



Sulateliiman reologisten ominaisuuksien hyödyntäminen avoimen ajan ja sitomisnopeuden määrittämisessä

Roope Virtanen

OPINNÄYTETYÖ
Heinäkuu 2021

Laboratoriotekniikka

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratoriotekniikka

VIRTANEN, ROOPE:

Sulateliiman reologisten ominaisuuksien hyödyntäminen avoimen ajan ja sitomisnopeuden määrittämisessä

Opinnäytetyö 59 sivua, joista liitteitä 8 sivua
Heinäkuu 2021

Opinnäytetyön toimeksiantajana oli Kiilto Oy:n Lempäälän toimipisteen tuotekehityslaboratorio. Työn taustana oli osana tuotekehitystä sulateliimatuotteille suoritettavat reologiset mittaukset sekä avoimen ajan ja sitomisnopeuden määrittäykset, jotka havainnollistavat tuotteen termoplastista käytöstä lämpötilan muuttuessa sekä sen jäähtyessä applikoinnin jälkeen. Opinnäytetyön tavoitteena oli etsiä vastaavuuksia sulateliiman reologisen käytöksen, tack-mittaustulosten ja Olinger-laitteella määritettyjen avoimen ajan sekä sitomisnopeuden välillä. Tarkoituksena oli tutkia sulateliimojen avoimen ajan ja sitomisnopeuden määrittämissä mahdollisuudet reologisin menetelmin ja mahdollisten korvaavien tai rinnakkaismenetelmien alustava kehitys.

Mahdollinen korrelaatio avoimen ajan lyhenemisen ja liiman faasimuutokseen liittyvän häviökertoimen laskun lämpötilan välillä löydettiin sekä tuotteista että yksinkertaisia reseptimuutoksia esittävästä näytteistä. Sitomisnopeudelle vastaavuuksia ei reologisin menetelmin löydetty. Tack-mittauksista saadut tulokset viittaavat sitomisnopeuden olevan mahdollisesti vertailtavissa reseptiversioiden välillä, mutta ei eri sulateliimatuotteiden välillä. Tack-menetelmän ei kuitenkaan todettu olevan riittävän luotettava ilman jatkokehitystä.

Tulokset antavat pohjan jatkotutkimuksille avoimen ajan ja häviökertoimen laskun välisen yhteyden paikkansapitävyydelle eri raaka-aineista valmistettujen näytteiden kohdalla, sekä sen sallimien reseptimuutoksen suuruuden tarkastelun suhteen. Sulateliimojen tack-mittaukselle onnistuttiin luomaan alustava menetelmä, joka mahdollistaa jatkokehityksen sen, sekä muiden reometrin normaalivoima-anturia hyödyntävien mittausten osalta.

Tarkat tuote- ja raaka-ainetiedot ovat poistettu julkisesta raportista.

Asiasanat: sulateliima, reometri, reologia, sitomisnopeus, avoin aika

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Laboratory Engineering

VIRTANEN, ROOPE:

The Use of Rheological Properties in the Determination of Open-Time and Setting Speed of Hot-Melt Adhesives

Bachelor's thesis 59 pages, appendices 8 pages
July 2021

This bachelor's thesis was conducted as a commission by Kiilto Oy's product development laboratory in Lempäälä. The work was based on rheological measurements which are performed as a part of the product development cycle of hot-melt adhesives, as well as the methods used to determine a product's open-time and setting speed. These methods aim to replicate and illustrate the product's thermoplastic properties during cooling after it has been applied onto a substrate. The objective of this work was to search for correlations between the rheological properties of hot-melt adhesives, the hot tack measurements performed with a rheometer and their open-time and setting speed, which were determined with an Olinger adhesive bond tester. The work's purpose was to determine the feasibility of measuring the open-time and setting speed of hot-melt adhesives with a rheometer as well as begin the development of complementary measurement methods for them.

A possible correlation was found between a decrease in an adhesive's open-time and an increase in the temperature its loss factor decreases at, as a result of the adhesive's phase transition from fluid to solid. The correlation was found in both hot-melt adhesive products and samples made to replicate simple changes in adhesive recipes. The results of the hot tack measurements performed with a rheometer suggest that the method could be used to determine a change in setting speed between different versions of the same recipe, but not between different hot melt adhesive products. The hot tack method used in the work was found to be too unreliable to be used without further development.

The results of this work give basis to further development of methods that can be used to better define and test the versatility of the connection between open time and loss factor. A rudimentary method for performing hot tack measurements of hot melt adhesives with a rheometer was created, which enables further research of normal force measurements on the instrument.

The exact product and raw material details were omitted from the public copy of this report.

Key words: hot-melt adhesive, rheometer, rheology, setting speed, open-time

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	5
2	TEORIA	7
2.1	Sulateliima	7
2.1.1	Sulateliiman toimintaperiaate	8
2.1.2	Raaka-aineet	9
2.1.3	Sulateliimojen testattavat ominaisuudet	11
2.2	Reologia ja reometriset mittaukset	13
2.2.1	Reologian teoria	13
2.2.2	Rotaatioreometrin toiminta	17
3	TYÖN SUORITUS	21
3.1	Laitteet ja mittaussparametrit	21
3.1.1	Temperature sweep	22
3.1.2	Tack-mittaukset	23
3.2	Näytteiden valmistus	24
3.2.1	Sulateliimatuotteet	24
3.2.2	Reseptimuutosnäytteet	26
4	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	29
4.1	Reseptien väliset erot	29
4.1.1	Avoin aika	30
4.1.2	Sitomisnopeus	33
4.1.3	Tuotteiden tack-mittaukset	35
4.2	Reseptimuutoksen aiheuttamat erot	36
4.2.1	Vahan määrän muutos	38
4.2.2	Hartsin ja polymeerin suhteen muutos	42
4.2.3	Näytteiden tack-mittaukset	44
5	POHDINTA	47
	LÄHTEET	50
	LIITTEET	52
	Liite 1. Tuotteiden temperature sweep -mittausten datapisteet	52
	Liite 2. Tuotteiden 2, 5 ja 7 tack-mittausten tulokset	53
	Liite 3. Näytteen 1 temperature sweep toistomittausten datapisteet	54
	Liite 4. Näytteiden 1, 4 ja 7 temperature sweep -mittauksen datapisteet	55
	Liite 5. Näytteiden 2, 5 ja 8 temperature sweep -mittauksen datapisteet	56
	Liite 6. Näytteiden 3, 6 ja 9 temperature sweep -mittauksen datapisteet	57
	Liite 7. Näytteiden 1, 4 ja 7 tack-mittausten tulokset	58
	Liite 8. Näytteen 1 tack-toistomittausten tulokset	59

1 JOHDANTO

Opinnäytetyö suoritettiin Kiilto Oy:lle yrityksen Lempäälässä sijaitsevassa tuotekehityslaboratoriossa. Kiilto Oy on suomalainen kemianteollisuuden ratkaisuja rakentamisen, teollisuuden liimojen ja paloneston, ammattihygienian sekä kuluttajatuotteiden liiketoiminta-alueilla tarjoava yritys, jonka valikoimaan kuuluu useita sulateliimatuotteita.

Sulateliimat ovat laajalti eri teollisuuden aloilla käytettäviä sideaineita, joiden toiminta sekä applikointi perustuu liiman faasimuutokseen kiinteästä matalaviskositeettiseksi nesteeksi sitä kuumennettaessa ja takaisin kiinteäksi jäähtyessään. Nestemäinen sulateliima applikoidaan liimattavalle materiaalille ja liimapinta painetaan yhteen toisen liimattavan pinnan kanssa. Jähmettyessään liima sitoo materiaalit yhteen nopeasti ilman tarvetta pitkille kuivumisajoille, muodostaen vahvan sidoksen sekunneissa. (Li, Bouzidi, Narine 2008.)

Nopean toimintansa takia sulateliimat sopeutuvat erityisen hyvin automatisoituun tuotantoon, ja tuotannon optimoinnin kannalta liiman toimintamekanismin ajoitus on tiedettävä tarkasti. Kaksi tämän kannalta merkittävää ominaisuutta ovat liiman avoin aika ja sitomisnopeus. Avoimeksi ajaksi määritellään se maksimiaika, joka voidaan odottaa ennen toisen liimattavan pinnan painamista applikoidun liiman päälle heikentämättä syntyvää sidosta (SFS-EN 923 2015, 35). Sitomisnopeudeksi taas määritetään se sidoksen yhteen puristamisen minimiaika, joka tuottaa riittävän vahvan sidoksen (SFS-EN 923 2015, 35).

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia sulateliimojen avoimen ajan sekä sitomisnopeuden mittaushaasteita rotaatioreometrillä suoritettavilla temperature sweep ja tack-mittauksilla. Mittauksissa vertaillaan sekä raaka-ainerojen että reseptimuutosten aiheuttamia eroja sulateliimojen reologiassa ja tuloksia verrataan näytteille tällä hetkellä käytössä olevalla Olinger-laitteella määritettyihin avoimen ajan ja sitomisnopeuden arvoihin. Opinnäytetyön tavoitteena oli löytää ja alustavasti kehittää korvaavia tai rinnakkaisia menetelmiä nykyisille avoimen ajan ja sitomisnopeuden määrittämiselle, jotka vähentäisivät määrittämiin vaadittavaa aikaa, työmäärää ja perehdytystä.

Opinnäytetyön sisältämien tuotteiden ja raaka-aineiden tarkkoja tietoja ei esitellä työn julkisessa versiossa.

2 TEORIA

2.1 Sulateliima

Sulateliimat ovat pakkausteollisuudessa, kirjansidonnassa sekä useiden erilaisten tuotteiden kokoamisessa laajalti käytössä oleva liimatyyppi (Li, Bouzidi, Narine 2008). Niiden toiminnallisuus perustuu niiden pääosaisena raaka-aineena käytetyn polymeerin termoplastisiin ominaisuuksiin eli sen lämpömuovattavuuteen sekä raaka-aineiden faasinmuutoksiin. Sulateliimojen adheesiokyky perustuu mekaaniseen sidokseen liimattavien materiaalien eli substraattien kuitujen tai muiden rakenteiden kanssa, eikä liima ideaalitalanteessa aiheuta kemiallisia muutoksia liimattavassa pinnassa. Huoneenlämpötilassa sulateliimat ovat kiinteitä, joten applikoitaessa tulee niitä kuumentaa liimakohtaiseen käyttölämpötilaansa, jossa liima on riittävän nestemäistä kostuttaakseen liimattavat substraatit hyvin sekä on helposti levitettävissä. (Müller & Rath 2010, 76.)

Termoplastiset polymeerit pehmenevät lämmön vaikutuksesta ja kovettuvat uudelleen jäähtyessään, joten mikä tahansa termoplastinen polymeeri voi toimia sulateliimana ilman muita raaka-aineita. Useimmiten niiden ominaisuudet ovat sulateliimatuotteelle riittämättömät. Esimerkiksi niiden tartunta haluttuun substraattiin voi olla heikko tai viskositeetti liian korkea. Polymeerit ovat myös muita raaka-aineita kalliimpia, joten vain polymeeristä valmistettu liima olisi kallista (Müller & Rath 2010, 78). Tämän vuoksi pääsääntöisesti vain kolmannes sulateliiman massasta on polymeeriä, hartsin ja vahan kattaessa suurimman osan lopusta reseptistä. Sulateliimaan lisätään usein myös täyteaineita, pigmenttejä, antioksidantteja sekä liiman reologisiin ominaisuuksiin vaikuttavia lisäaineita sen käyttötarkoituksen mukaisesti. Muut raaka-aineet vaikuttavat esimerkiksi liiman lämmönkestävyyteen, pehmenemis- ja sulamispisteeseen, viskositeettiin käyttölämpötilassa sekä liiman säilyvyyteen. Sulateliimat ovat niin sanottuja 100 % sideaineita, eli ne eivät sisällä vettä tai muita levityksessä käytettäviä liuottimia, jotka haihtuisivat applikoinnin jälkeen. (Li, Bouzidi, Narine 2008.)

Sulateliimat ovat olleet aktiivisesti teollisuuden käytössä 1950-luvulta lähtien, josta alkaen myös niiden suosio on ollut tasaisessa kasvussa (Li, Bouzidi, Nari-

ne 2008). Muihin sidosaineisiin verrattuna sulateliiman eduiksi voidaan lukea äärimmäisen nopeasti kehittyvä sidoksen vahvuus, applikoinnin helppo automatisointi, kemiallinen turvallisuus ja inerttiys sekä hyvä varastoitavuus. Sulateliimareseptien laaja muokattavuus mahdollistaa myös tuotteiden optimoinnin spesifeille käyttökohteille (Skeist 1990, 408). Sulateliimojen käyttöä rajoittavia tekijöitä ovat niiden käytön vaatima korkea lämpötila, huono tartunta esimerkiksi metallisubstraatteihin sekä niiden uudelleen pehmeneminen lämpötilan nousussa, joka saattaa heikentää sidoksen vahvuutta. Näistä syistä ne eivät sovellu lämpöherkkien substraattien liimaamiseen tai pitkäkestoisiin rakenteellisiin sidoksiin. (Müller & Rath 2010, 82.)

2.1.1 Sulateliiman toimintaperiaate

Sulateliimat ovat toimintansa kannalta kemiallisesti inerttejä eli niiden kemiallinen koostumus ei muutu liiman kovettuessa, eikä niiden sidos substraattien kanssa perustu kemiallisiin sidoksiin materiaalien välillä, vaan mekaaniseen tartuntaan liiman jäähtyessä substraatin kuitujen tai vastaavan rakenteen ympärillä. Sidoksen lujuus on siis liiman vahvuuden lisäksi riippuvainen liiman kyvystä kostuttaa substraatin pinta eli levittäytyä sille mahdollisimman peittävästi. (Müller & Rath 2010, 79.)

Polymeerien lasisiirtymäalue on se lämpötilaväli, jossa amorfinen polymeeri alkaa siirtymään kiinteästä aineesta nesteeksi tai päinvastoin. Sen tarkka laajuus on riippuvainen lämmitys- tai jäähdytysnopeudesta. Lasisiirtymälämpötila määritellään usein tämän alueen keskipisteeksi ja sen ajatellaan olevan se piste, jossa polymeeri vaihtaa faasia, vaikka todellisuudessa muutos tapahtuu koko lasisiirtymäalueella (Qian, ym. 2019). Kuumennettaessa sulateliimassa käytettyjen polymeerien makromolekyylien kyky liikkua vapaasti kasvaa ja liiman viskositeetti laskee sen lämmittäessä korkeammalle lasisiirtymälämpötilansa yläpuolelle. Riittävän korkeassa lämpötilassa, sulateliiman viskositeetti laskee merkittävästi ja se menettää kiinteät ominaisuutensa, joka mahdollistaa sen levittämisen substraattien pinnalle nesteenä. Kuumennuksen loputtua, liima jäähtyy nopeasti ja siirtyy takaisin kiinteään faasiin, muodostaen substraattien välille sidoksen. Liiman jäähtymisnopeus riippuu useasta tekijästä, kuten applikoidun

liiman määrästä sekä substraattien että liiman omasta lämmönjohtavuudesta. (Müller & Rath 2010, 79.)

Koska sulateliimojen toiminta ei perustu kemiallisiin reaktioihin liimassa, on niiden toimintamekanismi reversiibeli eli ne eivät menetä termoplastisia ominaisuuksiaan käytettäessä. Liimat siis pehmenevät ja sulavat uudelleen lämmittäessä tarvittaessa useita kertoja, ja lämmittämällä jo luotua sidosta voidaan sen mekaanista lujuutta heikentää. (Müller & Rath 2010, 81.)

Pakkausteollisuudessa käytettävät sulateliimat ovat etyyliivinyylisetaatti- (EVA) tai polyolefiinipohjaisia (Müller & Rath 2010, 82). Sekä EVA:t että käytettävät polyolefiinit ovat osittain kiteisiä polymeerejä, jotka eivät muodosta kovalenttisia verkkosidoksia makromolekyylinsä välille. Osittain kiteiset polymeerit muodostavat jäähtyessään kiderakenteita, jotka kuitenkin ovat amorfisten polymeerirakeiteiden ympäröimiä. Amorfisten alueiden hilarakenne ei ole kiteinen ja molekyylien väliset sidokset niissä ovat heikkoja. Kaksiosainen rakenne vaikuttaa polymeerin ja sen vuoksi myös sulateliiman reologiaan merkittävästi. Polymeeriä lämmitettäessä sen amorfiset alueet pehmenevät alemmassa lämpötilassa, mutta kiderakenteet hajoavat vasta polymeerin sulamispisteessä. (Mezger 2019, 140.) Pehmenemisestä riippumatta, osittain kiteytynyt polymeeri säilyttää suuren osan mekaanisesta vahvuudestaan kiderakenteiden hajoamiseen asti. Jäähtyessään polymeerin kiderakenteet muodostuvat hitaasti, joka pidentää sulateliiman avointa aikaa lämpötilan laskemisesta riippumatta. (Müller & Rath 2010, 82.)

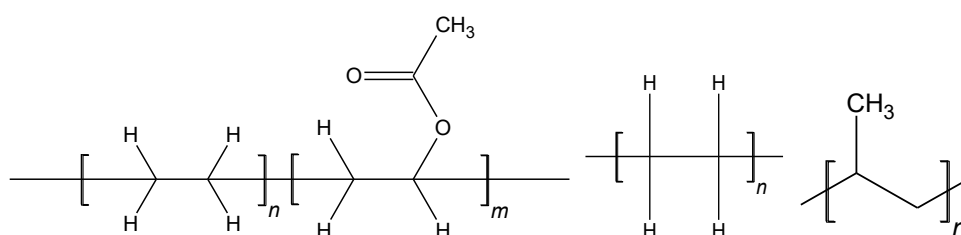
2.1.2 Raaka-aineet

Pakkausteollisuuden sulateliimoissa pääasialliset raaka-aineet ovat polymeerit, hartsit, vahat, pienissä määrin käytettävät lisäaineet sekä pigmentit. Raaka-aineiden keskeiset suhteet liiman reseptissä riippuvat liimalta halutuista ominaisuuksista (Müller & Rath 2010, 82).

Polymeerit antavat liimalle suuren osan sen sitomiskyvystä sekä reologisista ominaisuuksista. Samassa sulateliimassa voidaan käyttää useita eri polymeere-

jä, mutta niiden sekoittaminen, kuten myös muut raaka-aineet, saattavat haitata kiderakenteen muodostumista eli polymeerien on useimmiten oltava keskenään yhteensopivia. (Müller & Rath 2010, 84.)

EVA-kopolymeerit ovat eteenistä sekä vinyyliasetaatista muodostuneita polymeeriketjuja (Kuvio 1). Tyypillisesti ne luokitellaan vinyyliasetaatin määrän mukaisesti, sillä sen korkeampi määrä vähentää polymeerin kiderakenteen muodostumista. Pääsääntöisesti EVA-kopolymeerien vinyyliasetaattipitoisuus on 15–40 %. Pakkausteollisuudessa käytettävät polyolefiinit ovat eteenistä, propeenistä tai niiden seoksesta muodostuvia polymeeriketjuja (Kuvio 1). (Müller & Rath 2010, 84–86.)



KUVIO 1. Etyylivinyyliasetaattiketjun eteeni (vasemmalla) ja vinyyliasetaatti sekä polyolefiiniketjun eteeni ja propeni (oikealla).

Sulateliiimoissa käytettävät hartsit parantavat liiman tartuntaa varsinkin sulassa olomuodossa, ja matalan molekyyli massansa vuoksi ne laskevat liiman viskositeettia, helpottaen sen levittämistä. Usein hartsien lisääminen myös laskee liiman käyttölämpötilaa merkittävästi. Käytössä on sekä petrokemianteollisuuden sivutuotteena syntyviä hiilivetyhartseja, että luonnollisista raaka-aineista valmistettavia hartseja, kuten mäntyhartsit. (Li, Bouzidi, Narine 2008.)

Vahaa, useimmiten parafiini- tai mikrokristallivahaa, lisätään sulateliimareseptihin laskemaan reseptin hintaa sekä viskositeettia. Vahalla on myös huomattava vaikutus liiman avoimeen aikaan ja sitomisnopeuteen sen jäähtyessä. Toisinaan vahat myös heikentävät liiman ominaisuuksia, esimerkiksi heikentämällä sen adheesiota tai venymää, jonka vuoksi liimasauma murtuu helpommin mekaanisesta rasituksesta. (Hot Melt Adhesives: Basics, Ingredient... 2021.)

