



TAMPEREEN
AMMATTIKORKEAKOULU

TARRALIIMOJEN MÄRKÄOMINAISUUKSIEN KARTOITUS JA VAIKUTUS APPLIKOINTIIN

Nico Timms

Opinnäytetyö
Marraskuu 2018
Biotuote- ja prosessitekniikka
Prosessitekniikka



TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Biotuote- ja prosessitekniikka
Prosessitekniikka

Nico Timms:
Tarraliimojen märkäominaisuuksien kartoitus ja vaikutus applikointiin

Opinnäytetyö 75 sivua, joista liitteitä 41 sivua
Marraskuu 2019

Opinnäytetyön tarkoituksena oli tehdä alustavaa tutkimusta vesipohjaisten liimaseosten ominaisuuksista ja niiden vaikutuksista liiman kuroutumiseen tarralaminaatin valmistusprosessin applikointivaiheessa. Tarkastelukohteina olivat pintajännitys, leikkausviskositeetti, ekstensioviskositeetti, viskoelastiset ominaisuudet ja zeta-potentiaali. Ominaisuuksien suhdetta käytäntöön verrattiin näytteiden koesivelyillä.

Tuloksia tarkasteltaessa selvisi, että pintajännityksellä oli suurin vaikutus vesipohjaisten liimaemulsioiden levittyvyyteen. Liimojen pintajännitystä laskettiin pinta-aktiivisilla aineilla. Pienempi pintajännitys aiheutti vähemmän kuroutumista, mikä paransi levittyvyyttä. Leikkausviskositeetilla oli myös vaikutusta kuroutumiseen, mutta vaikutus oli pienempi kuin pintajännityksellä. Viskoelastiset ominaisuudet saattoivat vaikuttaa kuroutumiseen, mutta lisätutkimuksia on syytä tehdä, sillä siihen osoittavat tulokset olivat melko suppeat. Zeta-potentiaalın vaikutusta kuroutumiseen ei voitu todeta, sillä testitulokset olivat liian samankaltaiset.

Pintajännityksen laskeminen näyttäisi nostavan ekstensioviskositeettia, mikä on tärkeä huomioida, sillä se vaikuttaa liiman kulkuun muissa prosessivaiheissa. Pinta-aktiivi pienentää pintajännitystä, mutta jos sitä lisätään liikaa, lisäys saattaa heikentää liiman tarttuvuusominaisuuksia. Jos tässä vaiheessa liima vielä kuroutuu prosessissa, liiman leikkausviskositeetin nosto saattaa olla ratkaisu.

Liimakomponenttien nimet ovat luottamuksellista tietoa, minkä takia näytteissä käytetyt aineet on nimetty opinnäytetyöhön numeraalisesti.

Asiasanat: pintajännitys, applikointi, levittyvyys

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Bioproduct and Process Engineering
Process Engineering

Nico Timms:

Water Based Pressure Sensitive Adhesive Wet Properties and Their Effect on Application

Bachelor's thesis 75 pages, appendices 41 pages
November 2018

The objective of this thesis was to do ground research on the properties of water based adhesive recipes and how these properties affect the wetting ability of the adhesive in the application stage of the process of manufacturing pressure sensitive labels. Variables that were studied were surface tension, shear viscosity, extensional viscosity, amplitude sweep and zeta potential. These variables were compared to trial applications of samples that were under examination.

From reviewing the results, it is clear that surface tension plays the most significant role in the application of pressure sensitive adhesives. Surfactants were used to lower the surface tension of the samples. Low surface tension decreased the retractions of the adhesive making the application consistent. Shear viscosity is also important in the application of adhesives. High shear viscosity will help the adhesive resist retracting and by doing so increases its wetting ability. Amplitude sweep may also affect the application of adhesives, but further studies will have to be made to verify this due to the scarcity of results that point in this direction. Zeta potential did not seem to affect the wetting ability of the samples, this is largely due to the similarity of the results.

Lowering surface tension seems to increase extensional viscosity. This is important to take into account because it can affect the runnability of the adhesive in other stages of the process. Surfactants lower surface tension but if surfactants are applied to an adhesive emulsion at a stage where surface tension does not decrease significantly anymore, the adding of surfactants may decrease adhesive properties. In the case that an adhesive still retracts greatly after reaching this stage, a solution may be to increase the shear viscosity of the adhesive.

The names of the adhesive components are not revealed in this report due to a confidentiality agreement. The components are numerically named instead.

Key words: surface tension, application, wetting

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	7
2	PINTAJÄNNITYS	8
	2.1 Nestemäisen aineen pintajännitys	8
	2.1.1 Pinta-aktiivinen aine.....	8
3	VESIPOHJAISEN LIIMAN KOMPONENTIT	10
	3.1 Polymeeri	10
	3.2 Tartuntahartsit	11
	3.3 Ammoniakki	11
	3.4 Pinta-aktiivinen aine	11
4	VERHOPÄÄLLYSTYS.....	12
	4.1 Vesipohjainen liimaemulsio	12
5	MITTAUSMENETELMÄT.....	13
	5.1 Pendant drop -menetelmä	13
	5.1.1 Pintajännityksen laskeminen.....	13
	5.2 Reometriset menetelmät	15
	5.3 Zeta-potentiaali	19
	5.4 Ekstensioviskositeetti.....	19
	5.5 Näytteiden koesivelyt	21
6	MITTAUSTULOSTEN ESITTELY	22
	6.1 Kooste tuloksista.....	22
	6.2 Pendant drop -mittaus	23
	6.3 Ekstensioviskositeettimittaukset.....	25
	6.4 Zeta-potentiaali	28
	6.5 Leikkausviskositeetti	29
	6.6 Amplitudiramppi.....	31
	6.7 Näytteiden Koesivelyt.....	33
7	JOHTOPÄÄTÖKSET	34
	7.1 Zeta-potentiaali	34
	7.2 Ekstensioviskositeetti.....	34
	7.3 Pintajännitys, amplitudiramppi ja viskositeetin vaikutus sivelyyn.....	35
	7.3.1 Pendant drop -mittaus	35
	7.3.2 Sivelykuvat.....	36
	7.3.3 Amplitudiramppi.....	36
	7.3.4 Viskositeetti	37
	7.3.5 Tartuntahartsit	37
8	POHDINTA.....	38

LÄHTEET.....	39
LIITTEET	40

LYHENTEET JA TERMIT

dispersio	keskenään huonosti liukenevien aineiden seos, jossa dispergoitu aine on hienojaksoisesti jakautunut jatkuvaan faasiin eli väliaineeseen
emulgointi	emulsion valmistus
emulsio	dispersio, jossa jatkuvana faasina ja dispergoituna aineena on neste, esim. maito, majoneesi.
homogeeninen	aineksiltaan tasakoosteinen
hydrofobinen	vettä hylkivä
kolloidi	seostyyppi, jota voidaan pitää homogeenisen ja heterogeenisen seoksen välimuotona
repulsio	hylkiminen
viskositeetti	on suure, joka kertoo fluidin kyvystä vastustaa virtaamista

1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö on tehty UPM Raflatacin R&D-laboratoriossa Tampereella. Raflatac on osa UPM-konsernia. Raflatac on yksi maailman johtavista tarralaminaattivalmistajista.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli tarkastella erilaisia liimareseptejä sekä tutkia, kuinka tietyt komponentit vaikuttavat liiman erilaisiin ominaisuuksiin ja tämän kautta ajattavuuteen prosessissa. Tärkeimpänä tarkastelun kohteena oli pinta-aktiivisen aineen osuus resepteissä ja sen määrän optimoiminen. Pinta-aktiivisella aineella vaikutetaan aineen pintajännitykseen, joka puolestaan vaikuttaa aineen levittyvyyteen halutulle pinnalle. Kolmelle eri reseptille tehtiin neljä rinnakkaisreseptiä, joista yhdessä ei ollut lainkaan pinta-aktiivia ja kolmen muun reseptin kohdalla pinta-aktiivin määrää nostettiin porrastetusti.

Kaikki näytteet oli mitattu alkuperäisessä pH-arvossaan sekä arvossa, joka oli pH 7,5–8 väliltä. pH-arvo vaikuttaa polymeeriresepteissä vahvasti seoksen viskositeettiin: nostamalla pH-arvoa myös reseptin viskositeetti nousee.

Opinnäytetyön kokeellisessa vaiheessa resepteistä mitattiin leikkaus- ja ekstensioviskositeetit, amplitudiramppi, pintajännitys ja zeta-potentiaali. Näytteille tehtiin myös käsisivelyt silikonipinnalle.

Reseptien zeta-potentiaalimittaukset toteutettiin raisiolaisella polymeerivalmistaja CH-polymers Oy:lla. Ekstensioviskositeettimittaukset toteutettiin Aalto-yliopistossa. Muut mittaukset tehtiin UPM Raflatacilla Tampereella.

2 PINTAJÄNNITYS

2.1 Nestemäisen aineen pintajännitys

Aineen pintajännitys muodostuu aineen pinnalla olevien molekyylien vetovoimasta toisiinsa. Tätä vetovoimaa kutsutaan adheesioksi. Kyseinen vetovoima on suurempi kuin aineen sisällä olevien molekyylien vetovoima toisiinsa, mitä puolestaan kutsutaan koheesioksi. Adheesion suurempi vetovoima johtuu siitä, että pinnalla olevien molekyylien yläpuolella ei ole nestemäisiä molekyyliä, joten vetovoima suurenee sivuille ja alapuolelle. Tästä samasta syystä pinnan molekyylit ovat tiheämmin yhdessä kuin rakenteen sisällä olevat molekyylit. (Jyväskylän yliopisto 2014.)

Nestemäinen pisara luo kuplamaisen muodostelman adheesioilmiön vaikutuksesta, joka vetää pinnalla olevia molekyyliä sisäänpäin. Tämä myös lisää aineen sisäistä painetta ja saa aineen vetäytymään pienemmälle pinta-alueelle. (Jyväskylän yliopisto 2014.)

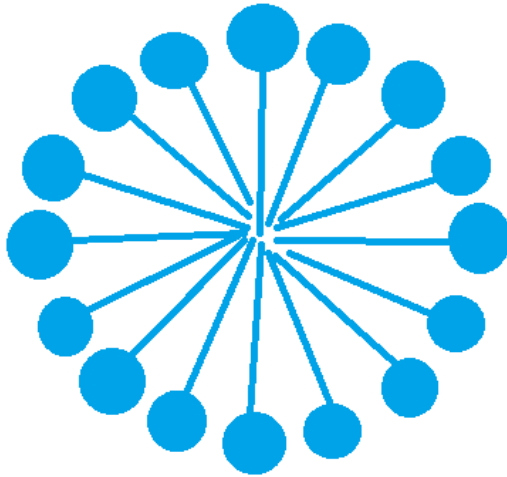
2.1.1 Pinta-aktiivinen aine

Pinta-aktiivisten aineiden tarkoitus on alentaa aineen pintajännitystä. Pinta-aktiivisilla aineilla on molekyylissään kaksi erilaista päätä, hydrofobinen eli vesipakoinen pää ja hydrofiilinen eli vesihakuinen pää (kuva 1). Vesipohjaisessa nesteessä hydrofiilinen pää pysyy nesteessä ja hydrofobinen pää hakeutuu nesteen ulkopuolelle, rikkoen pintajännityksen rakennetta. (Jyväskylän yliopisto 2014.)



KUVA 1. Pinta-aktiivisen molekyylin periaatekuva.

CMC (Critical Micelle Concentration) on raja-arvo. Kun CMC-raja-arvo on ylitetty, pinta-aktiivin lisääminen nestemäiseen aineeseen ei enää alenna pintajännitystä huomattavasti. CMC saavutetaan silloin, kun nesteen pinnalle ei enää mahdu muodostumaan pinta-aktiiveja, vaan pinta-aktiivit kerääntyvät nesteen sisälle ja muodostavat sidoksia keskenään. Sidoksissa hydrofobiset päät yhdistyvät. Näitä yhdisteitä kutsutaan Miselleiksi (kuva 2). (Krüss.)



KUVA 2. Miselle-yhdiste.

Tarrapolymeerissä pinta-aktiivin suurimmat haittavaikutukset nähdään kuivatussa poly-
meerissä. Suurimpia haittavaikutuksina ovat tartunnan voimakkuuden menetys, kohe-
sion väheneminen ja lämpövaihtelun vastustuksen heikentyminen. (Pierson)

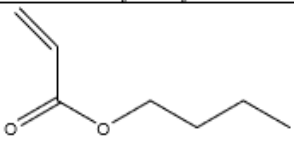
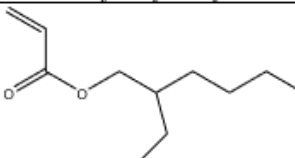
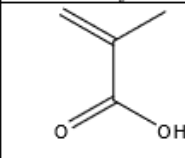
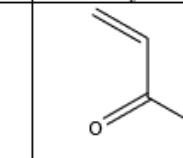
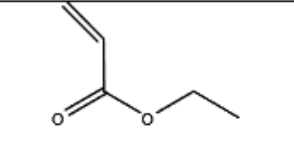
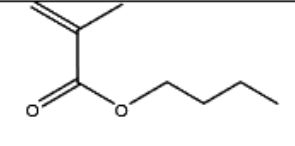
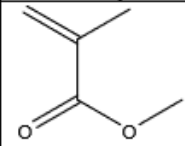
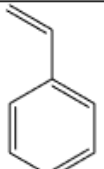
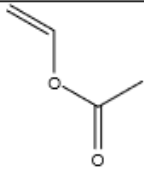
3 VESIPOHJAISEN LIIMAN KOMPONENTIT

3.1 Polymeeri

Vesipohjaisissa, tarraliimoissa käytetään yleensä polymeerejä, jotka on syntetisoitu viinyliakryylimonomeereistä. Monomeerejä käytetään saavuttamaan liimalle haluttuja ominaisuuksia, kuten tack, shear ja peel -ominaisuudet, jotka osoittavat kuinka liima tarttuu pintaan. Yleinen tapa luokitella monomeerit on jaotella ne lasisiirtymälämpötilojen mukaan (glass transition temperature, T_g). Lasisiirtymälämpötila on lämpötila, jossa monomeerien kovuus ja jäykkyys nousevat, eli monomeerit alkavat lasittua. (Benedek 2000, 3–4.)

Monomeerit voidaan jakaa neljään eri ryhmään lasisiirtymälämpötilan avulla: pehmeät, keskikovat, kovat ja toiminnalliset. Pehmeiden monomeerien lasisiirtymälämpötila on noin $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, kovien noin $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja keskikovilla päästään näiden väliin. Taulukossa 1 on esitetty esimerkkejä eri kovuuden omaavista polymeereistä (soft, medium, hard) sekä toiminnalliset monomeerit (functional). Tyypillisessä tarraliimassa on enimmäkseen pehmeitä monomeerejä. Tämä luo liimalle sen viskoottisen ominaisuuden sekä vaikuttaa sen pinnallelevittymisominaisuuksiin. Kovia ja keskikovia monomeerejä lisätään pienissä määrissä pienentämään konsentraatiota, jolloin koheesivoimat nousevat. Toiminnallisia monomeerejä käytetään hyvin vähän, ja niiden tarkoitus on tuoda sähköistä varausta polymeeriin. (Houtman 2007.)

TAULUKKO 1. Esimerkkejä liimapolymeereistä kovuusluokittain. (Houtman 2007.)

Soft Monomers		Functional Monomers		
<i>n</i> -Butyl Acrylate	2-Ethylhexyl Acrylate	Methacrylic Acid	Acrylic Acid	
				
Medium Monomers		Hard Monomers		
Ethyl Acrylate	Butyl Methacrylate	Methyl Methacrylate	Styrene	Vinyl Acetate
				

3.2 Tartuntahartsit

Tartuntahartsia käytetään pintaherkissä liimoissa suurentamaan adheesiovoimia. Sen vaikutus koheesiovoimiin on matala. Tartuntahartsit ovat termoplastisia, reagoimattomia ja veteen liukenemattomia materiaaleja, joilla on alhainen moolimassa. Vesipohjaisissa ja kuumasula liimoissa, eli sulaneena levitettävissä liimoissa, polymeeri ja tartuntahartsit yhdistyvät helposti, kun molemmat ovat homogeenisessä muodossa. Peruspolymeerin ollessa vesiemulsiona, tartuntahartsin on myös oltava vesipohjaisessa muodossa. Tartuntahartsit ovat luonteeltaan hydrofobisia, mikä luo haasteen tartuntahartsin emulgoinnissa. (Eastman 2018.)

3.3 Ammoniakki

Ammoniakkiliuosta käytetään liimareseptissä olevien happoryhmien neutralointiin. Neutraloinnissa reseptin pH, mutta myös viskositeetti nousee. Vaikka pH-arvon nosto normaalisti tarkoittaisi polymeeriemulsioissa viskositeetin nousemista, tässä tutkimuksessa oli kuitenkin tavoitteena pysyä viskositeettirajoissa, jotka olivat noin 300–800 mPa · s. Monien näytteiden viskositeetti, varsinkin pH-arvon noston jälkeen, nousi reilusti näiden rajojen yli. Näissä tapauksissa talousvettä käytettiin laimentamaan liuosta, jotta se saavuttaisi viskositeettiä, joka on rajojen sisällä.

3.4 Pinta-aktiivinen aine

Pinta-aktiivinen aine on käsitelty pintajännityksen yhteydessä kappaleessa 2.1.1.

4 VERHOPÄÄLLYSTYS

4.1 Vesipohjainen liimaemulsio

Verhopäällystysmenetelmässä liima tulee ”verhona” ulos slot die -suuttimesta painovoiman avulla. Slot die -suutin on muutaman senttimetrin korkeudella liikkuvasta radasta, jolle liima lasketaan. Liiman paksuuteen vaikutetaan suutinaukon leveydellä tai radan nopeudella. Tämän päällystysmenetelmän hyötyihin kuuluu tasalaatuinen paksuus läpi radan, mahdollisuus korkeisiin ajonopeuksiin, hyvä päällystyslaatu ja alhaiset kunnossapitokustannukset. Verhopäällystykseen miniminopeus on 100 m/min, ja se vaatii liimalta nopean kuivumiskyvyn. (Kanter 2016)

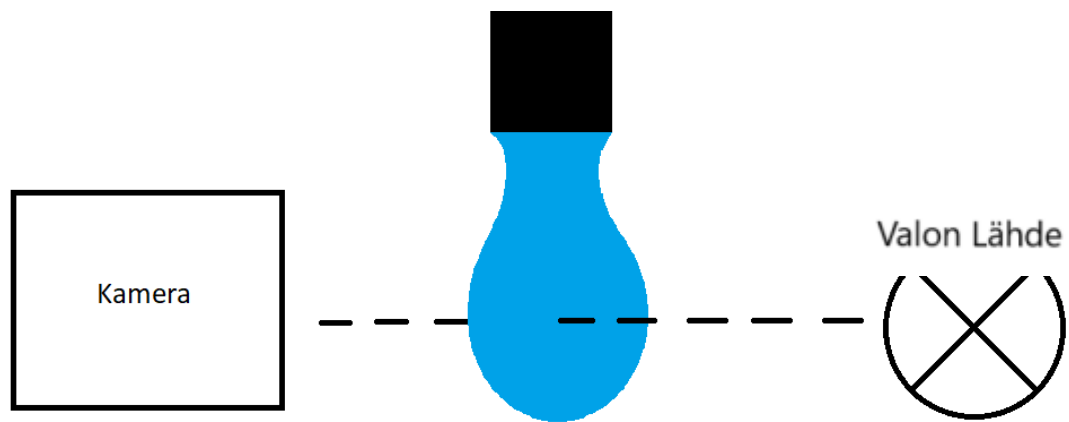
Verhopäällystys edellyttää liimalta tiettyjä ominaisuuksia. Sillä on oltava korkea leikkausviskositeetti ja alhainen dynaaminen pintajännitys, jotka luovat sille hyvän levittävyyden. Oikeanlainen viskositeetti on tärkeässä roolissa, kun halutaan saavuttaa yhtenäinen verho, ylläpitää haluttu neliöpaino ja välttää verhorepeytymiä, jotka johtuvat ilmakuplista liimassa. Liialliset ilmakuplat voivat johtaa verhon repeytymiseen kokonaan. (Kanter 2016)

Kun liima on levittänyt pinnalle vesipohjaisten liimojen verhopäällystyksessä, vesi kuivataan liimasta nopeasti kuivausuunissa. Nopea kuivaus estää liiman ”kuroutumista”, jolloin liima vetäytyy itseensä. Kuroutuminen tapahtuu pinnalla, jossa on alhaisempi pintaenergia kuin liiman oma pintajännitys. Tavanomaisesti liima levitetään silikonipinnalle. Silikonია käytetään sen alhaisen pintaenergian vuoksi, jolloin liima jopa kuivassa muodossaan irtautuu pinnasta helposti. (Kanter 2016)

5 MITTAUSMENETELMÄT

5.1 Pendant drop -menetelmä

Pintajännityksen mittaamiseen käytetään pendant drop -menetelmää. Pendant drop -menetelmässä mitattava aine työnnetään ruiskun neulan läpi hitaasti. Aineesta muodostuu tällöin pisara. Pisanan muotoon vaikuttaa sekä aineen pintajännitys että massa. Tapahtumasta kuvataan video. Analysoimalla videosta pisanan muotoa juuri ennen sen tippumista (kuva 3), saadaan selville aineen pintajännitys.



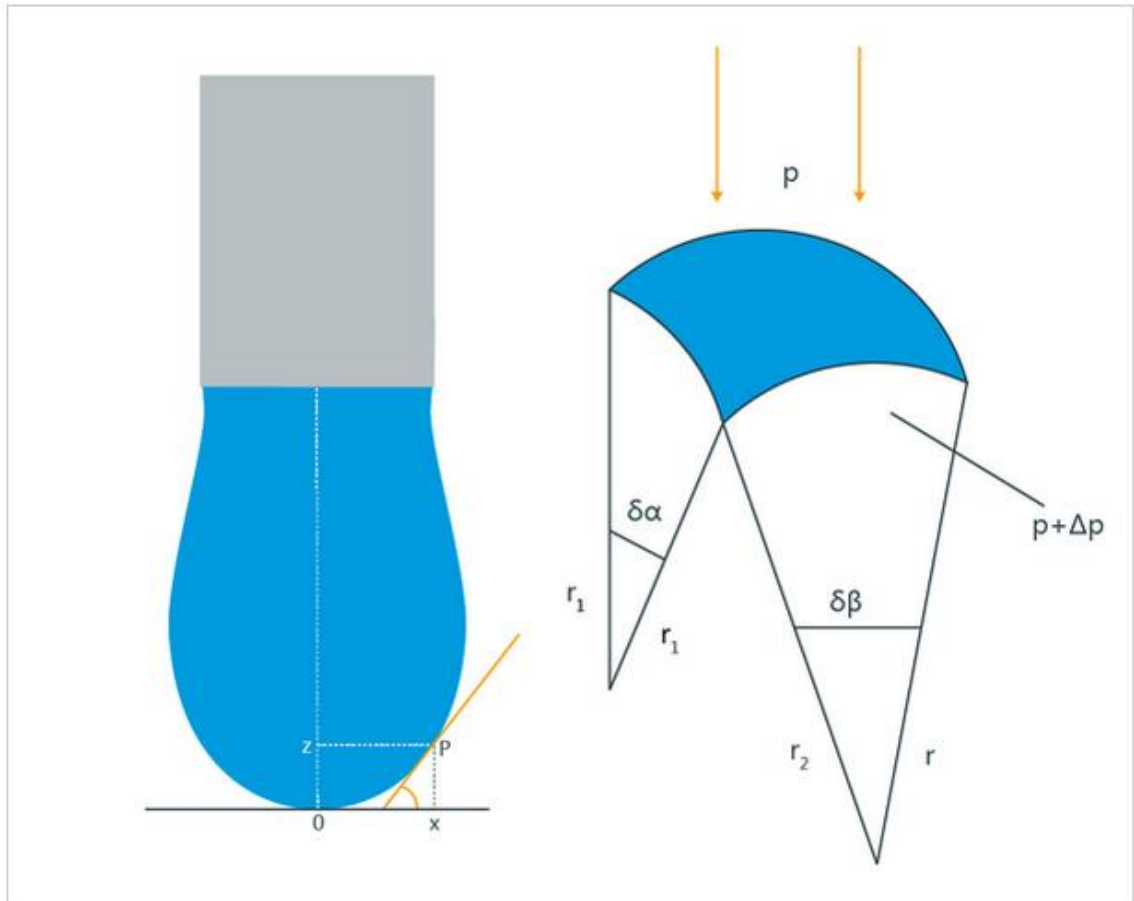
KUVA 3. Pendant drop -menetelmä. Periaatekuva.

5.1.1 Pintajännityksen laskeminen

Pintajännityksen laskeminen perustuu Young-Laplace-yhtälöön, joka on esitetty kaavassa 1. Yhtälö selittää paine-eroja pisanan sisällä. Laplace-paine (Δp) on pisanan sisäisen paineen ero ulkoisesta paineesta. σ kertoo pisanan pinnalla olevien molekyylien suhteesta pisanan sisällä oleviin molekyyliin. r_1 ja r_2 ovat kaarevuussäteet, joista toinen on vaakasuora ja toinen pystysuora. Krüss

$$\Delta p = \sigma \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (1)$$

Pintajännitys saa pisaran pyrkimään mahdollisimman pieneen tilaan, minkä takia ilman painovoimaa muoto olisi pyöreä tai pallomainen. Pisan muodon muutos vaikuttaa pääkaarevuussäteeseen r_1 . Tämän kautta painovoima luo kaarevuussäteeseen r_2 (kuva 4). (Krüss)



KUVA 4. Pendant drop-menetelmä. Periaatekuva pisan kaarevuussäteistä. Krüss.

Hydrostaattiseen paineeseen vaikuttaa pisan korkeus. Se on pienimmillään neulan lähellä ja kasvaa lähestyessään pisan päätä. Tämä luo pisaralle sen ”päärynämäisen” muodon. Hydrostaattinen paine lasketaan kaavalla 2:

$$\Delta p_{Hyd} = \Delta \rho \cdot g \cdot I, \quad (2)$$

jossa Δp_{Hyd} = hydrostaattinen paine,

$\Delta \rho$ = tiheysero liimaseoksen ja ilma faasin välillä,

g = putoamiskiiktyvyys ja

I = pystysuora etäisyys neulan kärjen ja pisan pään välillä.

(Krüss)

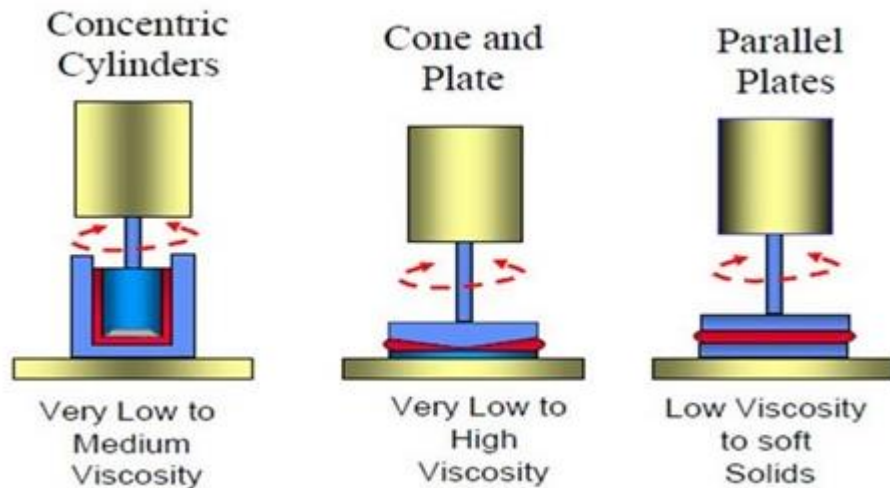
Se, kuinka paljon pisaran muoto poikkeaa pallomaisesta muodosta, antaa käsityksen emulsion painon suhteesta sen pintajännitykseen. Jos on tiedossa tiheusero emulsion ja ilmafaasin välillä, pintajännitys voidaan laskea pisaran muodon avulla. (Krüss)

Numeraalista metodia käytetään vertaillakseen muotoparametrejä nimeltään B kunnes lasketun pisaran muoto vastaa varsinaista pisara muotoa. Sisäisen molekyyli tiheyden ero pinnan molekyyli tiheyteen (σ), tällöin lasketaan faasien tiheys erosta $\Delta\rho$ ja sopeutetaan B parametriin. (Krüss)

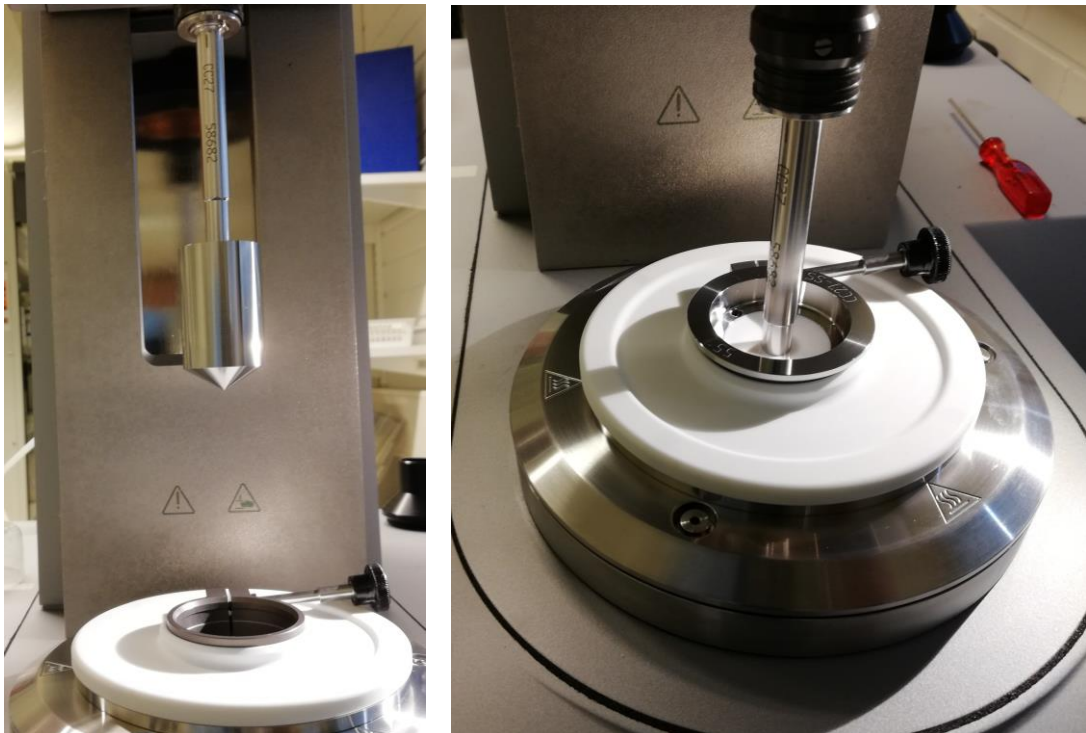
5.2 Reometriset menetelmät

Anton Paarin Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) -laitetta käytettiin mittaamaan liimanäytteiden leikkausviskositeetteja ja amplitudirampeja. Leikkausviskositeettia mitattaessa näytettä annostellaan alustalle, jonka jälkeen mittauspää lasketaan näytteeseen. Alusta pysyy paikallaan, ja mittauspää lähtee tekemään pyörivää liikettä. Aluksi mittauspää pyörii pienillä leikkausnopeuksilla ($1/s$), kasvattaen nopeutta mittauksen edetessä. Näin saadaan viskositeetti ($Pa \cdot s$) eri leikkausnopeuksien kohdalla. Yleisin kohta, josta viskositeettia tarkastellaan leikkausviskositeettikuvaajalla, on Brookfield viskositeetin mittausleikkausnopeus $16\ 1/s$.

