



# **BIOHAJOAVAN LIIMAN OMINAISUUKSIEN KEHITTÄMINEN**

Katri Kunnas

Opinnäytetyö  
Huhtikuu 2014  
Paperi-, tekstiili-, kemian-  
tekniikan koulutusohjelma  
Kemiantekniikka

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU  
Tampere University of Applied Sciences

## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Paperi-, tekstiili-, kemiantekniikan koulutusohjelma  
Kemiantekniikka

KUNNAS, KATRI:  
Biohajoavan liiman ominaisuuksien kehittäminen

Opinnäytetyö 33 sivua  
Huhtikuu 2014

---

Opinnäytetyön tarkoituksena oli parantaa patentoidun biohajoavan liiman ominaisuuksia. Pää tavoitteina olivat liiman pH:n alentaminen sekä korkeamman viskositeetin saavuttaminen.

Opinnäytetyön teoriaosuudessa käsitellään erityyppisiä liimoja, niiden valmistusta ja mahdollisia käyttökohteita. Lisäksi teoriaosaan on kerätty tietoa pH:sta ja viskositeetista sekä niiden vaikutuksista liimojen ominaisuuksiin.

Kokeellisessa osuudessa tavoitteena oli alentaa liiman pH-tasoa ja nostaa viskositeettia säilyttäen kuitenkin liimalle tärkeitä ominaisuuksia kuten biohajoavuus sekä läpinäkyvyys ja hajuttomuus. Jotta biohajoavuudesta ei jouduttaisi tinkimään, kokeellinen osa aloitettiin etsimällä E-koodilistalta mahdollisia pH:ta alentavia aineita. Liiman lähtö-pH oli 11,4 ja alentamista yritettiin sitruunahapolla, askorbiinihapolla, suolahapolla, typpihapolla sekä näiden happojen seoksilla. Jokaista happoa kokeiltiin useammalla eri konsentraatiolla. pH:n alentaminen ei näillä aineilla onnistunut toivotulla tavalla; laimeimmilla liuoksilla ei juurikaan ollut vaikutusta ja vahvemmat hapot usein saostuivat liiman sekaan. Happojen lisääminen aiheutti liiman vetistymistä ja siten edelleen huononsi viskositeettia. Askorbiinihappo puolestaan muutti liiman väriä persikkaiseksi, joten sen mahdollista soveltamista ei voitu harkita. Kokeiden perusteella jouduttiin toteamaan, ettei valmiin liiman pH:ta ainakaan näillä aineilla pysty laskemaan muiden ominaisuuksien kärsimättä.

Tutkittavan liiman viskositeettia yritettiin nostaa veteen liuotetuilla perunajauhoilla, karrageenillä, gelatiinilla ja pektiinillä. Liiman lähtöviskositeettia ei ollut aiemmin tiedossa ja se määritettiin Brookfield –viskometrillä. Perunajauho ei sekoittunut liimaan laisinkaan, vaan kasautui pinnalle. Karrageeni teki liimaan venyviä ja viskoottisia kohtia, muttei tasalaatuisuutta pystytty saavuttamaan. Gelatiini puolestaan sekoittui liimaan hyvin, mutta viskositeetin nousu oli vähäistä. Pektinillä viskositeettia saatiin hieman nostettua.

Pektiini vaikutti lupaavalta liiman viskositeetin nostamisen kannalta. Suunnitelmissa oli kokeilla viskositeetin muutosta suuremmalla määrällä pektiiniä. Työ kuitenkin päätettiin keskeyttää työn tilaajan toimesta, kun pH:n alentamisessa ei saavutettu toivottuja tuloksia.

---

Asiasanat: biohajoava liima, pH, viskositeetti

## ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Tampere University of Applied Sciences  
Degree programme in Paper, Textile and Chemical Engineering  
Option of Chemical Engineering

KUNNAS, KATRI:  
Optimizing the Properties of the Biodegradable Glue

Bachelor's thesis 33 pages  
April 2014

---

The aim of the Bachelor's thesis was to improve the properties of patented, biodegradable glue. The two main focuses were to decrease the pH level and increase the viscosity of the glue.

The theoretical part of the thesis contains basic information on different types of glues, their manufacturing processes and potential uses. In addition, theory on pH and viscosity and their effects on properties have been included.

The purpose of the experimental part was to decrease the pH level and increase the viscosity without affecting the other important properties of the glue. These were defined to be biodegradability, transparency and absence of odor. The experimental part was started by searching the substances which could lower the pH level. The search focused on the substances in the E code list in order to preserve the biodegradability. The starting pH of the glue was 11.4 and adjusting was done with several different concentrations of citric acid, ascorbic acid, hydrochloric acid, nitric acid as well as with few mixtures of previously mentioned acids. However, the pH did not decrease as expected. Acids with lower concentration levels did not have any effect and acids with higher concentration levels precipitated into the glue. It was also noticed that addition of acidic solution further worsened the viscosity. Ascorbic acid changed the composition of the glue by coloring it and hence, it was not an option for pH adjusting. After several tests, it was concluded that above mentioned acids cannot be used for lowering pH in a way that original properties of the glue does not suffer.

Tests for viscosity increase were conducted with aqueous solutions of potato flour, carrageenan, gelatin and pectin. The starting viscosity of the glue was unknown and it was measured with a Brookfield –viscometer. Potato flour stuck together and hence, did not diffuse properly with the glue. Carrageenan made some elastic and viscous parts to the glue, but mixture was not homogenous enough. Gelatin did not increase viscosity even if it was blended well with the glue. With pectin the viscosity slightly increased and further tests were planned with pectin. However, the company who ordered the thesis decided to stop measurements as lowering the pH level was not succeeded.

---

Key words: biodegradable glue, pH, viscosity

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	5
2	LIIMAT .....	6
2.1	Yleistä liimateollisuudesta .....	6
2.1.1	Hartsiliimat.....	9
2.1.2	Biohajoavat liimat .....	11
3	TEORIA .....	13
3.1	pH.....	13
3.1.1	pH vaikutus liimoihin.....	14
3.1.2	pH:n säätäminen teollisuudessa .....	15
3.2	Viskositeetti .....	17
3.2.1	Viskositeetin vaikutus liimoihin .....	18
4	KOEJÄRJESTELYT JA TULOKSET.....	19
4.1	Koejärjestelyjen suunnittelu .....	19
4.1.1	pH.....	21
4.1.2	Viskositeetti .....	21
4.2	Tulokset .....	22
4.2.1	Liiman pH:n alentaminen sitruunahapolla.....	22
4.2.2	Liiman pH:n alentaminen askorbiinihapolla.....	23
4.2.3	Liiman pH:n alentaminen suolahapolla .....	23
4.2.4	Liiman pH:n alentaminen typpihapolla.....	26
4.2.5	Liiman pH:n alentaminen seoksilla.....	27
4.2.6	Liiman viskositeetin nostaminen.....	29
5	POHDINTA.....	31
	LÄHTEET.....	32

## 1 JOHDANTO

Opinnäytetyön tarkoituksena oli kehittää patentoitua biohajoavaa liimaa. Pää tavoitteina olivat liiman pH:n alentaminen, paremman viskositeetin saavuttaminen sekä käyttötar-koituksen ja kosteuden keston parantaminen. Opinnäytetyön tulosten avulla yrityksen oli tarkoitus päästä tekemään tuotantoa kotimaassa ja saada tuote markkinoille. Kirjalli-suusosiossa käsitellään myös muita liimoja, niiden valmistamista sekä mahdollisia käyt-tökohteita.

Työn edetessä ilmeni erilaisia ongelmia ja havaittiin, ettei pH-säätö onnistu valmiiseen tuotteeseen. Työn tärkeä etenemiskriteeri oli saada pH-arvo kohdalleen. Tämän jälkeen tarkoituksena oli suorittaa muita tutkimuksia. Vaikkei pH:n säätö onnistunut halutulla tavalla, päätettiin opinnäytetyö siitä huolimatta tehdä valmiiksi saaduilla tuloksilla.

## 2 LIIMAT

### 2.1 Yleistä liimateollisuudesta

Liiman valmistusprosessi koostuu raaka-aineiden sekoittamisesta. Teollisessa liimanvalmistuksessa käytetään isoja 500...5000 litran kokoisia reaktoreita. Prosesseissa käytetyt sekoittimet ovat yleensä dissolvertyyppisiä. Sekoituksella on tarkoitus saada tasalaatuinen seos. Aineiden sanotaan olevan sekoittuneita, kun mistä tahansa seoksesta otetulla pienillä tilavuusosilla on keskenään sama koostumus ja lämpötila. Prosessissa on myös huomioitava mahdolliset kuolleet kohdat, kuten nurkat ja syvennykset, joihin aine voi jäädä. Lisäksi liimateollisuudessa turvallisuusasiat ovat tärkeässä roolissa, sillä käytössä on erilaisia kemikaaleja. (Pihkala 2011,80; Riistama, Laitinen & Vuori 2003,181)

Tuotteen viskositeetti, kiintoainepitoisuus, taitekerroin, sirontanopeus sekä koekappaleiden liimaus ovat potentiaalisia laadunvalvontakohteita. Liiman valmistuksessa eräs olennainen osaaminen tulee sekoitettavista aineista. Suomessa kehitetyissä tuotteissa on huomioitu myös erilaiset sääolosuhteet sekä vuodenajanvaihtelut. Tuotteen loppuominaisuuksista tärkeitä ovat tarttuvuus, lyhyt- ja pitkäaikaisuus, sitkeys, lämmönkestävyys, veden pitävyys sekä kemikaalien kestävyys. Etenkin rakennusteollisuuden kannalta nämä ovat erittäin tärkeitä asioita. Tuotteiden kehittäminen vaatii aktiivista yhteistyötä myös käyttäjien puolelta. (Airasmaa, Kokko, Komppa & Saarela 1991, 174; Pihkala 2011, 80-81)