Lisäaineet kuten pehmittimet ja antioksidantit ovat usein vain pieni osa sulateliiman reseptissä käytettävistä raaka-aineista. Pääsääntöisesti erilaisia lisäainei-

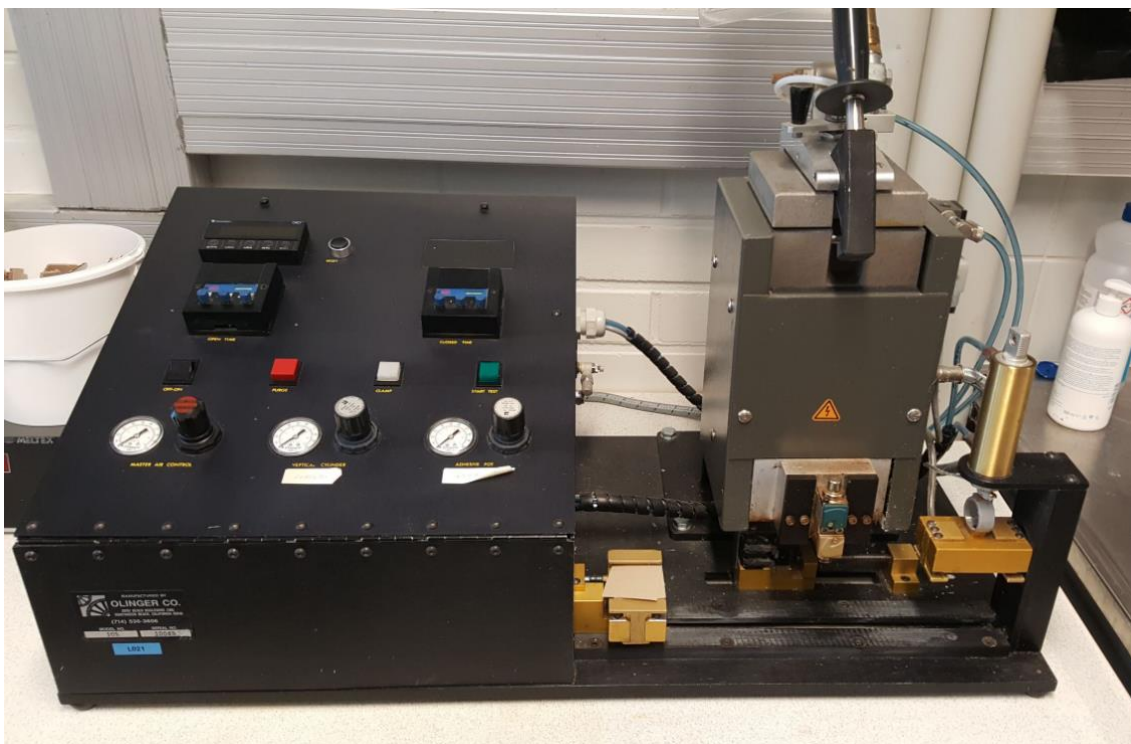
ta käytetään liiman reologisten ominaisuuksien muokkaamiseen sekä sen komponenttien hapettumisen vähentämiseen sen ollessa sulatilassa. Lisäaineeksi voidaan luetella myös täyteaineet, joiden määrä reseptissä on usein muita lisäaineita suurempi. (Müller & Rath 2010, 88.)

2.1.3 Sulateliimojen testattavat ominaisuudet

Sulateliimojen käytön kannalta merkittäviä tutkittavia ominaisuuksia ovat esimerkiksi niiden viskoelastinen käyttäytyminen, viskositeetti käyttölämpötilassa, pehmenemispiste, avoin aika, sitomisnopeus sekä geelytyminen (Ebnesajjad & Landrock 2015, 117). Menetelmästandardien saatavuus näille ominaisuuksille on vaihteleva ja usein käytössä ovat valmistajakohtaiset menetelmät. Liimojen ominaisuuksien määritelmille on olemassa standardi (SFS-EN 923).

Viskoelastista käyttäytymistä sekä viskositeettia voidaan tutkia reometrin avulla (ISO 6721-10). Pehmenemispisteen avulla voidaan selvittää lämpötila, jossa liimasidos alkaa heikentyä termoplastisuutensa vuoksi, ja sen määrittämiseen on käytössä niin kutsuttu ”ring-and-ball” menetelmä sekä oma testilaitteensa standardoiduilla parametreilla (CSN EN 1238). Liiman geelytymistä, eli sen ominaisuuksien peruuttamatonta muutosta pitkäkestoisessa lämmityksessä, seurataan sekä silmämääräisesti että viskositeetin muutoksen avulla.

Olinger-laitteen (Kuva 1) avulla voidaan määrittää sulateliiman avoin aika sekä sitomisnopeus (CR 14376:2002). Avoimella ajalla tarkoitetaan sitä maksimiai-kaa, joka kuluttua applikoidun liiman päälle painetun toisen substraatin kanssa muodostuu vielä hyväksyttävä sidos. Sitomisnopeudella tarkoitetaan sitä minimaikaa, jonka jälkeen kaksi yhteen puristettua substraattia muodostavat hyväksyttävän sidoksen. (SFS-EN 923 2015, 35.) Mittauksessa laite applikoi vakioidun määrän sulaa liimaa substraattina toimivalle kartongille noin 4 cm pituisena juovana, ja haluttujen parametrien mukaisesti painaa toisen kartongin juovan päälle vakioidulla voimalla ja repii syntyneen sidoksen auki.



KUVA 1. Olinger-laite (Virtanen 2021)

Avointa aikaa määritettäessä, muuttujana on liiman applikoinnin ja toisen substraattipinnan laskemisen välinen viive. Tulokset tulkitaan avoimen ajan määrittäessä silmämääräisesti liiman levittymisestä ja substraattien kuiturepeämästä (Kuva 2). Kun liiman avoin aika on ohi, se on kovettunut liikaa levittymään substraatteja puristettaessa, ja vaikka kuiturepeämää tapahtuisi, jää liimasauma kapeaksi ja kerrokseltaan paksuksi.



KUVA 2. Olinger-laitteessa avointa aikaa mitatessa käytetyt kartonkipalat 4–7 sekunnin odotusajoilla. Vasemmalla laitteen applikoima liimaraita ilman puristusta (Virtanen 2021)

Sitomisnopeutta määrittäessä muuttujana käytetään aikaa, jonka laite puristaa substraatteja yhteen. Sitomisnopeutta määrittäessä liimasauman auki repimiseen vaadittavan voiman kehittymistä tarkastellaan esimerkiksi lisäämällä puristusaikaa 0,1 sekuntia mittausten välillä. Kun vaadittava voima ylittää halutun pisteen, todetaan testissä käytetty puristusaika liiman sitomisnopeudeksi.

2.2 Reologia ja reometriset mittaukset

Reologia on aineiden deformaatiota ja virtauskäyttäytymistä tutkiva fysiikan haara, ja reometria näiden ominaisuuksien mittausta fluideista materiaaleista. Toisin kuin viskometrillä, nykyaikaisella reometrillä voidaan suorittaa sekä jatkuvia rotaatiomittauksia sekä oskillaatiomittauksia, joiden avulla voidaan mitata ja laskea viskositeetin lisäksi materiaalien muita reologisia ominaisuuksia laajalti muuttamalla mittaussparametrejä. (Mezger 2019, 7.)

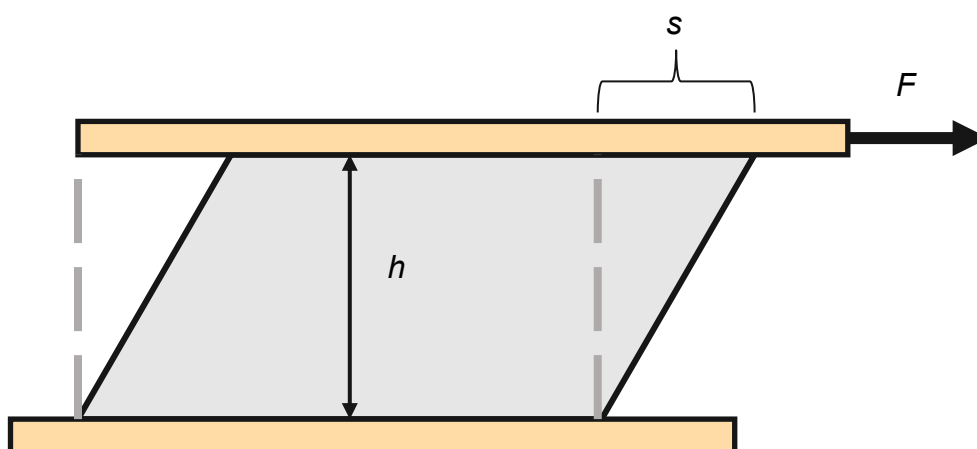
2.2.1 Reologian teoria

Reologian kannalta materiaalit voidaan asettaa skaalaan ideaaliviskoosisten ja ideaalielastisten ominaisuuksien välille niiden viskoelastisen käyttäytymisen perusteella. Materiaalin viskoelastisella käyttäytymisellä tarkoitetaan sekä sen

viskoosisen että elastisen käytöksen yhdistelmää. Viskoosiudella tarkoitetaan reologiassa materiaalin sisäisestä, molekyylien välisestä kitkasta johtuvaa käytöstä, joka materiaalin deformatuessa absorboi deformaation aiheuttamaa voimaa ja vapauttaa sen lämpönä ympäristöönsä. Elastisella käyttäytymisellä taas tarkoitetaan deformaation yhteydessä materiaalin rakenteeseen, esimerkiksi sidoksia venyttämällä absorboitua energiaa, joka käytetään materiaalin palautumiseen deformaation jälkeen. (Mezger 2019, 96–97.)

Materiaaleja, joiden viskoelastinen käyttäytyminen on pääosin viskoosista, kutsutaan viskoelastisiksi nesteiksi, kun taas niitä, joiden käytös on pääosin elastista, kutsutaan viskoelastisiksi kiinteiksi aineiksi. Esimerkiksi monien nesteiden, kuten huoneenlämpöisen veden, käyttäytyminen on hyvin lähellä ideaaliviskoosista ja sen elastiset ominaisuudet ovat lähes olemattomat, kun taas samoissa olosuhteissa olevan kiven käytös on lähellä ideaalielastista, sillä sen sisältämät molekyylit eivät kiinteässä rakenteessa aiheuta juuri materiaalin sisäistä kitkaa. Tästä syystä vesi on siis viskoelastinen neste ja kivi viskoelastinen kiinteä aine. (Mezger 2019, 8.)

Yksi mahdollisista tavoista tutkia materiaalin viskoelastista käytöstä ovat reometrillä suoritettavat leikkausmittaukset. Leikkausmittauksen voi periaatteeltaan pelkistää kuvion 2 mukaiseen tilanteeseen, jossa h paksuinen kerros materiaalia asetetaan kahden levyn väliin ja toista levyistä liikutetaan voimalla F matka s . (Shaw 2012, 16–44).



KUVIO 2. Leikkausmittaus.

Näytteen levyyn koskevan pinta-alan ollessa A , voidaan kaavalla 1 laskea reologinen suure leikkausjännitys τ (Pa).

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (1)$$

Leikkausjännitys kuvaa materiaalin leikkaussuunnassa tapahtuvaa deformaatiota, eli muodonmuutosta aiheuttavaa voimaa (Shaw 2012, 16–44). Kuvion 2 mukaisella leikkausmittauksella voidaan myös laskea leikkausmuodonmuutos γ , käyttämällä hyödyksi matkaa s ja näytteen paksuutta h kaavan 2 mukaisesti.

$$\gamma = \frac{s}{h} \quad (2)$$

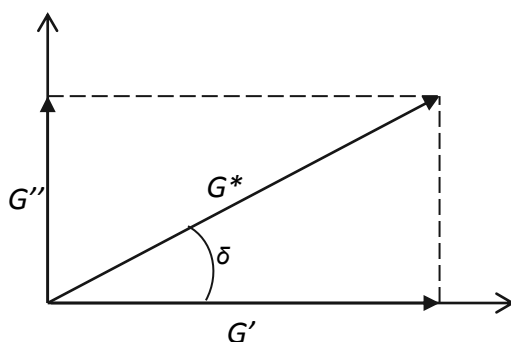
Leikkausmuodonmuutos on leikkausjännityksen aiheuttamaa muodonmuutosta materiaalissa kuvaava suure, jonka arvo ilmoitetaan pääsääntöisesti prosentteina (Agassant ym. 2017).

Mikäli mittaus suoritetaan edestakaisella oskillaatioliikkeellä, leikkausjännitys ja leikkausmuodonmuutos muuttavat suuntaa liikkeen mukaisesti. Tällöin niiden jatkuvassa muutoksessa olevat suuruudet muodostavat siniaallot, joiden amplitudien merkinnät ovat leikkausjännityksen amplitudi τ_A (Pa) ja deformaatioamplitudi γ_A . Leikkausjännityksen amplitudin ja deformaatioamplitudin avulla voidaan laskea materiaalin koko viskoelastista käytöstä kuvaava kompleksi leikkausmoduuli G^* (Pa). Se on määritelty oskillaatiomittauksissa käytettävän elastisuuden lain (kaava 3) mukaisesti:

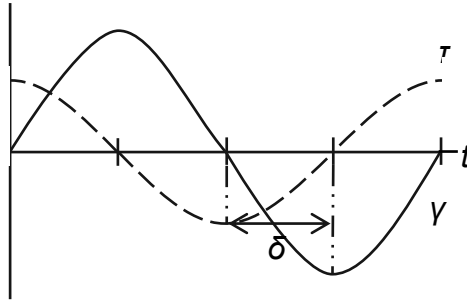
$$G^* = \frac{\tau_A}{\gamma_A}, \quad (3)$$

jossa τ_A (Pa) on leikkausjännityksen amplitudi ja γ_A on deformaatioamplitudi. Viskoosista osaa kompleksista leikkausmoduulista kuvataan termillä häviömoduuli ja sen merkintä on G'' (Pa). Käytännössä häviömoduuli kuvaa materiaalin sisäisen kitkan aiheuttamaa deformaation vastustusta. Kitkan muodossa deformaatiosta absorboitunut energia vapautuu materiaalista lämpönä sen ympäristöön, antaen häviömoduulille nimensä. Elastisesta osasta taas käytetään termiä

varastomoduuli, jonka merkintä on G' (Pa), joka taas kuvaa materiaalin reologisille kiinteille aineille tyypillisiä deformaatiota vastustavia ominaisuuksia. Varastomoduuli saa nimensä elastisen deformaation vastustuksen absorboiman energian varastoitumisesta materiaalin sisäisiin rakenteisiin deformaation ajaksi muodossa, jossa se ei häviä materiaalista, vaan mahdollistaa materiaalin alkuperäisen muodon palauttamiseen deformaation päätyttyä. G^* voidaan ajatella vektorina, jonka X-akselin mukainen suuruus on G' ja Y-akselin mukainen suuruus on G'' , kuvion 3 mukaisesti. (Mezger 2019, 95–97.) G^* ja G' välistä kulmaa kutsutaan vaihesiirron kulmaksi δ , joka tarkoittaa mittausoskillaation aiheuttamien leikkausjännityksen τ (Pa) ja leikkausmuodonmuutoksen γ siniaaltojen välistä aikaeroa (Kuvio 4). Materiaalin käytöksen ollessa ideaalielastista, siniaaltojen välillä ei ole aikaeroa, eli vaihesiirron kulma on 0° ja materiaalin käytöksessä ei ole mitattavaa häviömoduulia. Ideaaliviskoosisessa käytöksessä aikaero on yksi neljäsosa mittauksessa käytetystä oskillaatiotaajuudesta, jolloin vaihesiirron kulma on 90° ja materiaalilla ei ole mitattavaa varastomoduulia. (Collyer & Clegg 1998, 4.)



KUVIO 3. Häviömoduulin, varastomoduulin ja kompleksin leikkausmoduulin välinen suhde.



KUVIO 4. Leikkausjännityksen ja leikkausmuodonmuutoksen siniaallot ideaaliviskoosisessa käytöksessä.

Häviökerroin $\tan\delta$ kuvaa varasto- ja häviömoduulin suhdetta kaavan 4 mukaisesti:

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad (4)$$

Se ei anna uutta tietoa materiaalin ominaisuuksista, mutta sitä voidaan käyttää havainnollistamaan esimerkiksi faasimuutoksia. Materiaalin jähmettyessä sen häviökerroin laskee. Häviökertoimen alittaessa arvon 1, materiaalista tulee viskoelastinen kiinteä aine ja sen lähestyessä nollaa, materiaalin reologinen käytös lähenee ideaalielastista. (Mezger 2019, 98–99.)

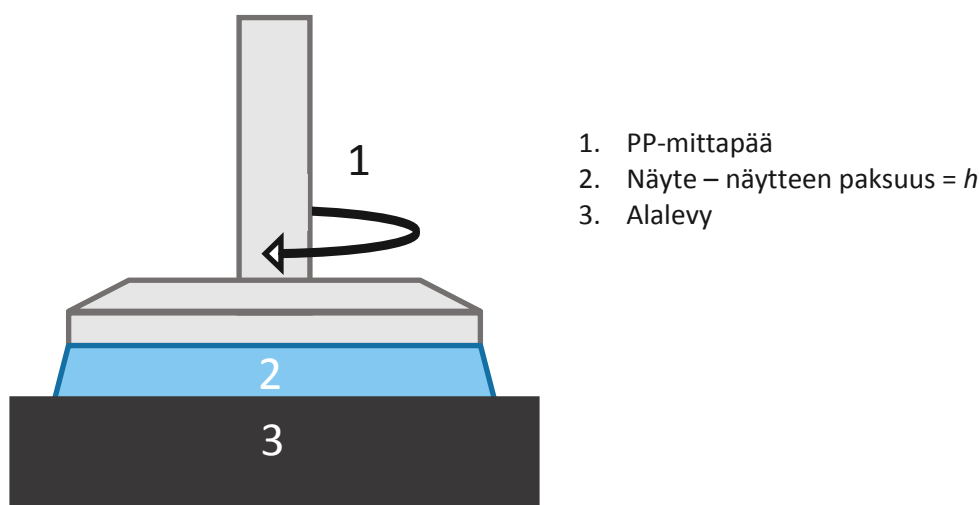
2.2.2 Rotaatioreometrin toiminta

Nykyaikaisilla rotaatioreometreilla voidaan suorittaa leikkaus- ja vääntömittauksia joko mittauspään jatkuvalla pyöryksellä tai oskillaatioliikkeellä. Säättämällä mittapään kulmanopeutta, haluttua leikkausjännitystä tai leikkausmuodonmuutosta voidaan määrittää useita erilaisia reologisia ominaisuuksia, joiden perusteella voidaan vertailla näytteiden käytöstä erilaisissa virtaus- tai levitysolosuhteissa. Mittauksien aikana parametrit voivat pysyä vakioina tai niitä voidaan muuttaa joko asteittain tai liukuvasti. Esimerkiksi temperature sweep -mittauksissa mittapään kulmanopeus sekä oskillaatioliikkeen aiheuttama leikkausmuodonmuutos asetetaan vakioksi, mutta lämpötilaa muutetaan liukuvasti. Näin voidaan seurata vakioituneen deformaation aiheuttamiseen vaadittavan voi-

man kehittymistä materiaalin reologisten ominaisuuksia muuttuessa lämpötilan mukana. (Mezger 2019, 15–29.)

