, jolloin sitoutuminen voi olla myös heikompaa kuin tasaisella pinnalla.^{1a} Mekaanisen lukittautumisen vaikutusta paperin ja kartongin välisen liimauksen vahvuuteen on pyritty tutkimaan, mutta siitä löytyy hieman eroavia tuloksia.

Korin¹⁶ tutki kuumaliimauksen vahvuutta Y-peel testillä. Käytetyn kartongin pohja- ja pintakerros oli valmistettu valkaistusta kemiallisesta massasta ja keskikerros valkaistusta kemikuumahierremassasta. Käytetty kuumaliima oli valmistettu eteenivinyyliasetaatista, mäntyöljyn esteristä ja synteettisestä vahasta. Kartonkien pintaominaisuuksia muutettiin

kalanteroimalla tai päällystämällä, ja päällystys oli yksi- tai kaksikerroksinen pigmenttipinnoite tai pintaliimaus tärkkelyksellä. Korin¹⁶ totesi tutkimuksessaan, että on vaikeaa erottaa pinnankarheuden ja pinnan kemiallisen koostumuksen vaikutukset toisistaan, sillä pintakäsittelyt vaikuttavat samanaikaisesti molempiin ominaisuuksiin. Korin¹⁶ totesi kuitenkin, että pinta, jolle liima ensin applikoidaan, on tärkeä. Vahvempia sidoksia saatiin, kun kuumaliima applikoitiin ensin karheammalle pinnalle, jonka jälkeen sileämpi pinta painettiin liimaa vasten.

Steffner¹⁷ *et al.* valmisti koearkkeja valkaistusta lehti- ja havupuun sulfaattimassasta. Arkit pintakäsiteltiin fluoro-kemikaalilla sekä pinnoitettiin kalsiumkarbonaatin ja karboksyloidun styreenibutadieenilateksin seoksella, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 60 %. Pintakäsittelyn tarkoituksena oli minimoida fysikaaliskemialliset vuorovaikutukset, jotta mekaanisen lukittautumisen osuutta päällystyksen pysyvyydessä pystyttiin tutkimaan. Steffner¹⁷ *et al.* päätyivät tutkimuksessaan tulokseen, että paperin pinnankarheuden kasvu ei paranna pinnoituksen sitoutumista. Tuloksen perusteella voisi olettaa, että vaikutus olisi samankaltainen liimauksen yhteydessä, eli kartonkipakkauksissa pinnankarheudella ei olisi suurta vaikutusta liimauksen vahvuuteen. Steffner¹⁷ *et al.* totesivat kuitenkin huokoisuuden vaikuttavan pinnoituksen pysyvyyteen, eli mekaaninen lukittautumisella olisi vaikutusta huokoisten materiaalien liimauksessa.

Hydrofobiliimauksen tarkoituksena on vähentää veden absorptiota, joten se vaikuttaa myös varmasti vesipohjaisen dispersioliiman kiinnittymiseen kartonkiin. Jos hydrofobiaineet heikentävät veden ja liiman tunkeutumista kartongin kuitujen väliin, voidaan olettaa liiman ja kartongin pinnan välisten kemiallisten sidosten olevan tärkeä osa liimauksen onnistumista, sillä mekaanisen lukittautumisen edellytykset ovat tällöin heikot.^{1a} Tästä johtuen liimausasteen kasvaessa voisi olettaa, että kemiallisten vuorovaikutusten tärkeys liimauksessa kasvaa liimausasteen kasvaessa, sillä mitä parempi liimausaste kartongilla on sitä pienempi on sen vedenimukyky, ja vähemmän liimaa pääsee imeytymään kartonkiin.

Kartongin liimauksessa on mahdollista muodostua happo-emäs vuorovaikutuksia ja erityisesti vetysidoksia, sillä selluloosa sisältää vetysidoksiin sopivia funktionaalisia ryhmiä.^{1a} Vetysidoksia voisi muodostua selluloosakuitujen hydroksyyliyhmiin ja asetaattipohjaisten liimojen C=O-ryhmien välille.^{8a} Vetysidoksien muodostuminen van der Waals vuorovaikutuksien lisäksi vahvistaisi sitoutumista. Vetysidoksien sidospituus on kuitenkin

pienempi kuin van der Waals vuorovaikutusten,^{1a} joten niiden muodostumiseksi liiman on päästävä leviämään hyvin kartongin pinnalla ja läheiseen kontaktiin selluloosamolekyylien kanssa. Sopivan vettymisen onnistumiseksi kartongin pintaenergian on oltava tarpeeksi suuri liiman pintaenergiaan verrattuna.

