

Primereiden käyttö puun liimausominaisuuksien parantamiseksi

Vaikeasti liimattavat puut

Raimo Seppänen

Opinnäytetyö

Koulutusala Tekniikka ja liikenne	
Koulutusohjelma Puutekniikka	
Työn tekijä(t) Raimo Seppänen	
Työn nimi Primereiden käyttö puun liimausominaisuuksien parantamiseksi	
Päiväys 31.5.2012	Sivumäärä/Liitteet 52
Ohjaaja(t) Risto Pitkänen ja Mauno Multamäki	
Toimeksiantaja/Yhteistyökumppani(t) Savonia amk	
Tiivistelmä <p>Tässä opinnäytetyössä tutkittiin primereiden käyttöä puun liimausominaisuuksien parantamiseksi. Tutkimusalue rajattiin massiivipuiden välisiin liitoksiin ja vaikeasti liimattaviin puihin. Tavoitteena oli selvittää millaisia primereitä on olemassa ja kuinka niitä käytetään. Myös primereiden soveltuvuutta eri puulajeille ja liimoille selvitettiin. Työssä tarkasteltiin myös puun rakennetta ja ominaisuuksia liimauksen onnistumisen kannalta sekä liimojen rakenteita ja ominaisuuksia.</p> <p>Työ tehtiin kirjallisuustutkimuksena kevään 2012 aikana. Lähdeaineisto koostuu etupäässä kirjoista ja lehdistä, jotka löytyivät eri tietokantojen avulla. Tärkeimmät puun liimauksessa käytetyt primerit ovat hydroksimetyloitu resorsinoli (HMR) ja n-HMR. Molempia primereitä on testattu useilla eri liimoilla ja puulajeilla ja ne ovat olleet yhtä tehokkaita vahvistamaan liimaliitoksia. Kaikissa testeissa primeroidut lamellit läpäisivät standardien mukaan suoritettut delaminointitestit, leikkauslujuustestit ja puusta murtuman. Kun taas useimmissa tapauksissa primeroimattomat lamellit eivät testejä läpäisseet.</p> <p>Tuloksista voidaan todeta, että sekä HMR ja n-HMR ovat suuresti lisänneet liimaliitosten sidoslujuuksia ja että ne sopivat useille eri liimoille ja puulajeille. Tosin tutkimusartikkeleita, joissa olisi testattu trooppisia; tiheitä ja rasvaisia aineita sisältäviä puulajeja, ei löytynyt.</p>	
Avainsanat Primeri, puun liimaus	

Field of Study Technology, Communication and Transport			
Degree Programme Wood Technology			
Author(s) Raimo Seppänen			
Title of Thesis Use of primers/adhesion promoters to enhance gluing properties of wood			
Date	31.5.2012	Pages/Appendices	52
Supervisor(s) Mr Risto Pitkänen, Full-time Teacher; Mr Mauno Multamäki, Project Engineer			
Client Organisation /Partners Savonia University of Applied Sciences			
<p>Abstract</p> <p>The aim of this thesis was to research primers/adhesion promoters in wood gluing. The research area was limited to wood-wood joints and especially to woods which are difficult to glue. The purpose was to find out what kind of primers/adhesion promoters there are and how they are used. Also the suitability of primers/adhesion promoters to different wood species and glues were investigated. In addition, wood and glue structure and characteristics were also examined.</p> <p>This work was done as literature research during Spring 2012. The source material consisted of books and journals, which were found with the help of different databases. The most important primers on wood bonding are hydroxymethylated resorcinol (HMR) and n-HMR. Both primers have been tested on several glues and wood species and they have been equally effective to strengthen glued bonds. In all tests, performed according to the standards, primed lamellas passed the delamination tests as well as shear strength tests and wood failure. However, in most cases unprimed lamellas did not pass the tests.</p> <p>In conclusion, both HMR and n-HMR greatly add to the bond strength of glued joints and they both are useful primers for priming several glues and woods. However, research articles where high density tropical hardwoods had been tested, were not found.</p>			
Keywords Primer, adhesion promoter, wood glue			

SISÄLTÖ

1	JOHDANTO	8
2	PUUN OMINAISUUDET	9
2.1	Puun makroskooppinen rakenne.....	9
2.2	Puun molekyyli rakenne	11
2.2.1	Selluloosa.....	11
2.2.2	Hemiselluloosa	12
2.2.3	Ligniini	13
2.2.4	Puun uuteaineet	13
2.3	Puun fysikaaliset ominaisuudet.....	14
2.3.1	Puun tiheys ja huokoisuus.....	14
2.3.2	Puun kosteuspiitoisuuden vaihtelun aiheuttamat tekijät	15
3	PUULIIMAT	17
3.1	Kestomuoviliimat	17
3.2	Kertamuoviliimat	18
3.2.1	FF-hartsit	18
3.2.2	RF- ja FRF-hartsit	19
3.2.3	UF-hartsit	21
3.2.4	MF- ja MUF-hartsit	22
3.2.5	Isosyanaatit	23
3.2.6	Polyuretaanit	24
3.2.7	Epoksit.....	25
3.3	Liimojen lisäaineet.....	27
3.4	Liiman tarttumiseen vaikuttavat tekijät	28
4	VAIKEASTI LIIMATTAVAT PUUT JA NIIDEN LIIMAUS ILMAN PRIMERIÄ	30
5	PUUN ESIKÄSITTELY JA PRIMEROINTI	33
5.1	Puun esikäsitteily	33
5.2	Puun primerointi	34
5.2.1	HMR-primeri.....	35
5.2.2	Novolak-HMR-primeri (n-HMR)	38
5.2.3	Silaani primerit	43
5.2.4	Melamiinipohjaiset primerit.....	44
5.2.5	Muut primerit	46
5.2.6	Kaupalliset primerit	46
6	LOPPUPÄÄTELMÄT.....	47

LYHENTEET

CCA	kromi-kupari-arsenaatti (chromated copper arsenate)
EEA	eteeniakrylaattikopolymeeri, eteenin ja eteeniakrylaatin kopolymeeri
EP	epoksi
EPI	emulsiopolymeeri-isosyanaatti
EVA	eteenivinyylisetaatti
MDI	difenyylimetaanidi-isosyanaatti
HMR	hydroksimetyloituu resorsinoli
MF	melamiini-formaldehydi
MUF	melamiini-urea-formaldehydi
n-HMR	novolak-HMR
PA	polyamidi
PE	polyeteeni
PEI	polyetylenei-miini
PHMA	polyheksametyleenidipaatti
pMDI	polymeerinen difenyylimetaanidi-isosyanaatti
PP	polypropeeni
PPG	poly(propyleeniglykoli)
FF	fenoli-formaldehydi
FRF	fenoli-resorsinoli-formaldehydi
PUR	polyuretaani
PVAc	polyvinyylisetaatti
RF	resorsinoli-formaldehydi
TDI	tolueenidi-isosyanaatti
UF	urea-formaldehydi

KÄSITTEET

Adheesio	Kahden eri materiaalia olevan partikkelin tai pintojen välinen vetovoima
Affiniteetti	Aineiden taipumus yhdistyä toistensa kanssa
Diffuusio	Tila, jossa aineet (molekyylit) pyrkivät siirtymään väkevämmästä pitoisuudesta laimeampaan, tasoittaen mahdollisesti esiintyneet pitoisuuserot
Dipoli	Poolinen molekyyli, jolla on sekä positiivinen että negatiivinen pää
Dipoli-dipoli voima	Kahden molekyylin, joilla on pysyvä dipoli, välille syntyvä vuorovaikutus
Dispersio	Heterogeeninen seos, jossa hienojakoinen aine on sekoittunut erillisenä faasina toiseen aineeseen.
Emulsio	Kahden nesteen muodostama dispersio.
Hydrofiilinen	Vettä suosiva
Hydrofobinen	Vettä hylkivä
Koheesio	Aineen (materiaalissa olevien partikkelien) sisäinen vetovoima, aineen sisäinen lujuus
Kolloidi	Seos, jossa hiukkaset ovat sekoittuneet kaasuun, nesteeseen tai kiinteään aineeseen.
Kopolymeeri	Polymeeri, joka on muodostunut erilaisista monomeereistä. Kutsutaan myös sekapolymeeriksi.
Kovalenttinen sidos	Kemiallinen sidos, jossa atomit jakavat yhteisen sidoselektroniparin.
Pintaenergia	Kiinteään kappaleen tai nesteen pintaan sitoutunut energia (J / m^2), joka koostuu atomien ja molekyylien välisistä vetovoimista.
Polyolefiini	Polymeraatioreaktiolla alkeeneista muodostuva polymeeri
Primaarinen sidos	Atomien välinen sidos
Pyrolyysi	Kuivatislaus eli pyrolyysi on kemiallinen reaktio, jossa orgaanisia kiinteitä aineita hajotetaan kuumentamalla ilman hapen pääsemättä vaikuttamaan prosessiin.
Sekundaarinen sidos	Molekyylien välinen sidos
Van der Waals voima	Molekyylien välinen heikko voima, joka johtuu elektronitiheyden jakautumisesta tai vaihtelusta molekyylien sisällä.

1 JOHDANTO

Liimaus kuuluu tärkeänä työvaiheena useimpiin puutuotteita valmistavien yritysten tuotantovaiheisiin. Liimauksen merkitys on nykyään entisestään korostunut uusien ja parempien liimojen ja liimausteknologioiden mahdollistaman lisääntyneen käytön myötä. Vahvistuneet liimaliitokset ovat myös vähentäneet perinteisempiä puukappaleiden kiinnitystapoja. Nykyään on liimoja hyvinkin vaativiin kohteisiin, joissa liitokseen kohdistuu suuri rasitus sekä suuret lämpötilan ja kosteuden vaihtelut. On kuitenkin kohteita, joiden liimaus ei onnistu uudemmillakaan liimoilla, tällöin avuksi tulevat erilaiset puun esikäsitelyaineet, primerit. Tällaisia kohteita voivat olla erittäin öljyisten tai tiheiden puulajien liimaus, erilaisilla puunsuoja-aineilla käsiteltyjen puiden liimaus, vaativampiin ympäristöolosuhteisiin sijoittuvat liimaliitokset ja/tai kun liitokselta halutaan hyvin pitkäaikaista kestävyyttä.

Englanninkielisissä puun liimausta käsittelevissä kirjoissa ja tutkimusartikkeleissa käytetään erilaisia termejä puhuttaessa puun pinnalle levitettävistä aineista, joiden tarkoituksena on parantaa liiman tarttuvuutta. Puhutaan primereistä (primer), tartunnan lisääjistä (adhesion promoter), kytkentäaineista (coupling agent) ja tartuntaa lisäävistä aineista (adhesion improving agent). Tässä opinnäytetyössä käytetään sanaa primeri, jolla tarkoitetaan sellaista puun esikäsitelyainetta, jolla on tarkoitus lisätä liimauksen lujuutta, tartuntaa ja pysyvyyttä.

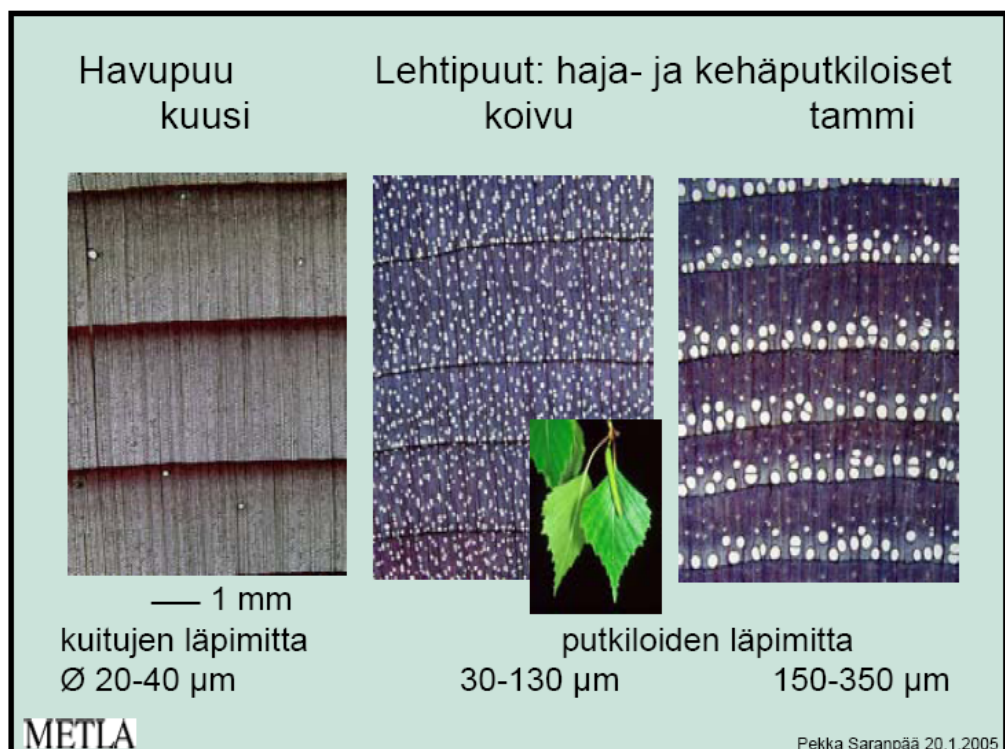
Tässä opinnäytetyössä tutkittiin primereiden käyttöä puun liimausominaisuuksien parantamiseksi. Tutkimusalue rajattiin massiivipuiden välisiin liitoksiin ja vaikeasti liimattaviin puihin. Tavoitteena oli selvittää millaisia primereitä on olemassa ja kuinka niitä käytetään. Myös primereiden soveltuvuutta eri puulajeille ja liimoille on selvitetty. Työssä selvitettiin myös puun rakennetta ja ominaisuuksia, sillä osin kuin ne vaikuttavat liimauksen onnistumiseen sekä liimojen rakenteita ja ominaisuuksia.

Työ tehtiin kirjallisuustutkimuksena kevään 2012 aikana. Lähdeaineisto koostuu etupäässä kirjoista ja lehdistä, jotka löytyivät eri tietokantojen avulla. Tästä tutkimuksesta voi olla hyötyä kenelle tahansa, joka liimaa vaikeasti liimattavaa puutavaraa.

2 PUUN OMINAISUUDET

2.1 Puun makroskooppinen rakenne

Puu on monivuotinen puuvartinen kasvi, jonka rakenne koostuu soluista. Erona ruohokasveihin on se, että puuvartisten kasvien soluseinä sisältää ligniiniä. Havupuilla on yksinkertaisempi perusrakenne kuin lehtipuilla, koska havupuilla on vain kaksi solutyyppeä ja näiden solutyypin välillä on vain vähän rakenteellista vaihtelua. Lehtipuiden rakenne on monimutkaisempi, koska niillä on suurempi määrä erilaisia solutyyppejä, joiden välillä on enemmän rakenteellista vaihtelua. Yksi tärkeimmistä rakenteellisista eroista havu- ja lehtipuiden välillä on se, että lehtipuilla on putkiloita, joita havupuilla ei ole. Kuvassa 1 on esitetty kuusen, koivun ja tammen poikkileikkaus. Kuusen poikkileikkauskuvassa ovat valkeat ympyrät ovat pihkatiehyitä. Koivun ja tammen kuvissa näkyvät valkeat alueet ovat putkiloita. Putkilot ovat rungon pituusakselin suuntaisia kuolleista putkisoluista muodostuneita soluonteloita. Putkiloissa nesteet pääsevät virtaamaan esteettömästi vertikaalisesti, ja putkiloiden seinämissä olevien huokosten kautta nesteet pääsevät kulkeutumaan

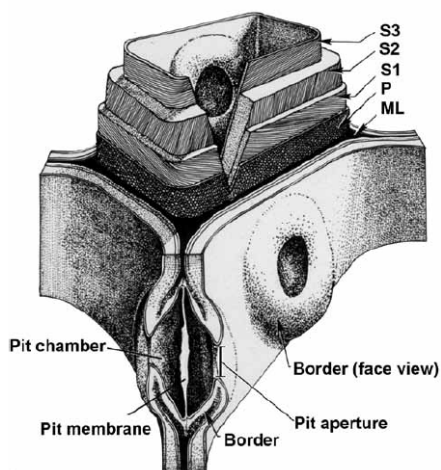


KUVA 1. Kuusen, koivun ja tammen poikkileikkauskuvat. Kuusen puukuitujen ja koivun sekä tammen putkiloiden läpimitat on esitetty. Mittapalkki on 1 mm (Saranpää, 2005)

säteen suuntaisesti. Yhteistä sekä havu- että lehtipuilla on se, että useimmat solut kuolevat vanhetessaan. (Jääskeläinen & Sundqvist, 2007, 11.); (Wiedenhoef, 2010, 3-2.); Kärkkäinen, 2007, 46-51.)

Elävän kasvisolun rakenne voidaan jakaa kahteen osaan protoplastiin ja soluseinään. Protoplastin sisällä on solun elävä soluaines ja sen ympärillä on solukalvo. Eri solujen protoplastit ovat yhteydessä toisiinsa soluseinissä olevien huokosten avulla. Kuolleiden solujen protoplasti on kuivunut, joten jäljellä on ontelo. Ontelot voivat kuitenkin toimia varastona tai tuki- ja vedenkuljetustehtävissä. Puun solurakenteesta puhuttaessa käytetäänkin usein nimiä soluseinä ja soluontelo. (Wiedenhoef, 2010, 3-7.)