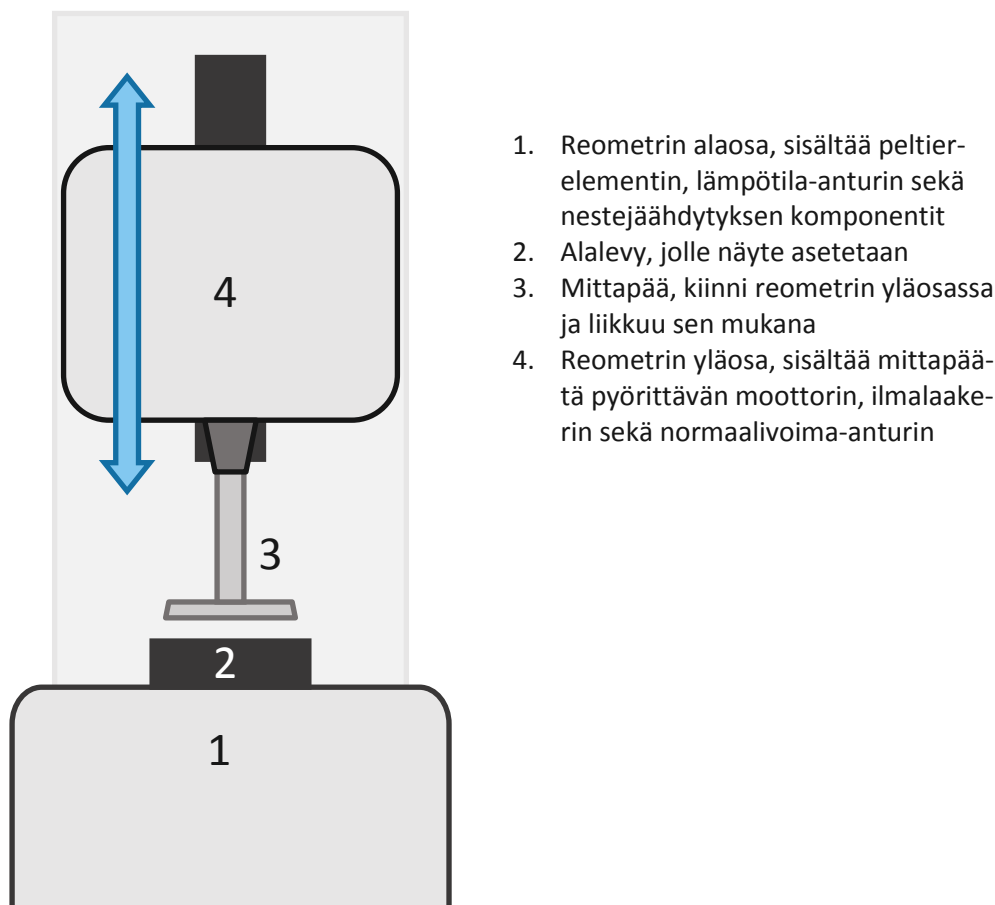
Reometrin mittausgeometriaan kuuluu alalevy, jolle näyte asetetaan, sekä ilma-laakerin varassa oleva mittauspää, joka lasketaan halutulle korkeudelle alalevystä, jolloin väliin jäävän näytteen paksuutta voidaan kontrolloida. Mittauspään pyöriessä tai oskilloidessa valittujen mittausparametrien mukaisesti, näyte vastustaa sen liikettä reologisten ominaisuuksiensa mukaisesti, ja reometri mittaa tarvittavan voiman tai nopeuden mittausparametrien ylläpitämiseen. Käytetyn mittausgeometrian, tarvittavan voiman ja mittauspään liikkeen perusteella, reometrin ohjelmisto kykenee laskemaan mittauksella tavoitellut reologiset ominaisuudet. (Rheological measurements 2021.)

Polymeerien mittauksessa käytetään standardoidusti kuvion 5 mukaista Parallel Plates eli PP mittausgeometriaa, jossa sekä alalevy että mittauspää ovat yhdensuuntaisia levyjä ja joiden välisen korkeuden suositellaan olevan noin 0,5 mm – 1,0 mm (ISO 6721-10). PP-mittausgeometrioita on saatavilla esimerkiksi 25 mm ja 50 mm halkaisijaltaan olevilla mittauspäillä. Mittauspään halkaisija valitaan näytteen viskositeetin perusteella. Näytteet, joiden viskositeetti on matala, vastustavat liian pienipinta-alaisen mittapään liikettä vain vähän ja mittaus tulokset jäävät mittausherkkyyden alapuolelle, kun taas näytteet, joiden viskositeetti on korkea, voivat aiheuttaa päinvastaisen ongelman liian suuripinta-alaisen mittauspään kanssa. (Mezger 2019, 18–19, 166.)



KUVIO 5. Parallel Plates mittausgeometria.

Reometrin alalevyssä on mittauslämpötilan kontrollointiin käytettävä Peltier-elementti, joka mahdollistaa lämpötilan vakioimisen tai sen muuttamisen mittauksen aikana -40 °C ja $+200\text{ °C}$ välillä (Kuvio 6). Varsinkin polymeerien mittauksessa niiden reologiset ominaisuudet ovat vahvasti riippuvaisia lämpötilasta. Koska pelkkä alalevyn lämmittäminen saattaa aiheuttaa näytteen epätasaisen lämmittämisen, on käytössä myös aktiivisia huuvia. Aktiiviset huuvat lämmittävät mittausgeometriaa ylhäältäpäin ja eristävät sen huoneilmasta, jonka virtaukset ja lämpötilan muutokset vaikuttaisivat merkittävästi tuloksiin. (Mezger 2019, 67–68.)



KUVIO 6. Reometrin pääkomponentit.

Nykyaikaiset rotaatioreometrit sisältävät mittauspään kohdistuvaa normaalivoimaa mittaavan anturin (Kuvio 6), jota voidaan reologisissa mittauksissa käyttää esimerkiksi mittausvälin hallintaan näytteen muuttaessa kokoa faasimuutoksen yhteydessä. Käyttäen apuna mittauspään kohdistuvan normaalivoiman mittausta, sekä mittapään tarkkaa vertikaalia liikkuvuutta, voidaan suorittaa niin kutsuttuja ”tack-mittauksia”, joissa mittapää painetaan reometrin alalevyllä tai

erilliselle telineelle asetetulle tarttuvalle pinnalle, ja nostetaan joko vakioidulla nopeudella tai mittapään kohdistuvalla normaalivoimalla. Näin voidaan mitata esimerkiksi liimasidoksien vahvuutta tai liimapinnan tarttuvuutta. (Anton Paar 2021.)

3 TYÖN SUORITUS

Työ suoritettiin kahdessa osassa, josta ensimmäisessä vertailtiin jo käytössä olevia sulateliimareseptejä, joiden välillä oli merkittäviä raaka-aine eroja. Vertailussa pyrittiin selvittämään sulateliimatuotteiden reologisten ominaisuuksien mahdollisen korreloimista tuotteiden avoimen ajan tai sitomisnopeuden osalta. Toisessa osassa valmistettiin yhdeksän samaan reseptiin pohjautuvaa näytettä, joiden raaka-aineet olivat samat, mutta niiden keskeisiä suhteita muutettiin. Työssä käytettyjen Olinger-laitteella saatujen avoimien aikojen sekä sitomisnopeuksien mittaaminen ei kuulunut työn piiriin, vaan tulokset saatiin Kiilto Oy:ltä. Sekä tuotteiden että näytteiden Olinger-mittaukset on suoritettu Kiilto Oy:n työohjeen mukaisesti.

3.1 Laitteet ja mittausparametrit

Työn mittauksiin käytettiin Anton Paar Modular Compact Rheometer MCR 302 pyörimisreometriä aktiivisella huuvalla ja vesi-glykoliseosta sisältävällä Julabo CORIO CP 200F nestejäähdytysjärjestelmällä (Kuva 3).



KUVA 3. Anton Paar Modular Compact Rheometer MCR 302 ja Julabo CORIO CP 200F nestejäähdytysjärjestelmä (Virtanen 2021)

3.1.1 Temperature sweep

Työn reologiset mittaukset suoritettiin oskillaatiomittauksina temperature sweep -menetelmällä, jossa mittausgeometrian lämpötilaa laskettiin 180 °C lämpötilasta tasaisesti 35 °C:een 30 minuutin aikana, eli noin 4,83 °C minuutissa, muiden mittausparametrien pysyessä vakiona. Nestejäähdytyksen lämpötilaksi asetettiin 70 °C.

Mittausgeometriana käytettiin PP50-mittapäätä (Kuva 4) sekä mittausvälinä 0,8 mm. Mittapään liikkumisprofiilina käytettiin viskoelastista profiilia, joka pitää mittapään kohdistuvan vertikaalisen normaalivoiman vakiona muuttamalla mittausväliä näytteen laajentuessa tai pienentyessä faasimuutosten yhteydessä.



KUVA 4. Käytetyt mittauspäät. Vasemmalla PP50 ja oikealla PP25 (Virtanen 2021)

10–20 pellettiä, eli noin 4 g liimanäytettä asetettiin 180 °C alalevyille ja sen annettiin sulaa täysin. Näytteen muututtua täysin nestemäiseksi, mittapää laskettiin 0,825 mm korkeudelle, ja näyte trimmattiin keräämällä mittapään alta pois työntynyt liima, jonka jälkeen mittapää laskettiin mittauskorkeudelle 0,8 mm. Tämän jälkeen näytteen annettiin levätä 3 minuuttia jotta mittapään laskemisesta aiheutuva rasitus ei vaikuttaisi mittaustuloksiin. Vakioiduksi leikkausmuo-

donmuutokseksi asetettiin 0,5 % ja mittauspään kulmanopeudeksi 10 1/s. Normaaliveiman vakioksi valittiin 0 N.

Liimareseptien välisessä vertailussa mittauspisteiden määräksi 30 minuutin mittauksen aikana asetettiin 60 ja yksittäisen reseptin muutosten vertailussa 120. Sillä sulateliimojen faasimuutokset ovat nopeita lämpötilan muuttuessa, näytteet muuttuivat mittausparametreille sopimattomiksi matalammissa lämpötiloissa, jolloin mittaus keskeytettiin ennen minimilämpötilan saavuttamista.

Temperature sweep -mittaukset suoritettiin kahdeksasta eri Kiilto Oy:n sulateliimatuotteesta sekä yhdeksästä eri työssä valmistetusta näytteestä. Tulosten toistettavuutta tarkasteltaessa näytteelle 1 suoritettiin yhteensä kolme toistomittausta.

3.1.2 Tack-mittaukset

Tack-mittauksissa alalevyn aloituslämpötilaksi valittiin jokaista näytettä mitattaessa se lämpötila, jossa sen mittaus oli suoritettu Olinger-laitteella. Nestejäähdytyksen lämpötilaksi valittiin 50 °C aloituslämpötilan ollessa alle 180 °C ja 70 °C aloituslämpötilan ollessa 180 °C.

Mittausgeometria käytettiin PP25 (Kuva 4) ja mittapään ala-asentona 0,25 mm. Mittapään liikkumisprofiiliksi valittiin normaalivoimamittausprofiili, jossa mittapää liikkuu halutulla nopeudella normaalivoimasta riippumatta.

Näytettä asetettiin kuumennetulle alalevylle noin 2 g, joka vastaa noin 5–10 pellettä ja sen annettiin sulaa täysin ennen mittauksen aloittamista. Tämän jälkeen mittapää laskettiin ala-asentoonsa ja näytteen annettiin levätä 1 minuutti. Levon jälkeen mittapäää pyöritettiin 2 sekuntia kulmanopeudella 100 1/s. Mittausgeometrian lämpötilaa alettiin laskea kohti 100 °C liiman jäähtymisen simulomiseksi, kunnes mittapää nostettiin liimapinnasta 1000 $\mu\text{m/s}$ nopeudella noin 10 sekunnin kuluttua. Tack-mittauksen aikana mittausväliksi asetettiin 0,02 s, ja mittauksia otettiin 2 sekunnin ajalta mittapään lähdettyä nousemaan.

Tack-mittauksista saadut tulokset huomattiin nopeasti temperature sweep -tuloksia heikommiksi toistettavuudessa eikä niiden uskottu antavan työhön liittyviä tuloksia, joita reologiset mittaukset eivät antaisi. Työn aikataulutussyistä tack-mittaukset keskeytettiin ennen kaikkien kahdeksan tuotteen ja yhdeksän näytteen mittausta.

Tack-mittaukset suoritettiin kolmesta Kiilto Oy:n sulateliimatuotteesta, jotka valikoitiin avoimen aikansa sekä sitomisnopeutensa eroavuuksien perusteella, sekä kolmesta työssä valmistetusta näytteestä. Tulosten toistettavuutta tarkasteltaessa näytteelle 1 suoritettiin yhteensä kolme toistomittausta.

3.2 Näytteiden valmistus

3.2.1 Sulateliimatuotteet

Valmiiden reseptien välisessä vertailussa käytettiin kahdeksaa eri Kiilto Oy:n sulateliimatuotetta, ja näytteet otettiin tuotannon valmistamista eristä. Tuotannon yhteydessä sulateliimasta valmistetaan pastilleja (Kuva 5), joita käytettiin mittauksissa ilman jatkokäsittelyä.



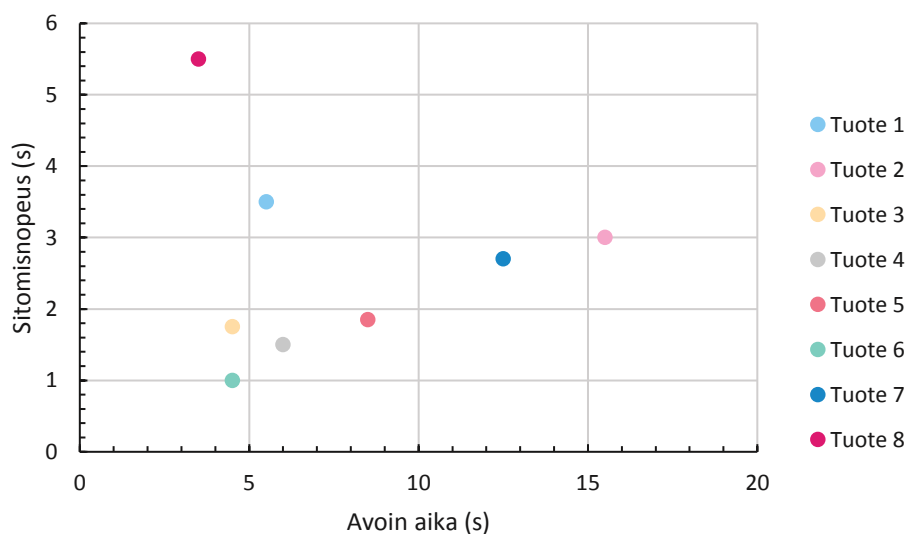
KUVA 5. Esimerkki tuotannon yhteydessä valmistetuista sulateliimapastilleista. Pellettien koko vaihtelee tuotteiden välillä (Virtanen 2021)

Työhön valikoitiin sekä EVA- että polyolefiinipohjaisia tuotteita. Avoimelta ajaltaan ja sitomisnopeudeltaan ne kattavat molemmat ominaisuudet laajalta aikaväliltä. Työhön valittiin myös mahdollisuuksien mukaan tuotteita, joiden toinen ominaisuus vastasi läheisesti jonkin toisen tuotteen kyseistä arvoa mutta toisen ominaisuuden kohdalla ero oli merkittävästi suurempi (Taulukko 1).

TAULUKKO 1. Sulateliimatuotteiden avoimet ajat sekä sitomisnopeudet.

Tuote	Avoim aika s	Sitomisnopeus s	Mittauslämpötila °C
1	5–6	3,5	180
2	15–16	3	160
3	4–5	1,7–1,8	160
4	6	1,5	140
5	8–9	1,8–1,9	160
6	4–5	1	100
7	12–13	2,7	160
8	3–4	5,5	180

Tuotteiden eroja ja yhteneväisyyksiä voidaan havainnollistaa esittämällä ne kuviossa, jonka X-akseli on tuotteiden avoin aika ja Y-akseli niiden sitomisnopeus (Kuvio 7).

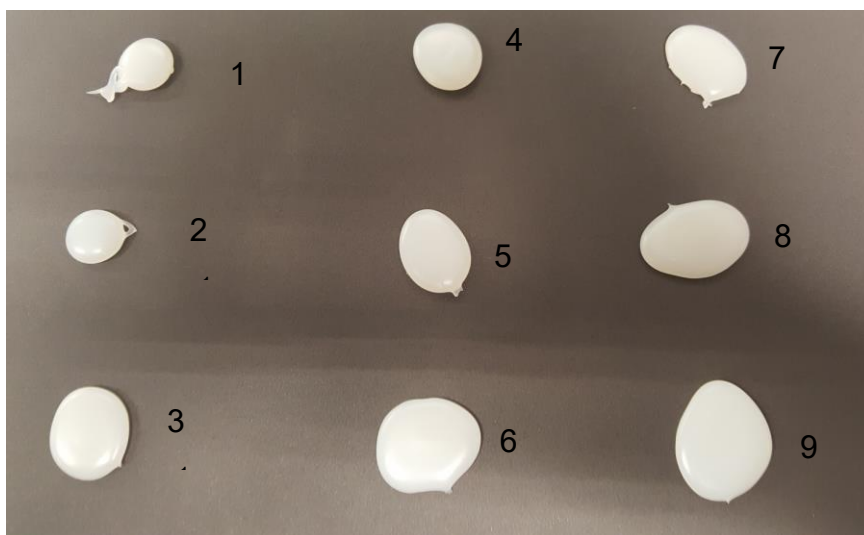


KUVIO 7. Työssä käytettyjen tuotteiden avoimen ajan ja sitomisnopeuden hajauma.

Lähes jokaisen tuotteen avoin aika on määritetty sekunnin mittaisena välinä tarkan ajan sijaan. Tällöin työssä käytettiin arvona aikavälin keskipistettä. Myös kahden tuotteen sitomisnopeus oli määritetty aikavälinä ja työssä käytettiin samaan tapaan aikavälin keskipistettä. Esimerkiksi tuotteen 1 avoimena aikana työssä käytettiin arvoa 5,5 s.

3.2.2 Reseptimuutosnäytteet

Reseptimuutosten aiheuttamia erojen mittaamisessa käytettyjen näytteiden valmistuksessa taulukon 2 mukaiset raaka-aineet punnittiin metalliastiaan 0,01 g tarkkuudella ja sulatettiin lämpökaapissa 170 °C lämpötilassa. Näytteitä sekoitettiin noin 30 minuutin välein viidesti, ja kaadettiin pinnoitetulle paperille jäähtymään (Kuva 6). Mittauksissa käytettävä näytemäärä leikattiin jäähtyneestä liimasta saksilla silmämääräisesti hieman tarvittavaa määrää suuremmaksi, sillä näytteen määrän tuli olla riittävä täyttämään mittausväli.



KUVA 6. Temperature sweep -mittauksissa käytettävää määrää vastaava määrä näytteitä näytenumeroineen (Virtanen 2021)

Koska raaka-aineiden määrät valittiin punnitsemisen helpottamiseksi, valmistettujen näytteiden kokonaismassat eroavat toisistaan hieman. Näytteiden vertai-

lun helpottamiseksi taulukon 3 mukaiset raaka-aineiden massaprocentit voidaan laskea kaavan 5 avulla.

$$\frac{m_R}{m_T} \cdot 100\% = m_R\%, \quad (5)$$

jossa m_R on raaka-aineen punnittu massa, m_T on reseptin kokonaismassa ja $m_R\%$ raaka-aineen massaprocentti reseptissä. Esimerkiksi vahan massaprocentti näytteessä 1 lasketaan seuraavasti:

$$\frac{20 \text{ g}}{93 \text{ g}} \cdot 100\% = 21,505 \dots \%,$$

TAULUKKO 2. Näytteisiin punnitut raaka-aineet ja niiden kokonaismassat.

Näyte	Vaha g	Polymeeri g	Hartsii g	Lisäaineet g	Kokonaismassa g
1	20	40	30	3	93
2	20	45	25	3	93
3	20	35	35	3	93
4	30	40	30	3	103
5	30	45	25	3	103
6	30	35	35	3	103
7	40	40	30	3	113
8	40	45	25	3	113
9	40	35	35	3	113

Koska vahan vaikutus sitomisnopeuteen ja avoimeen aikaan tiedettiin merkittäväksi, valmistettiin kolme näytesarjaa, näytteet 1–3, 4–6 ja 7–9. Jokaisessa sarjassa vahan määrä sarjan sisällä pysyi samana, mutta hartsin sekä polymeerin määrää muutettiin. Näin voitiin tutkia vahan määrän vaikutusta näytteen reologisiin ominaisuuksiin vertaamalla sarjojen välisiä eroja sekä polymeerin että hartsin määrän muutoksen vaikutusta jokaisen sarjan sisällä.

TAULUKKO 3. Näytteiden raaka-aineiden massaprocentit.

Näyte	Vaha m%	Polymeeri m%	Hartsi m%	Lisäaineet m%
1	22	43	32	3
2	22	48	27	3
3	22	38	38	3
4	29	39	29	3
5	29	44	24	3
6	29	34	34	3
7	35	35	27	3
8	35	40	22	3
9	35	31	31	3

Näytteiden 1, 4, 5, 6 ja 7 avoin aika sekä sitomisnopeus mitattiin työn ulkopuolella Olinger-laitteella (Taulukko 4).

TAULUKKO 4. Näytteiden avoin aika ja sitomisnopeus.