Pintaenergiaan vaikuttaa kartongin päällystykset ja liimaukset, joilla on useimmiten kuitenkin todettu olevan pintaenergiaa pienentävä vaikutus. Esimerkiksi Jin¹⁸ *et al.* tutkivat massaliiman määrän vaikutusta paperin vettymiseen ja totesivat, että AKD:n kasvava määrä paperissa kasvattaa myös kontaktikulmaa. Kontaktikulman kasvaminen on seurausta heikentyneestä vettymisestä ja pintaenergiasta. Lisäksi pintaenergiaan vaikuttaa kartongin pinnan kemiallinen koostumus. Häggblom-Ahnger ja Komulainen^{2a} totesivat kirjassaan, että ligniinimolekyylit ovat hydrofobisia ja selluloosamolekyylit ovat hydrofiilisiä. Siitä johtuen vesipohjainen liima ei levity ligniiniä sisältävälle pinnalle yhtä hyvin, kuin lähes täysin selluloosaa sisältävälle pinnalle. Tästä voidaan päätellä, että ligniini heikentää kartongin pintaenergiaa. Lisäksi voidaan olettaa ligniinin määrän lisääntyessä kartongissa, että dispersiivisten pintaenergiakomponenttien määrä kasvaisi ja polaaristen komponenttien määrä vähenisi. Massaliimoilla on kartongin pintaan samankaltainen vaikutus, sillä AKD tai ASA-molekyylien sitoutuessa selluloosamolekyyliin, niiden pooliton hiiliketju jää kartongin pinnalle, jolloin kartongin pinnan poolisuus heikkenee ja hydrofobisuus kasvaa.

Kuten edellisessä kappaleessa todettiin, kartongin pinnan kemiallisella koostumuksella on varmasti jonkinlainen vaikutus liimaukseen, mutta sen vaikutuksen suuruutta ei kuitenkaan ole pystytty tarkasti tutkimaan. Jo aiemmin mainitussa Korinin¹⁶ tutkimuksessa todettiin, että pinnan kemiallisen koostumuksen osuutta ei pystytty selvittämään, sillä pintakäsittelyt muuttivat samalla pinnankarheutta, jolla voi myös olla vaikutusta saatuihin tuloksiin.

Happo-emäs vuorovaikutusten ja vetysidosten lisäksi kartongin ja liiman välille ei luultavasti kemiallisia sidoksia erityisesti muodostu. Kemiallisten vuorovaikutusten lisäämiseksi voidaan pyrkiä edistämään liiman leviämistä ja tunkeutumista huokosiin. Näihin voidaan vaikuttaa esimerkiksi liiman viskositeettia pienentämällä, paineella ja liiman sopivalla vaikutusajalla.^{2c} Lisäksi kemiallisten sidosten määrää ja vahvuutta voitaisiin pyrkiä lisäämään esimerkiksi käyttämällä isosyanaattipohjaista liimaa. Tällöin isosyanaatin -NCO-ryhmät voisivat muodostaa selluloosan hydroksyyli-ryhmien kanssa kovalenttisia sidoksia.^{8a} Myös kartongin pintaa voidaan käsitellä erilaisilla menetelmillä, kuten liekki- ja koronakäsittelyllä.

Menetelmien tarkoituksena on muodostaa uusia liimausta edistäviä funktionaalisia ryhmiä kartongin pinnalle, kuten hydroksyyli- ja karbonyyliryhmiä, sekä kasvattaa pintaenergiaa ja poistaa epäpuhtauksia.^{1a} Käsittelyn jälkeen erityisesti vetysidoksien muodostumiselle olisi paremmat olosuhteet, sillä mahdollisia kohtia sidoksille olisi enemmän. Samalla kartongin pintaenergian kasvaminen parantaisi liiman levittymistä.

8 Yhteenveto

Mekaaninen lukittautuminen on osa kartongin liimausta, erityisesti liiman päästessä kartongin huokosiin. Kemialliset vuorovaikutukset vahvistavat sitoutumista, sillä ne ovat paljon van der Waals vuorovaikutuksia vahvempia. Kemiallisten sidosten mahdollistamiseksi liiman ja kartongin tulee päästä läheiseen kontaktiin keskenään. Sitä edistää hyvä vettyminen sekä sopiva pinnan tasaisuus, jotta pinnankarheus ei vaikeuttaisi liiman tasaista levittymistä. Yksi tärkeimmistä kemiallisista vuorovaikutuksista kartongin liimauksessa ovat vetysidokset, joita voi muodostua selluloosakuitujen hydroksyyli-ryhmien ja asetaattipohjaisten liimojen karbonyyli-ryhmien välille, jos liiman ja pinnan välinen etäisyys on tarpeeksi pieni.

