

Opinnäytetyö (YAMK)

Kemiantekniikka ja bioteknologia

2024

Irma Heikkinen

**BIOPOHJAISET RAAKA-AINEET  
TARRALIIMA-DISPERSION  
POLYMEROINNISSA JA  
LATTIALIIMAFORMULOINNISSA**

Opinnäytetyö (YAMK) | Tiivistelmä

Turun ammattikorkeakoulu

Kemiantekniikka ja bioteknologia

2024 | 82 sivua

Irma Heikkinen

## Biopohjaiset raaka-aineet tarraliima-dispersion polymeroinnissa ja lattialiimaformuloinnissa

Kiilto on vuonna 1919 perustettu suomalainen perheyrittys, joka toimii kemianteollisuuden alalla. Kiilto on antanut vuonna 2018 *Lupauksen Ympäristölle*, jonka osana tämä opinnäytetyö on tehty. Opinnäytetyön tavoitteena oli testata biopohjaisia raaka-aineita korvaamaan fossiilipohjaisia raaka-aineita tarraliima-dispersion polymeroinnissa.

Kirjallinen osio keskittyy emulsiopolymeroinnin teoriaan ja raaka-aineisiin sekä tarraliima-dispersion ja lattialiiman testausmenetelmiin. Kokeellisessa osiossa tehtiin kahdeksan koepolymerointia Kiillon tuotekehityslaboratoriossa. Versioita testattiin tarraliima-dispersioiden testimenetelmillä. Lisäksi polymeroiduista dispersioversioista formuloitiin liimat, joita testattiin lattialiiman testausmenetelmillä.

Kokeellisessa osiossa testattiin viittä kaupallisesti saatavilla olevaa monomeeria, yksi matalan lasittumislämpötilan ja neljä korkean lasittumislämpötilan metyylietakrylaatti. Näitä testattiin butyyliakrylaatin ja metyylietakrylaatin tilalle. Kaikki polymeroinnit onnistuivat ja versioista saatiin mitattua tarraominaisuudet ja formuloitua liimat. Metyyliakrylaatille löydettiin mahdollinen korvaaja. Butyyliakrylaatille jatketaan korvaajan etsimistä. Pinta-aktiivisten aineiden korvaamiseksi etsitään biopohjaisia vaihtoehtoja.

Asiasanat:

biopohjainen monomeeri, tarraliima, butyyliakrylaatti, metyylietakrylaatti, emulsiopolymerointi

Master's Thesis | Abstract

Turku University of Applied Sciences

Chemical Engineering and Biotechnology

2024 | 82

Irma Heikkinen

## Bio-based raw materials for polymerization of PSA dispersion and flooring adhesive formulation

Kiilto is a Finnish family-owned company founded in 1919 and active in the chemical industry. In 2018, Kiilto has made *Promise to the Environment*. This thesis is part of that promise. The aim of the thesis was to test bio-based raw materials to replace fossil-based raw materials in the polymerization of PSA dispersion.

The written section focuses on the theory and raw materials of emulsion polymerization and on the testing methods of PSA dispersion and the floor adhesives. In the experimental section, eight polymerizations were carried out in the Kiilto product development laboratory. The versions were tested with test methods for PSA dispersions. The dispersions were also formulated into adhesives and tested with floor adhesive testing methods.

In the experimental section, five commercially available monomers were tested, one low-glaze and four high-glaze methyl methacrylates. These were tested for replacing butyl acrylate and methyl methacrylate. All polymerizations were successful and the versions were measured for PSA properties and formulated as adhesives. A potential replacement for methyl acrylate was identified. The search for a replacement for butyl acrylate is continuing. Bio-based surfactant alternatives are being sought.

Keywords:

biobased monomer, PSA, butyl acrylate, methyl methacrylate

# Sisältö

<b>Käytetyt lyhenteet tai sanasto</b>	<b>7</b>
<b>1 Johdanto</b>	<b>9</b>
<b>2 Emulsiopolymerointi</b>	<b>10</b>
2.1 Yleistä emulsiopolymeroinnista	10
2.2 Polymerointiprosessi	13
<b>3 Raaka-aineet</b>	<b>15</b>
3.1 Vesi	15
3.2 Monomeerit	15
3.3 Biopohjaiset monomeerit	18
3.4 Pinta-aktiivit, initiaattorit ja aktivaattorit	22
<b>4 Tarraliima-dispersioiden ominaisuuksien määritykset</b>	<b>24</b>
4.1 Leikkausvetolujuustesti	24
4.2 Loop tack -testi	25
4.3 T-peel -testi	27
4.4 Viskositeetti ja partikkelikoko	29
4.5 Hiilivetyjen bio-osuus	31
4.6 Gritti	32
4.7 Lasittumislämpötila	33
<b>5 Lattialiimojen testaukset</b>	<b>34</b>
5.1 Lattialiimojen kuorintalujuus	34
5.2 Lattialiiman leikkausvetolujuus	36
<b>6 Tulokset</b>	<b>38</b>
6.1 Testiversiot	38
6.2 Liimaversiot	50
<b>7 Päätelmät</b>	<b>56</b>
<b>Lähteet</b>	<b>59</b>

## Liitteet

- Liite 1. Loop Tack-kuvaaja
- Liite 2. T-peel-kuvaaja
- Liite 3. Partikkelikokojakaumia
- Liite.4. Kuorintalujuuskuvaaja
- Liite 5. Leikkausvetolujuuskuvaaja

## Kuvat

Kuva 1. Emulsiopolymeroinnin periaate (El-hoshoudy 2018).	11
Kuva 2. Butyyliakrylaatti (Chemspider 2024).	16
Kuva 3. Metyylimetakrylaatti (SigmaAflrich 2024a).	17
Kuva 4. Biopohjaisia akrylaattimonomeereja liimaformuloinnissa (Droesbeke ym. 2021).	19
Kuva 5. Isobornyyliakrylaatti (SigmaAldrich 2024b).	20
Kuva 6. Tetrahydroforyylietakrylaatti (SigmaAldrich 2024c).	20
Kuva 7. Glyreloriformaalimetakrylaatti ( Barrat ym 2023).	21
Kuva 8. Isobornyylietakrylaatti (TCI Chemicals 2024).	21
Kuva 9. Dodelarymetakrylaatti (Pharmaffiliates 2024).	21
Kuva 10. Tetrahydrofur-furyylimet-akrylaatti (Polysciences 2024).	21
Kuva 11. Loop tack-testimenetelmä. (Special Chem 2023).	27
Kuva 12. T-peel testiasetelma.	28
Kuva 13. Brookfield -viskosimetri (Opetushallitus 2024).	30
Kuva 14. PIDS-systeemin ja Mie-teorian periaatekuva (Buster 2012).	<b>Error!</b>
<b>Bookmark not defined.</b>	
Kuva 15. Partikkelijakauma V1.	43
Kuva 16. Version 1 Loop tack-kuvaajat.	47
Kuva 17. T-peel-kuvaaja V1, ylhäällä 1 d, alhaalla +70 °C.	49
Kuva 18. Version 1 kuorintalujuus kuvaajat, ylhäällä kontrolli, alhaalla testi1.	54
Kuva 19. Version 1 leikkausvetolujuuskuvaajat, ylhäällä kontrolli, alhaalla testi1.	55

## Kuviot

Kuvio 1. Versioiden viskositeetit.	41
Kuvio 2. Versioiden pH:t.	41
Kuvio 3. Versioiden partikkelikoot.	42
Kuvio 4. Versioiden gritin määrä.	44
Kuvio 5. Dispersioversioiden leikkausvetolujuudet.	46
Kuvio 6. Dispersioversioiden Loop tack-lujuudet.	48
Kuvio 7. Dispersioversioiden T-peel-lujuudet.	50
Kuvio 8. Liimaversioiden kuorintalujuudet.	52
Kuvio 9. Liimaversioiden leikkausvetolujuudet.	53

## Taulukot

Taulukko 1. Monomeerien fysikaaliset ominaisuudet (Klein & Daniels 1997, 211; Basf 2016).	17
Taulukko 2. Biopohjaisten monomeerien fysikaaliset ominaisuudet.	20
Taulukko 3. Lattialiimojen tekniset ominaisuudet (SFS-EN ISO 22636:2020).	34
Taulukko 4. Testikappaleiden esikäsittely (SFS-EN ISO-22631 2019).	35
Taulukko 5. Leikkausvetoliimakappaleiden esikäsittely.	37
Taulukko 6. Referenssiresepti.	38
Taulukko 7. Testiversiot.	39
Taulukko 8. Versioiden lasisiirtymälämpötilat ja hiilivetyjen bio-osuudet.	39
Taulukko 9. Versioiden fysikaaliset ominaisuudet.	40
Taulukko 10. Loop tack-, T-peel- ja Shear Strength-arvot, 1d.	44
Taulukko 11. Loop tack, T-peel ja Shear Strength arvot, +70 °C.	45
Taulukko 12. Liimaversioiden lujuudet.	51

## Käytetyt lyhenteet tai sanasto

Adheesio	Kahden aineen välinen fyysinen vetovoima tai sidos (tesa 2024).
Aktivaattori	Hajottaa initiaattorin radikaaleiksi
BA	Butyyliakrylaatti
CMC	Critical micelle concentration, kriittinen miselli konsentraatio on pinta-aktiivisen aineen konsentraatio, jossa misellejä alkaa muodostua (Krüss 2024).
Dispropornaatio	Vedyn lohkeaminen
Gritti	Yhteenliittyneitä partikkeleita, aglomeraatteja, jotka kertyvät reaktorin pintaan ja sekoittajan lapoihin
HLB	Hydrofiili-lipofiilinen tasapaino
Initiaattori	Reaktion käynnistäjä
Koheesio	Liiman sisäinen sidos, joka vaikuttaa sen koossa pysymiseen (tesa 2024).
MMA	Metyylimetakrylaatti
Monomeeri	Pienimolekyylinen aine, jonka molekyylit kykenevät reagoimaan keskenään tai toisten samalla tavoin reagoivien molekyyliden kanssa (TEPA 2024).
PIDS	polarized intensity differential scattering
Pinta-aktiivi	Pinta-aktiivinen aine on pintajännitystä vähentävä molekyyli. Sen toinen pää on vettä hylkivä ja toinen vesihakuinen. (TEPA 2024.)
PSA	Pressure Sensitive Adhesive, tarraliima
T <sub>g</sub>	lasittumislämpötila; lämpötila, jossa lasittuminen tapahtuu; lasittuminen on amorfisen aineen palautuva

	muuttuminen kumimaisesta tai sitkeästä olomuodosta hauraaksi ja kovaksi (TEPA 2024).
Tack	Tarramaisuus
Viskositeetti	Nesteen molekyylien välinen virtausvastus (TEPA 2024).
Viskoelastisuus	kuormituksen alaisen materiaalin ominaisuus muuttaa muotoaan ikään se olisi elastisen kiinteän kappaleen ja nesteen yhdistelmä. Viskoosinen muodonmuutos riippuu ajasta, lämpötilasta, kuormituksesta ja kuormituksen nopeudesta. (TEPA 2024.)
VOC	Volatile organic content, haihtuvat orgaaniset yhdisteet (Työterveyslaitos 2024).



# 1 Johdanto

Kiilto on vuonna 1919 perustettu suomalainen kemianteollisuuden perheyrittäjä. Kiilto toimii neljällä liiketoiminta-alueella, joita ovat rakentaminen, teollisuuden liimat ja palonesto, ammattihygienia sekä kuluttajatuotteet. Kiilto antoi vuonna 2018 *Lupauksen ympäristölle*, joka ohjaa yrityksen toimintaa. Lupaus ympäristölle sisältää neljä osa-alueita, jotka kattavat kaiken toiminnan. Osa-alueita ovat energia ja ympäristö, pakkaukset ja logistiikka, kumppanuus sekä materiaalit.

Materiaalien osa-alue pitää sisällään tavoitteen vähentää fossiilisten ja neitseellisten raaka-aineiden käyttöä ja pienentää jätemäärää joka vuosi. Tavoitteena on tuplata kierrätysperäiset ja uusiutuvat raaka-aineet kemian tehtailla vuoteen 2025 mennessä verrattuna vuoden 2018 tasoon. Tämä opinnäytetyö on osa materiaalitavoitetta.

Kiillon polymerointilaitos valmistaa emulsiopolymeroimalla dispersiota omaan käyttöön. Valmistettuja PVAc- ja akrylaattidispersioita käytetään huonekalu-, puusepän-, paperi- ja pakkaus- sekä rakennusteollisuuden sovelluksissa. Tässä työssä etsitään korvaavia biopohjaisia monomeerivaihtoehtoja akrylaattidisersion polymerointiin, heikentämättä tuotteiden teknisiä ominaisuuksia. Työssä keskitytään kaupallisesti saatavilla oleviin raaka-ainevaihtoehtoihin.

Tarraliimat (PSA), ovat pehmeitä polymeerimateriaaleja, jotka säilyttävät tarramaisuutensa kuivana kalvona. Vuonna 2016 akryyli-tarraliimat hallitsivat PSA-markkinoita 54,5 % markkinaosuudella. Akryyli-pohjaisten tarraliimojen korkea tarramaisuus ja kuorinta-adheesio sekä erinomainen koheesio yhdistettynä korkeaan UV:n, lämmön ja kosteuden keston tekevät niistä sopivia monenlaisiin sovelluksiin ja käyttöolosuhteisiin. (Droesbeke ym. 2021.)

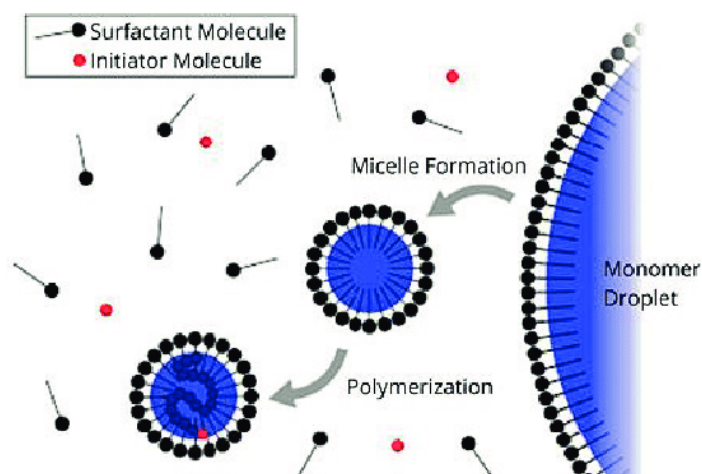
## 2 Emulsiopolymerointi

Emulsiopolymerointi on uniikki kemiallinen prosessi, jolla valmistetaan vesiohenteisia polymeeridispersioita, joilla on monenlaisia kolloidisia ja fysikaaliskemiallisia ominaisuuksia. Tähän heterogeeniseen vapaiden radikaalien polymerointiprosessiin liittyy hydrofobisten monomeerien emulgoiminen vedessä öljy-vesiemulgaattorin avulla. Tätä seuraa initiaatioreaktio joko vesiliukoisella tai öljyliukoisella initiaattorilla. (Chern 2006.)

### 2.1 Yleistä emulsiopolymeroinnista

Emulsiopolymerointi alkaa monomeerin emulgoinnista pinta-aktiiveja sisältäväksi vesiliuokseksi. Sekoituksen avulla monomeerit dispergoidaan pisaroiksi, joiden halkaisija on noin 10  $\mu\text{m}$ . Pysäytetään pinta-aineadsorptiolla monomeeri-vesirajapinnassa. Kun pinta-aktiivisen aineen pitoisuus ylittää kriittisen misellikonsentraation (CMC), misellit alkavat muodostua. Misellit ovat monimutkaisia rakenteita, joissa tyypillisesti on 50-100 pinta-aktiivimolekyyliä asettuneena niin, että niiden hydrofobinen pää osoittaa misellin keskelle ja hydrofiilinen osa on kontaktissa tai kurottua vesifaasiin. Kuvassa 1 on esitetty emulsiopolymeraation pelkistetty rakennemalli. Misellit

turpoavat absorboimalla monomeeria sisäänsä ja ovat noin 10 nm halkaisijaltaan. (Lovell&Schork 2020.)



Kuva 1. Emulsiopolymeroinnin periaate (El-hoshoudy 2018).

Vain pieni osa hydrofobisesta monomeeristä on miselleissä tai liuenneena vesifaasiin. Suurin osa monomeerimolekyyleistä on suuressa monomeerivarastossa eli monomeeripisaroissa. Polymerointi käynnistetään initiaattorin lisäyksellä. Misellinukleaatiomallin mukaan lateksipartikkelit muodostuvat misellien kaapatessa vapaita radikaaleja. Vesipohjaiset vapaat radikaalit polymeroituvat ensiksi monomeerimolekyylien kanssa, jotka ovat lienneet vesifaasiin. (Chern 2006.)

Kun vapaat radikaalit luodaan initiaattorin vaikutuksesta tyydyttymättömästä monomeerista, yleisin rakenne on  $\text{CH}_2=\text{CXY}$ , yksi näistä radikaaleista yhdistyy  $\text{C}=\text{C}$  rakenteeseen muodostaen oligomeerin,  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CXY}$ . Tämä uusi radikaali on vapaa reagoimaan toisen monomeerimolekyylin kanssa saman mekaniikan avulla, joten ketju kasvaa yhdellä monomeeriyksiköllä radikaalin liikkeessä uuteen ketjun päähän. Polymeeriketju kasvaa nopeasti lisäten peräkkäisiä monomeeriyksiköitä tähän tapaan samalla kun ylläpitää aktiivisen radikaalipuolen ketjun lopussa. Ketjureaktio jatkaa kasvamista niin kauan kuin radikaalipuoli joko katkaistaan toisella vapaalla radikaalilla tai

ketjunsiiirtäjäreaktiolla toisen monomeerin tuomisella polymerisaatioon. (Lovell&Schork 2020.)

Polymeroituminen tapahtuu misellin sisällä, jonka seurauksena partikkeli kasvaa nopeasti, jolloin monomeeripisaroiden ympärillä olevat pinta-aktiivit kulkeutuvat laajenevan partikkelin pinnalle. Toisaalta, pinta-aktiivi molekyylit, jotka ovat adsorboituneena monomeeripisarioihin, voivat myös desorboitua pois pisaran pinnalta, diffuusoitua vesifaasin läpi ja sitten adsorboituvat laajenevan partikkelin pinnalle. (Chern 2006.)

Vapaiden radikaalien polymerointi jaetaan initiaatio-, etenemis-, lopetus- ja ketjunsiiirtoreaktioihin. Initiaattori on yleisimmin symmetrinen rakenne epästabiilista yhdisteestä, joka hajoaa lämmön vaikutuksesta reaktiolämpötilassa muodostaen kaksi radikaalia, jotka voivat läpikäydä uudelleen järjestäytymisreaktion ennen kuin muodostavat aluillaan olevan ketjuradikaalin reagoimalla monomeerin kanssa. Etenemisreaktio sisältää onnistuneen monomeerimolekyylien lisäyksen ketjun päähän. Etenemiskerroin on paljon korkeampi lyhyellä ketjulla, mutta se laskee, kun toistettujen yksiköiden määrä lisääntyy. Eteneminen on palautumaton reaktio lämpötiloissa, jotka ovat selkeästi alle maksimilämpötilan. (Lovell&Schork 2020.)

Lopetusvaiheessa polymeeriketjun kasvaminen päättyy. Yhdistyminen ja disproportionaatio, vedyn lohkaus, ovat kaksi yleisintä lopetusreaktiota. Molemmat sisältävät reaktion kahden kasvavan polymeeriketjun välillä. Yhdistymisreaktiossa kaksi kasvavaa ketjua muodostavat yhden polymeerimolekyylin ja lopputuloksena on ”päästä päähän”-kytkös yhdistymiskohdasta. Disproportionaatiossa vetyatomi siirtyy yhdestä kasvavasta ketjusta toiseen muodostaen kaksi polymeerimolekyyliä: yhden, jossa on kylläinen loppuryhmä ja toisen, jossa on alikylläinen loppuryhmä. Huomionarvoista tässä on se, että vain toisessa päässä ketjuja on initiaattoriosanen, kun yhdistymisreaktiossa se on polymeerimolekyylien molemmissa päissä. Se, missä suhteessa näitä lopetusreaktioita tapahtuu, riippuu monomeerista ja polymerointiolosuhteista. (Lovell 1997a, s10-11)

## 2.2 Polymerointiprosessi

Emulsiopolymeroinnissa käytetään yleisimmin kolmen tyyppistä prosessia, panos-, puolijatkua- ja jatkuvaprosessi. Panosprosessissa kaikki aineet lisätään polymeroinnin alussa. Polymerointi alkaa heti kun initiaattori on lisätty ja lämpötila nousee. Puolijatkuvassa prosessissa yhtä tai useampaa ainesosaa lisätään jatkuvasti tai lisäyksin. Monomeerit voidaan lisätä joko sellaisenaan tai monomeeriseoksena. Lisäksi ne voidaan emulgoida pinta-aktiivien kanssa pre-emulsioksi. Jatkuvassa prosessissa polymerointiraaka-aineita syötetään sekoitussäiliöön tai useampaan sekoitussäiliöön, jotka ovat kytketty sarjaan. Saman aikaisesti lateksituote poistuu samalla nopeudella. Jatkuvalla prosessilla voidaan lisätä tuotantonopeutta, vakaata lämmönpoistoa ja tasaista lateksin laatua. (El-Asser & Sudol 1997, 39-40.)

Kiillossa käytetään puolijatkuvaa polymerointiprosessia. Muunneltavuutensa ansiosta puolijatkua polymerointi on suosituin emulsiopolymerointiprosessi. (Lovell 1997b, 256.)