Näyte	Avoin aika s	Sitomisnopeus s	Mittauslämpötila °C
1	6–7	1	160
4	5–6	1,2	160
5	4–5	1,4	160
6	5–6	1	160
7	4–5	1,3	160

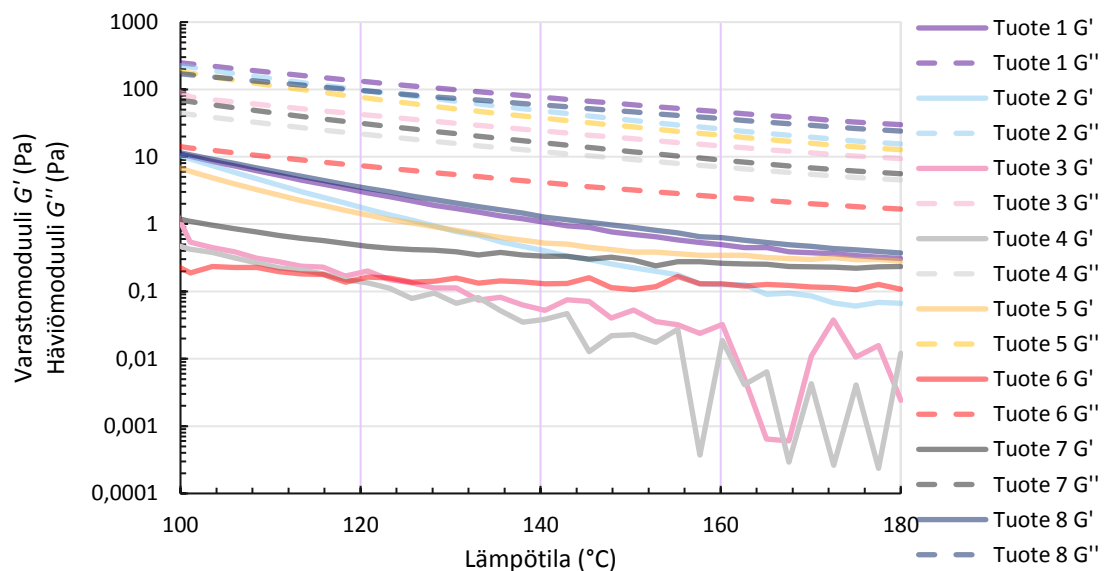
Näytteet 1, 4 ja 7 sisältävät polymeeriä sekä hartsia samassa suhteessa, joten niiden väliset erot havainnollistavat vahan määrän aiheuttamaa muutosta. Näytteissä 4–6 vahan määrä pysyy vakiona, joten niiden väliset erot johtuvat polymeerin ja hartsin suhteen muutoksesta.

4 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELO

4.1 Reseptien väliset erot

Mittauksina Olinger-laitteella tehdyt avoimen ajan sekä sitomisnopeuden määrittäykset eroavat täysin rotaatioreometrillä suoritettavista reologisista mittauksista. Tästä syystä selkeää vertauskohtaa, johon rinnastaa Olinger-mittauksen tuloksia ei ole. Molemmat liiman ominaisuudet kuitenkin kytkeytyvät merkittävästi liiman reologisiin ominaisuuksiin sen jäähtyessä, joten korrelaatiota voidaan etsiä temperature sweep -mittauksen tuloksista niiltä mittaustemperatuureilta, joissa liiman faasimuutokset tapahtuvat.

Suurin osa temperature sweep -mittaustuloksista yli 130 °C lämpötiloissa ovat käyttökeltottomia ainakin varastomodulin G' osalta, koska mittausten tarkkuus ei ole riittävä antamaan luotettavia tuloksia alle 0,1 Pa arvoista. Esimerkkinä tästä on 3 ja 4 (Kuvio 8).



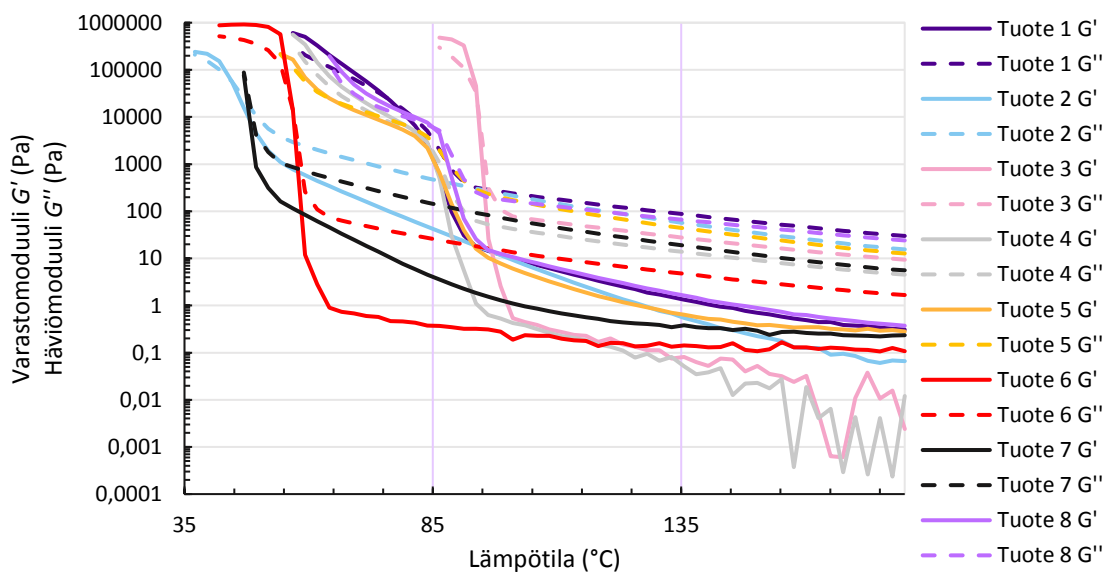
KUVIO 8. Tuotteiden varasto- ja häviömoduuli korkeissa mittaustemperatuureissa.

Vaikka häviömoduulien G'' mittaaminen onnistuu menetelmällä korkeissakin lämpötiloissa, edes arvoja kuten häviökerroin, joiden laskemiseen reometri käyttää varastomodulia ei voida käyttää tältä osin.

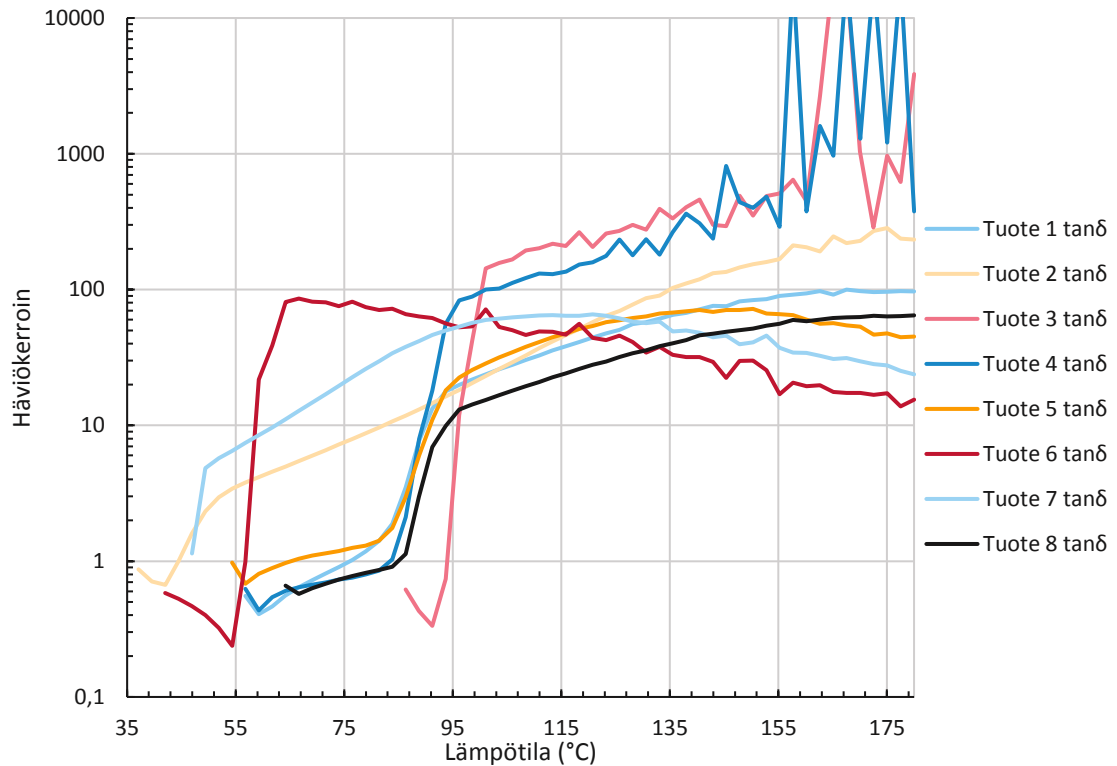
On kuitenkin epätodennäköistä, että yli 130 °C lämpötilassa mitatuilla varastomoduurin tuloksilla olisi merkittävää uniikkia korrelaatiota avoimen ajan tai sitomisnopeuden kanssa, koska pienten applikointimääriensä vuoksi sulateliima jäähtyy nopeasti varsinkin lämmittämättömillä substraateilla, eikä liiman reologisella käyttäytymisellä yli 130 °C todennäköisesti ehdi olemaan käytännön merkitystä tavallisessa applikoinnissa. Kuviosta 8 voidaan myös nähdä, että korkeissa lämpötiloissa tuotteiden häviömoduuli on moninkertainen varastomoduuiliin verrattuna. Tästä voidaan päätellä, että tuotteiden käytös korkeissa lämpötiloissa on lähes täysin viskoottista jopa 110 °C lämpötilaan jäähtyttyään, eikä merkittäviä faasimuutoksia ole vielä tapahtunut.

4.1.1 Avoin aika

Korrelaatiota tuotteiden määritetyn avoimen ajan kanssa etsittiin lämpötilan laskun määräästä Olinger-mittauksen lämpötilan T_0 ja merkittävän faasimuutoksen välillä. Faasimuutosten havainnollistamista helpottamaan, voidaan varasto- ja häviömoduuli (Kuvio 9, Liite 1, Kuvio 26) muuttaa reometrin laskemaksi häviökertoimeksi $\tan\delta$ (Kuvio 10).



KUVIO 9. Sulateliimatuotteiden temperature sweep -tulokset.



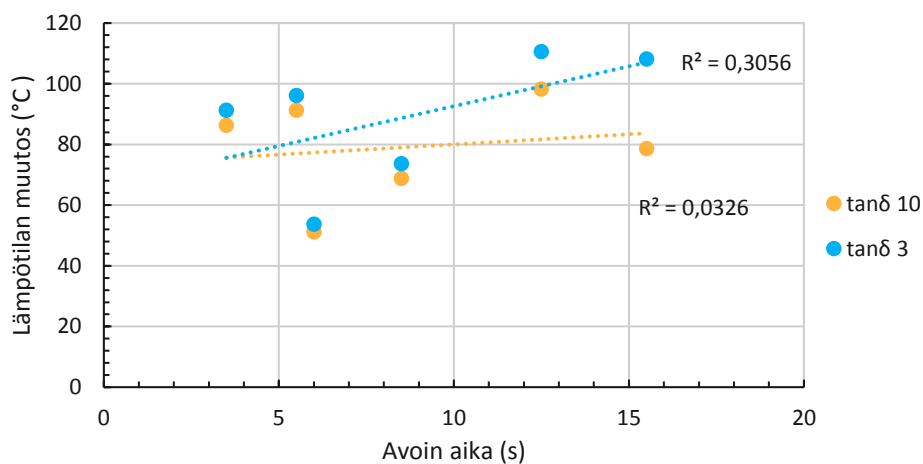
KUVIO 10. Reometrinen tuotteille laskemat häviökertoimet lämpötilan muuttuessa.

Tarkasteltaviksi häviökertoimen arvoksi valittiin 10 ja 3, eli lämpötila, jossa häviömoduuli on kymmen- ja kolminkertainen verrattuna varastomoduliin (Taulukko 6). Häviökertoimen ollessa 10, liima on vielä reologiselta olemukseltaan neste, mutta sen elastinen käyttäytyminen ei ole enää merkityksettömän pientä. Häviökertoimen ollessa 3, liima on reologisesti lähes kiinteää ainetta. Käytännössä tällöin voidaan ajatella liiman olevan mahdollisesti jo liian kiinteää kostutukseen sen päälle painettu toinen substraatti ja muodostaakseen riittävän vahvan sidoksen. $T_{tan\delta 10}$ ja $T_{tan\delta 3}$ lämpötiloiksi valittiin tarkasteltavaa lämpötilaa lähimpänä oleva mittauspiste. Tarkemman arvon laskeminen olisi mahdollista, mutta korrelaatiota etsiessä se ei ole tarpeellista. Tuotteiden 3 ja 6 kohdalla mittausresoluutio todettiin riittämättömäksi häviökertoimen jyrkän laskun vuoksi.

TAULUKKO 6. Lämpötilat, joissa tuotteiden häviökerroin on noin 10 ja 3.

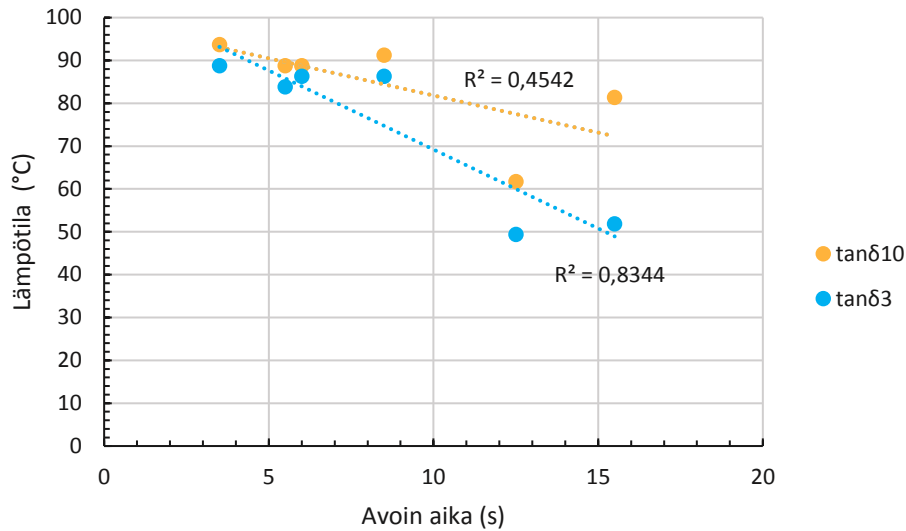
Tuote	Avoin aika s	T_0 °C	$T_{\tan\delta 10}$ °C	$T_{\tan\delta 3}$ °C	$T_0 - T_{\tan\delta 10}$ °C	$T_0 - T_{\tan\delta 3}$ °C
1	5–6	180	88,79	83,87	91,21	96,13
2	15–16	160	81,41	51,88	78,59	108,12
3	4–5	160	-	-	-	-
4	6	140	88,79	86,33	51,21	53,67
5	8–9	160	91,24	86,33	68,76	73,67
6	4–5	100	-	-	-	-
7	12–13	160	61,73	49,41	98,27	110,59
8	3–4	180	93,7	88,78	86,3	91,22

Asettamalla X-akseliksi avoimen ajan ja Y-akseliksi lämpötilamuutoksen, voidaan arvot asettaa kuvioon tarkasteltavaksi ja suuntaviivan avulla voidaan havainnollistaa lämpötilamuutoksen mahdollista korrelaatiota avoimen ajan kanssa (Kuvio 11). Saatujen arvojen välillä ei ole havaittavissa merkittävää korrelaatiota.



KUVIO 11. Tuotteiden lämpötilan muutos ennen tarkastelupistettä ja avoin aika.

Korrelaatiota avoimeen aikaan tarkasteltiin samaan tapaan myös suoraan $T_{\tan\delta 10}$ ja $T_{\tan\delta 3}$ lämpötiloista. Tällöin Y-akseliksi asetetaan lämpötila celsiusasteina (Kuvio 12).



KUVIO 12. Tuotteiden lämpötila tarkastelupisteessä ja avoin aika.

$T_{tan\delta 3}$ arvojen ja avoimen ajan välillä on havaittavissa mahdollinen trendi, kun arvot asetetaan trendiä parhaiten kuvaavalle suoralle, mutta tuotteet 5 ja 7 ovat huomattavan kaukana suorasta ja dataa on liian vähän selviin päätelmiin. On mahdollista, että $T_{tan\delta 3}$ arvon avulla voidaan arvioida samankaltaisia reseptejä, mutta menetelmä tuskin toimii kaikille tuotteille.

Todennäköisin syy selvän korrelaation puutteelle on tuotteissa käytettyjen raaka-aineiden erot lämmönjohtavuudessa. Olinger-mittaus tapahtuu huoneenlämmössä, huoneenlämpöisillä substraateilla, joka mahdollistaa liiman jäähtymisen käytännön liimausta vastaavalla tavalla. Reometri kontrolloi mittausgeometrian ja näytteen lämpötilaa tarkasti, joten kaikki reometrillä mitattavat näytteet jäähtyvät samalla nopeudella, eivätkä sillä saadut tulokset vastaa sulateliiman käyttäytymistä normaalissa applikoinnissa.

4.1.2 Sitomisnopeus

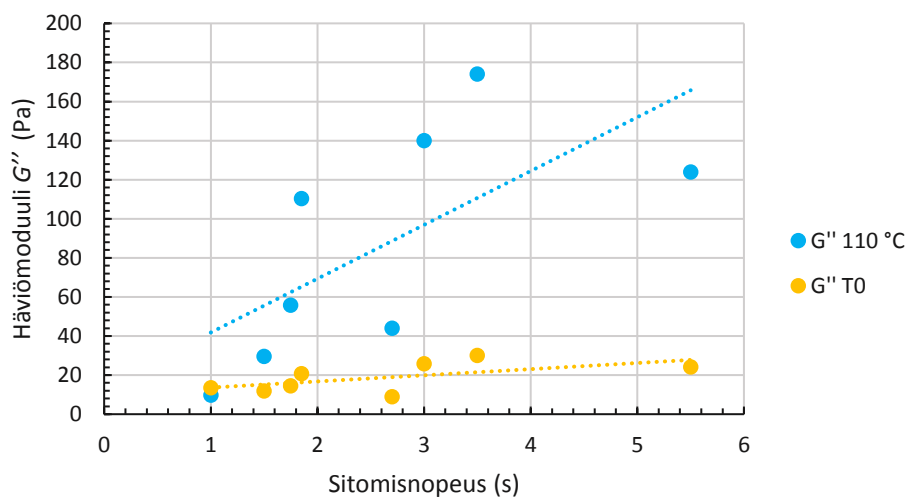
Sitomisnopeuden ajateltiin todennäköisimmin olevan reometrillä mitattavissa liiman kykyä kostuttaa molemmat liimattavat substraatit nopeasti. Mahdollisena reologisena ominaisuutena kuvaamaan tätä pidettiin häviömoduulin suuruutta lämpötilassa, jossa varastomoduuili on vielä merkityksettömän pieni. Tällöin sulateliima on vielä varmasti nestemäistä, ja häviömoduuli määrittää sen koko

viskoelastisen käytöksen. Sen ollessa ainoa deformaatiota vastustava reologinen ominaisuus, pienemmän häviömoduulin pitäisi siis helpottaa substraattien kostuttamista. Ensimmäiseksi tarkastelupisteeksi valittiin 110 °C, koska sen katsottiin olevan hieman merkittävien faasimuutosten alkupisteen yläpuolella. Toiseksi tarkastelupisteeksi valittiin tuotteille Olinger-mittauksessa käytetty lämpötila T_0 (Taulukko 7).

TAULUKKO 7. Tuotteiden sitomisnopeudet ja häviömoduulit tarkastelupisteissä

Tuote	Sitomisnopeus s	T_0 °C	G'' 110 °C Pa	$G'' T_0$ Pa
1	3,5	180	173,99	29,956
2	3	160	139,95	25,691
3	1,7–1,8	160	55,721	14,427
4	1,5	140	29,507	11,841
5	1,8–1,9	160	110,35	20,735
6	1	100	9,6873	13,496
7	2,7	160	43,882	8,9068
8	5,5	180	123,81	24,05

Arvot voidaan sovittaa suorille kuviossa, jonka X-akseliksi asetetaan sitomisnopeus sekunteina ja Y-akseliksi häviömoduulin suuruus pascaleina (Kuvio 13).



KUVIO 13. Tuotteiden sitomisnopeus ja häviömoduulin arvot asetettuina suorille.