Soluseinä koostuu useasta eri kerroksesta, puhutaan primaari- ja sekundaariseinämästä. Huokonen on sekundaariseinämässä olevaa soluontelon avoin aukko, johon rajoittuu huokosen primaariseinämän kalvo. Kuvassa 2 on esitetty yksityiskohtainen kuva huokosesta on oikeastaan huokospari, koska se yhdistää kaksi solua. Huokosten avulla elävän puun nesteet pysyvät kulkemaan vaakasuunnassa. Liimat ja primerit saattavat käyttää hyödykseen huokosten muodostamaa verkostoa tunkeutuessaan syväälle puuhun. (Frihart & Hunt, 2010, 10-6.); (Kärkkäinen, 2003, 102-103.); (Kärkkäinen, 2007, 110-111.)



KUVA 2. Piirros puun soluseinämän rakenteesta, jossa mukana myös rengashuokosen rakenne. ML on välilamelli (middle lamella), P on primaariseinä, S1, S2 ja S3 ovat sekundaariseinämän kerroksia. Seinämässä on kuvattu myös selluloosamikrofibrillien orientaatio ja kerrosten suhteellinen paksuus. Huokosen rakenne: huokospiha (Pit chamber), huokosten välillä oleva kalvo (Pit membrane), huokostiehyt (Pit aperture) ja rengas (Border) (Frihart & Hunt, 2010, 3-3); (Kärkkäinen, 2007, 110-111)

2.2 Puun molekyyli rakenne

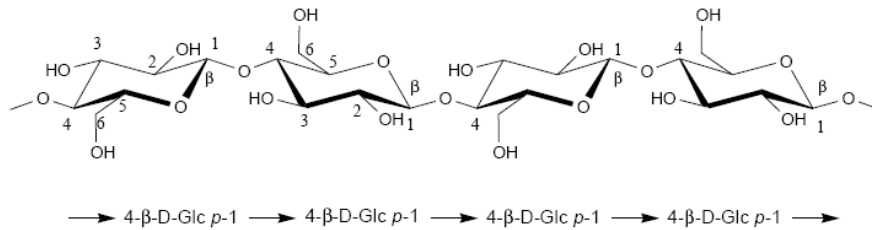
Solut ovat rakentuneet etupäässä kolmesta eri polymeeristä, selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä. Näiden suhteelliset määrät vaihtelevat kuitenkin melko paljon riippuen mm. puulajista, puuyksilöstä, kasvupaikasta ja ilmasto-olosuhteista. Elävä puu sisältää vettä noin 40–50 % puun kokonaismassasta. Puut sisältävät myös vaihtuvan määrän erilaisia uuteaineita ja muita mm. epäorgaanisia yhdisteitä. Havupuilla hemiselluloosan määrä on yleensä pienempi ja ligniinipitoisuus suurempi kuin lehtipuilla. Taulukossa 1 on esitetty puun rakenneosasten pitoisuuksia selluloosan valmistukseen käytettävästä puusta. (Jääskeläinen & Sundqvist, 2007, 11-65.)

TAULUKKO 1. Puun rakenneosasten pitoisuudet selluloosan valmistukseen käytettävästä puusta. Taulukon lukuarvot ovat prosenttiosuuksia puun kuivapainosta (Sjöström & Alén, 1999, 3)

	Selluloosa	Hemiselluloosa	Ligniini	Uuteaineet
Lehtipuu	39-45	17-35	20-25	2-4
Havupuu	37-43	20-30	25-33	2-5

2.2.1 Selluloosa

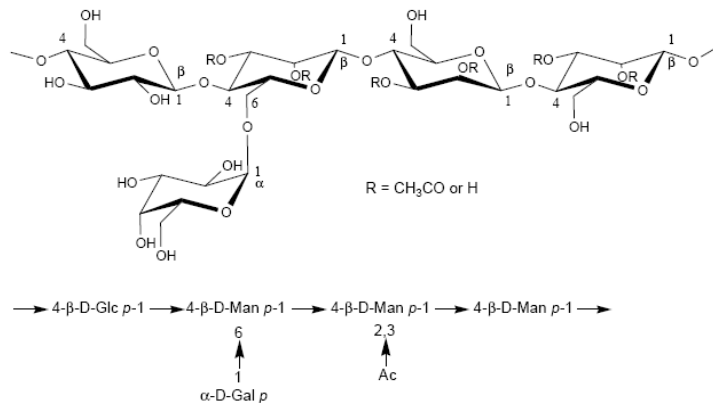
Selluloosa on lineaarinen, glukoosimonosakkarideista glykosididisidoksilla rakentunut puun soluseinän päärakennusaine (kuva 3). Selluloosassa on runsaasti hydroksyyli ryhmiä, joiden avulla se muodostaa vetysidoksia vesimolekyylien ja toisten selluloosamolekyylien kanssa. Selluloosassa on myös molekyylin sisäisiä vetysidoksia. Kun selluloosamolekyylit kasaantuvat yhteen ne muodostavat ns. mikrofibrillejä, jotka ovat noin 3–4 nm leveitä. Lähinnä vetysidokset ja selluloosan kiteinen rakenne tekevät sen, että vesimolekyylit eivät pääse tunkeutumaan mikrofibrillien sisään ja näin selluloosasta tulee veteen liukenematon. Selluloosa on rakentunut glukoosiyksiköistä, joissa on kolme hydroksyyli ryhmää. Nämä hydroksyyli ryhmät voivat reagoida ja muodostaa sidoksia puun pinnoitusaineen kanssa, jos ne ovat vapaita eli eivät ole sitoutuneet mihinkään toiseen ryhmään. Näillä kolmella hydroksyyli ryhmällä on hieman eroa reaktiivisuudessa siten että, asemissa 6 ja 2 (O6 ja O2) olevat hydroksyyli ovat hieman reaktiivisempia kuin O3, sillä steerisen vaikutuksen lisäksi O3 hydroksyyli on usein sitoutunut vetysidoksella viereisen glukoosiyksikön O5:een. (Jääskeläinen & Sundqvist, 2007, 68-72.)



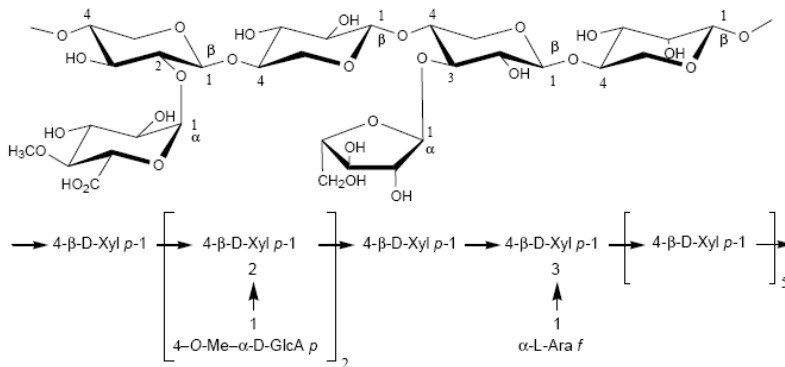
KUVA 3. Selluloosamolekyylin rakenne (Laine, 2005, 15)

2.2.2 Hemiselluloosa

Puun hemiselluloosat sijaitsevat soluseinässä selluloosamikrofibrillien välissä. Hemiselluloosat ovat haaroittuneita polymeerejä ja ne ovat rakentuneet erilaisista monosakkaridimonomeereistä. Hemiselluloosat ovat suhteellisen lyhyitä (polymeraatioaste alle 200), eikä niissä ole kiteisiä alueita, joten ne ovat reaktiivisempia kuin selluloosa. (Jääskeläinen & Sundqvist, 2007, 73-82.) Havupuissa yleisin hemiselluloosa on glukomannaani (kuva 4) ja lehtipuissa puolestaan ksylaani (kuva 5). (Sjöström & Alén, 1999, 3.)



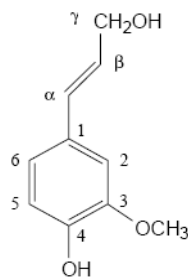
KUVA 4. Glukomannaanin rakenne (Laine, 2005, 16)



KUVA 5. Ksylaanin rakenne (Laine, 2005, 16)

2.2.3 Ligniini

Ligniini on voimakkaasti haaroittunut, pääasiassa kolmesta eri fenyylipropaani-esiasteesta (prekursorista) koostunut polymeeri. Yleisin ligniinin esiaste havupuissa on *trans*-koniferyylialkoholi (kuva 6). Lehtipuissa yleisimmät esiasteet ovat *trans*-sinapyylialkoholi ja *trans-p*-kumaryylialkoholi. Erona näissä on se, että *trans*-sinapyylialkoholissa on toinen metoksyyliryhmä bentseenirenkaan asemassa 5 (asemassa 3 olevan lisäksi), kun taas *trans-p*-kumaryylialkoholissa ei ole metoksyyliryhmiä ollenkaan. Esiasteet polymeroituvat ligniinin biosynteesin aikana. Yleisimmät ligniinin funktionaaliset ryhmät ovat metoksyyli, hydroksyyli (alifaattiset ja fenoliset) sekä karbonyyliryhmät (aldehydit ja ketonit). Ligniinin molekyylipaino vaihtelee välillä 1 000–100 000 g/mol. Ligniini on epätasaisesti jakautunut soluseinän kerroksiin siten, että suurin osa sijaitsee soluseinän sekundaarikerroksessa. Myös soluja yhdistävässä välilamellissa ligniinipitoisuus on korkea. (Jääskeläinen & Sundqvist, 2007, 84-92.)



KUVA 6. *Trans*-koniferyylialkoholin rakenne (Laine, 2005, 20)

2.2.4 Puun uuteaineet

Puussa on myös erilaisia uuteaineita, joiden tarkoitus on lähinnä suojata puuta. Uuteaineiden määrä ja koostumus vaihtelevat paljon. Tavallisilla suomalaisilla puulajeilla uuteaineiden määrä on noin 2-5 % puun kuivapainosta, trooppisilla puulajeilla uuteaineiden pitoisuus voi kuitenkin olla paljon suurempi.

(Sjöström & Alén, 1999, 3.)

Puun uuteaineet vaikuttavat puupinnan inaktivointiin sekä fysikaalisesti että kemiallisesti. Useimmat puuliimat ovat vesiliukoisia, joten ne eivät aina kunnolla kastele ja tunkeudu uuteaineita sisältävän puun sisään. Kun puuta lämmitetään kulkeutuvat uuteaineet puun pinnalle, jossa ne konsentroituvat ja estävät liiman

tunkeutumisen puuhun. Uuteaineista ongelmallisimpia ovat pihka ja erilaiset öljyt. Joidenkin puiden uuteaineet ovat happamia, ja näin heikentävät eräiden liimojen kovettumista. Emäksiset uuteaineet puolestaan voivat hidastaa happokovetteisen liiman, kuten UF, normaalia polymerisaatiota. (Frihart & Hunt, 2010, 10-4.)

2.3 Puun fysikaaliset ominaisuudet

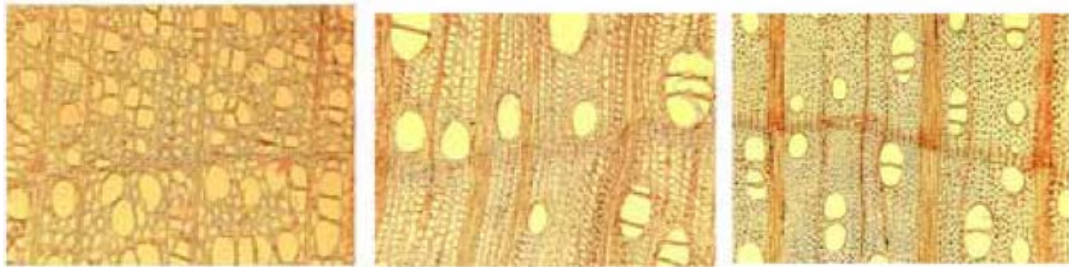
2.3.1 Puun tiheys ja huokoisuus

Kiinteän puun soluseinien tiheys on 1500 kg/m^3 , puulajista riippumatta. Kuitenkin soluonteloiden ja soluseinien paksuus vaihtelee runsaasti eri puulajien ja jopa puuyksilöiden välillä. Tiheillä puilla on paksut soluseinät ja pienet soluontelot verrattuna vähemmän tiheisiin. Liimaliitosten lujuus kasvaa tyypillisesti puun tiheyden kasvaessa noin arvoon $700\text{--}800 \text{ kg/m}^3$ (kosteus 12 %). Tätä arvoa pienempi tiheyksiset puut on yleensä helppo liimata ja puun vahvuus on tällöin liitoksen liitoksen vahvuutta rajoittava tekijä. Vastaavasti tätä arvoa suurempi tiheyksiset puut on yleensä vaikeampi liimata, koska liima ei pääse riittävästi tunkeutumaan puun sisään. Liiman kulkeutumista tiheissä puissa hankaloittaa paksummat soluseinät ja pienemmät ontelot ja putkilot, verrattuna pienempi tiheyksiseen puuhun (kuva 7). Liiman mekaaninen lukittuminen saattaa ulottua vain yhden solukerroksen syvyyteen. Että liimaliitoksesta tulisi hyvä, täytyy liiman tunkeutua useita solukerroksia syvälle puuhun. Paljon suurempaa painetta joudutaan käyttämään, että saadaan puristettua vahvemmat, jäykemmät ja tiheämmät puut yhteen liiman kanssa. Trooppisilla tiheillä kovapuulajeilla on yleisesti suuret pitoisuudet uuteaineita, jotka saattavat vaikuttaa liimauksen onnistumiseen. Tiheät puut ovat vahvoja ja ne pystyvät kantamaan suuria kuormia liimapinnan päällä, kuitenkin ne turpoavat ja kutistuvat enemmän kosteusvaihtelujen seurauksena kuin vähemmän tiheät puut. Puun huokoisuus vaihtelee syysuunnan mukaan. Puun poikkileikkauspinta on monta kertaa huokoisempi kuin radiaali- tai tangentialileikkauspinta, tämä täytyy ottaa liimauksessa huomioon. (Frihart & Hunt, 2010, 10-5–10-7.)

Lehmus

Pehmeä vaahtera

Kova vaahtera



KUVA 7. Valomikroskooppikuvia kolmen eri puulajin poikkileikkauksista (16 x suurennus), leikkeiden paksuus 30 μm . Kuvissa näkyy solurakenteen avoimuus. Lehmus kuuluu ryhmään helposti liimautuvat puut, pehmeä vaahtera ryhmään hyvin liimautuvat puut ja kova vaahtera ryhmään kohtalaisesti liimautuvat puut. Helpommin liimautuvilla puilla on suurempi putkiloiden määrä ja pienempi soluseinien pinta-ala (Frihart & Hunt, 2010, 10-6.)

2.3.2 Puun kosteuspitoisuuden vaihtelun aiheuttamat tekijät

Puu pystyy sitomaan vettä yleensä noin 25–30 % kuivapainostaan. Vesi vaikuttaa puun ominaisuuksiin ja liimauksen lujuuteen. Kohtaa, jossa puu ei enää pysty adsorboimaan vettä, sanotaan puun kyllästyspisteeksi. Kun puu kuivaa tämän pisteen alapuolelle, alkaa puu kutistua ja tulee jäykemmäksi. Kyllästyspisteen yläpuolella vesi alkaa täyttää puun huokosia ja puu tulee painavammaksi. Kutistuminen ja turpoaminen ovat erilaisia kaikissa puun tärkeimmissä leikkaussuunnissa: pitkitäinen, radiaalinen ja tangentiaalinen. Pituussuuntainen muutos on pienin ja suuruudeltaan vähemmän kuin 1 %, kun puu kuivataan puun kyllästyspisteestä uunikuivaksi. Tangentiaalinen muutos on suurin, tyypillisesti 6–12 % ja radiaalinen noin puolet tangentiaalisesta muutoksesta. Puilla, joiden tiheys on pieni, on myös yleensä pienin kosteusmuutoksen aiheuttama kokomuutos. (Frihart & Hunt, 2010, 10-6–10-8.)

Puun kosteusmuutosten aiheuttamilla kokomuutoksilla on suuri merkitys puuliitosten toimivuudelle. Koska puu kutistuu ja turpoaa jännitykset kasvavat puuliitoksissa ja saattavat rikkoa sidokset. Puuliitoksen rikkoutuminen voi tapahtua sen vuoksi, että liimatuilla puukappaleilla on erilaiset kutistumis- ja turpoamisominaisuudet. Näin voi käydä, jos puut ovat eri lajia, tai eri paikoista puuta (sydänpuu, pintapu, nuorpuu) tai eri syyleikkauksen omaavia tai jos vain toinen puukappale joutuu kosteudelle tai kuivuudelle alttiiksi. Kosteusmuutosten aiheuttamia jännityksiä voidaan vähentää liimaamalla saman puulajin ja saman syysuunnan omaavia puukappaleita. (Frihart & Hunt, 2010, 10-8.)

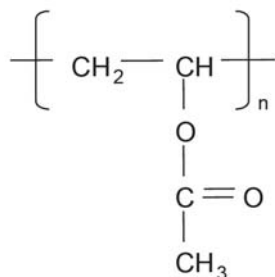
Puun riittävä kastuminen on tärkeässä osassa, kun puuta liimataan. Puun kosteuspitoisuus ja liiman vesipitoisuus yhdessä ilman kosteuden kanssa vaikuttavat puun kastumiseen ja liiman tunkeutumiseen puuhun ja liiman kovettumiseen vesipitoisia liimoja käytettäessä. Yleensä puun kosteuden tulisi olla 6–14 %. Vesipitoisilla liimoilla on taipumus kuivua, jos puun kosteus on alle 6 %. Myös liian kosteaa puuta voi olla vaikea liimata, koska liimasta voi tulla liian notkeaa ja se voi tulla pois liitoksesta puristettaessa kappaleet yhteen. (Frihart & Hunt, 2010, 10-8.)