Liimoja käytetään teollisuudessa erilaisiin käyttötarkoituksiin. Näihin kuuluvat puunjalostusteollisuus, paperin valmistus sekä lignosulfonaattijalosteiden valmistus. Fenoli- ja ureahartsiliimoja käytetään mekaanisessa puunjalostuksessa, kun taas kuituliimoja käytetään paperin valmistusprosessissa. (Riistama ym. 2003,181)

Liimojen raaka-aineena käytetään sideaineita, täyteaineita, pehmittimiä, paksunnusaineita, säilöntäaineita sekä vaahdonestoaineita ja ilmaa poistavia aineita. Sideaineet ovat liiman tärkein osa ja sideaineena käytetään yleensä polydispersiota. Raaka-aineet sekoitetaan tarkassa järjestyksessä liimareseptin mukaisesti. Liimojen ominaisuuksia säädelään nimenomaan liottimilla, täyteaineilla, pigmenteillä ja muilla muovikomponenteilla. Pienkäyttöliimat ovat sekä teollisuuteen että kuluttajien käyttöön tarkoitettuja

tuotteita. Yleensä pienkäyttöliimat jaetaan vesiliuos- ja vesidispersioperustaisiin liimoihin, liuotinperustaisiin liimoihin tai sulate- ja reaktioliimoihin. Liimoja voidaan luokitella myös liimojen sisältävän muovin mukaan kestonuovi-, kertamuovi- tai elastomeeriliimoihin. Kestomuovipohjaisia liimoja ovat esimerkiksi akryyli-, vinyyli- ja polyamidiliimat. Kertamuoviliimoja valmistetaan lähes kaikista kertamuoveista, kuten epokseista, fenoleista ja polyestereistä. Polyuretaani liimat ovat elastomeeriliimoista tunnetuimpia. (Airasmaa ym. 1991, 174; Riistama ym. 2003, 181)

Vesidispersioliimat ovat yleisin liimatyyppi, voidaan kutsua myös akryyliliimoiksi. Nämä liimat koostuvat perus- liimakomposteista sekä vedestä. Yleisiä käyttökohteita dispersioliimoille ovat rakennus-, puusepän - sekä paperi- ja pakkausteollisuus. Käytön helppous on liimoille suuri etu. Kovettumisajat ovat lyhyitä ja monet liimat kovettuvat jo huoneen lämmössä. Erityisominaisuutena on kyky liottaa rasvoja, jonka vuoksi liima tarttuu myös huonosti puhdistettuihin pintoihin hyvin. Epäpuhtaudet kuitenkin heikentävät liimaussaamaa. Dispersioliimoilla on heikko kemikaalinkestävyys ja matalan viskositeetin vuoksi liimaussaumojen on oltava ohuita. Dispersioiden kuiva-ainepitoisuus on melko korkea, yleisesti 40...70 %. Liiman teho perustuu sen kykyyn muodostaa kalvoja. Kalvoissa olevat polymeerit sulavat yhtenäisiksi dispersioveden haihtuessa tai imeytyessä ympäristöön. Sidosaineena voidaan esimerkiksi käyttää polyvinyliasetaattidispersiota, joka omaa erinomaisen tartunnan kuitumaisiin aineisiin. Tämä liima voidaan lukea myös kestonuoviliimaksi. Sidosaineen osuus voi olla jopa 90 % liiman koostumuksesta. Kaliumkarbonaatti ja -sulfaattijauhe ovat yleisesti käytössä olevia täyteaineita, joilla saadaan raaka-ainekustannuksia pienemmiksi. Lisäksi ne toimivat samalla happamuudensäätöaineena sekä parantavat liiman kykyä täyttää epätarkkoja saumoja. Täyteaineita käytetään liimasta riippuen 1...40 % välillä. Pehmittimenä käytetään dibentsoaattityyppiä noin 1...10 % verran. Pehmittimen tarkoitus on pehmentää polyasetaalikalvoa sekä alentaa sideaineen kalvonmuodostuslämpötilaa. Paksunnusaineita käytetään liiman viskositeetin säätämiseen. Yleisiä paksunnusaineita ovat selluloosaeetterit, kolloidiset piihapot sekä polyakrylaatit. Paksunnusaineiden käyttö liimoissa on 0,1...1 % kokonaisuusmassasta. Käytössä on myös muita lisäaineita, joiden määrä liimassa on eli alle prosentin luokkaa. Näitä ovat muun muassa vaahdonestoaine, ilmapoistoon käytetyt aineet ja säilöntäaineet. Säilöntäaineilla on tärkeä rooli vettä sisältävän liiman mikrobiologista pilaantumista vastaan. (Airasmaa ym. 1991, 178; Riistama ym. 2003, 182)

Vesidispersioliimojen eräänä käyttökohteena on muovimattojen liimaus. Tämä liima on periaatteessa samankaltainen kuin kuitumaisille pinnoille tarkoitettu liima. Suurimmat erot ovat käytetyssä sideaineessa. Lisäksi liima saattaa sisältää erilaisia luonnon- ja synteteesiä hartseja. Sideaineena käytetään polyakryylidisversiota, jota on käsitelty pintaaktiivisilla aineilla. Akryyli kasvattaa liiman viskositeettia. (Airasmaa ym. 1991, 178; Riistama ym. 2003,182-183)

Liutinliimoissa sideaine on liotettu johonkin orgaaniseen liuottimeen. Yleisesti käytettyjä sideaineita ovat polykloropreeni ja polyuretaani. Tämän vuoksi liutinliimoja kutsutaan myös polyuretaaniliimoiksi. Liimojen ominaisuudet määräytyvät käytettyjen muovien mukaan, sillä polyuretaania on sekä kestopuovi- että kertamuovityypisiä. Liimojen ominaisuuksia voidaan muokata lisäaineilla. Liimoille ominaista on hyvä tartunta. Lisäksi sään, kemikaalien ja säteilyn kesto on monilla liutinliimoilla hyvä. Liimojen kuiva-ainepitoisuus on yleensä 10...30 %. Liiman sitominen perustuu liuottimien imeytymiseen tai haihtumiseen. Polykloropreeni- ja polyuretaaniliimoille on myös mahdollista osittainen kemiallinen sitoutuminen käyttäessä isosyanaattipohjaisia kovetteita. Liutinliimojen käyttöä on vähennetty kohteissa, joissa liimattavat materiaalit joutuvat veden kanssa tekemisiin. (Airasmaa ym. 1991, 177-178; Riistama ym. 2003, 183)

Sulateliima on termoplastinen tuote. Liimaus tapahtuu nestemuodossa ja jäähtyessään liima muodostaa kiinteän liimasidoksen. Sulateliimojen ominaisuudet ja koostumus ovat hyvin vaihtelevia. Liiman etuna on liimausprosessin nopeus ja heikkoutena puolestaan on tarttuvuus, lujuus ja lämmönkesto. Sulateliimoissa käytetyt sideaineet ovat eteenivinyliasetaatti, polyamidi sekä kestopuovityyppinen polyesteri. Liiman valmistusprosessissa aineet sekoitetaan noin 200 asteessa. Liima pursotetaan joko jäähtymään vesialtaassa kulkeville kumihihnoille tai epäsuorasti jäähdyttämällä suihkuttamalla vettä teräshihnan alapintaan. Jäähdytyksen jälkeen sulateliima pilkotaan pieniksi kappaleiksi, jotka ovat valmiita kuluttajien käyttöön. Käyttökohteita sulateliimoille löytyy huonekalu-, puuseppä-, kenkä- ja pakkausteollisuudesta. Usein kuitenkin liimaa käytetään nopeutensa ansiosta massatuotteiden kokoonpanossa. (Airasmaa ym. 1991, 178; Riistama ym. 2003, 183)

Epoksit on monesti nimetty parhaiksi liima-aineiksi johtuen erittäin hyvästä tartunnasta. Epoksiliimoissa käytetään kovetteina yleensä amiineja, mutta myös amideja käytetään. Kalvomaisena olevat epoksinitriililiimat ovat omiaan rakenneliimauksessa, sillä niiden



kovettumislämpötila on suhteellisen alhainen. Epoksintriilit kestävät hyvin kosteutta ja kemikaaleja. Lisäksi epoksintriililiimoja voidaan käyttää aina 100 asteeseen saakka. Epoksipolyamideja valmistetaan sekä kaksikomponenttisina nesteinä että kalvoina. Nesteinä liimat kovettuvat jo huoneenlämpötilassa, kun taas kalvot vaativat korkean noin 170 asteen lämpötilan. Epoksipolyamideilla kosteudenkesto on heikompi, muuten ominaisuudet ovat samankaltaiset verrattaessa epoksintriililiimoihin. Paremman kosteuden keston ja matalamman kovettumislämmön omaavat epoksintriililiimat ovat syrjäyttäneet rakenneliimoissa epoksipolyamidiliimat. Nestemäiset ja paisuvat epoksipolyamidit ovat suosittuja helppokäyttöisyyden ansiosta. Epoksit joihin on lisätty fenolia ovat lämmönkestävyydeltään selvästi parempia, mutta leikkaus- ja repimislujuudet jäävät alhaisemmiksi verrattaessa epoksipolyamideihin tai epoksintriilihin. Niitä käytetäänkin erityisesti tarvittaessa korkeaa lämmönkestoaa. Hyvän sauman aikaansaamiseksi on epoksiliimojen saumaa puristettava huomattavalla paineella kovettumisen ajan. Nestemäisillä epoksiliimoilla saa tyydyttävän sauman jo vähällä puristuspaineella. Nestemäiset epoksit säilyvät yleensä vuosia, kun taas liimakalvot ovat käyttökelpoisia vain muutamana kuukauden. Monet epoksiliimat voivat aiheuttaa yliherkkyyttä, etenkin käyttäessä amiinikovetteita. Kuivunut liima on kuitenkin myrkytöntä. (Airasmaa ym. 1991, 176-177)