Puolijatkuvan prosessin tärkein ominaisuus on monomeerien kontrolloitu syöttö reaktoriin. Sillä pystytään saamaan erittäin hyvä kontrolli polymerisaatioon, lämmöntuottoon sekä polymeeripartikkeleiden morfologiaan ja ominaisuuksiin. Monomeerien syöttämiseen reaktoriin käytetään kahdenlaista tekniikkaa. Monomeerisyöttö on yksinkertaisin tapa näistä kahdesta tavasta ja siinä syötetään monomeeria tai monomeeriseosta. Emulsiopolymeroinnin alettua monomeeria syötetään reaktoriin ennalta määrättyllä tavalla, yleensä pumpun avulla. Pre-emulsiosyötössä monomeereista, vedestä ja pinta-aktiivisista aineista valmistetaan pre-emulsio, joka syötetään reaktoriin ennalta määrättyllä tavalla. (Lovell 1997b, 257.)

Valitusta tavasta riippumatta puolijatkuvassa prosessissa syötetään normaalisti 5-10 % alkulisäys niin sanotuksi siemeneksi ja annetaan sen reagoida ennen varsinaisen syötön aloitusta. Siemenvaiheen jälkeen lisätään loput 90-95 % syötöstä. Siemenvaiheella tehdään kontrolloitu kasvualusta partikkelien koolle ja jakaumalle. Jos siemenvaihe on lyhyt, mahdollisuudet ovat kapeat. Jos pinta-

aktiivin määrä on liian suuri ja/tai siemenpartikkeleiden määrä konsentraatissa on liian alhainen, uusia partikkeleita voi muodostua monomeeria lisätessä. Tästä seuraa suuri partikkelikokojakauma. Tätä kutsutaan sekundääriseksi nukleaatioksi, eikä se ole toivottua. Puolijatkuvan prosessin hyvä puoli on se, että pinta-aktiiveja voidaan lisätä missä tahansa prosessin vaiheessa ja näin partikkelikokojakaumaa voidaan kontrolloida. (Lovell 1997b, 257-258.)

### 3 Raaka-aineet

Emulsiopolymeroinnissa pääraaka-aineita ovat vesi, monomeerit, pinta-aktiivit, initiaattorit sekä aktivaattorit (El-Asser & Sudol 1997, 38-39). Kiillon akrylaattien emulsionpolymeroinnissa pääraaka-aineina veden lisäksi ovat butyyliakrylaatti-, akryylihapo- ja metyyliimetakrylaattimonomeeri.

#### 3.1 Vesi

Vesi ylläpitää alhaista viskositeettia ja sillä on hyvä lämmönjohtokyky. Vesi toimii väliaineena kuljettaen monomeeria pisaroista partikkeleihin, initiaattorin hajottamispaikkana ja väliaineena oligomeerien muodostumisessa sekä pinta-aktiivin vaihdoissa faasista toiseen. Koska luonnonvesissä esiintyy vaihtelevuutta kovuudessa ja mineraalipitoisuuksissa, käytetään monissa emulsiopolymerointiprosesseissa ionivaihdettua vettä. (El-Asser & Sudol 1997, 38-39.)

#### 3.2 Monomeerit

Monomeerit ovat polymeerinvalmistuksen rakennuspalikoita.

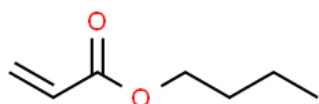
Lateksinvalmistajan monomeerivalikoiman tulee täyttää polymeerin loppukäyttäjän tarpeet, varmistaa lateksin yhteensopivuus pigmenttien ja täyteaineiden kanssa. Lisäksi itse lateksin tulee olla prosessoitavissa ja stabiili. (Klein & Daniels 1997, 208-209.)

Lateksin loppukäytön tarpeet voidaan useimmin yhdistää ominaisuuksiin, jotka varmistavat vahvan, hyvin muodostuvan kalvon käyttölämpötilassaan.

Lisääntyvä tarve vähentää haihtuvia orgaanisia yhdisteitä (VOC) vaikuttaa siihen, että valittaessa polymeerin pääominaisuuksia, lasittumislämpötilasta on tullut merkittävä tekijä. Lasittumislämpötilan tulee olla huomattavasti alle käyttölämpötilan, jotta kalvon muodostuminen onnistuu. (Klein & Daniels 1997, 209.)

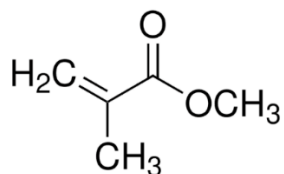
Tarraliimat ovat pehmeitä polymeerejä, joilla on tarramainen olemus. Niillä on hyvä tartunta eri pintamateriaaleihin jo pienelläkin paineella. Näitä liimoja määritellään niiden adheesion ja koheesion avulla. Adheesio ja koheesio ovat vastavoimia ja ne linkittyvät materiaalin viskoelastisuuteen. Adheesio on seurausta liiman aiheuttamasta kiinnitysalustan kastumisesta sekä Van der Waalsin ja polaaristen voimien välisistä vuorovaikutuksista liiman ja kiinnitysalustan välillä. Toisaalta molekyylien väliset voimat ja kovalenttiset sidokset kuten ristosilloittuminen vaikuttavat tarraliima-systeemin koheesioon. Jotta näihin vastakkaisiin ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa, ovat tarraliimat tyypillisesti sekapolymeerejä, joissa 70-90 % monomeereistä on pehmeitä monomeerejä, joilla on matala lasittumislämpötila ( $T_g$ ) ja loput kovaa monomeeria, joiden  $T_g$  on korkea. (Droesbeke ym. 2021.)

Ne akrylaattimonomeerit, jotka tuottavat sekapolymeeroidessa kumimaista polymeeria, lisäävät joustavuutta, sisäistä pehmittymistä, adheesiota, tarramaisuutta ja säänkestävyyttä, kun taas ne, jotka tuottavat lasimaisia polymeerejä, lisäävät kovuutta, kestävyyttä, kirkkautta ja värien yhteensopivuutta. Tämän ryhmän monomeerit kykenevät lämpöpolymeroitumiseen ja sen vuoksi niiden säilytyslämpötilalla on merkitystä. Akrylaatti- ja metakrylaattimonomeerit muodostavat ajan myötä hapen kanssa peroksiedeja ja muita yhdisteitä. Peroksidijohdannaisten muodostuminen estetään inhibiittoreilla. Kuvassa 2 on butyyliasetaatin kemiallinen kaava ja kuvassa 3 metyyliimetakrylaatin. (Klein & Daniels 1997, 213-214.)



Kuva 2. Butyyliakrylaatti (Chemspider 2024).





Kuva 3. Metyylimetakrylaatti (SigmaAflrich 2024a).

Funktionaalisten monomeerien lisäämistä on tärkeää harkita.

Karpoksyylifunktionaaliset monomeerit, kuten akryyli- ja metakryylihappo, ovat usein mukana pienissä määrin partikkeleiden kolloidialisen stabiilisuuden lisäämiseksi. Muut funktionaaliset monomeerit, joita käytetään, ovat sellaisia, jotka sisältävä hydroksyyli-, sulfaatti- tai sulfonaattiryhmiä. Funktionaaliset monomeerit myös antavat partikkeleille kyvyn muodostaa vetysidoksia tai ioniseen- tai kovalenttiseen ristosilloittumiseen. Ristosilloittuminen mahdollistaa geelien tuotannon, vaikuttaa sovelluksen suorituskykyyn ja parantaa ominaisuuksia, kuten adheesiota ja voimaa. (Jauregui 2016.)

Taulukossa 1 on listattu Kiillossa akrylattien emulsiopolymeroinnissa käytössä olevien monomeerien fysikaalisia ominaisuuksia.

Taulukko 1. Monomeerien fysikaaliset ominaisuudet (Klein & Daniels 1997, 211; Basf 2016).

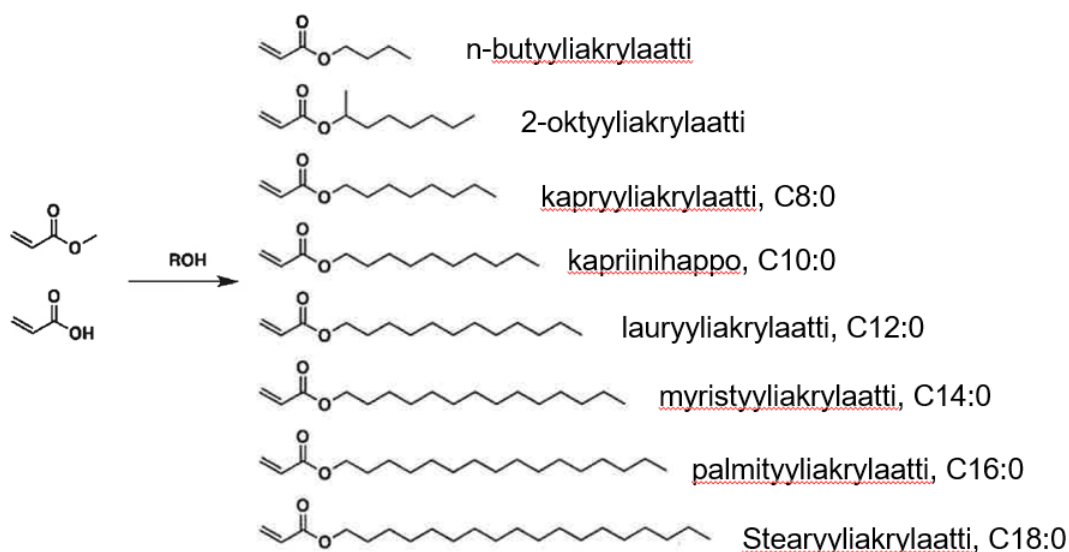
Monomeeri	Liukeneminen veteen [g/100g]	Kiehumispiste [°C]	Tg [°C]
<b>MMA</b>	1,5 (30°C)	100,1	105
<b>BA</b>	0,16 (25°C)	148	-54

### 3.3 Biopohjaiset monomeerit

Tarraliimamarkkinoita dominoi synteettiset polymeerit, tarkemmin sanottuna polymeerit, joita valmistetaan fossiilisista raaka-aineista. Biopohjaiset liimat eivät kuitenkaan ole uusia ja luonnollisia biopolymeerejä on käytetty vuosituhansia ja niillä on pitkä historia. Näitä luonnonliimoja käytetään tänäkin päivänä, mutta niillä on huonommat ominaisuudet ja teknisiä rajoituksia verrattuna tämän hetkisiin fossiilipohjaisiin tarraliimoihin. (Droesbeke ym. 2021.)

Akryyli- ja metakryylihapo ovat perustana, kun syntetisoidaan metakryylimonomeereja ja molempia voidaan saada uusiutuvista lähteistä. Akryylihappoa esimerkiksi voidaan valmistaa fermentoidusta maissidekstroosista. Biopohjaista akryylihappoa voidaan valmistaa myös fumaarihapon metatogeneesitransformaatiolla. 100 %:sesti uusiutuvia akrylaatteja voidaan valmistaa antamalla akrylihapon reagoida uusiutuvien alkoholien kuten *n*-butanolin, (sokeriruoko) tai rasva-alkoholin (kasviöljy) kanssa. (Droesbeke ym. 2021.)

Metakryylihappoa voidaan valmistaa erilaisilla menetelmillä, kuten käymiseen perustuvalla bioprosessilla. Esimerkiksi hydroksi-isovoihappo, sitramaalihappo, sitrakonihappo, mesakonihappo ja itakonihappo ovat merkittäviä, biopohjaisia raaka-aineita metakrylaatin valmistukseen. Metakrylaatti voidaan muuttaa synteessin avulla metyyliakrylaatiksi. Evonik valmistaa isobornyyli metakrylaattia, jossa kamfeenia, mäntyterpeeniä, käytetään aloitusraaka-aineena. Kuvassa 4 on akrylaattimonomeereja, joita voidaan syntetisoida biopohjaisesta akrylaattihaposta ja metyyliakrylaatista ja biopohjaisesta alkoholista. (Droesbeke ym. 2021.)



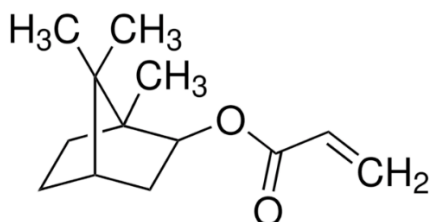
Kuva 4. Biopohjaisia akrylaattimonomeereja liimaformuloinnissa (Droesbeke ym. 2021).

Biopohjaisen tarraliiman kehitystä ajaa eteenpäin halu kehittää niihin uusia ja paranneltuja ominaisuuksia. Tästä on tullut uusi pääpaino uusiutuvien raaka-aineiden tutkimuksessa. Tutkimusten kohteena ovat rasvahappo-, ligniini-, hiilihydraatti- ja terpeenipohjaiset monomeerit. (Droesbeke ym. 2021.)

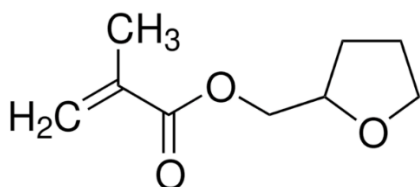
Tässä työssä testattiin kaupallisesti saatavilla olevia biopohjaisia monomeereja. Taulukossa 2 on tässä työssä käytettyjen biopohjaisten monomeerien fysikaalisia ominaisuuksia ja kuvissa 5-10 on näiden rakennekaavat.

Taulukko 2. Biopohjaisten monomeerien fysikaaliset ominaisuudet.

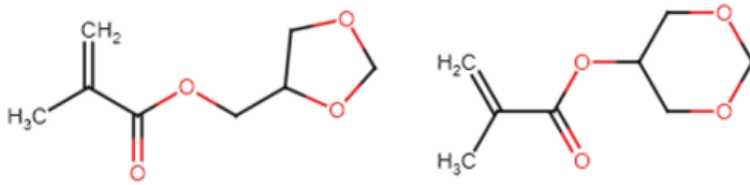
	Näyte	Liukenevuus veteen [g/l]	Kiehumispiste [°C]	Lasittumislämpötila T <sub>g</sub> [°C]	Bio-osuus [%]
<b>Dodelaryylimetakrylaatti</b>	1	lähes liukene-maton	300	-46	76
<b>Isobornyyliakrylaatti</b>	2	19,8	275	96	77
<b>Isobornyyli-metakrylaatti</b>	5	5,44	258	150	71
<b>Tetrahydrofur-furyylimetakrylaatti</b>	4	19000	222	40	56
<b>Glyseroli-formaalimetakrylaatti</b>	3	ei tiedos-sa	205	80-95	38



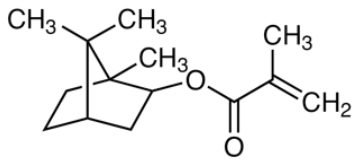
Kuva 5. Isobornyyliakrylaatti (SigmaAldrich 2024b).



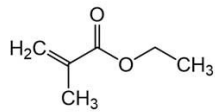
Kuva 6. Tetrahydroforfyyylimetakrylaatti (SigmaAldrich 2024c).



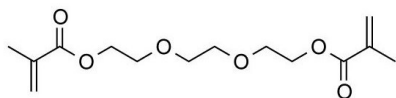
Kuva 7. Glyreloriformalimetakrylaatti ( Barrat ym 2023).



Kuva 8. Isobornylimetakrylaatti (TCI Chemicals 2024).



Kuva 9. Dodelarymetakrylaatti (Pharmaffiliates 2024).



Kuva 10. Tetrahydrofurfuryylimetakrylaatti (Polysciences 2024).

### 3.4 Pinta-aktiivit, initiaattorit ja aktivaattorit

Pinta-aktiivit muodostavat misellejä, joissa polymeroituminen tapahtuu. Kasvaville partikkeleille pinta-aktiivi antaa kolloidista stabiilisuutta. Yleisimmin emulsiopolymeroinnissa käytetään anionisia pinta-aktiiveja, mutta myös kationisia ja nonionisia pinta-aktiiveja on käytössä. Nonioniset pinta-aktiivit kontrolloivat lateksipartikkeleiden muodostumista ja parantavat jälkipolymeroinnin kolloidista stabiilisuutta mekaanista leikkausta, jäätymistä ja lisättyjä elektrolyyttejä vastaan. Reaktiivisia pinta-aktiiveja käytetään vähentämään desorptiota filminmuodostumisen aikana. (El-Asser & Sudol 1997, 39.)

Pinta-aktiivit ovat emulsiopolymeroinnin keskeisiä formulaation muuttujia. Pinta-aktiivit pääsääntöisesti määrittävät partikkelien koon ja kokojakauman. Pinta-aktiiveja käytetään tyypillisesti 1-6 % monomeerin paino-osuudesta. Osuus on alhaisempi anionisilla pinta-aktiiveilla ja suurempi nonionisilla. Pinta-aktiivit luokitellaan neljään luokkaan, joita ovat anioniset, kationiset, nonioniset ja amorfiset pinta-aktiivit. Anionisia ja nonionisia pinta-aktiiveja käytetään eniten, koska niiden yhteensopivuus on parempi negatiivisesti varautuneiden lateksipartikkeleiden kanssa. (Klein & Daniel 1997, 222-223.)

Pinta-aktiivit, joilla on alhainen HLB (hydrofiili-lipofiilinen tasapaino) ovat yleisesti hyviä vesi-öljyemulgaattoreita, kun taas ne, joilla on korkea HLB-arvo, ovat hyviä öljy-vesiemulsioissa. Oikean pinta-aktiivin valinta on edelleen monella tapaa empiirinen. (Klein & Daniels 1997, 223-224.)

#### **Anioniset pinta-aktiivi**

Negatiivisesti latautunut hydrofiilinen pääryhmä anionisia pinta-aktiiveja voi sisältää sulfaatteja, sulfonaatteja, sulfosukkinaatteja tai fosfaattiryhmiä liittyneenä pidennettyyn hydrofobiseen selkärankaan. Hydrofiilisen ryhmän luonne vaikuttaa elektrostaattisen stabiilisuuden keston, pinta-aktiivin käyttäytymiseen pH:n muodostuksessa, hydrolyysiasteeseen ja dispersion

stabiilisuuden keston sekä elektrolyyttien ja lämpötilan keston. (Klein & Daniels 1997, 224.)

Natriumlauryylisulfaatti on esimerkki anionisesta pinta-aktiivista, joka on sulfaattisesti hydrofiili. Se on yksi eniten käytetyistä pinta-aktiiveista emulsiopolymeroinnissa ja sitä käytetään laajasti erilaisissa monomeerisysteemeissä. (Klein & Daniels 1997, 224.)

### **Nonioniset pinta-aktiivit**

Useimmin emulsiopolymeroinnissa käytettyjä nonionisia pinta-aktiiviryhmiä ovat akryylifenolietoksyalaatit, suoraketjuiset polyokseenialkoholit ja eteenioksidista ja propeenioksidista muodostuvat lohkopolymeerit (Klein & Daniels 1997, 225). Nonioniset pinta-aktiivit muodostavat steerisen esteen partikkelien välille. Lisäksi ne parantavat dispersion kemiallista- ja jäädytys-sulatuskestoa. (Chern 2006.)

### **Initiaattorit ja aktivaattorit**

Persulfaatit ovat vesiliukoisia initiaattoreita, jotka hajoavat lämmössä muodostaen kaksi sulfaattiradikaalia, jotka käynnistävät polymeroinnin. Veryperoksidi ja muut peroksidit ovat myös lämpöhajoavia initiaattoreita ja liukenevat sekä vesi- että monomeerifaasiin. Toinen initiointisyteemi sisältää redox-initiaattoreita, jotka muodostavat vapaita radikaaleja hapetus-pelkistys reaktion kautta suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa. Joko lämpö- tai redox-systeemeissä käytettyjä initiaattoreita ovat pääasiallisesti persulfaatit, vetyperoksidit, orgaaniset peroksidit, atso-yhdisteet ja persulfiitti-bisulfiitti. (Yamak 2013.)

## 4 Tarraliima-dispersioiden ominaisuuksien määrittäykset

Akrylaattidispersioliimojen pääkäyttökohteita ovat tarrat, etiketit, siirtokuvat ja kalvojen laminoinnit. Tarraliimoissa on pakkausliimoja lämpö- ja paineliimauksiin, märkälaminointiliimoja kalvojen ja kerrosten yhteenliittämiseen. Lisäksi niitä käytetään rakennusliimoina, joilla kiinnitetään mattoja ja erilaisia päällysteitä. Optinen kirkkaus, kellastumattomuus, oksidatiivinen ja hydrolyyttinen stabiilisuus, liimaominaisuuksien monipuolisuus ja formuloinnin helppous ovat erityishuomionarvoisia ominaisuuksia akryylilateksi kemiassa liimojen osa-alueella. Teipeille, etiketeille ja siirtokuville tarkoitetut PSA-liimat, jotka tarvitsevat korkeaa kirkkautta, mutta vähän stabiliteettia, sopivat hyvin akryylilatekseille. Homo- ja sekapolymeerit, jotka sisältävät 2-etyyliheksyyliakrylaattia, butyyliakrylaattia ja jotkut lisättyä etyyliakrylaattia ovat parhaiten sopivia tarraliimoihin korkean tarramaisuuden ansiosta. Toisaalta hyvän kuorinta- ja leikkauslujuuden saavuttaminen tarramaisuuden katoamatta voi olla haasteellista. (Lesko&Sperry 1997, 647-648.)

Tarraliima-dispersion tarraominaisuuksia voidaan määrittää erilaisilla standardoiduilla testeillä. Kiillossa käytössä olevat testit ovat leikkausvetoluustesti ja Loop tack -testi sekä T-peel -testi. Lisäksi dispersioista määritellään viskositeetti, pH ja partikkelikoko. Testejä käytetään tuotekehitysvaiheessa sekä laadunvarmistamiseen.