Liiman leikkausviskositeetteja mitattaessa käytettiin aluksi viskosimetriä, jonka mittapää oli samansuuntainen mittausalustan kanssa. Tuloksissa oli selittämättömiä poikkeuksia tällä mittaustavalla. Lopulta käytettiin kuppireometrasta mittaustapaa (kuvat 5 ja 6), jolla saatiin paljon stabiilimpia tuloksia. Kuppireometrisessa mittaustavassa mittauspää oli kartion muotoinen. Näyte lisättiin kuppiin, jonka jälkeen mittauspää laskettiin näytteeseen (kuva 6). Kuppireometriä käytettiin sekä amplitudirampissa että leikkausviskositeetin mittauksessa.



KUVA 5. Eri tapoja mitata liiman leikkausviskositeetti ja amplitudiramppi. (Polymer Innovation blog 2014.)

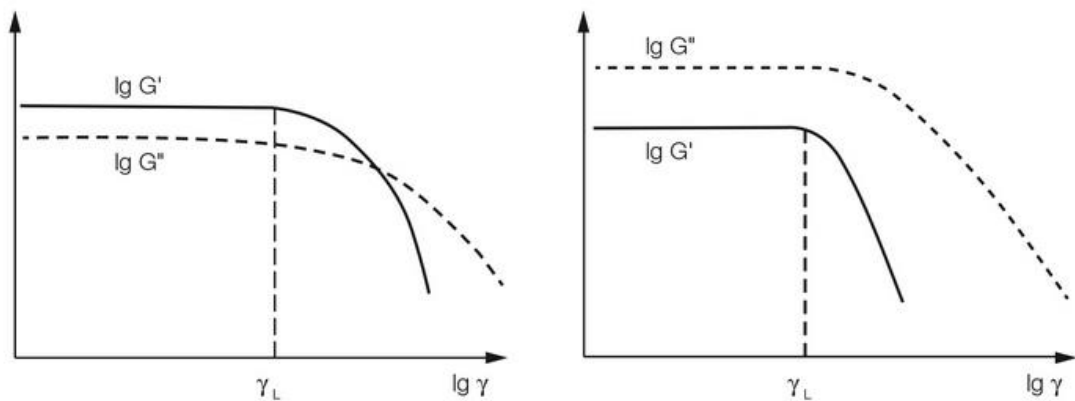


KUVA 6. Kuppireometrinen menetelmä.

Amplitudiramppi antaa kuvan dispersioiden viskoelastisesta käyttäytymisestä. Toisin kuin viskositeettia mitatessa, amplitudiramppimittauksessa tapahtuu oskilloivaa liikettä. Liike ei pysy saman suuntaisena, vaan on edestakaista. Liike kasvaa testin edetessä, taajuuden pysyessä koko ajan samana.

Mittaustulokset esitetään amplitudiramppikuvaajassa. X-akselilla on esitetty leikkausliukuma (shear strain) ja y-akselilla varastomoduli (G') ja häviömoduuli (G''). Molemmat akselit ovat logaritmisia. Tulokset voidaan myös esittää $\tan \delta$ eli häviökerroin -muodossa, jolloin katsotaan moduulien suhdetta toisiinsa (G''/G'). Tällöin voidaan tarkastella, kuinka lähellä moduulit ovat toisiaan lineaarisella, visko-elastisella (linear viscoelastic region, LVE) alueella. (Anton Paar 2018)

LVE-alue määrittää, millä toimialueella mittaus voidaan suorittaa tuhoamatta näytteen rakennetta. LVE-alueen loppupistettä, eli kohtaa, jossa näyte alkaa antaa myötä, kutsutaan yield pointiksi. Loppupiste näkyy amplitudiramppikuvaajassa siinä kohdassa, jossa G' :n arvo alkaa laskea. Käyrän pysyessä tasaisena, on liimanäytteen rakenne ennallaan. Kun käyrä alkaa laskea, näytteen rakenne alkaa hajota (kuva 7). (Anton Paar 2018)



KUVA 7. Amplitudiramppikuvaajat. Anton Paar LVE region

Kun G' ja G'' -kuvaajia tarkastellaan LVE-alueella, saadaan tietoa näytteen visko-elastisesta ominaisuudesta. Kun $G' > G''$, näyte on geelimäinen rakenteeltaan ja sen voidaan todeta olevan visko-elastisesti kiinteä aine. Kun $G'' > G'$, näytteellä on nestemäinen rakenne ja se voidaan todeta visko-elastiseksi nesteeksi. Kun geelimäisen tai kiinteän näytteen G' ja G'' -kuvaajat saavuttavat leikkauspisteen tilanteessa, jossa G'' :n arvo on suurempi, on näyte muuttunut nestemäisempään muotoon. Tätä leikkauspistettä kutsutaan flow pointiksi. Kun G' -kuvaaja tippuu radikaalisti LVE-alueen jälkeen, näyte ei hajoa homogeenisesti, vaan isompina osina. Jos G' -kuvaaja LVE-alueen jälkeen lähtee laskemaan tasaisesti, se osoittaa, että rakenne hajoo tasaisesti. (Anton Paar 2018)

G'' -kuvaaja kertoo näytteen viskoottisesta ominaisuudesta ja G' -kuvaaja kertoo sen elastisesta ominaisuudesta. Kun viskoottisen komponentin osuutta elastiseen komponenttiin

nähdessä saadaan nostettua, tulee liimasta paremmin palautumattomasti virtaava, jolloin liima pysyy paremmin levitettyssä muodossaan. Elastisen ominaisuuden ollessa liian suuri, liimasta tulee jäykempi, mikä voi johtaa liiman katkeamiseen. Tämä osoittaa kuinka liima levittyy tietylle pinnalle ja selittää liimassa tapahtuvaa kuroutumista. Näistä syistä G'' -kuvaaja halutaan saada korkeammalle ja G' -kuvaaja pidettynä alempana. Toisin sanoen otollisessa tilanteessa geelimäisessä rakenteessa G'' ja G' -kuvaajat olisivat mahdollisimman lähekkäin LVE-alueella. $\tan \delta$ -kuvaajassa tämä tarkoittaisi lähellä arvoa yksi. (Anton Paar 2018)

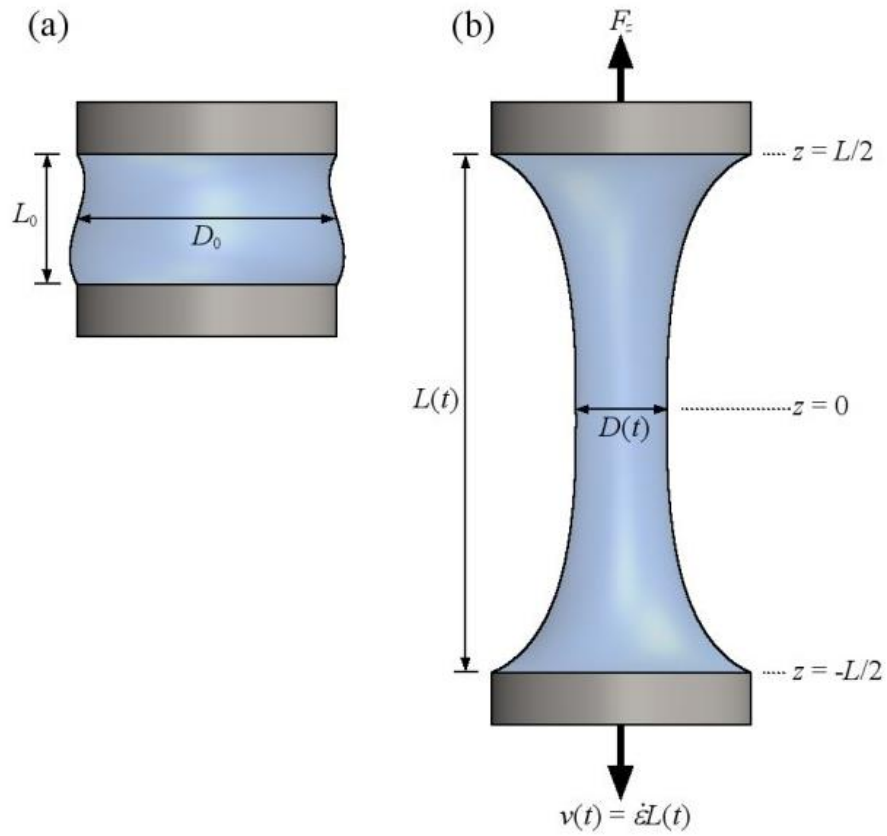
5.3 Zeta-potentiaali

Zeta-potentiaalin eli elektrokineettisen potentiaalin avulla selvitetään kolloidisen dispersion vakautta. Zeta-potentiaalin suuruus osoittaa sähköstaattisen repulsion voimakkuuden saman varauksen omaaville, rinnakkaisille partikkeleille dispersiossa. Molekyyleille ja partikkeleille, jotka ovat tarpeeksi pieniä, korkea potentiaali - oli se negatiivista tai positiivista - aiheuttaa stabiilisuutta dispersiossa, varausten ollessa samansuuntaisia. Dispersiossa ei tapahdu tällöin partikkeleiden yhdistymistä eli flokkulointia, sillä partikkelit hylkivät toisiaan. On joitakin pinta-aktiivisia aineita, jotka voivat myös vaikuttaa elektrokineettiseen potentiaaliin polymeereissä. (Larson, Hill, Duffy. 2012)

Zeta-potentiaalin mittaussyksikkö on millivoltti (mV). Yleisesti emulsiot, joiden zeta-potentiaali on +30 mV ja -30 mV väliltä, ovat sähkövaraukseltaan epästabiileita. On myös muita tekijöitä, jotka vaikuttavat stabiiliuteen, kuten esimerkiksi partikkeleiden koko, minkä takia zeta-potentiaali arvoja ei voida pitää eksakteina arvoina. (Larson, Hill, Duffy. 2012)

5.4 Ekstensioviskositeetti

Ekstensioviskositeettimittaukset toteutettiin HAAKE CABER -ekstensioviskositeettimittauslaitteella Aalto-yliopistossa. Mittauksessa näyte pipetoidaan kahden mittapäiden väliin siten, että se täyttää koko välin, mutta ei tursu mittapäiden yli. Tämä väli oli 3mm korkea ja 6 mm leveä. Ylempi mittauspää nousee ylöspäin 50 millisekunnissa, minkä jälkeen mittaus lähtee käyntiin (kuva 9). Mittauksessa mitataan venyvän näytteen halkaisijaa ajan suhteen sekä miten kauan kestää ennen kuin näyte katkeaa. Mitattujen tulosten avulla saadaan laskettua ekstensioviskositeetti, kun näytteen tiheys ja pintajännitys ovat tiedossa. Käyttämällä ekstensioviskositeettimittauksen tietoja on mahdollista laskea näytteen Henckyn venymä. Henckyn venymä on mittauskohdassa halkaisijan suhde ensimmäisen mittauskohdan halkaisijaan. Ekstensioviskositeetilla saattaa olla yhteys siihen, kuinka hyvin näytettä voi ajaa slot die -suuttimella.



KUVA 9. Ekstensioviskositeetti mittauksen tapahtuma periaate. FISER, Dr Simon J Howard.

5.5 Näytteiden koesivelyt

Koesivelyissä tärkeimpänä näytteen ominaisuutena on pintajännitys, minkä takia koesivelyissä haettiin optimaalista pinta-aktiivisen aineen määrää ja näytteen CMC-pis-tettä. Emulsion levittyessä hyvin on turhaa lisätä emulsioon pinta-aktiivista ainetta, sillä se heikentää emulsion muita haluttuja ominaisuuksia.

Näytteiden koesivelyt tehtiin sauvasivelykoneella silikonipinnalle. Tarkoitus oli simu-loida, kuinka emulsionäyte levittyy tuotantokoneella. Käsillä tehdessä näyte siirretään si-velyn jälkeen 10 sekunnin sisällä 75 °C uuniin minuutin ajaksi. Tuotannossa siirtyminen kuivatusuuniin tapahtuu huomattavasti nopeammin. Verhopäällystyksen simulointi ei ol-lut mahdollista.

Hyvin levittyvässä liimassa näyte ei vetäydy pinnasta itseensä, sillä aineen pintajännitys on pienempi kuin pinnan pintaenergia. Huonosti levittyvässä näytteessä näytteeseen tulee kuroutumia eli reikiä. Erittäin huonosti levittyvässä näytteessä voi olla pelkkää kuroutu-mispinta-alaa eikä lainkaan itse liimapinta-alaa (kuva 8).



KUVA 8. Erittäin huonosti levittyvä emulsio.

6 MITTAUSTULOSTEN ESITTELY

6.1 Kooste tuloksista

Taulukossa 2 näkyvät tutkitut näytteet sarjoina eri polymeerien, tartuntahartsilisäyksen, emäksisyyden ja pinta-aktiivisen aineen suhteen. Taulukossa näkyvät myös kunkin näytteen pintajännitys, pH ja viskositeettitulokset arvolla 16 (1/s). Näyte 24 on tuotantoresepti, jonka tarkoitus on olla referenssi hyvin siveltyvästä näytteestä.

TAULUKKO 2. Kooste näytteiden pintajännitys- ja leikkausviskositeetti tuloksista.

Näyte	Polymeeri	Tartuntaharts	Pinta-aktiivista ainetta	Pintajännitys [SFT]	pH	Viskositeetti (mPa·s) leikkausnopeudessa 16 [1/s]	Lyhenne
25	A		-	42,1	<7	550	A 0% pH<7
1	A		0,3% Pinta-aktiivi aine 1	39,5	<7	536	A 0,3% pH<7
10	A		0,6% Pinta-aktiivi aine 1	31,7	<7	812	A 0,6% pH<7
3	A		1,0% Pinta-aktiivi aine 1	25,0	<7	742,4	A 1,0% pH<7
4	A		-	40,0	8,0	570	A 0% pH>7
5	A		0,3% Pinta-aktiivi aine 1	35,0	7,5	868	A 0,3% pH>7
6	A		0,6% Pinta-aktiivi aine 1	32,9	7,5	853,6	A 0,6% pH>7
7	A		1,0% Pinta-aktiivi aine 1	31,0	7,5	838,2	A 1,0% pH>7
8	B		-	43,8	<7	400	B 0% pH<7
9	B		0,3% Pinta-aktiivi aine 2	36,0	<7	415	B 0,3% pH<7
2	B		0,6% Pinta-aktiivi aine 2	32,37	<7	371	B 0,6% pH<7
11	B		1,0% Pinta-aktiivi aine 2	31,5	<7	562	B 1,0% pH<7
12	B		-	41,5	7,5	798	B 0% pH>7
13	B		0,3% Pinta-aktiivi aine 2	33,9	8,0	noin 900	B 0,3% pH>7
14	B		0,6% Pinta-aktiivi aine 2	31,6	8,0	769,2	B 0,6% pH>7
15	B		1,0% Pinta-aktiivi aine 2	30,4	8,0	806	B 1,0% pH>7
16	B	x	-	41,7	<7	520	B 0% pH<7 hartsattu
17	B	x	0,3% Pinta-aktiivi aine 2	36,1	<7	noin 500	B 0,3% pH<7 hartsattu
18	B	x	0,6% Pinta-aktiivi aine 2	33,6	<7	525	B 0,6% pH<7 hartsattu
19	B	x	1,0% Pinta-aktiivi aine 2	30,4	<7	530	B 1,0% pH<7 hartsattu
20	B	x	-	40,3	8,0	700	B 0% pH>7 hartsattu
21	B	x	0,3% Pinta-aktiivi aine 2	34,8	8,0	725	B 0,3% pH>7 hartsattu
22	B	x	0,6% Pinta-aktiivi aine 2	32,1	8,0	810,8	B 0,6% pH>7 hartsattu
23	B	x	1,0% Pinta-aktiivi aine 2	32,2	8,0	812,6	B 1,0% pH>7 hartsattu
24	Ref.		0,8% Pinta-aktiivi aine 1	34,4	<7	850	ref.

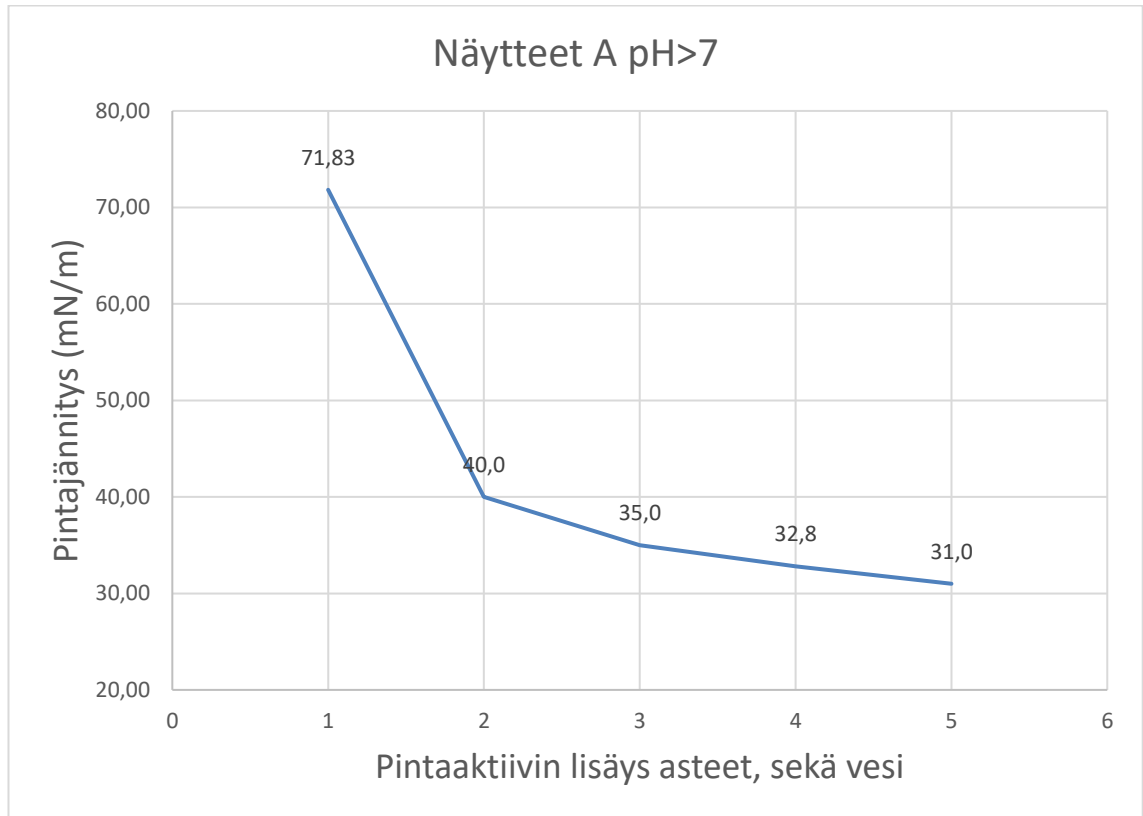
6.2 Pendant drop -mittaus

Pintajännitys (SFT) on ilmaistu mV/m-muodossa. Kuuden rinnakkaismittauksen keskiarvo ja keskihajonta näkyvät taulukossa 3.

TAULUKKO 3. Kooste näytteiden pintajännityksestä.

	SFT (mN/m)	Keskihajonta
A 0% pH<7	42,1	0,4
A 0,3% pH<7	39,5	1,1
A 0,6% pH<7	31,7	0,4
A 1,0% pH<7	25,0	0,5
A 0% pH>7	40,0	2,0
A 0,3% pH>7	35,0	0,3
A 0,6% pH>7	32,9	0,1
A 1,0% pH>7	31,0	0,5
B 0% pH<7	43,8	0,3
B 0,3% pH<7	36,0	0,4
B 0,6% pH<7	32,4	0,3
B 1,0% pH<7	31,5	0,3
B 0% pH>7	41,5	0,8
B 0,3% pH>7	33,9	1,3
B 0,6% pH>7	31,6	0,7
B 1,0% pH>7	30,4	0,4
B 0% pH<7 hartsattu	41,7	0,3
B 0,3% pH<7 hartsattu	36,1	1,7
B 0,6% pH<7 hartsattu	33,6	0,7
B 1,0% pH<7 hartsattu	30,4	0,6
B 0% pH>7 hartsattu	40,3	0,2
B 0,3% pH>7 hartsattu	34,8	0,3
B 0,6% pH>7 hartsattu	32,1	0,5
B 1,0% pH>7 hartsattu	32,2	0,6
ref.	34,4	0,5

Taulukossa 3 näkyy pinta-aktiivisen aineen vaikutus pintajännitykseen ryhmittäin. Ensimmäinen lisäys laski pintajännitystä eniten, seuraava lisäys hieman ja useimmissa tapauksissa, kolmas ei juurikaan. Tämä lisäyksen vaikutus pintajännitykseen näkyy kuviossa 1.

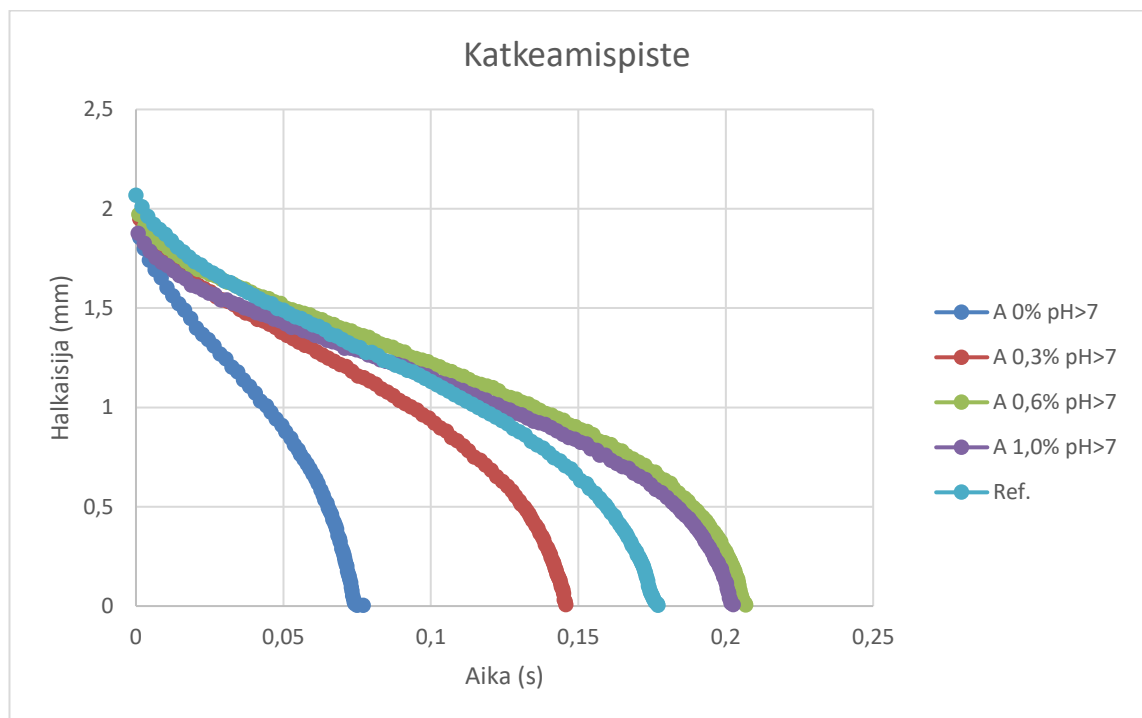


KUVIO 1. Pinta-aktiivisen aineen lisäys ja sen vaikutus pintajännitykseen. Vesi on lisätty kuvaajaan referenssiksi (71,83 mN/m). Lisäys-asteessa 2 ei ole lainkaan pinta-aktiivista ainetta ja seuraavissa kolmessa sitä on lisätty porrastetusti.

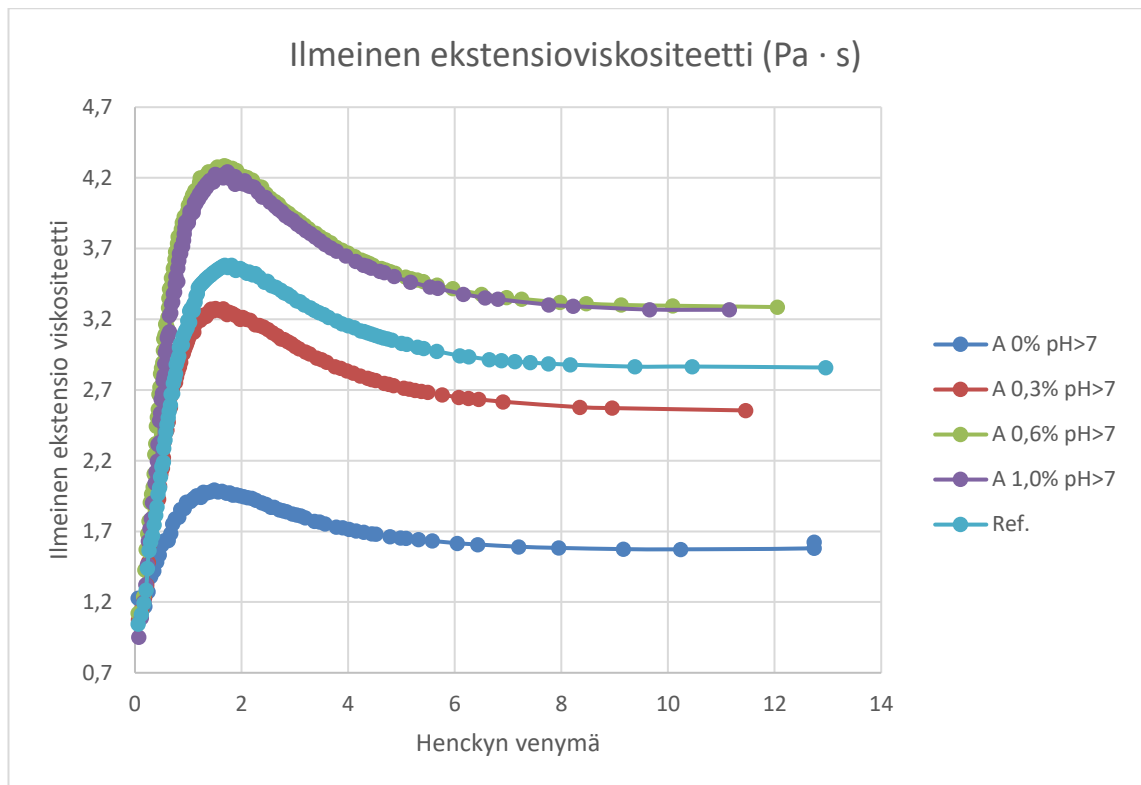
6.3 Ekstensioviskositeettimittaukset

Ekstensioviskositeettimittauksien tulokset siirrettiin HAAKE CABER -laitteesta Exceliin, jossa niistä tehtiin kuvaajat (liite 1). Kuudesta rinnakkaismittauksesta valittiin mediaani. Liimat, joissa käytettiin samaa polymeeriä ja pH-arvoa sekä samalla tavalla porrastettua pinta-aktiivista ainetta, on lisätty samaan kuvioon. Kuvaajissa on esitetty ilmeinen ekstensioviskositeetti ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) sekä katkeamispiste suhteessa aikaan. Lisäksi kuvaajissa näkyy referenssinäyte (näyte 24) vertailukohtana.

Kuviosta 2 näkyy tietyn ryhmän ja referenssi näytteen katkeamispiste ja kuviosta 3 näkyy saman ryhmän ilmeinen ekstensioviskositeetti. Näistä kuviosta huomaa, että katkeamispisteellä ja ekstensioviskositeetillä on suhde toisiinsa. Toinen havainto mitä näistä kuvaajista voi tehdä, että pinta-aktiivisen aineen lisäyksellä on nostava vaikutus näytteiden ekstensioviskositeettiin ja katkeamispisteeseen.

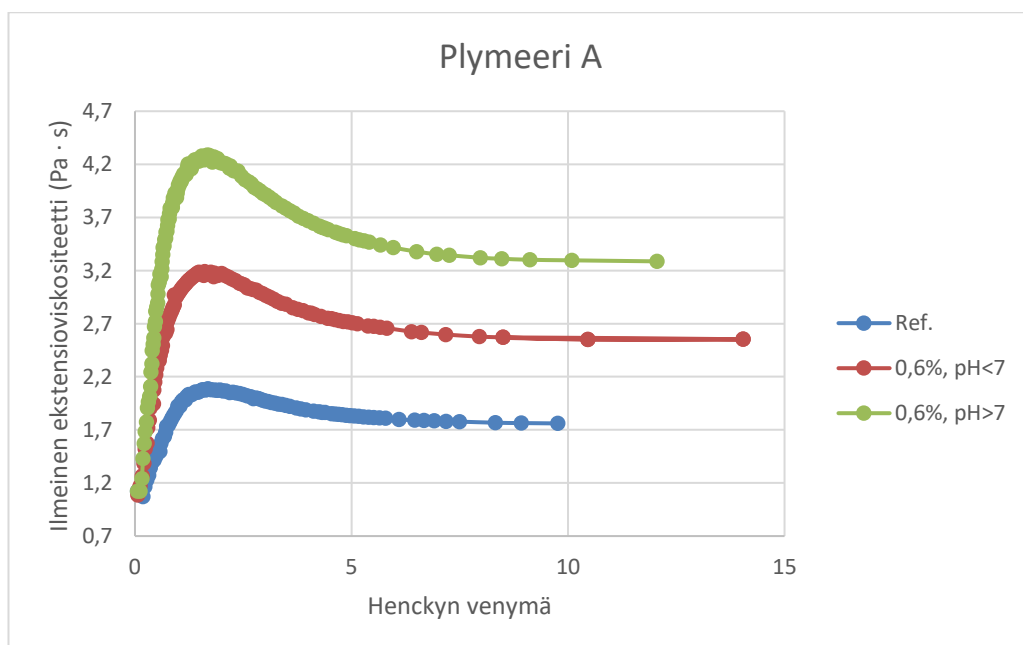


KUVIO 2. Katkeamispiste, ryhmän A polymeeri, korotetussa pH:ssa.

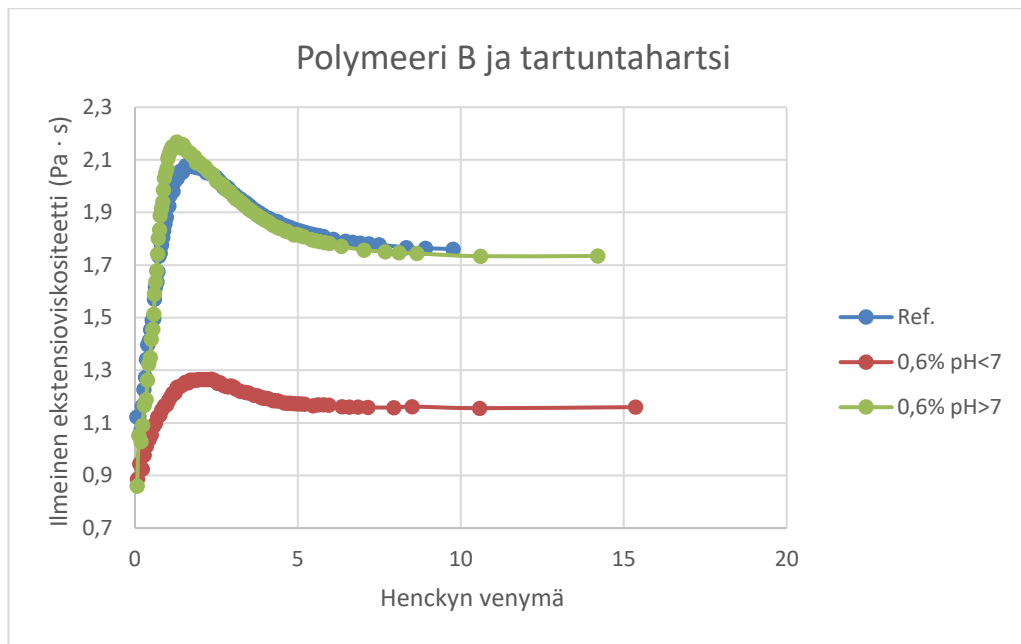


KUVIO 3. Ilmeinen ekstensioviskositeetti

Kuviossa 4 ja 5 näkyy miten pH:n nosto, nostaa myös ekstensioviskositeettiä ja katkeamispistettä. Ryhmistä poimitut näytteet ovat muilta ominaisuuksiltaan samankaltaisia paitsi toisessa pH on alempi ja toisessa se on korotettu.