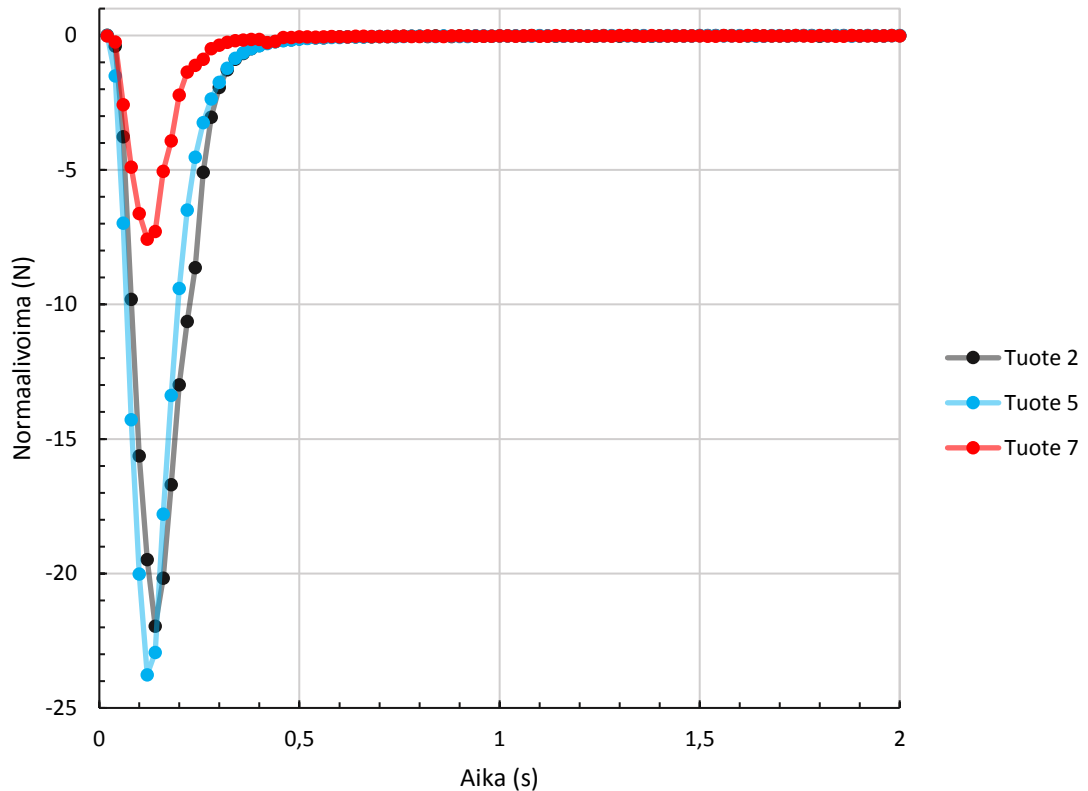
Tuloksissa ei ole havaittavissa korrelaatiota usean näytteen kohdalla. Häviömoduulin arvoa korkeissa lämpötiloissa ei siis voida käyttää määrittämään sulateliimojen sitomisnopeutta eri reseptien välillä. Tuloksista ei myöskään voida ilman jatkotutkimuksia päätellä johtuuko korrelaation puute raaka-aine eroista vai menetelmästä.

4.1.3 Tuotteiden tack-mittaukset

Tack-mittauksiin käytetty ohjelma tehtiin ensisijaisesti sitomisnopeuden määrittämistä ajatellen, mutta mittauksiin valitut näytteet valittiin sekä sitomisnopeuden että avoimen ajan perusteella. Vertailemalla taulukon 8 tuloksia, voidaan kuitenkin selvästi todeta, että menetelmä ei sovi reseptien väliseen vertaamiseen. Tuotteiden 2 ja 7 avoimet ajat sekä sitomisnopeudet ovat huomattavasti lähempänä toisiaan kuin tuotteiden 2 ja 5, mutta mittauksissa ilmeni, että ne eroavat selvästi enemmän sidoksen voimakkuudessa mittauslämpötilassa (Kuvio 14, Liite 2, Kuvio 27).

TAULUKKO 8. Tuotteiden tack-mittausten tulokset sekä Olinger-mittauksista saadut tulokset.

	Minimivoima N	Avoin aika s	Sitomisnopeus s
Tuote 2	-21,96	15–16	3,0
Tuote 5	-23,76	8–9	1,8–1,9
Tuote 7	-7,57	12–13	2,7

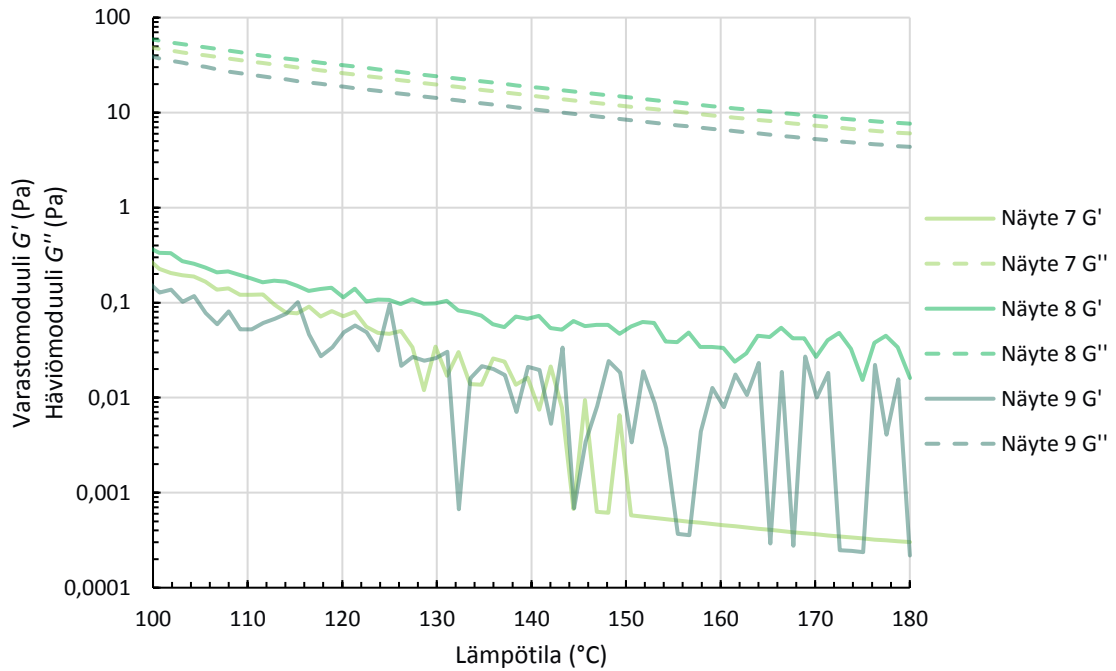


KUVIO 14. Tuotteiden tack-mittausten tulokset

Tack-mittaukset eivät mittaa reologisia ominaisuuksia, ja ovat toiminnaltaan huomattavasti lähempänä Olinger-laitteella tehtäviä mittauksia. On kuitenkin todennäköistä, että reometrillä kontrolloitu lämpötila estää liimoja jäähtymästä normaalia applikointia vastaavalla tavalla. Tuotteet 2 ja 7 saattavat esimerkiksi jäähtyä eri nopeudella, mutta muodostavat saman vahuiset sidokset eri lämpötiloissa, joka selittäisi saadut tulokset.

4.2 Reseptimuutoksen aiheuttamat erot

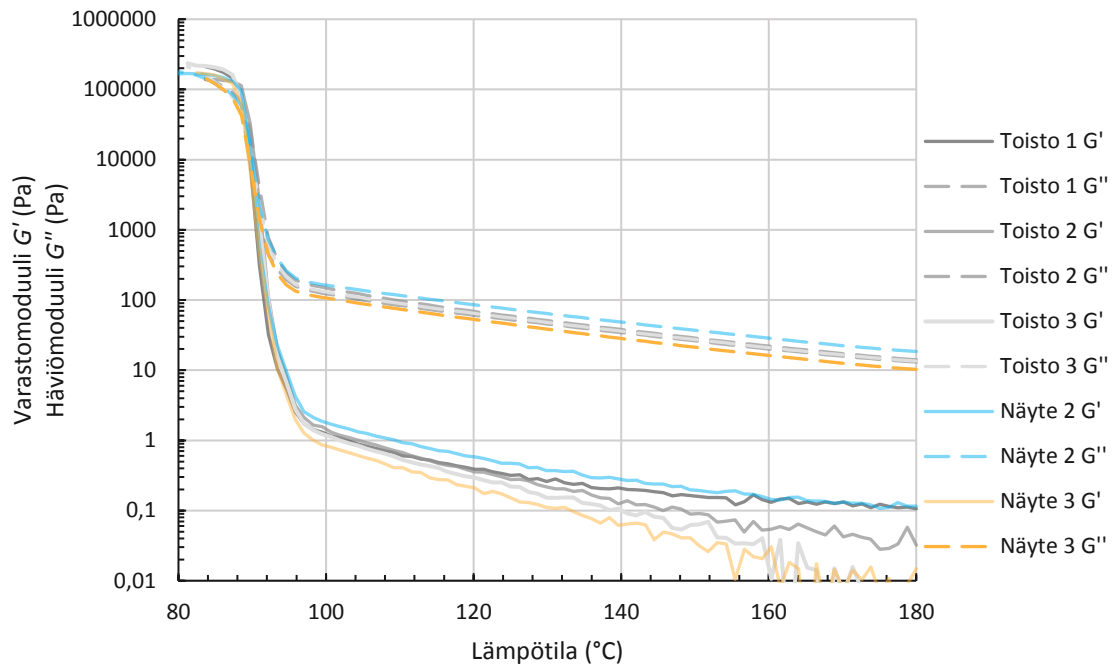
Työssä tehtyjen näytteiden temperature sweep -tuloksissa on havaittavissa sama menetelmän rajoitus kuin tuotteita mitatessa, jossa alle 0,1 Pa mitatut tulokset eivät ole luotettavia. Erityisen huomattavaa tämä on näytesarjassa 7–9 (Kuvio 15).



KUVIO 15. Näytesarjan 7–9 temperature sweep -tulokset yli 100 °C lämpötilassa

Näytteen 7 varastomoduuli vaikuttaa tasoittuneen alle 0,001 Pa arvoissa, mutta kyseessä on reometrin asettama yläraja häviökertoimelle. Häviömoduulin ollessa yli 20000 kertainen varastomoduulin arvoon verrattuna, laite rajoittaa mitauspisteen tuloksen häviökertoimen arvoon 20000 ja ilmoittaa virheestä mitausdatassa. Logaritmisella asteikolla tämä tarkoittaa varasto- ja häviömoduulin Y-akselin suuntaisen etäisyyden pysymistä vakiona, ja varastomoduulin arvo nousee häviömoduulin arvon mukaisesti. Tämä on havaittavissa myös näytteen 9 varastomoduulissa.

Vaikka työssä tehdyt reseptimuutokset olivat suuria, jäivät niiden aiheuttavat muutokset näytteiden reologiaan ja Olinger-laitteella mitattuihin arvoihin hieman toivottua pienemmiksi. Mittaustuloksista voidaan kuitenkin huomata muutoksia, joita voidaan käyttää jatkotutkimuksien suunnittelussa. Näytteestä 1 suoritettujen toistomittausten avulla voidaan nähdä, että muutokset ovat myös menetelmän mittauserävarmuutta suurempia, vertaamalla toistomittauksia näytteisiin 2 ja 3 (Kuvio 16, Liite 3, Kuvio 28).



KUVIO 16. Näytteen 1 toistomittaukset sekä näytteet 2 ja 3

Näytteiden varastomoduulien arvot yli 120 °C lämpötilassa ovat jälleen epäluotettavia, mutta toistomittauksista voidaan nähdä, että arvojen noustessa niiden hajonta vähenee. Alle 110 °C lämpötilassa toistomittauksissa ei enää ole havaittavissa vastaavaa eroa ja häviömoduuleilla vastaavaa hajontaa ei nähdä lainkaan, mikä viittaa erojen johtuvan mittausepä-tarkkuudesta enemmän kuin merkittävästä erosta näyteannosten reologiassa. On kuitenkin myös mahdollista, että käsin sekoitettu näyte ei ole täysin homogeeninen.

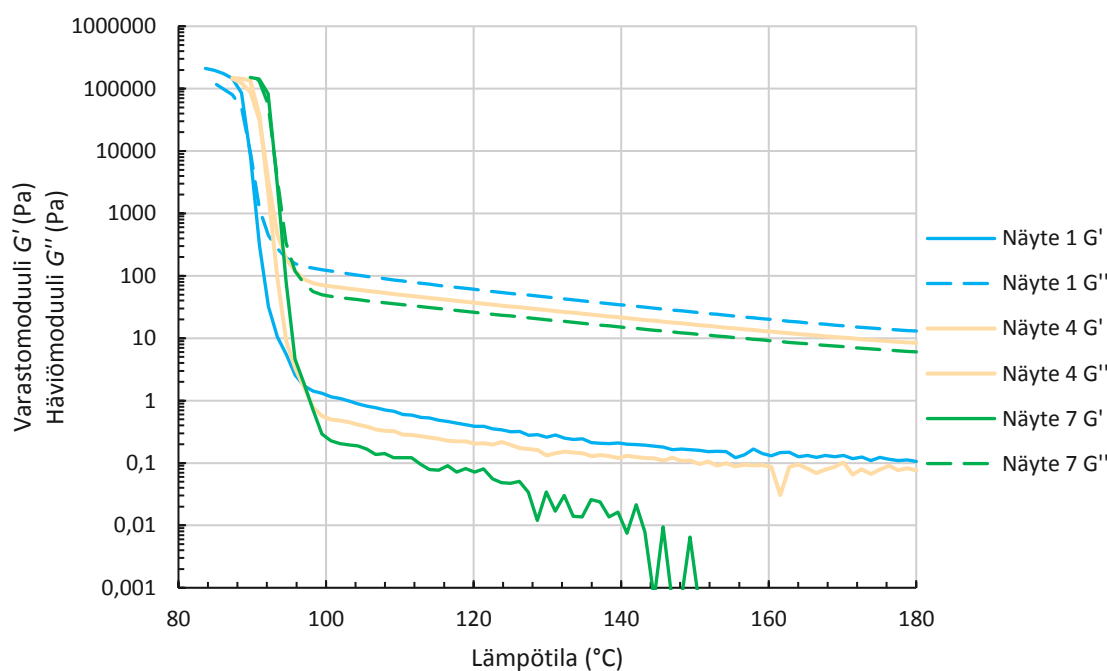
4.2.1 Vahan määrän muutos

Vahan määrän aiheuttamia muutoksia voidaan tutkia vertaamalla näytteitä 1, 4 ja 7, joissa hartsin ja polymeerin välinen suhde säilyy samana (Taulukko 9). Vertaus onnistuu myös näytteillä 2,5 ja 8 sekä 3,6 ja 9 mutta Olinger-mittauksia ei työn aikataulutuksen vuoksi voitu tehdä näytteille 2, 3, 8 ja 9.

TAULUKKO 9. Näytteiden 1,4 ja 7 Olinger-mittauksella määritetyt avoimet ajat sekä sitomisnopeudet.

Näyte	Vahan määrä	avoin aika	sitomisnopeus	Mittauslämpötila
	m%	s	s	°C
1	21,51	6–7	1	160
4	29,13	5–6	1,2	160
7	35,40	4–5	1,3	160

Tiedoista nähdään, että vahan määrän kasvattaminen laskee avointa aikaa ja nostaa sitomisnopeutta. Vertaamalla taulukon 9 tietoja näytteiden reometrillä suoritettujen mittausten tuloksiin, saadaan selville vahamuutosten vaikutus näytteiden reologiseen käyttökseen lämpötilan muuttuessa (Kuvio 17, Liite 4, Kuvio 29).

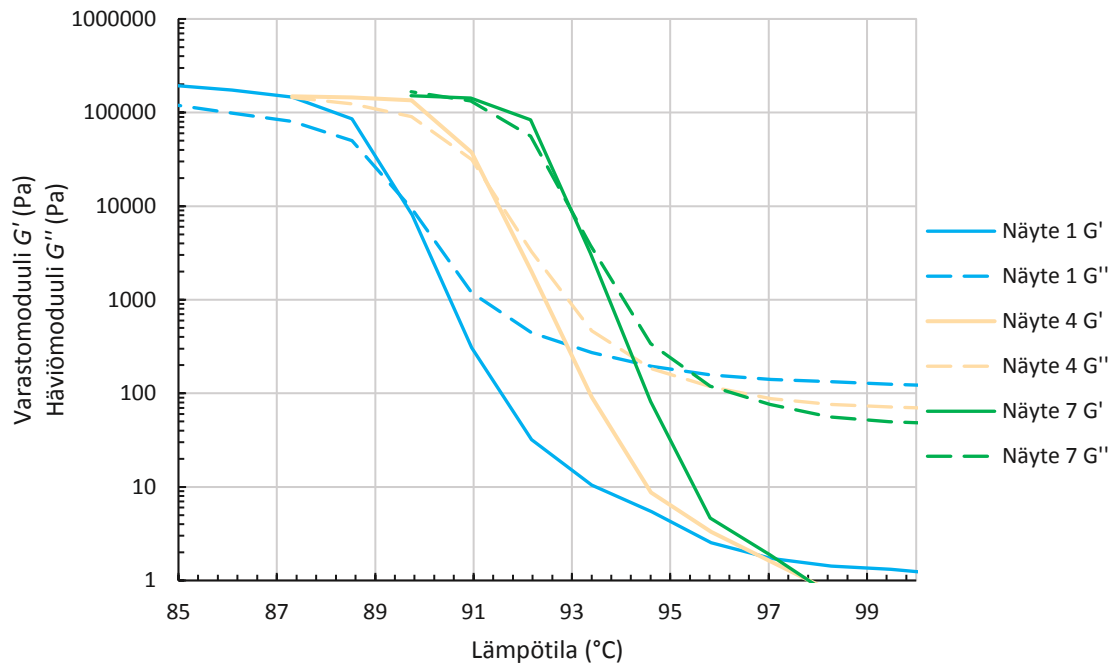


KUVIO 17. Näytteiden 1, 4 ja 7 temperature sweep -tulokset

Kuvion 17 tuloksista nähdään, että vahan määrän lisääminen reseptissä laskee sekä varasto- että häviömoduulin arvoja. Käytännössä tämä tarkoittaa laskenutta deformaation vastustusta kokonaisuudessaan, mutta Olinger-mittausten mukaan se myös hidastaa vahvan sidoksen syntymistä, jolloin substraatteja on puristettava yhteen pidempään. Näytteet kuitenkin muodostavat sidoksen nopeasti ja niiden mitatut häviömoduulit korkeassa lämpötilassa ovat huomatta-

vasti matalampia kuin useiden sulateliimatuotteiden. On mahdollista, että vahan lisäämisen antama etu substraattien kostuttamisessa on vähäinen, ja sen aiheuttamat haitat sidoksen vahvuuden kehittymisessä suuremmat.

Vahan määrän lisääminen reseptissä nostaa myös lämpötilaa, jossa suuret faasimuutokset tapahtuvat. Faasimuutosten tarkastelun helpottamiseksi, voidaan rajata lämpötila-alueeksi 85–100 °C (Kuvio 18).

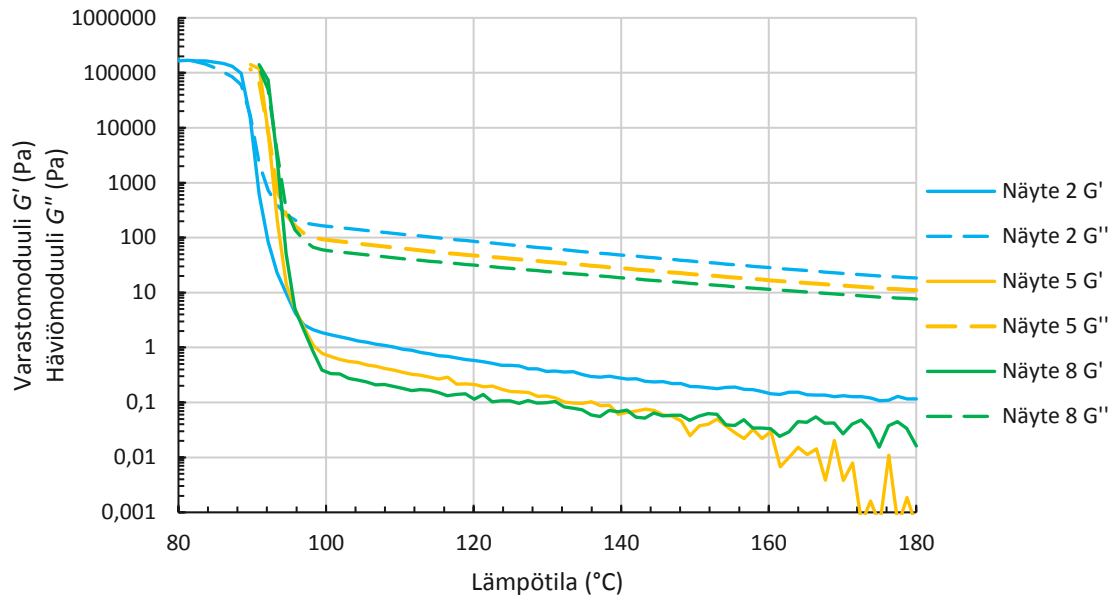


KUVIO 18. Näytteiden 1, 4 ja 7 faasimuutokset.

Kuviosta 18 nähdään, että lämpötila, jossa näytteen varastomodiuulin arvo nousee häviömodiuulin arvoa korkeammaksi, eli häviökerroin laskee alle yhden, kasvaa noin 1,5–2 °C kunkin näytteen välillä. Tämä siis saattaa olla yksi mitattavista näytteen avointa aikaa lyhentävistä ominaisuuksista.