### 4.1 Leikkausvetolujuustesti

Leikkausvetolujuustestiä käytetään mittaamaan liimateipin viruman vastustuskykyä staattisella voimalla rasitettaessa. Voima kohdistuu samansuuntaisesti liimaan ja alustaan. Testin tarkoitus on verrata liimasauman kestävyttä ja määrittää sen mekaaninen vastus. Testi mittaa aikaa, joka menee määritellyn liimapinta-alan repeytymiseen testialustasta staattisessa



rasituksessa. Leikkauslujuus on liimamassan sisäinen- tai koheesiovoima. (Hashim & Ong 2014.)

Leikkauslujuutta mitataan standardia *SFS-EN 12960 Adhesives for paper and board, packaging and disposable sanitary products. Determination of shear resistance* mukailleen. Standardin periaatteena on kohdistaa jatkuva leikkausvoima liimasaumaan. Tuloksena ilmoitetaan aika, joka menee liimasauman rikkoutumiseen tasaisessa lämpötilassa. Vaihtoehtoisesti voidaan testi tehdä myös nousevassa lämpötilassa, jolloin ilmoitetaan lämpötila, jossa rikkoutuminen tapahtuu. (SFS-EN 12960 2001.)

Testikappaleet limitetään yksittäisillä päällekkäisillä liitoksilla käyttäen alustaa, joka kestää oletetun leikkausvoiman. Alusmateriaalit ovat identtisiä, jos ei haluta todistaa materiaalien vaikutusta tulokseen. Liima levitetään joko yhdelle tai molemmille alusmateriaalien pinnoille liiman valmistajan ohjeistuksen mukaisesti. Liimanlevityslämpötila pidetään samana. Pinnoitusolosuhteet, pinnoituspaino ja liimaolosuhteet noudattavat kaupallista käytäntöä ja ne raportoidaan. Testikappaleet, joiden leveys on  $(25\pm 1)$  mm leikataan liimatusta alusmateriaalista, jollei toisin määritellä. Nämä liimatut alusmateriaalit limitetään ainakin  $(10\pm 1)$  mm ja niiden tulee olla riittävän leveitä, jotta saadaan leikattua vähintään kolme 25 mm:n levyistä testikappaletta. (SFS-EN 12960 2001.)

Kiillossa tarradispersio applikoidaan  $60 \text{ g/m}^2$  Mylar-kalvolle. Seuraavana päivänä dispersiokalvo peitetään silikonipaperilla. Dispersiokalvosta leikataan kolme kappaletta 25 mm leveitä testikappaleita. Testikappaleet kiinnitetään metallilevyyn ja telataan 2,0 kg telalla. Testikappaleet ripustetaan leikkausvetolujuustestilaitteeseen ja laitetaan 1,0 kg:n punnus painoksi. Tuloksena ilmoitetaan aika painon putoamiseen kolmen testikappaleen keskiarvona.

#### 4.2 Loop tack -testi

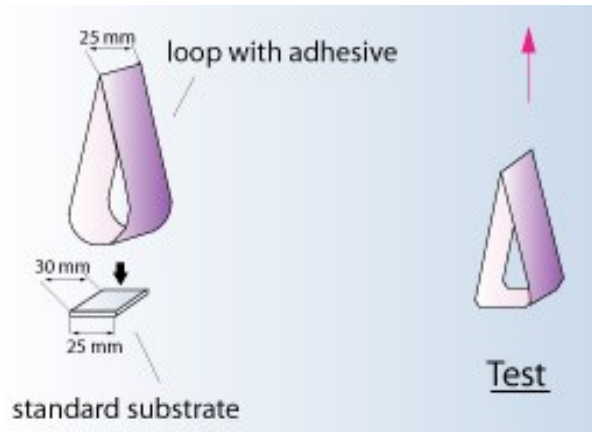
Loop tack -testillä määritetään maksimivoima, joka tarvitaan liimasilmukan irrottamiseen alustasta Loop tack -testi suoritetaan standardia *SFS-EN 1719*

*Adhesives. for paper and board, packaging and disposable sanitary products. Tack measurement for pressure sensitive adhesives. Determination of loop tack* mukailten. Testikappaletta vedetään irti määritellyllä voimalla määritellyn ajan päästä siitä, kun kappale on osunut määriteltyyn alustaan. (SFS-EN 1719 1999.)

Liima levitetään polyesterikalvon päälle niin, että kuivakalvon paksuus on  $(25\pm 2)$  g/m<sup>2</sup>. Pinnoite peitetään irrotettavalla paperilla. Päälystys ja liiman kuivuminen mukautetaan sopivaan käytäntöön. Testikappaleet leikataan päälystetystä polyesterikalvosta. Niiden leveys on  $(25\pm 2)$  mm ja pituus  $(175\pm 2)$  mm konesuuntaan. Leikkausjäljen pitää olla puhdas ja suora. Joka testiin otetaan minimissään viisi testikappaletta. Testikappaleita säilytetään  $(24\pm 4)$  h standardiolosuhteissa  $(23 \pm 2)$  °C:ssa ja  $(50\pm 5)$  %-RH. Puhdistetut alustat jätetään samaan olosuhteeseen minimissään 30 minuutiksi ennen käyttöä. (SFS-EN 1719 1999.)

Testi suoritetaan standardiolosuhteissa. Suojapaperi poistetaan juuri ennen testin suorittamista. Testikappaleesta muodostetaan silmukka, joka kiinnitetään vetokoneen yläpuristimeen. Testikappale jätetään roikkumaan vapaasti. Silmukan pituus on  $(155\pm 4)$  mm. Alapuristimeen kiinnitetään testilevy. Silmukka lasketaan testilevylle nopeudella 5 mm/s. Kun kontaktialue 25 mm x 25 mm on saavutettu, vedetään silmukka irti testialustasta nopeudella 5 mm/s. Tulokseksi ilmoitetaan maksimivoima, joka tarvitaan silmukan irrottamiseen alustasta. Tulokseksi ilmoitetaan viiden mittauksen keskiarvo. (SFS-EN 1719 1999.)

Kuvassa 11 on esitetty Loop tack -testimenetelmä. Kuvassa vasemmalla silmukka laskeutuu testialustalle. Oikealla silmukka on laskettu testialustaan ja sitä vedetään ylös. (Special Chem 2023.)

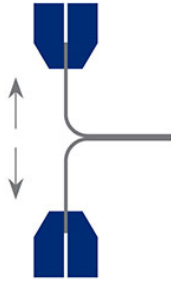


Kuva 11. Loop tack-testimenetelmä. (Special Chem 2023).

Standardista poiketen Kiillossa käytetään Loop tack -testissä Mylar-kalvoa. Dispersio applikoidaan  $60 \text{ g/m}^2$ . Kalvot peitetään seuraavana päivänä silikonipaperilla. Standardista poiketen rinnakkaisia määrittämiä tehdään kolme kappaletta.

#### 4.3 T-peel -testi

Kuorintatestin tavoite on määrittää liimamateriaalin lujuus tai kahden materiaalin välinen liimasauman lujuus. Liiman lujuutta voidaan kuvata liiman "tahmeudeksi", koska testissä mitataan liiman vastustusta irrota alustasta liiman levityksen jälkeen. Kuorintalujuus mittaukset sisältävät T-peel,  $90^\circ$ - ja  $180^\circ$ -kuorinnan. T-peel -testi on vetolujuustesti, jossa kaksi joustavaa materiaalia liimattu toisiinsa ja kiinnitetty vetopäihin niin, että toinen materiaali on ylöspäin ja toinen alaspäin samalla kun liimattu alue on horisontaalisesti niin, että kokonaisuus muodostaa T-muodon. Kuvassa 12 on T-peel -mittauksen testiasetus. (Wang 2019.)



Kuva 12. T-peel testiasetus.

Dispersioiden kuorintalujuuden määrittämiseen käytetään Kiillossa *SFS-EN 1895 Adhesives for paper and board, packaging and disposable sanitary products. 180° "T" peel test for a flexible-to-flexible assembly* -standardia. Standardin mukaan kuorintalujuus on se voima leveysyksikköä kohti, joka tarvitaan liimasauman katkeamiseen. Kuorintalujuus voidaan myös ilmoittaa kuorintaleveyden voimana. (SFS-EN 1895 2001.)

Kuorintalujuustestin periaate on irrottaa tartuntapinnat toisistaan tietyllä nopeudella. Tartuntapinnat irrotetaan avoimesta päästä niin, että irrotus etenee progressiivisesti liitosta pitkin. Kuorintalujuustestissä, joustava-joustava-liitoksessa, voima kohdistetaan testikappaleen liittämättömiin päihin. (SFS-EN 1895 2001.)

Testikappaleiden tulee kestää odotettu vetovoima ja olla riittävän joustavia taipuakseen kuorintakulmaan ilman merkittäviä mittamuutoksia. Liiman levityksessä käytetään liimanvalmistajan ohjeita. Testiraportissa ilmoitetaan lämpötila ja paine, jossa liima on levitetty. Päälylystystapa, liimamäärä ja liimaolosuhteet pitäisi sopia valmistajan suosituksiin ja ne raportoidaan. Jos toisin ei ilmoiteta, testikappaleet ovat 25 mm leveitä ja leikataan päälylystetystä tartuntapinnasta. Jos testikappaleiden tekemiseen käytetään puristusta, olisi sen hyvä tuottaa tasainen paine koko liitetyllä alueelle ja mieluiten olla varustettu aikaan perustuvalla vapautuksella. Jotta saataisiin aikaan tasainen paine koko alueelle, painelevyjien tulisi olla yhdensuuntaisia. Valmistelussa tulee minimoida variaatiot ja sen vuoksi tulee käyttää pneumaattista tai

hydraulista puristinta, joka voi tuottaa 1 /mm<sup>2</sup> paineen. Testikappaleita tulisi olla vähintään viisi. (SFS-EN 1895 2001.)

Tartuntapinnat valmistellaan, säilytetään ja kiinnitetään ja testi suoritetaan standardiolosuhteissa (23 ±2) °C:ssa ja (50±5) %-RH, jollei muuten ilmoiteta. Minimi säilytysaika testikappaleille on 2 h. (SFS-EN 1895 2001.)

Kiillossa testattava dispersio levitetään 60 g/mm<sup>2</sup> Mylar-kalvolle. Tartuntapintoja säilytetään standardiolosuhteissa vuorokausi, jonka jälkeen ne peitetään silikonipaperilla ja leikataan kolme testikappaletta. Testikappaleet telataan 2 kg:n telalla kahdeksan kertaa edestakaisin liuskan pitkittäissuunnassa. Välittömästi telauksen jälkeen testikappale kiinnitetään avonaisesta päästään vetokoneesta ja vedetään puoliskot erilleen. Tulos ilmoitetaan kolmen vedon keskiarvona.

#### 4.4 Viskositeetti ja partikkelikoko

Viskositeetti on nesteen kykyä vastustaa muodonmuutosta, kun siihen kohdistetaan liikettä. Viskositeetti tarkoittaa virtauksen vastakohtaa. Koska se osa nesteestä, joka on pakotettu liikkumaan, kuljettaa mukanaan viereisiä osia, voidaan viskositeetti ajatella molekyylien väliseksi sisäiseksi kitkaksi. Tällainen kitka vastustaa nopeuseron muodostumista nesteessä. Viskositeetti on suurin tekijä, kun määritellään voimia, joita tarvitaan nesteiden liikkumiseen putkistoissa ja kun nesteitä käytetään liukastamiseen. Sillä kontrolloidaan nesteen liikkumista sellaisissa prosesseissa kuin ruiskutus, ruiskupuristus ja pintakäsittely. (Britannica 2024.)

Monille nesteille tangentiaalinen tai leikkaava rasitus on suoraan verrannollinen leikkausjännityksen nopeuteen tai muodonmuutosnopeuteen. Toisin sanoen leikkausrasitus jaettuna leikkausjännityksen nopeudella on vakio tietyllä nesteelle vakiolämpötilassa. Tätä vakiota kutsutaan dynaamiseksi viskositeetiksi. Tällä tavalla käyttäytyviä nesteitä kutsutaan Newtonisiksi nesteiksi. Dynaamisen viskositeetin mitat ovat voima\*aika/pinta-ala [N/m<sup>2</sup>]. Viskositeetin yksikkö on pascalsekunti [Pa\*s]. Nesteiden viskositeetti kasvaa

voimakkaasti lämpötilan laskiessa ja kaasujen viskositeetti alenee lämpötilan laskiessa. Tästä johtuen nesteet liikkuvat helpommin kuin kaasut. (Britannica 2024.)

Viskositeetin mittaamiseen on kaksi perustapaa. Joko objekti ohittaa paikallaan olevan materiaalin tai materiaali liikkuu kohti tai ohi paikallaan olevan objektin. Kummallakin tavalla otetaan aikaa, joka menee operaation tapahtumiseen. Tämä mittaa virtausvastustusta. Viskosimetrejä, joita voidaan käyttää molemmilla tavoilla, on erilaisia; kapillaarinen viskosimetri, rotationaalinen viskosimetri sekä putoavan pallon ja putoavan männän viskosimetri. Viskosimetrit mittaavat Newtonista viskositeettia. Kiillossa käytetään viskositeetin mittaamiseen rotationaalista viskosimetriä. (Scimed 2024.)

Rotaatioviskosimetri käyttää pyörivää mittapäätä, jota kutsutaan spindeliksi, joka upotetaan tutkittavaan nesteeseen. Spindelin pyörivään akseliin kohdistettava vääntömomentti mittaa nesteen virtausvastustusta. Tavallisin tällainen viskosimetri on Brookfieldin viskosimetri, joka on kuvassa 13. (Scimed 2024.)



Kuva 13. Brookfield -viskosimetri (Opetushallitus 2024).

Kiillossa dispersioista määritetään partikkelikoko, joka on partikkeleiden fyysisistä ominaisuuksista tärkein mitattava ominaisuus. Partikkelikoon mittausta tehdään rutiininomaisesti laajasti teollisuuden eri aloilla ja se on usein kriittinen parametri monen tuotteen valmistuksessa. Partikkelikoolla on suora vaikutus materiaalin ominaisuuksiin, kuten reaktiivisuuteen tai liukenevuuteen, suspension stabiilisuuteen, kuljetuksen tehokkuuteen, tekstuuriin ja tuntoon, ulkonäköön, juoksevuuteen ja käsittelyyn, viskositeettiin sekä pakkaustiheyteen ja huokoisuuteen. (Malvern 2015.)

Kiillossa käytetään partikkelikoon mittaamiseen BeckmanCoulterin LS 13 320 - laitetta. Laite mittaa partikkelikojakaumaa valon sironnan avulla ja käyttää niin sanottua PIDS-tekniikkaa. LS 13 320 mittaa näytteestä sirottunutta valoa kulma-alueella. PIDS-systeemi käyttää Mie-teoriaa valon jakautumisesta. PIDS perustuu valon poikittaiseen luonteeseen, toisin sanoen se koostuu magneetti- ja sähkövektorista 90 asteen kulmassa siihen nähden. Kun näyte valaistetaan valolla tietyllä polarisoidulla aallonpituudella, värähtelevä sähkökenttä vahvistetaan näytteen dipoli- tai värähtelyelektrodilla. Nämä värähtelyt ovat samassa polaarisaatiotasossa kuin lisätty valon lähde. Värähtelevät dipolit partikkelissa säteilevät valoa kaikkiin suuntiin paitsi säteilyttävään valon lähteeseen. PIDS käyttää hyväksi tätä ilmiötä. Kolmella aallonpituudella tuleva valo säteilyttää näytettä jaksoittain, ensin vertikaalisesti ja sitten horisontaalisesti. Analysoimalla eron horisontaalisesti ja vertikaalisesti taittuneen valon välillä jokaiselle aallonpituudelle, saadaan tieto näytteen partikkelikojakaumasta. (BeckmanCoulter 2002.)

#### 4.5 Hiilivetyjen bio-osuus

Tässä työssä selvitettiin mahdollisuutta korvata fossiilipohjaisia monomeereja biopohjaisilla. Tästä syystä testiversioista laskettiin hiilivetyjen bio-osuudet. Hiilivetyjen bio-osuus lasketaan hiilivetyjen kokonaisuudesta seuraavasti:

$$c_{bio}\% = \frac{c_1}{c_2} \times 100 \%, \quad (1)$$

jossa

$c_{bio}\%$  on hiilivetyjen bio-osuus

$c_1$  on biopohjaiset hiilivedyt

$c_2$  on hiilivetyjen kokonaisosuus.

#### 4.6 Gritti

Emulsiopolymeroinnin onnistumisessa hyvä mittari on niin sanottu gritti, jota voi muodostua reaktoriin polymerointiprosessin aikana. Mitä enemmän grittiä muodostuu reaktoriin, sitä huonommin polymeroituminen on hallinnassa. Versiot suodatettiin imusuodatuksella ja suodatuskankaaseen jääneen kiintoaineen pitoisuus määritettiin kaavalla 2. Emulsiopolymeroinnin aikana partikkelit voivat tarttua toisiinsa muodostaen partikkeliaglomeraatteja, joiden näkyvä muoto on gritti. Koaguloituminen on peruuttamaton tapahtuma ja sen seurauksena grittiä kertyy reaktorin seinämille, sekoittajan lapoihin ja muodostuu isoja hajanaisia partikkeliaggregaatteja lateksiin. Grittiä ei hyväksytä kaupallisissa tuotteissa ja jos sitä syntyy, se on suodatettava pois. Koaguloitumista voidaan vähentää oikeanlaisella pinta-aineella ja pinta-ainepitoisuudella sekä pinta-aineensyötöllä polymerointiprosessin aikana. (Lovell&Schork 2020.)

Gritin määrä lasketaan massaprosenttina raaka-aineiden kokonaispainosta seuraavasti:

$$gritti, p - \% = \frac{(m_3 - m_1)}{m_2} \times 100 \%, \quad (2)$$



jossa

$m_1$  on astian massa tyhjänä [g]

$m_2$  on syötettyjen raaka-aineiden kokonaispaino [g]

$m_3$  on astian + näytteen massa kuivatuksen jälkeen [g].

#### 4.7 Lasittumislämpötila

Kun ollaan tekemisissä kopolymeerien kanssa, kuten emulsiokopolymeerit, täytyy tietää homogeenisten kopolymeerimolekyylien lasittumislämpötila.

Lasittumislämpötila voidaan laskea niin sanotulla Foxin yhtälöllä seuraavasti:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_a}{T_{g,a}} + \frac{W_b}{T_{g,b}}, \quad (3)$$

jossa

$T_g$  on koko seoksen lasittumislämpötila

$W_{a,b}$  on monomeerin paino-osuus seoksessa

$T_{g,a,b}$  on monomeerin teoreettinen lasittumislämpötila. (Guillot 1992.)

## 5 Lattialiimojen testaukset

Tarraliimadispersioita käytetään Kiillossa määrällisesti eniten lattialiimoissa. Lattialiimoille tehdään kuorintalujuus, leikkausvetolujuus ja mittapysyvyys määriksiä. Tässä työssä keskityttiin kuorinta- ja leikkauslujuuksiin, koska mittapysyvyyteen vaikuttaa enemmän liimattava materiaali kuin liima tai sen sideaine. Lattialiimojen tekniset vaatimukset määritellään SFS-EN ISO 22636:2020 Adhesives. Adhesives for floor coverings. Requirements for mechanical and electrical performance. Taulukossa 3 on esitelty nämä vaatimukset työssä käytetyille päällystetyypille tehtyjen testien osalta. Kuorintalujuuden minimilujuusvaatimus PVC-lattiapäällysteelle on 1,0 N/mm. Leikkausvetolujuuden minimilujuusvaatimus PVC-lattiapäällysteelle on 0,3 N/mm<sup>2</sup>.

Taulukko 3. Lattialiimojen tekniset ominaisuudet (SFS-EN ISO 22636:2020).

	SFS-EN ISO 22631 [min N/mm]	SFS-EN ISO 22632 [min N/mm <sup>2</sup> ]
PVC-lattiapäällyste	1,0	0,3

### 5.1 Lattialiimojen kuorintalujuus

Lattialiimojen kuorintalujuutta mitataan Kiillossa standardia *SFS-EN ISO 22631 Adhesives. Test method for adhesives for floor and wall coverings. Peel test* mukailten. Standardin määriksen mukaan tarttuvuus määritellään mittaamalla kuorinnan vastustus tietyissä olosuhteissa ennen ja jälkeen tietyissä olosuhteissa varastoimisen. (SFS-EN ISO-22631 2019.)

Testiin tarvitaan viisi testikappaletta testattavaa päällystettä jokaisessa olosuhteessa säilytettäväksi. Testikappaleen mitat ovat 250 mm x 50 mm, pitkä sivu leikataan konesuuntaan, mikäli se voidaan määritellä. Testattavat päällysteet liimataan joko kuitusementtilevyyn tai vaneriin, 150 mm x 50 mm. Ennen liimausta varmistetaan, että materiaalit ovat puhtaita ja pölyttömiä.

Testimateriaaleja sekä liimaa säilytetään standardiolosuhteissa,  $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ :ssa ja  $(50 \pm 5) \%$ -RH, vähintään 24 tuntia ennen liimausta. (SFS-EN ISO-22631 2019.)

Liimaa levitetään alusmateriaaliin 120 mm pitkälle alueelle. Liima levitetään hammaslastalla  $60^\circ$ :n kulmassa. Liimanvalmistajan ilmoittaman ajan kuluttua päällysmateriaali laitetaan paikoilleen ja jyrätään kiinni 3,5 kg:n telalla edestakaisin. Testikappaleita säilytetään taulukon 4 mukaisesti.

Testikappaleista tehdään rinnakkaiset liimaukset, joista toisia säilytetään standardiolosuhteissa 28 vuorokautta. Tämä on niin sanottu kontrollitesti. Toisia kappaleita säilytetään ensin seitsemän vuorokautta standardiolosuhteissa, sen jälkeen 20 vuorokautta lämpökaapissa ja lopuksi vielä yksi vuorokausi standardiolosuhteissa. Näin säilytetyjä testikappaleita kutsutaan Testi 1:ksi. Kaikki testikappaleet vedetään 28 vuorokautta liimaamisen jälkeen. (SFS-EN ISO-22631 2019.)