KUVIO 4. pH:n vaikutus ekstensioviskositeettiin, polymeeri A:n kohdalla.



KUVIO 5. pH:n vaikutus ekstensioviskositeettiin, polymeeri B:n kohdalla jossa oli lisätty tartuntahartsia

Havainnot ekstensioviskositeetin suhteesta katkeamispisteeseen ja pinta-aktiivisen aineen, sekä pH:n vaikutus ekstensioviskositeettiin ja katkeamispisteeseen on havaittavissa kauttaaltaan kaikissa ryhmissä. Pinta-aktiivinen aine nosti ekstensioviskositeettia ja katkeamispistettä ryhmän sisällä mutta pH: nostolla oli suurempi vaikutus näihin tekijöihin.

6.4 Zeta-potentiaali

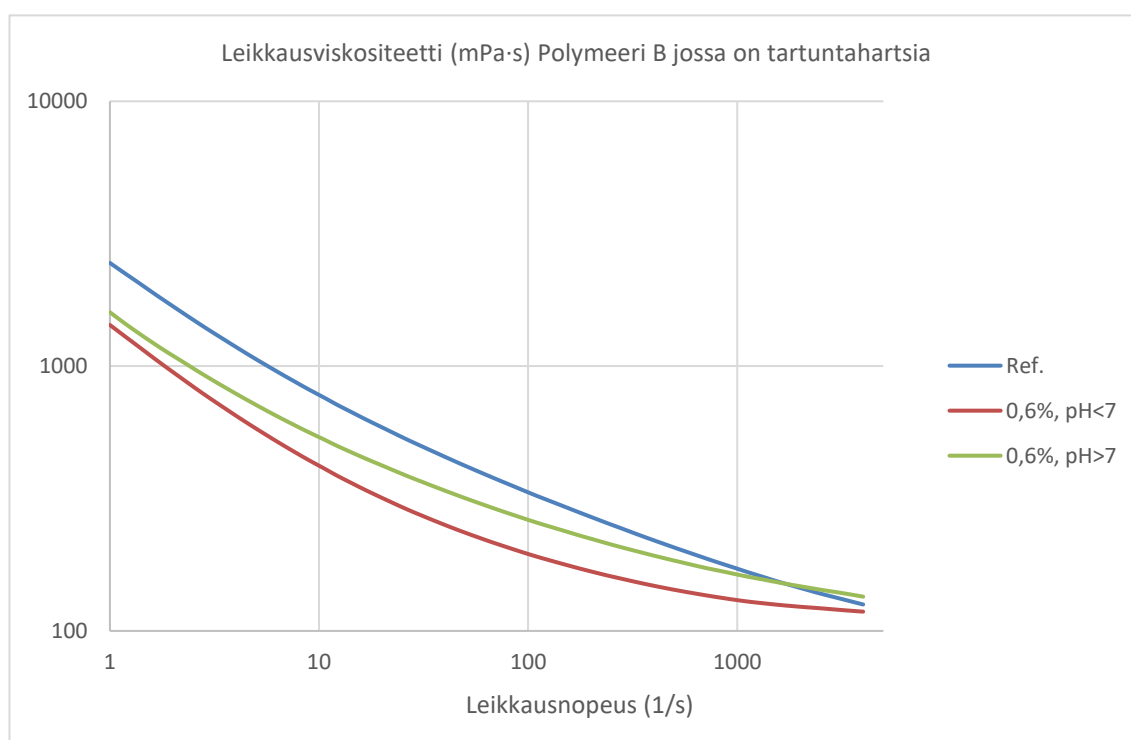
Zeta-potentiaalimittaukset toteutettiin polymeerivalmistaja CH Polymers Oy:lla. Näytteisiin mitattiin 0,001 mol/l natriumkloridia (NaCl), minkä lisäksi näytteeseen titrattiin suolahappoa (HCl), jos näytteestä haluttiin hapan tai natriumhydroksidia (NaOH), jos näytteestä haluttiin emäksinen. Liuokseen lisättiin 0,7 g lateksia ja 20 grammaan 0,001 mol/l NaCl-liuosta. Tästä liuoksesta otettiin 0,7 g näyte, joka lisättiin 20 grammaan 0,001 mol/l NaCl-liuosta. Tässä vaiheessa näyte oli valmis zeta-potentiaalimittausta varten.

Näyte	pH	Zeta-potentiaali (mV)
1	8,3	-51,4
2	8,4	-61,9
3	8,1	-52,1
4	8,1	-50,5
5	8,3	-49
6	8,1	-47,1
7	8,3	-47,3
8	8,6	-58,7
9	8,4	-61,2
10	8,8	-50
11	7,6	-59,5
12	7,8	-58
13	8,6	-59,1
14	8,4	-53
15	8,7	-54,2
16	8,4	-53,4
17	8,4	-53,5
18	8,2	-51,9
19	8,5	-51
20	8,3	-55,5
21	8,3	-54,9
22	8,7	-53,7
23	7,8	-47,1
24	8,3	-55,1
25	8,3	-58,7

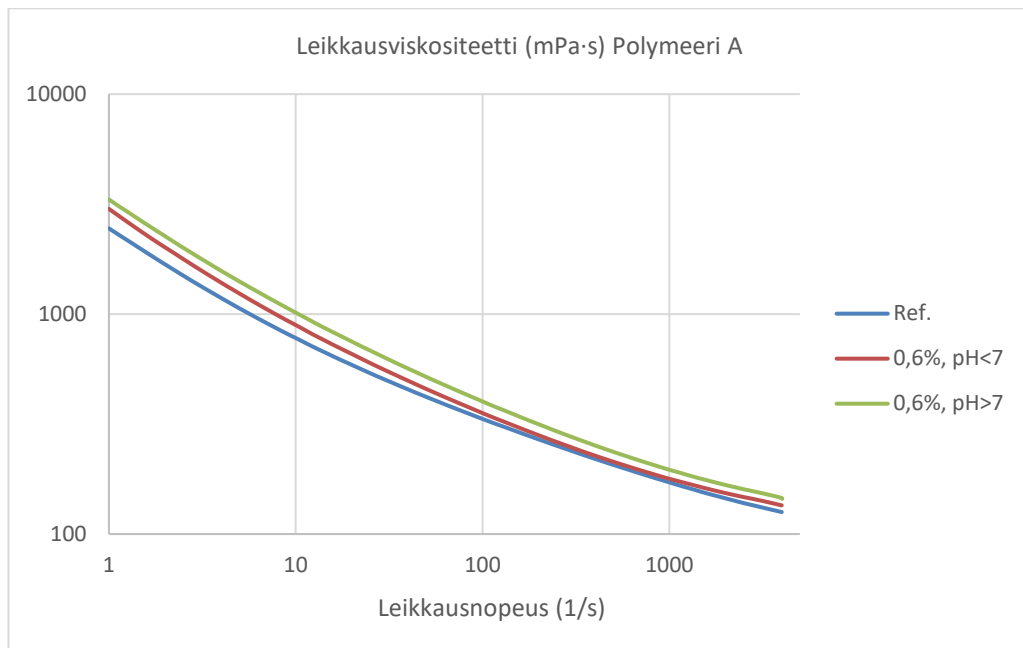
6.5 Leikkausviskositeetti

Viskositeetti kuvaajat näytteistä on esitetty liitteinä, näytteiden pinta-aktiivisen aineen lisäys ryhmissä. Kohta 16 (1/s) on tarkastelu kohta, jossa näytteiden viskositeetti haluttiin 300-800 (mPa · s) rajoihin. Tämän saavuttamiseksi näytteisiin lisättiin ammoniakki nostamaan näytteiden pH:ta, jonka noustessa viskositeetti nousee. Vastaavasti näytteitä laimennettiin vedellä alentaakseen viskositeettia. Jos näytteet poikkeisivat rajoista vain hieman niihin ei tehty muutoksia.

Selvä ero viskositeetissä oli havaittavissa ryhmien välillä, joiden ainoa ero oli pH. Tämä on esitetty kuvioissa 6 ja 7



KUVIO 6. Polymeeri B jossa on lisätty tartuntahartsia. Näytteiden vaikutus leikkausviskositeettiin, eri pH:n omaaville näytteille.

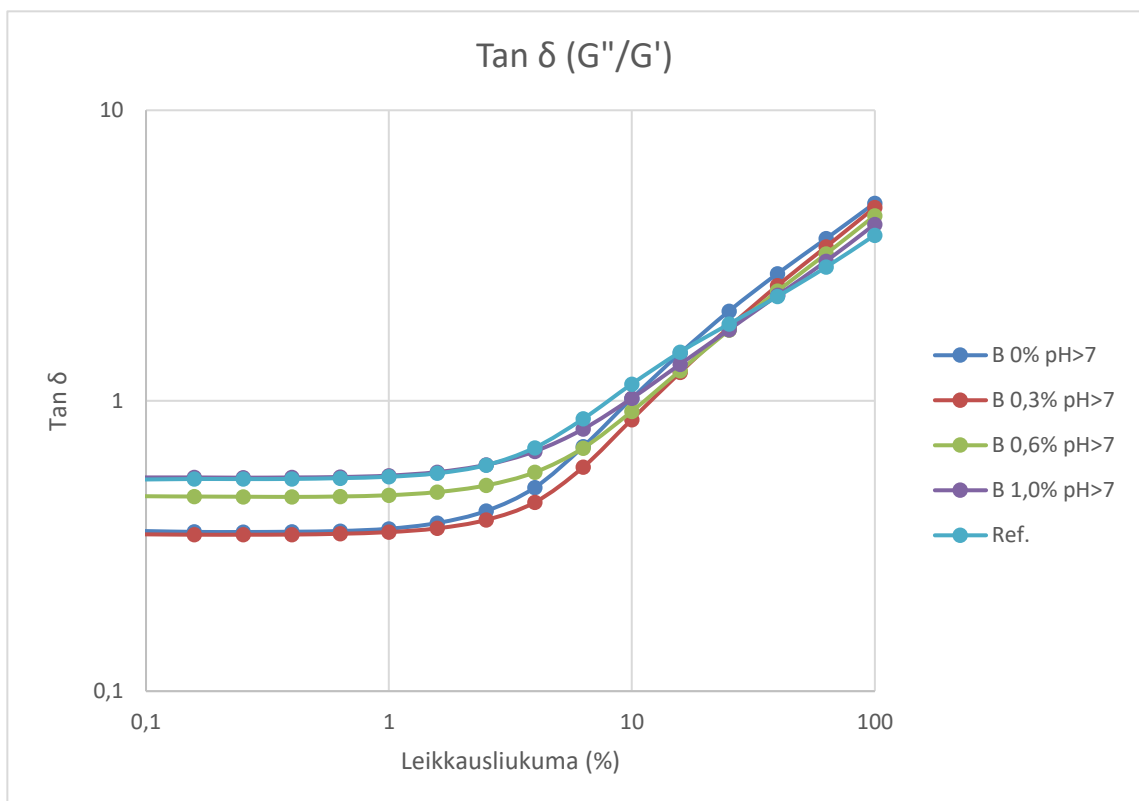


KUVIO 7. Polymeeri A. Näytteiden pH:n vaikutus leikkausviskositeettiin.

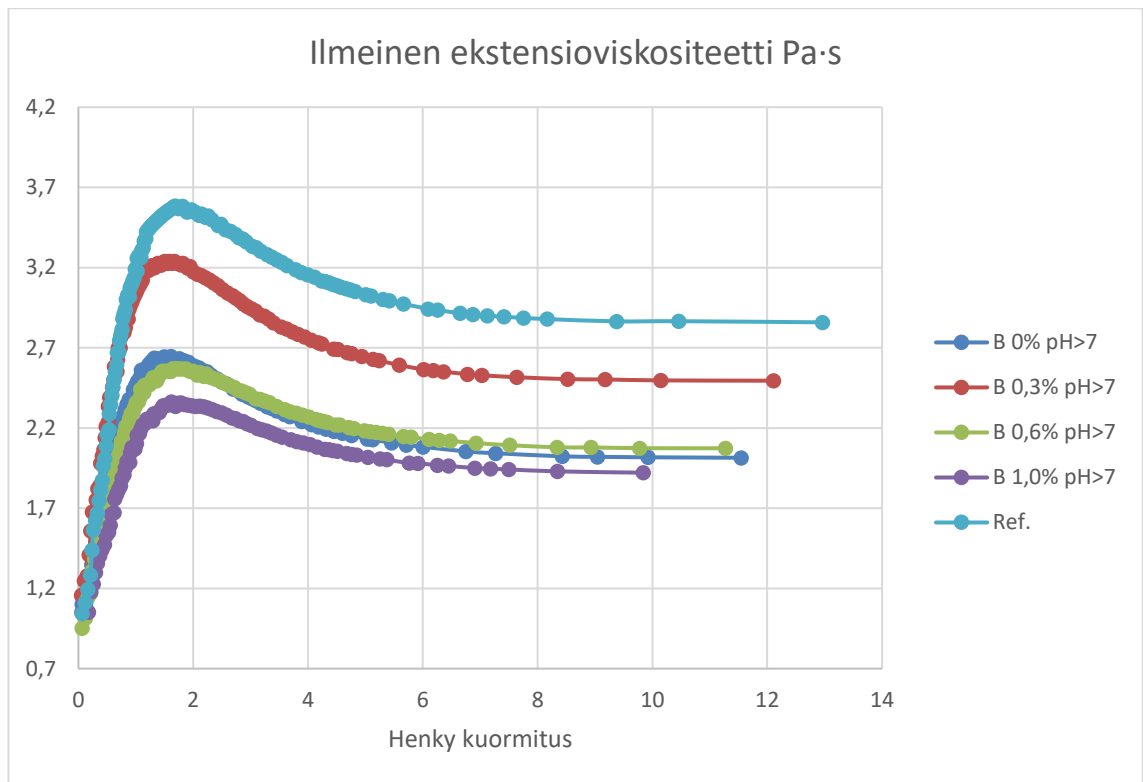
6.6 Amplitudiramppi

Amplitudiramppikuvaajat liitteissä on esitetty ryhmissä pinta-aktiivisen aineen lisäyksen mukaan. Referenssinäyte on vertailukohtana jokaisessa kuvaajassa. Tulokset esitetään $\tan \delta$ (G''/G') -kuvaajina. Kaikki näytteet omaavat samankaltaisen rakenteen, eli LVE-alueella G' on korkeampi arvo kuin G'' , ja kaikilla näytemoduuleilla on leikkauspiste, joka on osoitettu $\tan \delta$ -kuvaajassa kohdassa $\tan \delta = 1$.

Yksi tarkastelukohta oli nähdä, onko visko-elastisella ominaisuudella suhdetta ekstensioviskositeettiin. Tässä tutkimuksessa konkreettiseen johtopäätökseen ei päästy näytteitä tarkastellessa. Osa tuloksista osoitti, että suhdetta olisi ja toiset eivät. Esimerkki suhteiden epämäärällisyydestä näkyy kuvioissa 8 ja 9 jossa on esitetty polymeeri B ryhmässä johon ei ole lisätty tartuntahartsia ja pH on yli 7.



KUVIO 8. Visko-elastinen suhde. Polymeeri B ilman tartuntahartsia, korkeassa pH:ssa.

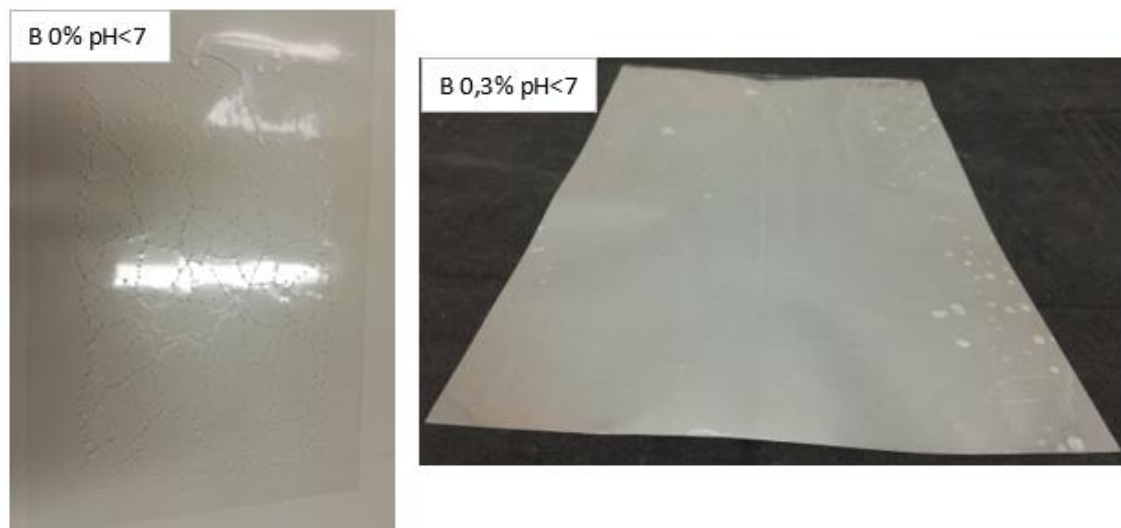


KUVIO 9. Ilmeinen ekstensioviskositeetti. Polymeeri B ilman tartuntahartsia, korkeassa pH:ssa.

6.7 Näytteiden Koesivelyt

Näytteiden sivelyt on esitetty ryhmittäin liitteissä. Jokaisen ryhmän alla on kuvaaja, jossa on esitetty pinta-aktiivisen aineen lisäys kyseisessä ryhmässä ja mitenkä tämä vaikuttaa pintajännitykseen. X-akselilla kohdassa 2 ei ole lainkaan pinta-aktiivista ainetta ja kohdissa 3, 4 ja 5 sitä on lisätty porrastetusti. Kuvaajissa on myös veden pintajännitys (71,83) vertailuarvona X-akselin kohdassa 1.

Näytteiden koesivelyissä kävi ilmi, että suurimmassa osassa näyteryhmissä, ensimmäinen pinta-aktiivisen aineen lisäys jo paransi sivelyn vaikutusta ja vähensi kuroutumista. Tämä näkyy selvästi näyteryhmässä B, jossa pH oli alle 7 ja ei ollut tartuntahartsia. Ilman pinta-aktiivisen aineen lisäystä näyte kuroutui erittäin paljon, mutta ensimmäisen lisäyksen jälkeen kuroutumista ei havaittu. Näytteet esitetty kuvassa 9.



KUVA 9. Polymeeri B, jossa pH on alle 7 ja tartuntahartsia ei ole lisätty. Näyte ilman pinta-aktiivista ainetta (vasen) ja näyte jossa on ensimmäinen porrastettu lisäys (oikea)

7 JOHTOPÄÄTÖKSET

7.1 Zeta-potentiaali

Mittauksen perusteella näytteet olivat stabiileja mittauksessa käytetyssä pH:ssa, koska näytteet antoivat huomattavasti alhaisempia arvoja kuin -30 mV. Pinta-aktiivisen aineen lisäyksellä ei näytä olevan mitään vaikutusta zeta-potentiaaliin. alle pH 7 näytteet virheellisesti mitattiin pH yli 7 väärinymmärryksen takia. Siksi näytteiden stabiilisuuden arviointi jäi vaillinaiseksi. Erikoisesta hajusta päätellen osa zeta-potentiaalimittauksissa käytetyistä näytteistä oli saattanut kontaminoitua. Ei tiedetä, vaikuttiko tämä zeta-potentiaalimittauksien tuloksiin.

7.2 Ekstensioviskositeetti

Kuvaajia tarkastellessa pinta-aktiivisen aineen määrällä näytti olevan suora vaikutus katkeamisaikaan ja ekstensioviskositeettiin. Näyteryhmät (B, pH<7) ja (B, pH<7, hartsattu) osoittavat tämän täydellisesti. Pinta-aktiivisen aineen lisäys porrastetusti näissä kahdessa ryhmässä nosti samassa suhteessa katkeamisaikaa ja ekstensioviskositeettiä. Näyteryhmä (B, pH>7) kuitenkin osoitti, että näiden tekijöiden välillä ei ollut korrelaatiota. Ryhmien (A, pH<7), (A, pH>7) ja (B, pH>7, hartsattu) perusteella voisi päätellä, että pinta-aktiivisellä aineella olisi edelleen suora vaikutus katkeamisaikaan ja ekstensioviskositeettiin, mutta näissä 3 ryhmässä oli jokaisessa yksi näyte, joka poikkesi tästä teoriasta.

Suurempana vaikuttavana tekijänä kuin pinta-aktiivinen aine ekstensioviskositeettiin näytti olevan pH. Näyteryhmät, joilla oli korkeampi pH, omasivat huomattavasti korkeamman ekstensioviskositeetin ja katkeamispisteen kuin vastaavat ryhmät, joilla pH oli alle 7.

Poikkeukset voivat johtua ekstensioviskositeetilaitteen ja/tai laitteen käyttäjän epätarkkuudesta. Laitteeseen pitäisi aina saada saman verran näytettä, mikä on hankalaa johtuen

aineiden eri viskositeeteistä ja pintajännityksistä. Nämä vaikuttavat siihen paljonko ainetta jää pipettiin. Aineen annostelussa ja pipetin poistossa on myös oltava tarkka, että ei ota lainkaan näytettä mukanaan. On myös hyvin mahdollista, että näytteeseen muodostuu ilmakuplia, jotka luonnollisesti vaikuttavat mittaustuloksiin.

7.3 Pintajännitys, amplitudiramppi ja viskositeetin vaikutus sivelyyn

7.3.1 Pendant drop -mittaus

Pendant drop -mittauksissa pintajännitys pieneni pinta-aktiivista ainetta lisätessä. Porras-tetuissa lisäyksissä muutos pintajännityksessä viimeisten lisäysten välillä oli erittäin pientä, kun verrataan pintajännityksen muutokseen ensimmäisen lisäyksen jälkeen. Tämä pitää paikkansa kaikissa ryhmissä, poissulkien ryhmät (A, pH<7) ja (B, pH<7), joissa viimeisenkin lisäyksen jälkeen pintajännitys muuttui suuresti. Syy, miksi viimeinen lisäys ei muuttanut kauheasti pintajännitystä, voi olla se, että kriittiseen misellin muodostumis-pitoisuus (CMC) oli jo saavutettu. Tämän perusteella viimeinen lisäys näissä ryhmissä oli turha ja pelkästään heikentäisi liiman tartuntaominaisuuksia.

Ryhmät (A, pH<7) ja (A, pH>7) erosivat toisistaan pelkästään sillä, että pH-arvo oli suurempi jälkimmäisessä ryhmässä. Ryhmä (A, pH>7) ei omannut suurta pintajännityksen muutosta viimeisessä lisäyksessä. Ryhmän (A, pH<7) pintajännitys viimeisen lisäyksen jälkeen oli paljon alhaisempi kuin ryhmän (A, pH>7). Tämä voi tarkoittaa, että näytteen happamuudella oli vaikutus pinta-aktiivisen aineen CMC:n.

Ryhmät (B, pH<7) ja (B, pH>7) olivat muuten samanlaisia, mutta jälkimmäisessä on suurempi pH-arvo. Näissä kahdessa ryhmässä viimeisen pinta-aktiivi aineen lisäyksen jälkeen pintajännitykset olivat lähellä toisiaan, minkä perusteella voidaan olettaa ryhmien CMC-arvojen olevan lähellä toisiaan.

7.3.2 Sivelykuvat

Sivelykuvissa näkyy näytteiden sivuilla reikiä ja muita vääristymiä. Tämä ei johtunut itse näytteen levittyvyydestä, vaan taustamateriaalin rullausvaiheessa tapahtuneesta ilmiöstä, joka syntyi rullaimen kapeuden takia.

Sivelyjä tarkastellessa ryhmät (A, pH<7) ja (A, pH>7) levittyivät hyvin pinta-aktiivisen aineen määrästä huolimatta. Näytteiden 25 (A, 0%, pH<7) ja 4 (A, 0%, pH>7) pintajännitykset olivat kuitenkin suhteessa korkeat ja samaa luokkaa huonosti levittyvien näytteiden kanssa.

Ryhmässä (B, pH<7) näyte ilman pinta-aktiivista ainetta levittyi erittäin huonosti, mutta heti ensimmäisen pinta-aktiivi aineen lisäyksen jälkeen näytteet levittyivät hyvin. Sama ilmiö toistui ryhmässä (B, pH<7, hartsattu). Näyte 16 (B, 0%, pH<7 hartsattu) kuroutui erittäin paljon, muut ryhmän näytteet eivät kuroutuneet. Ryhmässä (B, pH>7) näyte 12 (B, 0% pH>7), jossa ei ollut pinta-aktiivista ainetta lainkaan, kuroutui paljon. Lisäyksen jälkeen tässä ryhmässä ei tapahtunut kuroutumia muuten kuin sauvan epäpuhtauksista johtuen. Ryhmässä (B, pH>7, hartsattu) kuroutumat vähenevät lisäyksen mukaan tasaisesti, ja viimeisessä lisäysnäytteessä ei ollut enää kuroutumia.

7.3.3 Amplitudiramppi

Näytteiden 25 (A, 0%, pH<7) ja 4 (A, 0%, pH>7) hyvää levittyvyyttä ei pystytty selittämään pintajännityksen, leikkausviskositeetin, ekstensioviskositeetin tai katkeamisajan avulla, joten toinen tarkastelualue on amplitudirampit. $\tan \delta$ -kuvaajaa tarkastellessa näytteiden 25 ja 4 kohdalla, näytteillä oli matalampi G'' ja G' -suhde kuin näytteellä kahdeksan (B, 0%, pH<7), joka levittyi huonosti, mutta omasi hieman korkeamman pintajännityksen ja hieman matalamman viskositeetin kuin näytteet 25 ja 4.

Näyte 16 (B, 0%, pH<7, hartsattu) omasi näytettä 25 (A, 0%, pH<7) matalamman pintajännityksen ja lähes saman viskositeetin. Näytteen 16 erittäin huono levittyvyys näytti olevan mahdotonta selittää näitten kahden tekijän avulla. Kun tarkastellaan $\tan \delta$ -kuvaajaa näytteen 16 kohdalla, oli näytteellä matalin G'' ja G' -suhde. Eli logaritmisella asteikolla näytteellä 16 oli suurin ero häviö- ja varastomoduulin välillä. Tämä osoittaa, että

näyte 16 on palautuvasti virtaavin amplitudirampin mukaan. Monet muut näytteet ovat lähellä näytteen 16 G'' ja G' -suhdetta, mutta ne levittyvät matalamman pintajännityksen takia paremmin.

7.3.4 Leikkausviskositeetti

Tarkasteltaessa leikkausviskositeettejä arvolla 16 1/s näytteet 8 (B 0% pH<7) ja 16 (B, 0%, pH<7, hartsattu) olivat ryhmissä, jossa pH-arvoa ei nostettu, joten ne omasivat alhaiset viskositeetti-arvot. Tämä voi olla osasyynä näytteiden huonolle levittyvyydelle. Jos viskositeetti on korkea, on näytteellä enemmän vastusta vetäytyä itseensä. Oli näytteitä, joilla oli vielä matalampi viskositeetti, mutta niiden pintajännitys oli myös alhainen.

7.3.5 Tartuntaharts

Tartuntahartsin vaikutus näyttäisi olevan pieni, jos lainkaan. Tartuntahartsin omaa oman pintajännityksen joka saattoi vaikuttaa näytteisiin hieman.

8 POHDINTA

Pintajännitys näyttää olevan tärkein tekijä, joka vaikuttaa näytteiden levittyvyyteen: mitä pienempi pintajännitys oli, sitä vähemmän näyte kuroutui. Liiman muiden ominaisuuksien kannalta on kuitenkin huomioitava CMC-arvo, jonka ylittäminen heikentää liiman tarttuvuutta. Tämän takia on löydettävä juuri oikea määrä, minkä verran pinta-aktiivista ainetta lisätään kuroutumisen estämiseksi, mutta ainetta ei saa lisätä liikaa.

Leikkausviskositeetti näyttää vaikuttavan liiman kuroutumiseen. Tarpeeksi korkea leikkausviskositeetti antaa sisäiselle paineelle vastusta, mikä estää liiman vetäytymistä itseensä.

Kuroutumista voidaan tuloksien perusteella osittain selittää amplitudiramppien avulla, eli viskoosisen ominaisuuden suhteella elastiseen. Tuloksia, jotka osoittavat suhteen vaikuttavan liiman palautuvaan virtaavuuteen, on määrällisesti vähän, joten ennen kuin asiaa voi varmaksi todeta, tulisi toteuttaa lisää tutkimuksia asiaan liittyen. Amplitudirampilla oli osissa näytteissä suhde ekstensioviskositeettiin ja katkeamisaikaan. Jatkotutkimuskohteena voisi olla varmistaa onko näillä näkyvää suhdetta.

Ekstensioviskositeetti ei näyttänyt suoraan vaikuttavan näytteen levittyvyyteen tai kuroutuvuuteen, mutta se saattaa vaikuttaa siihen, miten stabiilin verhon näyte muodostaa slot die -suuttimelta valuessaan siveltävälle pinnalle. Pinta-aktiivinen aine ja pH näyttää nostavan ekstensioviskositeettia. Jatko tutkimuskohde voisi olla tutkia mitenkä ekstensioviskositeetti vaikuttaa verhopäällystyksen: onko liiman katkeilu nähtävissä ekstensioviskositeetti mittaustuloksista.

LÄHTEET

Benedek, I. 2000. Pressive-Sensitive Formulation. Alankomaat: Ridderprint bv. 3–4.