3 PUULIIMAT

Puuliimat voidaan luokitella valmistustapansa perusteella joko luonnonliimoihin tai synteettisiin liimoihin. Synteettiset liimat voidaan vielä luokitella niiden valmistuksessa käytettyjen muovikomponenttien mukaan joko kesto- tai kertamuoviliimoiksi. Luonnonliimojen säänkesto-ominaisuudet ovat yleensä melko huonot, joten ne jätetään tämän tarkastelun ulkopuolelle.

3.1 Kestomuoviliimat

Kestomuoviliimoja kutsutaan myös fysikaalisesti kovettuviksi liimoiksi. Tartunta perustuu mekaaniseen lukitukseen ja molekyylien välisiin sekundaarisiin sidoksiin, jotka muodostuvat liuottimen haihduttua tai liiman jäähtyessä (sulateliima). Kestomuoviliimat pehmenevät ja tulevat notkeiksi lämmitettäessä ja kovettuvat taas kylmetessä. Niiden lämmön- ja kosteuden sietokyky ja pitkäaikaisen staattisen kuorman kesto on yleensä huonompi kuin kemiallisesti kovettuvien kertamuoviliimojen. Puun liimaukseen soveltuvia kestomuoviliimoja ovat polyvinyyliaasetatti (PVAc) (kuva 8), eteenivinyyliaasetatti (EVA), kontaktiliimat (kloropreenikumipohjaiset) ja sulateliimat. PVAc ja EVA -liimat ovat yleensä emulsio- tai dispersio-liuoksia. Niitä käytetään etenkin huonekalujen valmistuksessa. Sulateliimat ovat kiinteitä huoneenlämmössä, mutta sulavat nesteiksi lämmitettäessä. Sulateliimoissa käytetään useita eri sideaineita kuten eteenivinyyliaasetatti-kopolymeeriä (EVA), eteeniakrylaattikopolymeeriä (EEA), polyeteeniä (PE), polypropeenaa (PP) ja polyamidia (PA). (Frihart & Hunt, 2010, 10-8.), Koponen, 1990, 74-75.)



KUVA 8. Polyvinyyliaasetatin rakenne
(Sumin & Hyun-Joong, 2005, 457)

3.2 Kertamuoviliimat

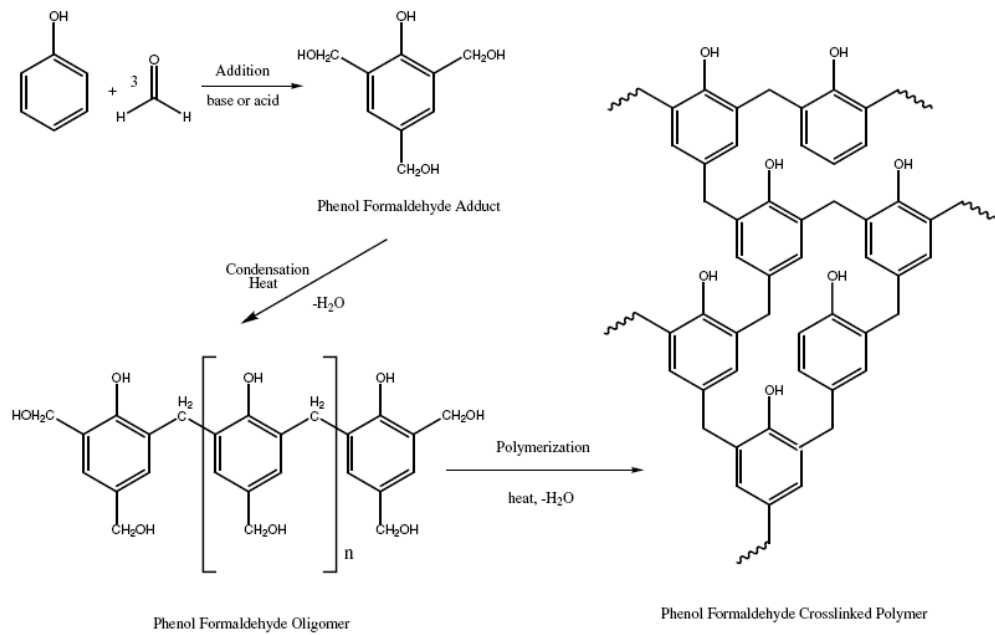
Kertamuoviliimat ovat kemiallisesti kovettuvia liimoja. Ne eivät kovetuttuaan enää sula juokseviksi lämmitettäessä. Ne muodostavat ristiinsilloitettuja polymeeriketjuja, joilla on hyvä koheesio ja adheesio puupinnoille. Useimmat kertamuoviliimat kestävät kosteutta ja kemikaaleja ja sidokset ovat tarpeeksi jäykkiä kestämään pitkäaikaisia staattisia jännityksiä. (Frihart & Hunt, 2010, 10-8.)

Puuliimat ovat yleensä kolloidisia liuoksia, tähän ryhmään kuuluvat tavalliset urea-, fenoli-, ja resorsinoli- ja epoksihartsit. Tiedetyt ureahartsityypit ovat dispersioina. (Koponen, 1990, 41-42.)

Yleisimmät kertamuoviliimat syntyvät formaldehydin reaktiolla liimaraaka-aineen (fenolin, resorsinolin, urean, melamiinin tai näiden yhdistelmien) kanssa. Reaktio on usein kolmevaiheinen. Reaktion ensimmäisessä vaiheessa muodostuu hydroksimetyylijohtannainen. Toisessa vaiheessa hydroksimetyylijohtannaiset kondensoituvat, jolloin muodostuu metyleenisiltoja. Kolmannessa vaiheessa tapahtuu polymeeraatio. (Frihart, 2005, 249.)

3.2.1 FF-hartsit

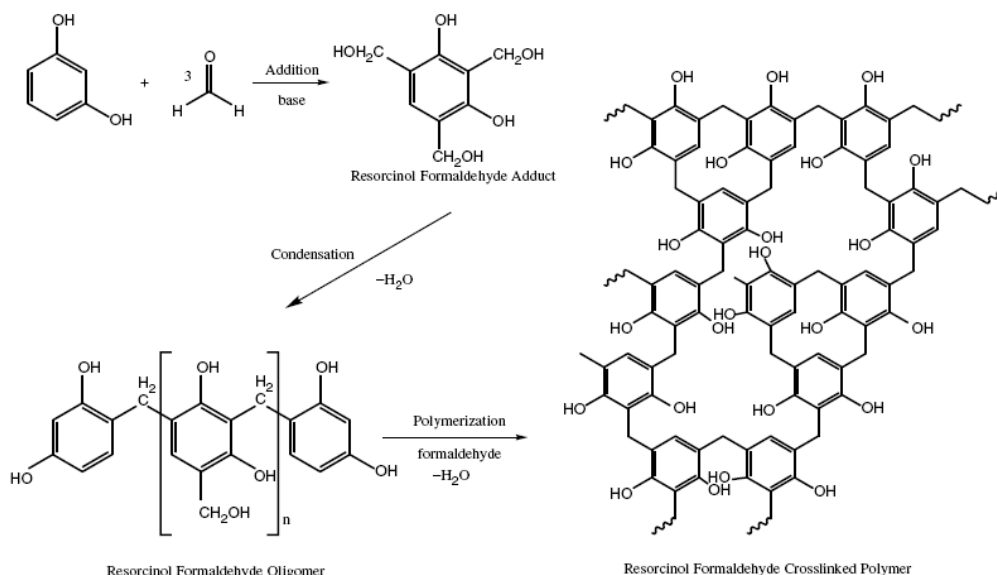
Fenoli-formaldehydi (FF) -hartseja käytetään laajasti puutuoteteollisuudessa. Ne ovat kestäviä, koska ne tarttuvat hyvin puuhun, polymeeri on vahvarakenteinen ja liima on hyvin stabiili. FF-hartsia voidaan valmistaa useilla eri lähtöaineiden (fenoli ja formaldehydi) pitoisuuksilla. Kaikissa tapauksissa fenolin annetaan ensin reagoida formaldehydin kanssa (kuva 9), jolloin saadaan käyttökelpoinen liimahartsit (oligomeeri). Hartsit polymeroituvat lämmitettäessä lopulliseen muotoonsa tuotteen kiinnitysprosessissa. Jos hartsin valmistuksessa käytetään formaldehydiä vähemmän kuin fenolia, kutsutaan hartsia novolaksiksi (novolak). Novolak valmistetaan yleensä happamissa olosuhteissa. Jos formaldehydiä on enemmän kuin fenolia kutsutaan hartsia resoliksi. Resol valmistetaan emäksisissä olosuhteissa. Resolihartsit on käytetympi, koska se kostuttaa puupinnat paremmin ja koska sen lämpökovettuminen voidaan ajallisesti säätää. Novolak-hartseja käytetään vähemmän puutuotteiden liimauksessa, koska ne ovat melko happamia ja liukenevat huonosti veteen. (Frihart, 2005, 250-251.)



KUVA 9. FF-hartsin muodostus. Ensin muodostuu hydroksimetyylifenoli, joka kondensoituu muodostaen valmiin liimahartsin. Lopullinen ristiinsidottu polymeeri-verkko muodostuu puupinnalle lämmitettäessä (Frihart, 2005, 252)

3.2.2 RF- ja FRF-hartsit

Resorsinoli-formaldehydi (RF) -hartseilla on se etu FF-hartseihin nähden, että ne kovettuvat huoneenlämmössä. Resorsinolin ja formaldehydin reaktio on samankaltainen kuin fenolin ja formaldehydin (kuva 10). Resorsinoli on kuitenkin paljon reaktiivisempi kuin fenoli, koska kaksi hydroksyyli ryhmää aktivoivat tehokkaammin bentseenirenkaan nukleofiiliseen formaldehydin additioreaktioon, myös hydroksimetyyliresorsinolin kondensaatiovaihe on nopeampi. On tärkeää, että formaldehydin ja resorsinolin ainemääräsuhde reaktion alkuvaiheessa on pieni, että polymeeri ei ristiinsitoudu liian aikaisin. Hartsiin lisätään pieni määrä formaldehydi kovetetta, juuri ennen liimauksen suoritusta, jolloin tapahtuu lopullinen ristiinsitoutuminen. (Frihart, 2005, 252-253.)



KUVA 10. Resorsinolin ja formaldehydin reaktio on samankaltainen kuin fenolin ja formaldehydin. Resorsinolin aiheuttama reaktionopeuden lisäys aiheuttaa kuitenkin sen, ettei hartsia tarvitse lämmittää (Frihart, 2005, 253)

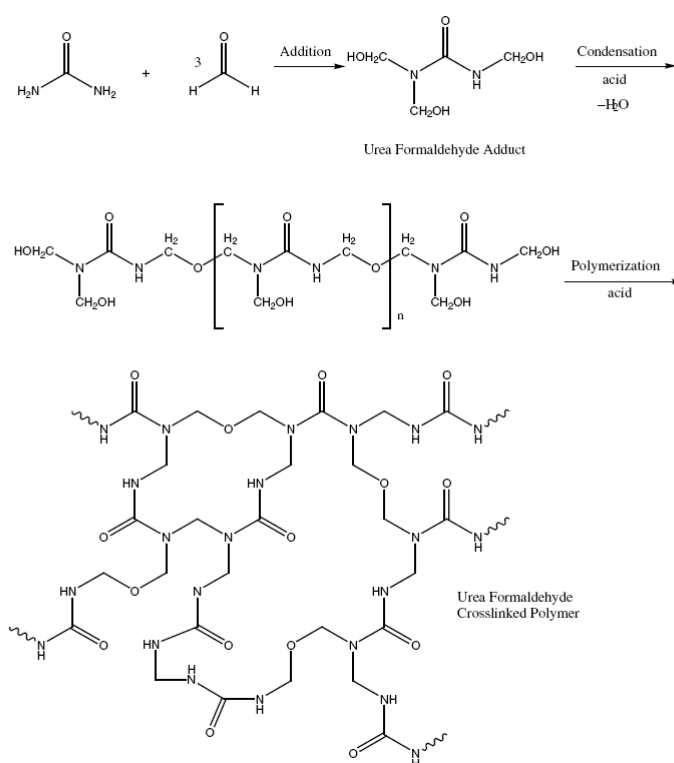
RF-hartsin huonopuoli on se, että resorsinoli on melko kallista. Hartsin hintaa saadaan pudottua korvaamalla osa resorsinolista fenolilla. Tällöin puhutaan fenoli-resorsinoli-formaldehydi (FRF) -hartsista, joka kuitenkin kovettuu huoneenlämmössä. FRF-hartseja käytetään etenkin puun laminoinnissa ja sormijatkoksissa. RF- ja FRF-hartsit muodostavat vahvoja sidoksia puuhun ja ovat pitkäikäisiä. Reagenssit voidaan yhdistää kolmella eri lailla:

1. FF-resolin annetaan ensin reagoida resorsinolin kanssa. Muodostuneeseen hartsiin lisätään formaldehydi kovetetta juuri ennen liimauksen suoritusta.
2. FF-resoli sekoitetaan resorsinolikovettajan kanssa juuri ennen liimauksen suoritusta.
3. FF-resolin annetaan ensin reagoida resorsinolin kanssa. Muodostuneeseen hartsiin lisätään FF-resolia juuri ennen liimauksen suoritusta. (Frihart, 2005, 253-254.)

Kaikilla kolmella menetelmällä saadaan erilainen polymeerirakenne, joita voidaan käyttää käyttötarkoituksen mukaan. On myös menetelmiä, joissa hartsi levitetään toiselle puupinnalle ja kovete/aktivaattori toiselle. Näillä menetelmällä on pyritty lyhentämään puristus-aikaa. (Frihart, 2005, 253-254.)

3.2.3 UF-hartsit

Urea-formaldehydi (UF) -hartsit ovat yleisimpiä sisäkäyttöön tarkoitetuissa vanereissa ja lastulevyissä käytettyjä hartseja. Urea-formaldehydi-hartsin hyviä puolia ovat mm. halpa hinta ja palamattomuus. Se on myös nopeasti kovettuva ja väriltään vaalea. Huonoja puolia ovat mm. että sidokset eivät kestä vettä ja että formaldehydiä haihtuu liimasta. UF-hartsin valmistus muodostuu useasta reaktiovaiheesta (kuva 11). Ensin urea ja formaldehydi reagoivat neutraaleissa tai emäksisissä olosuhteissa, jolloin muodostuu hydroksimetyyliureaa. Hydroksimetyyliurea reagoi lämmitettäessä ja hieman happamissa olosuhteissa keskenään muodostaen oligomeerejä. Lopuksi oligomeerit alkavat liittyä yhteen ja ristiinsitoutua. Kun sopiva molekyylipaino on saavutettu, polymerisaatiota hidastetaan nostamalla pH:ta ja viilentämällä. UF-hartseihin lisätään latenttia happokatalyyttia, esim. ammoniumsulfaattia tai ammoniumkloridia, joka muodostaa sitten ammoniakkia ja rikki- tai suolahappoa vastaavasti, kun hartsia lämmitetään. Lämpö ja hapot kovettavat UF-hartsin nopeasti. UF-hartseille riittää lyhyempi puristus aika kuin muille hartseille. Kiristyneet määräykset koskien haihtuvien formaldehydien määrää on johtanut siihen, että on kehitetty myös vähemmän formaldehydiä sisältäviä UF-hartseja. Näissä hartseissa on kuitenkin jouduttu tinkimään hartsin lujuudesta. (Frihart, 2005, 254-255.)

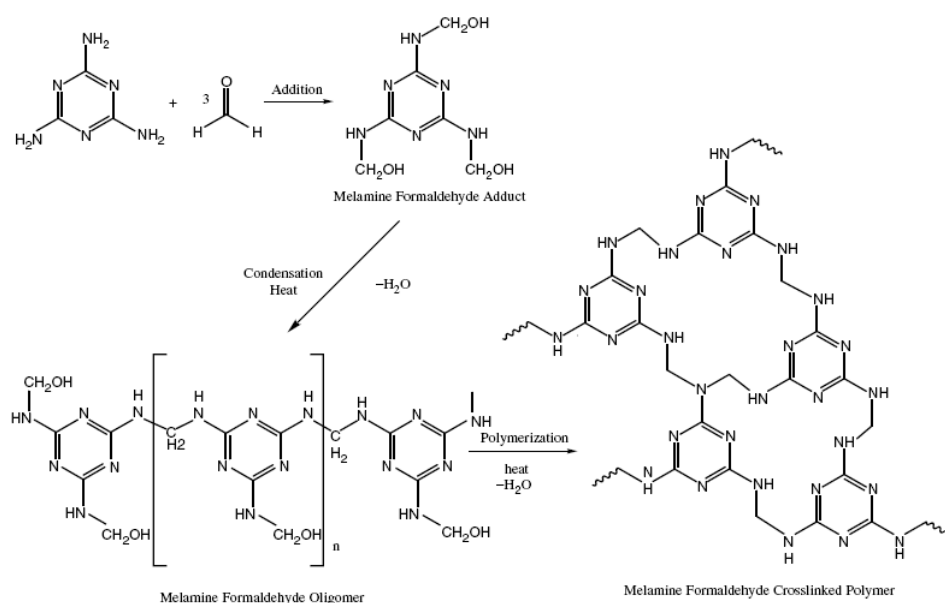


KUVA 11. UF-hartsin muodostus (Frihart, 2005, 254-255.)