Taulukko 4. Testikappaleiden esikäsittely (SFS-EN ISO-22631 2019).

Kontrollitesti	Testi 1
28 d standardi olosuhteissa	7 d standardiolosuhteissa
	20 d $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$
	1 d standardiolosuhteissa

Testikappale asetetaan vetokappaleen yläleukaan kiinnitettyyn kuorintalaitteeseen ja kiinnitetään alaleukaan. Testikappaletta vedetään  $(100 \pm 10)$  mm/min nopeudella. Kuorintalujuus N/mm on keskiarvo kuorintavoimasta (N), joka tarvitaan erottamaan materiaalit toisistaan leveyden (mm) suhteen.

Kuorintalujuus lasketaan standardin SFS-EN ISO-22631 2019 mukaisesti seuraavasti:

$$R_{peel} = \frac{F}{b}, \quad (4)$$

jossa

$R_{peel}$  on kuorintalujuus

$F$  on kuorintavoima, N

$b$  testikappaleen leveys, mm

## 5.2 Lattialiiman leikkausvetolujuus

Lattialiimojen leikkausvetolujuutta mitataan Kiillossa mukailien standardia *SFS-EN-ISO 22632 Adhesives. Test method for adhesives for floor and wall coverings. Shear test*. Standardin mukaan tarttuvuus määritetään mittaamalla leikkausvetolujuus tietyissä olosuhteissa.

Testiin tarvitaan viisi kappaletta testattavaan päällystettä. Testikappaleen mitat ovat 60 mm x 50 mm pitkän sivun ollessa konesuuntaan. Testikappale tulee leikata ainakin 10 mm etäisyydellä päällysteen reunasta. Lisäksi tarvitaan viisi kuitusementti- tai vanerikappaletta, jonka mitat ovat samat kuin päällysteen sekä testattavaa liimaa. Testimateriaaleja ja liimaa säilytetään ainakin 24 h standardiolosuhteissa (23±2) °C:ssa ja (50±5) %-suhteellista kosteutta. (SFS-EN ISO 22632 2019.)

Kuitusementti- tai vanerikappaleeseen laitetaan teippi rajaamaan 20 mm leveää osaa yläreunasta. Tälle alueelle levitetään testattavaa liimaa lastalla. Liimalastan tulee olla noin 60 °:n kulmassa alustaan nähden. Teippi irrotetaan ja päällyste kiinnitetään alustaan liimanvalmistajan ilmoittaman ajan kuluttua. Heti päällysteen kiinnittämisen jälkeen testikappale jyrätään 3,5 kg:n jyrällä.

Testikappaleita säilytetään taulukon 5 mukaisesti ja vedetään vetokoneella. Testikappaleiden säilyttäminen kerrotaan tarkemmin kappaleessa 5.1. (SFS-EN-ISO 22632 2019.)

Taulukko 5. Leikkausvetolujuusliimakappaleiden esikäsitteily.

Kontrollitesti	Testi 1
28 d standardi olosuhteissa	7 d standardiolosuhteissa
	20 d (50±2)°C
	1 d standardiolosuhteissa

Leikkausvetolujuus N/mm<sup>2</sup> on maksimileikkausvoima Newtonissa, joka tarvitaan sidoksen irtoamiseen jaettuna liimatulla pinta-alalla.

Leikkausvetolujuus lasketaan standardin SFS-EN ISO 22632 2019 mukaisesti seuraavasti:

$$\tau = \frac{F_{max}}{A}, \quad (5)$$

jossa

$\tau$  on leikkausvetolujuus

$F_{max}$  on maksimivoima, joka tarvitaan liitoksen irtoamiseen

$A$  on liimattu pinta-ala

## 6 Tulokset

Tämän työn kokeellinen osuus suoritettiin Kiillon tuotekehityslaboratoriossa. Emulsiopolymerointi on pitkä prosessi, joten yhden version valmistamiseen ja testaamiseen kuluu useampi päivä. Työn aikana emulsiopolymerointiprosessiin ei tehty muutoksia.

### 6.1 Testiversiot

Työssä tehtiin yhteensä kahdeksan koepolymerointia.. Laboratorioversiot polymeroitiin 2 kg:n lasireaktorissa. Referenssisiksi tehtiin polymerointi fossiilipohjaisilla monomeereilla. Referenssiversio tehdään, jotta tuloksia voidaan verrata. Työssä käytettiin alla taulukossa 6 olevaa reseptiä. Polymerointi suoritettiin 60 °C:ssa.

Taulukko 6. Referenssiresepti.

Painoprosentti [%]	Raaka-aine
41,5	Vesi
2,7	Pinta-aktiivit
54,2	Monomeerit
0,04	Ketjunsiiirtäjä
0,93	Initiaattori
0,2	Vaahdonesto
0,25	Biosidit

Tässä opinnäytetyössä testattiin kaupallisesti saatavilla olevia biopohjaisia monomeerivaihtoehtoja vakioreseptissä. Monomeerien määrää säätämällä pyrittiin pitämään versioiden lasittumislämpötila vakiona. Versioissa fossiilipohjainen metyyliimetakrylaatti korvattiin biopohjaisella metakrylaatilla tai fossiilipohjainen butyyliakrylaatti korvattiin biopohjaisella metakrylaatilla. Muita muutoksia versioihin ei tehty. Työssä keskityttiin kaupallisesti saatavilla oleviin biopohjaisiin monomeereihin ja testattiin muutamaa biopohjaista metyyliimetakrylaattia korvaamaan fossiilipohjaista metyyliimetakrylaattia ja butyyliakrylaattia.

Emulsiopolymeroinnissa pienetkin muutokset raaka-aineissa, tekotavassa, valmistusreaktorissa ja olosuhteissa vaikuttavat suuresti dispersion ominaisuuksiin. Koska monomeeri on yksi pääraaka-aineista, sen vaihto on kriittinen. Työssä käytettiin pre-emulsiotekniikkaa. Pre-emulsio valmistettiin monomeerista ja pinta-aktiiviaineista. Työn rajallisuuden puitteissa pinta-ainekoostumukseen ei puututtu.

Testiversioissa testattiin butyyliakrylaatin korvaamista kokonaan sekä osittain biopohjaisella metakrylaatilla, jonka lasittumislämpötila oli lähes sama kuin korvattavalla butyyliakrylaatilla. Tämän lisäksi testattiin metyyliakrylaatin korvaamista kokonaan neljällä eri biopohjaisella metakrylaatilla. Lisäksi tehtiin yksi polymerointi, jossa sekä butyyliakrylaatti että metyyliakrylaatti oli korvattu. Taulukosta 7 voidaan tarkastella testattuja versioita. Versio 1 on referenssiversio. Tästä syystä sillä ei ole myöskään korvattavaa tai korvaavaa raaka-ainetta ilmoitettu.

Taulukko 7. Testiversiot.

	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Korvattu raaka-aine</b>	ref.	R5730	R5730, R5716	R5730 50 %	R5716	R5716	R5716	R5716
<b>Korvaava raaka-aine</b>		Näyte 1	Näyte 1, näyte 2	Näyte 1	Näyte 3	Näyte 4	Näyte 5	Näyte 2

Versioille laskettiin kaavalla 3 lasittumislämpötila,  $T_g$  sekä hiilivetyosuuksien biopohjaisuusprosentti näytteiden valmistajien ilmoittamien lukujen perusteella. Nämä tulokset ovat taulukossa 8.

Taulukko 8. Versioiden lasisiirtymälämpötilat ja hiilivetyjen bio-osuudet.

	1	2	3	4	5	6	7	8
<b><math>T_g</math> [°C]</b>	-42,9	-35,1	-35,5	-39,1	-42,9	-42,9	-42,9	-42,9
<b>Hiilivetyjen bio-osuus [%]</b>	0,0	68,4	48,5	25,0	4,0	7,6	5,9	7,5

Lasittumislämpötila säädettiin mahdollisimman lähelle alkuperäistä dispersiota. Koska butyyliakrylaatille ei ollut käytössä täysin vastaavaa kaupallista tuotetta, täsmällisesti samaan lasittumislämpötilaan ei päästy. Butyyliakrylaattia korvattiin lasittumislämpötilaltaan matalalla metakrylaatilla. Kaupallisia biopohjaisia metakrylaatteja testattiin työssä useampia ja niillä päästiin samaan lasittumislämpötilaan kuin alkuperäisessä dispersiossa. Koska butyyliakrylaatti on pääraaka-aine, sen korvaaminen kokonaan tai osittain lisää hiilivetyjen bio-osuutta. Hiilivetyjen bio-osuus laskettiin kaavalla 1.

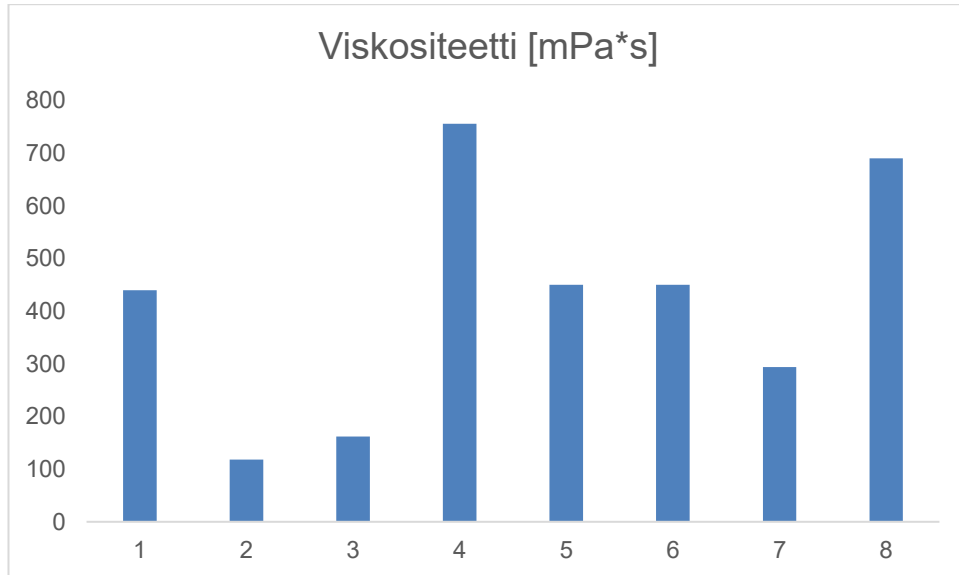
Testiversioista mitattiin viskositeetti, pH, partikkelikoko ja kuiva-ainepitoisuus sekä gritin määrä. Nämä arvot löytyvät taulukosta 9.

Taulukko 9 Versioiden fysikaaliset ominaisuudet.

	<b>Viskositeetti [mPa*s]</b>	<b>pH</b>	<b>Partikkelikoko [µm]</b>	<b>Kuiva-aine [%]</b>	<b>Gritti [%]</b>
<b>1</b>	440	3,98	0,193	55,02	0,055
<b>2</b>	118	3,77	2,310	54,73	0,084
<b>3</b>	162	3,71	4,990	52,27	0,046
<b>4</b>	756	4,11	1,133	54,41	0,055
<b>5</b>	450	4,08	0,206	54,90	0,006
<b>6</b>	450	4,10	0,192	55,12	0,010
<b>7</b>	294	3,97	0,193	54,57	0,005
<b>8</b>	690	4,24	0,196	55,00	0,007

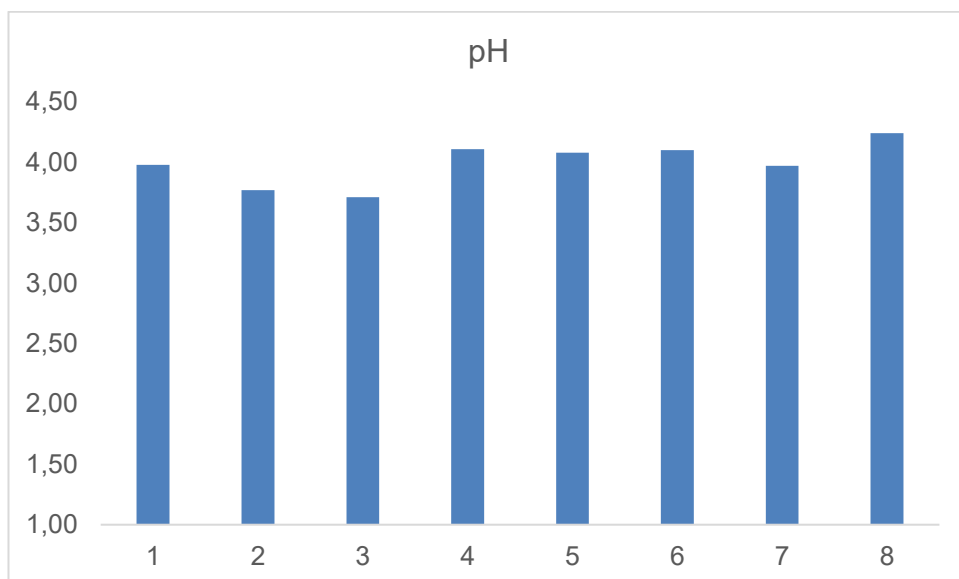


Versioiden viskositeetissa on suuria eroja. Versioiden 5 ja 6 viskositeetti parhaiten referenssiversiota. Versioilla 7 ja 8 partikkelikoko on hyvin samanlainen kuin referenssiversion. Tuloksia voi tarkastella kuvioista 1.



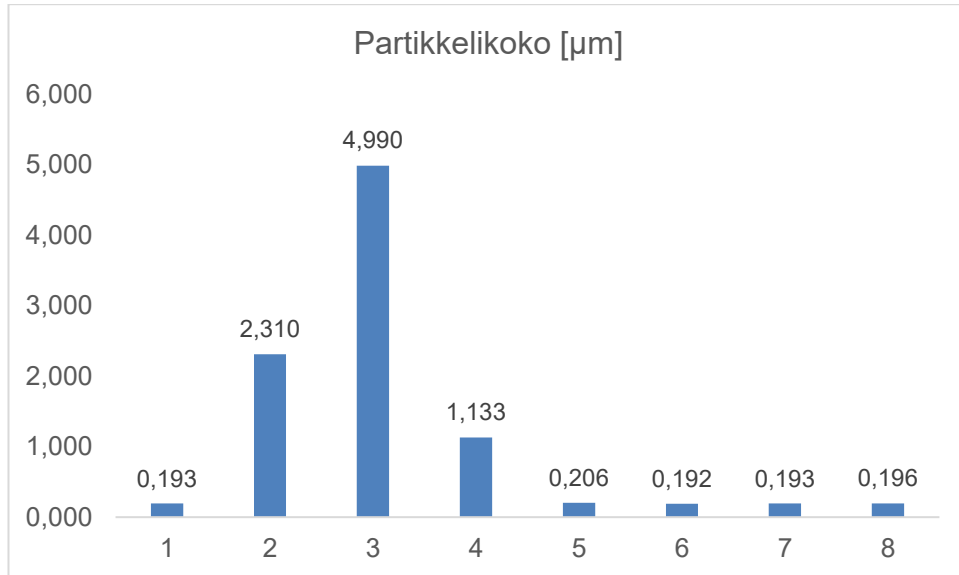
Kuvio 1. Versioiden viskositeetit.

Sen sijaan pH:t ovat riittävän lähellä toisiaan. Suurin pH oli versiolla 8 ja pienin versiolla 3. Näiden ero oli vain 0,5 yksikköä. Kuviossa 2 eron pienuus on hyvin nähtävillä.



Kuvio 2. Versioiden pH:t.

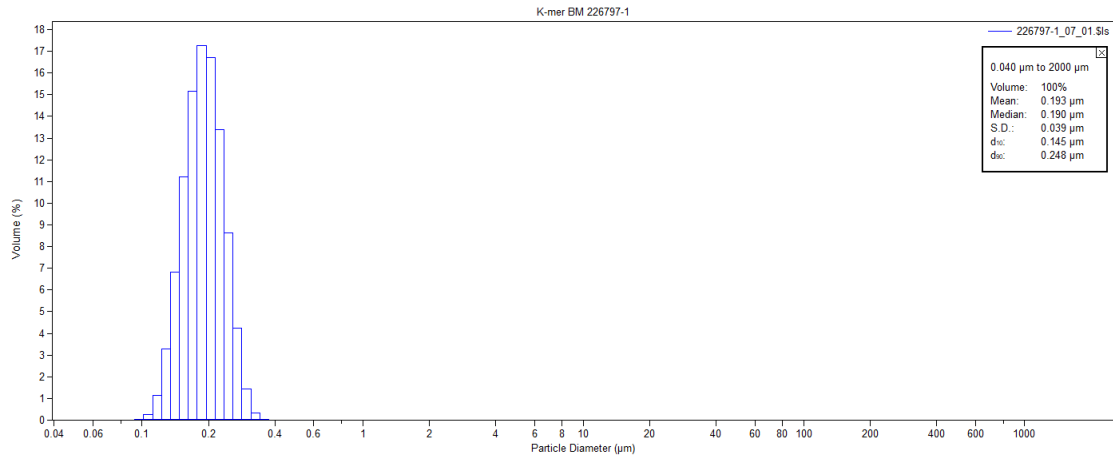
Versioden partikkelikoossa oli suuria eroja. Suurin partikkelikoko oli versiolla 3. Lähimmäs referenssiä pääsivät versiot, joissa vain metyyliakrylaatti oli korvattu. Kuviosta 3 voidaan tarkastella partikkelikoon eroja.



Kuvio 3. Versioiden partikkelikoot.

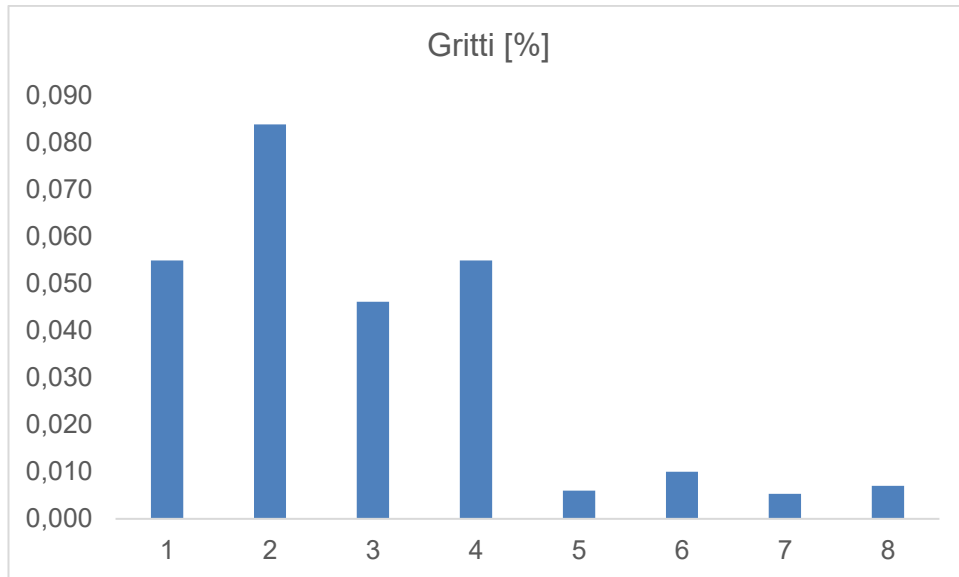
Versioissa, joissa butyyliakrylaatti on korvattu, pinta-aktiivit eivät ole yhteensopivia korvaavan raaka-aineen kanssa. Tämä näkyy hyvin partikkelikoossa ja liitteen 3 partikkelikokojakauma kuvissa.

Partikkelikokojakauma ei ole tasainen kaikilla versioilla vaan siinä on kaksi huippua. Parhaiten referenssiversion partikkelikokojakaumaa vastaa version 5 partikkelikokojakauma. Kuvassa 15 on version 1 partikkelikokojakauman kuvaaja. Loput partikkelikokojakauma kuvaajat löytyvät liitteestä 3. Tyypillisesti akrylaattidispersioilla on hyvin kapea partikkelikokojakauma. Tämä on hyvin havaittavissa kuvassa 15.



Kuva 14. Partikkelijakauma V1.

Reaktoriin ja sekoittajan lapaan jäänyttä gritin määrää arvioitiin myös silmämääräisesti ennen reaktorin pesua. Grittiä kertyi reaktoriin ja sekoittajaan erityisesti versioihin, joissa butyyliakrylaatti oli korvattu. Useimmissa metyylimetakrylaattivaihdosversioissa grittiä kertyi vain lapaan ja grittiä kertyi siihenkin melko vähän. Näistä poikkeuksen teki näyte 4, joka aiheutti gritin kertymistä myös reaktorin seinämiin. Gritin määrä kaikissa versioissa on hyvin vähäistä, enimmilläänkin vain noin 0,1 %. Butyyliakrylaattikorvauksissakaan gritin määrä ei ollut huomattavasti suurempi kuin referenssiversioissa. Gritin määrää voi tarkastella kuviosta 4.



Kuvio 4. Versioiden gritin määrä.

Testiversioista mitattiin tarr ominaisuudet käyttämällä tarraliimojen standarditestejä, T-peel- , Loop tack- ja leikkausvetolujuustestit. Standardista poiketen testit toistettiin myös kalvoille, joita säilytettiin 14 vuorokautta +70°C:een lämpötilassa. Säilyttämällä dispersiokalvoja korotetussa lämpötilassa voidaan nopeuttaa kalvon vanhenemista. Tulokset on taulukoitu taulukkoihin 10 ja 11.