Houtman, C. 2007. Properties of water-based acrylic pressure sensitive adhesives in aqueous environments. <https://www.fs.usda.gov/treeearch/pubs/34780>

Jyväskylän yliopisto. 2014. Pintajännitysteoiraa. Luettu 10.10.2018.
<https://koppa.jyu.fi/avoimet/kemia/ako/Pintajannitys>

Krüss. Critical micelle concentration (CMC) and surfactant concentration. Luettu 11.10.2018. <https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/critical-micelle-concentration-cmc-and-surfactant-concentration/>

Pierson D. Surfactants and defoamers: Achieving balance in polymer emulsions
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwiwmZ7giOPeAhWiposKHRlIAe4QFjAAegQIA-BAC&url=http%3A%2F%2Fwww.pstc.org%2Ffiles%2Fpublic%2FPier-son_Don_E.pdf%3Fflipi%3Durn%253Ali%253Apage%253Ad_flag-ship3_pulse_read%253BaqmXP8JFT1OKgkzBiUapfw%253D%253D&usg=AOvVaw1rkDdsPFj7eIzWqRbKWnXI

Eastman. 2018. Tackifier Center. Luettu 12.10.2018
https://www.eastman.com/Markets/Tackifier_Center/Adhesive_Examples/Waterborne/Pages/Waterborne.aspx

Kanter 2016. SILICONE TRANSFER IN PAPER LINER. Luettu 14.10.2018
<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=8&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjf7e27IOPeAhVBEiwKHf1NAGkQFjAHegQICRAC&url=https%3A%2F%2Fdspace.cc.tut.fi%2Fpub%2Fbitstream%2Fhandle%2F123456789%2F24491%2FKanter.pdf%3Fsequence%3D3%26isAllo-wed%3Dy&usg=AOvVaw1sTUR2UZfjp2Y9wk-s0bMk>

Krüss 2010. Pendant Drop Measurements. Luettu 18.10.2018
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=9&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwiKzuPLlePeAhXHKywKHV6RAn4QFjAlegQI-BRAC&url=https%3A%2F%2Fwar-wick.ac.uk%2Ffac%2Fcross_fac%2Fsciencecity%2Fprogrammes%2Finter-nal%2Fthemes%2Fam2%2Fbooking%2Fdropshapeanalyser%2Fkruss-tn316-en.pdf&usg=AOvVaw0J_5uocvwQIHuqHjGqKTXz

Anton Paar 2018. Amplitude sweeps. Luettu 21.10.2018
<https://wiki.anton-paar.com/en/amplitude-sweeps/>

Larsson M., Hill S., Duffy J. 2012. Suspension Stability; Why Particle Size , Zeta Potential and Rheology are Important. Luettu 23.10.2018
<https://pdfs.semanticscholar.org/36b0/8b603f4f2f9d5cfb94d60388c8028b322d7b.pdf>

Polymer Innovation Blog. 2014. Rheology of Thermosets Part 2: Rheometers. Luettu 14.10.2018
<https://polymerinnovationblog.com/rheology-thermosets-part-2-rheometers/>

LIITTEET

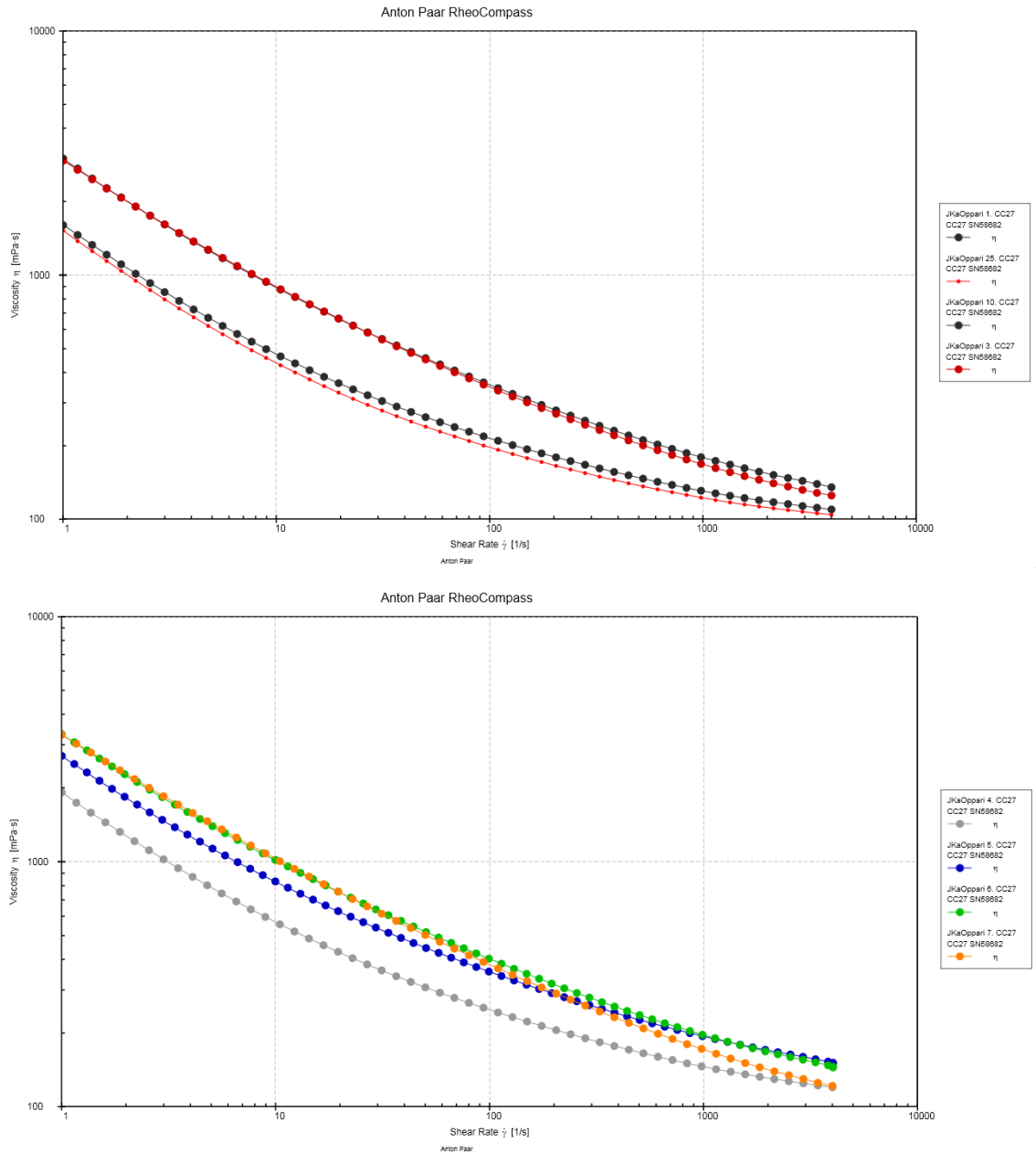
Pendant-drop Mittaukset.

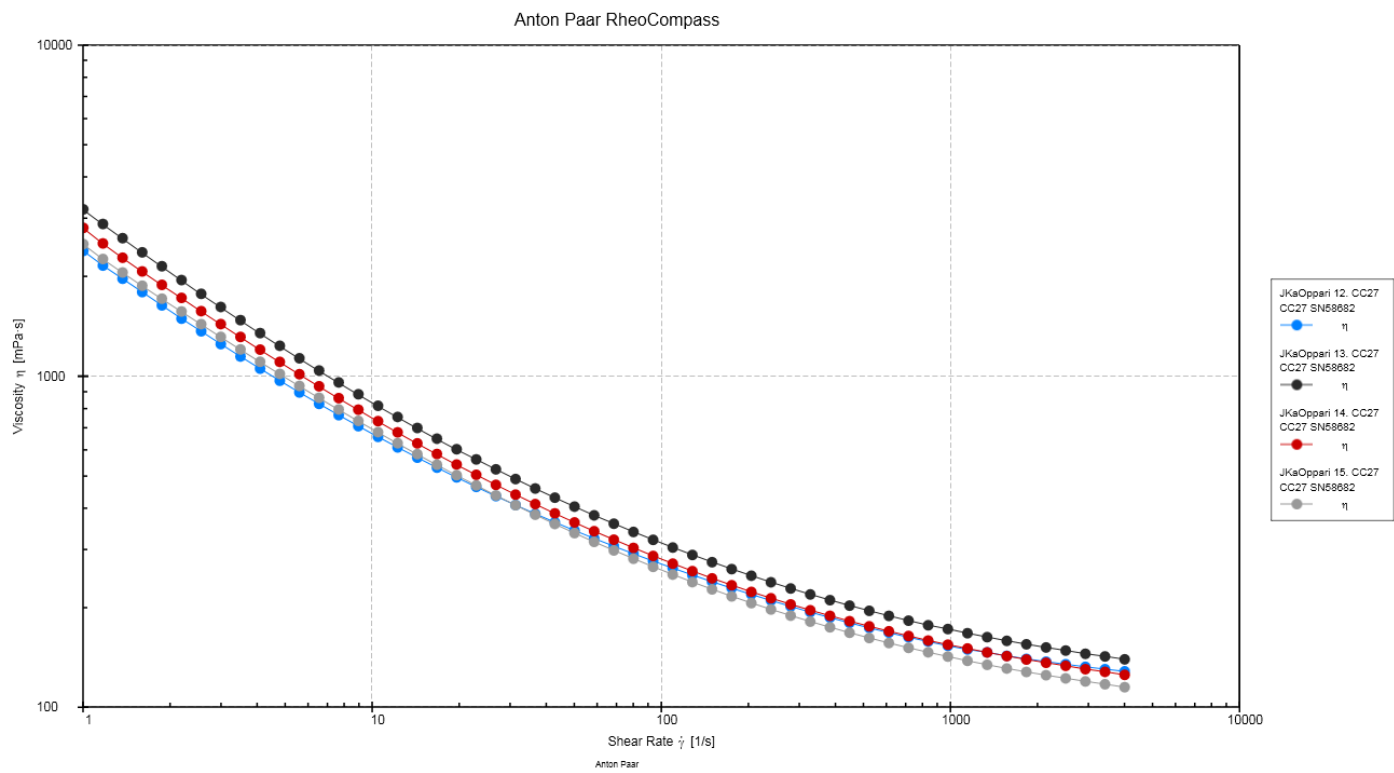
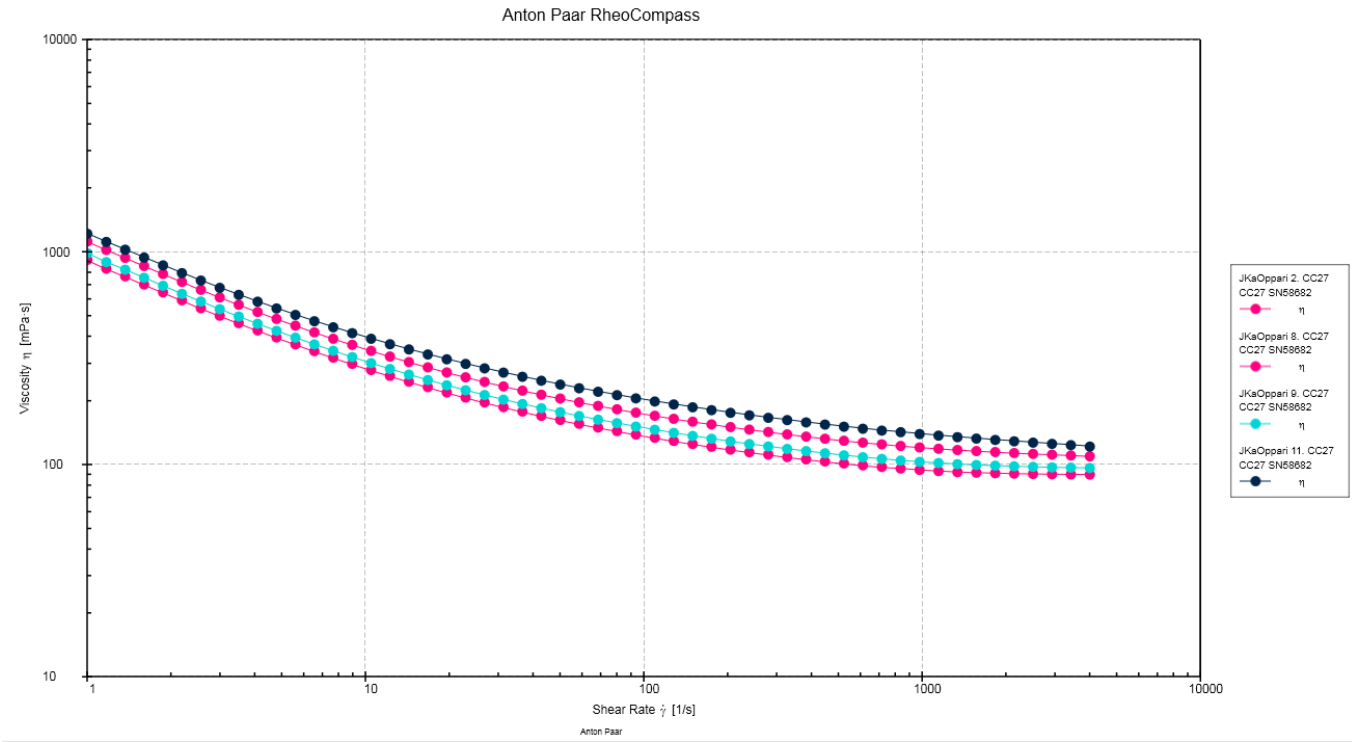
1.	SFT (mN/m)	Shape factor		13.	SFT (mN/m)	Shape factor
	41,49	0,63			33,03	0,66
	40,16	0,63			33,03	0,66
	38,81	0,64			33,65	0,65
	39,34	0,64			32,93	0,66
	39,09	0,64			36,29	0,63
	38,36	0,65			34,18	0,65
AVG	39,54		AVG	33,85		
STDEV	1,13		STDEV	1,29		
2.	SFT (mN/m)	Shape factor		14.	SFT (mN/m)	Shape factor
	32,64	0,65			31,76	0,65
	32,25	0,65			31,5	0,65
	32,2	0,65			30,36	0,66
	31,94	0,65			31,25	0,65
	32,52	0,65			32,1	0,65
	32,68	0,65			32,43	0,65
AVG	32,37		AVG	31,57		
STDEV	0,29		STDEV	0,72		
3.	SFT (mN/m)	Shape factor		15.	SFT (mN/m)	Shape factor
	25,02	0,65			30,82	0,65
	25,76	0,64			29,85	0,65
	24,9	0,65			29,96	0,65
	24,87	0,65			30,69	0,65
	24,17	0,66			30,38	0,65
	24,98	0,65			30,6	0,65
AVG	24,95		AVG	30,38		
STDEV	0,51		STDEV	0,40		
4.	SFT (mN/m)	Shape factor		16.	SFT (mN/m)	Shape factor
	40,7	0,64			41,55	0,63
	41,08	0,63			41,64	0,63
	40,58	0,64			41,35	0,64
	35,95	0,66			41,7	0,63
	40,8	0,64			41,9	0,63
	41,18	0,63			42,19	0,63
AVG	40,05		AVG	41,72	0,63	
STDEV	2,02		STDEV	0,29		

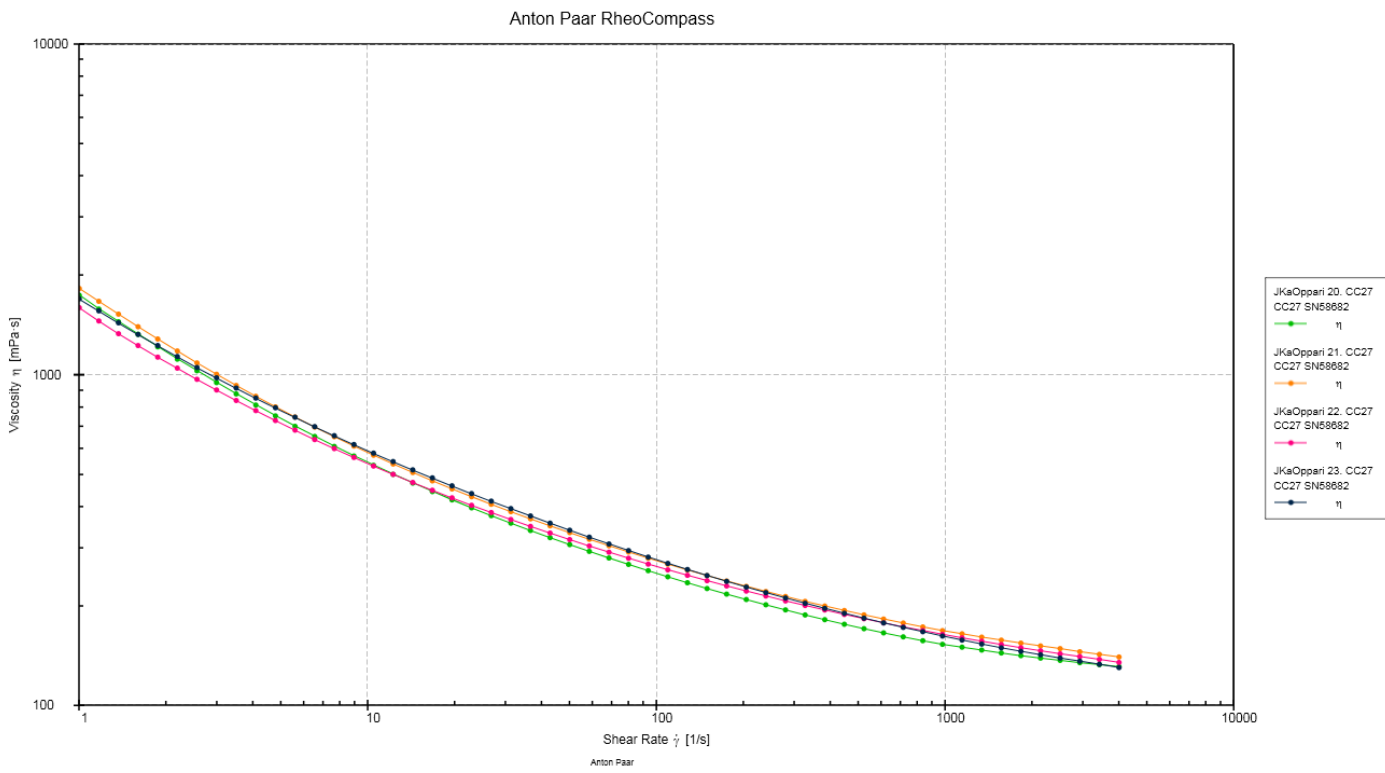
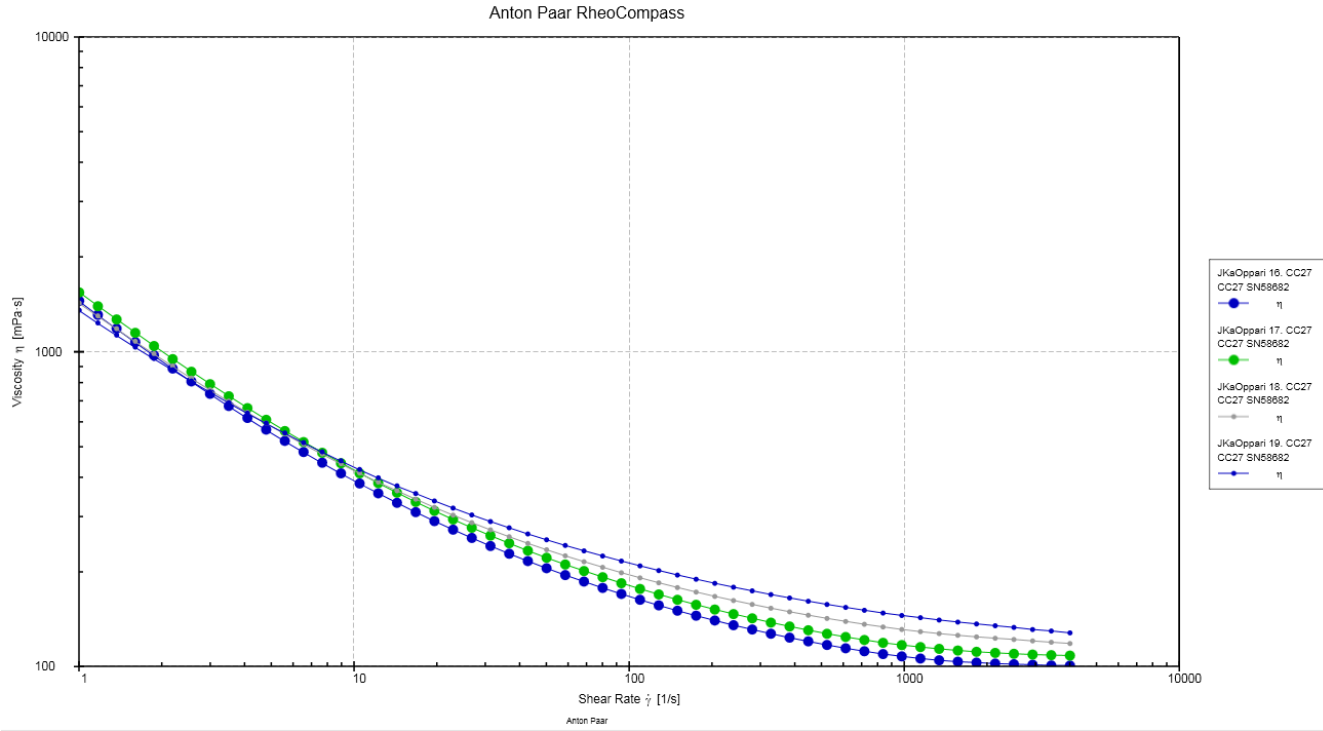
5.	SFT (mN/m)	Shape factor	17.	SFT (mN/m)	Shape factor
	35,21	0,65		36,03	0,64
	35,11	0,65		39,6	0,63
	35,01	0,65		35,42	0,65
	35,29	0,65		35,21	0,65
	34,57	0,65		34,85	0,65
	34,86	0,65		35,67	0,65
AVG	35,01		AVG	36,13	
STDEV	0,26		STDEV	1,75	
6.	SFT (mN/m)	Shape factor	18.	SFT (mN/m)	Shape factor
	32,93	0,66		34,01	0,64
	32,85	0,66		34,58	0,64
	32,89	0,66		32,98	0,65
	32,79	0,66		33,24	0,65
	33,01	0,65		32,59	0,65
	32,85	0,66		33,93	0,64
AVG	32,89		AVG	33,56	
STDEV	0,08		STDEV	0,74	
7.	SFT (mN/m)	Shape factor	19.	SFT (mN/m)	Shape factor
	31,92	0,65		30,81	0,64
	30,9	0,66		29,28	0,66
	30,58	0,66		30,3	0,65
	30,73	0,66		30,54	0,65
	30,84	0,66		30,44	0,65
	31,19	0,66		31,18	0,64
AVG	31,03		AVG	30,43	
STDEV	0,48		STDEV	0,64	
8.	SFT (mN/m)	Shape factor	20.	SFT (mN/m)	Shape factor
	43,7	0,63		40,05	0,64
	43,78	0,63		40,12	0,64
	43,2	0,63		40,58	0,63
	43,91	0,63		40,24	0,64
	44	0,63		40,34	0,64
	43,91	0,63		40,64	0,63
AVG	43,75		AVG	40,33	
STDEV	0,29		STDEV	0,24	
9.	SFT (mN/m)	Shape factor	21.	SFT (mN/m)	Shape factor
	36,3	0,64		35,09	0,64
	35,91	0,64		35,12	0,64
	36	0,64		34,37	0,65
	35,78	0,64		35	0,64
	36,57	0,64		35,05	0,64
	35,52	0,64		34,43	0,65
AVG	36,01		AVG	34,84	
STDEV	0,37		STDEV	0,35	

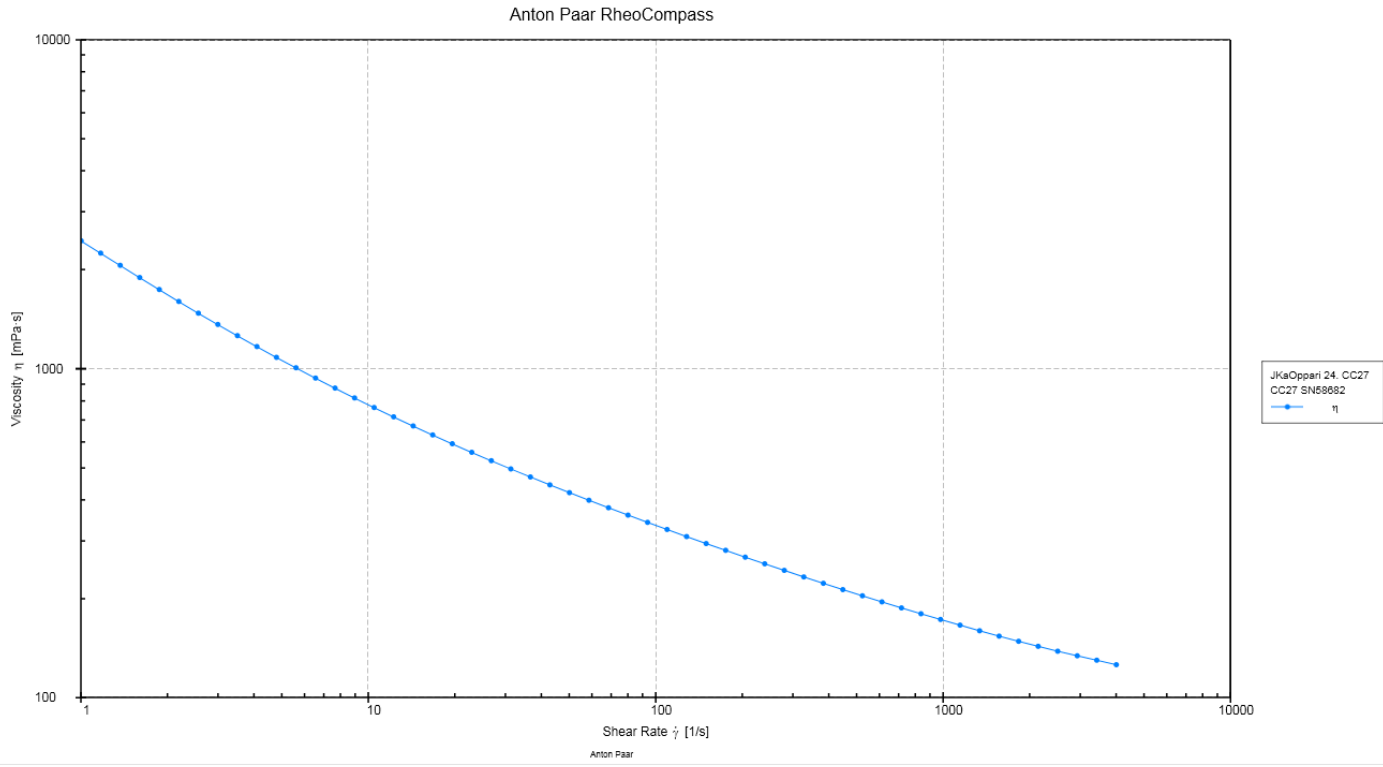
10.	SFT (mN/m)	Shape factor	22.	SFT (mN/m)	Shape factor
	31,86	0,66		32,37	0,65
	31,64	0,66		32,06	0,65
	31,4	0,66		31,15	0,65
	31,92	0,65		32,31	0,65
	31,06	0,66		32,08	0,65
	32,17	0,65		32,58	0,64
AVG	31,68		AVG	32,09	
STDEV	0,40		STDEV	0,50	
11.	SFT (mN/m)	Shape factor	23.	SFT (mN/m)	Shape factor
	30,99	0,65		31,85	0,64
	31,64	0,65		31,76	0,64
	31,87	0,64		33,17	0,63
	31,81	0,65		32,45	0,64
	31,54	0,65		31,63	0,65
	31,36	0,65		32,57	0,64
AVG	31,54		AVG	32,24	
STDEV	0,32		STDEV	0,60	
12.	SFT (mN/m)	Shape factor	24.	SFT (mN/m)	Shape factor
	40,85	0,64		35,23	0,64
	41,75	0,64		34,4	0,64
	41,22	0,64		33,75	0,65
	41,09	0,64		34,82	0,64
	41,13	0,64		34,33	0,64
	43,13	0,63		33,97	0,65
AVG	41,53		AVG	34,42	
STDEV	0,84		STDEV	0,54	
Vesi	SFT (mN/m)	Shape factor	25.	SFT (mN/m)	Shape factor
	71,53	0,6		41,76	0,64
	72	0,6		42,44	0,63
	71,67	0,6		42,73	0,63
	72,21	0,6		41,76	0,64
	71,99	0,6		42,18	0,63
	71,57	0,6		41,96	0,63
AVG	71,83		AVG	42,14	
STDEV	0,28		STDEV	0,39	

Viskositeetti mittaukset.

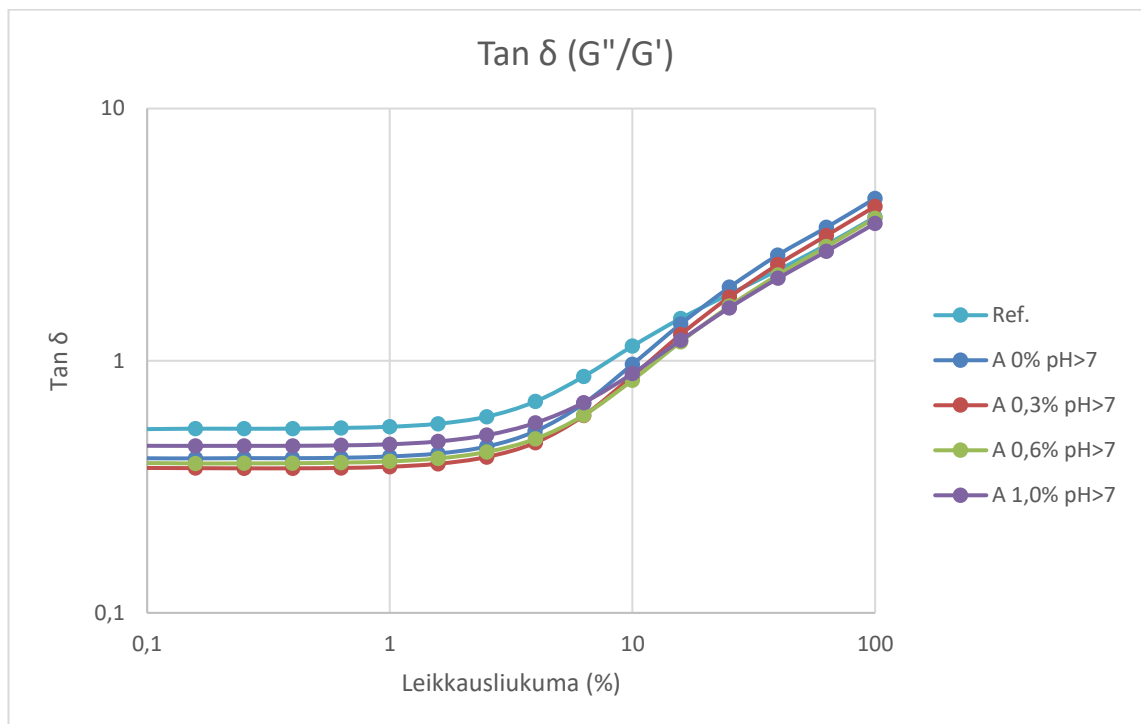
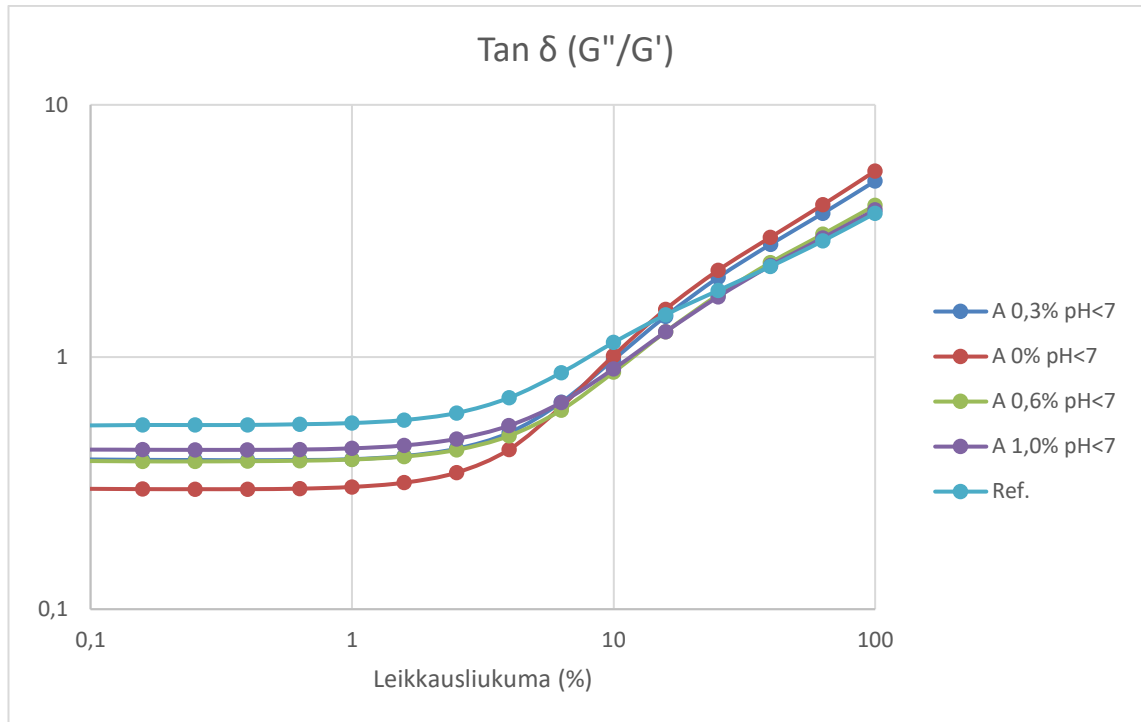