### **2.1.1 Hartsiliimat**

Liimoja käytetään useissa erilaisissa teollisissa sovelluksissa. Näihin kuuluvat muun muassa puunjalostus-, paperin valmistus - sekä lignosulfonaattijalosteteollisuus. Fenoli-harts- ja ureahartsiliimoja käytetään mekaanisessa puunjalostuksessa, kun taas kuituliimat ovat käytössä paperinvalmistusprosessissa. (Riistama ym. 2003,181)

Fenoli ja formaldehydi ovat pitkään käytössä olleita ja tunnettuja muovimateriaaleja. Niitä valmistetaan emäs- ja happokatalyyttejä käyttäen. Emäskatalyyttiä käytettäessä reaktiot ovat hitaita ja ne voidaan keskeyttää jäädyttämällä. Happokatalyyttiä käytettäessä reaktiot ovat nopeita ja reagointi jatkuu kunnes kaikki formaldehydi on reagoinut. Valmistus suoritetaan panosprosessina suljetussa reaktorissa, jossa on jäähdytysvaippa ja sekoittaja. Reaktiolämpötila säädetään yleisesti 85...95 asteen välille. Kun reaktio on edennyt tiettyyn pisteeseen asti, se pysäytetään jäädyttämällä. Harts- siirretään varas-

toon ja sieltä edelleen asiakkaille. Kovettumisreaktio käynnistyy puristuslämpötilalla ja mahdollisten kovetteiden avulla. (Riistama ym. 2003, 75, 77)

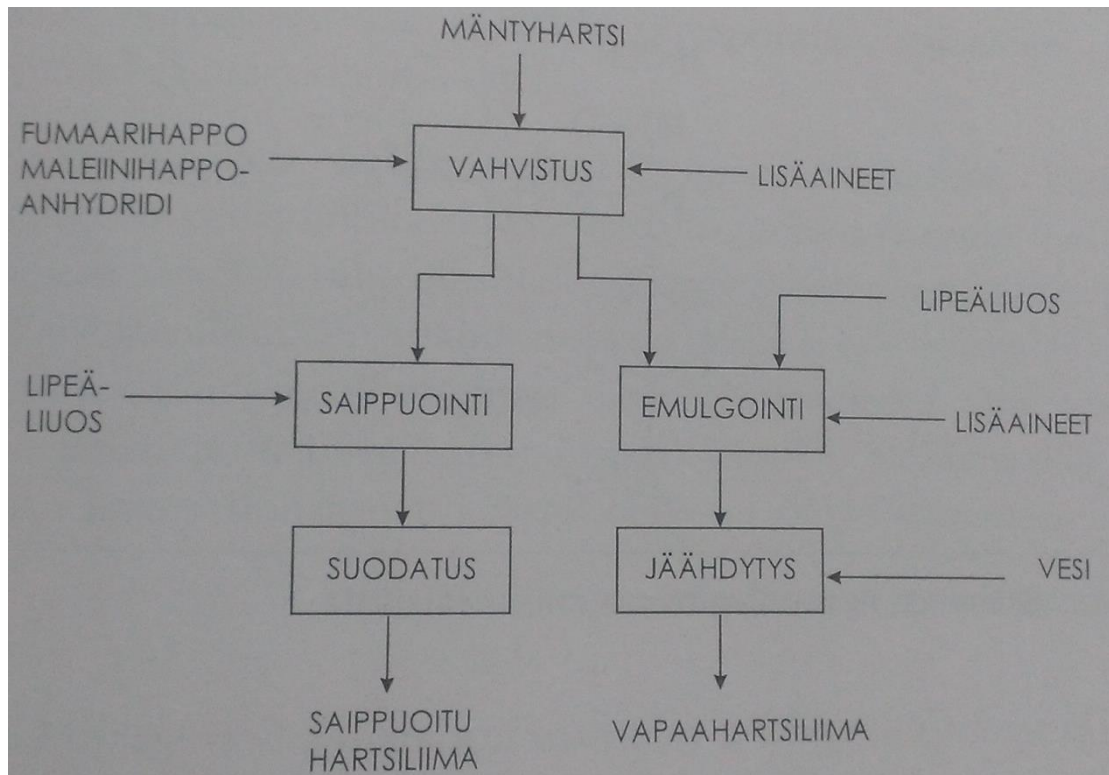
Fenolihartsiliimat ovat sekä säänkestäviä että kemikaalin kestäviä. Säänkestävyys huomioidaan valmistettavien tuotteiden käyttötarkoitusten mukaan. Fenoliliimoja valmistetaan kalvoina ja nesteinä. Kunnollisen sauman saavuttamiseksi käytetään korkean lämpötilan lisäksi sopivaa puristuspainetta. Vaneriteollisuus käyttää fenolihartseja sekä liimaukseen että pinnoitusten tekemiseen. Fenolihartsia käytetään myös kuitulevyjen liimaukseen sekä kuitulevyjen ominaisuuksien parantamiseen. (Airasmaa ym. 1991, 177; Riistama ym. 2003, 75-76)

Ureahartsiliimat valmistetaan ureasta ja formaldehydistä. Prosessi on samankaltainen kuin fenolihartsilla. Reaktiota seurataan pH-säädön ja raaka-ainesuhteiden avulla. Raaka-aineiden suhde on alussa todella tärkeä, jotta syntyvää reaktiota voidaan hallita. (Riistama ym. 2003, 77)

Ureahartsiliimat eivät ole täysin vedenpitäviä ja tämä on huomioitava myös sovelluksissa, joihin liimaa käytetään. Ureahartsiliimoja käytetään muun muassa sisäseinien rakennuslevyissä ja kalusteiden peruslevyissä. Tarvittaessa parempaa kosteudenkestoa käytetään melamiiniureahartsia, johon on lisätty melamiinia. Ureahartsia käytetään lastulevy- ja puusepänteollisuudessa sekä myös vanerinliimauksessa. Haluttaessa vaneriin väritön sauma on ureahartsia hyvä valinta. (Riistama ym. 2003, 78)

Hartsiliimoja käytetään papereiden ja kartonkien massaliimauksissa. Liiman tarkoitus on vähentää sellukuitujen vesiliukoisuutta sekä vedenimemiskykyä. Hartsia on muutettava sellaiseen muotoon, jotta sen voidaan lisätä suoraan paperin valmistus prosessiin. Yleisesti hartsiliimojen raaka-aineena käytetään mäntyhartsia. Hartsia vahvistetaan karboksyylihapporyhmällä, jolla saadaan kiteytymätön ja tehokkaampi liima. Reaktio tapahtuu korkeassa lämpötilassa noin 200 asteessa. Vahvistetusta hartsista voidaan kuvion 1 mukaisesti valmistaa kahta erilaista päätyyppiä. Nämä päätyypit ovat saippuoidut hartsiliimat eli pastaliimat ja vapaahartsiliimat eli emulsiohartsiliimat. Saippuoidujen hartsiliimojen valmistus tapahtuu saippuomalla. Lisättävän lipeän kuiva-ainepitoisuus on 50...75 % luokkaa. Näin hartsista saadaan vesiliukoista, jolloin sen käyttö on helpompaa paperikoneella. Emulsiooliimaa valmistettaessa hartsia pilkotaan pieniksi hiukka-

siksi veteen. Aineita, joita prosessissa käytetään, on useita. Emulsioliiman valmistus voi olla panos- tai jatkuvatoiminen. (Riistama ym. 2003, 143-144)



KUVIO 1. Hartsiliimojen valmistus kaavio (Riistama ym. 2003, 143)

### 2.1.2 Biohajoavat liimat

Biohajoavia liimoja on tällä hetkellä markkinoilla todella vähän, kun puolestaan kysyntää näille tuotteille löytyisi laaja-alaisesti. Tutkimustyötä biohajoavien liimojen parissa on tehnyt muun muassa VTT sekä Kiilto Oy. Biohajoaville liimoille olennaista on biopolymeerien käyttö sekä biohajoavuus. Luonnonpolymeerejä löytyy muun muassa eläinten luista, nahasta, maitotuotteista ja tärkkelystä. Puun liimauksessa on käytetty luonnon aineita jo ennen ajan laskun alkua. Luonnon liimoihin kuuluu glutiiniliima, kaseiiniliima sekä albumiiniliima. Glutiiniliima on valmistettu eläinten nahasta, luista sekä kaloista. Kaseiiniliima on valmistettu puolestaan maitoherasta ja albumiiniliima on valmistettu kuivatetusta naudan verestä. Luonnonliimat ovat vanhimpia liimoja ja hyvillä olosuhteilla liimaussuomista on saatu kestäviä. Liimojen säänkestävyys ja mikrobien sieto on kuitenkin heikko. Täkkelystä löytyy perunasta sekä maissista. Maissi- ja perunatäkkelystä tehtyä liimaa käytetään esimerkiksi ruoka-aineille tarkoitetuissa paperipusseissa. Biohajoavien materiaalien käytön lisääminen on hidasta johtuen erityisesti

raaka-aineiden korkeasta hinnasta. (Aitto-Oja & Laine; Biohajoavat; Liimat; Uudet materiaalit ja tuotteet; Vastuussa 2009, 15)