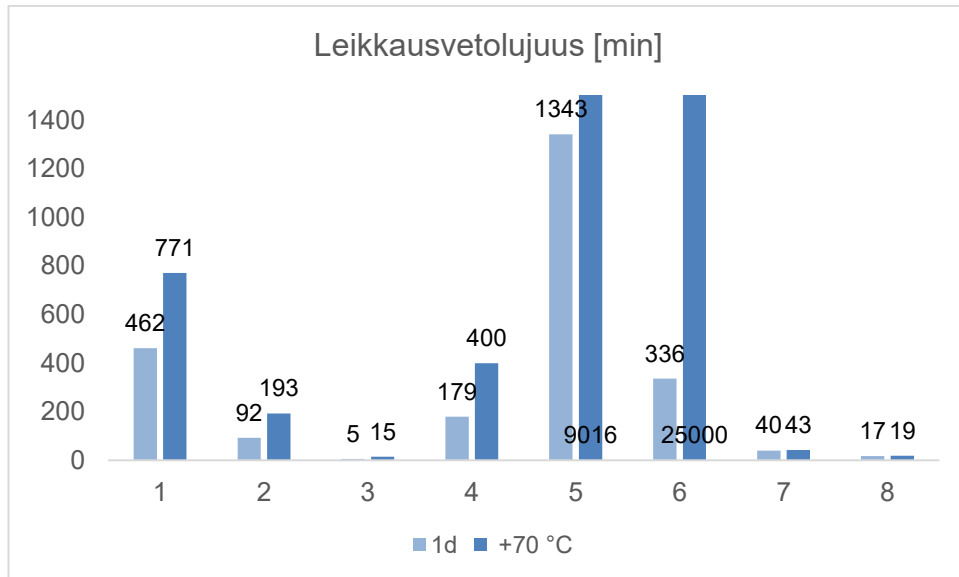
Taulukko 10. Loop tack-, T-peel- ja leikkausvetolujuusarvot, 1d.

1d	Loop Tack [N]	T-Peel [N]	Leikkausvetolujuus [min]
1	15,6	5,42	462
2	7,3	6,35	92
3	11,9	3,53	5
4	11,8	3,97	179
5	12,5	4,50	1343
6	10,7	1,05	336
7	26,7	6,00	40
8	23,9	3,12	17

Taulukko 11 Loop tack, T-peel ja leikkausvetolujuusarvot, +70 °C.

<b>+70 °C</b>	<b>Loop Tack [N]</b>	<b>T-Peel [N]</b>	<b>Leikkausvetolujuus [min]</b>
<b>1</b>	19,0	6,56	771
<b>2</b>	10,0	5,28	193
<b>3</b>	10,4	5,29	15
<b>4</b>	13,8	3,04	400
<b>5</b>	15,5	3,38	9016
<b>6</b>	8,75	0,77	25000
<b>7</b>	28,8	5,38	43
<b>8</b>	32,7	3,93	19

Leikkausvetolujuuksissa versioiden välillä on iso vaihteluväli. Tämä voidaan hyvin todeta kuviosta 5, jossa on kaikkien dispersioversioiden leikkausvetolujuudet. Version 5 leikkausvetolujuus on 1343 minuuttia ja version 3 vain viisi minuuttia. Leikkausvetolujuudella mitataan dispersiokalvon kovuutta. Version 6 leikkausvetolujuus kasvoi lämpökaapissa. Kuviossa 5 näkyy hyvin versioiden 5 ja 6 leikkausvetolujuuden suuruus muihin nähden. Version 4 leikkausvetolujuus on lähimpänä referenssin tulosta.

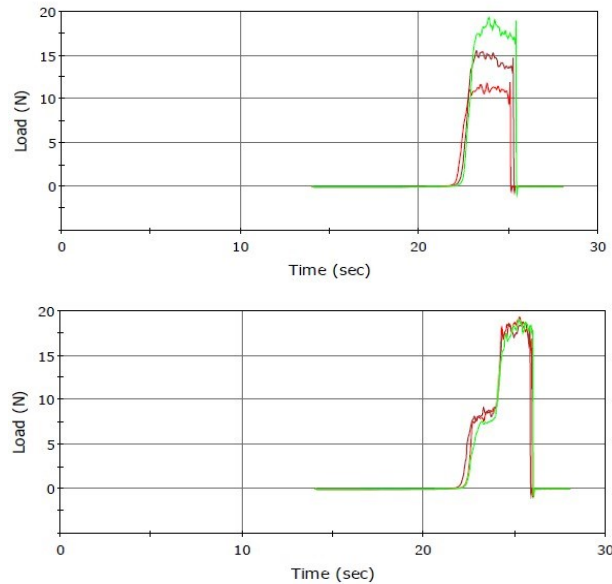


Kuvio 5. Dispersioversioiden leikkausvetolujuudet.

Myös Loop Tack- ja T-Peel -testeissä tuloksissa oli hajontaa. Paras Loop Tack -tulos oli versiolla 7 ja huonoin versiolla 2. T-peel tuloksissa huomionarvoisin tulos on version 6 huonoin tulos. Tarraominaisuuksien perusteella versio 5 on lähimpänä referenssiversiota. Lämpökäsittely ei tulosten valossa näytä muuttavan versioiden paremmuutta toisiinsa nähden. Versiolla 6 leikkausvetolujuus ylitti 25000 minuuttia, mutta sen T-Peel-tulos oli todella huono. Koska versio 6 muuttuu lämpökäsiteltäessä, se voi muuttua myös ajan kuluessa kovemmaksi ja kadottaa elastisuuttaan.

Kuvassa 16 on version 1 Loop tack -kuvaajat. Tyypillisesti akrylaattidisersion tarraominaisuuksien lujuudet kasvavat +70 °C:ssa. Versiolla 1 tämä on selkeästi

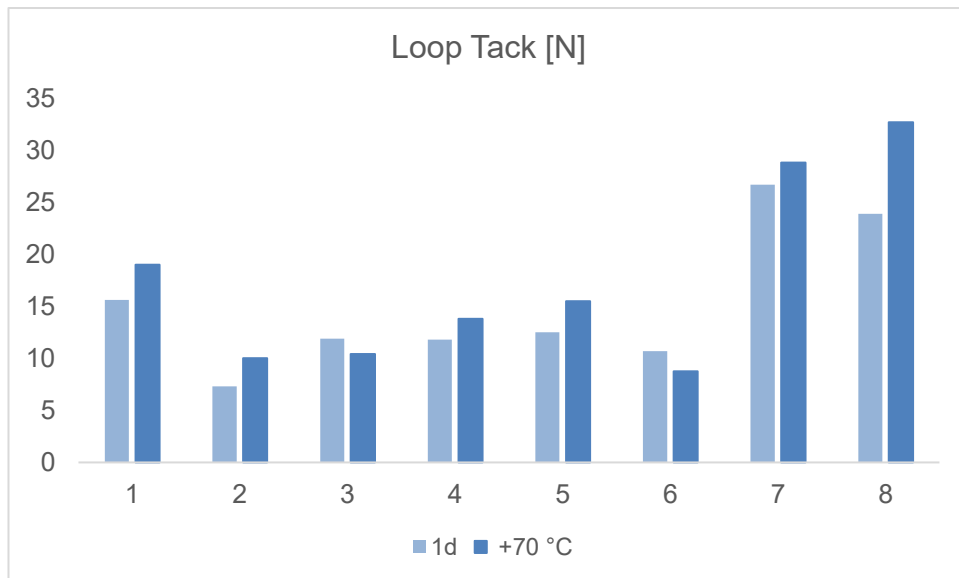
havaittavissa kuvaajista. Lämpökäsittelyn jälkeen tulokset ovat yhtenäisemmät. Loput kuvaajat ovat liitteessä 1.



Kuva 15. Version 1 Loop tack -kuvaajat.

Kuviossa 6 on dispersioversioiden Loop tack -kuvaajat. Parhaat Loop tack -arvot olivat versioilla 7 ja 8, kun taas lähimmäs referenssiä pääsi versio 5. Versio 6 oli ainoa, jonka Loop tack -arvo laski lämpökäsittelyn jälkeen. Tästäkin voidaan päätellä, että versio 6 kovenee huomattavasti lämpökäsittelyssä. Kuvan 16 ja liite 1 kuvien Loop tack -kuvaajat ovat hyvin vertailukelpoiset. Yhden version vetotuloksissa ei näy suurta hajontaa, vaikka versioiden väliset tulokset

ovat hyvin erilaiset. Version 2 1d Loop tack -veto näyttää eroavan muista vedoista. Näissä vedoissa lujuus on sahanut edestakaisin.

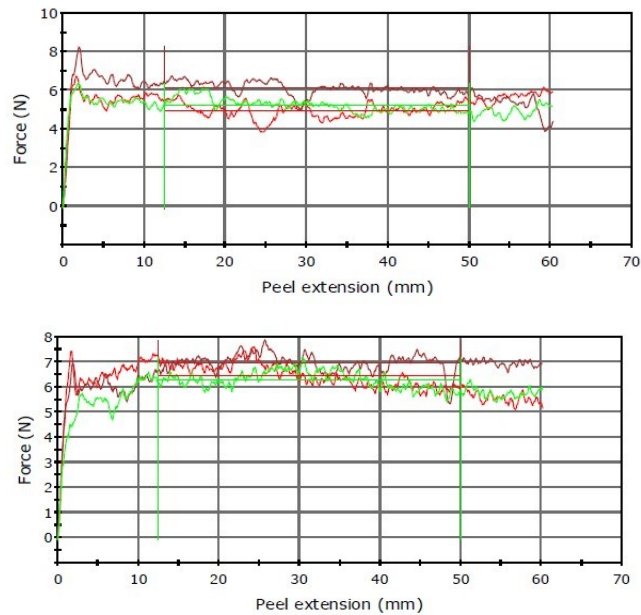


Kuvio 6. Dispersioversioiden Loop tack -lujuudet.

Kuvassa 17 on T-peel -kuvaajat versiosta 1. Kuten Loop tack-, myös T-peel- arvot olivat versiolla 1 paremmat lämpökäsittelyn jälkeen kuin vuorokauden



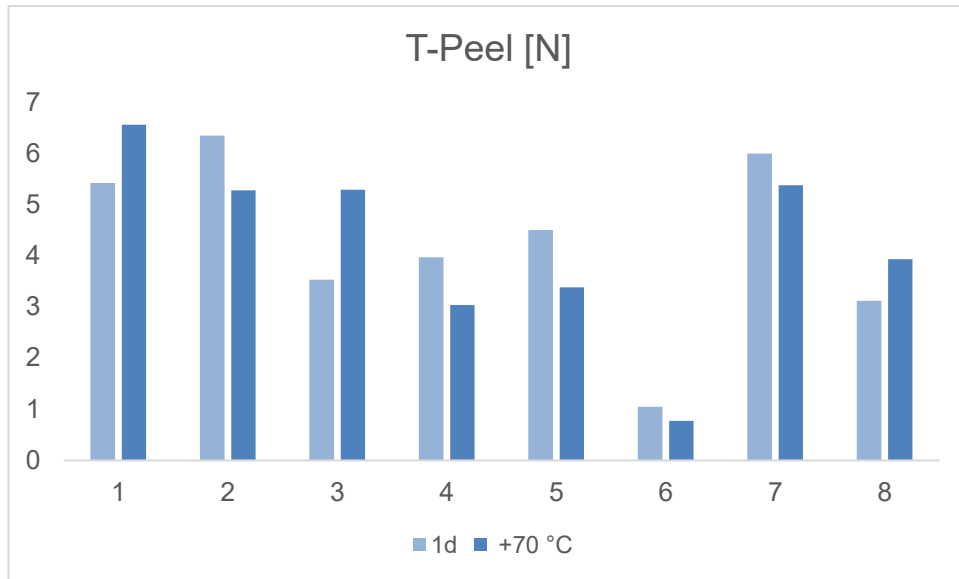
säilytyksen jälkeen. Tämä on hyvin havaittavissa kuvaajista. Loppujen versioiden kuvaajat ovat liitteessä 2.



Kuva 16. T-peel -kuvaaja V1, ylhäällä 1 d, alhaalla +70 °C.

Kaikkien versioiden T-peel -lujuudet on kuviossa 7. T-peel -lujuuksissa ei ole suurta hajontaa. Ainoastaan version 6 T-peel -lujuus on selkeästi muita pienempi. Tästäkin voidaan päätellä, että versio 6 on kovempi kuin muut versiot. T-peel -lujuuksissa useammalla versiolla oli huonompi lujuus lämpökäsittelyn jälkeen kuin Loop tack -lujuuksissa. Samoin kuin Loop tack-

vedot myös T-peel -vedoissa on vähän hajontaa version vetotuloksissa dispersiokalvon kraatterimaisuudesta huolimatta.



Kuvio 7. Dispersioversioiden T-peel -lujuudet.

## 6.2 Liimaversiot

Jokaisesta polymeroidusta versiosta formuloitiin liima. Käytetty liimaresepti sisältää dispersiota, mäntyöljyhartseja, täyteaineita sekä erilaisia lisäaineita. Liimoista mitattiin viskositeetti ja pH.

Tämän lisäksi liimoille tehtiin lattialiimojen standarditestit, jotka ovat yleisesti käytössä lattialiimojen tuotekehitystyössä. Testimateriaaleina käytettiin vaneria ja PVC-lattiapäällystettä, joka on yleisesti käytössä Kiillossa lattialiimoja testattaessa. Lattiapäällysteen ominaisuutena on havaittu pientä pehmittimien vaellusta, mistä johtuen kontrollitestistä tulee parempi tulos kuin itse testitulokset. Lämmön vaikutuksesta lattiapäällysteessä olevat pehmittimet, esimerkiksi Di-(2-etyyliheksyyli)tereftalaatti, kulkeutuvat liimaan heikentäen liimausta. Taulukossa 12 on liimaversioiden lujuudet.

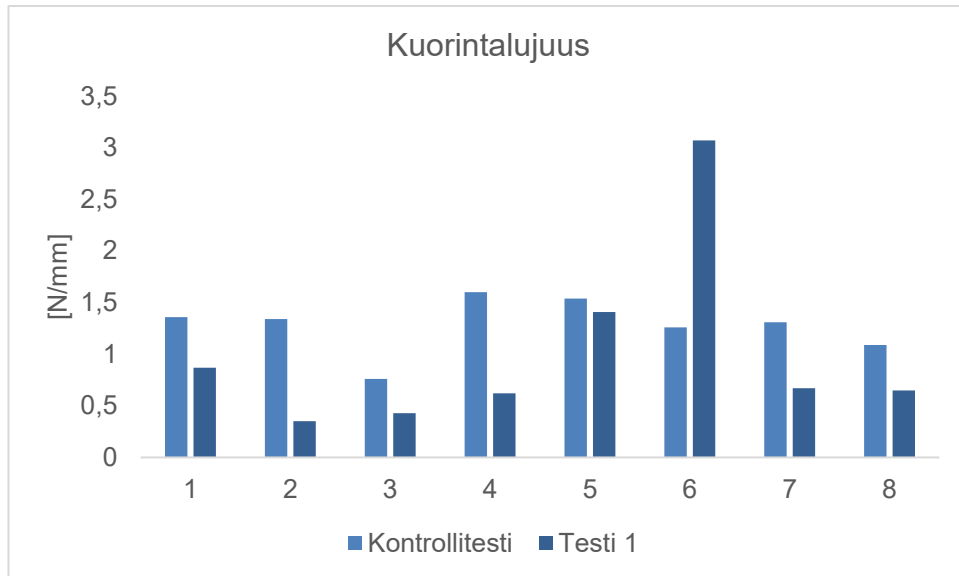
Taulukko 12. Liimaversioiden lujuudet.

	Kuorintalujuus [N/mm]		Leikkausvetolujuus [N/mm <sup>2</sup> ]	
	Kontrollitesti	Testi 1	Kontrollitesti	Testi 1
<b>1</b>	1,36	0,87	0,473	0,386
<b>2</b>	1,34	0,35	0,464	0,309
<b>3</b>	0,76	0,43	0,366	0,311
<b>4</b>	1,6	0,62	0,459	0,306
<b>5</b>	1,54	1,41	0,440	0,526
<b>6</b>	1,26	3,07*	0,449	0,496
<b>7</b>	1,31	0,67	0,417	0,246
<b>8</b>	1,09	0,65	0,409	0,319

\* murtui maton kerroksista

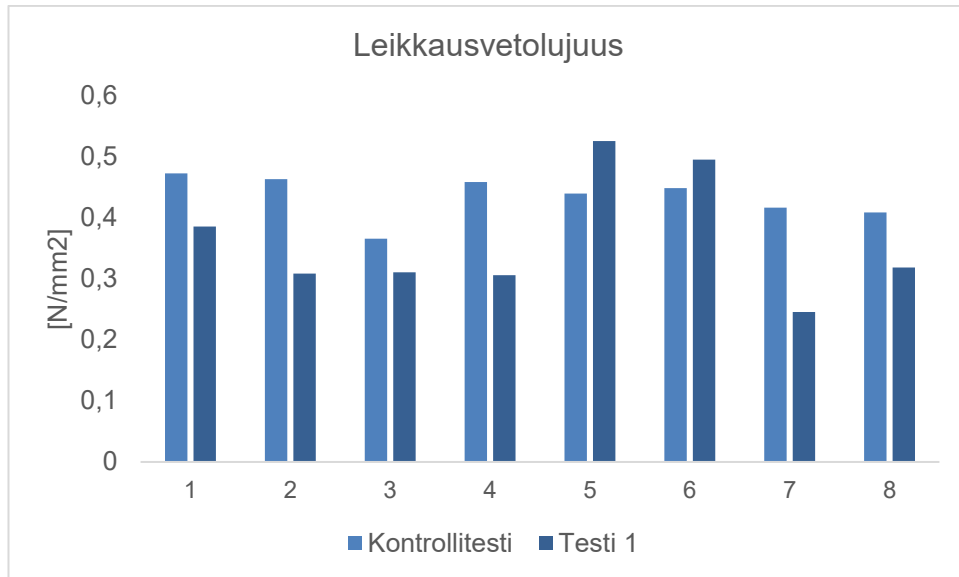
Kuviosta 8 voidaan tarkastella liimaversioiden kuorintalujuuksia tarkemmin. Kaikki muut versiot pääsivät kontrollitestissä yli 1,0 N/mm, mikä on standardin minimivaatimus, mutta versio 3 jäi tästä hieman. Testi 1 jälkeen suurin osa versioista, myös referenssi, ei saavuttanut minimivaatimusta. Versiot 5 ja 6 sen sijaan ylittivät minimivaatimuksen. Tämä lasku kuorintalujuudessa on havaittu aiemmin ja johtuu päällysteen sisältämästä pehmittimestä. Versio 6 oli niin

tiukasti kiinni vanerissa, että testattavan päällysteen alimmainen kerros ei irronnut vanerista. Toisin sanoen tulos kertoo päällysteen lujuuden, ei liiman.



Kuvio 8. Liimaversioiden kuorintalujuudet.

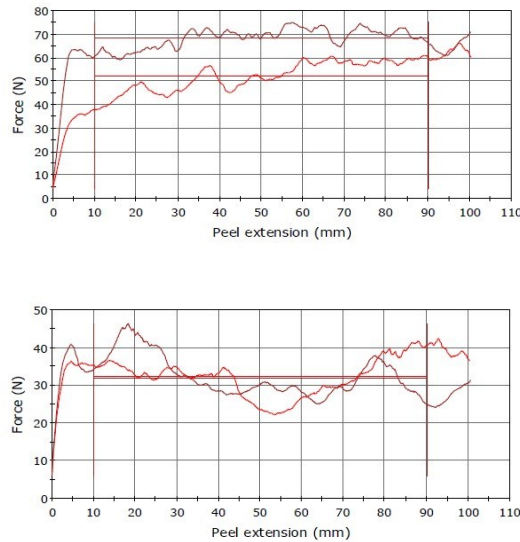
Kuviosta 9 nähdään liimaversioiden leikkausvetolujuudet. Kaikkien versioiden leikkausvetolujuudet ylittivät minimivaatimuksen, joka on PVC-lattiapäällysteelle  $0,3 \text{ N/mm}^2$ , kontrollitestissä ja testi 1:ssä. Samaa lujuuden laskemista oli kuitenkin havaittavissa kuin kuorintalujuuksien osalta. Versioilla 5 ja 6 leikkausvetolujuus sen sijaan parani lämpökäsittelyssä.



Kuvio 9. Liimaversioiden leikkausvetolujuudet.

Kuvassa 18 on version 1 kuorintalujuuskuvaajat. Kuorintalujuusvedoissa ei näy suurta hajontaa, ei referenssiversiolla, eikä liitteenä 4 olevissa muiden versioiden kuorintalujuuskuvaajissa. Yleensä lattialiiman kuorintalujuusvedot ovat hyvin tasaisia, eikä kuvaajista voi tehdä muita päätelmiä kuin sen, kuinka hyvin päällyste on kiinni. Liiman ollessa erittäin kovaa, voi päällyste irrota

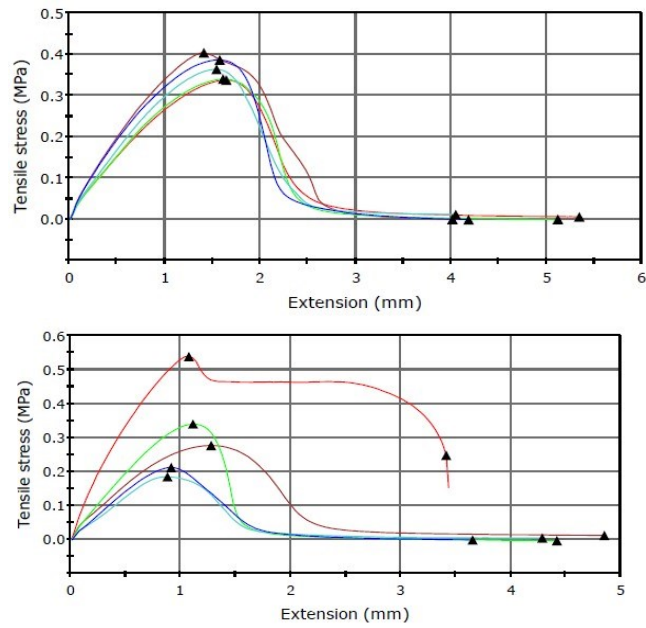
sykäyksittäin ja silloin lujuudessa voi näkyä sahausta ylös-alas. Tässä työssä näin ei käynyt ja kuorintalujuuksien vedot olivat hyvin tasaisia.