3.2.4 MF- ja MUF-hartsit

Melamiiniformaldehydi-hartseja (MF) käytetään paljon ulkokäyttöön tarkoitetuissa vanereissa, lastulevyissä ja sormijatkoksissa, koska sen vedensietokyky on hyvä verrattuna UF-hartseihin. MF-hartsien käyttöä rajoittaa melamiinin kalleus. Sen vuoksi onkin kehitetty melamiini-urea-formaldehydi-hartsit (MUF), joissa kallian melamiinin määrää on pystytty vähentämään korvaamalla se halvalla urealla. MUF-hartsin vedensietokyky on kuitenkin paljon parempi kuin UF-hartsin, mutta kestävyys huonompi kuin MF-hartsilla. (Frihart, 2005, 255-257.)

MF-hartsin muodostuminen on myös kolmevaiheinen reaktio. Ensin tapahtuu formaldehydin additioreaktio melamiinin kanssa. Yksi melamiinimolekyyli pystyy reagoimaan kuuden formaldehydimolekyylin kanssa, jolloin muodostuu kaksi hydroksimetyyliryhmää jokaiseen amiinityyppiin (kuvassa 12 on vain yksi hydroksimetyyliryhmä liittynyt jokaiseen amiinityyppiin). (Frihart, 2005, 255-257.)



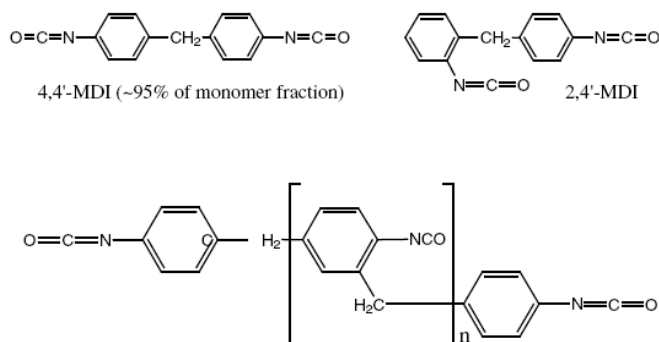
KUVA 12. MF-hartsin muodostus tapahtuu samankaltaisilla vaiheilla kuin UF-hartsin muodostus (Frihart, 2005, 256)

Toisessa vaiheessa hydroksimetyloidut melamiinit kondensoituvat hartsiksi metyleeni- ja bismetyleenisidoksin ja kolmannessa vaiheessa hartsit polymeroituvat muodostaen ristiksidoksia. Kaupallinen MF-hartsit on sekoitus oligomeerejä, jonka koostumusta voidaan muuttaa käyttötarkoituksen mukaan. MF-hartsit täytyy vielä aktivoida, että polymeerireaktio käynnistyy. Aktivointi tehdään yleensä laskemalla

hartsin pH:ta ja nostamalla lämpötilaa. MF-hartseihin lisätään sitten happoa tai hapon esiastetta, joka vapauttaa happoa lämmitettäessä. (Frihart, 2005, 255-257.)

3.2.5 Isosyanaatit

Isosyanaatteja käytetään paljon puun liimauksessa, koska ne reagoivat hyvin mm. amiinien ja alkoholien kanssa huoneenlämmössä. Isosyanaatteja käytetään usein polyuretaanien ja sulateliimojen valmistuksessa. Itsestään kovettuvat isosyanaatit esim. polymeeriset difenyyli metaanidi-isosyanaatit (pMDI) ovat yleisimpiä puun liimauksessa käytettyjä (kuva 13). Ne toimivat liimauksen käynnistäjinä reagoi-
nessaan puussa olevan veden kanssa. Ne ovat difenyyli metaanidi-isosyanaatti monomeerien ja metyleenisillattujen polyaromaattisten polyisosyanaattien sekoituksia. Liimat ovat kalliita, mutta myös nopeita ja tehokkaita ja niillä voidaan liimata vaikeita kohteita. (Frihart, 2005, 257-258.)



KUVA 13. Kuvan yläosassa on kaksi isosyanaattimonomeeria ja alaosassa polymeerinen MDI (Frihart, 2005, 258)

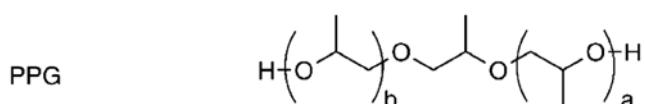
pMDI on vain heikosti polaarinen ja sen viskositeettikin on pieni verrattuna muihin puuliimoihin. pMDI:n etuja muihin liimoihin nähden on sen nopea polymeroituvuus ja sen kyky muodostaa sidoksia myös hyvin kosteaan puuhun. pMDI:llä on liimattu jopa tuoretta ja märkääkin puuta. (Frihart, 2005, 258.)

Emulsiopolymeeri-isosyanaatit (EPI)

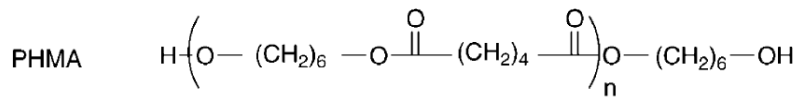
EPI:ja on käytetty mm. paneleiden liimauksissa ja liimattaessa muoveja puupintoihin. Ne koostuvat kahdesta komponentista, veteen emulgoituvasta isosyanaatista ja lateksista, jossa on hydroksyyliiryhmiä. Emulsio mahdollistaa molekyyli­massaltaan suurempien polymeerien käytön viskositeetin suurentumatta. Isosyanaatti disper­soituu nopeasti sekoitettaessa lateksin kanssa ja tulee kontaktiin hydroksyyli­ryhmien kanssa, kun vesi erottuu puuhun. Polyuretaaniryhmät muodostuvat näiden kahden komponentin välille kun liima kovettuu. Hydroksyyli­ryhmien määrällä lateksissa voidaan säädellä ristiinsitoutumista. Kummankin komponentin rakennetta voidaan melko paljon muokata, mikä mahdollistaa liimojen valmistuksen erilaisiin sovelluksiin. EPI liimat voivat muodostaa melko kestäviä ja hyvinkin vettä kestäviä liitoksia, riippuen koostumuksesta. Lähinnä niiden etu muihin liimoihin on, että niiden avulla voidaan liimata muita materiaaleja kuin puuta paremmin kuin muilla puuliimoilla. Huonoja puolia on sen kalleus ja että kaksi komponenttia täytyy sekoittaa ennen käyttöä. (Frihart, 2005, 260.)

3.2.6 Polyuretaanit

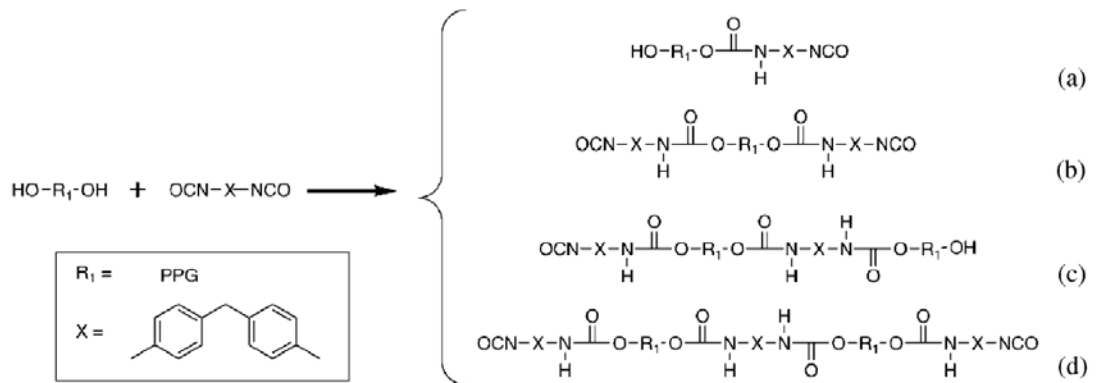
Polyuretaaniliimoja (PUR) käytetään mm. sormijatkosten, liimapuun, puulattioiden ja erilaisten pinnoitteiden liimauksessa. Niitä valmistetaan sekä 1- että 2-komponentti­senä, dispersioina ja liuotinpohjaisena. Myös sulateliimoja niistä tehdään. PUR-­liimoilla saadaan aikaan lujia säänkestäviä liitoksia. Polyuretaaneja voidaan valmistaa monella eri tavalla. Mahdollisten lähtöaineiden määrä ei ole tällä hetkellä kovin suuri, mutta niiden määrasuhteita muuttamalla, saadaan suuri määrä erilaisia vaihtoehtoja liiman valmistamiseksi, joilla on myös erilaiset ominaisuudet. Yksi tärkeimmistä polyuretaanin valmistusreaktioista (kuva 16) on di-isosyanaattien reaktio di- tai polyfunktionaalisen hydroksyyliyhdisteen kanssa esim. hydroksyyli­pääteryhmillä varustetun polyeetterin (PPG, kuva 14) tai -polyesterin (PHMA, kuva 15) kanssa. Viimeisessä vaiheessa prepolymeerit yhdistyvät toisiinsa ja ristiinsitoutuvat. (Duffy ym., 2005, 39-46.)



Kuva 14. Poly(propyleeniglykoli) (Duffy ym., 2005, 39-46)



Kuva 15. Polyheksametyleenidipaatti (Duffy ym., 2005, 39-46)



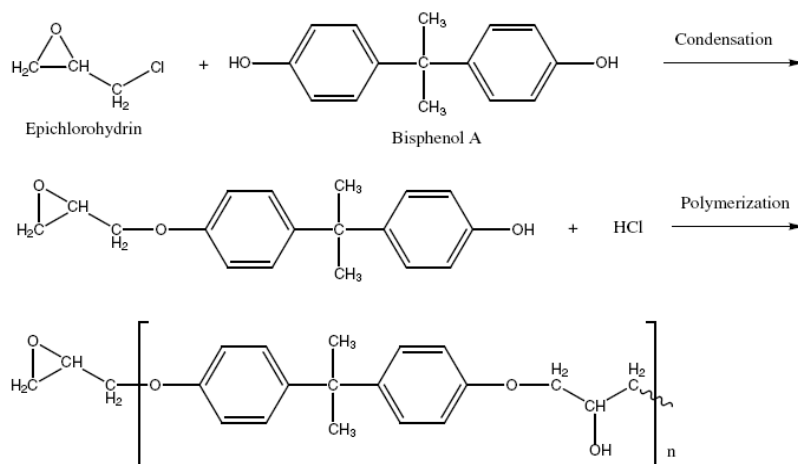
KUVA 16. Polyuretaanin prepolymerin synteesi. Tuotteet: a-dimeeri, b-trimeeri, c-tetrameeri, d-pentameeri, X = 4,4'-MDI (kts. kuva 13) (Duffy ym., 2005, 39-46)

Isosyanaatit voivat olla aromaattisia tai alifaattisia, aromaattiset ovat yleensä reaktiivisempia. Kaupallisia aromaattisia isosyanaatteja ovat mm. tolueenidi-isosyanaatti (TDI) ja 4,4'-difenyylimetaanidi-isosyanaatti (MDI) sekä polymeerinen MDI (kts. kuva 13).

3.2.7 Epoksit

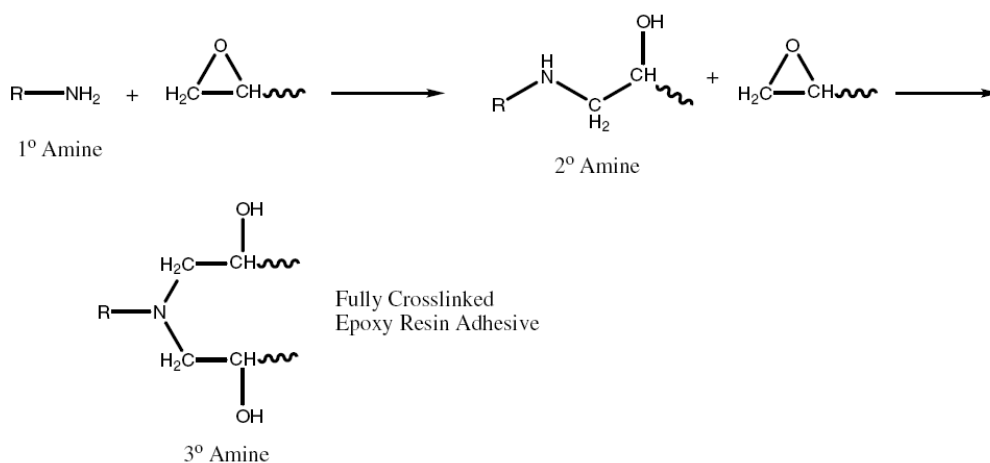
Epoksiliimat ovat vähemmän käytettyjä puuliimoja, koska ne ovat kalliimpia kuin useimmat muut ja koska niiden kestävyys on heikompi joissakin tapauksissa. Ne ovat kuitenkin ns. rakenteellisia liimoja, jotka kovettuvat ympäristön lämpötilassa. Epoksiliimat täyttävät hyvin epätasaisetkin pinnat ja liimaavat hyvin myös muita aineita toisin kuin useimmat muut puuliimat. Epoksiliimat ovat 2-komponenttisia, epoksikomponenttia kutsutaan hartsiksi, joka tarvitsee toiseksi komponentiksi kovetteen. Kovetteeksi käy jokin epoksiryhmien kanssa reagoiva aine esim. amiini, thioali, hydroksidi tai happo. Amiinit ovat kuitenkin yleisimmin käytetyt. (Frihart, 2005, 261.)

Yleisimmin käytetty epoksihartsin valmistetaan bisfenoli A:n ja epikloorihydriinin reagoissa emäksisissä olosuhteissa (kuva 17), jonka jälkeen tuote polymeroituu. Epoksin kovettumisreaktio on esitetty kuvassa 18. Brominoituja epoksideja käytetään liimoissa, joiden tulee kestää tulta (Frihart, 2005, 261). Epokseja on sekä kylmä- että kuumakovettuvia. Epoksin huono puoli on sen kallis hinta. Epoksit tarttuvat paremmin metalleihin kuin puuhun. (Koponen, 1990, 68-69.)



KUVA 17. Epoksihartsin valmistus epikloorihydriinin ja bisfenoli A:n reagoissa keskenään (Frihart, 2005, 262)

Catalyzed Crosslinking of Epoxy Resins



R = Alkyl or Cycloalkyl Aromatic Group

KUVA 18. Epoksihartsin kovettaminen primäärisellä amiinilla (Frihart, 2005, 263)

Epoksit sitoutuvat hyvin puuhun ja liimasaumatesteissä niillä on todettu olevan hyvä leikkauslujuus ja liimalujuustesteissä korkea puusta murtuma kuivissa olosuhteissa. Kuitenkin märissä olosuhteissa olleiden puiden leikkauslujuus putoaa jonkin verran ja puusta murtuma menee usein nollaan. Tämä on rajoittanut huomattavasti epoksi-liimojen käyttöä. (Frihart & Chandler, 2006, 190.)

3.3 Liimojen lisäaineet

Liimat sisältävät paljon muitakin aineita kuin varsinaisia sideaineita, joiden perusteella liimat luokitellaan. Alla olevassa tekstissä on ryhmitelty muita liimaseoksissa olevia aineita.

Liuottimet. Liuottimen tehtävänä on saattaa liimassa käytetyt aineet liukoiseen muotoon tai dispersioon. Liuotin voi myös toimia sideainepolymeerin kantajana, auttaa puun kastumisessa ja kontrolloida liiman virtausta ja tunkeutumista puuhun. Vesi on yleisin puuliimoissa käytetty liuotin lähinnä siksi, että se absorboituu hyvin puuhun, on halpa ja ympäristöystävällinen. Orgaanisia liuottimia käytetään vielä elastomeeri- ja kontaktiliimoissa, mutta niiden käyttö myös näissä liimoissa on vähenemään päin. (Frihart & Hunt, 2010, 10-8–10-9.)

Vahvistavat kuidut. Liimoihin voidaan lisätä kuituja, joiden avulla voidaan vahvistaa liiman mekaanisia ominaisuuksia, jäykkyyttä, iskukestävyyttä ja kutistumista. Vahvistavat kuidut ovat yleensä inerttejä ja orgaanisia. (Frihart & Hunt, 2010, 10-9.)

Täyteaineet. Täyteaineet voivat olla joko orgaanisia tai epäorgaanisia yhdisteitä. Niiden avulla pystytään alentamaan tuotteen hintaa, mutta niillä myös säädetään liimanesteiden virtauksia, etenkin vähennetään liiman leviämistä ja tunkeutumista puuhun. Ne voivat kuitenkin heikentää liimaliitoksen vahvuutta. (Frihart & Hunt, 2010, 10-9.)

Jatkeaineet. Jatkeaineet ovat samantyyllisiä kuin täyteaineet, mutta ne eivät yleensä heikennä liitoksen vahvuutta. (Frihart & Hunt, 2010, 10-9.)

Pehmentimet. Pehmentimiä lisätään pehmentämään sideaine polymeerejä, lisäämään liiman tarttuvuutta ja lämmönkestävyyttä ja pienentämään kustannuksia. Esimerkiksi vinyylisetaatin homopolymeeriä pehmennetään dibutyyliftalaatilla polyvinyylisetaattiliimoissa. (Frihart & Hunt, 2010, 10-9.)

Tartunnan lisääjät. Tartunnan lisääjiä voidaan lisätä suoraan liimaan. Tällöin liimasta tulee spesifimpi tiettyä käyttötarkoitusta varten. Esim. fenolisia polymeerejä käytetään tartunnan lisääjinä neopreeni- ja nitrilikumi kontaktiliimoissa. (Frihart & Hunt, 2010, 10-9.)