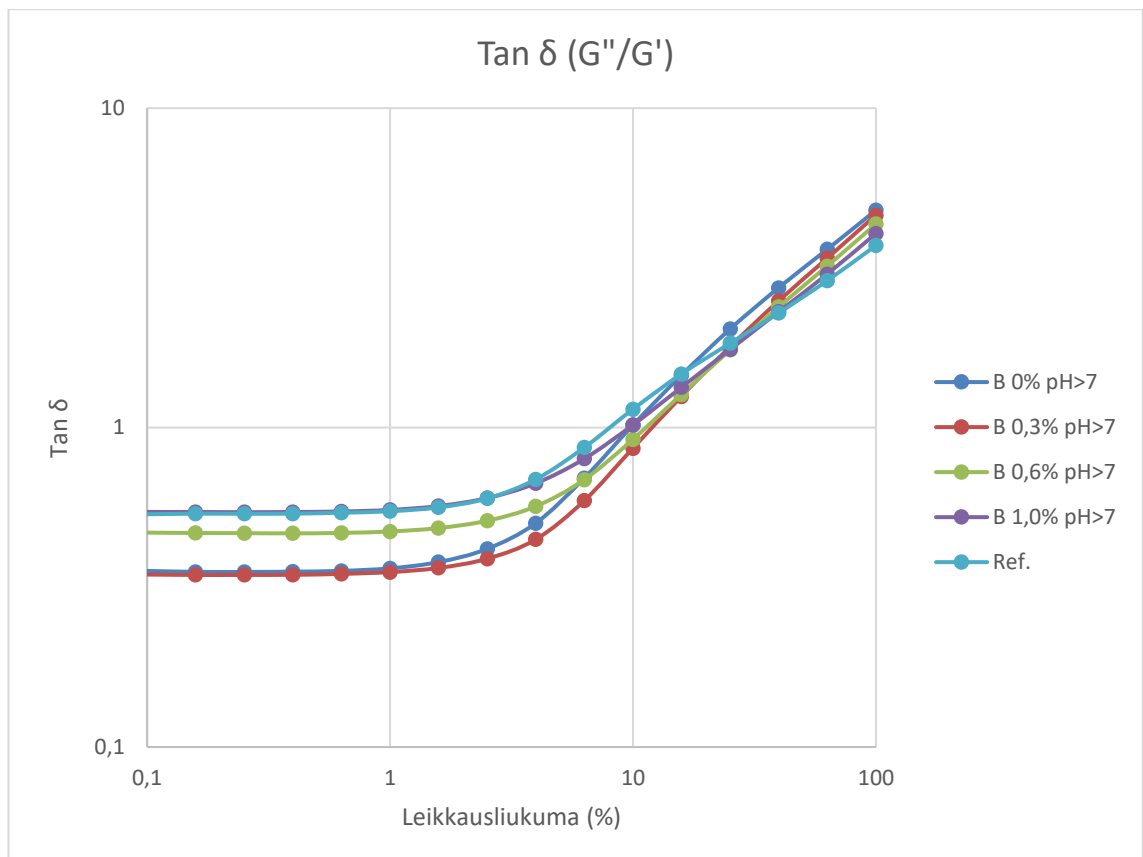
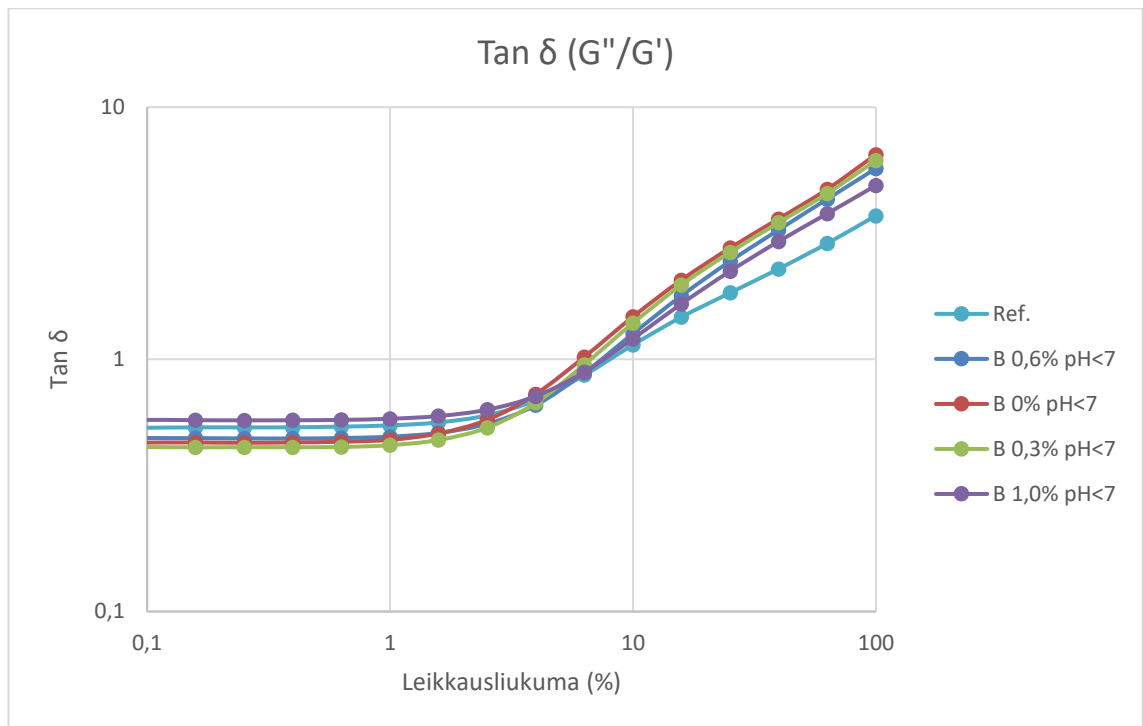


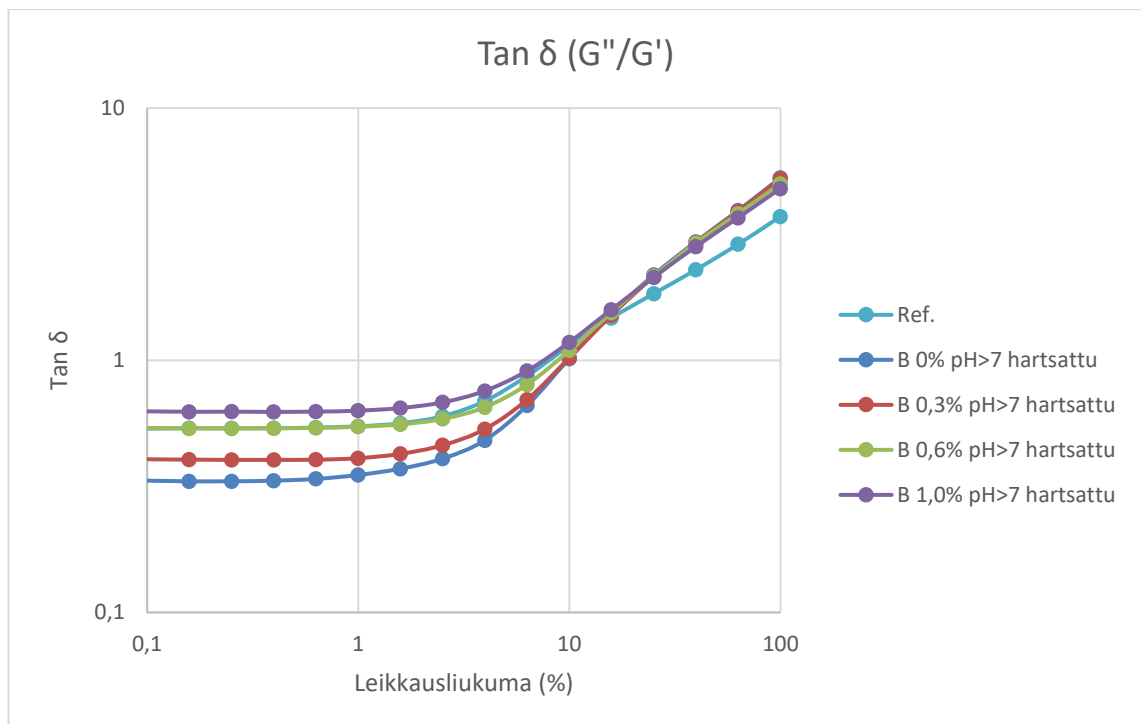
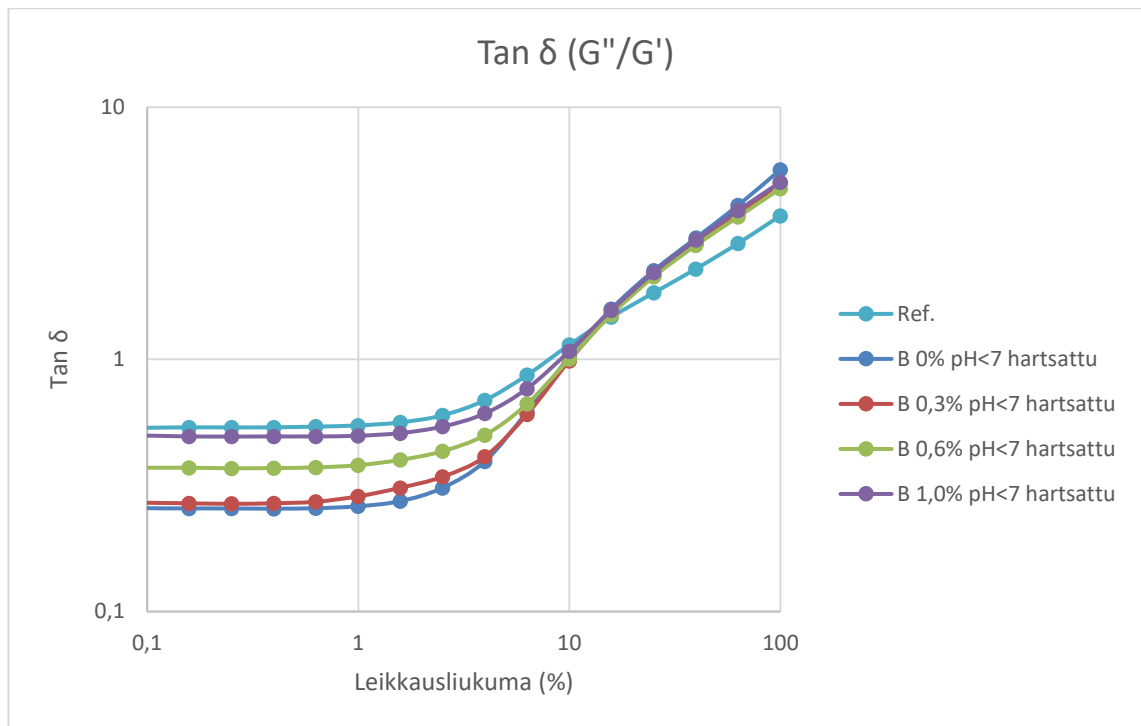




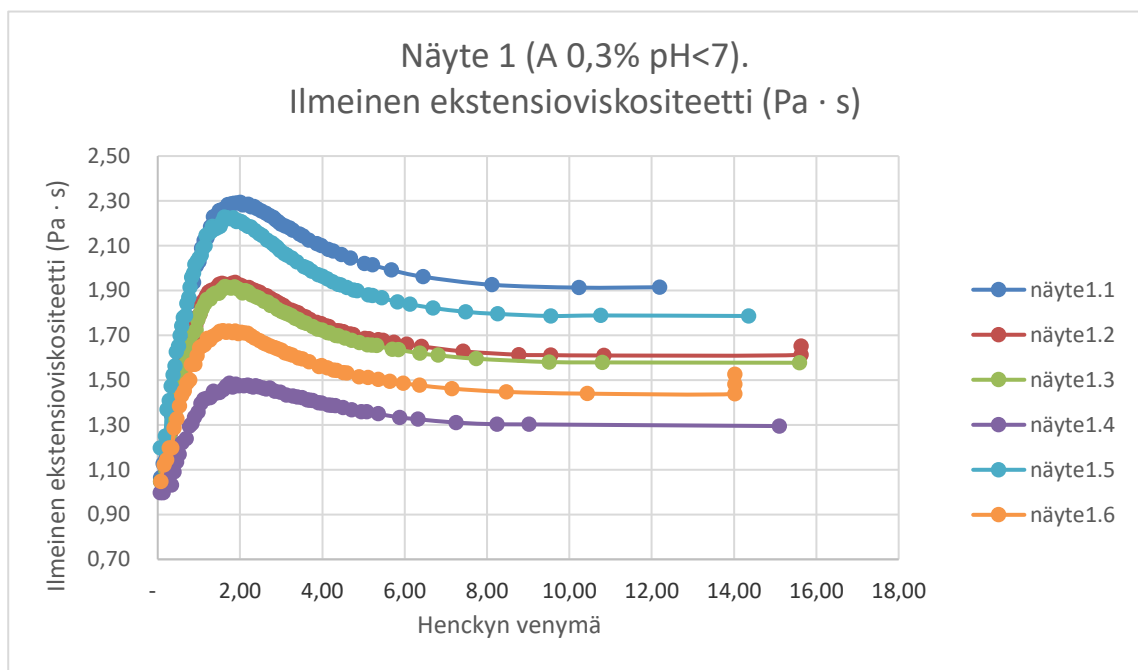
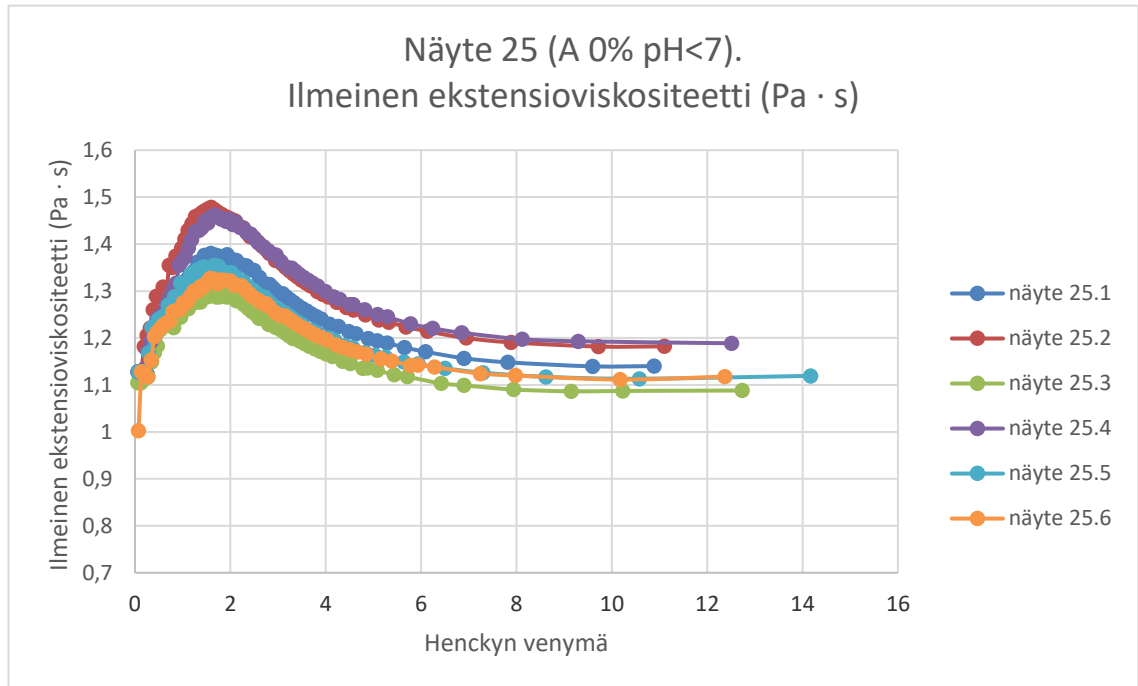
Amplitudiramppi mittaukset.

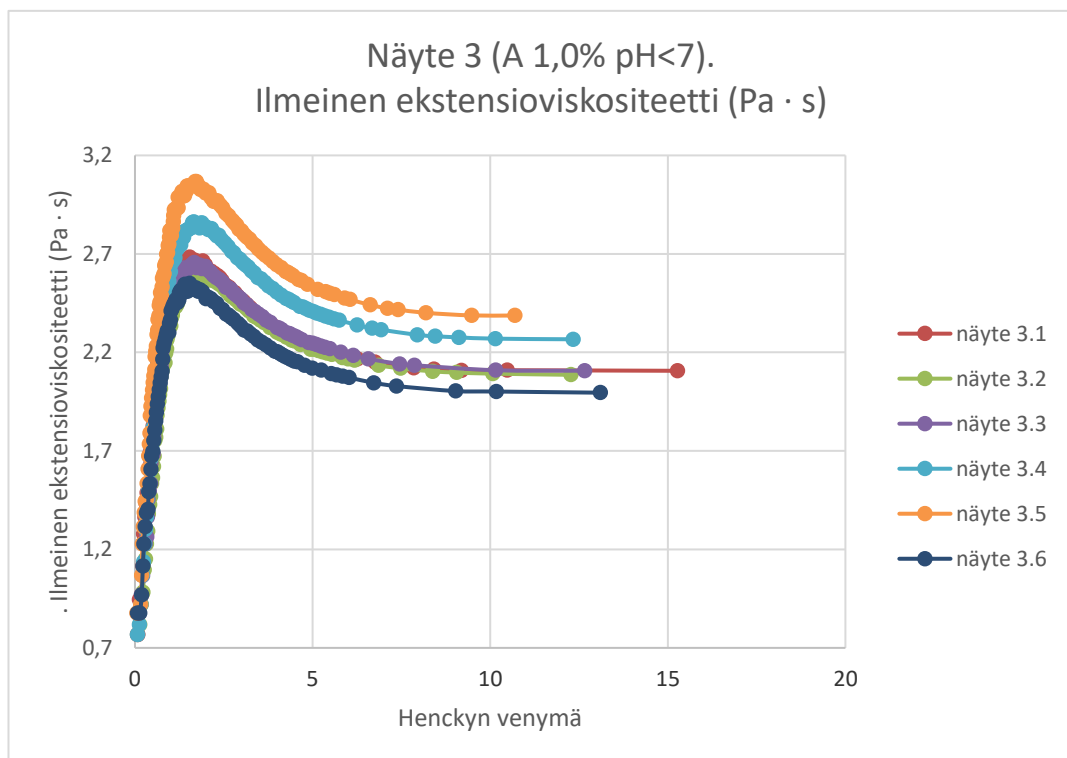
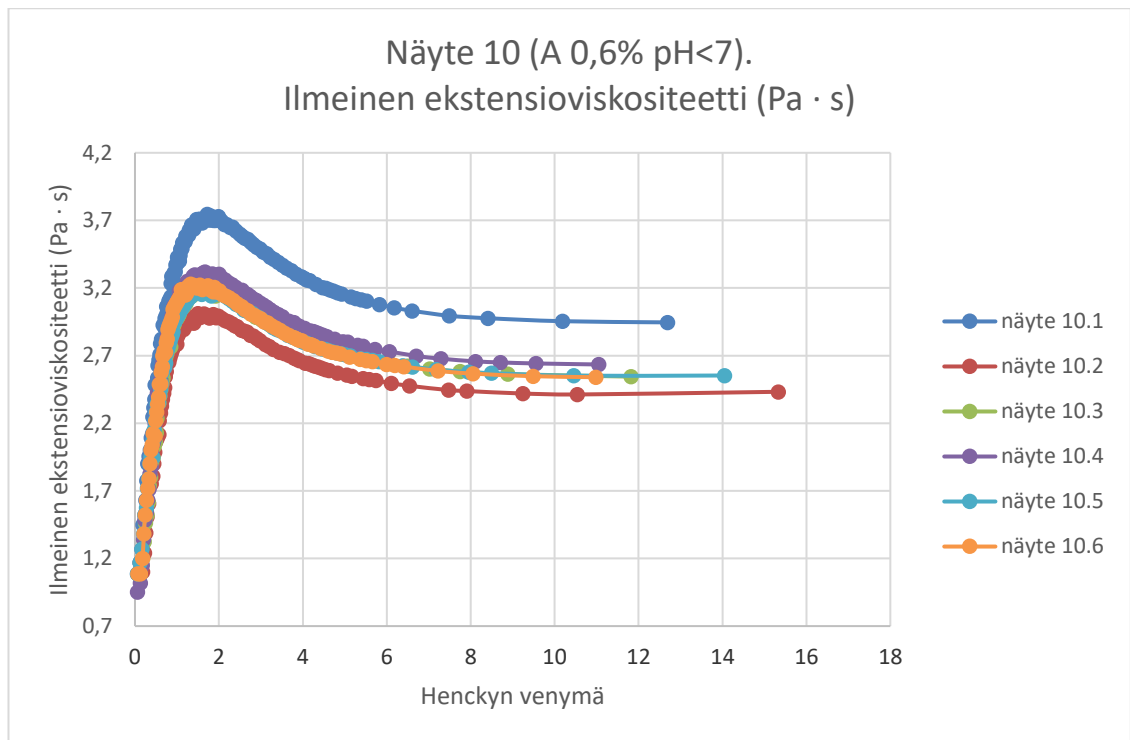


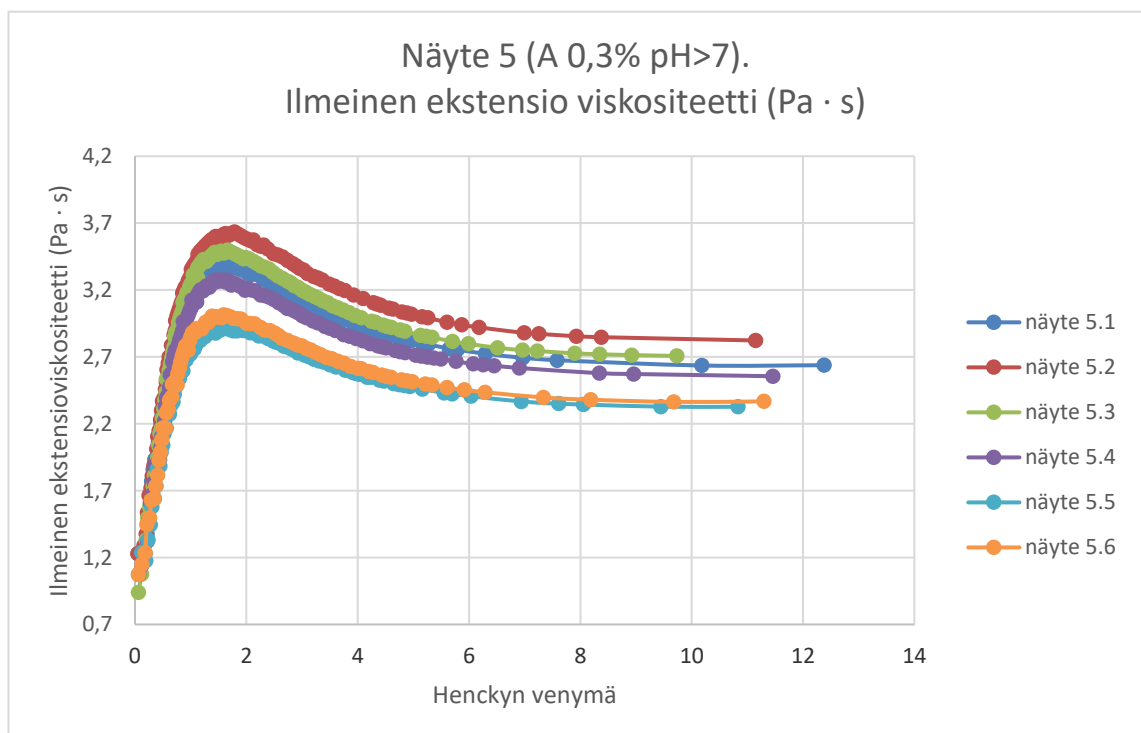
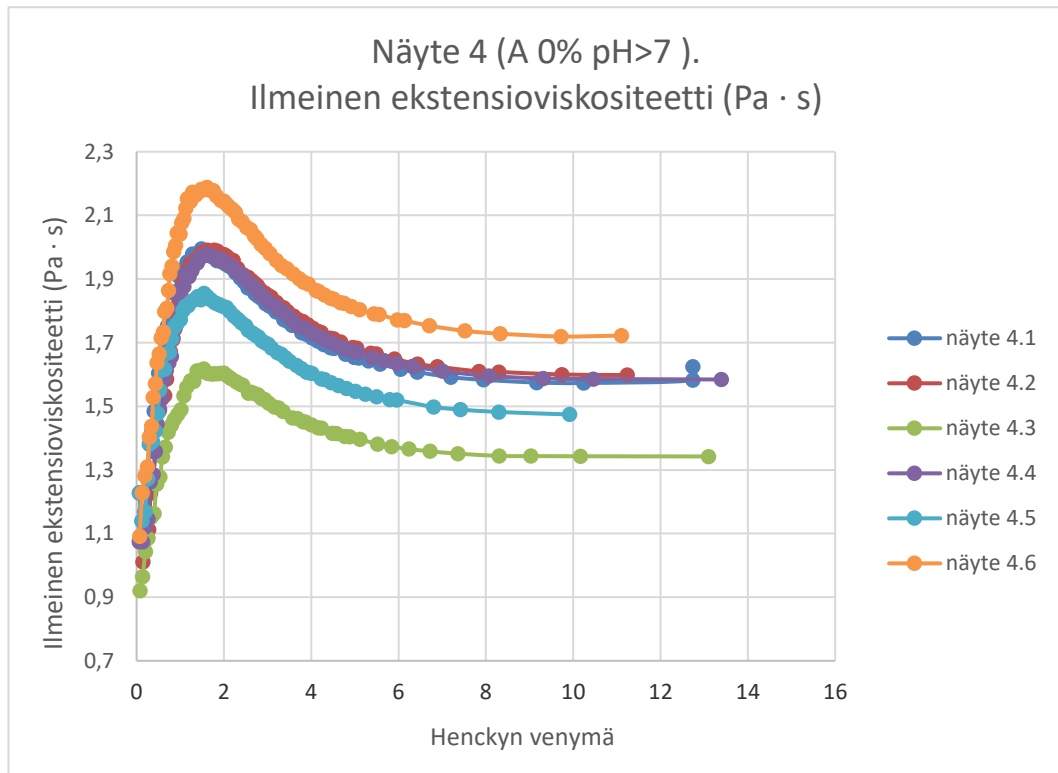


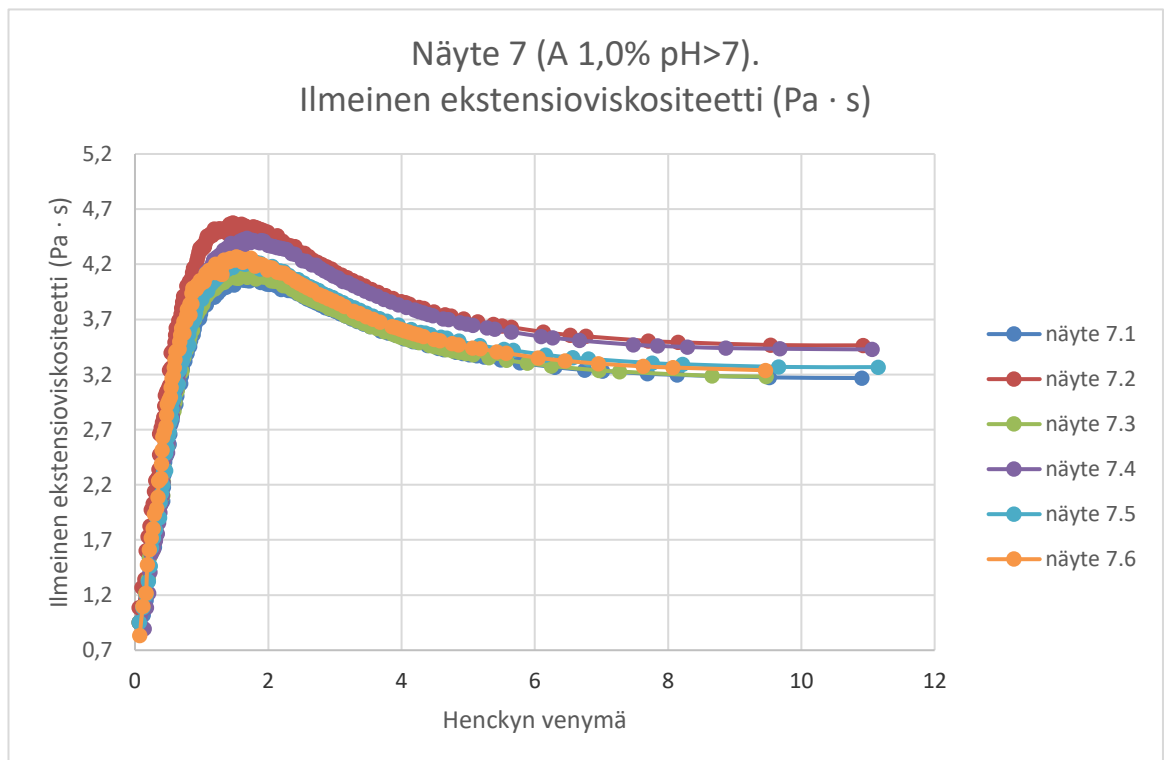
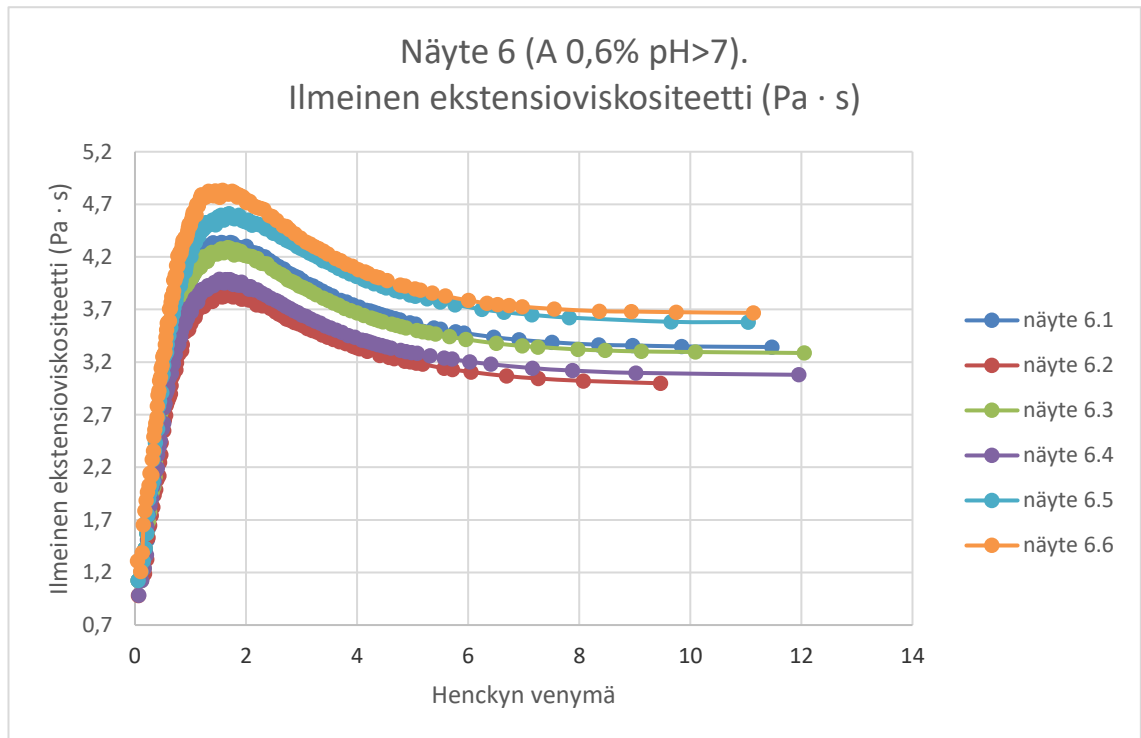


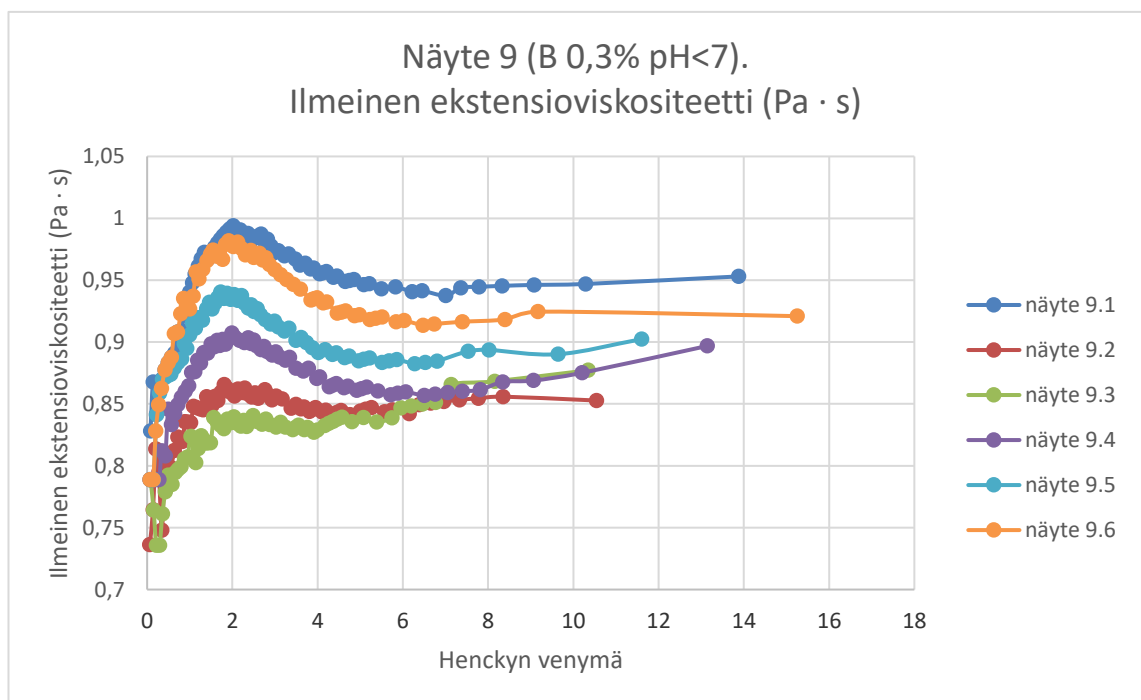
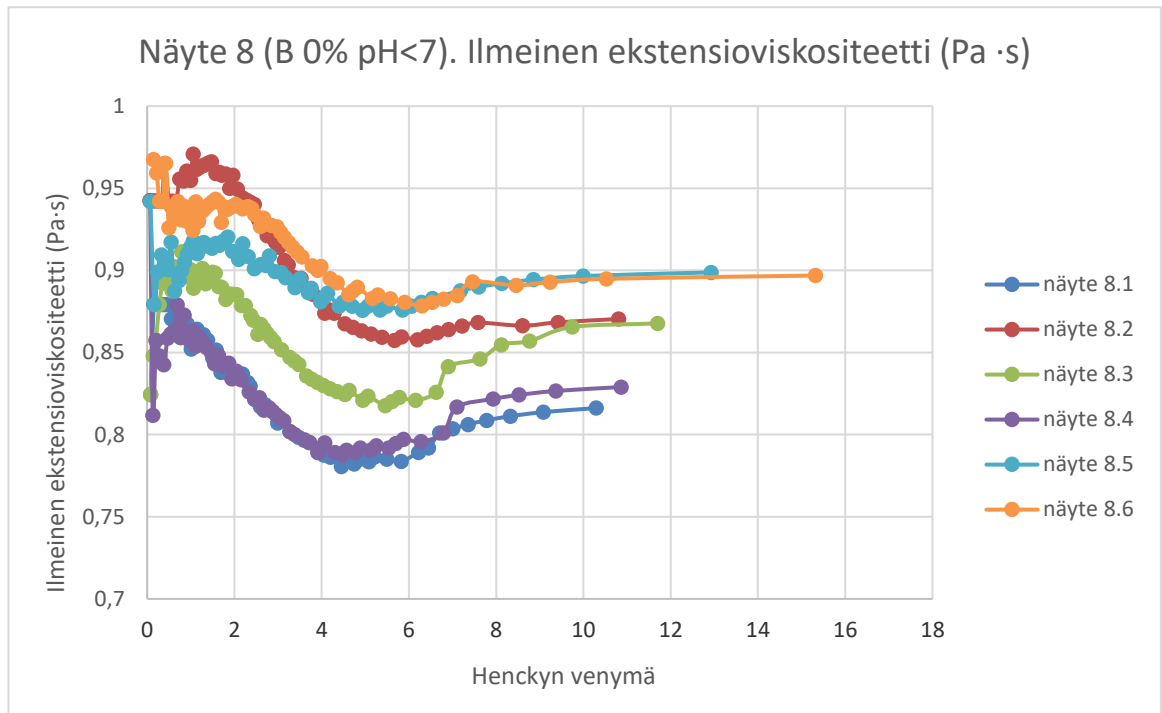
Ekstensioviskositeetti Mittaukset.