VTT on kehittänyt tekniikoita tehdä viskoottisia liuoksia myös ilman metanolia. Kehitystyön taustalla on pitkä kokemus biopolymeereistä. Liimoille on todettu potentiaalisiksi käyttökohteiksi pakkausteollisuus, puutuoteteollisuus sekä muut sovellukset. Kiilto Oy on työstänyt maitohappoon pohjautuvia biopolymeerejä. Ne ovat ympäristöystävällisiä verrattaessa perinteisiin öljypohjaisiin liimojen raaka-aineisiin. Liimojen valmistuksessa on käytetty tärkkelyspohjaisia polymeerejä jo pitkään. Ongelmina ovat kuitenkin olleet liiman ominaisuuksien heikkoudet. Liiman ominaisuuksia on onnistuttu parantamaan perinteisten liimojen tasolle. Biohajoavien pakkausten kysyntä on vuosien saatossa noussut ja tämä on luonut tarpeen myös biohajoaville liimoille. (Kontakti 2009, 7; Uudet materiaalit ja tuotteet; Vastuussa 2009, 15)

Tässä työssä tutkittava biohajoava ja patentoitu liima on BIOJAHU®. Tuote on pii-pohjainen liima, joka on todettu biohajoavaksi testitulosten perusteella. Erityisenä etuna mainittakoon, että liimalla on pitkä hyllyikä verrattuna muihin markkinoilla oleviin biohajoaviin liimoihin. Liiman on todettu soveltuvan askarteluun sekä paperietikettien kiinnittämiseen lasipulloihin. Tuote on hajuton sekä väritön. Haittapuolena mainittakoon, että liiman emäksisyys saattaa ärsyttää herkkää ihoa. Liimatahrat lähtevät lämpimällä vedellä iholta ja muilta pinnoilta. (Biovesliimat Oy)

Tuotteelle on todettu löytyvän kysyntää kotimaan markkinoilla. Liimalle pitäisi saada tehtyä muutamia pieniä muutoksia, jotka eivät saisi muuttaa nykyisiä ominaisuuksia, kuten hajua tai väriä. Lisäksi on tärkeää ottaa huomioon myös tuotteen biohajoavuus. Liimalle on tehty muutamia tutkimuksia ja näistä on tullut erittäin positiivisia tuloksia.

### 3 TEORIA

#### 3.1 pH

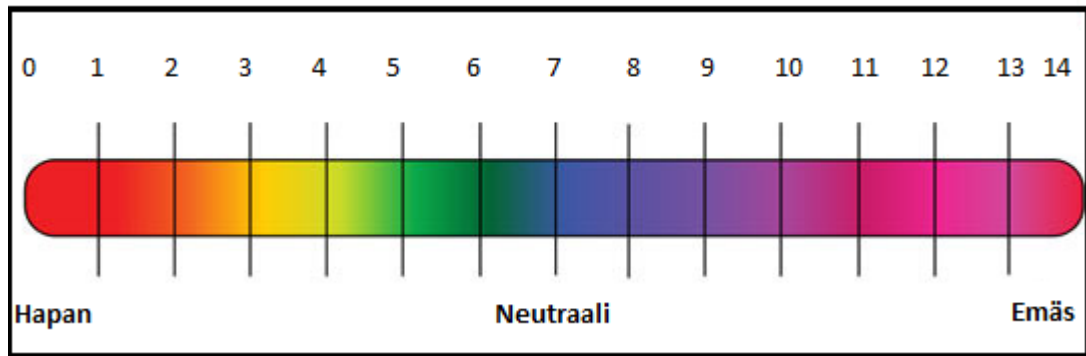
Aineiden happamuuden yksikkö on pH. pH:n asteikko on logaritminen skaalalla 0...14. pH:n määräävä tekijä on vetyionien määrä. Jos vetyionien määrä on nesteessä korkea, aine on hapan ja pH-arvo pieni. Siirryttäessä ylöspäin pH-asteikolla vetyionien määrä pienenee ja pH-arvo kasvaa. Tällöin kyseessä on emäksinen aine. pOH:ta käytetään joskus kuvaamaan emäksisyyttä. Asteikko on samanlainen kuin pH:lla, mutta käänteinen niin, että mitä matalampi arvo sitä emäksisempi ja mitä korkeampi arvo sitä happamampi. Aine, jonka pH on 7, on neutraali, joka tarkoittaa, että kyseinen aine ei ole hapan eikä emäksinen. (Lehtiniemi & Turpeenoja 2007, 54-55)

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad (1)$$

$$pOH = -\log[OH^-] \quad (2)$$

pH:ta tutkiessa on havaittu, että toiset aineet toimivat pH-indikaattoreina. Nämä ovat aineita jotka kertovat värimuunnoksen avulla pH-arvon. Värimuutos tapahtuu indikaattorien rakennemuutosten johdosta. Tämän piirteen vuoksi pH-indikaattoreita hyödynnetään happo-emästitrauksissa ekvivalenttikohdan löytämiseksi. (Sirkiä 2013, 6)

pH:n mittaaminen on yksikertaista indikaattoripaperin avulla. Mittaaminen perustuu värinmuutokseen, jonka näkyy paperilla tietyllä kohdalla. Indikaattoripaperilla on monta värimahdollisuutta, joka tulee esille tietyn pH-arvon mukaan. Alla olevassa kuviossa 2 on esillä pH-asteikko väreissä. (Sirkiä 2013, 6)



KUVIO 2. pH-asteikko (Siivous-, puhdistus- ja pesuaineiden pH, muokattu)

Happo- ja emäsvakiot kuvaavat protolyysireaktion tasapainoa. Kun vakio on suurempi, on reaktio enemmän lopputuotteiden puolella. Vahvoilla hapoilla ja emäksillä reaktio tapahtuu täydellisesti, jolloin vakiolla ei ole käytännön merkitystä. (Antila ym. 2008, 154)



$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \quad (4)$$



$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad (6)$$

Joissa HA on happo

$A^-$  on haposta jäljelle jäänyt anioni

B on emäs

$BH^+$  on protonoitunut emäs

$K_a$  on hapon happovakio

$K_b$  on emäksen emäsvakio. (Happo- ja emäsvakiot)

### 3.1.1 pH vaikutus liimoihin

Useissa askarteluliimoissa pH on happaman puolella, kuitenkin suhteellisen lähellä neutraalia. Bakteerien kasvaminen tarvitsee runsaasti vettä ja ravinnoksi kelpaavia ai-

neita. Nykyisissä liimoissa ei liioin löydy bakteereille soveltuvaa ravintoa, joten pH:n merkitystä ei ole tarvinnut huomioida siltä kannalta. (Yleistä mikrobeista 2013)

Biohajoavissa liimoissa näyttäisi olevan bakteereille paljon paremmat olosuhteet. Ravintoa löytyy enemmän eikä nesteen puutoskaan ole ongelma, onhan kyse vesiliukoisesta liimasta. Bakteerit viihtyvät yleensä suhteellisen neutraalissa ympäristössä pH:n ollessa 6...8. Tämä asia pitää huomioida pH:n säätämisen kanssa, jottei myöhemmin synny ongelmaa bakteereista. Biohajoavissa liimoissa pH:lle hyvä arvo on emäksen puolella 9.5...10.5 tai vastaavasti happaman puolella 4.5...5.5. Tällöin bakteerien kasvumahdollisuudet ovat pienemmät ja vaikeammat. Liimojen pH-arvoissa on huomioitava myös käyttäjävällyisyys. (Yleistä mikrobeista 2013)

Esimerkiksi puuta liimatessa liima voi olla hapanta, sillä puu itsessään on hieman hapan. Vahvat hapot voivat kuitenkin vaurioittaa puuta. Vahvoja happoja voidaan käyttää liimojen kovetteina. Emäksiset liimat saattavat aiheuttaa värivikoja puupintoja liimatesa. Tämän vuoksi neutraalit liimat soveltuisivat paremmin puun liimaamiseen. (Liiman ominaisuudet)

### 3.1.2 pH:n säätäminen teollisuudessa

Teollisuudessa seurataan useita suureita, jotka vaikuttavat prosessin kulkuun sekä lopputulokseen. Yksi näistä seurattavista suureista on pH-arvo. Sen mittaaminen on tärkeää useissa prosessin vaiheissa niin vedenkäsittelyssä, teollisuudessa kuin nesteiden laadunvalvonnassa. Sen mittaamiseen vaikuttavat monet asiat, kuten anturin paikka prosessissa, mittausanturin tyyppi. Lisäksi on huomioita, miten helposti anturia voidaan huoltaa ja kuinka usein huoltoa tarvitaan. Anturin paikasta johtuvia mittausvirheitä voi aiheuttaa prosessin virtaukset sekä konsentraation ja lämpötilan muutokset, pH-anturin kunto ja myös mahdolliset asennuksesta johtuvat virheet. Antureita voidaan valmistaa useista eri materiaaleista, esimerkiksi lasista, muovista ja ruostumattomasta teräksestä. Materiaalin valinta riippuu prosessin olosuhteista.

pH:n säätäminen prosesseissa tehdään erilaisilla kemikaaleilla riippuen halutusta pH:sta sekä prosessin halutusta lopputuloksesta. pH:n muutos kemikaalia lisätessä tai vähentäessä ei tapahdu hetkessä vaan prosessi tarvitsee oman aikansa, että pH tasaantuu. Tämän

takia on tärkeää tuntea prosessin toiminta ja periaate. Prosessin tilavuudella on vaikutusta pH:n käsittelyssä niin, että mitä suurempi tilavuus, sitä kauemmin pH:n tasoittuminen kestää ja sitä enemmän kemikaalia tarvitaan pH:n säätämiseksi. Lisäksi prosessin suurempi tilavuus vaikuttaa siihen, että kemikaalien sekoittuminen vie pidemmän aikaa. Ongelmatilanteen tullessa pitäisi hahmottaa, kuinka paljon kemikaalia tarvitaan, että pH saadaan haluttuun tilaan.