Katalysaattorit. Katalysaattorien tarkoitus on lisätä polymeraatioreaktion nopeutta. Katalysaattoreina käytetään mm. happoja, emäksiä, suoloja, peroksiedeja ja rikkiyhdisteitä. UF- ja MF-hartsien kovettajat ovat myös katalysaattoreita, koska ne eivät liity osaksi reaktiotuotetta. (Frihart & Hunt, 2010, 10-9.)

Myös muita aineita kuten säilöntäaineita, vaahtoamista estäviä aineita, väriaineita ja antioksidantteja voidaan tarvittaessa lisätä liimaseoksiin. (Frihart & Hunt, 2010, 10-9.)

3.4 Liiman tarttumiseen vaikuttavat tekijät

Liiman tarttumiseen puupintoihin vaikuttavat tekijät voidaan jakaa mekaanisiin ja kemiallisiin tekijöihin. Mekaanisista tekijöistä on kyse silloin, kun liima tunkeutuu puun sisään ja yhdistää terveen ja vahingoittuneen puun syyt yhteen. Liimaliitoksesta tulee yleensä vahvempi, jos liima pääsee tunkeutumaan syvälle puun solukkoon. Kemiallisista tekijöistä on kyse silloin, kun puhutaan erilaisista vetovoimista ja sidoksista puupintojen molekyylien ja liimassa olevien molekyylien välillä. Näitä vetovoimia ja sidoksia ovat etenkin: vetysidokset, Van der Waals:n voimat, dipoli-dipoli voimat ja kovalenttiset sidokset. Eri sidosten sidosenergioita on esitetty taulukossa 2. (Frihart & Hunt, 2010, 10-1.)

TAULUKKO 2. Atomien ja molekyylien välillä esiintyviä sidostyyppisiä ja voimia sekä niitä vastaavat sidosenergiat. (Brockmann, 2008, 12)

Sidosenergia		
kJ/mol		
Primaarisidokset		
Ionisidos	600-1000	
Kovalenttinen sidos	60-700	
Sekundaariset sidokset		
Vetysidos	< 50	
Van der Waals voimat		
Pysyvä dipoli-dipoli voima	< 20	Keesom voima
Indusoitu dipolivoima	< 2	Debye voima
Dispersiovoima	0,1 - 40	London voima

Vaikka kovalenttiset sidokset ovat mahdollisia puun ja liiman välillä, ei ole kuitenkaan todistettu, että ne vaikuttaisivat liimaliitoksen vahvuuteen. Kuitenkin molekyylien välisiä vetovoimia kuten Van der Waalsin voimia, dipoli-dipoli voimia ja vetysidoksia esiintyy niin usein, että niiden täytyy vaikuttaa hyvin paljon liimaliitoksen vahvuuteen. Vetysidokset ovat myös dipoli-dipoli voimia, ne ilmoitetaan kuitenkin yleisesti omana ryhmänään. (Frihart & Hunt, 2010, 10-1.)

Van der Waalsin voimilla tarkoitetaan molekyylien välisiä heikkoja voimia, jotka aiheutuvat elektronitiheyksien vaihteluista molekyylien sisällä. Molekyyliin indusoituu tällöin hetkellisiä dipolimomenteja, jotka puolestaan indusoivat vastakkaismerkkisiä dipolimomenteja viereisiin molekyyliin. Toisin sanoen molekyylit polarisoituvat ja erimerkkiset molekyylit vetävät toisiaan puoleensa. Dipoli-dipoli voimia syntyy molekyylien välille, joilla on pysyviä dipoleja. (Custódio ym., 2009, 174.)

Vetysidos on fluori-, happi- tai typpi-atomiin liittyneen vetyatomin ja toisen fluori-, happi- tai typpi-atomin välinen vetovoima. Puun pintamolekyyliissä ja lähes kaikissa liimoissa on hydroksyyli (-OH) -ryhmiä, joten vetysidosten todennäköisyys on suuri. Myös molekyylin sisäisiä vetysidoksia voi syntyä. Liimat voivat joskus muodostaa puun kanssa myös kovalenttisiä sidoksia, tosin niiden todentaminen on vaikeaa. Tällaisia liimoja ovat mm. PU, EP ja isosyanaatit. Kovalenttisessa sidoksessa sidoselektronit jakautuvat tasaisesti kummankin atomin kesken. (Custódio ym., 2009, 174.)

Nestemäisen liiman täytyy kastella puun pinta hyvin ja tunkeutua puun huokosiin, että tuloksena olisi paras mahdollinen liimaliitos. Puun pinta on aina epätasainen, vaikka se tuntuisikin sileältä, lisäksi siinä on työstössä syntyneitä puupartikkeleita. Tällöin puuhun jää ilmataskuja ja tukkeumia, jotka vähentävät pinnan kastumista ja aiheuttavat rasituksen keskittymistä liiman kuivuttua. Paineen avulla liima saadaan pakotettua ilmataskuihin ja terveeseen puuhun ja näin kastumista voidaan lisätä. (Frihart & Hunt, 2010, 10-2.)

Liimasidos muodostuu kun liima kiinteytyy, mutta täysi kovettuminen voi kestää tunneista päiviin, riippuen käytetystä liimasta. Liima kovettuu yhdellä tai useammalla seuraavista kolmesta mekanismista:

1. liuotin haihtuu tai diffundoituu puuhun
2. sula liima jäähtyy
3. kemiallisella polymeeraatiolla

Koska vesi on yleinen liuotin puuliimoissa tapahtuu veden haihtuminen ja kemiallinen polymeeraatio usein samaan aikaan. (Frihart & Hunt, 2010, 10-2.)

4 VAIKEASTI LIIMATTAVAT PUUT JA NIIDEN LIIMAUS ILMAN PRIMERIÄ

Tietyt puulajit, johtuen niiden rakenteellisista ja/tai kemiallisista ominaisuuksista, ovat vaikeita liimata. Myös tietyillä erikoiskäsittelyillä käsitellyt puut tuottavat usein ongelmia liimauksen lujuudessa ja kestävyudessa. Seuraavassa luettelossa on selitetty eräitä ongelmatapauksia ja mahdollisia ratkaisuja ongelmiin.

1. **Pihkainen puu ja puu, joka sisältää rasvaisia aineita.** Tähän ryhmään kuuluvat mm. teak ja käärmepuu (snake wood, Piratinera guianensis ja *Brosimum guianensis*). Nämä puut pitäisi ennen liimausta kuivata +70 asteen lämpötilassa, että pihka ja rasvaiset aineet erittyisivät pois puusta. Puun pinta tulisi sitten puhdistaa liuottimella pintaa hangaten. Liimaus tulisi suorittaa välittömästi näiden käsittelyjen jälkeen paineistetussa tilassa, että pihka ja rasva ei ehtisi erittyä uudelleen puun pintaan. Fenolipohjaiset liimat soveltuvat parhaiten näihin tapauksiin. (Cognard, 2004, 4.)

Seuraavien puulajien liimauksessa saattaa olla vaikeuksia, lähinnä puun tiheyden ja puissa olevien uuteaineiden vuoksi: Osage-Orange, Persimmon, Balata, Balau, Greenheart, Kaneelhart, Kapur, Keruing, Lapacho, Lignum-vitae, Rosewood ja Teak. Myös Determa on vaikea liimata joillakin FF-liimoilla. (Frihart & Hunt, 2010, 10-7.)

2. **Huokoinen, päästä poikkileikattu puu.** Tähän ryhmään kuuluvat mm. pyökki, poppeli ja mänty, jotka on poikkileikattu päästä. Ongelmana tässä tapauksessa on se, että liima voi absorboitua täysin puun solukkaan, joten liitokseen ei jää enää riittävästi liimaa ja näin sidoksesta tulee heikko. Ratkaisuna tähän ongelmaan on
 1. lisätä liiman viskositeettiä ja kuiva-aineiden määrää liimassa.
 2. käyttää kahta liimakerrosta yhdellä pinnalla tai yhtä liimakerrosta molemmissa pinnoissa ja/tai paksumpia liimakerroksia
 3. käyttää kohtuullista painetta puristettaessa pintoja yhteen, ettei liimaa puristu liikaa pois liitoksesta (Cognard, 2004, 4.)

3. **Tiheä puu.** Tähän ryhmään kuuluvat esim. iroko, doussie, ebony, rosewood, wenge, azobe jne. Lisää tiheitä puulajeja on lueteltu edellä kohdassa 1. Liiman vesi ei absorboitunut puuhun, joten liima kuivuu hitaasti ja liitoksesta tulee heikko. Hio ja puhdistaa molemmat pinnat ennen liimausta, levitä sitten

liimaa molemmille pinnoille, että liima pääsisi paremmin tunkeutumaan puun solukkoon. Liiman levityksen jälkeen odota jonkin aikaa, että liima ehtii tunkeutumaan solukkoon ja laita vasta sitten puristukseen. Joissakin tapauksissa on välttämätöntä käyttää PU-liimaa, koska niiden tarttuminen ei perustu liiman tunkeutumiseen puun solukkoon vaan kemialliseen adheesioon. (Cognard, 2004, 4.) Tiheä puu on myös painavaa, jolloin liimasaumaan kohdistuu usein suuri rasitus.

4. **Hapan puu.** Tähän ryhmään kuuluvat esim. tammi (pH 3,5) ja setri (western red cedar, pH 3-4). Korkea happamuus hidastaa joidenkin liimojen, kuten RF-hartsin, tarttumista ja toisaalta lisää UF-hartsien jähmettymisaikaa (setting speed). Sen vuoksi RF-hartseja tulisi käyttää kuumana (60 °C) ja UF-hartseja tulisi käyttää hitaamman kovettajan kanssa. (Cognard, 2004, 4.)
5. **Palanut puu.** Jotkut herkäät puulajit saattavat palaa puun eri käsittelyvaiheissa, kuten höyläyksessä. Tällöin puun pinnasta tulee kovempi ja liiman on vaikeampi sitä kastella. Suositeltavaa on tällöin hioa ja puhdistaa liimattavat pinnat ja lisätä puristuspainetta liimauksessa. (Cognard, 2004, 4.)
6. **Hyönteismyrkkyllä käsitelty puu.** Monet puun suojauksessa käytetyt hyönteismyrkyt vaikeuttavat puun liimausta. Esimerkiksi boorihapolla käsiteltyä puuta ei voi liimata UF-hartsilla. CCA-yhdisteet heikentävät puun kastumista liimauksen yhteydessä ja näin liiman tarttumista. CCA-käsittelyn jälkeen täytyy odottaa useita päiviä, ennen kuin puuta kannattaa ruveta liimaamaan, tällöin täytyy puupinnat vielä hioa hiekkapaperilla juuri ennen liimausta. Liimaa tulisi käyttää enemmän, noin 500 g/m², myös puristusaikaa ja -painetta tulisi lisätä verrattuna käsittelemättömän puun liimaukseen. Hyönteismyrkkykäsittely voidaan tässä tapauksessa tehdä myös liimauksen jälkeen, eikä se tällöin vaikuta liimauksen onnistumiseen. Arseenipitoisia puunsuoja-aineita kuten CCA:ta käytettiin aikaisemmin yleisesti Suomessa, kunnes niiden käyttö tuli kielletyksi vuonna 2007. CCA-kyllästettyä puutavaraa saa kuitenkin erityistapauksissa myydä ammattimaiseen tai teolliseen käyttöön. Uuden puutavaran kyllästämiseen sitä ei saa enää käyttää. (Cognard, 2004, 4.); (OVA-ohje, 2011, 5.)
7. **Palonsuoja-aineilla käsitelty puu.** Yleisimmät puun palonsuoja-aineet ovat fosforia, typpeä tai booria sisältäviä epäorgaanisia suoloja. Nämä happamat suolat vapauttavat happoa korkeissa lämpötiloissa tarkoituksena vähentää

helposti syttyvien haihtuvien aineiden määrää ja lisätä puun hiiltymistä ja siten heikentää tulen leviämistä. Korotettu lämpötila ja kosteusolosuhteet voivat tehdä sen, että kuumapuristuksessa happoa vapautuu ja tällöin liimaus emäksisellä hartsilla esim. fenolihartsilla epäonnistuu. Emäksisillä hartseilla voidaan saada aikaan kestäviä sidoksia, jos puu esikäsitellään tietyllä emäksisellä vesiliuoksella tai valitsemalla hartsiin sopivan molekyylijakauman sisältämä koostumus. (Frihart & Hunt, 2010, 10-4.)

8. Lahonestoaineilla tai muilla pilaantumista estävillä aineilla käsitelty puu.

Pilaantumisen estämiseksi puuta voidaan käsitellä useilla eri yhdisteillä. Nämä käsittelyt yleisesti heikentävät puun kastumistaipumusta. CCA-kylästeillä käsiteltyjen puiden liimausta on käsitelty edellä kohdassa 6.

9. Lämpökäsitelty puu. Puun lämpökäsittely tapahtuu 185–215 °C lämpötilassa. Prosessi on kolmevaiheinen ja siinä käytetään vesihöyryä. Lämpökäsittely sulkee puun solukkoa, joten dispersioliimojen kuten PVAc, absorptio heikkenee ja hidastuu. Jos lämpökäsiteltyä puuta liimataan PVAc-liimoilla, suositellaan pitempien puristus- kovettumisaikojen käyttöä kuin käsittelemättä puuta liimattaessa. PUR-liimat toimivat myös hyvin, mutta ne tarvitsevat hieman vettä kovettuakseen. Kemiallisesti kovettuvat hartsit kuten MUF ja RF toimivat lämpökäsittelyn puun kanssa normaalisti. (ThermoWood Handbook, 2003, 2-6–3-6.)

5 PUUN ESIKÄSITTELY JA PRIMEROINTI

5.1 Puun esikäsittely

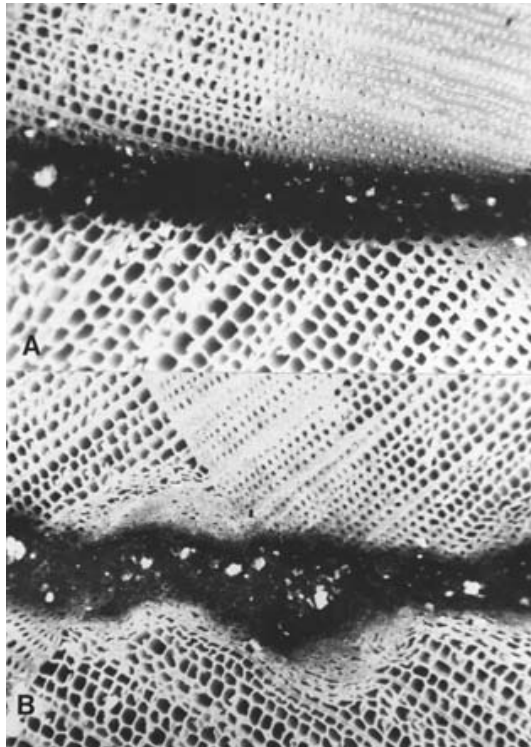
Koska liimat sitoutuvat puun pintaan on pinnan fyysinen ja kemiallinen kunto erittäin tärkeä hyvän sidoksen aikaansaamiseksi. Puupinnan tulisi olla sileä ja tasainen, mutta ei kuitenkaan kiillotettu. Lisäksi pinnan tulisi olla vapaa puun eritteistä ja työstössä syntyneistä puupartikkeleista. (Frihart & Hunt, 2010, 10-2–10-3.)

Hyvä puupinta liimausta ajatellen saadaan, kun puu höylätään terävällä terällä juuri ennen liimausta. Tylsällä terällä höylättyjen puiden pintasolukko murskaantuu ja pinta kiillottuu. Tällöin pintasolukosta tulee heikompi, eikä liima myöskään kastele eikä tunkeudu puun pintaan niin hyvin. Juuri höylättyyn puupintaan eivät myöskään puun uuteaineet, eivätkä muut esim. ilmassa olevat epäpuhtaudet, ole vielä ehtineet tunkeutua. (Frihart & Hunt, 2010, 10-2.)

Puun hionta paperin karkeuksilla 30–60 (ISO/FEPA) aiheuttaa pinnan solujen murskautumisen. Hiomateollisuus suosittelee tyypillisesti karkeuksia 60–100 liimattaville puupinnoille. Yleensä karkeuksia yli 200 ei suositella liimattaville puupinnoille, koska tällöin pinta kiillottuu. (Frihart & Hunt, 2010, 10-3.)

Kuvassa 19 on kaksi liimattua Douglas-kuusi puukappaletta A ja B. A esittää höylättyä ja vahingoittumatonta ja B hiottua ja vahingoitettua. Tällainen vahingoitettu pinta on sisäisesti heikko ja sen sidosvoima on heikentynyt. Jos hionta tehdään ennen liimausta, tulee hiomakankaiden olla puhtaita ja hioma-aineiden teräviä, lisäksi hiontapöly tulee poistaa puukappaleista ennen liimausta. Hiontaa ei kuitenkaan suositella tehtäväksi rakenteellisiin liitoksiin, jotka ovat alttiina turpoamisen ja kutistumisen aiheuttamalle rasitukselle. (Frihart & Hunt, 2010, 10-3.)

KUVA 19. Poikkileikkaukset liimatuista Douglas kuusi liitoksista. Tumma alue on liimaa. A osassa on kaksi vahingoittumatonta höylättyä (120x) pintaa, jossa näkyy avoimet puusolut. Osa B esittää kahta vahingoittunutta pintaa, jotka on hiottu hiekkapaperilla karkeudella 36 ja jossa näkyy murskautuneet solut (Frihart & Hunt, 2010, 10-3.)