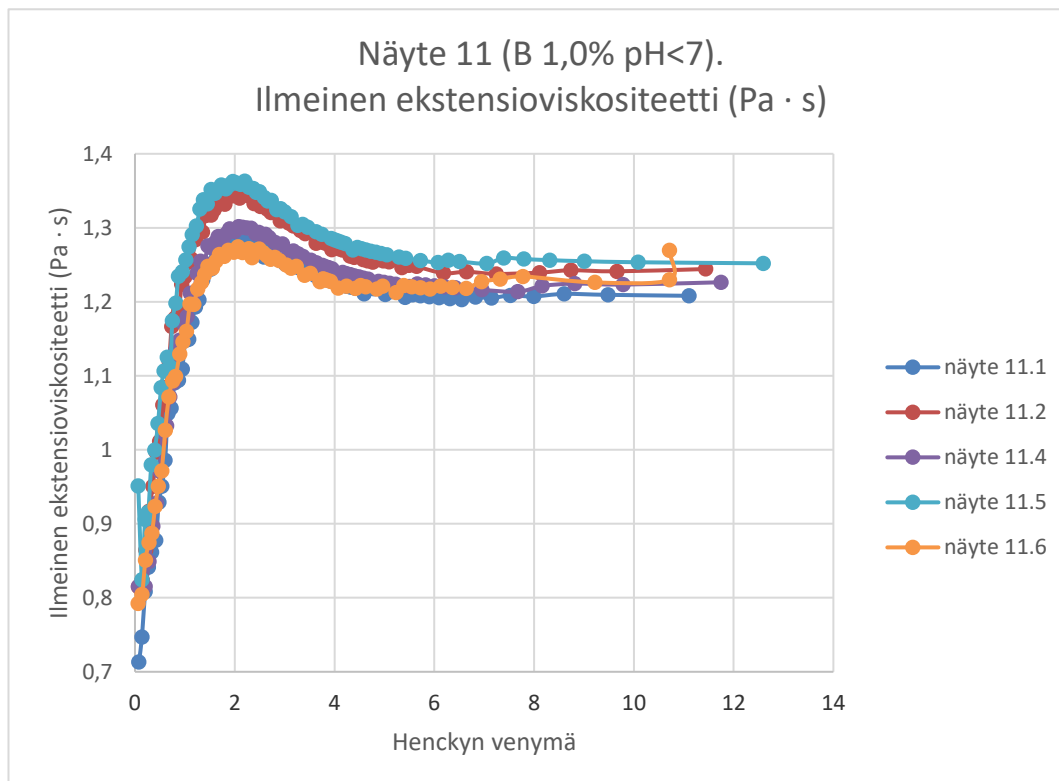
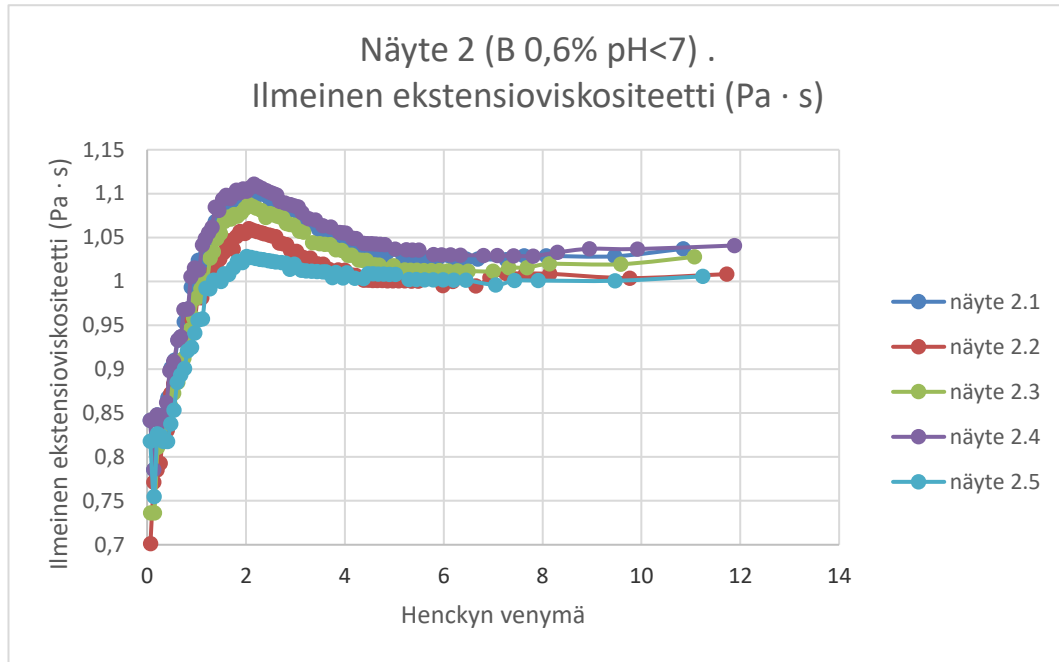


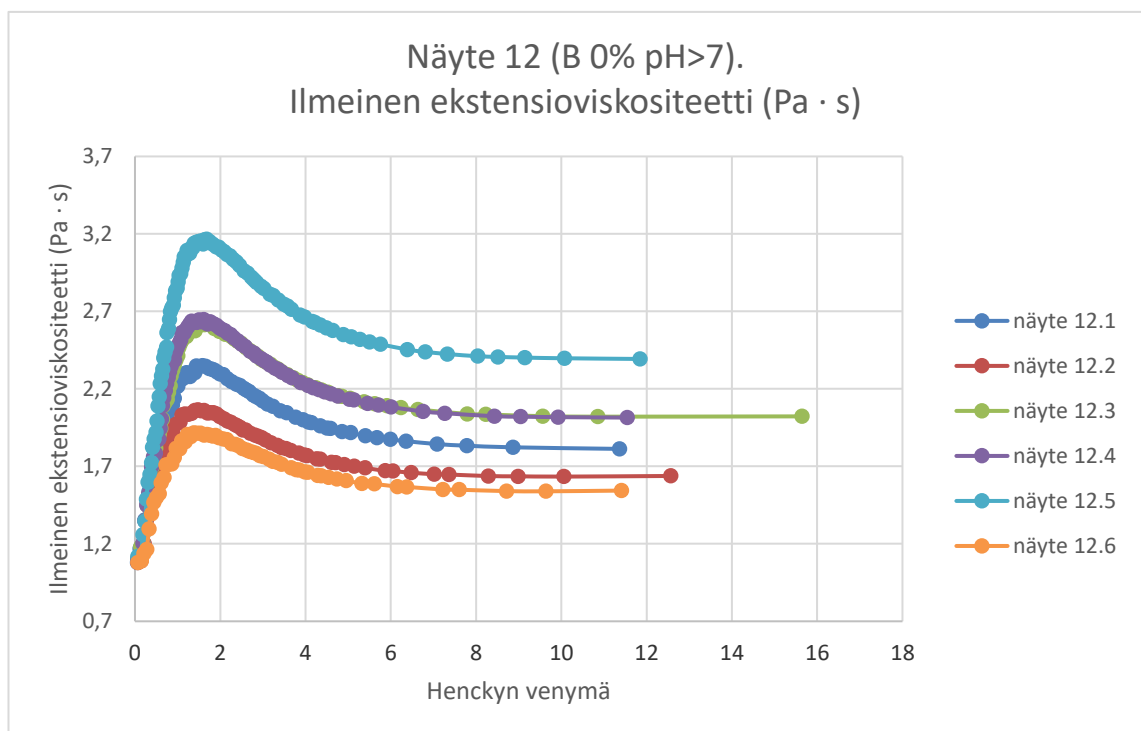
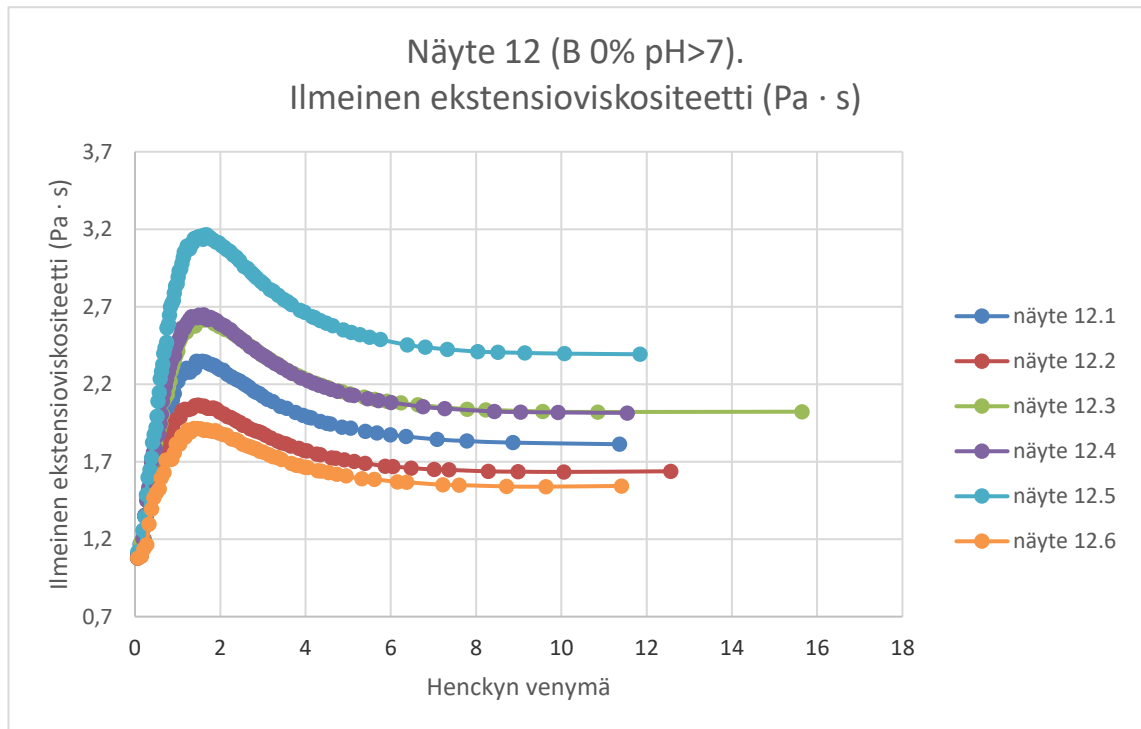


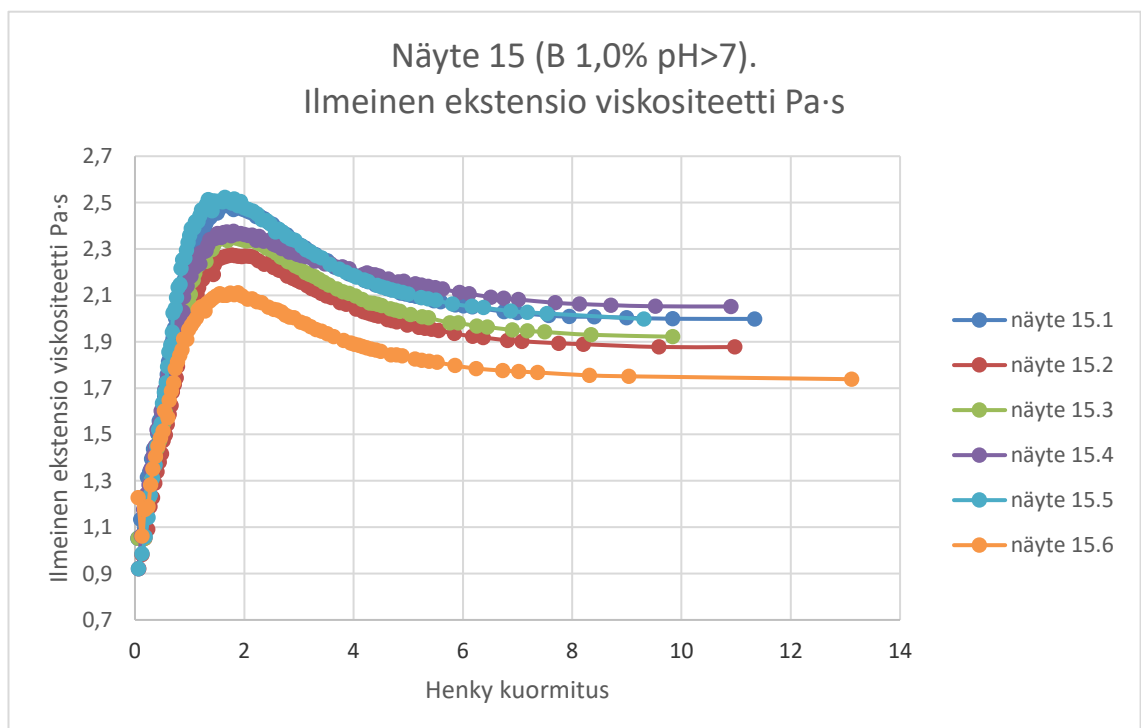
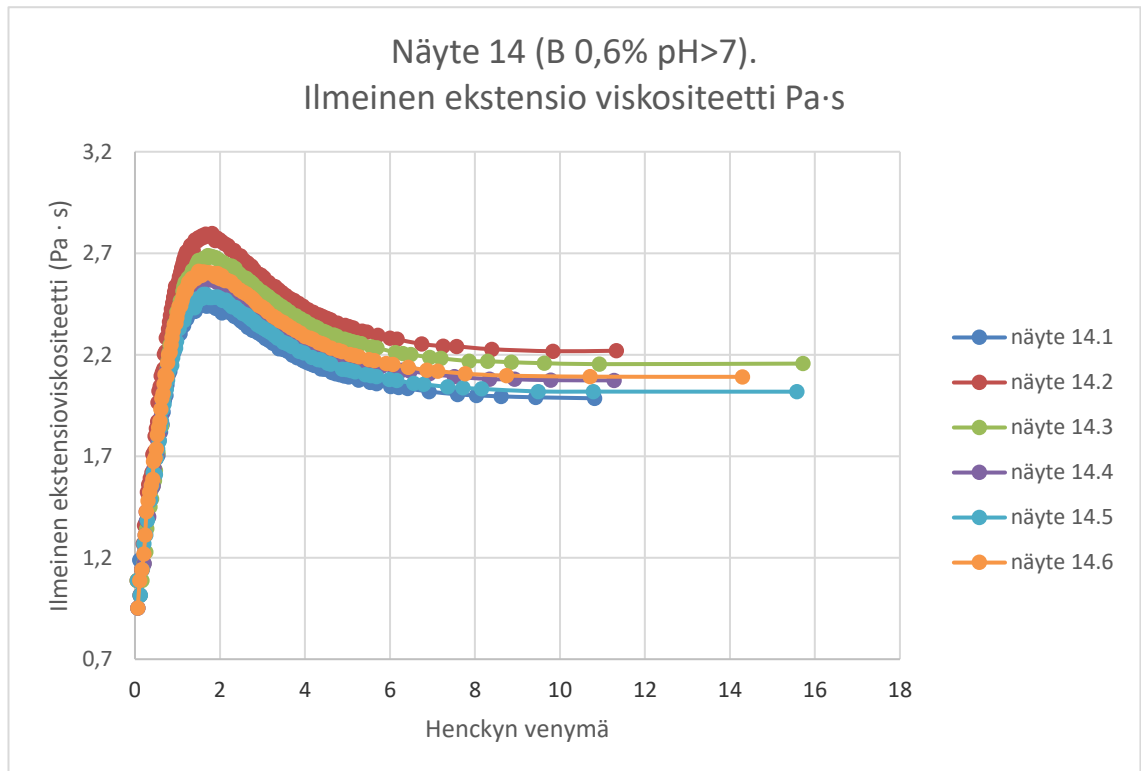


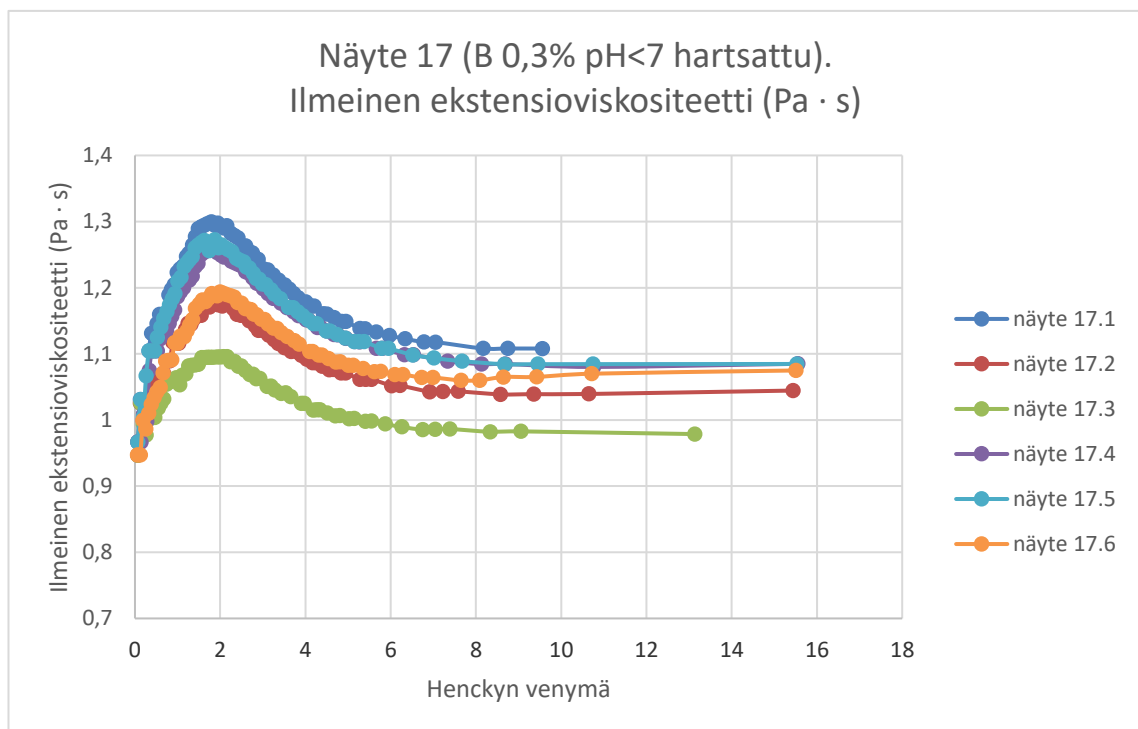
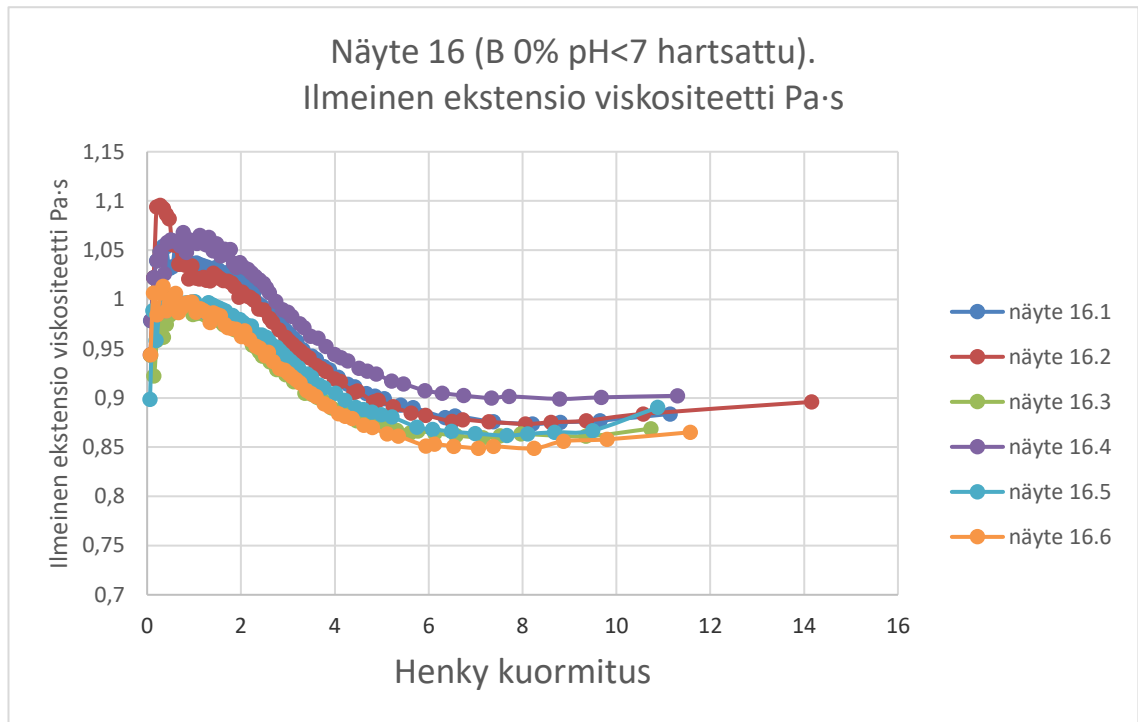


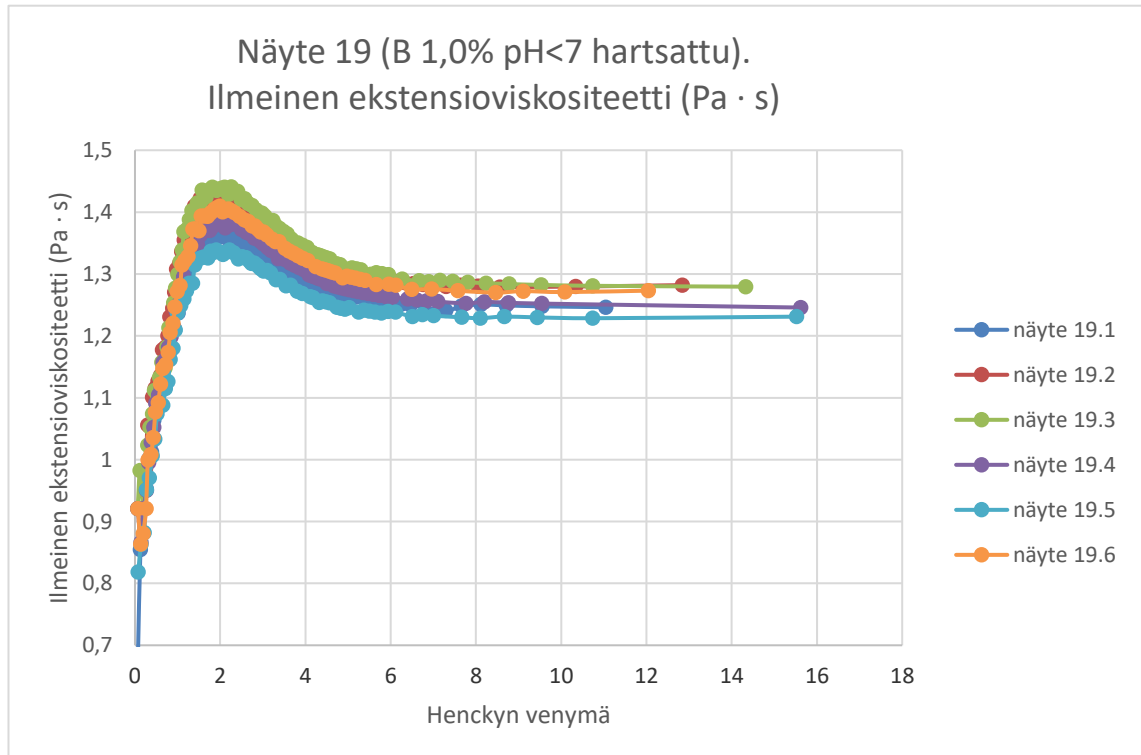
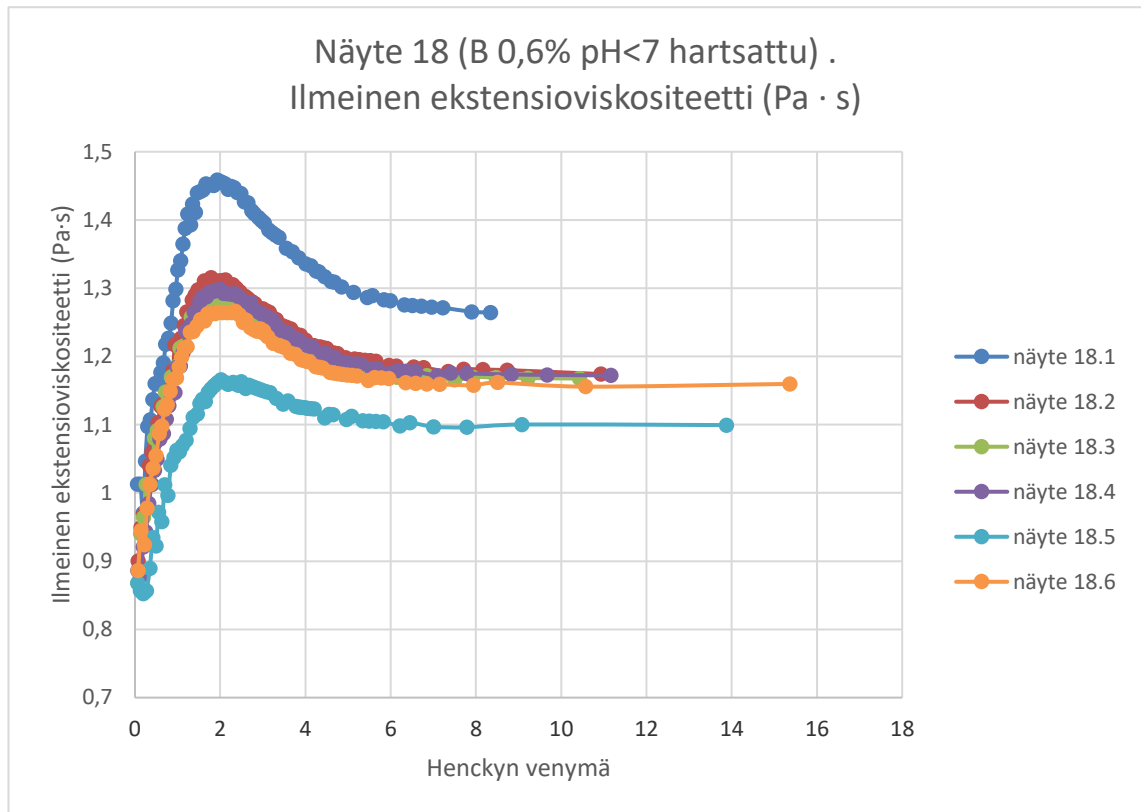