Kuva 17. Version 1 kuorintalujuus kuvaajat, ylhäällä kontrolli, alhaalla testi1.

Kuvassa 19 on version 1, referenssiversio, leikkausvetolujuuskuvaajat. Kontrollitestissä tulokset ovat hyvin samanlaiset, eikä vetotulokset juurikaan eroa toisistaan. Testi 1 sen sijaan aiheuttaa tuloksissa selkeää hajontaa useammalla versiolla. Leikkausvetolujuuksienkuvaajissa on myös enemmän hajontaa versioiden välillä kuin kuorintalujuuskuvaajissa. Liitteessä 5 voidaan tarkastella esimerkiksi versioiden 2 ja 5 eroja. Versiolla 2 kaikki leikkausvetolujuusvedot ovat olleet loivia alamäkiä, kun taas versiolla 5 leikkausvetolujuus on ollut pitkään korkealla ja tippunut nopeasti. Tästä voidaan päätellä, että liimaversio 5 on kovempi kuin liimaversio 2. Leikkausvetolujuustestissä liimapinta-ala on verrattain pieni, joten siinä

pehmittimien kulkeutuminen voi olla epätasaisempaa kuin kuorintalujuuskappaleilla.



Kuva 18. Version 1 leikkausvetolujuuskuvaajat, ylhäällä kontrolli, alhaalla testi1.

## 7 Päätelmät

Kirjallisuusosiossa keskitytään akrylaattimonomeerien emulsiopolymerointiin. Emulsiopolymeroinnista kerrotaan, mitä se käytännössä on sekä pääraaka-aineista, joita siinä käytetään. Kirjallisuusosiossa kerrotaan lyhyesti PSA-dispersioiden testausmenetelmistä sekä akrylaattisekapolymeeridisersioiden käyttökohteista. Lisäksi kuvataan Kiillossa käytössä olevat lattialiimoiden testausmenetelmät.

Kokeellisessa osiossa työn tavoitteena oli testata kaupallisesti saatavilla olevia biopohjaisia metakrylaatteja korvaamaan Kiillossa käytettyjä fossiilipohjaisia butyyliakrylaattia ja metyyliimetakrylaatteja. Mahdollinen raaka-ainemuutos ei saanut vaikuttaa valmistettavan dispersion ominaisuuksiin eikä valmistusprosessiin. Kokeellisessa osiossa korvattiin butyyliakrylaattia alhaisen lasittumislämpötilan metyyliimetakrylaatilla ja metyyliimetakrylaattia korkeamman lasittumislämpötilan metyyliimetakrylaateilla.

Tulosten perusteella ei löytynyt yhtään sellaista vaihtoehtoa, jossa raaka-aine voitaisiin vaihtaa suoraan. Varsinkin butyyliakrylaatin korvaus kemiallisesti erilaisella biopohjaisella metakrylaatilla muutti dispersion ominaisuuksia. Niissä versioissa gritin määrä ja partikkelikoko kasvoivat eniten. Suurin partikkelikoko oli versiossa, jossa butyyliakrylaatti ja metyyliimetakrylaatti oli korvattu kokonaan. Koska tässä versiossa partikkelikoko oli suurempi kuin versiossa, jossa oli korvattu pelkkä butyyliakrylaatti tai pelkkä metyyliimetakrylaatti samalla vaihtoehdolla, voidaan päätellä, että nämä raaka-aineet eivät ole yhteensopivia käytetyn pinta-aktiivin kanssa.

Versioissa päästiin osittain hyvin lähelle referenssiversion tarraominaisuuksia. Merkille pantavaa on se, että tarraominaisuudet eivät olleet välttämättä huonommat tai paremmat, vaan tuloksissa oli heittelyä. Kun yhden version Loop tack -arvo oli hyvä, sen leikkausvetolujuusarvo oli huono ja toisella versiolla taas toisinpäin. Kiinnostava yksityiskohta tuloksissa oli se, että dispersion lujuus ei ole verrannollinen lattialiiman lujuuksiin. Voisi olettaa, että T-peel -testin lujuus olisi verrannollinen lattialiiman kuorintalujuuteen, mutta ainakin tässä



vertailussa tulokset osoittavat muuta. Näyttäisi siltä, että leikkausvetolujuusarvo vaikuttaa enemmän liimaominaisuuksiin kuin muut tarraominaisuudet.

Dispersion tarraliimaominaisuudet mitataan dispersiokalvosta, joka applikoidaan Mylar-kalvolle. Useimmat dispersiokalvot Mylarilla olivat epätasaisia ja sisälsivät kraattereita, jolloin yhtenäisen kalvon aikaansaaminen oli haasteellista. Tämä vaikutti mittaustuloksiin heikentävästi. Kun dispersiokalvossa ei ole joka kohdassa dispersiota, niin hyvin todennäköisesti vedettävässä pinnassakaan ei ole joka kohdassa dispersiota ja tämä heikentää mittaustuloksia. Varsinkin T-peel testissä vedettävä pinta-ala on hyvin laaja, jolloin levityksen onnistuminen korostuu. Leikkauslujuustestissä pinta-alan ollessa pienempi, todennäköisyys virheelle pienenee.

Kraatterimainen dispersiokalvo on merkki siitä, että pinta-aktiivi ja/tai vaahdonesto eivät ole yhteensopivia monomeerikoostumuksen kanssa. Työn rajallisuuden vuoksi pinta-aktiivikoostumusta ja vaahdonestoa ei lähdetty optimoimaan, vaan kaikissa versioissa käytettiin samaa kombinaatiota.

Jatkossa kannattaakin miettiä pinta-aktiivien muokkaamista.

Akrylaattidispersioita voi stabiloida myös hemiselluloosan avulla.

Hemiselluloosalla myös lisättäisiin reseptin biopohjaisuutta. Tästä Kiillon tuotekehityksessä on jo suoritettu alustavia testejä. Kiinnostava mahdollisuus optimoida dispersion tarra- ja lujuusominaisuudet olisi käyttää ristosilloittuvaa monomeeria.

Dispersiokalvojen kraatterimaisuudesta huolimatta kaikista versioista onnistuttiin formuloimaan lattialiima. Lattialiimoilla tulokset olivat melko tasaiset, mutta versiolla 6 sekä kuorinta- että leikkausvetolujuus olivat reilusti yli standardin vaatimuksen. Kuorintalujuuskappaleet olivat testi 1. jälkeen niin lujaa kiinni, että matto hajosi eikä irronnut alustasta. Myös versiolla 5 liiman lujuudet olivat hyvällä tasolla. Näiden molempien versioiden dispersion leikkausvetolujuus oli huomattavasti parempi kuin alkuperäisen dispersion. Dispersion suuri leikkausvetolujuus tekee liimasta kovemman, joten se pysyy lujemmin kiinni. Toisaalta dispersion kovuus heikentää sen tarraominaisuuksia,

mikä onkin havaittavissa näiden molempien dispersioiden T-peel- ja Loop tack - testeissä. Molemmat saivat näistä huonommat tulokset kuin verrokki.

Tulosten perusteella voidaan sanoa, että näyte 3 toimii parhaiten tämän tyyppisessä emulsiopolymeroinnissa. Jatkossa tavoitteena on vaihtaa fossiilipohjainen butyyliakrylaatti biopohjaiseen butyyliakrylaattiin ja etsiä pinta-aktiivaineeksi toimiva biopohjainen pinta-aktiivaine.

## Lähteet

Admet 2023. ASTM D6195 Adhesive Loop Tack Strength Testing. Viitattu 13.12.2023. <https://www.admet.com/testing-applications/testing-standards/astm-d6195-adhesive-loop-tack-strength-testing/> .

Barrat, A.; Simon, F.; Mazajczyk, J.; Charriere, B.; Fourquany, S. & Lalevee, J. 2023. Thiophenium Salts as New Oxidant for Redox Polymerization under Mild- and Low Toxicity Conditions. Viitattu 7.6.2024. <https://www.mdpi.com/1420-3049/28/2/627>

Basf 2016. Butyl acrylate. Technical Information.

Britannica 2024. Viscosity. Viitattu 19.4.2024  
<https://www.britannica.com/science/viscosity>

Buster, M.; Cao, Z.; Whitelock, L; Wang-Li; Zhang, Y. & Parnell, C.B. 2012. Techniques for Determining PSD of PM: Laser Diffraction vs. Electrical Sensing Zone. Luentomateriaali. Viitattu 7.5.2024  
<https://www.slideshare.net/LPELC/psd-242-acs-presentation18440wangli>

Chemspider 2024. Chemical structure of butylacrylate. Viitattu 8.5.2024  
<https://www.chemspider.com/Chemical-Structure.8514.html>

Chern, C.S. 2006. Elsevier. Progress in Polymer Science. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics.

Droesbeke, M.; Aksakal, R.; Simula, A.; Asua, J. & Du Prez, F. 2021. Biobased acrylic pressure-sensitive adhesives. Viitattu 11.12.2023.  
[www.elsevier.com/locate/progpolymsci](http://www.elsevier.com/locate/progpolymsci) .

El-Aasser, M.S & Sudol, E.D. 1997. Features of Emulsion Polymerization. Teoksessa Lovell, P.A & El-Aasser, M.S. (toim.) Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers. New York: John Wileys and Sons, 37-58.

Guillot, J. 1992 Emulsion Copolymer Glass-Transition Behavior and Particle Morphology. Teoksessa Daniels, E.S ym. (toim.) Polymer Latexes Preparation, Characterization and Applications. Washington DC: American Chemical Society, 146.

Hashim, A.S. & Ong, S.K. 2014. Application of epoxidized natural rubber (NR) in pressure sensitive adhesives (PSAs) in Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber. Viitattu 29.11.2023.

<https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/shear-testing> .

Jauregui, D. 2016. Synthesis and Optimization of Emulsion Polymers. The Faculty of California Polytechnic State University. San Luis Obispo.

Klein, A. & Daniels, E.S. 1997. Formulation Components. Teoksessa Lovell, P.A & El-Aasser, M.S. (toim.) Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers. New York: John Wileys and Sons, 207-238.

Krüss 2024. Critical micelle concentration (CMC) and surfactant concentration.

Viitattu 29.5.2024 <https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/critical-micelle-concentration-cmc-and-surfactant-concentration>

Lesko, P.M & Sperry, P.R. 1997. Acrylic and Styrene-Acrylic Polymers.

Teoksessa Lovell, P.A & El-Aasser, M.S. (toim.) Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers. New York: John Wileys and Sons, 619-656.

Lovell, P.A. 1997a. Free-radical Polymerization. Teoksessa Lovell, P.A & El-Aasser, M.S. (toim.) Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers. New York: John Wileys and Sons, 3-36.

Lovell, P.A. 1997b. Batch and Semi-Batch Processes. Teoksessa Lovell, P.A & El-Aasser, M.S. (toim.) Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers. New York: John Wileys and Sons, 239-276.

Lovell, P.A. & Schork, F.J., 2020. ACS Publications. Fundamentals of Emulsion Polymerization.

Opetushallitus 2024. Viskositeetin määrittäminen Brookfield -viskosimetrillä. Viitattu 29.5.2024.

[http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/elintarvikeanalyysit\\_viskositeetti\\_brookfield.html](http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/elintarvikeanalyysit_viskositeetti_brookfield.html)

Pharmaffiliates 2024. Metacrylic acid-ethyl ester. Viitattu 7.6.2024.

<https://www.pharmaffiliates.com/en/97-63-2-methacrylic-acid-ethyl-ester-paenv001205.html>

Polysciences 2024. Triethylene glycol dimethacrylate. Viitattu 7.6.2024

<https://www.polysciences.com/india/tegdma>

Scimed 2024. An introduction to viscometers. Viitattu 19.4.2024.

<https://www.scimed.co.uk/education/an-introduction-to-viscometers/>

SFS-EN 1719 1999. Adhesives for paper and board, packaging and disposable sanitary products. Tack measurement for pressure sensitive adhesives.

Determination of the loop tack. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS ry.

SFS-EN 1895 2002. Adhesives for paper and board, packaging and disposable sanitary products. 180° "T" peel test for a flexible-to-flexible assembly. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS ry.

SFS-EN 12960 Adhesives for paper and board, packaging and disposable sanitary products. Determination of shear resistance. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS ry.

SFS-EN-ISO 22631 2019. Adhesives. Test method for adhesives for floor and wall coverings. Peel test. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS ry.

SFS-EN-ISO 22632 2019. Adhesives. Test method fo adhesives for floor and wall coverings. Shear test. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS ry.

SigmaAldrich 2024a. Chemical structure of methylmetacrylate. Viitattu 8.5.2024

<https://www.sigmaaldrich.com/FI/en/product/aldrich/m55909>

SigmaAldrich 2024b. Chemical structure of isobornylacrylate. Viitattu 7.6.2024.

<https://www.sigmaaldrich.com/FI/en/product/aldrich/392103>

SigmaAldrich 2024c. Chemical structure of tetrahydrofurfuryl methacrylate.

Viitattu 7.6.2024. <https://www.sigmaaldrich.com/FI/en/product/aldrich/409456>

Special Chem 2023. Test Methods to Evaluate Tack. Viitattu 21.12.2023

<https://adhesives.specialchem.com/selection-guide/test-methods-to-evaluate-tack>

TCI Chemicals 2024. Chemical structure of Isobornyl Metacrylate. Viitattu

7.6.2024. <https://www.tcichemicals.com/US/en/p/I0617>

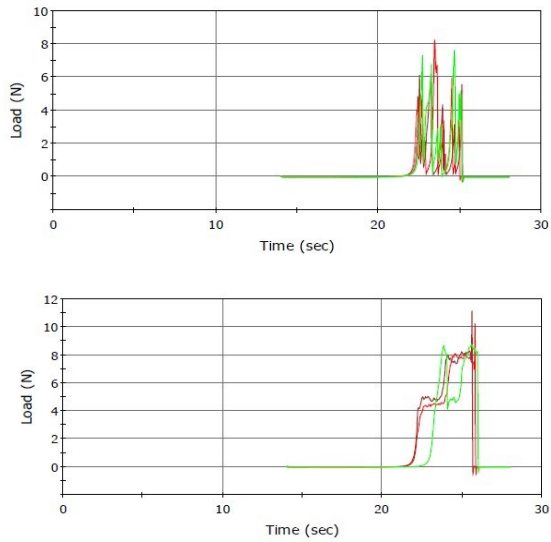
TEPA 2024. Termipankki. Viitattu 3.6.2024. <https://termipankki.fi/tepa/fi/haku>

tesa 2024. Kuinka paljon hunajaa tarvitset ripustaaksesi kuvan? The Science behind tapes. Viitattu 3.6.2024. <https://www.tesa.com/fi-fi/wikitapia/kuinka-paljon-hunajaa-tarvitset-ripustaaksesi-kuvan.html>

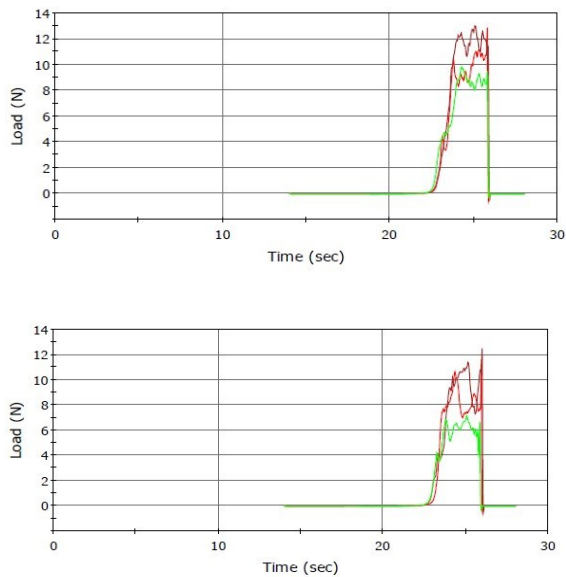
Wang, C & Wang, M. 2019. Bulk Properties of Biomaterials and testing Techniques. Encyclopedia of Biomedical Engineering. Viitattu 29.11.2023 <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/t-peel-test> .

Yamak, H.B., 2013. Intech. Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers.

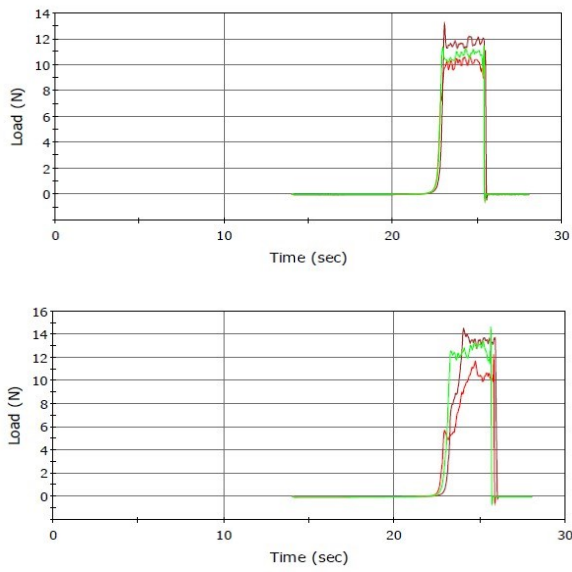
## Loop tack -kuvaaja



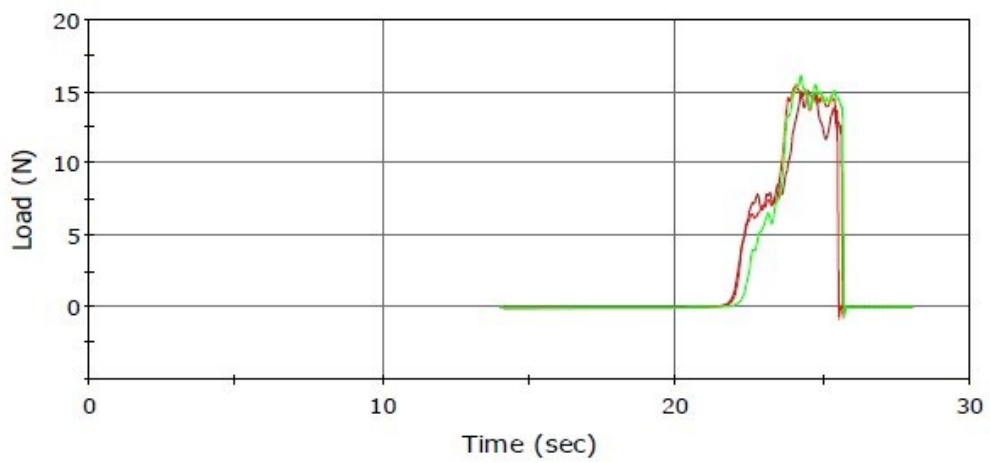
Kuva 19. Loop tack kuvaaja V2, ylhäällä 1 d, alhaalla +70 °C.



Kuva 20. Loop tack kuvaaja V3, ylhäällä 1 d, alhaalla +70 °C.

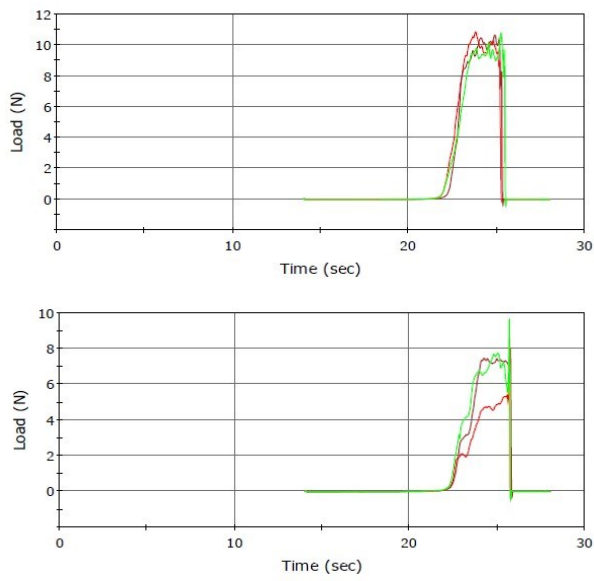


Kuva 21. Loop tack kuvaaja V4, ylhäällä 1 d, alhaalla +70 °C.

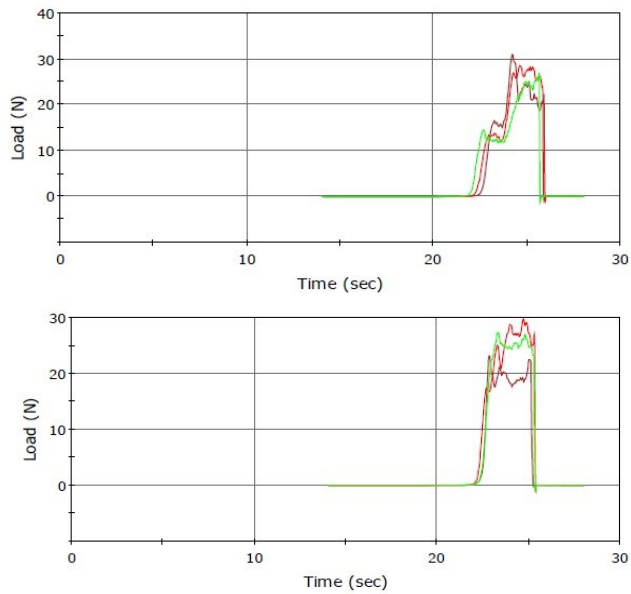


Kuva 22. Loop tack kuvaaja V5 +70 °C.