Öljyiset puupinnat voidaan pyyhkiä jollain orgaanisella liuottimella esimerkiksi asetonilla ennen primerointia. Liuottimen tulee kuitenkin antaa haihtua pois pinnalta ennen primerointia. Jos puu on pihkainen, voidaan pihkaa poistaa 10 %:lla NaOH-liuoksella. Tämän jälkeen pintaa huuhdellaan vielä puhtaalla vedellä. Veden haihduttua pinta on valmis käsiteltäväksi. Pinnan huuhtelu vedellä tai muulla liuottimella poistaa myös mm. sahauspölyt yms.

5.2 Puun primerointi

Primerillä tarkoitetaan pinnoitetta, joka yleensä levitetään tai ruiskutetaan puun pintaan ennen liimaa, tarkoituksena parantaa liiman tarttumista ja/tai suojata puun pintaa ympäristötekijöiden vaikutuksilta. Yleensä primerit ovat laimeita polymeeriliuoksia, jotka kastelevat pinnat hyvin ja saattavat myös poistaa epäpuhtauksia. Primerien käytöllä voi olla myös taloudellista merkitystä siinä tapauksessa, että primeroinnin jälkeen voidaan käyttää liimaukseen halvempaa liimaa. (Brockmann, 2008, 37-38.)

Primereillä on yleensä kaksi funktionaalista ominaisuutta. Ne lisäävät pinnan kastumista ja/tai kiinnittävät siihen molekyylejä, jotka sitoutuvat liimaan ja puuhun molekyylin välisillä sekundäärisillä sidoksilla. Primeriä, joka lisää liiman tarttuvuutta, voidaan lisätä myös liiman sekaan, tällöin sitä kutsutaan tartunnan lisääjäksi. Molemmilla menetelmillä, primerointi puun pintaan ja lisääminen liimaan, on sekä hyvät että huonot puolet. Puun pinnan primeroinnin hyvä puoli on, että primerin koostumusta voidaan aina vaihdella käyttötarkoituksen/tilanteen mukaan, jolloin saadaan paras adheesio. Huono puoli on se, että aine vaatii yhden työvaiheen lisää, joka täytyy sovittaa koko liimausprosessiin. Liimaan sekoitetun tartunnan lisääjän

hyvä puoli on, ettei sitä tarvitse pinnalle erikseen levittää ja huono puoli, ettei sen koostumusta voida tilanteen mukaan muuttaa ja se voi olla myös tehottomampi kuin erillinen primerointi. (Custódio, 2009, 513-514.)

Primerit voivat myös suojata puupintoja, tällöin primerikerros levitetään heti höyläyksen jälkeen ja puut voidaan viedä välillä varastoon odottamaan liimauksen suoritusta. (Vick, 1996, 1-17.)

5.2.1 HMR-primeri

Luvussa 4 kerrottiin tilanteista, joissa kestävien liimasidosten tekeminen on vaikeaa tai mahdotonta ilman aikaa vievää esikäsitelyä, ilman liiman koostumuksen tai liimausmenetelmän muutosta, ilman pidemmän puristus ja/tai kovetusajan käyttöä tai ilman puun lämmitystä. Jos liimaus ei näilläkään keinoilla onnistu tai jos muuten halutaan yksinkertaistaa liimauksen suoritusta, voidaan kokeilla primereiden käyttöä. Primereiden avulla voidaan joissakin tapauksissa välttää kokonaan edellä mainittujen esikäsitelyjen suoritus ja/tai liimausmenetelmien muutokset. Hydrosimetyloitujen resorsinolien (HMR) käyttö primereinä keksittiin 1994, kun Vick ym. etsivät keinoa kuinka CCA-kyllästettyä puuta voitaisiin liimata kestävästi. Sillä hetkellä markkinoilla olevat liimat eivät kyenneet muodostamaan CCA-kyllästettyyn puuhun riittävän vahvoja sidoksia, jotka olisivat läpäisseet delaminointitestit. HMR-primeripatentissaan he liimasivat Sitkakuusilamelleja Bisfenoli-A-epoksilla liuottimena bentsyylialkoholi ja kovettimena trietyleenitetramiini. HMR-primeriliuoksen aineosat on esitetty taulukossa 3. Lamellien koko oli 19 mm x 76 mm x 305 mm: paksuus x leveys x pituus. Lamellit oli höylätty ja primerointi tehtiin 24 tunnin kuluessa höyläyksestä, jonka jälkeen lamellit tasapainoitettiin 12 %:n kosteuteen. Lamelleja ei CCA-käsitelty tässä tapauksessa, vaan vertailtiin HMR-primeroinnin vaikutusta liimauksen lujuuteen. (Vick, 1996, 1-17.)

HMR-primeri valmistettiin yhdistämällä taulukossa 3 esitetyt aineosat. Valmis primeriliuos on miedosti emäksinen ja sitä käytetään 5 % vesiliuksena. Aineiden annettiin reagoida 4-6 tuntia 65-85 °C:een lämpötilassa, ennen levitystä puupinnoille. Primeriliuos pääsee tunkeutumaan syvälle puuhun, koska liuos on laimea ja vahvasti polaarisen yhdisteen molekyylipaino on pieni. Vesi täytyy kuitenkin haihduttaa pois primeristä, ennen liimausta epoksidoilla. Ennen primerin levittämistä, siihen lisättiin 0,5 p-% dodekyylisulfaatin natriumsuolaa auttamaan pihkaisten puupintojen kastumista. Primeri levitettiin siveltimellä molempiin liimattaviin pintoihin ja annettiin kuivua, jonka jälkeen liima levitettiin telalla. Liimauksessa avoin aika oli enintään 2

min ja suljettu aika 60-70 min ja puristusaine 138 kPa. Lamelleja pidettiin puristuksessa 15 h huoneenlämmössä, jonka jälkeen liimasaumat kovetettiin uunissa 5 h (65 °C, 12 % tasapainokosteus). Delaminointitestissä HMR-primerillä käsitellyt lamellit alittivat standardin ASTM D 2559 mukaisen havupuulle määritellyn 5 %:n delaminointirajan (laminoituivat 4,5 %), mutta käsittelemättömät lamellit eivät (laminoituivat 55 %). Delaminointitestin jälkeen tehdyissä leikkauslujuustesteissä primeroiduille lamelleille saatiin lujuus 992 N/cm ja puusta murtuma 90 %, kun primeroimattomat lamellien lujuus oli 863 N/cm ja puusta murtuma 67 %. (Vick, 1996, 1-17.)

TAULUKKO 3. HMR-primeriliuoksen aineosat (Vick ym. 1996, 1-17)

Aineosat	m%
Vesi, deionisoitu	90,43
Resorsinoli, kiteinen	3,34
Formaldehydi, 37% formaliini	3,79
NaOH, 3M	2,44
Natriumdodekyylisulfaatti	0,50

Samassa tutkimuksessa he liimasivat myös Yhdysvaltojen etäläisistä mäntylajikkeista tehtyjä höylättyjä lamelleja EPI-liimalla. HMR-primeristä valmistettiin 5 %:nen vesiliuos, jonka annettiin reagoida 4 h ennen levitystä puupintojen molemmille puolille. Tämän jälkeen pintojen annettiin kuivua 24 h (27 °C, 50 % RH). Liima levitettiin molemmille puolille lamelleja ja lamellit puristettiin yhteen puolen tunnin ajaksi (paine noin 69 N/cm²). Osa lamelleista oli käsitelty CCA-kyllästeellä ja osa oli primeroitu HMR-primerillä ennen liimausta. HMR-primeroiduista CCA:lla käsitellyistä lamelleista delaminoitui vain 0,72 % ja CCA:lla käsittelemättömistä HMR primeroiduista 0,8 %. Primeroimattomissa lamelleissa delaminointi oli paljon suurempaa. CCA-käsitellyistä delaminoitui 27,6 % ja CCA-käsittelemättömistä 27,5 %. (Vick ym. 1996, 1-17.)

Vick testasi myös FRF-liimalla liimattuja Yhdysvaltojen eteläisistä mäntylajikkeista tehtyjä lamelleja. Osa lamelleista oli käsitelty CCA:lla ja osa HMR-primerillä ja osa molemmilla. HMR-primeri liuoksen annettiin reagoida 4 h 21 °C:ssa ennen levitystä puupinnoille. Laminaatteja kuivattiin 1-24 h ennen liiman levitystä. Liimauksessa suljettu aika oli noin 40 min ja puristusaine noin 690 kPa. Laminaatteja pidettiin puristuksessa 15 h 21 °C:ssa. Kaikkia liimasaumoja kovetettiin vielä 7 päivää (27 °C, 50 % RH). CCA:lla käsitellyt primeroidut lamellit läpäisivät delaminointitestin ASTM D 2559-84, mutta primeroimattomat eivät. Ilman CCA käsittelyä olleet primeroidut ja primeroimattomat läpäisivät testin myös. Ei ollut merkitystä oliko laminaatteja kuivattu 1 vai 24 h ennen liiman levitystä. (Vick, 1995, 78-84.)

Vick & Okkonen ovat tutkineet myös Douglaskuusen, Sitkakuusen, keltapoppelin ja keltakoivun liimaamista käyttäen HMR-primeriä. Liimana käytettiin mm. epoksiliimaa FPL 1A, joka on tiksotrooppinen ja viskoosi liima. Delaminointi- ja leikkauslujuustestit tehtiin hyvin samanlaisilla menetelmillä kuin mitä edellä on kuvattu (Vick, 1996). Puun primerointi HMR-primerillä oli hyvin tärkeä tekijä vähentämään delaminointia kaikilla puulajeilla. Primeroiduista puista kaikki läpäisivät delaminointitestin, primeroitamattomista ei läpäissyt yksikään. Lehtipuilla delaminointi-%, joka pitää alittaa on 8 %, testin läpäisemiseksi. Sitkakuusi ja keltapoppeli läpäisivät kuivan puun leikkauslujuustestit ja puusta murtumisen ilman primerointia. Keltakoivu läpäisi testit primeroituna. Primeroidun Douglaskuusen leikkauslujuus alittui, mutta puusta murtuminen oli 97 %, mikä kertoo että itse puu ei läpäissyt testiä. (Vick & Okkonen, 1997, 71-77.)

Koska sekä puun selluloosa ja ligniini, että HMR-primeri sisältävät runsaasti hydroksyyliiryhmiä on vetysidosten syntyminen todennäköistä näiden molekyylien välille primerin tunkeutuessa puun huokosiin. Lisäksi kovalenttisiakin sidoksia uskotaan syntyvän. HMR-primeri pystyy sitoutumaan kovalenttisesti bisfenoli-A/epikloorihydriini-hartsin ja alifaattisen amiinikovettajan kuten trietyleenitetramiinin kanssa. Epoksin hydroksyyliiryhmät pystyvät muodostamaan eetterisidoksia HMR:n hydroksimetyyliiryhmien kanssa. Toiset HMR:n hydroksimetyyliiryhmät pystyvät puolestaan muodostamaan sidoksia selluloosan primaaristen hydroksyyliiryhmien kanssa. (Vick, 1996, 1-17.)

Mekanismi, jolla HMR primeri sitoutuu.

HMR-primerin on oletettu muodostavan kovalenttisia sidoksia liiman kanssa ja mahdollisesti myös puun kanssa. Christiansen on testannut tätä olettamusta kahdella tavalla liimatessaan puulamelleja epoksilla. Ensimmäisessä testissä osa resorsinolista korvattiin 2-metyyliresorsinolilla, jolloin seurauksena oli heikentynyt liimasauman kestävyys. Liimasauman kestävyden heikentyminen johtui Christiansenin mukaan vähentyneestä primerin ristiinsitoutumista, ei siis vähentyneestä kovalenttisten sidosten määrästä. Toisessa testissä primeroituja lamelleja pidettiin korkeassa lämpötilassa sekä pitkän ajan huoneenlämmössä olosuhteissa, joissa kaikkien primerissa olevien reaktiivisten ryhmien pitäisi reagoineen. Testillä ei ollut kuitenkaan vaikutusta primerin lujuusominaisuuksiin. Täten primerin kovalenttinen sitoutuminen liimaan ei näytä olevan merkitsevä tekijä sidoksen lujuudelle. Nämä kaksi testiä osoittavat, että mahdollinen mekanismi HMR primerin aikaansaamalle sidoslujouden kasvulle on puupinnan dimensionaalinen stabilisaatio. HMR primerillä

käsitelty puupinta ei turpoa ja kutistu niin paljon kuin käsittelemätön puupinta, jolloin mekaaninen rasitus liimasaumassa pienenee, joka johtaa parempaan lujuuteen ja pienempään delaminointiin testeissä. (Christiansen, 2005, 77.) Myös Gardner ym. on tutkimuksessaan päätenyt samanlaiseen tulokseen (Gardner, 2005, 93-97).

5.2.2 Novolak-HMR-primeri (n-HMR)

HMR-primerillä on kuitenkin myös huonot puolensa. Teollisuuden prosesseihin siitä ei ole koska,

1. HMR-primeriä ei pysty varastoimaan, joten kaikki kemikaalit pitää huolellisesti punnita ennen käyttöä, mikä on aikaa vievää.
2. HMR-primeriä voi käyttää vasta neljän tunnin kuluttua aineiden sekoittamisesta.
3. Valmis HMR-primeri on käyttökelpoinen vain 4 h. Primeroituja puukappaleita täytyy kuivata noin 24 h ennen liiman levitystä, jos liimataan epoksilla (Christiansen ym. 2003, 32-38.)

Näiden syiden vuoksi Christensen ym. lähti kehittämään parannettua versiota HMR-primeristä. He kokeilivat samanlaista novolak muotoista sovellusta kuin FF-hartsin yhteydessä kerrottiin kappaleessa 3.2.1, vain että fenolin tilalla on resorsinoli. Idea on siinä, että formaldehydiä lisätään resorsinoliin aluksi vain sen verran, että resorsinolimolekyylien välille syntyy metyleenisiltoja, mutta reaktiot eivät etene pidemmälle. Tämä tuote on varastointikelpoinen, ennen liimausta siihen lisätään loppu formaldehydi, jolloin muodostuu ristiinsidottu polymeeri. He käyttivät liimaustesteissään Douglaskuusilamelleja ja liimana FPL 1A epoksia, jonka koostumus selviää taulukosta 4. (Christiansen ym. 2003, 32-38.)

TAULUKKO 4. FPL 1A epoksin aineosat (Christiansen ym. 2003, 32-38)

Aineosat	Paino-osa
Bisfenoli A:n diglycidyleetteri; epoksiharts	100
Bentsyylialkoholi	12,5
Hydrofobinen höyrystetty SiO ₂	2,5
Trietyleenitetramiini kovete	11,1

He tekivät reaktioita erilaisilla n-HMR:n formaldehydi/resorsinoli (F/R) moolisuhteilla. Parhaimmat tulokset he saivat F/R suhteella 0,39 ja aineosien paras reagointiaika oli noin 1 h. Ennen HMR-primerin levittämistä, siihen lisättiin 0,5 p-% dodekyylisulfaatin natriumsuolaa, joka auttaa pihkaisten puupintojen kastumista. Vesi täytyy haihduttaa pois puupinnoille levitetystä primeristä ennen epoksiliiman levitystä. Veden haih-

tuminen tulisi tehdä kuitenkin huoneenlämmössä, koska puun lämmittäminen saa primerin reagoimaan. Christensen ym. kuivasivat lamelleja yön yli kontrolloiduissa olosuhteissa (23 °C, 50 % RH). Sitten epoksi (340 g/m²) levitettiin telalla puupinnoille. Lamellit painettiin nopeasti yhteen ja pidettiin puristuksessa 50-60 min. Puristusta lisättiin, kunnes hieman liimaa pursusi saumasta, paine oli 69 kPa. Lamellit pidettiin puristuksessa yön yli. Sitten lamelleja lämmitettiin vielä 5 h 71 °C:ssa, jolla pyrittiin varmistamaan, että kaikki liimaliitokset olivat kovettuneet samaan kovuuteen. Kontrollinäytteet, joita ei oltu primeroitu delaminoituivat huomattavasti enemmän (49,5 %) eivätkä läpäisseet delaminointitestiä. Primeroidut laminaatit, joissa primerin aineosien reagointiaika oli 0-3 h ja F/R-suhde 0,39 alittivat 5 %:n testin hyvin, mikä tarkoittaa sitä, että primeriä voidaan käyttää heti aineosien sekoituksen jälkeen. (Christiansen ym. 2003, 32-38.)

TAULUKKO 5. n-HMR primerin aineosien m-% osuudet, kun F/R moolisuhde oli 0,39
(Christiansen ym. 2003, 32-38)

Aineosat	m-%
Resorsinoli, kiinteä	3,34
H ₂ O, deionisoitu	90,43
NaOH, 3M	2,44
Formaliini, 37 % liuos	
primeriliuokseen	0,95
loppureaktioon	2,84
Natriumdodekyylisulfaatti	0,50

Testien mukaan n-HMR on yhtä tehokas kuin alkuperäinen HMR, mutta huomattavasti kätevämpi käyttää koska,

1. Sitä voidaan varastoida
2. Se on heti käyttökelpoinen, kun viimeinen erä formaldehydiä lisätään
3. Viimeisen formaldehydierän lisäyksen jälkeen, primeri on käyttökelpoinen vähintään 7 h. (Christiansen ym. 2003, 32-38.)