Esimerkiksi juomaveden käsittely on erilaista kun jäteveden käsittely. Molemmissa tapauksissa pH:ta voidaan säätää kalkkituotteilla. Jäteveden käsittelyssä käytetään ferrosulfaattia saostuskemikaalina. Sillä voidaan ehkäistä rikkivedyn syntymistä putkistoissa. pH:n muutosta on hyvä muistaa tarkkailla, ettei se pääse putoamaan alhaiseksi. Tilapäisen pH:n noston voi tehdä natriumhydroksidilla tai salpietariseoksella. (Riistama ym. 2003, 112-114)

Anturin puhdistaminen ja kalibrointi on tärkeää, sillä anturin likaantuessa mittausvirheiden määrä lisääntyy. Kalibroinnilla on hyvä varmistaa anturin kunto ja toimivuus. Antureiden kalibrointi on yleensä työlästä ja anturi voi olla useamman päivän poissa prosessista. Tämän vuoksi antureiden kalibrointi pitää porrastaa, jotta prosessin pH:n seuraaminen kärsisi kalibroinnista mahdollisimman vähän. Anturin poistaminen prosessista alentaa mittaustarkkuutta ja tästä voi seurata muita ongelmia. Kalibroinnilla tavoitellaan tarkempia ja luotettavampia mittaustuloksia. Kalibroidessa anturi pitää ensin puhdistaa, jonka jälkeen sen kunto tarkastetaan. Tämän jälkeen anturi laitetaan kalibrointiliuoksiin ja jos tulokset ovat kyseiselle liuokselle ominaiset, ne kirjataan ylös ja anturi voidaan palauttaa takaisin osaksi prosessia. Tulosten ollessa epätarkkoja tai epäluotettavia tarvitaan lisätoimenpiteitä, jotka määritellään tapauskohtaisesti. pH-antureiden kalibrointi olisi hyvä suorittaa muutaman viikon välein. Anturit ovat rasituksen alla prosessissa ollessaan ja tämän vuoksi niiden uusiminen säännöllisin väliajoin on tarpeen. (Kesti 2005)

Kalibroinnin aluksi tulee määritellä anturille nollapiste. Teoriassa tuloksen tulisi olla pH-arvolta seitsemän ja ulostulon 0,0 mV. Käytännössä tilanne on usein kuitenkin toinen ja tämän vuoksi nollapisteen määrittely on tärkeää. Anturi laitetaan puskuriliuokseen, jonka pH on seitsemän. Arvojen tasaannuttua määritellään laitteelle poikkeama arvo. Tämän jälkeen laitteelle määritellään toiminta-alue. Toiminta-alueen määrittelyssä huomioidaan prosessissa vaikuttavien aineiden pH. Usein toisena puskuriliuoksena käy-



tetään liuosta, jonka pH on 4. Hapanta liuosta suositaan, sillä se säilyy kauemmin, kuin ilmalle altis, emäksinen 10 pH:n puskuriliuos. pH-arvoltaan kymmenen olevaa puskuriliuosta käytetään kuitenkin silloin, kun laitteella mitataan emäksisiä aineita. (Kesti 2005)

### 3.2 Viskositeetti

Aineen viskositeetilla tarkoitetaan sisäistä kitkaa. Nesteiden ja kaasujen sisäinen kitka, viskositeetti, aiheutuu molekyylien välisistä koheesivoimista. Molekyylit tarvitsevat energiaa, jotta ne voivat paeta toistensa vuorovaikutuskentästä. Viskositeetti on siten termodynaaminen ominaisuus, joka riippuu lämpötilasta ja paineesta. Viskositeetin voidaan sanoa kuvaavan nesteen virtausvastusta. (Polyvinyylialkoholin molekyyli­massan määrittäminen viskositeetista, 1)

Aineen vastustaessa virtausta voimakkaasti on viskositeetti korkea ja aine hidasliikkeistä. Nesteen lämpötilaa nostaessa viskositeetti laskee eli aineesta tulee juoksevampaa. Lämpötilan noustessa nestemolekyylien väliset voimavaikutukset heikkenevät laskien viskositeettiä ja kaasumolekyylien keskinäiset törmäykset lisääntyvät kasvattaen viskositeettiä. (Inkinen & Tuohi 2008, 333-334 )

Viskositeettia määritettäessä aineet jaetaan Newtonisiin- ja ei-Newtonisiin fluideihin. Newtonisilla fluideilla viskositeetti on vakio vakio-olosuhteissa, eli ei riipu virtausolosuhteista eikä ajasta. Newtonisen fluidin viskositeetti kuitenkin riippuu lämpötilasta ja paineesta. Tällaisten fluidien viskositeetin määrittämiseksi riittää yksi mittaus. (Sekoitus 2014, 3-4)

Ei-Newtonisten fluidien näennäisen viskositeettien määrittäminen on monimutkaisempaa, sillä näillä viskositeetti riippuu siis lämpötilan ja paineen lisäksi myös ajasta. Ei-Newtonista käyttäytymistä havaitaan yleisesti polymeeriliuoksilla ja –nesteillä ja niiden viskositeetin määrittämiseksi tarvitaan vähintään kaksi mittausta. (Sekoitus 2014,3-4)

### 3.2.1 Viskositeetin vaikutus liimoihin

Liimaustekniikassa liiman levityksellä on olennainen osa. Tarkoituksena on saada riittävän kestävä sauma sopivalla liimamäärällä. Liiman ominaisuuksista viskositeetti, kosteudenkyky ja käyttöikä vaikuttavat levitystavan valintaan. Liimattavan materiaalin pinta ja rakenne täytyy huomioida liimauksessa. Prosessissa huomioitavat asiat ovat liiman levitysmäärä ja –nopeus sekä laitteiston puhdistaminen. (Nieminen, L 2008, 16)

Liimojen viskositeetti määrittelee, millaisessa prosessissa liima toimii parhaiten. Liian juokseva liima ei välttämättä pysy prosessin vauhdissa eikä näin ollen ole käyttöön soveltuva. Vastaavasti liian jämäkkä liima kasaantuu paakuiksi eikä levity tasaisesti, jolloin prosessi ei toimi kunnolla. Huokoista puuta liimatessa on hyvä käyttää sakeaa liimaa, ettei liima imeytyisi liikaa puuhun. Liimojen viskositeettiin vaikuttavat useat eri seikat. Täyteaineilla ja jatkosaineilla liiman viskositeettia voidaan nostaa. Viskositeetin laskeminen onnistuu puolestaan lisäämällä nestettä. (Liiman ominaisuudet)

## 4 KOEJÄRJESTELYT JA TULOKSET

### 4.1 Koejärjestelyjen suunnittelu

Työn suunnittelussa oli ensiarvoisen tärkeää huomioida liiman biohajoavuus. Suunnittelussa oli otettava huomioon, millaisia aineita voidaan käyttää, ettei tuotteen luonne muutu ja jotta haluttu lopputulos saavutettaisiin säilyttäen biohajoavuuskriteerit. Koska tutkittava aine oli liima, välineiden kunnossapitoon täytyi kiinnittää erityistä huomiota. Testausajat sovittiin laboratorion aikataulujen mukaan.

Työ aloitettiin tutustumalla E-koodilistaan, josta etsittiin mahdollisia pH:ta alentavia aineita. Elintarvikkeissa käytettävät aineet olivat varteen otettavia vaihtoehtoja biohajoavalle liimalle. Mittaukset aloitettiin pH-mittaamisella ja viskositeetin tutkimisella.

Happojen laimennusten laskemiseksi käytettiin alla olevia yhtälöitä 7-13:

$$n_{(x)} = \frac{m_{(x)}}{M_{(x)}} \quad (7)$$

$$V_{(y)} = \frac{m_{(y)}}{\rho_{(y)}} \quad (8)$$

$$c_{(y)} = \frac{n_{(x)}}{V_{(y)}} \quad (9)$$

$$c_{(y)} = \frac{m_{(x)} * \rho_{(y)}}{M_{(x)} * m_{(y)}} \quad (10)$$

$$V_{mitattava} = \frac{c_{loppu} * V_{liuos}}{c_{alku}} \quad (11)$$

$$V_1 * C_1 = V_2 * C_2 \quad (12)$$

$$V_1 = \frac{V_2 * C_2}{C_1} \quad (13)$$

Jossa  $n_{(x)}$  on hapon ainemäärä,

$m_{(x)}$  on hapon massa,

$M_{(x)}$  on hapon moolimassa,

$V_{(y)}$  on liuoksen kokonaistilavuus,

$m_{(y)}$  on liuoksen massa,

$\rho_{(y)}$  on liuoksen tiheys,

$c_{(y)}$  ja  $c_{alku}$  on liuoksen konsentraatio,

$V_{mitattava}$  on tarvittava hapon määrää liuokseen,

$c_{loppu}$  on halutun liuoksen konsentraatio ja

$V_{liuos}$  on halutun liuoksen tilavuus

$V_1$  on alkuperäisen liuoksen laimennettava määrä

$V_2$  on kokonaistilavuus laimennokselle

$C_1$  on laimennettavan liuoksen konsentraatio

$C_2$  on laimennosliuoksen konsentraatio. (Seppänen ym. 2006, 131)