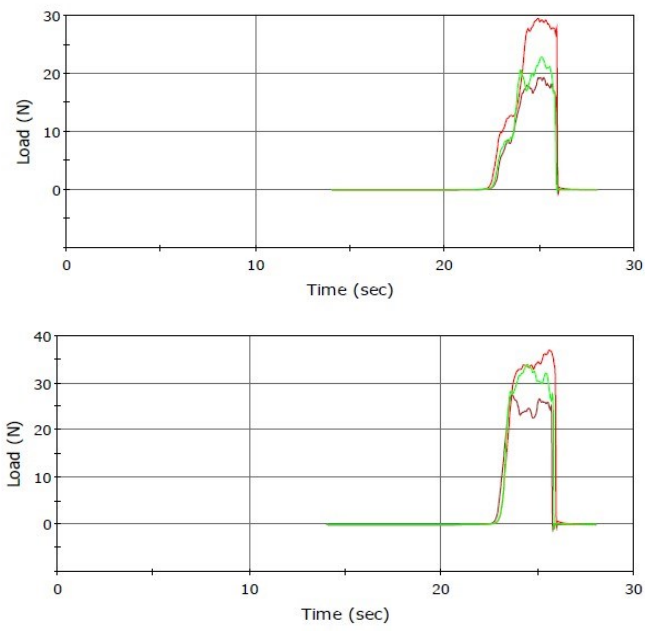




Kuva 23. Loop tack kuvaaja V6, ylhäällä 1 d, alhaalla +70 °C.

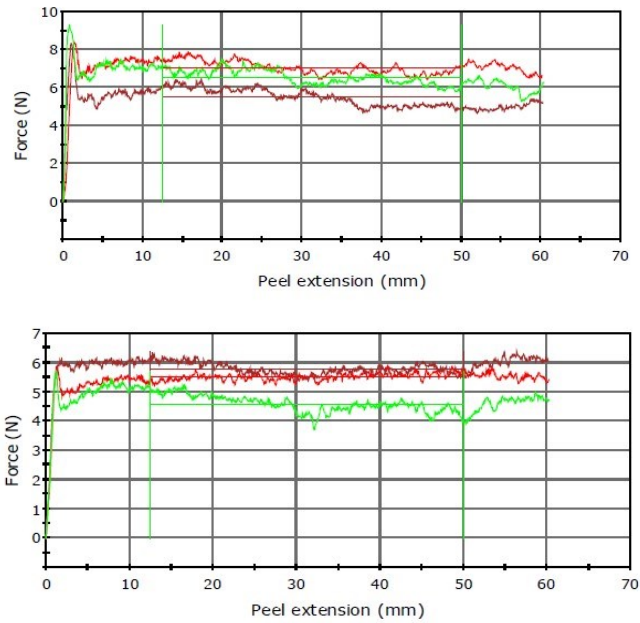


Kuva 24. Loop tack kuvaaja V7, ylhäällä 1 d, alhaalla +70 °C.

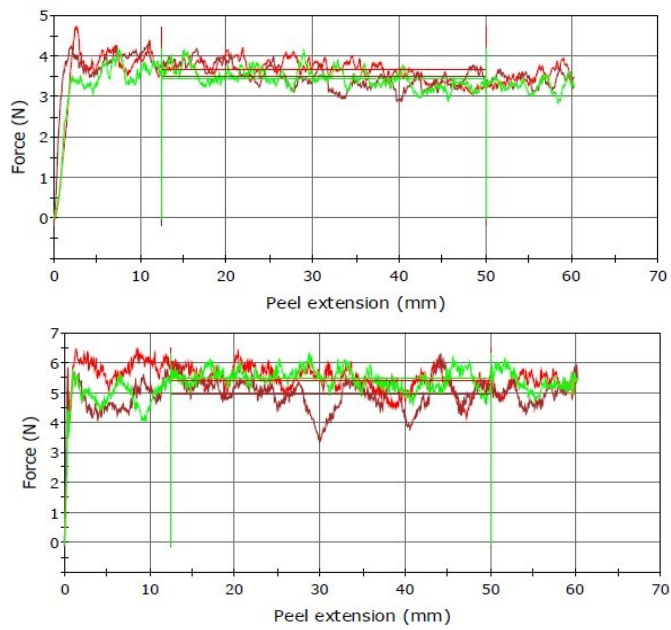


Kuva 25. Loop tack kuvaaja V8, ylhäällä 1 d, alhaalla +70 °C.

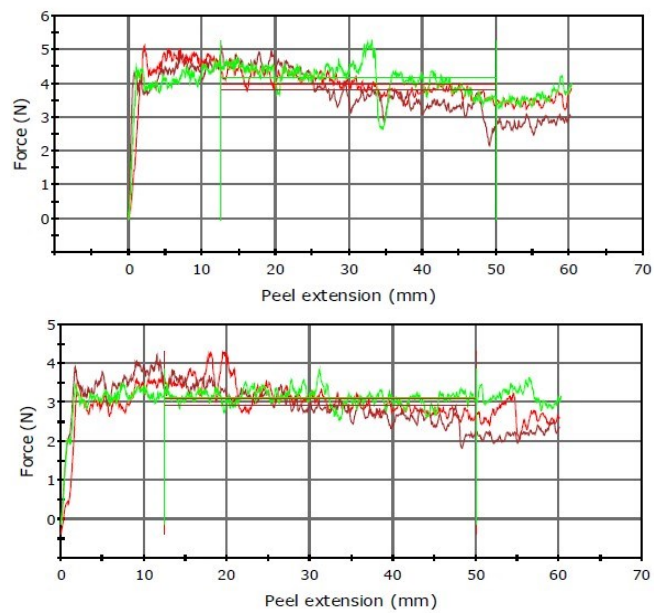
## T-peel -kuvaaja



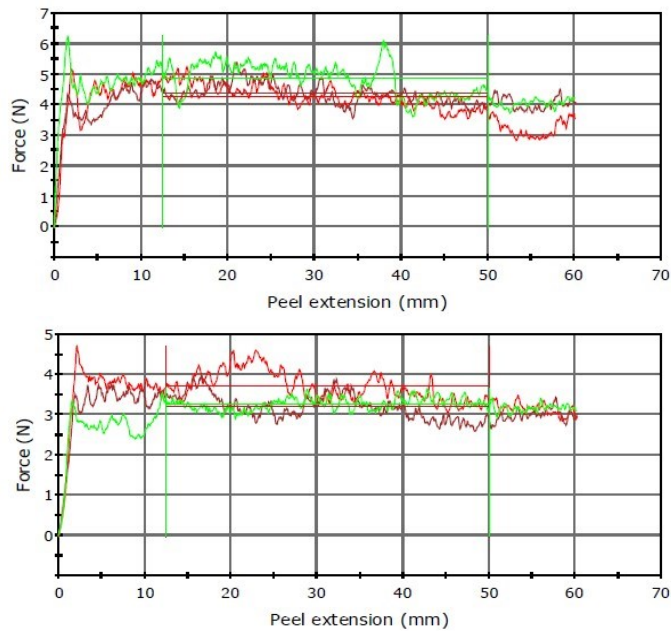
Kuva 26. T-peel-kuvaaja V2, ylhäällä 1 d, alhaalla +70 °C.



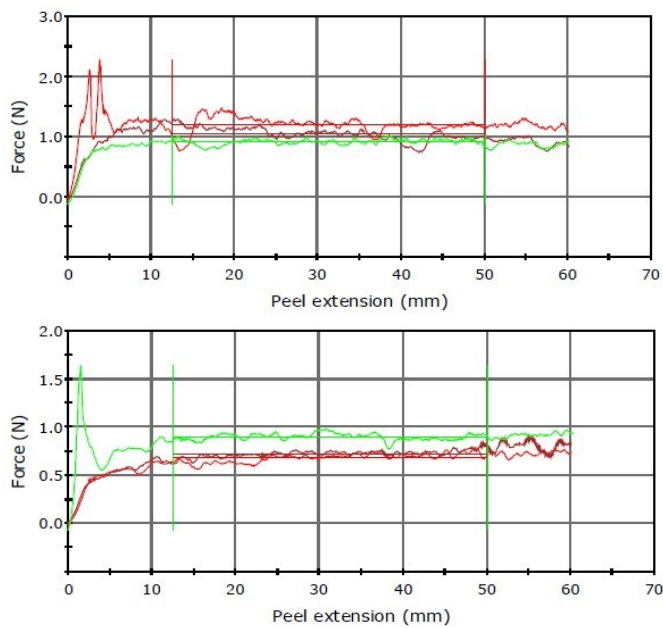
Kuva 27. T-peel-kuvaaja V3, ylhäällä 1 d, alhaalla +70 °C.



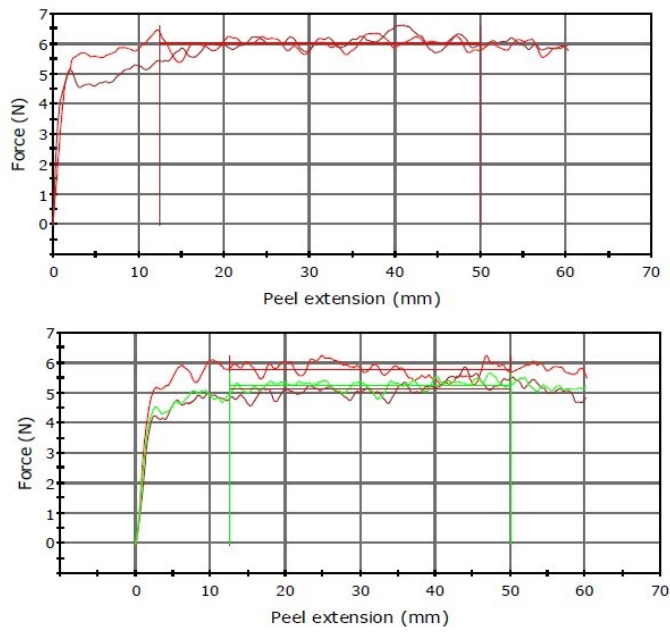
Kuva 28. T-peel-kuvaaja V4, ylhäällä 1 d, alhaalla +70 °C.



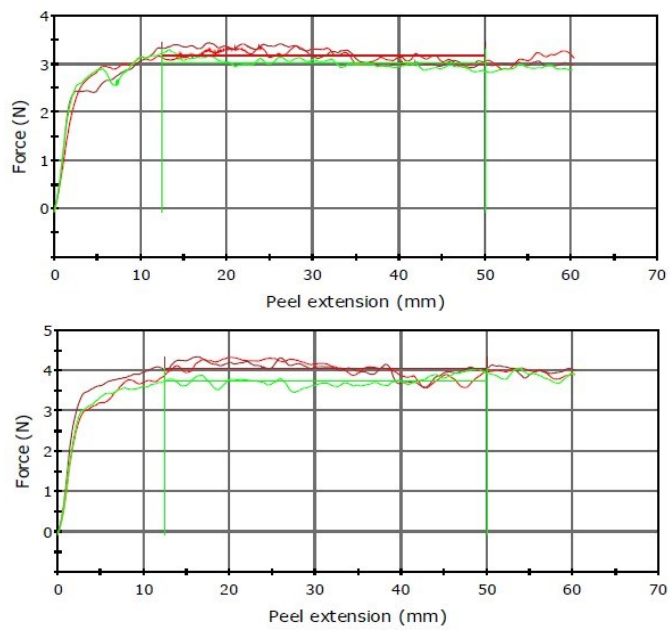
Kuva 29. T-peel-kuvaaja V5, ylhäällä 1 d, alhaalla +70 °C.



Kuva 30. T-peel-kuvaaja V6, ylhäällä 1 d, alhaalla +70 °C.

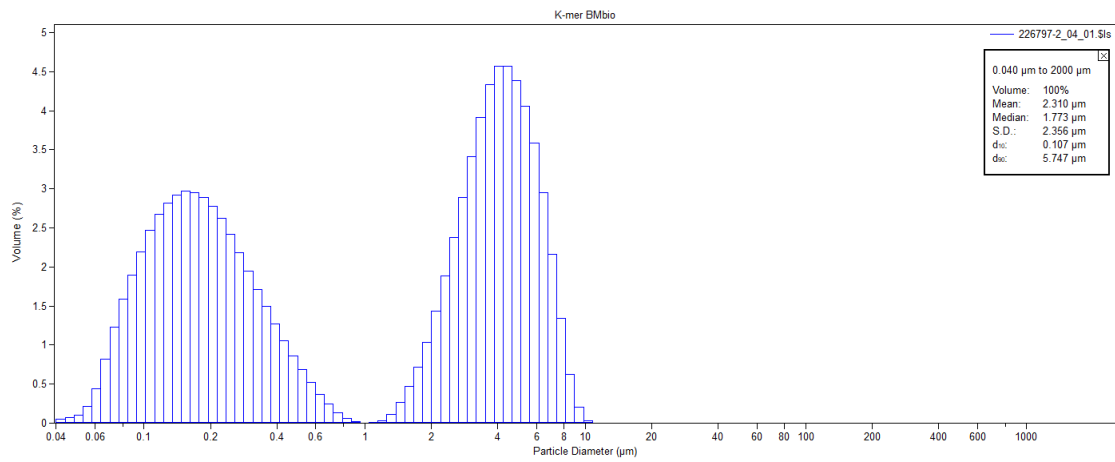


Kuva 31. T-peel-kuvaaja V7, ylhäällä 1 d, alhaalla +70 °C.

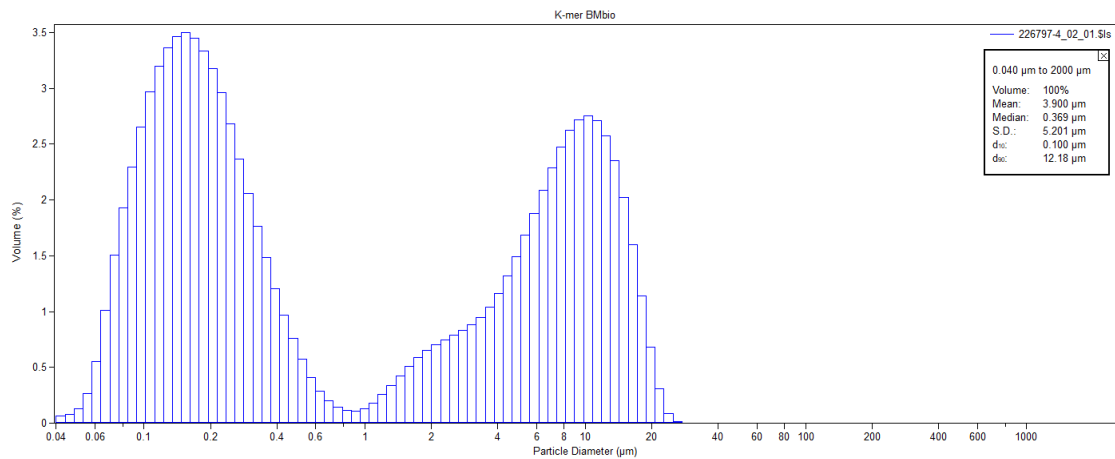


Kuva 32. T-peel-kuvaaja V8, ylhäällä 1 d, alhaalla +70 °C.

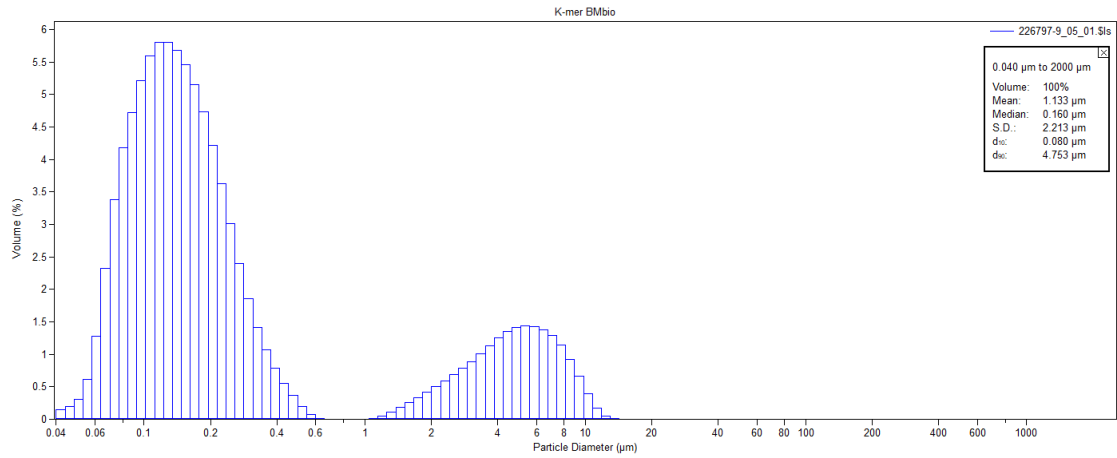
## Partikkelikokojakaumia



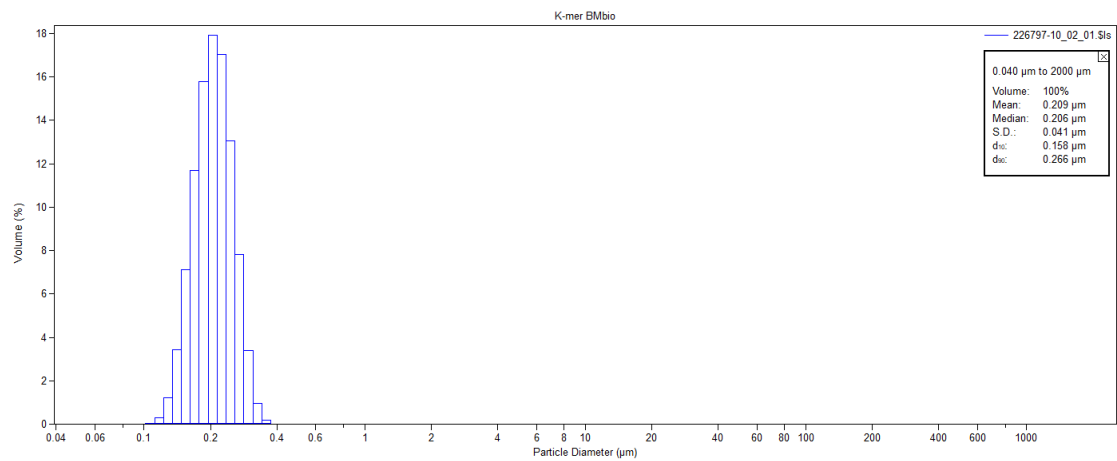
Kuva 33. Partikkelijakauma V2.



Kuva 34. Partikkelijakauma V3.

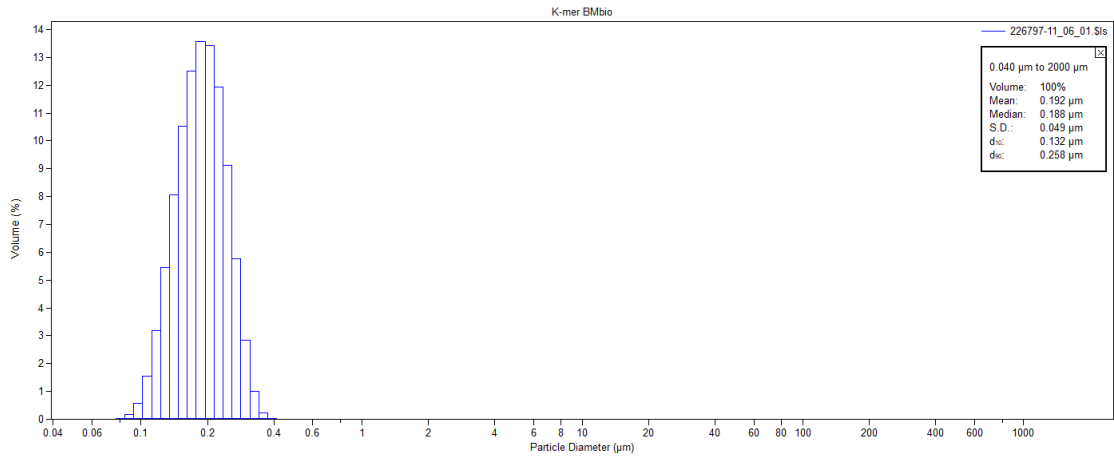


Kuva 35. Partikkelijakauma V4.

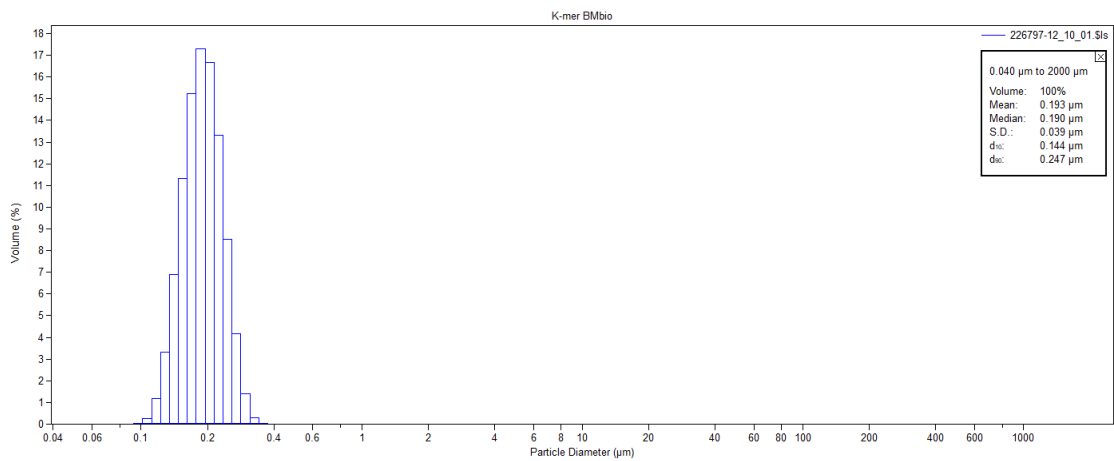


Kuva 36. Partikkelijakauma V5.