Kuitenkin n-HMR:kin täytyy kuivattaa noin 24 h primeroinnin jälkeen ennen liimausta epoksilla. Eisenheld & Gardner halusivat lyhentää kuivausaikaa ja he tutkivat infrapunasäteilyn (IR) käyttöä kuivauksessa. He käyttivät kovaa vaahteraa (*Acer saccharum*) liimauskokeiluissaan. Primeroinnin jälkeen lamelleja kuivattiin IR-lamppujen (4 x 250 W) alla 5-25 min. Epoksia levitettiin vain toiselle puolelle 500 g/m², jonka jälkeen lamellit laitettiin puristimeen (350 kPa). Lamellit pidettiin yön yli puristimessa ja sitten vielä 3 vrk standardiolosuhteissa (23 °C, 65% RH). Parhaimmat tulokset leikkauslujuustesteissä ja puusta murtumiselle saatiin lamelleille, joita oli kuivattu 15-20 min. Tällöin kuivan puun leikkauslujuus oli noin 20 MPa ja puusta

murtuma noin 85-90 %, märeillä puulla vastaavat tulokset olivat noin 9 MPa ja 75-90 %. (Eisenheld & Gardner, 2005, 61-66.)

López-Suevos & Richter ovat tutkineet eukalyptus puun (*Eucalyptus globulus*) liimausta käyttäen apuna n-HMR-primeriä. Eukalyptuspuu on mielenkiintoinen, koska se kasvaa nopeasti, on kova ja tiheä (850 kg/m^3) ja sen iskulujuus on hyvä, joten se sopii esim. ympäristörakentamiseen. Lisäksi sitä on runsaasti ainakin Espanjassa, missä se on toiseksi yleisin puulaji. Eukalyptusta on käytetty liimapuussa, mutta liimasaumat ovat testeissä delaminoituneet liikaa, eikä liimapuut näin ollen ole läpäisseet testejä. Tässä tutkimuksessa he primeroivat liimapuulamelleja sekä HMR-että n-HMR-primerillä, jotka valmistettiin alkuperäisten tutkimusten mukaisesti (kts. taulukko 3 ja 5). Primerin annettiin kuivua joko 18 h tai 14 vrk ($20 \text{ }^\circ\text{C}$, 65 % RH) ennen liimausta. Liimana he käyttivät 1-komponenttista PUR-liimaa, jossa isosyanaatin määrä oli 15 m-% sekä MUF- että FRF-hartsia kovettajan kanssa. Kovettaja sekoitettiin MUF-hartsiin massojen suhteessa 50/100 ja FRF-hartsiin suhteessa 20/100. Kaikilla liimapuulamelleilla sekä liimauksen avoin- että suljettu aika oli 10 min. Suljettu aika alkoi siitä, kun lamellit laitettiin yhteen ja päättyi kun puristus aloitettiin. Lopuksi kaikkia liimapuita ilmastoitiin vähintään 7 vrk ($20 \text{ }^\circ\text{C}$, 65 % RH) ennen testausta. Leikkauslujuustestit tehtiin standardien EN 392 ja EN 302-1:2004 mukaisesti ja delaminointitestit EN 391 menetelmä A:n mukaisesti. Liimapuista 1-7 (taulukko 6) osa primeroitiin HMR-primerillä ja osa jätettiin vertailun vuoksi primeroimatta. Liimapuiden 1-7 kaikki lamellit höylättiin ennen primerointia. Liimapuut 8-13 (taulukko 7) primeroitiin n-HMR-primerillä, eikä lamelleja höylätty. Taulukoissa 8 ja 9 on esitetty leikkauslujuustestien ja taulukoissa 10 ja 11 delaminointitestien tulokset. (López-Suevos & Richter 2009, 1925-1937.)

Taulukko 6. Liimapuiden valmistus käyttäen primerinä HMR-primeriä (López-Suevos & Richter 2009, 1925-1937)

Glulam Adhesive	1 PUR	2 MUF	3 PUR	4 MUF	5 PRF	6 PUR	7 PUR
Primer ^a (g/m^2)	–	–	150	150	–	–	150
Drying time ^b (days)	–	–	0.75	0.75	–	–	0.75
Adhesive ^c (g/m^2)	183	279	222	346	351	170	203
Pressure (N/mm^2)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Press time (h)	5	16	5	16	4	2.25	2.25
Press temperature ($^\circ\text{C}$)	20–21	20–21	20–21	20–21	20–21	20–21	20–21
Post-curing time (days) ^d	60	60	60	60	60	7	7

^a g/m^2 jokaista liimattavaa pintaa kohden; ^bprimerin kuivausaika; ^cliimamäärä levitettiin molemmille pinnoille; ^dliimapuun varastointiaika ($20 \text{ }^\circ\text{C}$, 65 % RH) ennen testausta.

Taulukko 7. Liimapuiden valmistus käyttäen PUR-liimaa
(López-Suevos & Richter 2009, 1925-1937)

Glulam Primer	8 HMR	9 HMR	10 n-HMR	11 n-HMR	12 n-HMR	13 n-HMR
Primer ^a (g/m ²)	150	75	150	150	75	75
Drying time ^b (days)	0.75	0.75	0.75	14	0.75	14
Adhesive ^c (g/m ²)	175	175	175	175	175	175
Pressure (N/mm ²)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Press time (h)	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25
Press temperature (°C)	20–21	20–21	20–21	20–21	20–21	20–21
Post-curing time (days) ^d	7	7	7	7	7	7

^ag/m² jokaista liimattavaa pintaa kohden; ^bprimerin kuivausaika; ^cliima levitettiin vain toiselle pinnalle; ^dliimapuun varastointiaika (20 °C, 65 % RH) ennen testausta.

Taulukko 8. Liimapuiden leikkauslujuustestin tulokset kuivakäsittelyn (EN 392) ja märkäkäsittelyn A4 (EN 302-1) jälkeen (López-Suevos & Richter 2009, 1925-1937)

Glulam	Standard dry ^a (EN 392)		Wet A4 treatment ^b (EN 302-1)	
	Shear strength (N/mm ²)	Wood failure (%)	Shear strength (N/mm ²)	Wood failure (%)
1	13.8 ± 1.4	100	8.5 ± 1.0	80
2	15.8 ± 0.9	100	8.4 ± 0.5	65
3	14.5 ± 1.8	100	9.6 ± 1.0	100
4	15.4 ± 0.8	100	9.2 ± 0.4	85
5	16.8 ± 2.4	75	11.4 ± 0.9	90
6	18.0 ± 1.3	60	10.5 ± 0.9	55
7	19.1 ± 2.6	90	11.9 ± 0.4	95

^aJokainen leikkauslujuuden lukuarvo edustaa keskihajonnan keskiarvoa. Puusta murtuma prosentti on kolmen rinnakkaiskappaleen (5 liimasaumaa jokaisessa) keskiarvo. ^bJokainen lukuarvo edustaa leikkauslujuuden keskihajonnan keskiarvoa tai puusta murtuman prosenttiosuuden keskiarvoa neljästä eri liimapuusta, joista jokaisessa on 5 liimasaumaa.

Taulukko 9. Liimapuiden leikkauslujuustestin tulokset kuivakäsittelyn (EN 392) ja märkäsäätelyn A4 (EN 302-1) jälkeen. (López-Suevos & Richter 2009, 1925-1937)

Glulam	Standard dry ^a (EN 392)		Wet A4 treatment ^a (EN 302-1)	
	Shear strength (N/mm ²)	Wood failure (%)	Shear strength (N/mm ²)	Wood failure (%)
8	17.3 ± 1.1	95	10.2 ± 1.2	100
9	17.0 ± 0.8	95	10.3 ± 1.6	95
10	16.0 ± 3.6	95	10.0 ± 0.6	95
11	16.2 ± 2.3	90	10.0 ± 1.1	90
12	17.1 ± 1.0	100	10.3 ± 1.3	100
13	19.1 ± 2.6	95	9.8 ± 0.9	95

^aJokainen leikkauslujuuden lukuarvo edustaa keskihajonnan keskiarvoa. Puusta murtuma prosentti on kolmen rinnakkaiskappaleen (5 liimasaumaa jokaisessa) keskiarvo.

Taulukko 10 liimapuut 1-7 ja taulukko 11 liimapuut 8-13. Delaminointitestin tulokset testin EN 391 jälkeen. (López-Suevos & Richter 2009, 1925-1937)

Glulam	Total delamination (%) ^a	Glulam	Total delamination (%) ^a
1	2.3 ± 1.8	8	0.5 ± 1.0
2	24.1 ± 8.6	9	1.2 ± 1.0
3	0.6 ± 1.0	10	1.2 ± 1.6
4	3.1 ± 2.2	11	1.5 ± 1.6
5	19.4 ± 4.5	12	0.1 ± 0.1
6	51.6 ± 10.4	13	0.6 ± 0.1
7	0.8 ± 1.0		

^aJokainen lukuarvo edustaa neljän liimapuun (5 liimasaumaa jokaisessa) keskihajonnan keskiarvoa.

Delaminointitestien tuloksista nähdään että, kaikki HMR- ja n-HMR-primeroidut liimapuut (8-13) läpäisivät testin samoin PUR-liimalla ja HMR-primerillä käsitelty liimapuu (1), jota oli puristettu liimauksessa 5 h. PUR-liimattu 2,25 tuntia puristettu liimapuu (6) sai testissä huonoimman tuloksen (delaminointi 51,6 %), kun 5 h puristettu läpäisi hienosti testin (delaminointi 2,3 %). Myöskään MUF- ja FRF-hartsilla liimatut primeroimattomat liimapuut (2 ja 5) eivät läpäisseet testiä. Kuivan puun leikkauslujuustestiä ei läpäissyt liimapuu (6) ja primeroimaton PU-liimattu, jota oli puristettu liimauksessa vain 2,25 h, muut läpäisivät. Märän puun testiä ei läpäissyt edellisen lisäksi liimapuu 2, primeroimaton MUF-hartsilla liimattu. Lamellit, joita oli primeroinnin jälkeen varastoitu 14 vrk olivat yhtä tehokkaita kuin 18 h varastoidut. Testien tulokset osoittavat että n-HMR on yhtä tehokas kuin alkuperäinen HMR,

mutta se on stabiilimpi ja sillä on pidempi käyttöaika kuin HMR-primerillä. (López-Suevos & Richter 2009, 1925-1937.)

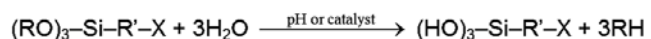
5.2.3 Silaani primerit

Silaanit ovat kaikkein yleisimmin käytettyjä primereitä, tosin niiden käytöstä puun liimauksen yhteydessä ei löydy tieteellisiä tutkimuksia. Silaaneja käytetään laajasti eri materiaalien kuten lasin, metallin ja muovien liimauksessa tartuntaa parantamaan (Custódio, 2009, 514). Potentiaalia niissä on myös puun liimaukseen, koska ne reagoivat hyvin hydroksyyliyhdyntien kanssa, joita on sekä puussa että puuliimoissa.

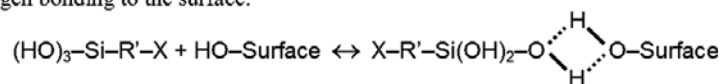
Silaanien yleinen rakenne voidaan esittää kaavalla $(RO)_3\text{-Si-R}'\text{-X}$, missä pii (Si) atomi on keskellä silaani molekyyliä. RO on hydrolysoitavissa oleva ryhmä, tyypillisesti metoksi-, etoksi- tai asetoksi-ryhmä, joka reagoi veden kanssa muodostaen silanolia (Si-OH) ja lopuksi oksaanisidoksen (Si-O-substraatti) orgaanisen tai epäorgaanisen pinnan kanssa. X on orgaaninen funktionaalinen ryhmä, kuten amino, epoksi tai metakrylaatti, joka kiinnittyy orgaaniseen hartsiiin. R on tyypillisesti lyhyt alkeenilinkki. (Custódio, 2009, 515.)

Kuvassa 20. on esitetty silaanin kytkeytymisreaktio kahden OH-ryhmiä sisältävän pinnan (surface) välille. Silaaneja käytetään yleensä laimennettuina vesiliuoksina tai liuotettuna orgaaniseen liuottimeen (yleensä alkoholiin), jolloin reaktio (A) on jo suurimmaksi osaksi tapahtunut. Reaktiossa (A) muodostuneet silanolit voivat sitoutua pinnan hydroksyyliyhdyntiin vetysidoksilla (B) tai kondensaatioreaktion avulla (C), joista voi muodostua siloksaanisidoksia pinnan kuivuttua. Silanolit yhdistyvät lopuksi polykondensaatioreaktiolla siloksaaneiksi (D). (Custódio, 2009, 514-516.)

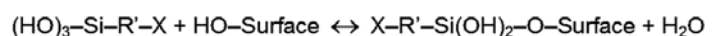
(A) Hydrolysis of the silane group (where RH is usually an alcohol):



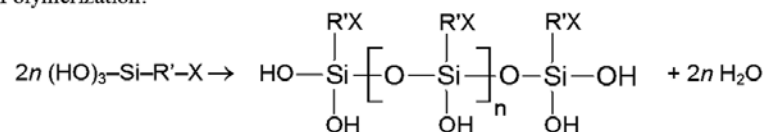
(B) Hydrogen bonding to the surface:



(C) Condensation with the substrate surface:



(D) Polymerization:



KUVA 20. Silaanin kytkeytymisreaktio kahden OH-ryhmiä sisältävän pinnan välille (Custódio, 514-516)

Reaktiot riippuvat paljon pH:sta, mutta ihanne olosuhteissa hydrolyysi (A) on melko nopea (minuutteja), kun taas kondensaatioreaktio (D) on paljon hitaampi (useita tunteja). (Custódio, 2009, 514-516.)

5.2.4 Melamiinipohjaiset primerit

Frihart ja Chandler ovat tutkineet melamiinipohjaisten primereiden käyttöä puun liimauksessa. Ajatuksen melamiinin tutkimisesta he saivat tiedoista, että MF-liimat

1. muodostavat säänkestäviä sidoksia puuhun
2. vähentävät puun turpoamista ja
3. tunkeutuvat puun solukkaan vahvistaen sitä

Lisäksi he kokivat, että runsastyyppisen melamiinin tutkiminen olisi helpompaa verrattuna johonkin puun sisältämään typtömään yhdisteeseen. (Frihart & Chandler, 2006, 190.)

Frihart ja Chandler käyttivät tutkimuksessaan keltaisen poppelin (*Liriodendron tulipifera*) pintapuuta. MUF-primeri valmistettiin antamalla melamiinin (1,30 mol) reagoida formaldehydin (2,95 mol) kanssa vesiliuoksessa (pH 9, 85-90 °C). Tämän jälkeen pH säädettiin lukemaan 9,6, liuos jäähdytettiin 35 °C:een ja lisättiin ureaa (0,18 mol). Poppelista sahattiin lamelleja (6,4 mm x 31,8 mm x 229 mm: paksuus x leveys x pituus), joista osa primeroitiin MF-hartsilla osa MUF-primerillä ja osa heksametyylimelamiinimetyylieetterillä (MME), osa lamelleista jätettiin primeroimatta. Primeriin lisättiin hieman p-fenolisulfonihappomorfoliinikatalysaattoria, jonka jälkeen se levitettiin molemmille liimattaville pinnoille (150 g/m²) ja annettiin kuivua viikon. Kaikki lamellit liimattiin epoksiliimalla (FPL 1A) käyttäen liimaa liimasaumaan 340 g/m². Lamelleja puristettiin kevyesti toisiaan vasten yön yli ja liiman annettiin kovettua vähintään 48 h ennen testausta. Märkätestiä varten lamellit laitettiin veden alle, jossa ne pidettiin 30 min vakuuissa (635 mmHg), jonka jälkeen lamelleja pidettiin 379-448 kPa:n paineessa 30 min. Leikkaustestin ASTM D 905-99 jälkeen mitattiin puusta murtuma ASTM D 5266-99 mukaisesti. (Frihart & Chandler, 2006, 190-191.)

Ensimmäiset mittaukset tehtiin MF-liimalla primeroiduille lamelleille. Liima käytössä tarvitaan konsentroidumpi MF-liuos. Primeri käytössä taas tarvitaan laimea konsentraatio, että primeri tunkeutuisi syvemmälle puuhun. Tulokset on esitetty taulukossa 12. Nähdään että laimeampi MF-konsentraatio antaa paremman tuloksen. (Frihart & Chandler, 2006, 191.)

TAULUKKO 12. Puusta murtuman prosenttiosuudet leikkaustestin D 905 jälkeen, kuiville ja märille näytteille. Ennen liimausta epoksiliimalla näytteet primeroitiin MF-hartsilla. (Frihart & Chandler, 2006, 191)

MF (kuiva-aine %)	Puusta murtuma (%)	
	Kuiva	Märkä
55 (laimentamaton)	0	0
25	66	2
10	51	1
7	64	34
5	90	22
3	91	27

Seuraavassa testissä käytettiin MUF-primeriä. MUF-primeristä tehtiin laimeampia liuoksia, kuin edellisen testin MF-primeristä, koska näytti siltä että laimeat liuokset toimivat paremmin (taulukko 13). (Frihart & Chandler, 2006, 191.)

TAULUKKO 13. Puusta murtuman prosenttiosuudet leikkaustestin D 905 jälkeen, kuiville ja märille näytteille. Ennen liimausta epoksi liimalla näytteet primeroitiin MUF-primerillä. (Frihart & Chandler, 2006, 191)

MUF (kuiva-aine %)	Puusta murtuma (%)	
	Kuiva	Märkä
Primerioimaton	85	3
5	99	15
4	92	6
3	100	93
2	98	100
3	91	27

Kolmannessa testissä he kokeilivat MME-primeriä. MME on monomeerinen blokattu melamiini-formaldehydi, jota on käytetty hydroksyyliiryhmiä sisältävien polymeerien ristiinsitomisessa. MME katalysoitiin *p*-tolueenisulfonihapolla ennen käyttöä. Primeriä levitettiin 150 g/m² jokaiselle puupinnalle, jonka jälkeen puuta lämmitettiin 48 h 40 °C:ssa ja 48 h 60 °C:ssa ennen liimausta. MME-primeri oli hyvin tehokas parantamaan epoksiliiman kiinnittymistä puuhun etenkin märissä olosuhteissa (taulukko 14). (Frihart & Chandler, 2006, 191.)