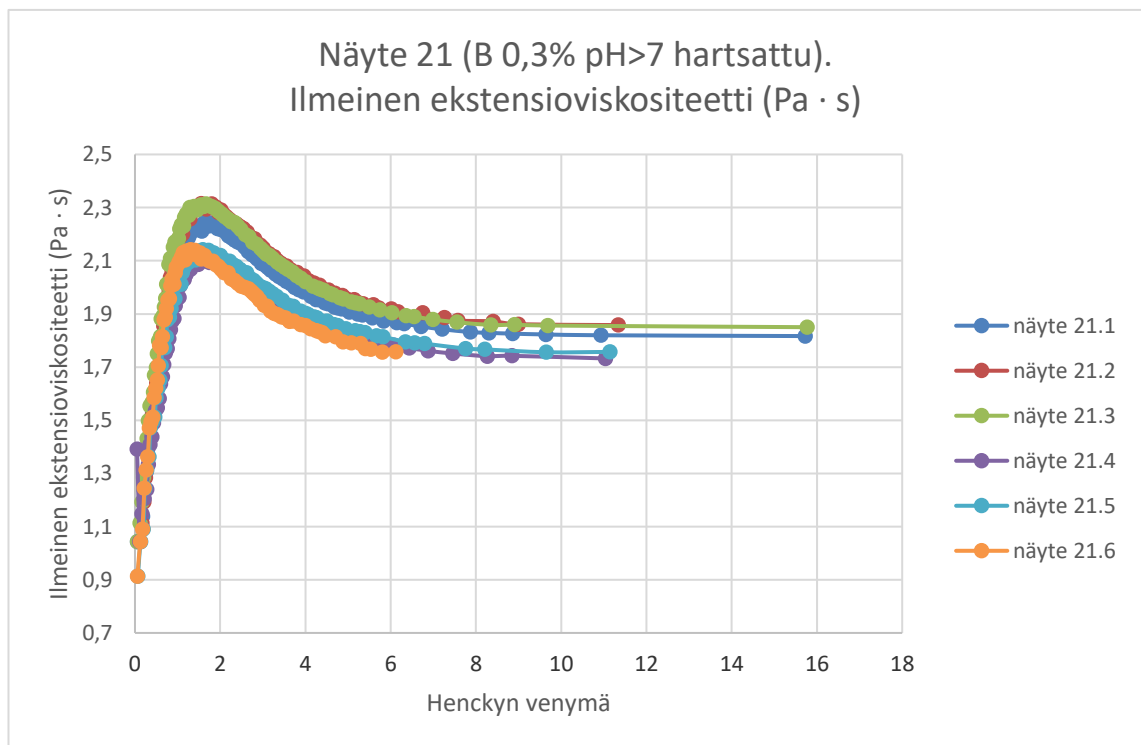
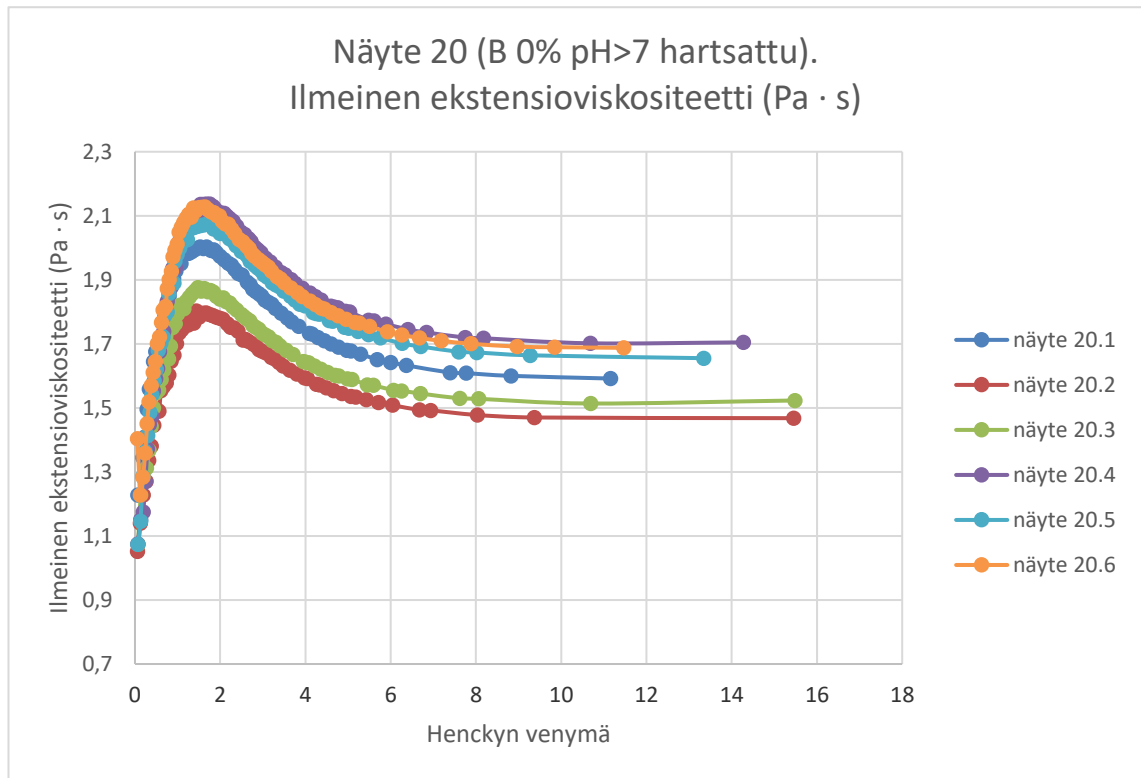


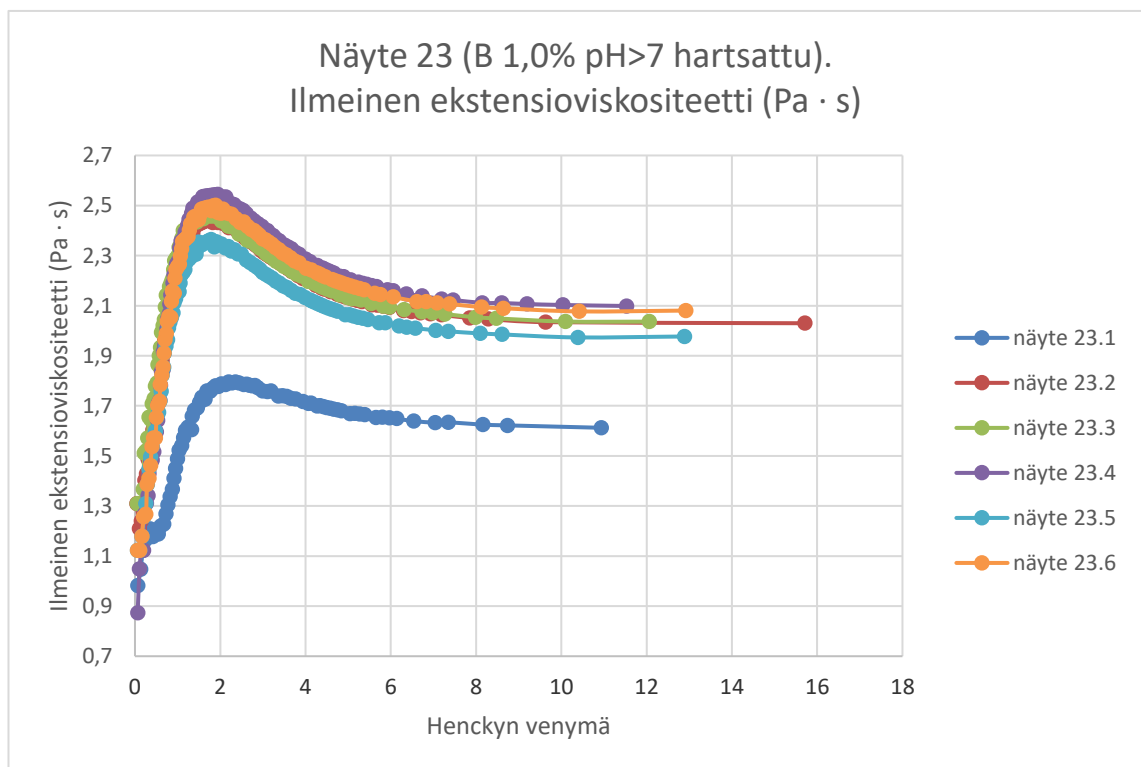
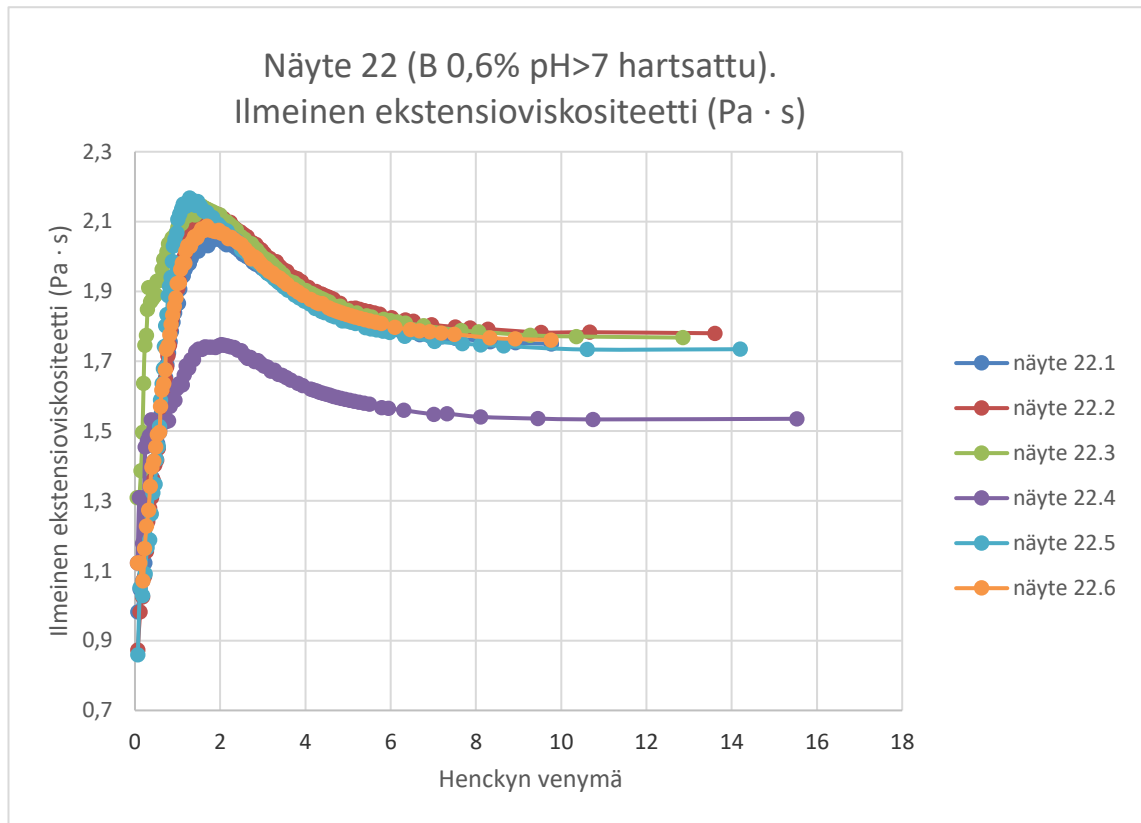


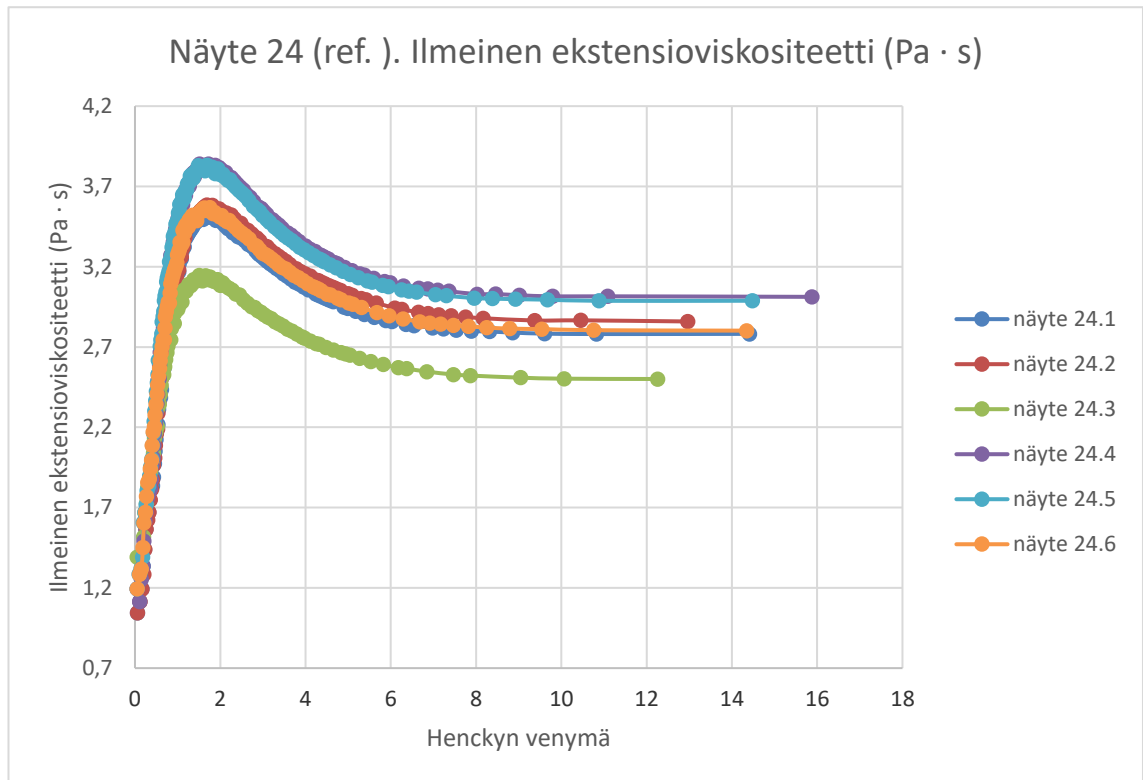




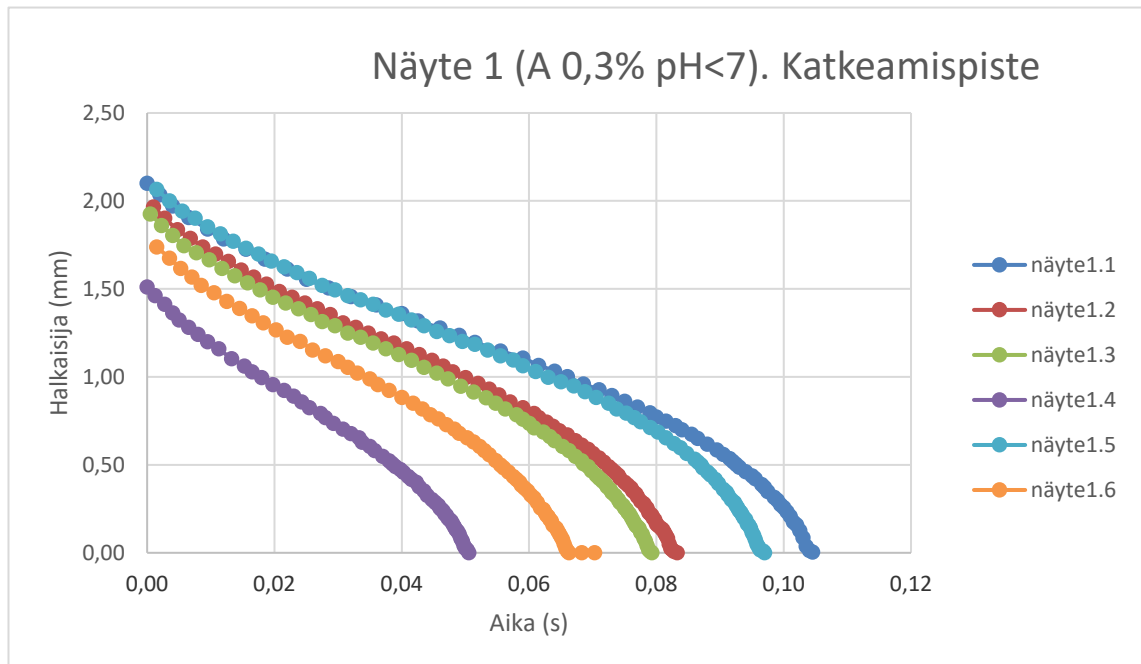
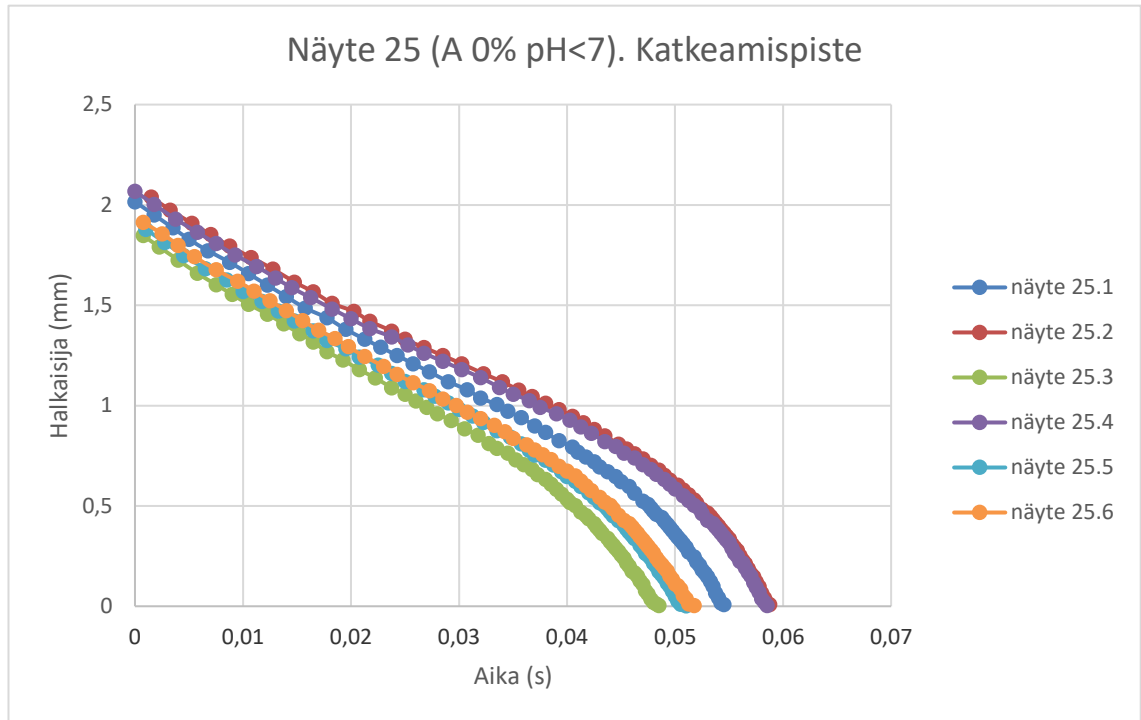


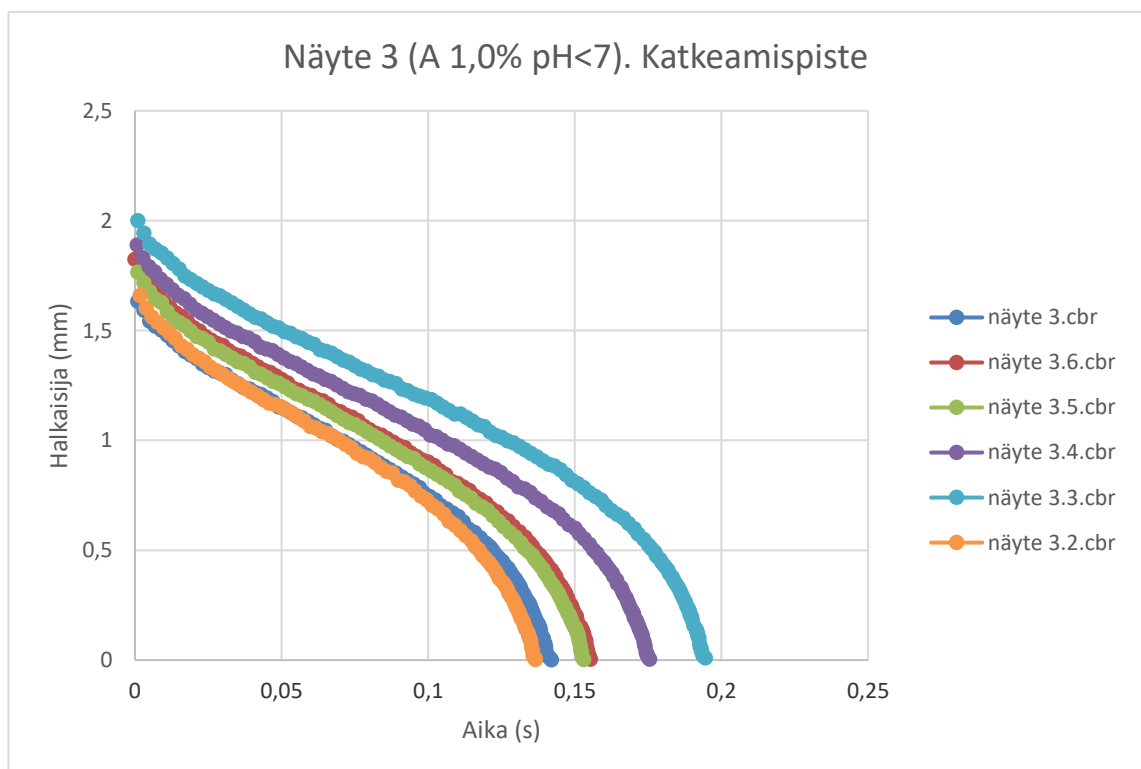
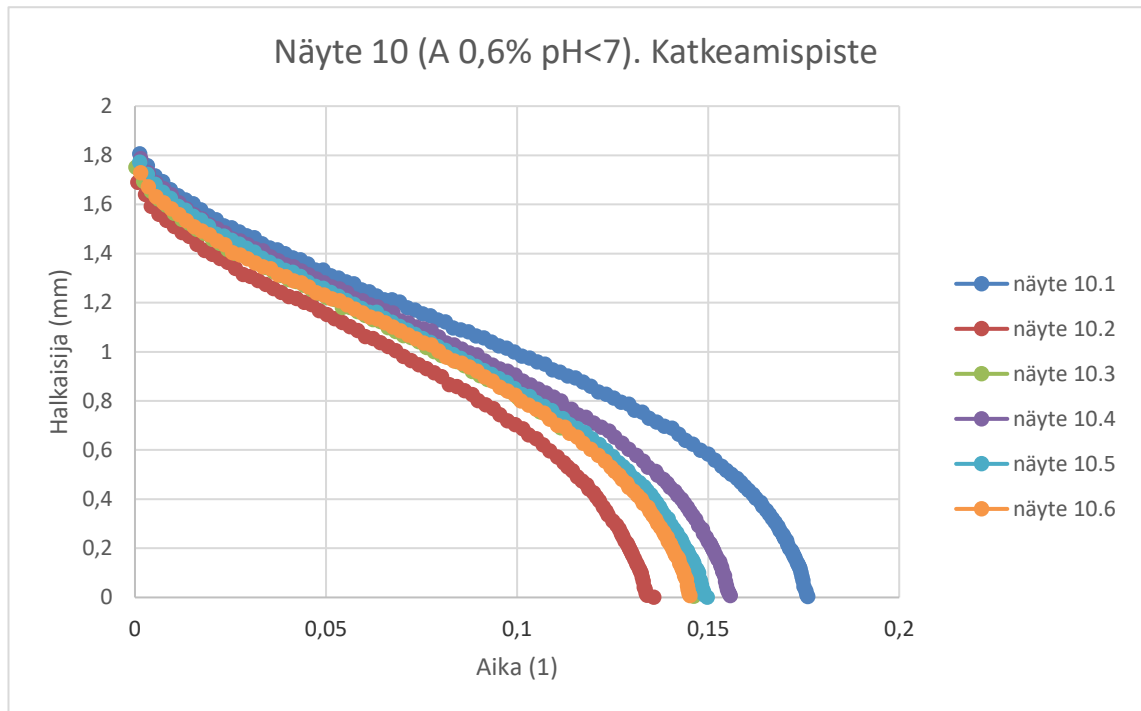


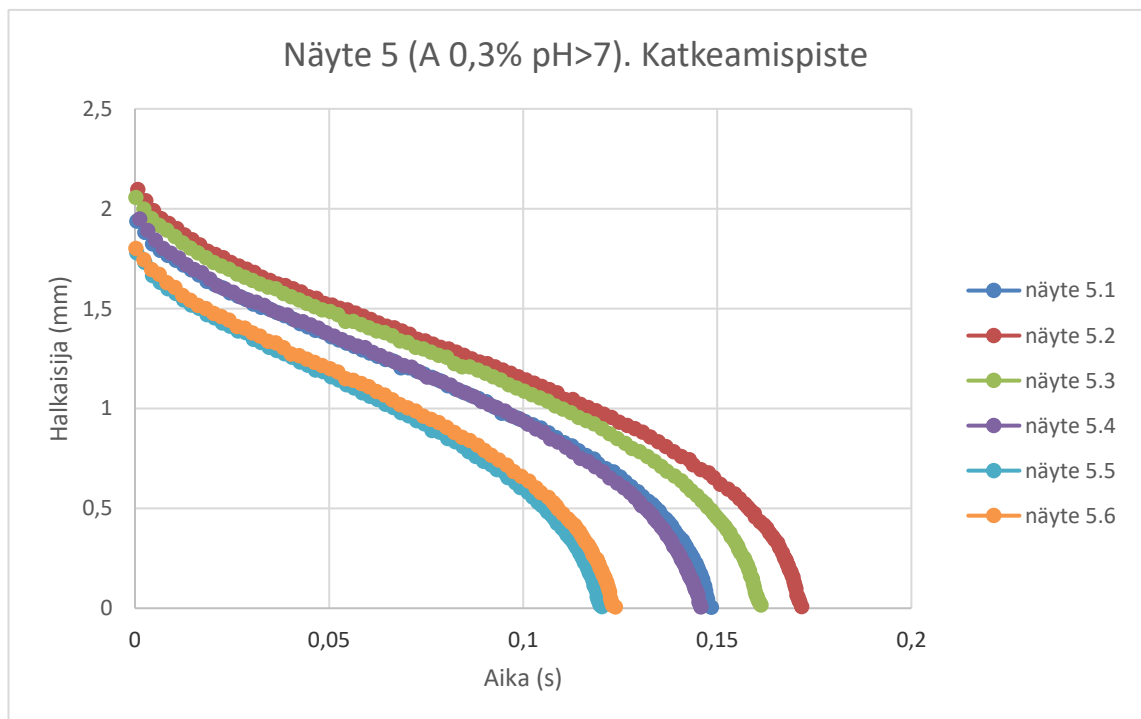
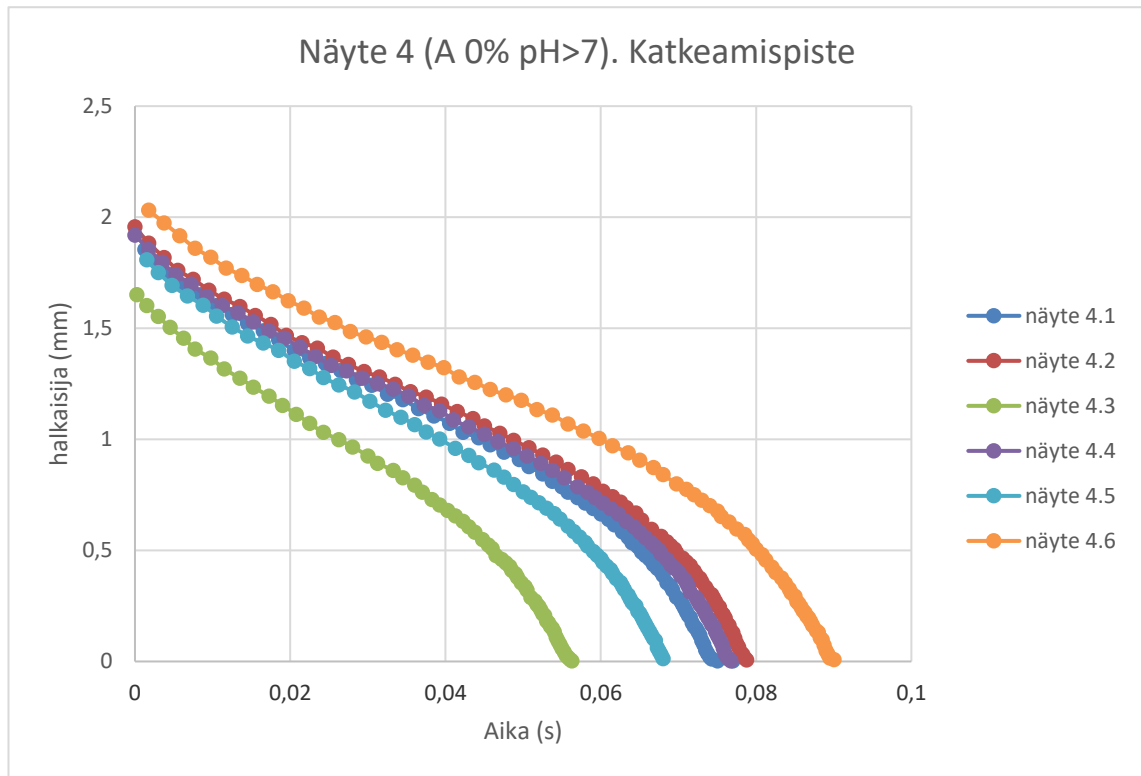


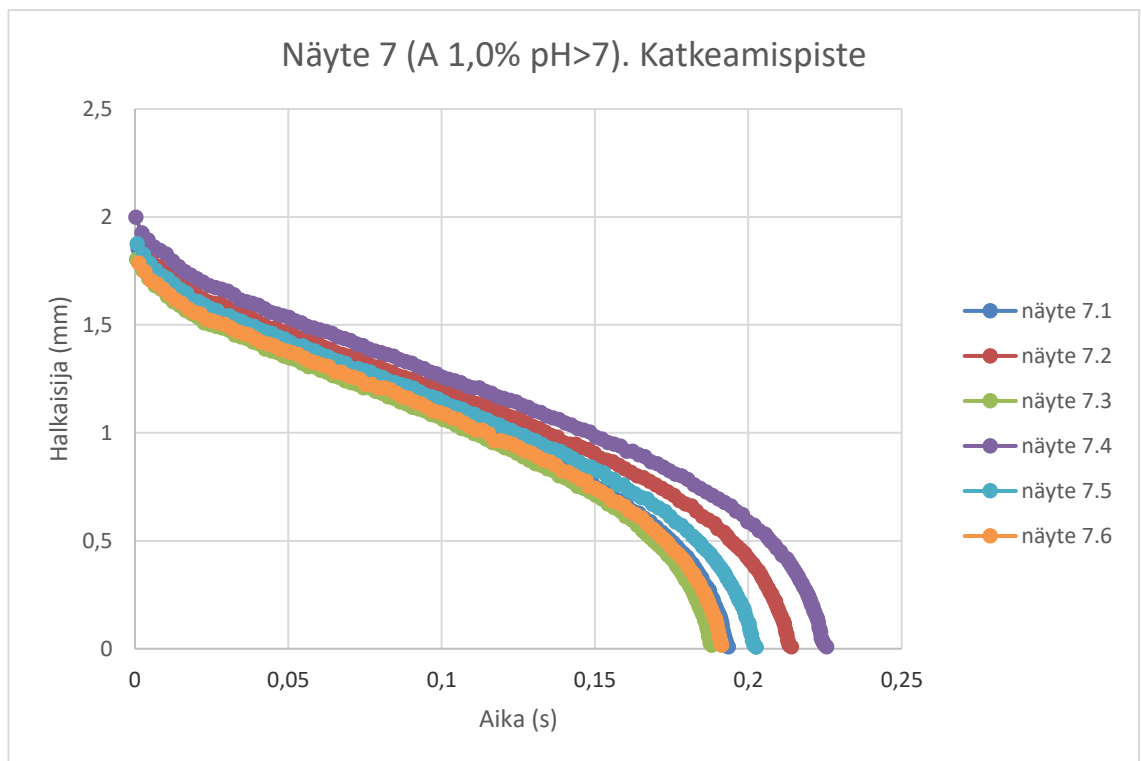
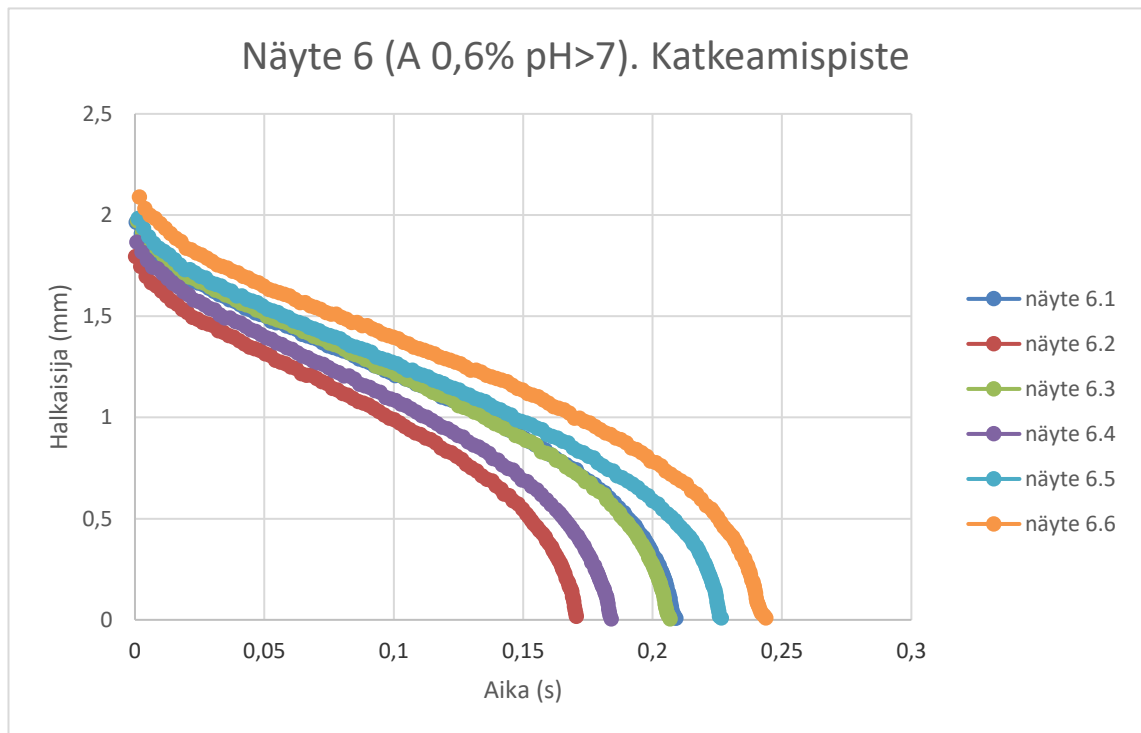


Katkeamispiste.