Kartongin ja liiman välisistä vuorovaikutuksista tietoa etsiessä huomattiin, että harvempi tutkimus keskittyi kemiallisten vuorovaikutusten tutkimiseen, vaan enemmän löytyi tutkimuksia pinnankarheuden ja pinnan muiden ominaisuuksien, kuten pintakäsittelyjen ja päällystysten, vaikutuksista liimaukseen. Vaikutti myös siltä, ettei kartongin liimauksesta ja erilaisista vuorovaikutuksista ollut erityisen paljoa tutkimuksia ainakaan julkisena. Tutkielmassa onnistuttiin kuitenkin löytämään joitakin kartongin ja paperin liimausta käsitteleviä tutkimuksia ja kirjallisuuslähteitä, joiden perusteella tultiin siihen tulokseen, että liiman mekaanisella lukittautumisella pinnan huokoisuuksiin olisi tärkeä osa liiman sitoutumisessa, ja mahdollinen kemiallinen sitoutuminen vahvistaisi sitä. Lisäksi oletetaan, että jos mekaanisen lukittautumisen mahdollisuudet pienenevät, esimerkiksi pintaliimauksen seurauksena, kemiallisten sidosten merkitys liimauksessa kasvaa.

Lähteet

1. Kuusipalo, J., *Paper and Paperboard Converting*, 2 painos, Paperi ja Puu Oy, Jyväskylä, 2008. a) ss. 10–46, b) ss. 84, c) ss. 98–100, d) ss. 269–271.
2. Häggblom-Ahnger, U. ja Komulainen, P., *Paperin ja kartongin valmistus*, 5 painos, Opetushallitus, Jyväskylä, 2006. a) ss. 16–26, b) ss. 58, c) ss. 31–47, d) ss. 73, e) ss. 83, f) ss. 180–182.
3. Paulapuro, H., *Paper and Board Grades*, Fapet Oy, Jyväskylä, 2000, ss. 58–59.
4. Järvi-Kääriäinen, T. ja Ollila, M., *Toimiva pakkaus*, Pakkausteknologia - PTR ry., Helsinki, 2007. a) ss. 143–149, b) ss. 202.
5. Poutala, J., *Paperin liimausasteen määrittäminen*, tutkimustyö, Tampereen ammattikorkeakoulu, Tampere, 2005.
6. Alén, R., *Papermaking chemistry*, 2 painos, Paperi ja Puu Oy, Jyväskylä, 2007. a) ss. 128–155, b) ss. 98, c) ss. 84–85.
7. Pizzi, A. ja Mittal, K. L., *Handbook of adhesive technology*, Dekker, USA, 1994. a) ss. 73, b) ss. 703–723, c) ss. 2, d) ss. 51.
8. Comyn, J., Theories of adhesion. Kirjassa: Cognard, P. (toim.), *Handbook of Adhesives and Sealants*, Elsevier, UK, 2006. a) ss. 1–17, b) ss. 62–63, c) ss. 40–45.
9. Korin, C.; Hallbäck, N. ja Junghans, R., Failure modes in adhesively bonded cartonboards, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2008**, 22.
10. Petrie, E. M., *Handbook of adhesives and sealants*, McGraw-Hill, New York, 2000. a) ss. 4, b) ss. 321–323, c) ss. 53–57.
11. Emblem, H.; Emblem, A. ja Emblem, A., *Packaging Technology: Fundamentals, Materials and Processes*, Elsevier Science & Technology, Cambridge, UK, 2012, ss. 386–387.
12. Mohsen-Nia, M. ja Mohammad Doulabi, F. S., PVAc microspheres via semicontinuous emulsion polymerization: Synthesis, characterization, kinetic, and surface morphology studies, *The Journal of Adhesion*, **2011**, 87(10), 1020-1037.
13. Tro, N. J., *Chemistry: A Molecular Approach*, 2 painos, Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, New Jersey, 2011, ss. 464–470.
14. Zhao, B. ja Kwon, H. J., Adhesion of polymers in paper products from the macroscopic to molecular level - an overview, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2011**, 25(6-7), 557-579.

15. Korin, C.; Tryding, J.; Lestelius, M. ja Hallbäck, N., Y-peel characterization of adhesively-bonded carton board: An objective method, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2007**, *21*(2), 197-210.
16. Korin, C., *Mechanical Behaviour of Adhesive Joints in Cartonboard for Packaging*, väitöskirja, Karlstad University Studies, Universitetstryckeriet, Karlstad, 2009.
17. Steffner, O. E.; Dickson, R. ja LePoutre, P., Mechanical interlocking in coated paper, *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **1995**, *10*(1).
18. Jin, H.; Okayama, T.; Arai, R. ja Ohtani, H., Relationship between wettability and sizing degree of paper containing bulking agent, *J. Wood. Sci.*, **2010**, *57*(1), 34-39.