TAULUKKO 14. Puusta murtuman prosenttiosuudet leikkaustestin D 905 jälkeen, kuiville ja märille näytteille. Ennen liimausta epoksi liimalla näytteet primeroitiin MME-primerillä. (Frihart & Chandler, 2006, 191)

MME (kuiva-aine %)	Puusta murtuma (%)	
	Kuiva	Märkä
Primeroimaton	77	10
5	99	100
3	100	100
2	100	99

Keltaisen poppelin (*Liriodendron tulipifera*) liimaus EP-liimalla käyttäen primereinä melamiinipohjaisia primereitä paransi liimauksen lujuutta huomattavasti etenkin märissä olosuhteissa. Parhaiten toimivat MUF- ja MME-primeri. Näiden tulosten perusteella paras primerin kuiva-ainepitoisuus on noin 2-3 %. (Frihart & Chandler, 2006, 191.)

5.2.5 Muut primerit

PEI-primeri

Edellä kuvatun koesarjan (kappale 5.2.1, s. 36) yhteydessä Vick ym. kokeilivat myös toista primeriä, polyetyleniimiiniä (PEI). PEI on hyvin haaroittunut polyamiini, jota on käytetty primerinä lisäämään polyolefiinien adheesiota selluloosakuituihin. Polyetyleni-imiiniä käytettiin 2 %:na vesiliuoksena sellaisenaan tai yhdistettynä HMR-primerin kanssa. PEI:llä käsitellyt lamellit delaminoituivat 31 %, joten ne eivät kuitenkaan läpäisseet delaminointitestiä. (Vick ym. 1996, 1-17.)

On myös paljon muita yhdisteluokkia, joita käytetään tartunnan lisääjinä kuten titanaatit, kromi kompleksit, koboltti kompleksit, zirkonium yhdisteet, fosforia sisältäviä yhdisteitä. (Walker, 2003, 1-17.) Näiden yhdisteiden käytöstä puun primeroinnissa ei löydy kuitenkaan tutkimuksia.

5.2.6 Kaupalliset primerit

Kaupallisia primereitä on jonkin verran tarjolla. Niiden koostumus on usein kuitenkin epäselvä, joten ne jätetään tässä yhteydessä käsittelemättä. Myöskään kaupallisten tuotteiden käyttöturvallisuustiedotteet eivät kerro tuotteen koostumuksesta useinkaan paljon mitään, jos ne eivät sisällä vaarallisia aineita.

6 LOPPUPÄÄTELMÄT

Liimat ja liimausmenetelmät kehittyvät joka vuosi ja pyrkivät valtaamaan alaa perinteisemmiltä liitostavoilta, kuten naula- ja ruuviliitoksilta. Koska liimausta sovelletaan uusille alueille ja erilaisiin käyttötarkoituksiin, tulee eteen usein myös uusia haasteita, joissa lujan ja kestävä liimaliitoksen tekeminen on vaikeaa. Myös mm. haasteelliset ympäristöolosuhteet ja kasvaneet liimapuupalkkien jännevälit erilaisissa suurissa rakennuksissa vaativat liimaliitoksilta suurta lujuutta ja pitkäaikaisen rasituksen kestävyyskykyä. Muita haasteellisia liimauskohteita ovat mm. erittäin pihkaiset tai runsaasti erilaisia rasvaisia aineita sisältävät puut, tiheät ja painavat puut sekä erilaisilla suoja-aineilla käsitellyt puut.

Liimausta helpottamaan näissä vaikeissa tapauksissa on kehitetty erilaisia primereitä, joita sivellään tai ruiskutetaan puupintoihin ennen liimausta. Puupinnoissa käytetyt primerit ovat yleensä polymeerien laimeita vesiliuoksia. Primereiden täytyy tarttua hyvin sekä puuhun, että liimaan, lisäksi ne usein helpottavat liiman tarttumista kastelemalla liimattavat pinnat. Primerit voivat toimia myös puupinnan suojakerroksena, tällöin primerikerros levitetään heti höyläyksen jälkeen ja puut voidaan viedä välillä varastoon odottamaan liimauksen suoritusta. Tärkein puun liimauksessa käytetty primeri on hydroksimetyloitu resorsinoli (HMR). HMR:stä on myös toinen versio, novolak-HMR, eli n-HMR. Molemmat ovat olleet yhtä tehokkaita vahvistamaan liimaliitoksia. Tärkein ero niiden välillä on siinä, että formaldehydiä lisätään reaktion alkuvaiheessa resorsinoliin vain pieni määrä, jolloin muodostuu metyleenisiltoja resorsinolimolekyylien välille, mutta varsinainen polymerointireaktio ei vielä käynnisty. Loput formaldehydistä, lisätään vasta juuri ennen primerin käyttöä, jolloin muodostuu ristiinsidottu polymeeri. n-HMR-primerillä on monta etua puolellaan verrattuna alkuperäiseen HMR-primeriin: 1. sitä voidaan varastoida, 2. se on heti käyttökelpoinen, kun viimeinen erä formaldehydiä lisätään ja 3. valmis primeri on käyttökelpoinen vähintään 7 h. Huono puoli edelleen on primerin pitkä kuivausaika, noin 24 h. Tosin IR-lampuilla kuivumisaika voidaan lyhentää alle puoleen tuntiin. (Vick, 1996, 1-17.); (Christiansen ym. 2003, 32-38.)

HMR-primeriä on käytetty mm. Sitkakuusen, Douglaskuusen, keltapoppelin ja keltakoivun liimaukseen epoksilla, Yhdysvaltojen eteläosien mäntylajikkeiden liimaamiseen FRF- ja EPI-liimalla. HMR-primeriä on käytetty myös CCA-kyllästettyjen puiden liimamiseen eri liimoilla. n-HMR-primeriä on käytetty mm. Douglaskuusen ja kovan vaahteran liimaamiseen epoksilla ja eukalyptuspuun liimaamiseen MUF- ja 1-

komponenttisella PUR-liimalla. Kaikissa näissä tapauksissa primeroidut lamellit läpäisivät standardien mukaan suoritettujen delaminointitestien, leikkauslujuustestien ja puusta murtuman. Kun taas useimmissa tapauksissa primeroimattomat lamellit eivät testejä läpäisseet. Tuloksista voidaan todeta, että sekä HMR ja n-HMR ovat suuresti lisänneet liimaliitosten sidoslujutta ja että ne sopivat useille eri liimoille ja puulajeille. Tosin trooppisia, tiheitä ja rasvaisia aineita sisältäviä puulajeja ei ole testeissä ollut. (Vick, 1995, 78-84.); (Vick & Okkonen, 1997, 71-77.)

Yksi mahdollinen mekanismi HMR primerin aikaansaamalle sidoslajuuden kasvulle on puupinnan dimensionaalinen stabilisaatio. HMR-primerillä käsitelty puupinta ei turpoa ja kutistu niin paljon kuin käsittelemätön puupinta, jolloin mekaaninen rasitus liimasaumassa pienenee, joka johtaa parempaan lujuuteen ja pienempään delaminointiin testeissä. (Christiansen, 2005, 77.)

Koska formaldehydi on myrkyllinen ja osa isosyanaateista on myrkyllisiä tai erittäin myrkyllisiä ja niiden epäillään aiheuttavan syöpää, odottaisi uusien liimojen ja primereiden kehityksen johtavan enemmän ympäristöystävällisempään ja luonnonmukaisempaan suuntaan. Aika näyttää miten käy, joka tapauksessa paljon tutkimusta tarvitaan, että luonnonliimoista ja -primeistä saadaan ympäristöolosuhteita kestäviä.

LÄHTEET

Brockmann, W., Geiss, P.L., Klingen, J. & Schröder, B. 2008. *Adhesive Bonding: Materials, Applications and Technology* [verkkokirja]. Mikhail, B. (kään.). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2008, 434. [viitattu 13.5.2012]. Saatavissa:

<http://www.dawsonera.com/>

Christiansen, A. W. 2005. Chemical and Mechanical aspects of HMR primer in relationship to wood bonding. *Forest Products Journal* [verkkolehti]. 2005 nro 11, 73-78. [viitattu 15.4.2012]. Saatavissa: <http://www.proquest.co.uk/>

Christiansen, A. W., Vick, C. B. & Okkonen, E. A. 2003. Development of a novolak-based hydroxymethylated resorcinol coupling agent for wood adhesives. *Forest Products Journal* [verkkolehti]. 2003 nro 2, 32-38. [viitattu 15.4.2012]. Saatavissa:

<http://www.proquest.co.uk/>

Clauss, S., Dijkstra, D. J., Gabriel, J., Kläusler, O., Matner, M., Meckel, W. & Niemz, P. 2011. Influence of the chemical structure of PUR prepolymers on thermal stability. *International Journal of Adhesion & Adhesives* [verkkolehti]. 2011, 513-523. [viitattu 21.5.2012]. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com>

Cognard, P. 2004. *Adhesive bonding of wood and wood based products Part 1: Basic knowledge of wood and its properties that affect bonding, requirements for a good bond adhesion to wood* [verkkolehti]. 2004, 1-6. [viitattu 18.5.2012]. Saatavissa:

<http://www.specialchem4adhesives.com>

Custódio, J., Broughton & J. & Cruz, H. 2009. A review of factors influencing the durability of structural bonded timber joints. *International Journal of Adhesion & Adhesives* [verkkolehti]. 2009, 173-185. [viitattu 7.4.2012]. Saatavissa:

<http://www.sciencedirect.com>

Duffy, D. J., Heintz, A. M., Stidham, H. D., Hsu, S. L., Suen, W. & Paul, C. W. 2005. The competitive influence of specific interactions and extent of reaction on the miscibility of ternary reactive polymer blends: model for polyurethane adhesives. *International Journal of Adhesion & Adhesives* [verkkolehti]. 2005, 39-46. [viitattu 22.5.2012]. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com>

Eisenheld, L. & Gardner D. J. 2005. Developing an industrial friendly process for hydroxymethyl resorcinol (HMR) priming of wood using a novolak-based HMR. *Forest Products Journal* [verkkolehti]. 2005 nro 9, 61-66. [viitattu 8.4.2012]. Saatavissa: <http://www.proquest.co.uk/>

Frihart, C. R., 2005. Wood Adhesion and Adhesives. Teoksessa *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites* [verkkokirja]. CRC Press LLC, USDA, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI. 2005, 215-278. [viitattu 13.4.2012]. Saatavissa: <http://www.evenfallstudios.com/>

Frihart, C. R. & Hunt, C. G. 2010. Adhesion with Wood Materials, Bond Formation and Performance. Teoksessa *Wood handbook: wood as an engineering material* [verkkokirja]. General technical report. FPL–GTR–113. Madison, WI: United States Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 2010, 10-1 – 10-24. [viitattu 10.4.2012]. Saatavissa: <http://www.fpl.fs.fed.us/>

Frihart, C. R. & Chandler, J. G. 2006. Can Melamine-Based Wood Primers Help in Understanding Bonded Wood Durability? [kongressiartikkeli]. Proceedings of the 29th Annual Meeting of The Adhesion Society, Inc., Jacksonville, Florida. 2006, 190-192. [viitattu 15.5.2012]. Saatavissa: <http://www.fpl.fs.fed.us/>

Gardner, D. J., Frazier, A. E. & Christiansen, A. W. 2005. Characteristics of the Wood Adhesion Bonding Mechanism Using Hydroxymethyl Resorcinol. Teoksessa Frihart C. R. (ed.) *Wood Adhesives*, Session 1B – Bond Durability [verkkokirja]. 2005, 93-97. [viitattu 2.5.2012]. Saatavissa: <http://scholar.google.fi/>

Hannola-Teitto, M., Jokela, R., Leskelä, M., Näsäkkälä, E., Pohjakallio, M. & Rassi, M. 2004. *Neon 1, Ihmisen ja elinympäristön kemia*. Helsinki: Edita. 192 sivua

Jääskeläinen, A.-S. & Sundqvist, H. 2007. *Puun rakenne ja kemia*. 607. Otatieto. Helsinki: Hakapaino

Koponen, H. 1990. *Puutuotteiden liimaus*. 529. Otatieto. Hämeenlinna: Karisto Oy

Kärkkäinen, M. 2007. *Puun rakenne ja ominaisuudet*. Metsä kustannus. Hämeenlinna: Karisto Oy

Kärkkäinen, M. 2003. *Puutieteen perusteet*. Metsälehti Kustannus. Hämeenlinna: Karisto Oy

Laine, C. 2005. *Structures of hemicelluloses and pectins in wood and pulp*, väitöskirja, Helsingin teknillinen yliopisto, kemian tekniikan laitos, orgaanisen kemian laboratorio, Oy Keskuslaboratorio, KCL, Espoo [viitattu 1.4.2012]. Saatavissa: <http://lib.tkk.fi/Diss/2005/isbn9512276909/isbn9512276909.pdf>

López-Suevos, F. & Richter K. 2009. Hydroxymethylated Resorcinol (HMR) and Novolak-Based HMR (n-HMR) Primers to Enhance Bond Durability of *Eucalyptus globules* Glulams. *Journal of Adhesion Science and Technology* [verkkolehti]. 2009, 1925-1937. [viitattu 15.4.2012]. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com>

McMurry, J. *Organic Chemistry*, 3. painos 1992. Kalifornia, USA: Brooks/Cole Publishing Company.

OVA-ohje: *arsenipitoiset suolakyllästeet* [verkkotiedote]. 2011. [viitattu 19.5.2012]. Saatavissa: <http://www.ttl.fi/ova/ccakyll.html>

Saranpää, P. 2005. *Puusta pintaa syvemmältä*. [verkkokurssi]. Metsäntutkimuslaitos, Vantaan tutkimuskeskus, TKK Puunjalostustekniikka PUU-19.210. [viitattu 17.5.2012]. Saatavissa: <http://puukemia.tkk.fi/fi/opinnot/kurssit/19-1000/luennot/Saranpaa.pdf>

Segura, D. M., Nurse, A. D., McCourt, A., Phelps, R. & Segura, A. 2005. Chemistry of Polyurethane Adhesives and Sealants. Teoksessa Cognard, P. (ed.) *Adhesives and Sealants, Basic Concepts and High Tech Bonding, Handbook of Adhesives and Sealants* Vol 1 [verkkokirja]. 2005, 101-109. [viitattu 22.5.2012]. Saatavissa: <http://www.dawsonera.com/>

Gardner, D. J., Frazier, A. E. & Christiansen, A. W. 2005. Characteristics of the Wood Adhesion Bonding Mechanism Using Hydroxymethyl Resorcinol. Teoksessa Frihart C. R. (ed.) *Wood Adhesives, Session 1B – Bond Durability* [verkkokirja]. 2005, 93-97. [viitattu 2.5.2012]. Saatavissa: <http://scholar.google.fi/>

Sjöström, E. & Alen, R. 1999. *Analytical Methods in Wood Chemistry, pulping and papermaking* [verkkokirja]. Springer Series in Wood Science. [viitattu 11.4.2012]. Saatavissa: <http://books.google.fi/books>

Sumin, K. & Hyun-Joong, K. 2005. Effect of addition of polyvinyl acetate to melamine-formaldehyde resin on the adhesion and formaldehyde emission in engineered flooring. *Internation Journal of Adhesion & Adhesives* [verkkolehti]. 2005, 456-461. [viitattu 7.4.2012]. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com>

ThermoWood®Handbook, Finnish Thermowood Association [verkkokirja]. 2003. [viitattu 24.4.2012]. Helsinki. Saatavissa: <http://www.thermowood.fi/>

US 5,543,487, *Hydroxymethylated resorcinol coupling agent and method for bonding wood* [verkkodokumentti]. 2006, 1-17. Vick, C. B., Richter, K. H. & River, B. H. Appl. 08/343,386, 22.11.1994. Julkaistu 6.8.1996 [viitattu 20.4.2012]. Saatavissa: <http://patft.uspto.gov/>

Vick, C. B. 1995. Coupling agent improves durability of PRF bonds to CCA-treated southern pine. *Forest Products Journal* [verkkolehti]. 1995, nro 3, 78-84. [viitattu 15.4.2012]. Saatavissa: <http://www.proquest.co.uk/>

Vick, C. B. & Okkonen, E. A. 1997. Structurally durable epoxy bonds to aircraft woods. *Forest Products Journal* [verkkolehti]. 1997, nro 3, 71-77. [viitattu 16.5.2012]. Saatavissa: <http://www.proquest.co.uk/>

Walker, P. 2003. Silanes and Other Adhesion Promoters in Adhesive Technology. Teoksessa Pizzi, A. & Mittal, K. L (ed.) *Handbook of Adhesive Technology* [verkkokirja]. 2003, 1-17. [viitattu 22.5.2012]. Marcel Dekker Inc. Saatavissa: http://203.158.253.140/media/eBook/Engineer/Material/Handbook%20of%20Adhesive%20Technology/DK2131_Ch10.pdf tai <http://www.google.com/>

Wiedenhoef, A. 2010. Structure and Function of Wood. Teoksessa *Wood handbook: wood as an engineering material* [verkkokirja]. General technical report. FPL–GTR–113. Madison, WI: United States Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 2010, 3-1 – 3-18. [viitattu 18.5.2012]. Saatavissa: <http://www.fpl.fs.fed.us/>