Laimennettavan suolahapon väkevyys oli 37 %. Ensin laskettiin 1,0 molaariseen suolahappoliuokseen tarvittavan suolahapon määrä 100 ml:aan vettä. Tätä liuosta laimennettiin vielä seuraaviin konsentraatioihin 0,1 M, 0,5 M ja 0,8 M sekä suolahaposta laimennettiin 5,0 molaarinen liuos.

$$C_{(HCl\ liuos)} = \frac{0,37 * x * 1180 \frac{g}{l}}{36,46 \frac{g}{mol} * x} = 11,97 \frac{mol}{l} \quad (10)$$

$$V_{mitattava} = \frac{1 \frac{mol}{l} * 0,1 l}{12 \frac{mol}{l}} = 0,0083 l \quad (11)$$

$$V_1 = \frac{0,1 l * 0,1 \frac{mol}{l}}{1 \frac{mol}{l}} = 0,01 l \quad (13)$$

Laimennettavan typpihapon väkevyys oli 65 %. Typpihaposta valmistettiin 250 millilitraa 1,0 molaarista liuosta. Laimennuslaskut laskettiin käyttäen samaa kaavaa kuin aikaisemmin suolahapon laimennuksessa. 1,0 molaarisesta typpihappoliuoksesta edelleen laimennettiin 0,5 molaarinen. Lisäksi typpihaposta valmistettiin 5,0 molaarinen liuos.

### 4.1.1 pH

pH:n mittaaminen suoritettiin pH-elektrodilla. Elektrodiä kalibroitiin usein kaksipistekalibroinnilla, jotta välttyttäisiin varmemmin mahdollisilta virhetuloksilta. Kalibrointipisteinä käytettiin pH 4 ja 7.

Liima näytteessä oli noin 25 millilitraa liimaa. Liimanäytteisiin lisättiin tutkittavia aineita vähän kerrallaan ja sekoitettiin hyvin. Tämän jälkeen mitattiin näytteiden pH. Mahdollisten mittausrvirheiden minimoimiseksi tehtiin useita toistoja.

Liiman pH-arvo aikaisempien testien perusteella oli luokkaa 11,4. Etikkahappo oli yhtenä vaihtoehtona, mutta siitä tulee hajua niin herkästi tuotteisiin, että sitä ei edes keikeltu. pH:n laskemista kokeiltiin sitruunahapolla, askorbiinihapolla, suolahapolla ja typpihapolla.

### 4.1.2 Viskositeetti

Viskositeettiä määritettiin Brookfield -viskosimetrillä. Brookfieldin mittaussuunnitelma perustuu vääntömomenttiin, jonka ansiosta Brookfield -viskosimetrillä voidaan mitata myös erittäin viskoottisten aineiden viskositeettiä. Laitteella mitattaessa valitaan sekä näytteelle sopiva mittausanturi että kierrosnopeus, jolla anturia pyöritetään mitattavassa nesteessä. Viskositeetti vastustaa anturin pyörimisliikettä, jolloin tarvitaan suurempaa vääntömomenttia, jotta pyöriminen asetetulla nopeudella olisi mahdollista. Brookfieldmittarilla saadaan määritettyä tarvittava vääntömomentti. (Opetushallitus)

Viskositeetin kasvattamiseksi kokeiltiin erilaisia arkielämässä käytettyjä hyytelöitymisaineita. Viskositeettimittauksissa liimaa oli 120 millilitraa ja tähän lisättiin tutkittavat aineet. Liimalle ei ollut aikaisemmin mitattu viskositeettiä

## 4.2 Tulokset

### 4.2.1 Liiman pH:n alentaminen sitruunahapolla

pH:n laskemista kokeiltiin ensimmäisenä sitruunahapolla. Sitruunahappo ei sellaisenaan liennut liimaan, joten siitä tehtiin kolme liuosta. Taulukossa 1 sitruunahapon suhde veteen oli 1:1 ja taulukossa 2 sitruunahapon suhde veteen oli 1:3 sekä taulukossa 3 sitruunahapon suhde veteen oli 1:6. Sitruunahappoliuos 1 näytteisiin sitruunahappo kertyi pohjaan kiteinä, joten näytteistä ei voitu mitata pH:ta. Kiteitä syntyi myös 1,3 millilitran lisäykseen, kun näytteiden annettiin olla pidemmän aikaa. Taulukoissa 1-14  $pH_0$  tarkoittaa liimalle mitattua lähtö pH:ta ja muut sarakkeet kuvastavat pH:n muutosta aineiden lisäyksen jälkeen.

TAULUKKO 1. Sitruunahappoliuoksen 1 (suhde 1:1) lisäys liimaan.

Sitruunahappoliuos 1. (suhde 1:1) lisäys liimaan				
Lähtö- $pH_0$	0,5 ml lisäys	0,8 ml lisäys	1,3 ml lisäys	1,5 ml lisäys
11,25	11,48	11,43	11,2	x
11,4	11,56	11,48	11,15	x
11,11	11,55	11,61	ei voi mitata	
11,45	11,52	11,43	ei voi mitata	

Sitruunahappoliuoksen 2 näytteet 1,5 millilitran lisäyksen jälkeen olivat todella vetisiä ja osaan näytteistä oli kiteytynyt sitruunahappoa pohjalle. Näytteitä ei tehty enempää.

TAULUKKO 2. Sitruunahappoliuoksen 2 (suhde 1:3) lisäys liimaan.

Sitruunahappoliuos 2 . (suhde 1:3) lisäys liimaan				
Lähtö- $pH_0$	0,5 ml lisäys	0,8 ml lisäys	1,3 ml lisäys	1,5 ml lisäys
11,54	11,51	11,41	11,48	x
11,49	11,3	11,42	11,61	x
11,38	11,37	11,4	11,45	x
11,39	11,37	11,41	11,45	x

Kuten edellisten tulosten perusteella voitiin ajatella, niin sitruunahappoliuos 3 näytteet tulivat todella vetisiksi eikä näytteitä tämän vuoksi jatkettu pidemmälle. Näytteissä 0,1 millilitran lisäys on mittaus tehty liian aikaisin, jolloin sitruunahappoliuos ei ollut vielä sekoittunut kunnolla. Tästä syystä tulokset eivät näytä loogisilta.

TAULUKKO 3. Sitruunahappoliuoksen 3 (suhde 1:6) lisäys liimaan.

Sitruunahappoliuos 3. (suhde 1:6) lisäys liimaan				
Lähtö-pH <sub>0</sub>	0,1 ml lisäys	0,2 ml lisäys	0,5 ml lisäys	1,2 ml lisäys
11,33	11,42	11,32	11,52	x
11,45	11,45	11,4	11,47	x
11,29	11,31	11,36	11,44	x
11,32	11,35	11,3	11,42	x

#### 4.2.2 Liiman pH:n alentaminen askorbiinihapolla

Askorbiinihaposta eli C-vitamiinista tehtiin kaksi liuosta, joiden suhteet veteen olivat 1:3 ja 2:3. Taulukossa 4 on esitetty 1:3 askorbiinihappoliuoksen tuloksia. Askorbiinihaposta tuli liimaan persikan väriä. Ensin värinmuutos näkyi laimeasti ja sitten väri voimistui. Värimuutoksesta johtuen voidaan todeta, ettei askorbiinihappo ainakaan yksin toimi liimalle pH:n alentamiseen. Askorbiinihaponliuos 2:3:lla tehtyihin näytteisiin väriä tuli niin nopeasti, ettei pH:ta mitattu värivirheen vuoksi.

TAULUKKO 4. Askorbiinihappoliuos

Askorbiinihappoliuoksen (suhde 1:3) lisäys liimaan			
Lähtö-pH <sub>0</sub>	0,1 ml lisäys	0,2 ml lisäys	0,3 ml lisäys
11,47	11,52	11,44	11,75
11,35	11,54	11,47	11,72
11,48	11,49	11,44	11,71
11,35	11,45	11,46	11,66

#### 4.2.3 Liiman pH:n alentaminen suolahapolla

Suolahaposta tehtiin laimennukset 0,1 M, 0,5 M, 0,8 M, 1 M sekä 5 M, jolla pH:ta aloitettiin laskemaan. Taulukossa 5 suolahappoliuos on 0,1 M. Näytteitä tehtiin erilaisia ja osan niistä annettiin olla pidemmän aikaa ennen pH:n mittaamista. Tulokset eivät laskeutuneet laimealla liuksella halutulla tavalla ja suurten lisäysten jälkeen liimasta tuli entistä vetisempää. Tämän takia siirryttiin väkevämpään suolahappoliuokseen.

Taulukon 5 perusteella nähdään, että käytetty 0,1 molaarinen suolahappoliuos on liian laimeaa eikä liiman pH muutu halutulla tavalla. Liimasta tuli liian vetistä ja tällöin vis-

kositeetin säätelyyn kuluisi enemmän lisäaineita. Tämän vuoksi seuraavaksi kokeiltiin 0,5 molaarisella suolahappoliuoksella.