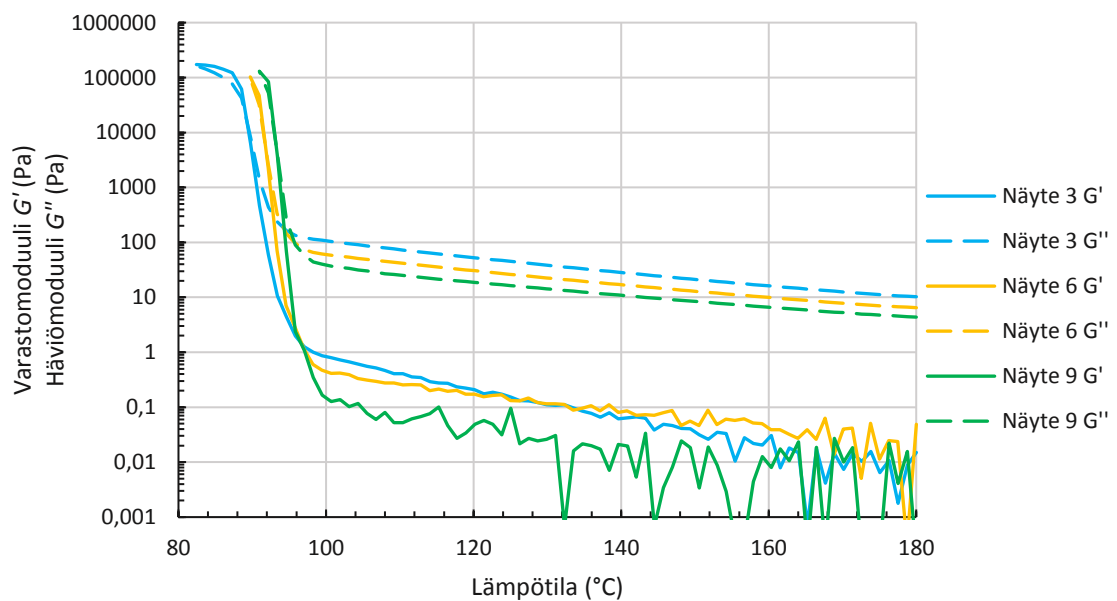
Toinen vahan lisäämisen aiheuttama muutos näytteiden reologiassa on varsinkin häviömodiuulin jyrkempi kasvu liiman muuttaessa olomuotoaan nesteestä kiinteäksi. Työssä käytetyt näytteet eivät kuitenkaan mahdollista sen tarkempaa tutkimista, sillä niiden faasimuutokset ovat todella nopeita. Tästä syystä mitta-pisteiden määrä varasto- ja häviömodiuulin jyrkässä nousussa on rajallinen. Näytteet myös muuttuvat mittausten menetelmälle sopimattomiksi jo 80 °C lämpötilassa tai ennen sitä, mikä rajoittaa niiden reologian tutkimista merkittävästi.

Samat muutokset voidaan havaita myös verratessa näytteitä 2, 5 ja 8 sekä 3, 6 ja 9 (Kuviot 19 ja 20, Liitteet 5 ja 6, Kuviot 30 ja 31). Molemmissa sarjoissa vanhan määrä kasvaa samaan tapaan kuin sarjassa 1, 4, 9.



KUVIO 19. Näytteiden 2, 5 ja 8 temperature sweep -tulokset.

Näyte 5 on todennäköisesti sekoitettu puutteellisesti, sillä sen tulokset eroavat hieman odotetuista, mutta sen faasimuutoksen lämpötila asettuu kuitenkin näytteiden 2 ja 8 faasimuutosten lämpötilojen väliin.



KUVIO 20. Näytteiden 3, 6 ja 9 temperature sweep -tulokset.

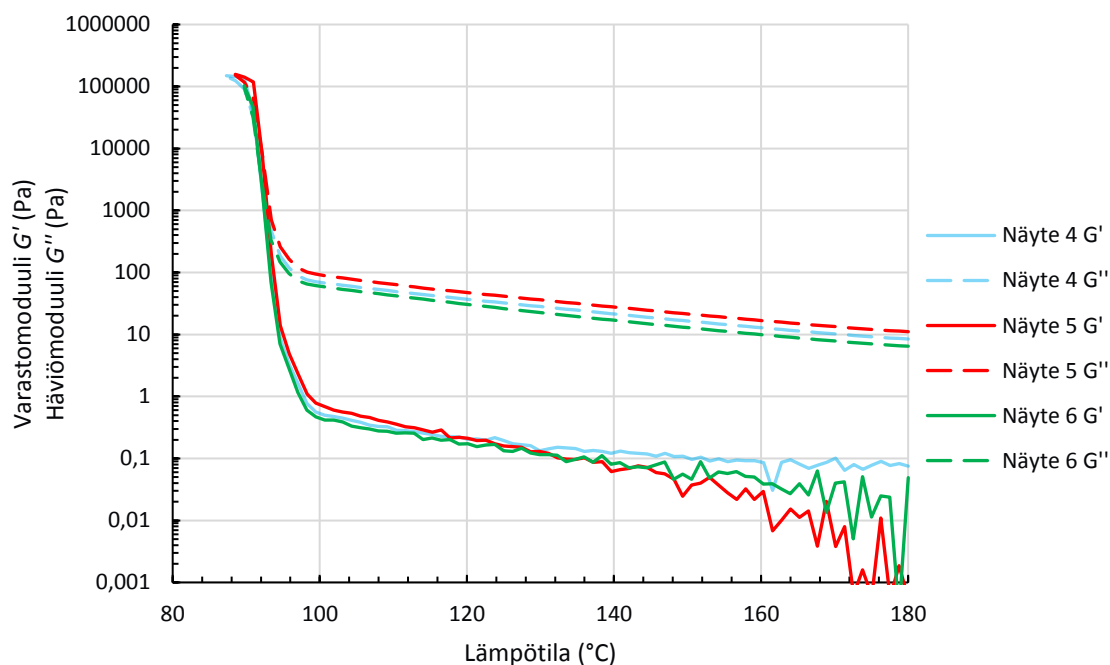
4.2.2 Hartsin ja polymeerin suhteen muutos

Hartsin ja polymeerin määrien muutoksien aiheuttamien avoimen ajan ja sitomisnopeuden erojen tarkasteluun valittiin näytesarja 4–6, sillä niihin punnitti vahan määrä vastasi kaikkien näytteiden keskiarvoa. Muutoksia voidaan tutkia vertaamalla raaka-aineiden määriä Olinger-mittausten tuloksiin (Taulukko 10)

TAULUKKO 10. Näytteiden 4–6 Olinger-laitteella määritetyt avoimet ajat ja sitomisnopeudet.

Näyte	Hartsi m%	Polymeeri m%	avoin aika s	sitomisnopeus s	Mittaustempotola °C
4	29,13	38,83	5–6	1,2	160
5	24,27	43,69	4–5	1,4	160
6	33,98	33,98	5–6	1	160

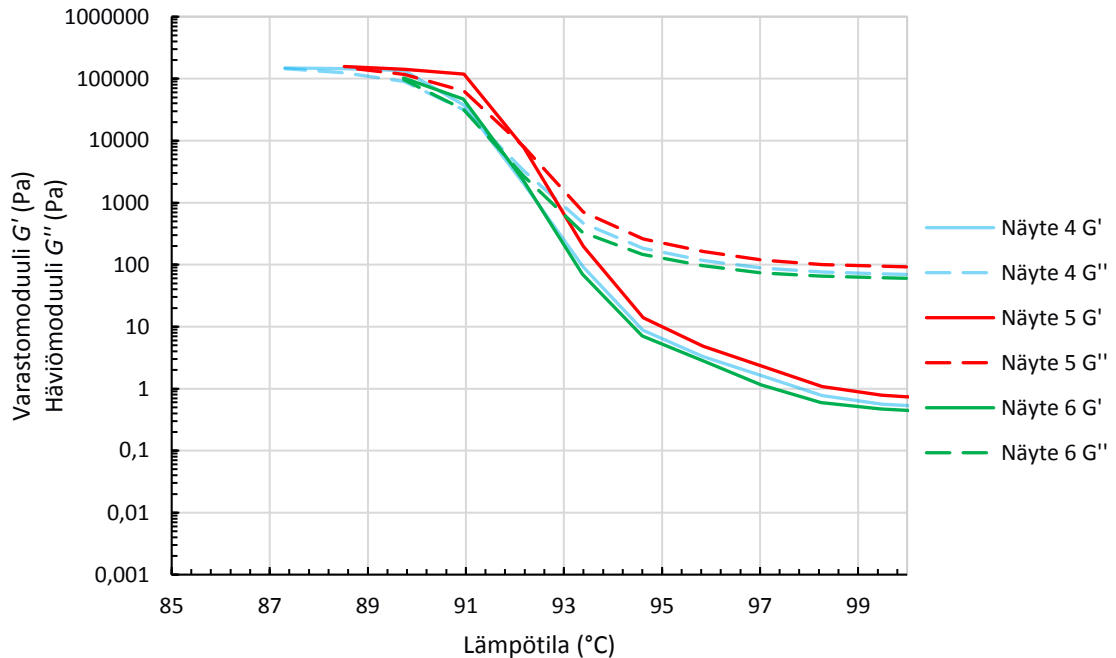
Tuloksia voidaan myös havainnollistaa vertaamalla niitä näytteiden temperature sweep -tuloksiin (Kuvio 21).



KUVIO 21. Näytteiden 4–6 temperature sweep -mittaustulokset

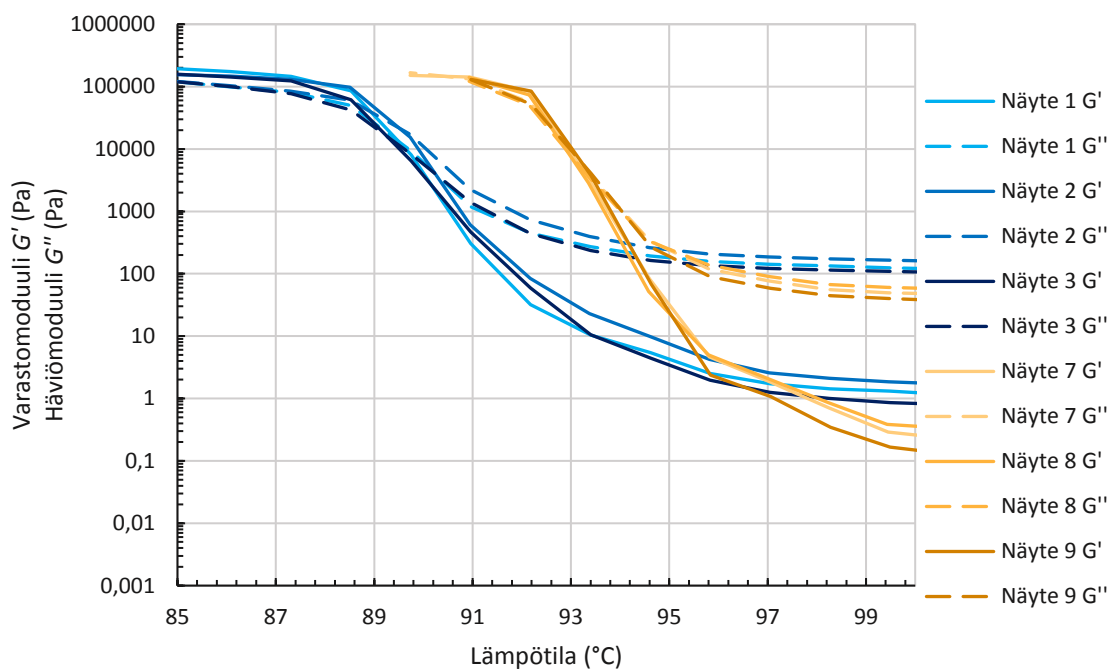
Tuloksista voidaan huomata, että vahan määrän muuttamiseen verrattuna polymeerin ja hartsin suhteen muuttamisen vaikutus avoimeen aikaan on pienem-

pi. Vaikka näytteen 5 avoin aika on lyhyempi, saattaa se johtua näytteelle tapahtuneesta mahdollisesta käsittelyvirheestä raaka-aineita sekoitettaessa. Tarkastellessa tuloksia vain näytteiden faasimuutoksen ajalta, voidaan nähdä näytteen 5 häviökertoimen laskevan alle yhden jonkin verran näytteitä 4 ja 6 korkeammassa lämpötilassa (Kuvio 22).



KUVIO 22. Näytteiden 4–6 faasimuutokset.

Vahan määrän vaikutusta tarkastellessa kyseisen muutoksen todettiin mahdollisesti lyhentävän liiman avointa aikaa. Joten ero saattaa olla syy Olinger-tuloksissa olevaan poikkeamaan avoimessa ajassa. Näytesarjoissa 1–3 ja 7–9 yhtä selkeää eroa faasimuutoksen lämpötilassa ei ole, joten ero ei todennäköisesti johdu hartsin ja polymeerin määrien suhteesta (Kuvio 23).



KUVIO 23. Näytesarjojen 1–3 ja 7–9 faasimuutokset.

Taulukon 10 tulosten mukaan liima muodostaa sidoksen nopeammin polymeerin määrän laskiessa ja hartsin määrän noustessa. Ero on yhtä suuri tai suurempi kuin vahan määrän muuttamisen aiheuttama ero, mutta temperature sweep -tuloksissa ei ole havaittavissa yhtä suurta eroa missään ominaisuudessa. Polymeerin määrää nostettaessa ja hartsin määrää laskettaessa, sekä varasto- että häviömoduulit laskevat hieman, mutta eivät samassa määrin kuin vahan määrää muuttaessa. Hartsin tiedetään parantavan sulan liiman tartuntaa, mikä saattaa selittää eron sitomisnopeudessa (Li, Bouzidi, Narine 2008), mutta työssä käytetyillä näytteillä ja reometrin mittauseroilla eroa ei voida havainnollistaa.

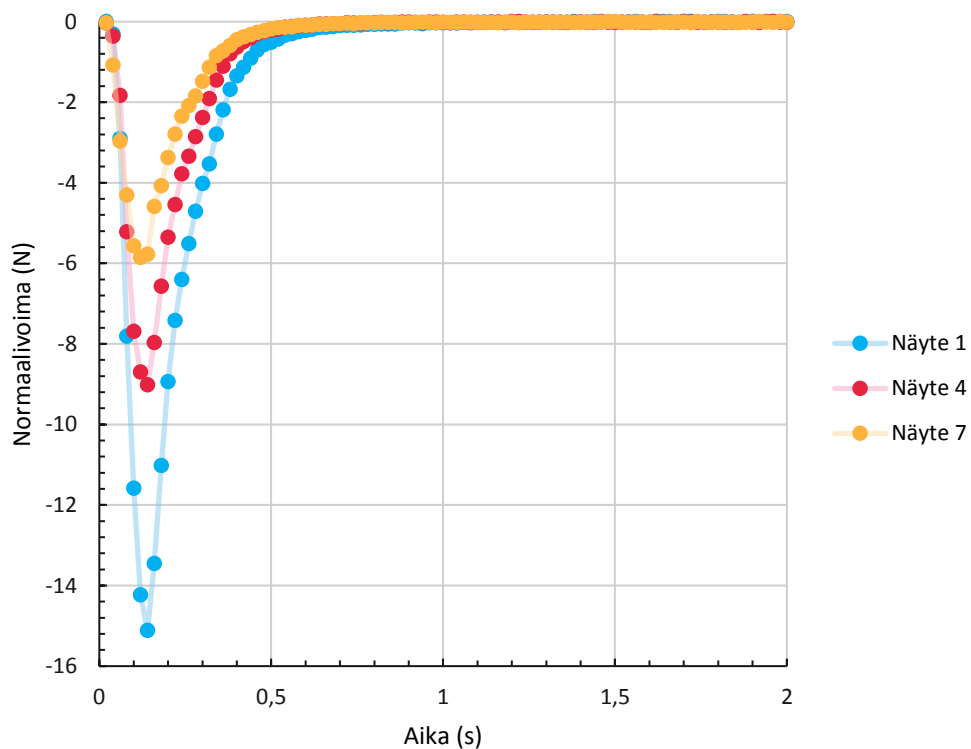
4.2.3 Näytteiden tack-mittaukset

Työssä valmistettujen näytteiden tack-mittauksissa saatiin taulukon 11 ja kuvion 24 mukaiset tulokset (Liite 7, Kuvio 32), mutta työn aikataulutuksen takia mittaukset jäivät vähäisiksi. Tulosten perusteella voidaan todeta sidoksen vahvuuden laskevan vahan määrää nostettaessa. Mittapää puristettiin liimapintaan aina mittauksen maksimilämpötilassa, joten se muistutti läheisemmin sitomisnopeuden määrittämistä Olinger-laitteella. Näytteiden muodostaman sidoksen

vahvuus näyttää kehittyvän sitomisnopeuden mukaisesti. Tulokset siis viittaavat mahdolliseen korrelaatioon, mutta mittaustuloksia ei ole riittävästi sellaisen toteamiseen.

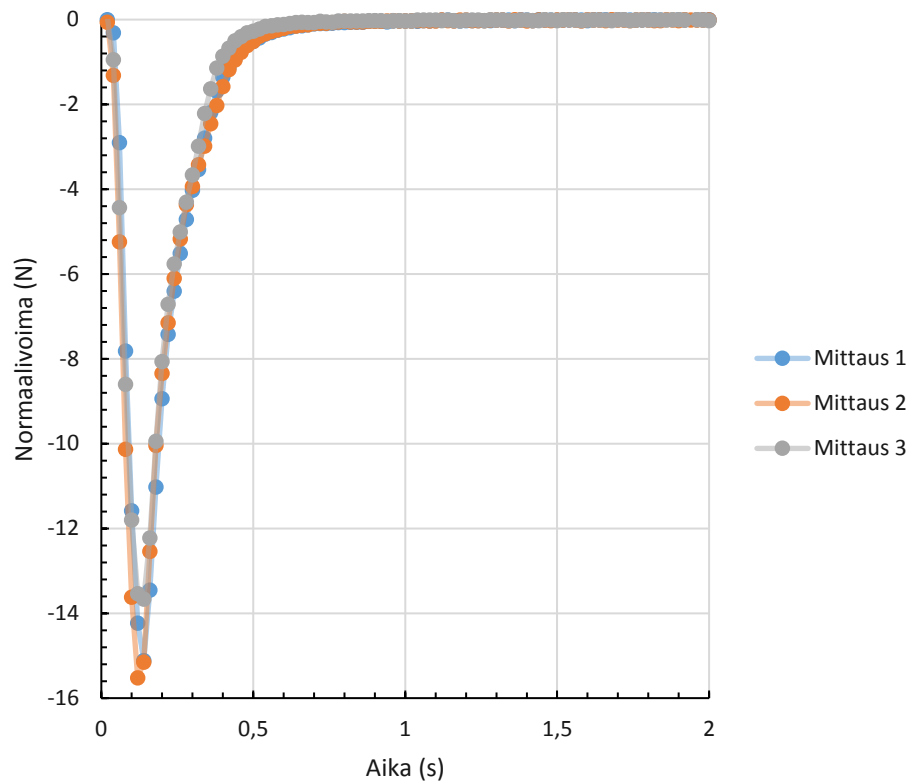
TAULUKKO 11. Näytteiden 1, 4 ja 7 tack-mittausten tulokset

	Minimivoima	Vahan määrä	Avoin aika	Sitomisnopeus
	N	m%	s	s
Näyte 1	-15,106 -15,524 -13,659	21,51	6–7	1
Näyte 4	-9,0247	29,13	5–6	1,2
Näyte 7	-5,8472	35,40	4–5	1,3



KUVIO 24. Näytteiden tack-mittausten tulokset.

Toistomittauksissa havaittiin merkittävää hajontaa ja tack-mittausten toistettavuus on kyseenalainen käytetyllä ohjelmalla (Kuvio 25, Liite 8, Kuvio 33).



KUVIO 25. Näytteen 1 toistomittaukset.

Ongelma saattaa johtua esimerkiksi laitteen analyysiohjelmiston viiveistä siirtyessä ohjelman osasta toiseen. Toinen mahdollinen virheen lähde on näytteen määrän vaihtelu, vaikka näytettä pyrittiin lisäämään sama määrä jokaisessa toistomittauksessa, oli sen leviämistä kuumalla alalevyllä mahdoton hallita. Liimakerroksen ollessa eri paksuinen, mittapään sivuihin tarttuva liiman määrä vaihtelee, joka saattaa vaikuttaa sidoksen rikkomiseen vaadittavaan voimaan.