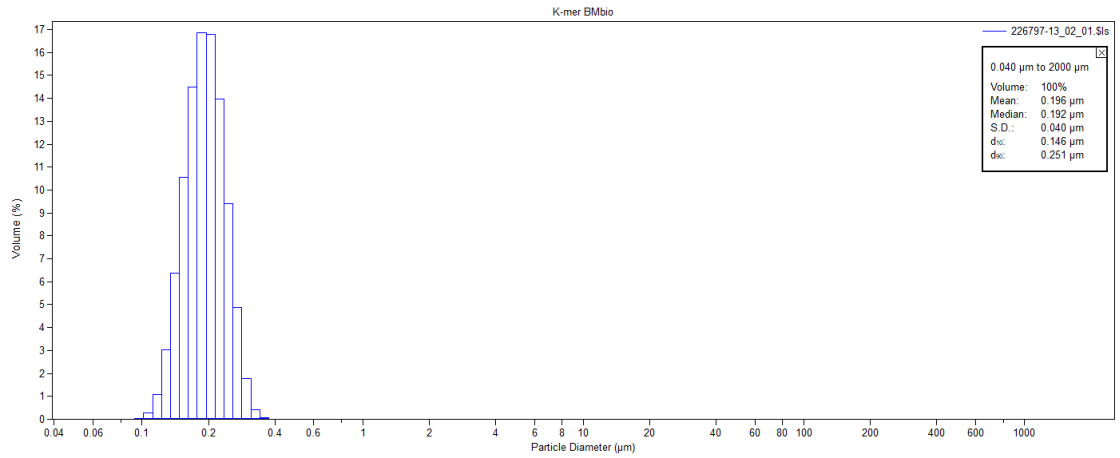




Kuva 37. Partikkelijakauma V6.

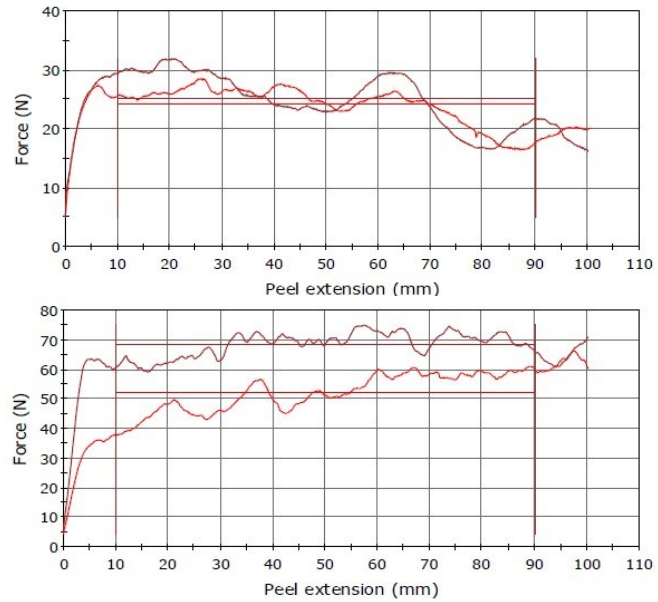


Kuva 38. Partikkelijakauma V7.

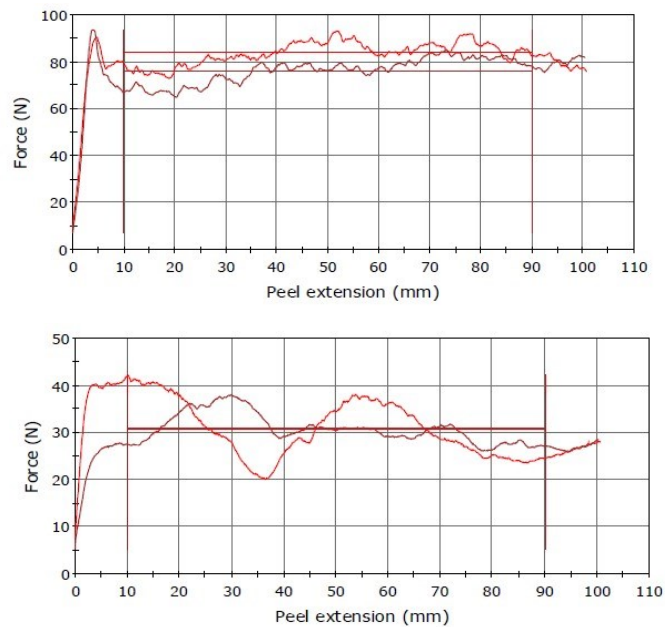


Kuva 39. Partikkelijakauma V8.

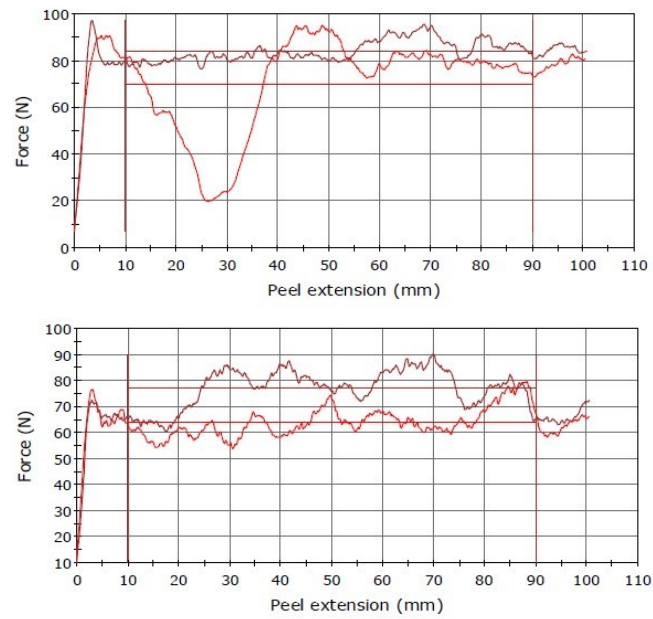
## Kuorintalujuuskuvaaja



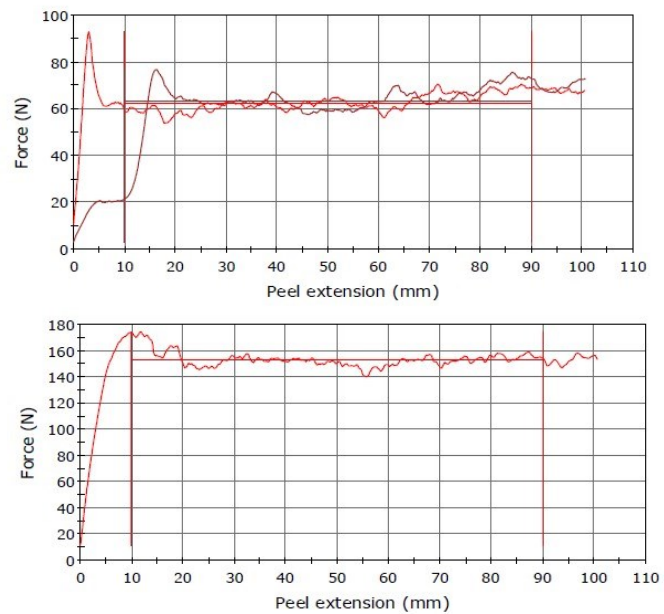
Kuva 40. Version 2 kuorintalujuus kuvaajat, ylhäällä kontrolli, alhaalla testi1.



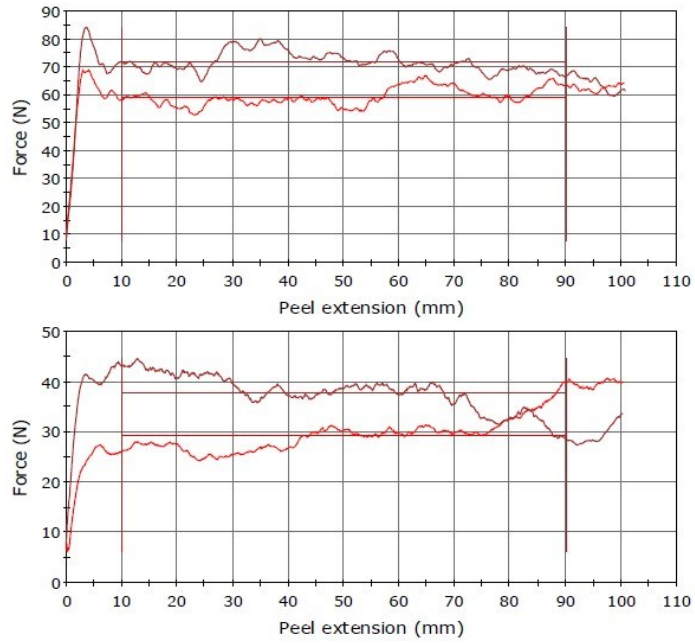
Kuva 41. Version 3 kuorintalujuus kuvaajat, ylhäällä kontrolli, alhaalla testi1.



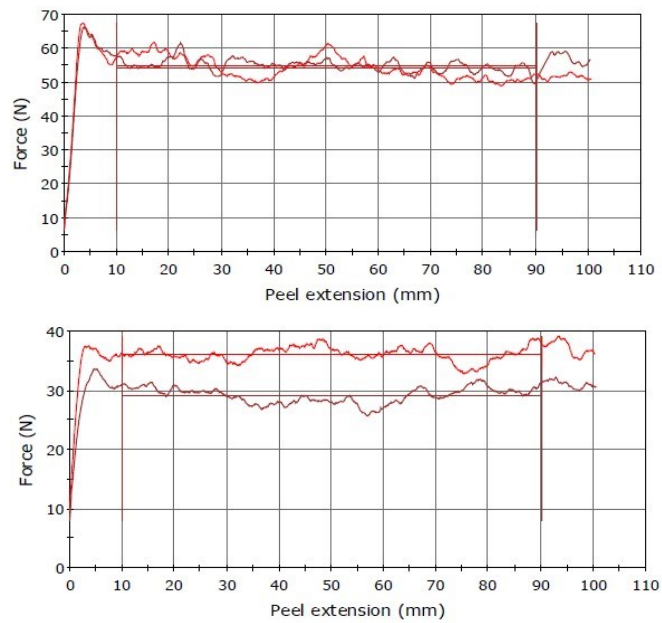
Kuva 42. Version 4 kuorintalujuus kuvaajat, ylhäällä kontrolli, alhaalla testi1.



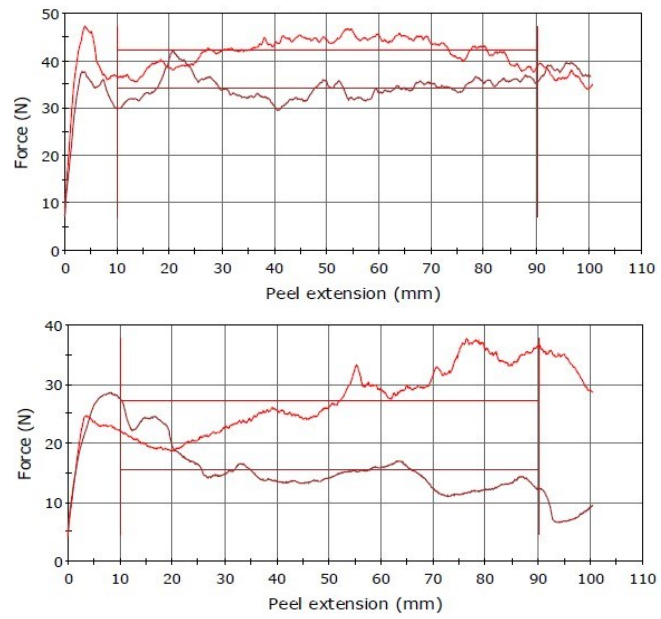
Kuva 43. Version 5 kuorintalujuus kuvaajat, ylhäällä kontrolli, alhaalla testi1.



Kuva 44. Version 6 kuorintalujuus kuvaajat, ylhäällä kontrolli, alhaalla testi1.

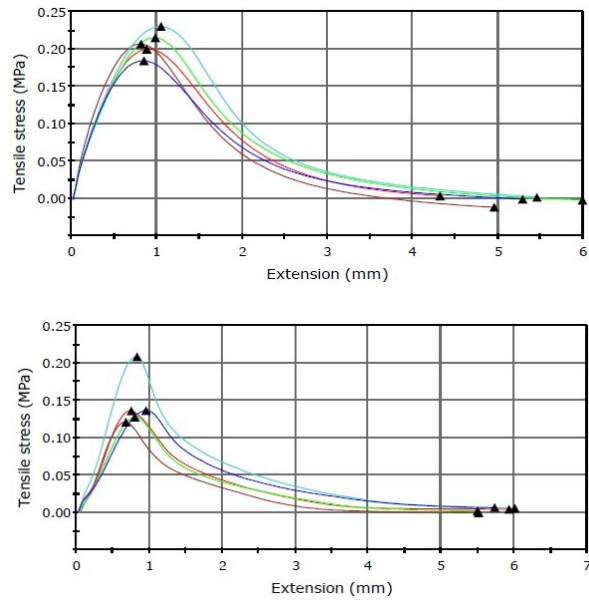


Kuva 45. Version 7 kuorintalujuus kuvaajat, ylhäällä kontrolli, alhaalla testi1.

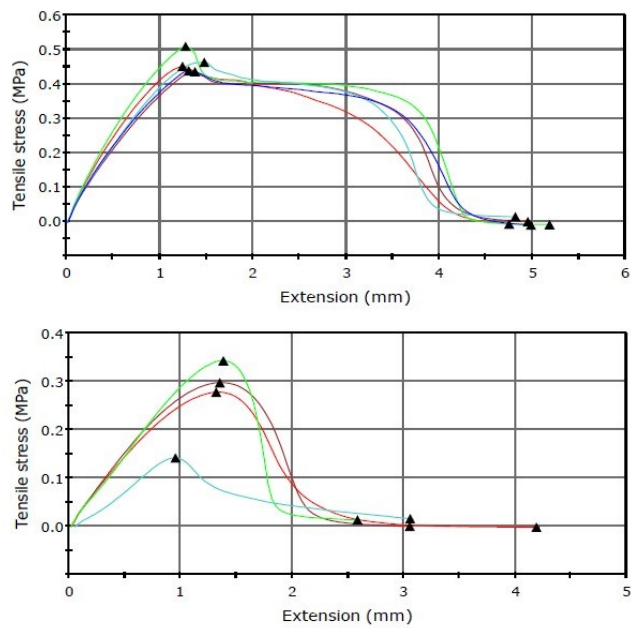


Kuva 46. Version 8 kuorintalujuus kuvaajat, ylhäällä kontrolli, alhaalla testi1.

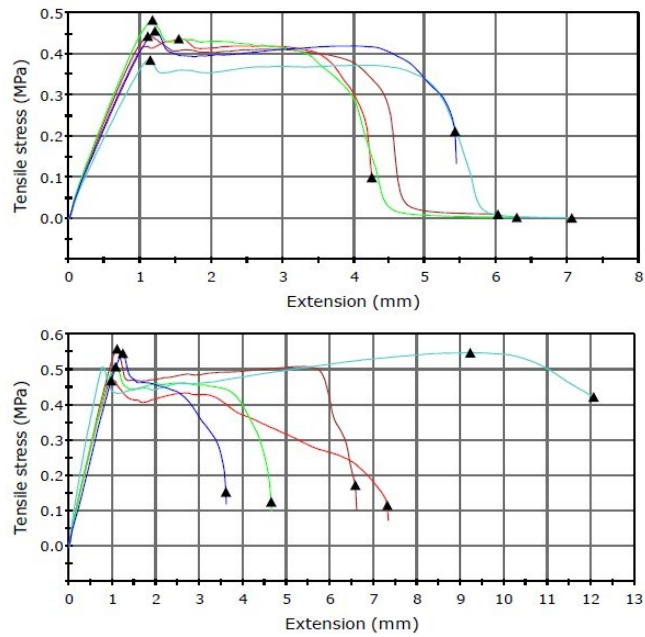
## Leikkausvetokuvaaja



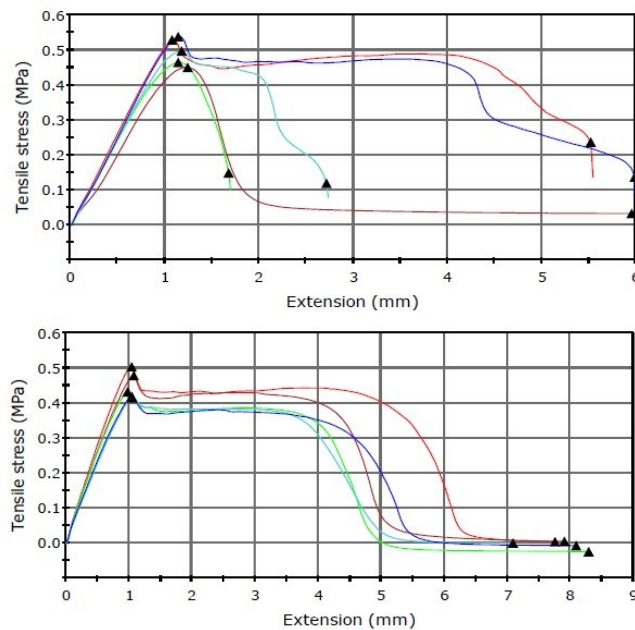
Kuva 47. Version 2 leikkausvetolujuuskuvaajat, ylhäällä kontrolli, alhaalla testi1.



Kuva 48. Version 3 leikkausvetolujuuskuvaajat, ylhäällä kontrolli, alhaalla testi1.

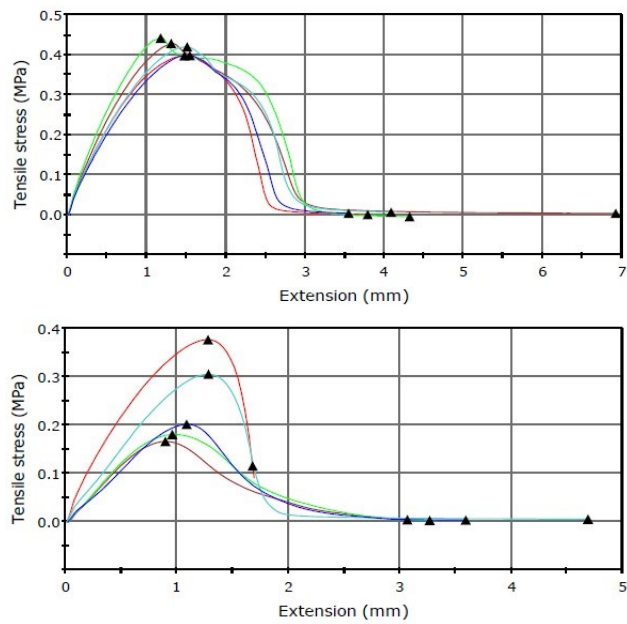


Kuva 49. Version 4 leikkausvetolujuuskuvaajat, ylhäällä kontrolli, alhaalla testi1.

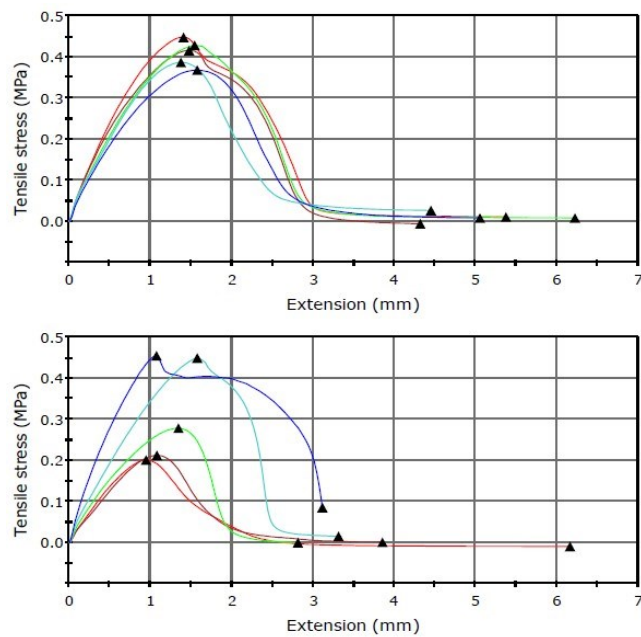


Kuva 50. Version 5 leikkausvetolujuuskuvaajat, ylhäällä kontrolli, alhaalla testi1.

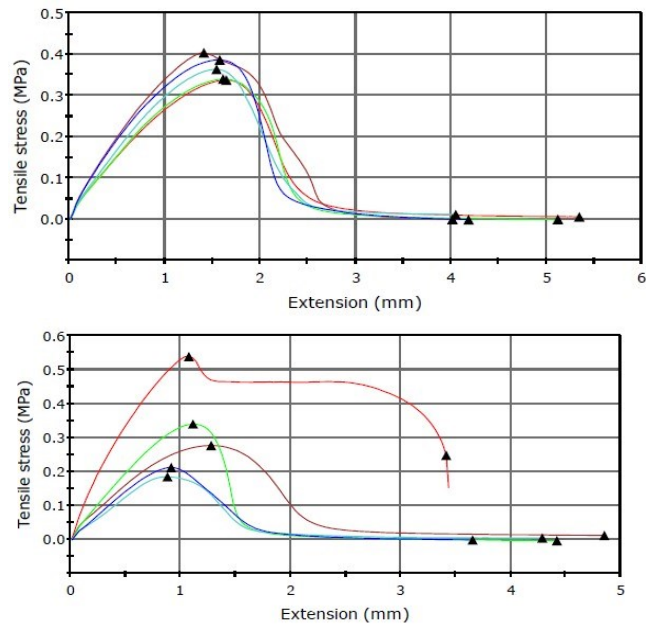




Kuva 51. Version 6 leikkausvetolujuuskuvaajat, ylhäällä kontorolli, alhaalla testi1.



Kuva 52. Version 7 leikkausvetolujuuskuvaajat, ylhäällä kontorolli, alhaalla testi1.



Kuva 53. Version 8 leikkausvetolujuuskuvaajat, ylhäällä kontrolli, alhaalla testi1.