TAULUKKO 5. Suolahappoliuos 0,1 M

Suolahappoliuoksen (0,1 M) lisäys liimaan							
Lähtö-pH <sub>0</sub>	0,2 ml lisäys	0,5 ml lisäys	0,8 ml lisäys	1,0 ml lisäys	1,5 ml lisäys	2,0 ml lisäys	2,5 ml lisäys
11,45	x	11,54	11,4	11,53	11,5	11,42	11,43
11,41	11,55	x	11,33	11,52	11,43	11,5	11,44
11,34	11,55	x	11,36	11,42	11,44	x	x
11,36	11,5	x	11,43	x	x	x	x
11,55	x	x	x	11,66	x	11,6	x
11,42	11,51	x	11,35	11,54	11,48	x	x

Alku näytti lupaavalta käytettäessä 0,5 molaarista suolahappoliuosta. Lisättäessä enemmän tulokset eivät kuitenkaan juurikaan muuttuneet. Voi olla, että osa mittauksista suoritettiin liian nopeasti lisäyksen jälkeen. Lisäysten ylittäessä kaksi millilitraa liiman koostumus muuttui jälleen vetiseksi. Taulukon 6 tulosten perusteella siirryttiin vahvempaan liuokseen.

TAULUKKO 6. Suolahappoliuos 0,5 M

Suolahappoliuoksen (0,5 M) lisäys liimaan					
Lähtö-pH <sub>0</sub>	0,5 ml lisäys	1,0 ml lisäys	1,5 ml lisäys	2,0 ml lisäys	2,5 ml lisäys
11,46	11,38	11,5	11,44	11,47	x
11,37	11,48	11,41	11,48	11,46	11,38
11,56	11,7	11,65	x	11,57	11,4
11,52	11,58	11,55	11,51	11,48	11,55

Seuraaville näytteille suolahappoliuos oli 0,8 molaarista. Näytteistä mitatut tulokset käyttäytyivät mielenkiintoisella tavalla, minkä voi havaita taulukosta 7. Lisäksi liimasta tuli 3 millilitran jälkeen vetistä ja toisiin näytteisiin jäi pohjalle myös kiteitä, joten niistä ei mitattu pH:ta.



TAULUKKO 7. Suolahappoliuos 0,8 M

Suolahappoliuoksen (0,8 M) lisäys liimaan							
Lähtö-pH <sub>0</sub>	0,5 ml lisäys	1,0 ml lisäys	1,5 ml lisäys	2,0 ml lisäys	2,5 ml lisäys	3,0 ml lisäys	3,5 ml lisäys
11,4	11,4	11,54	11,6	11,46	11,43	11,31	11,26
11,43	11,41	11,64	11,54	11,48	11,43	11,3	11,3
11,44	11,42	11,65	11,56	11,46	11,44	x	x
11,38	11,38	11,64	11,56	11,45	11,44	11,3	x

Taulukossa 8 näkyviin tuloksiin käytettiin 1,0 molaarista suolahappoa. Lisäykset tehtiin pieninä annoksina ja näytteitä sekoitettiin hyvin. Lisättäessä happoa näytteeseen tuli kiteitä, jotka kuitenkin sekoittuivat näytteisiin ajan myötä. Tämän takia näytteiden annettiin tasaantua ja sekoitua lisäyksen jälkeen. Näytteitä tehtiin enemmän ja myös suuremmilla lisäyksillä kuin taulukossa 8. Tulokset eivät kuitenkaan kehittyneet haluttuun suuntaan ja suurimmilla lisäyksillä liimasta tuli todella laihaa ja liiman ominaisuudet kärsivät.

TAULUKKO 8. Suolahappo 1,0 M

Suolahappoliuoksen (1,0 M) lisäys liimaan						
Lähtö-pH <sub>0</sub>	0,2 ml lisäys	0,5 ml lisäys	0,75 ml lisäys	1,0 ml lisäys	1,25 ml lisäys	1,5 ml lisäys
11,39	11,4	11,58	11,52	11,33	11,36	11,57
11,35	11,36	11,53	11,54	11,39	11,4	11,55
11,37	11,42	11,54	11,53	11,39	11,35	11,55
11,36	11,41	11,6	11,52	11,35	11,38	11,55
11,28	x	x	x	x	11,66	11,58
11,29	x	x	x	x	11,67	11,56
11,4	11,35	x	11,55	x	11,52	x
11,41	11,4	x	11,53	x	11,42	x

Taulukon 9 näytteiden lähtö-pH on korkea. 5,0 molaarisen suolahapon lisäys teki näytteen sakkaiseksi ja sumeaksi. Ajan kanssa näytteet kuitenkin selkenivät mittauskelpoiksi. 5,0 molaarinen suolahappoliuos oli niin vahvaa, että se sakkautui nopeasti liiman pohjalle.

TAULUKKO 9. Suolahappo 5,0 M

Suolahappoliuoksen (5,0 M) lisäys liimaan			
Lähtö-pH <sub>0</sub>	0,5 ml lisäys	0,7 ml lisäys	0,95 ml lisäys
11,56	11,64	11,4	x
11,55	11,71	11,39	11,34
11,45	11,65	11,37	11,32
11,43	11,58	11,39	11,28
11,57	x	x	11,27
11,42	11,52	11,35	x

#### 4.2.4 Liiman pH:n alentaminen typpihapolla

Typpihaposta tehtiin mittauksia varten 0,5 M, 1,0 M ja 5,0 M liuokset. Yritys alentaa pH:ta aloitettiin 0,5 molaarisella typpihapolla. Taulukosta 10 näkee miten pH muuttui lisätessä näytteisiin 0,5 molaarista typpihappoliuosta.

TAULUKKO 10. Typpihappo 0,5 M

Typpihappoliuoksen (0,5 M) lisäys liimaan				
Lähtö-pH <sub>0</sub>	0,5 ml lisäys	1,0 ml lisäys	1,5 ml lisäys	2,0 ml lisäys
11,52	11,46	11,47	11,48	11,53
11,58	11,39	11,45	11,45	11,48
11,62	11,39	11,44	11,44	11,48
11,58	11,44	11,42	11,47	11,51
11,4	x	11,37	x	11,42
11,38	x	11,36	x	11,41
11,38	11,37	11,35	11,38	x

Taulukosta 11 näkee pH muutoksen typpihappoliuoksen ollessa 1,0 molaarista. Typpihappoliuosta 1,0 molaarista käyttäessä lisäyksen ylittäessä 2,0 millilitraa liima notkistui runsaasti. Tällöin tulevat vastaan vaikeudet viskositeetin suhteen. Liiman viskositeetti on muutenkin liian alhainen ja monien täyteaineiden käyttö lisää liiman hintaa.

TAULUKKO 11. Typpihappo 1,0 M

Typpihappoliuoksen (1,0 M) lisäys liimaan						
Lähtö-pH <sub>0</sub>	0,5 ml lisäys	1,0 ml lisäys	1,5 ml lisäys	1,75 ml lisäys	2,0 ml lisäys	2,5 ml lisäys
11,37	11,57	11,52	11,6	11,45	11,43	11,42
11,41	11,49	11,45	11,57	11,52	11,46	11,45
11,38	11,48	11,46	11,65	11,52	11,48	11,48
11,4	11,56	11,53	11,64	11,55	11,58	11,46
11,66	11,56	11,55	x	x	11,45	x
11,65	11,65	11,56	x	x	11,46	x
11,38	x	x	x	x	11,45	x
11,48	11,47	x	x	x	11,38	x
11,5	11,52	x	x	x	11,43	x

Taulukossa 12 on tulokset typpihappoliuoksen ollessa 5,0 molaarista. Typpihappo teki näytteiden pohjalle tiiviin kidekerroksen, jota ei saanut liikkeelle lasisauvalla sekoittaessa. 5,0 molaarinen typpihapon voidaan todeta olevan liian vahvaa liimalle.

TAULUKKO 12. Typpihappo 5,0 M

Typpihappoliuoksen (5,0 M) lisäys liimaan				
Lähtö-pH <sub>0</sub>	0,2 ml lisäys	0,5 ml lisäys	0,75 ml lisäys	1,0 ml lisäys
11,65	11,6	11,52	11,45	11,33
11,54	11,55	11,52	11,47	11,31
11,55	11,53	11,41	11,29	11,29
11,35	x	11,43	11,3	11,34
11,45	x	11,5	11,31	11,36

#### 4.2.5 Liiman pH:n alentaminen seoksilla

Näytteille kokeiltiin sekoituksia sitruunahapon ja suolahapon kanssa. Sitruunahappoa suhde veteen oli 1:3. Sitruunahappo ja ensimmäinen suolahappolisäys tehtiin yhtä aikaa voimakkaasti sekoittaen. Tämän jälkeen lisättiin vain suolahappoa, joka oli 1,0 molaarista. pH:n muutokset on esitetty taulukossa 13.

TAULUKKO 13. Sekoitus sitruunahappoa ja suolahappoa (1 M).

<b>Sitruunahapon 0,5 ml ja suolahapon (1,0 M) lisäys liimaan</b>				
Lähtö-pH <sub>0</sub>	0,5 ml HCl lisäys	1,0 ml HCl lisäys	2,0 ml HCl lisäys	3,0 ml HCl lisäys
11,75	11,72	11,52	11,48	11,48
11,78	11,75	11,52	11,5	11,49
11,74	11,74	11,38	11,38	x
11,55	11,5	11,52	11,47	x
11,53	11,53	11,42	11,48	x
11,55	11,52	11,51	11,46	x
11,43	11,42	11,54	x	x
11,58	11,52	11,47	11,45	x

Toinen sekoitus kokeilu tehtiin askorbiinihapolla ja suolahapolla joka oli 1,0 molaarista. Askorbiinihapon suhde veteen oli 2:3. Askorbiinihappo ja ensimmäinen suolahappolisäys tehtiin yhtä aikaa sekoittaen. Tämän jälkeen lisättiin vain suolahappoa, kuten taulukosta 14 voidaan nähdä. Suolahappoa oli lisätty kolme millilitraa ja näytteiden annettiin olla ja sekoittua rauhassa. Näytteisiin tuli persikan väriä, jota ei ollut aikaisemmin tullut askorbiinihapon ja suolahapon sekoituksiin. Persikan värin vuoksi pH:ta ei mitattu näytteistä, sillä värimuutoksia tuotteeseen ei suvaittu.