5 POHDINTA

Tulosten perusteella työssä käytetty reologinen menetelmä ja tulosten tulkintatapa eivät sovellu sulateliiman avoimen ajan tai sitomisnopeuden määrittämisen liiman reseptistä riippumatta. Koska työn aihetta vastaavaa tutkimusta ei löydetty kirjallisuudesta, ovat työn tulokset silti tärkeitä toimeksiantajan tuotekehityksessä käytettävien menetelmien kehittämisen kannalta, ja tutkimus aiheesta perusteltua.

Reseptien välisiä eroja tutkiessa ongelmaksi oletettiin eri raaka-aineiden eroavuudet ominaisuuksissa, joita reometrilla ei voitu mitata tai ottaa huomioon menetelmässä, kuten lämmönjohtavuus. Sulateliiman lämmönjohtavuus vaikuttaa sen jäähtymisnopeuteen normaalissa applikoinnissa (Müller & Rath 2010, 79.), mutta vastaavia lämpötilaolosuhteita ei voida luoda reometrilla. Mittausgeometrian lämpötilan hallinta voidaan lopettaa näytteen sulattamisen ja mittapään laskeamisen jälkeen, mutta näytteen pienen määrän vuoksi jäähtymisnopeus määntyisi todennäköisesti lähes täysin mittausgeometrian materiaalien sekä nestejäähdytyksen mukaisesti. Epätasainen jäähtymisnopeus tuskin aiheuttaisi ongelmia reologisten mittausten kannalta, mutta erojen jäädessä pieniksi mittauksista häiritsevät tekijät, joita lämpötilan hallinta rajoittaa, kasvaisivat merkittäviksi. On esimerkiksi mahdollista, että ilman lämpötilan vaikutus jäähtymiseen olisi merkittävä, jolloin reometri tulisi sijoittaa vakio-olosuhdehuoneeseen tulosten vertailukelpoisuuden säilyttämiseksi. Näistä syistä vastaavan menetelmän kehittäminen tuskin on hyödyllistä mutta mainittujen ongelmien suuruus voidaan tarvittaessa vahvistaa alustavilla mittauksilla.

Tuotteista oli löydettävissä mahdollinen trendi, jonka mukaan lämpötila, jossa näytteen häviökerroin laskee alle arvon 3 laskee avoimen ajan kasvaessa. Arviota näytteen avoimesta ajasta trendin perusteella on kuitenkin vaikea tehdä, koska datapisteet ovat kaukana suorasta ja epätasaisesti jakautuneet.

Työssä valmistettujen näytteiden temperature sweep -tulokset seuraavat poikkeuksetta tuotteita mitatessa löydettyä avoimen ajan kasvun ja häviökertoimen muutoksen välistä trendiä. Temperature sweep -tulokset kuuluvat usein osaksi

normaalia sulateliimojen tuotekehitystä ja 30 minuutin kestostaan huolimatta eivät vaadi työntekijältä aktiivista osallistumista mittauksen aikana. Vaikka lopullinen avoimen ajan määrittäminen joudutaan todennäköisesti suorittamaan Olinger-laitteella, vastaavan trendin löytäminen tuotteista niiden reseptimuutosten yhteydessä mahdollistaa Olinger-laitteella mitattavia reseptiversioiden priorisoimisen tai karsimisen niitä tuotekehityksestä täysin. Järjestely säästäisi mahdollisesti aikaa ja vähentäisi vaadittavaa työmäärää. Tästä syystä jatkotutkimukset aiheesta saattaisivat olla kannattavia.

Jatkotutkimuksissa tulisi keskittyä raaka-aineiden määrien muuttamisen vaikutuksiin tuotteissa, joiden reologinen käyttös eroaa merkittävästi työssä käytetyistä näytteistä, kuten työn ensimmäisessä osassa käytetyt näytteet 1, 2 ja 7. Usein tuotekehityksen yhteydessä tehdyt reseptimuutokset sisältävät myös raaka-aineiden osittain tai täysin vaihtamista toisiin ja trendin paikkansapitävyyttä tulisi myös tältä osin tutkia.

Sitomisnopeudelle ei temperature sweep -menetelmällä onnistuttu löytämään minkään asteista vastaavuutta tuotteiden tai näytteiden reologisista ominaisuuksista. Sillä aiheeseen liittyviä tutkimuksia ei löydetty, sitomisnopeutta voidaan kuitenkin tutkia vielä muiden reologisten menetelmien avulla. Työssä ei esimerkiksi hyödynnetty deformaation suuruuden tai frekvenssin muutosta mittauksen aikana. Temperature sweep -mittauksissa käytetty deformaatio saattoi olla liian pieni vastaamaan substraattien yhteen painamisesta aiheutuvaa deformaatiota, eikä tästä syystä voinut havaita eroja sitomisnopeuteen todellisuudessa vaikuttavissa ominaisuuksissa. On kuitenkin huomioitava, että vaikka korrelaatio silloin löydettäisiin, käytännössä tämä tarkoittaisi uuden mittauksen lisäämistä osaksi tuotekehitystä, lisäten näytekohtaista työmäärää. Tällöin sitomisnopeuden osalta jatkotutkimuksen hyödyksi voidaan ajatella lähinnä vain rinnakkaismenetelmän saatavilla oleminen tarvittaessa.

Työssä havaittiin myös mittauspisteiden välin laskemisen 30 sekunnista 15 sekuntiin temperature sweep -mittauksessa mahdolliseksi. Tämä mahdollistaa nopeiden faasimuutosten tarkemman tarkastelun ilman havaittua haittaa mitaustarkkuudessa. Mittauspisteiden välin laskeminen alle 15 sekunnin ei kuitenkaan suositella, sillä reometri ei kykene mukauttamaan vakioituiksi asetettuja

mittausparametrejä riittävän nopeasti. Työssä käytettyjen näytteiden faasimuutokset olivat jopa sulateliimoille nopeita, joten ongelmia muiden näytteiden mittauksissa tuskin syntyy.

Vaikka tack-mittausten osuus työstä jäi vähäiseksi rajallisen aikataulun vuoksi, luotiin työssä alustava menetelmä, jolla tack-mittauksia voidaan suorittaa sulateliimanäytteille ja käyttää niissä olevien erojen havaitsemiseen. Menetelmän tulosten toistettavuuteen liittyviä ongelmia tulee kuitenkin vielä työstää. Työtä edeltävissä alkututkimuksissa havaittiin mittapään noston nopeuden kasvattamisella olevan merkittävä positiivinen vaikutus tulosten toistettavuuteen. Nopeutta kuitenkin rajoittaa reometrin normaalivoima-anturi, joka keskeyttää mittauksen, mikäli normaalivoima nousee yli 40 N tai alle -40 N. Vaikka työssä käytettiin pienintä saatavilla olevaa PP mittausgeometriaa, mittapään hidasta nostoa ja korkeaa lämpötilaa, tuotteita mitatessa voima laski alle -23 N. Pienempi mittapää todennäköisesti mahdollistaisi laajemmat jatkotutkimukset menetelmän osalta.

Tutkimuksia normaalivoimamittauksien käyttämisestä tuotekehityksen tarkoituksiin lienee myös syytä jatkaa. Esimerkiksi tack-mittauksen ohjelma voidaan muuttaa mittapään painamiseen jo osittain jäähtyneeseen liimapintaan. Reometrin hallittua lämpötilaa voidaan käyttää hyödyksi myös penetraatiomittauksissa, joiden avulla saattaa olla mahdollista tutkia sulateliimanäytteiden pehmenemisnopeutta ja saada tietoa näytteen pehmenemisestä muutenkin kuin pehmenemispisteen osalta.

LÄHTEET

Anton Paar. Tips and Tricks from Joe Flow – Tack and Penetration tests: Beyond Rheometry! Luettu 25.6.2021. <https://www.anton-paar.com/corpen/services-support/document-finder/application-reports/joe-flow-tack-and-penetration-tests-beyond-rheometry/>

Agassant, J. ym. 2017. Polymer processing: principles and modeling. 2. painos. Munich, Hanser Publishers.

Collyer, A. A. & Clegg, D. W. 1998. Rheological Measurement. 2. painos. Dordrecht: Springer Netherlands.

CR 14376:2002. 2002. Adhesives. Adhesives for paper and board, packaging and disposable sanitary products. Description and assessment of the setting process. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto SFS. Luettu 13.6.2021. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/index.html.stx>

CSN EN 1238. 2011. Adhesives. Determination of the softening point of thermoplastic adhesives (ring and ball). Helsinki: Suomen Standardoimisliitto SFS. Luettu 13.6.2021. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/index.html.stx>

Ebnesajjad, S. & Landrock, A. 2015. Adhesives technology handbook. 3. painos. London, England: Elsevier.

ISO 6721-10. 2015. Plastics. Determination of dynamic mechanical properties. Part 10: Complex shear viscosity using a parallel-plate oscillatory rheomet Helsinki: Suomen Standardoimisliitto SFS. Luettu 13.6.2021. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/index.html.stx>

Li, W., Bouzidi, L. & Narine, S. 2008. Current Research and Development Status and Prospect of Hot-Melt Adhesives: A Review. Industrial & engineering chemistry research. 47 (20), 7524–7532.

Mezger, T. 2019. Applied Rheology. 6. painos. Itävalta: Anton Paar GmbH.

Müller, B. & Rath, W. 2010. Formulating Adhesives and Sealants. Hannover: Vincentz Network.

Qian, Z. ym. 2019. Glass Transition Phenomenon for Conjugated Polymers. Macromolecular chemistry and physics. 220 (11), 1900062.

SFS-EN 923. 2016. Adhesives. Terms and definitions Helsinki: Suomen Standardoimisliitto SFS. Luettu 13.6.2021. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/index.html.stx>

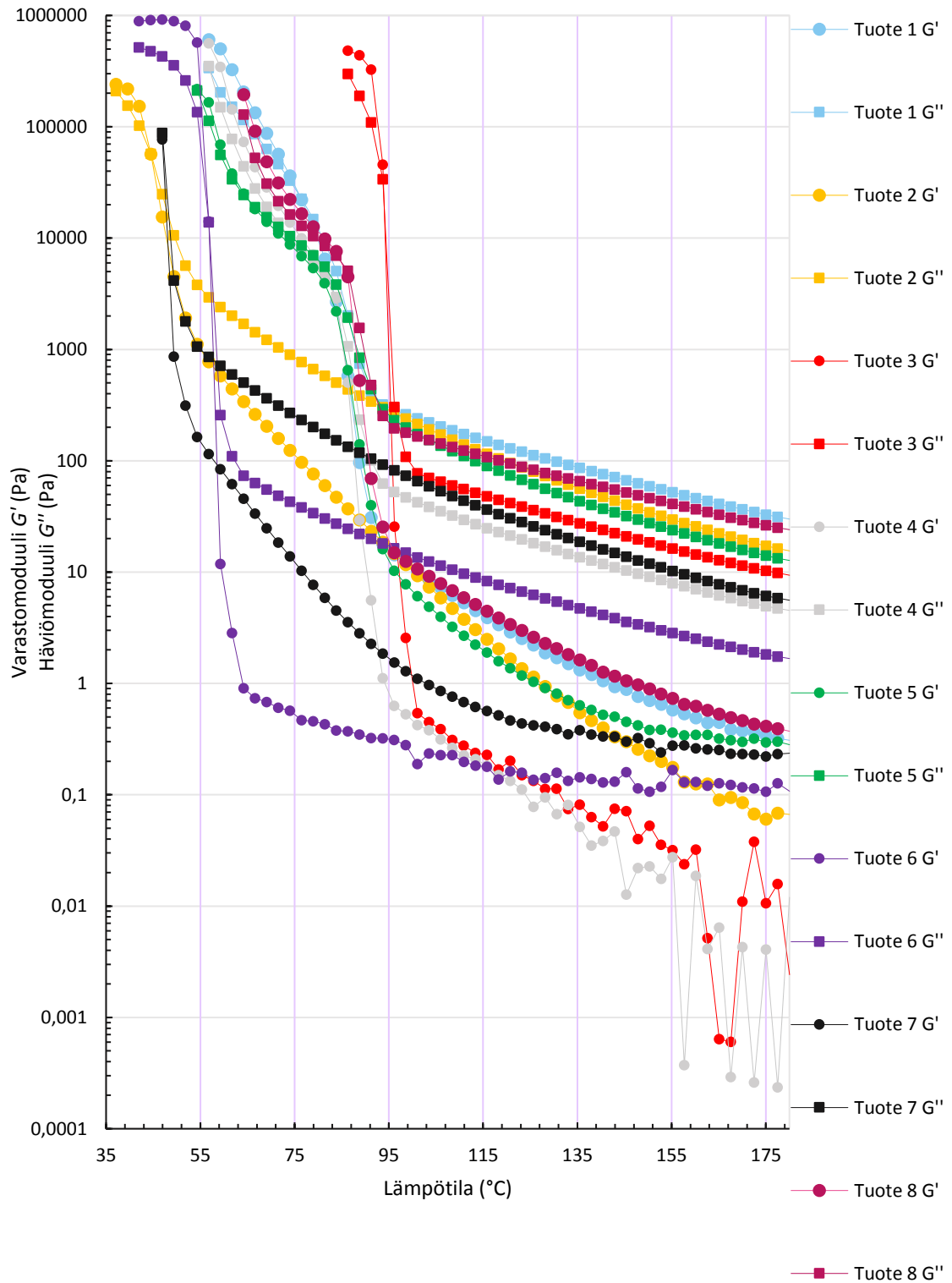
Shaw, M. T. 2012. Introduction to polymer rheology. Hoboken, N.J, Wiley.

Skeist, I. 1990. Handbook of Adhesives. 3. painos. New York, NY: Springer US.

SpecialChem. Hot Melt Adhesives: Basics, Ingredient Selection & Formulation Tips. Luettu 13.6.2021. <https://adhesives.specialchem.com/selection-guide/hot-melt-adhesives>

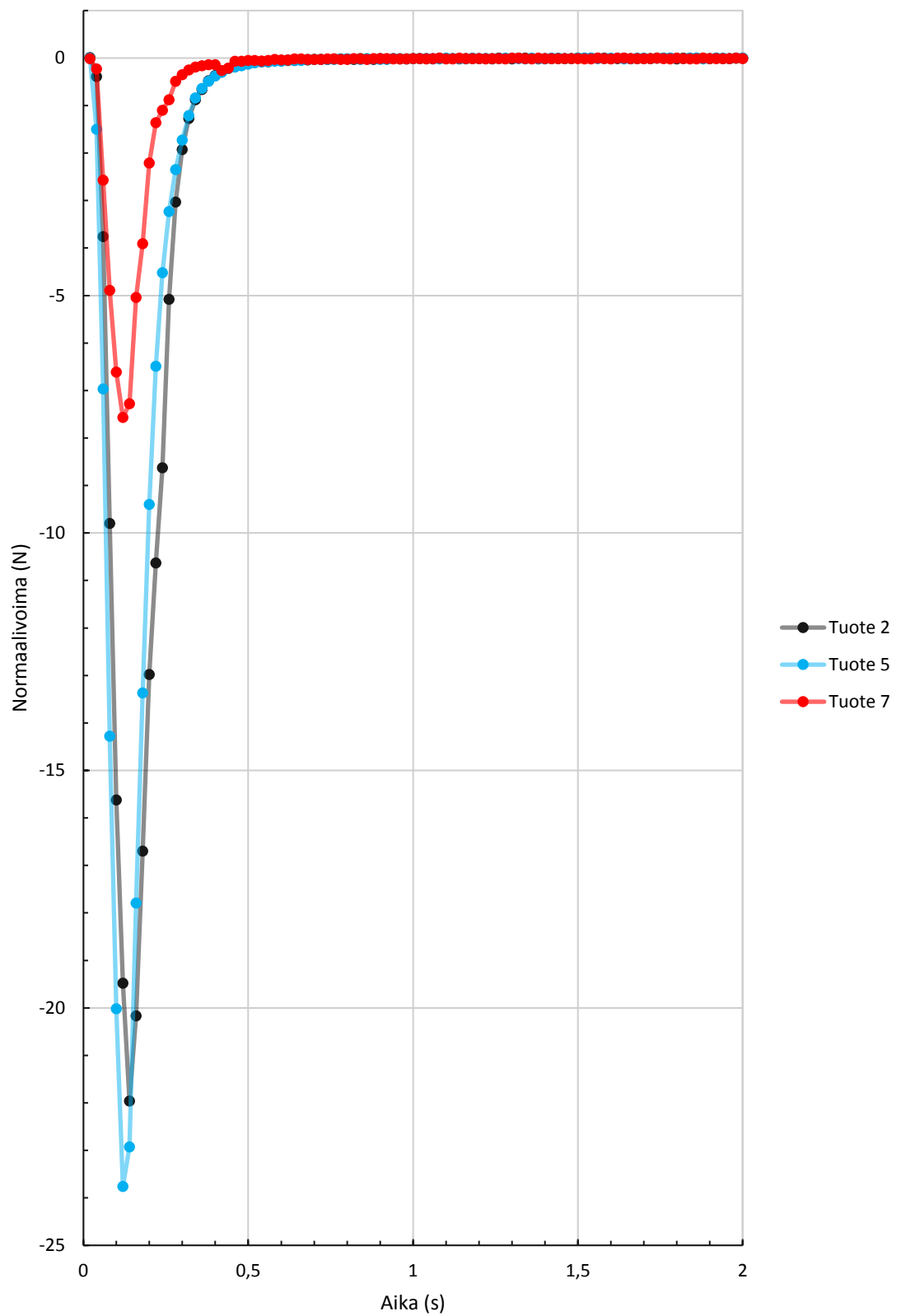
LIITTEET

Liite 1. Tuotteiden temperature sweep -mittausten datapisteet



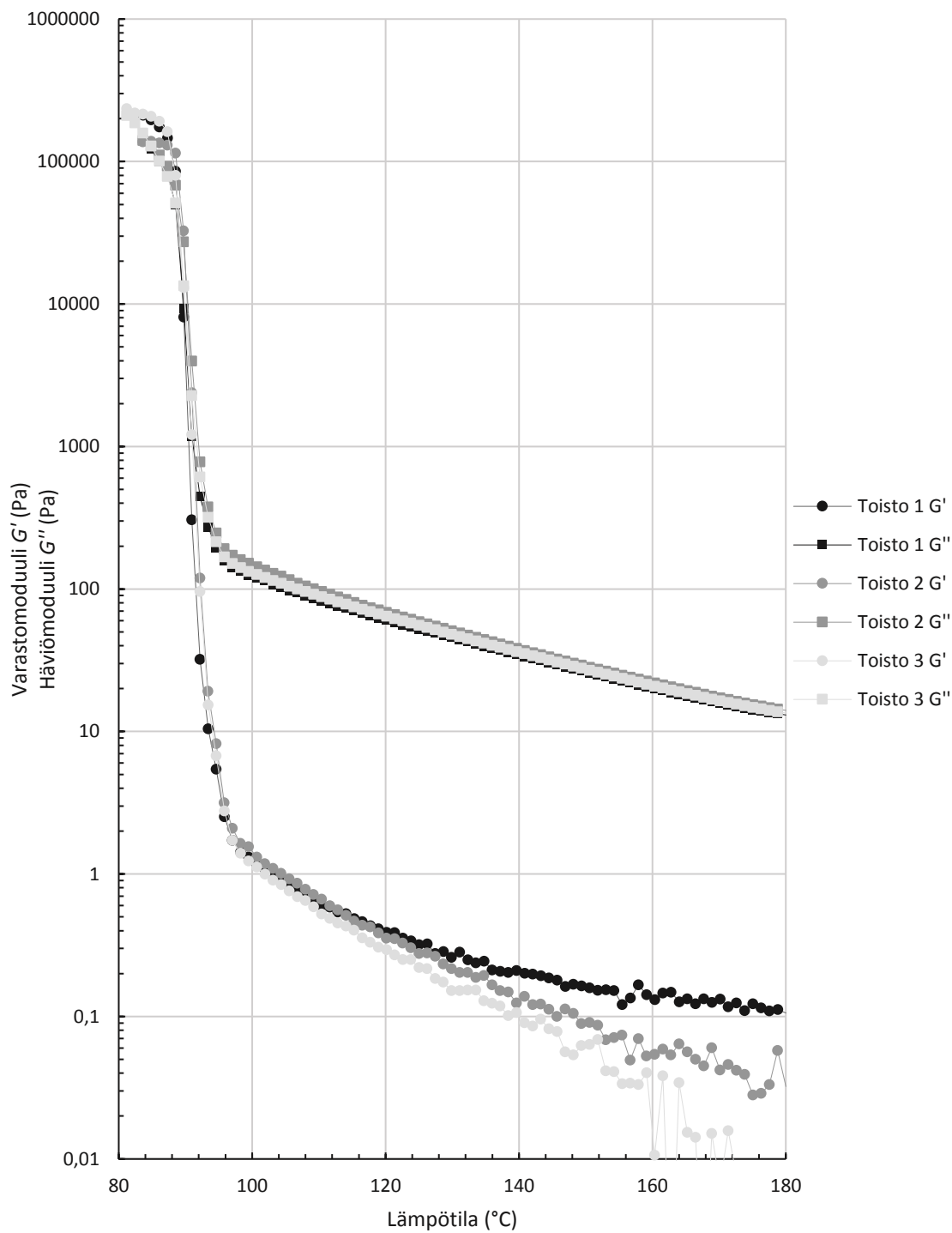
KUVIO 26. Tuotteiden temperature sweep -tulokset

Liite 2. Tuotteiden 2, 5 ja 7 tack-mittausten tulokset



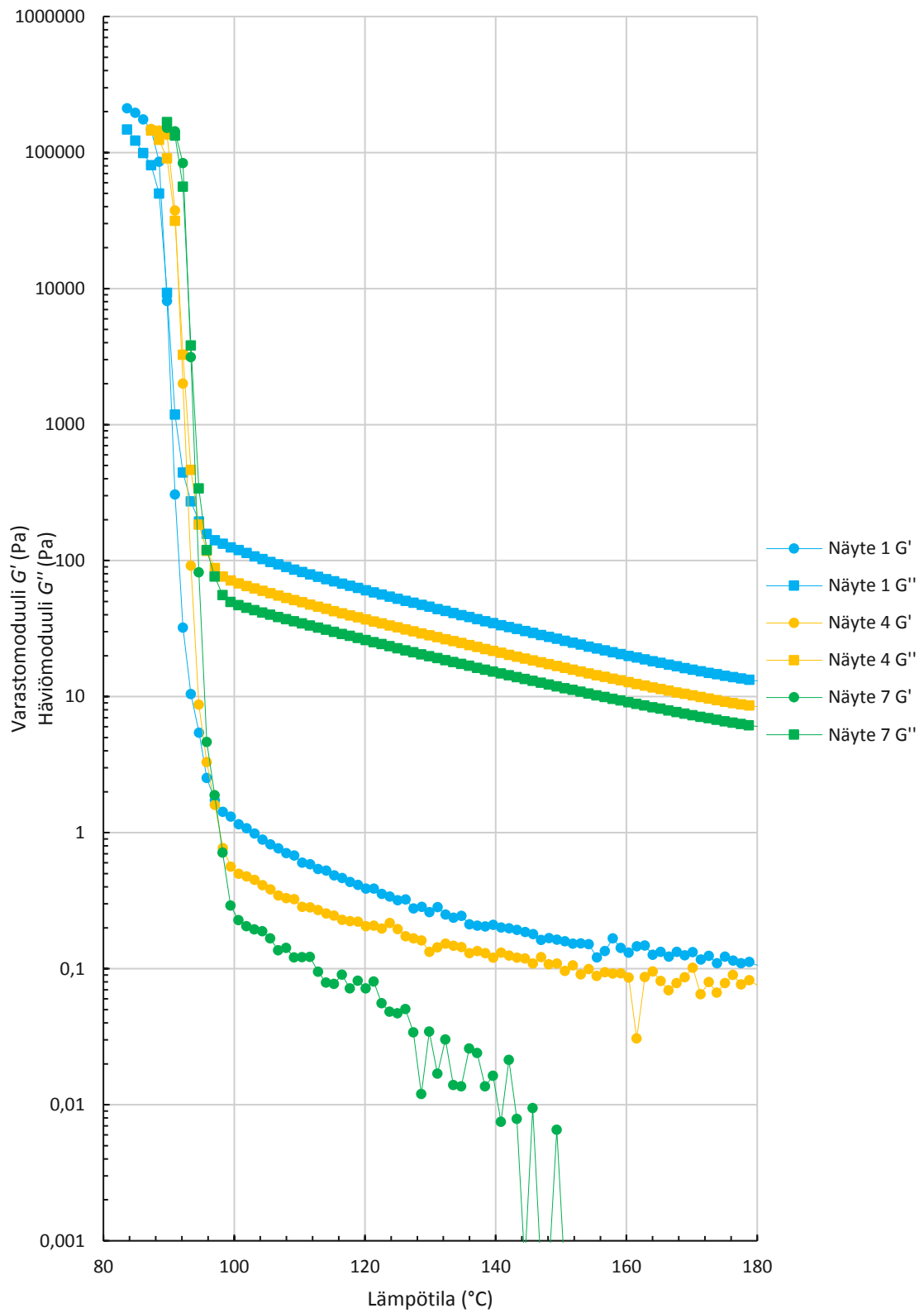
Kuvio 27. Tuotteiden 2, 5 ja 7 tack-mittausten tulokset

Liite 3. Näytteen 1 temperature sweep toistomittauksien datapisteet



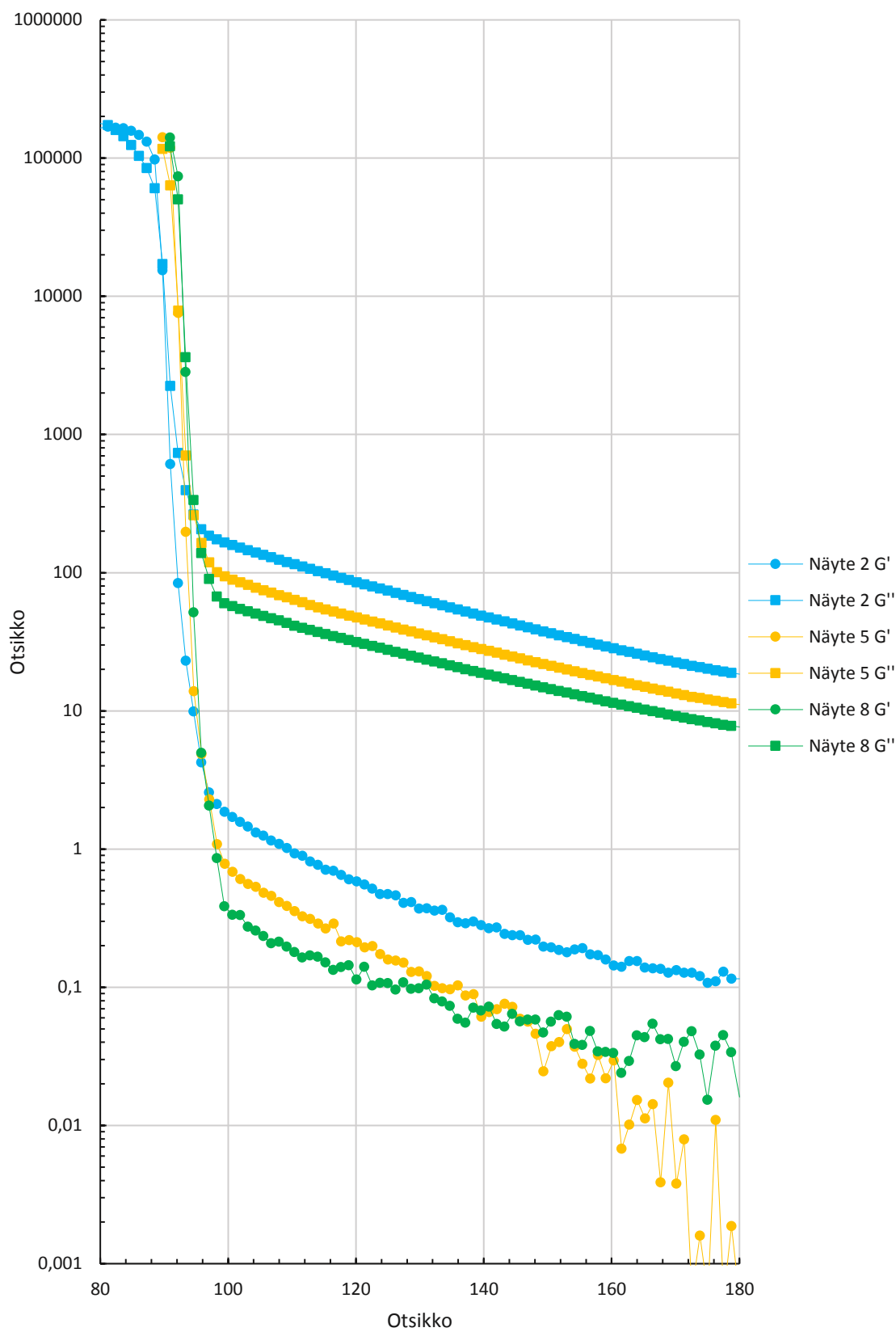
KUVIO 28. Näytteen 1 temperature sweep toistomittaukset

Liite 4. Näytteiden 1, 4 ja 7 temperature sweep -mittauksen datapisteet



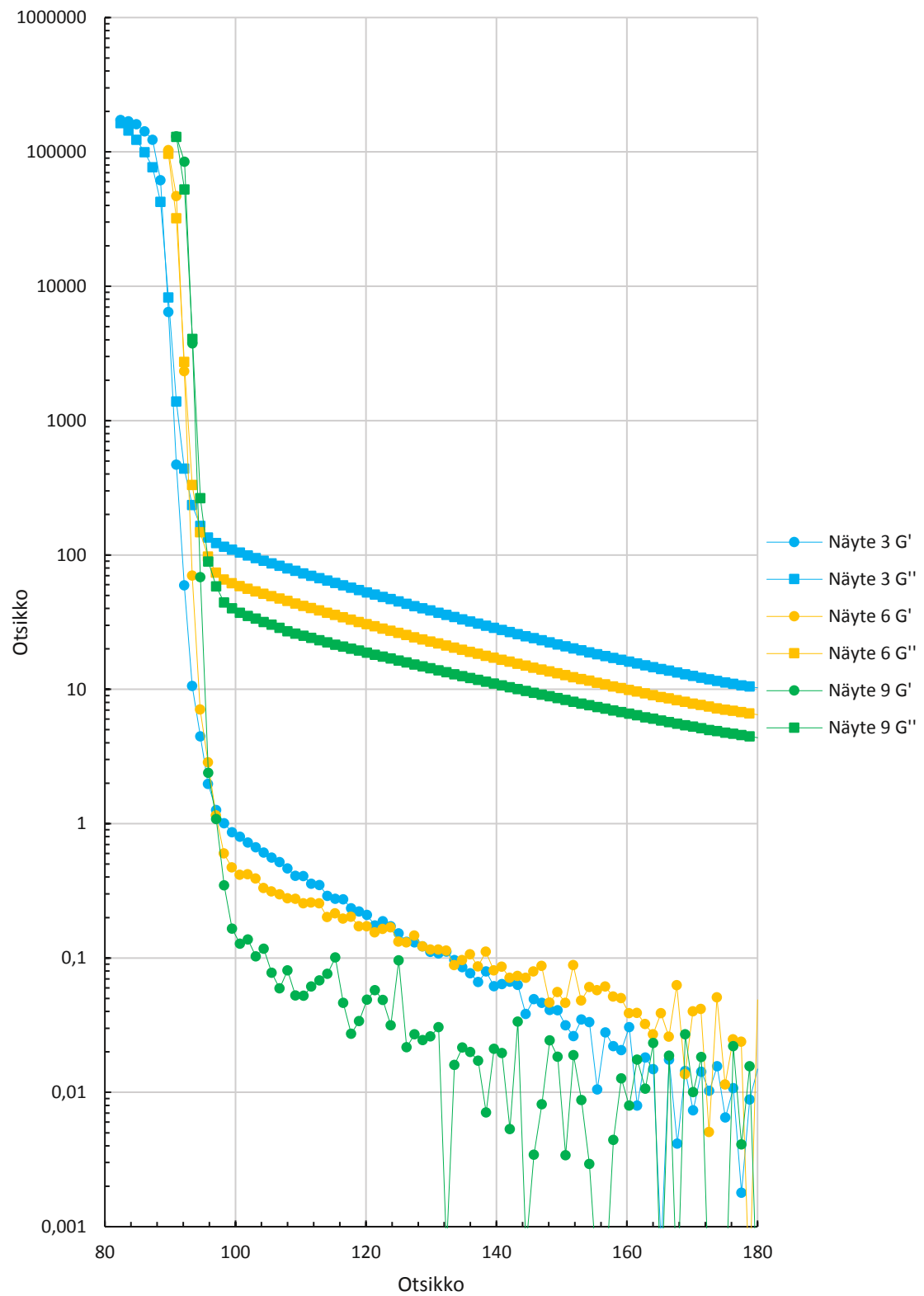
KUVIO 29. Näytteiden 1, 4 ja 7 temperature sweep -tulokset

Liite 5. Näytteiden 2, 5 ja 8 temperature sweep -mittauksen datapisteet



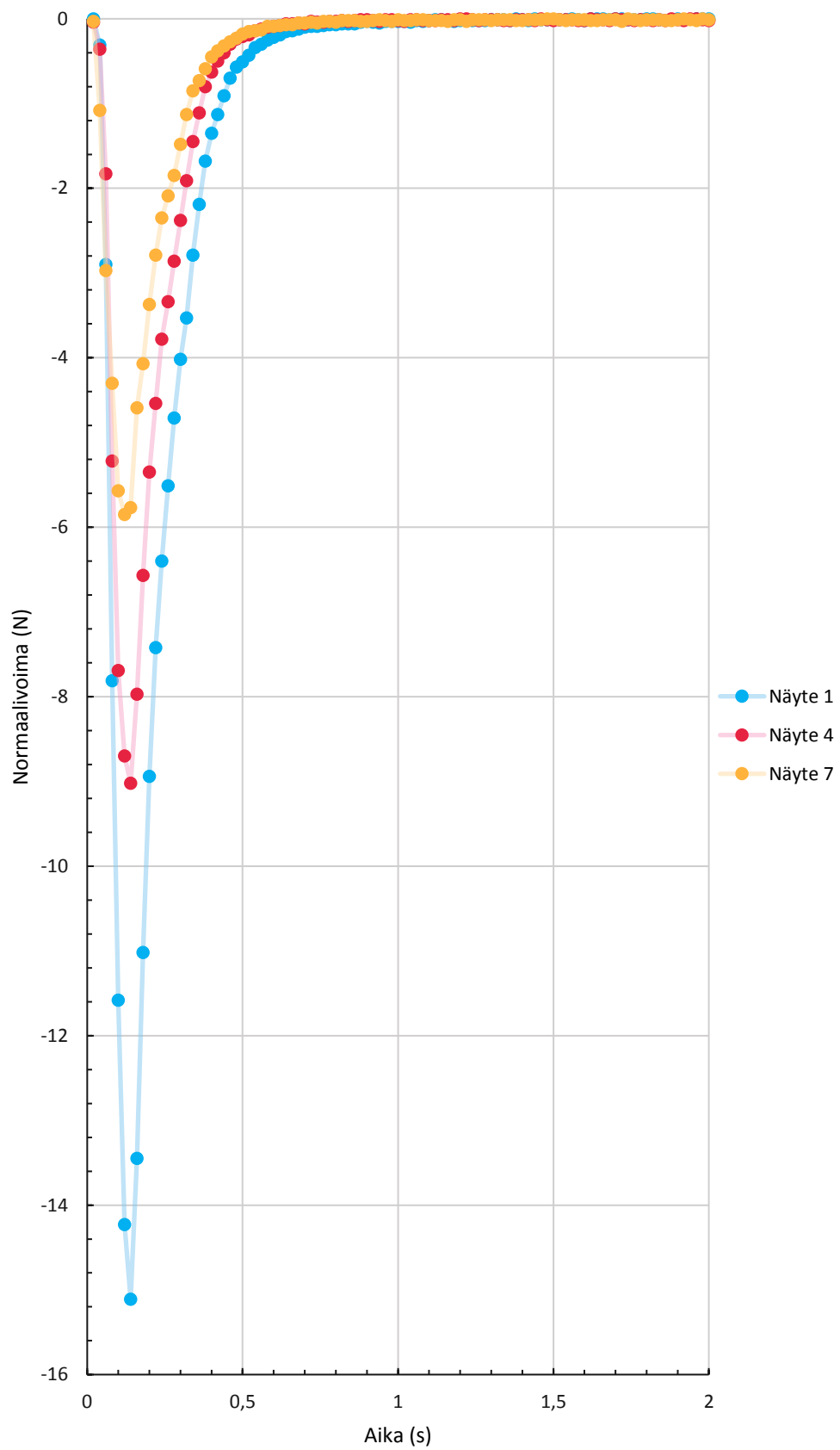
KUVIO 30. Näytteiden 2, 5 ja 8 temperature sweep -tulokset

Liite 6. Näytteiden 3, 6 ja 9 temperature sweep -mittauksen datapisteet



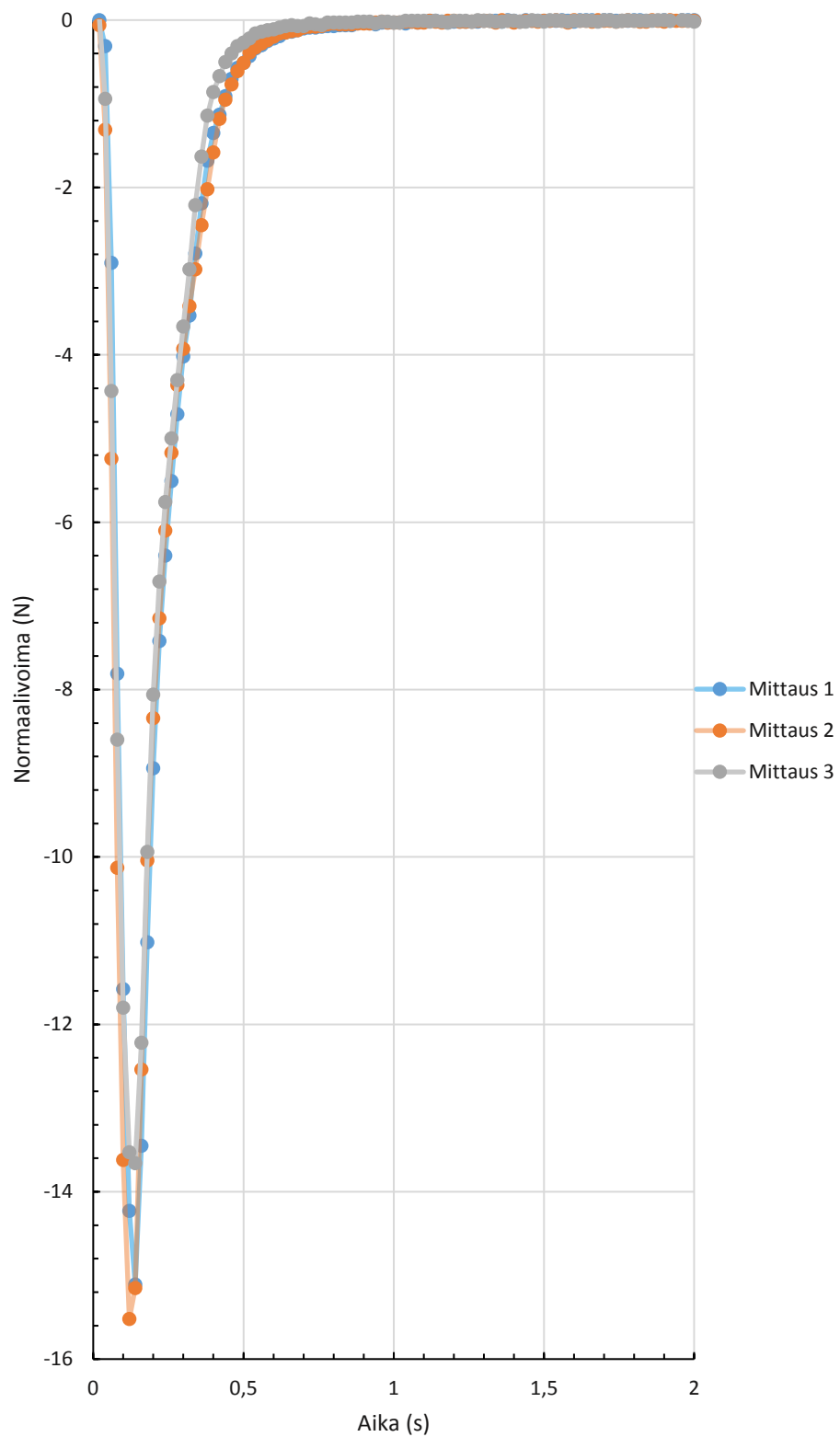
KUVIO 31. Näytteiden 3, 6 ja 9 temperature sweep -tulokset

Liite 7. Näytteiden 1, 4 ja 7 tack-mittausten tulokset



KUVIO 32. Näytteiden 1, 4 ja 7 tack-mittausten tulokset

Liite 8. Näytteen 1 tack-toistomittausten tulokset



KUVIO 33. Näytteen 1 tack-toistomittausten tulokset