TAULUKKO 14. Sekoitus askorbiinihappoa ja suolahappoa (1 M).

<b>Askorbiinihapon 0,5 ml ja suolahapon (1,0 M) lisäys liimaan</b>				
Lähtö-pH <sub>0</sub>	0,5 ml HCl lisäys	1,0 ml HCl lisäys	2,0 ml HCl lisäys	3,0 ml HCl lisäys
11,68	11,65	11,65	11,62	x
11,72	11,69	11,65	11,55	x
11,74	11,69	11,63	11,59	x
11,75	11,7	11,64	11,61	x
11,5	11,52	11,55	11,48	x
11,52	11,48	11,45	11,41	x
11,64	11,55	11,47	11,42	x
11,52	11,47	11,47	11,44	x
11,42	11,45	11,42	11,42	x

Kuvassa 1 on esimerkki näytteiden säilyttämisestä. Näytteiden päälle on laitettu suojakalvot, ettei ilma vaikuttaisi tuloksiin.



KUVA 1. Liima näytteitä

#### 4.2.6 Liiman viskositeetin nostaminen

Liiman viskositeettiä ei oltu aiemmin määritetty, joten lähtöarvoa ei tiedetty. Tämän vuoksi lähtöviskositeetti määritettiin Brookfield –viskosimetrillä. Käytössä oli HAAKE Viscotester 6 plus Brookfield –viskosimetri, kuva 2. Ensin kokeiltiin pienemmällä mitaus-anturilla, mutta isompi havaittiin paremmin soveltuvaksi liiman viskositeetin mittaamiseen. Viskositeetin kasvattamiseksi liimaan lisättiin veden sekaan liuotettuna perunajauhoja, gelatiiniä, pektiiniä ja karrageeniä. Kokeilematta jäi muun muassa agar agar sekä karboksimeetyyliselluloosa.



KUVA 2. Brookfield –viskosimeri.

Perunajauho jäi liiman pinnalle kasoiksi sekoittumatta liimaan ollenkaan. Karrageeni teki liimaan venyviä ja viskoottisia kohtia, mutta tasalaatuisuutta ei pystytty saavuttamaan. Gelatiini sekoittui liimaan hyvin, muttei vaikuttanut viskositeettiin. Lisäksi muutamassa vuorokaudessa väri muuttui kellertävämmäksi ja osa näytteistä tuli sumeiksi. Pektiniillä viskositeetti kasvoi hieman, muttei kovin paljoa. Pektini oli kokeilluista aineista viskositeetin noston suhteen lupaavin ja suunnitelmissa oli kokeilla viskositeetin muutosta myös suuremmalla määrällä pektiiniä. Tutkimukset kuitenkin päätettiin keskeyttää työn tilaajan toimesta.

## 5 POHDINTA

Tutkimuksissa ei saavutettu käytetyllä menetelmällä toivottua tulosta. Syitä, ettei haluttuun lopputulokseen päästy, on monia. pH:n lasku valmiiseen tuotteeseen toi oman vaikeuden. Osa mittauksista tehtiin liian nopeasti lisätyn aineen jälkeen, eikä aine välttämättä ollut ehtinyt sekoittua näytteisiin optimaalisen tasaisesti. Askorbiinihapon lisäys teki liimaan persikan sävyn ja tämän vuoksi askorbiinihappo ei ollut soveltuva. Laimeilla happoliuoksilla ei ollut vaikutusta liiman pH:een ja vahvat happoliuokset saostuivat liimaan. Joissain mittauksissa näytteiden lähtö-pH oli todella korkea, joka saattaa johtua siitä, että liima oli isossa astiassa eikä liimaa otettaessa ollut riittävä sekoitusta. Tällöin liiman konsentraatio ei ole ollut tasainen.

Ongelma oli myös liiman viskositeetti, sillä lisättäessä happoja liimasta tuli todella vetistä. Tällöin liimaan tarvitsisi enemmän täyteaineita ja tämä nostaisi liiman tuotannon kustannuksia. Viskositeetin nostamista oli tarkoitus kokeilla suuremmalla määrällä pektiiniä. Lisäksi suunnitelmissa oli testata myös agar agar- ja karboksimeetyyliselluloosaliuoksia, mutta työ päätettiin keskeyttää tilaajan toimesta.

Koska valmiin liiman pH:n säätäminen todettiin vaikeaksi, jatkoa pohdittaessa kannattaisi miettiä liiman raaka-aineiden pH-säätöä. Eli tässä työssä käytetyn valmiin liiman sijaan yritettäisiinkin saada emäksisten lähtöaineiden pH-tasoa alemmaksi, jolloin myös valmiin liiman pH voisi olla alhaisempi.

## LÄHTEET

Airasmaa, I., Kokko, J., Komppa, V. & Saarela, O. 1991. Muovikomposiitit. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy

Aitto-Oja, S. & Laine, L. Luokittelu. Luettu 22.2.2014  
<http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/liimat/luokitte.htm>

Antila, A., Karppinen, M., Leskelä, M., Mölsä, H. & Pohjakallio, M. 2008. 10.painos. Tekniikan Kemia. Helsinki: Edita Prima Oy

Biohajoavat. Tavani. Luettu 22.2.2014  
<http://www.tavani.fi/index.php/erikoismuovit/biohajoavat-pla>

Biovesliimat Oy. Luettu 31.1.2014  
<http://www.biovesliimat.fi/>

Inkinen, P. & Tuohi, J. 2008. 4-5. painos. Momentti 1 Insinöörifysiikka. Keuruu: Otavan Kirjapaino Oy

Kalsi, L. Happo- ja emäsvakiot. Luettu 3.4.2014  
[http://opinnot.internetix.fi/fi/muikku2materiaalit/lukio/ke/ke5/4\\_happo-emastasapaino/4.1\\_happo-ja\\_emasvakiot?C:D=hNlm.hCX2&m:selres=hNlm.hCX2](http://opinnot.internetix.fi/fi/muikku2materiaalit/lukio/ke/ke5/4_happo-emastasapaino/4.1_happo-ja_emasvakiot?C:D=hNlm.hCX2&m:selres=hNlm.hCX2)

Kesti, J. 2005. pH-elektrodien kalibrointi. Metso. Luettu 22.2.2014  
<http://www.metsoendress.com/metsoendress/eh.nsf/WebWID/WTB-091105-2256F-DA1C6?OpenDocument>

Lehtiniemi, K & Turpeenoja, L. 2007. 1. painos. Reaktiot ja tasapaino mooli 5. Keuruu: Otavan Kirjapaino Oy

Liiman ominaisuudet. Puuproffa. Luettu 4.3.2014  
[http://www.puuproffa.fi/proffin/index.php?option=com\\_content&task=view&id=100&Itemid=116](http://www.puuproffa.fi/proffin/index.php?option=com_content&task=view&id=100&Itemid=116)

Liimat. Puuproffa. Luettu 22.2.2014  
[http://www.puuproffa.fi/proffin/index.php?option=com\\_content&task=view&id=99&Itemid=115](http://www.puuproffa.fi/proffin/index.php?option=com_content&task=view&id=99&Itemid=115)

Nieminen, L. 2008. Puuvien pinnoittaminen ohutviiluilla ja paperilla. Konetekniikan osasto. Kandintutkielma.

Opetushallitus. Viskositeetin määrittäminen Brookfield –viskosimetrillä. Luettu 22.2.2014  
[http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/elintarvikeanalyysit\\_viskositeetti\\_brookfield.html](http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/elintarvikeanalyysit_viskositeetti_brookfield.html)

Pihkala, J. 2011. Prosessitekniikka. Prosessiteollisuuden yksikkö- ja tuotantoprosessit. Tampere: Juvenes Print

Polyvinyylialkoholin molekyyli­massan määrittäminen viskositeetista. Jyväskylän yliopisto. Työohje. Luettu 25.3.2014



<https://koppa.jyu.fi/avoimet/kemia/kems448/suomeksi/ohjeet/liuokset/viskositeetti>

Riistama, K., Laitinen, J. & Vuori, M. 2003. Suomen kemianteollisuus. Tampere: Tammer-Paino Oy

Sekoitus. 2014. Aalto yliopisto. Kemian laitetekniikka. Harjoitustyö.

Seppänen, R., Kervinen, M., Parkkila, I., Karkela, L. & Meriläinen, P. 2006. 2. painos. MAOL taulukot. Keuruu: Otavan kirjapaino Oy.

Siivous-, puhdistus- ja pesuaineiden pH. Luettu 3.4.2014  
<http://www.siivousaineet.fi/ph/ph.html>

Sirkiä, T. 2013. Antosyaanit pH-indikaattoreina. Helsingin yliopisto. Kemian laitos. Kandidaatintutkielma.

Uudet materiaalit ja tuotteet. Luettu 22.2.2014  
[http://www.vtt.fi/service/new\\_products.jsp](http://www.vtt.fi/service/new_products.jsp)

Vastuussa. Yritysvastuun selonteko. 2009. Kiilto Oy

Yleistä mikrobeista. 2013. Evira. Luettu 22.2.2014  
<http://www.evira.fi/portal/fi/elintarvikkeet/hygieniaosaaminen/tietopaketti/elintarvikkeiden+riski-+ja+vaaratekijat/mikrobiologiset+vaaratekijat/yleista+mikrobeista/>