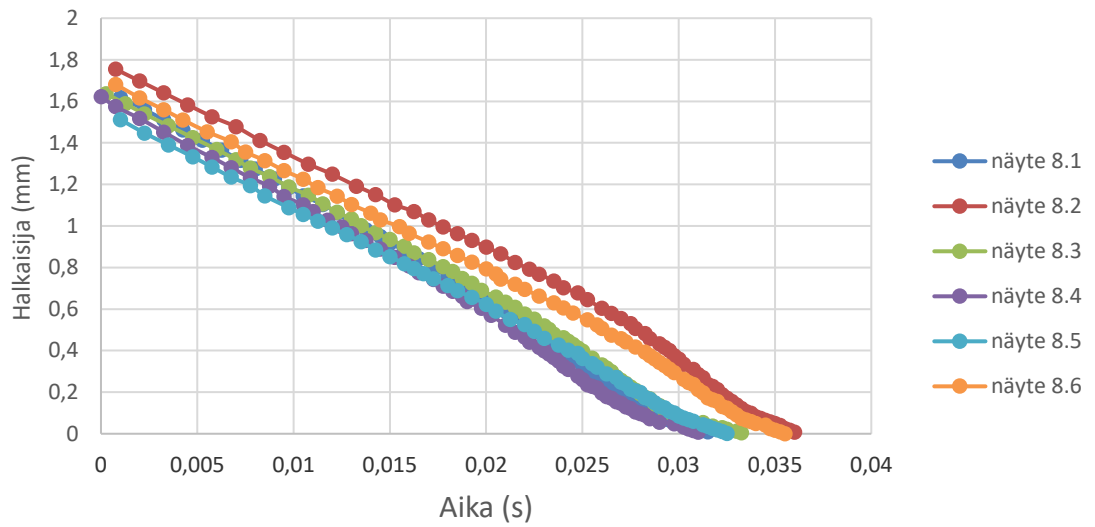




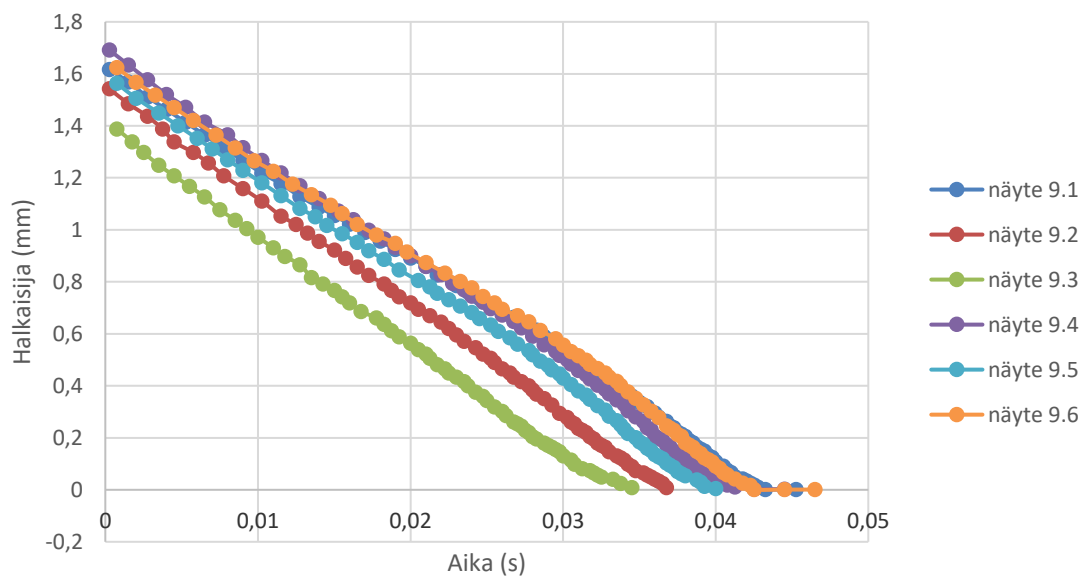


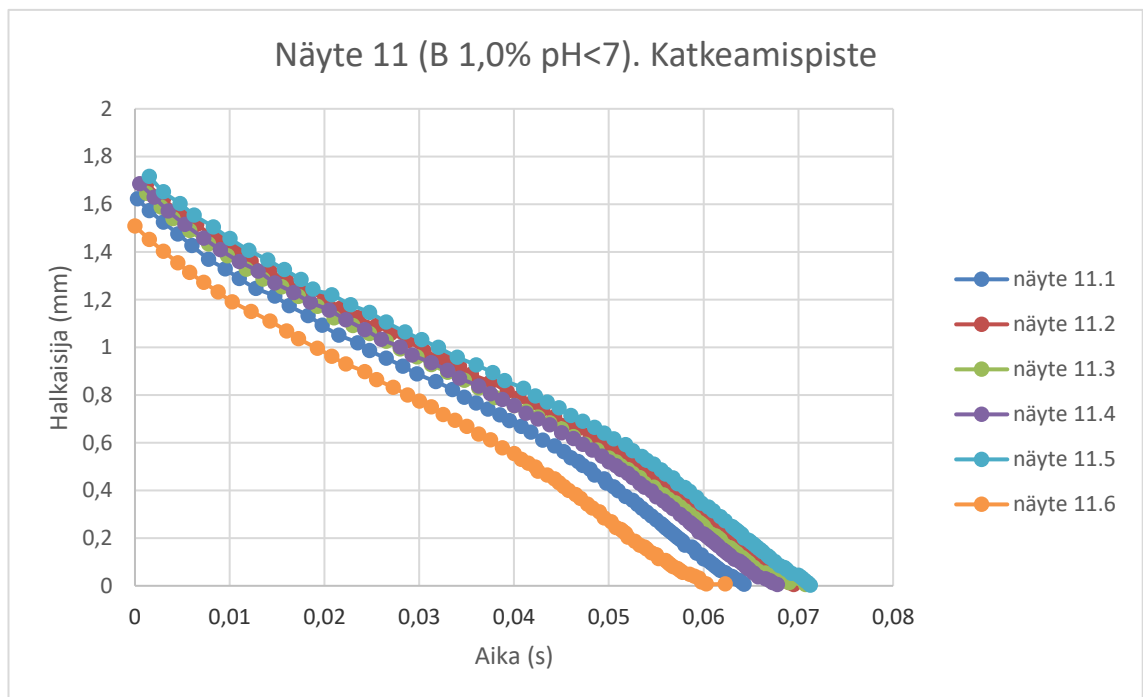
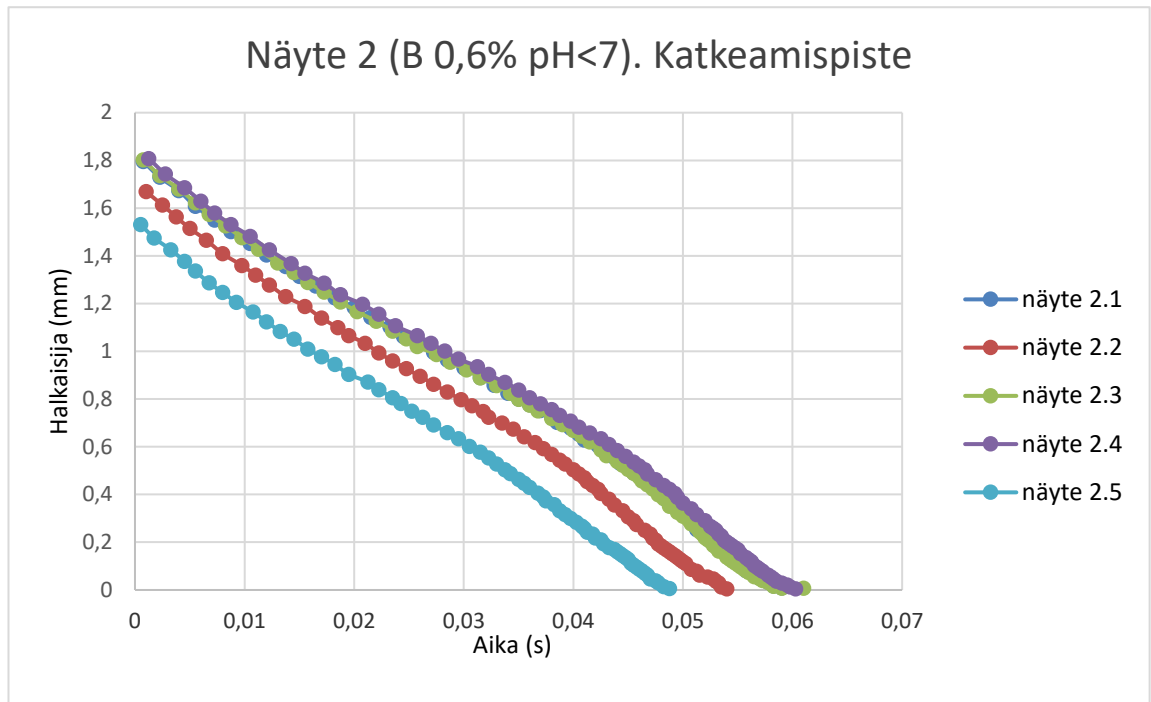


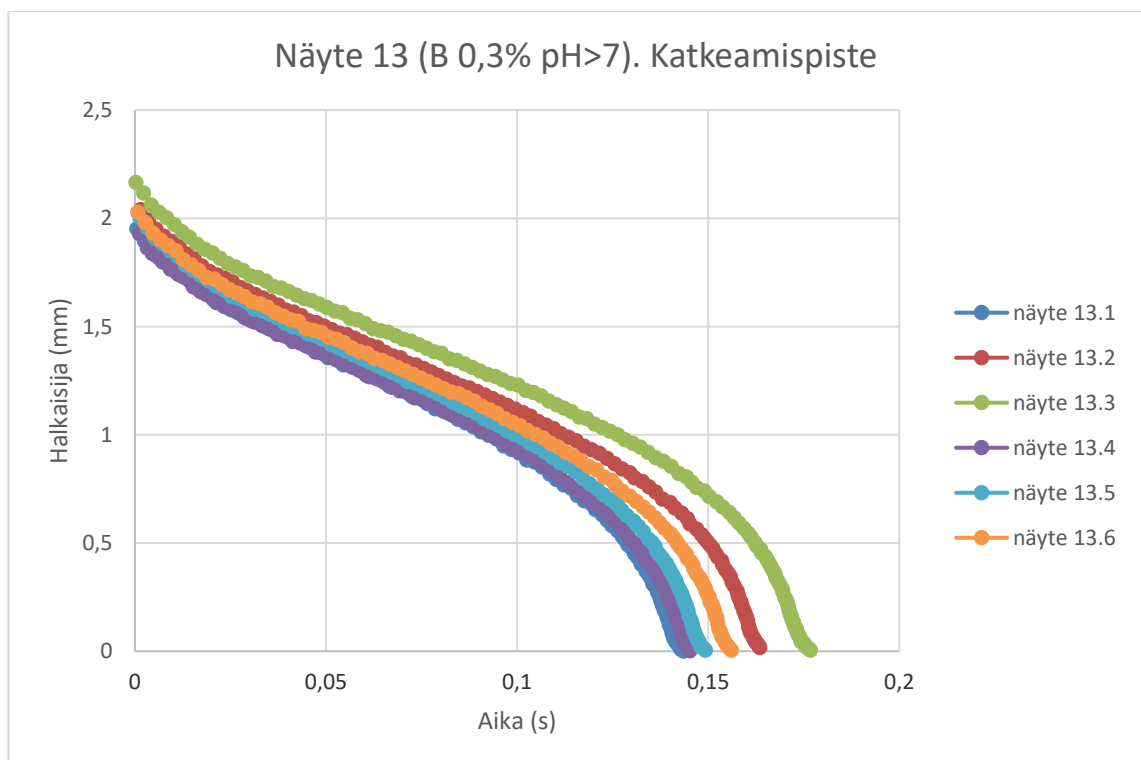
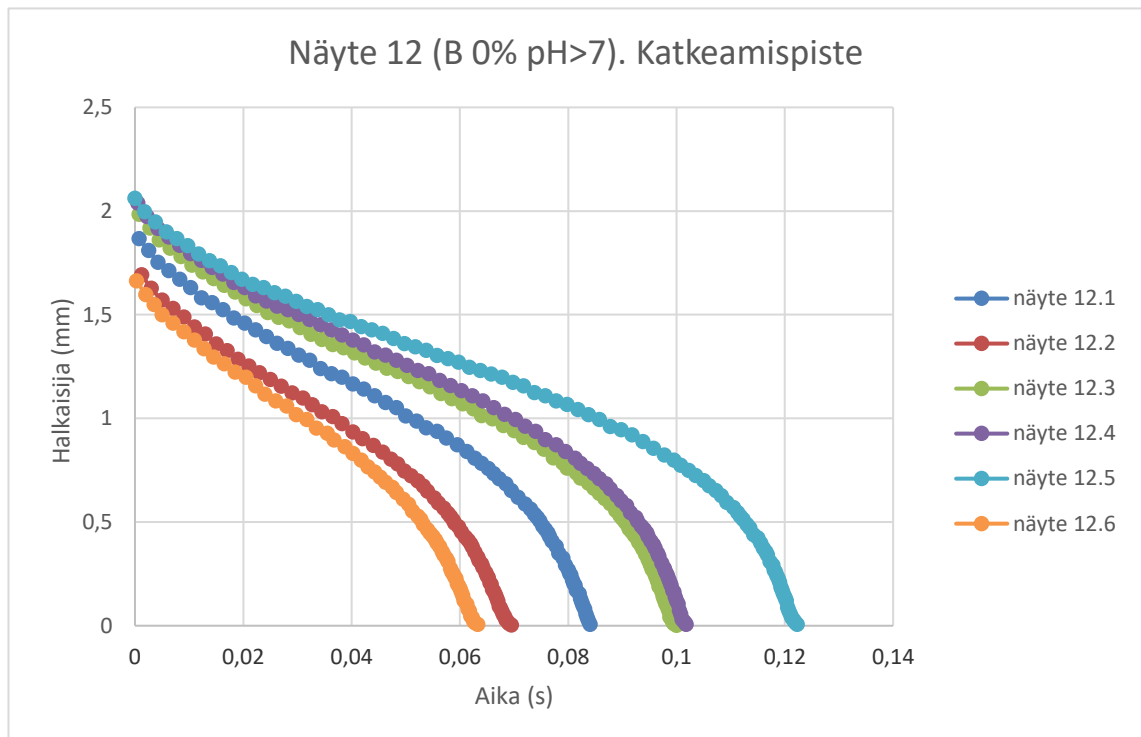
Näyte 8 (B 0% pH<7). Katkeamispiste

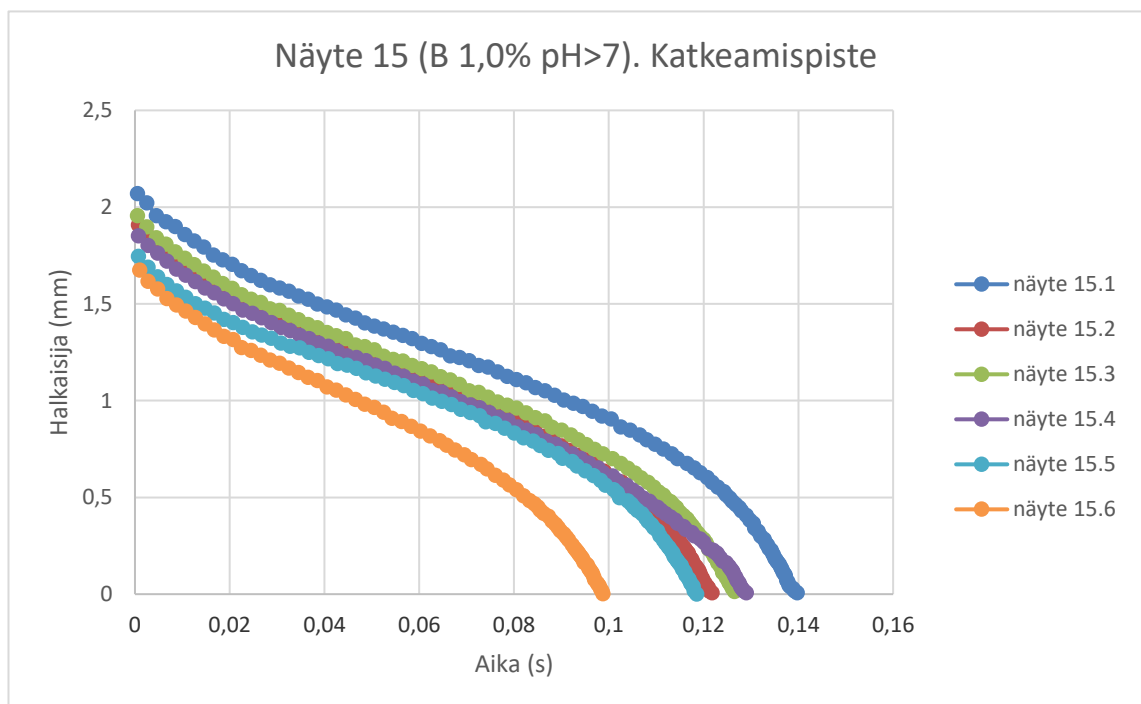
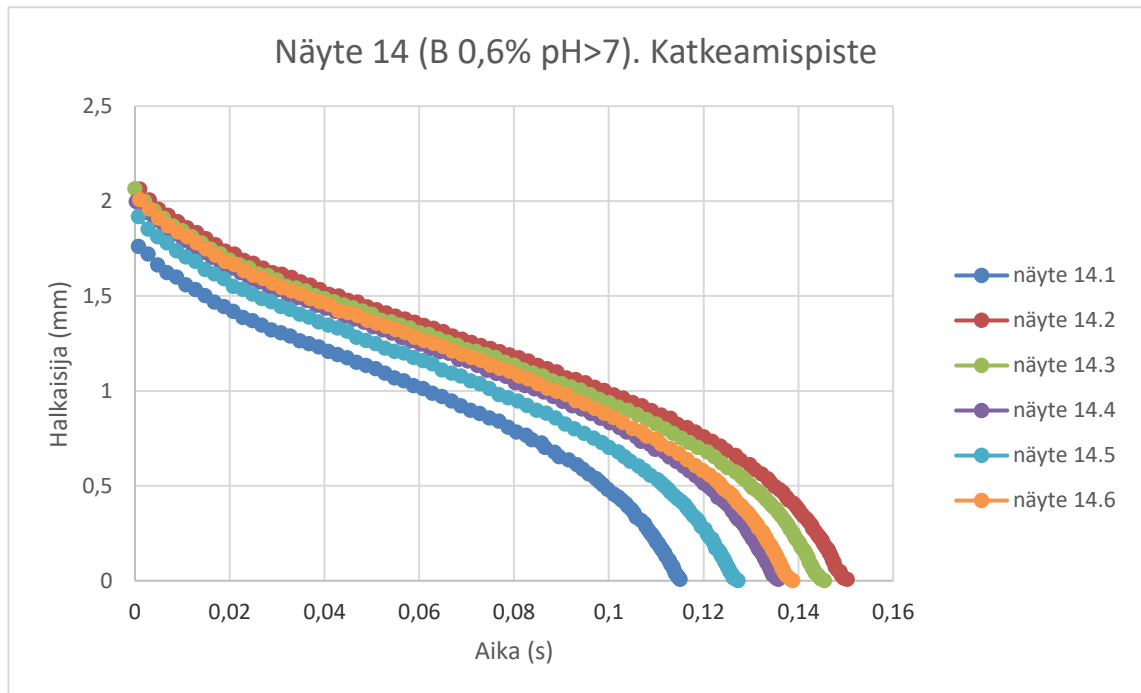


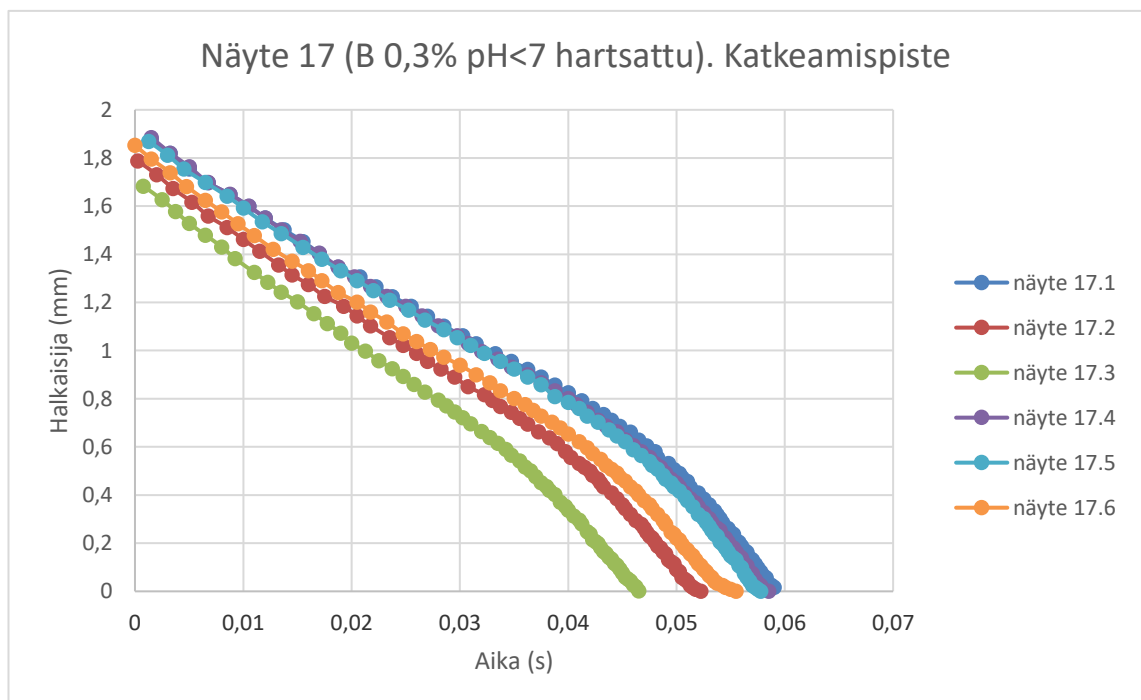
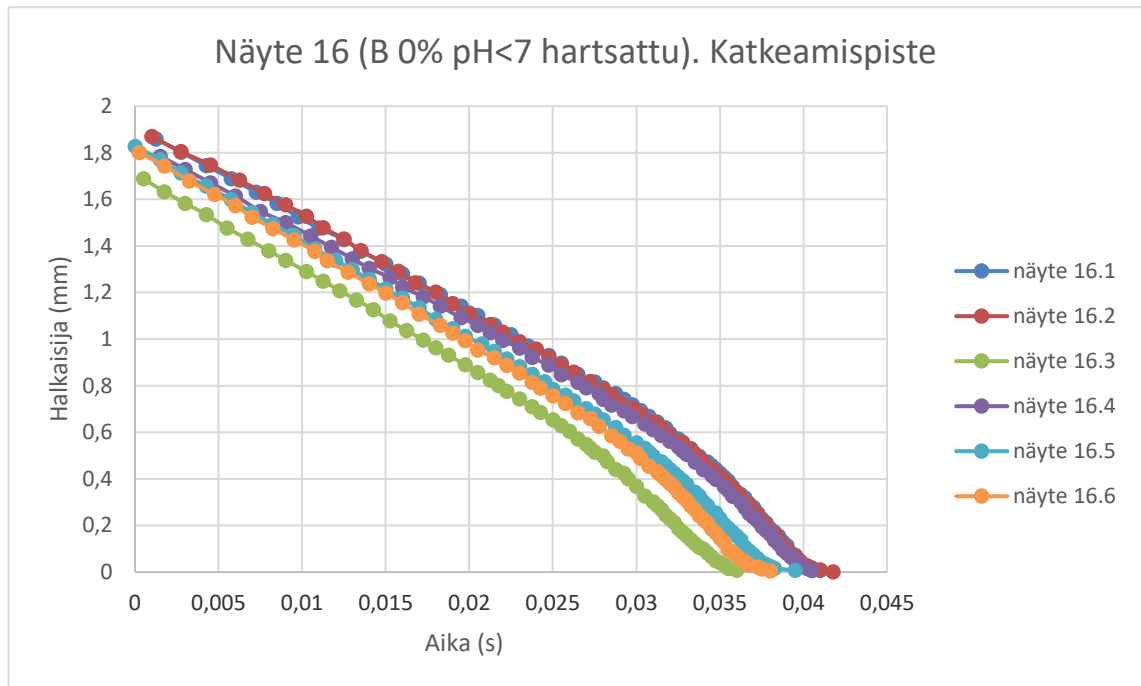
Näyte 9 (B 0,3% pH<7). Katkeamispiste

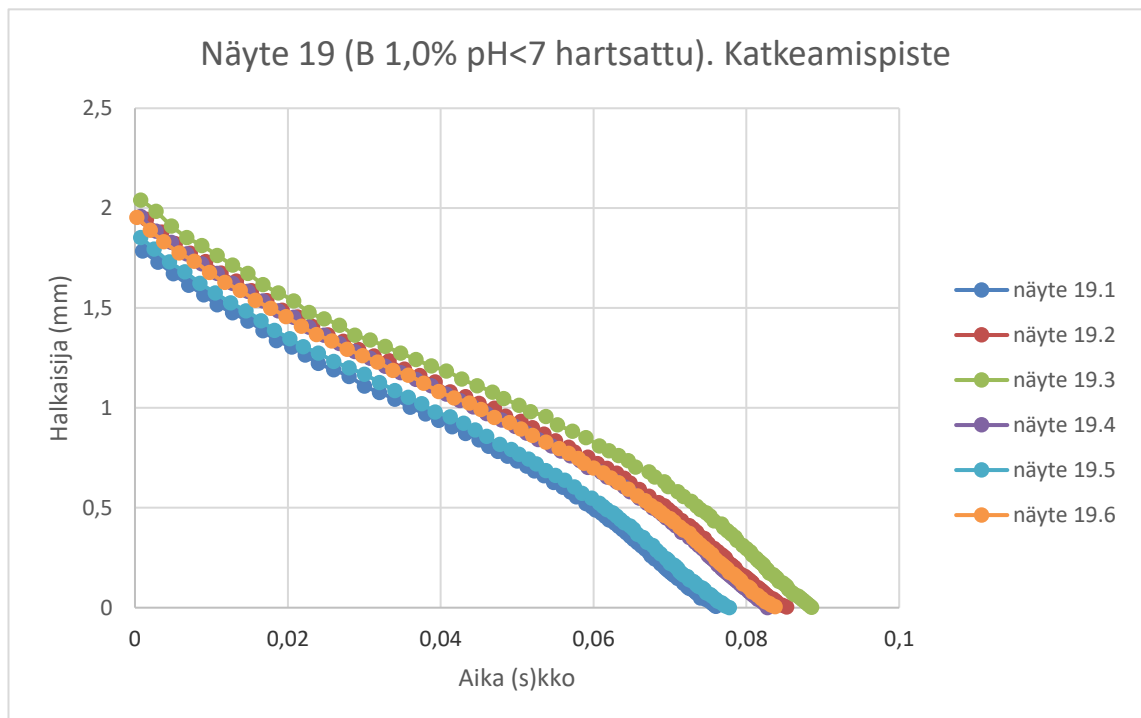
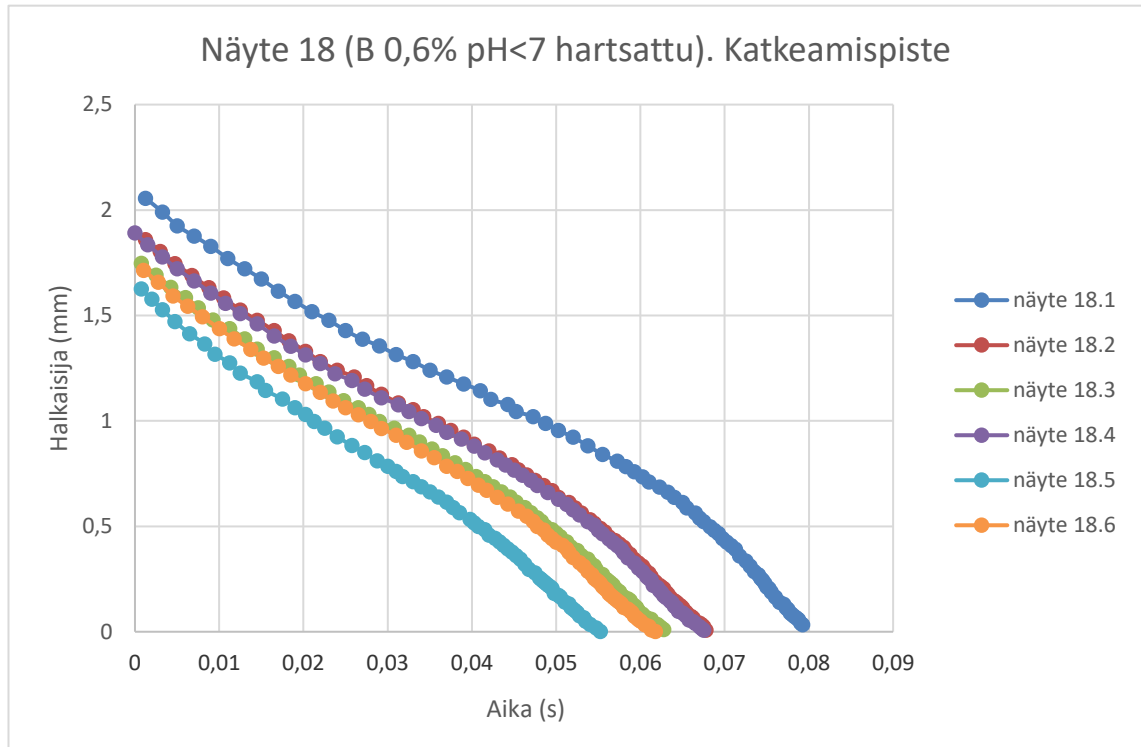


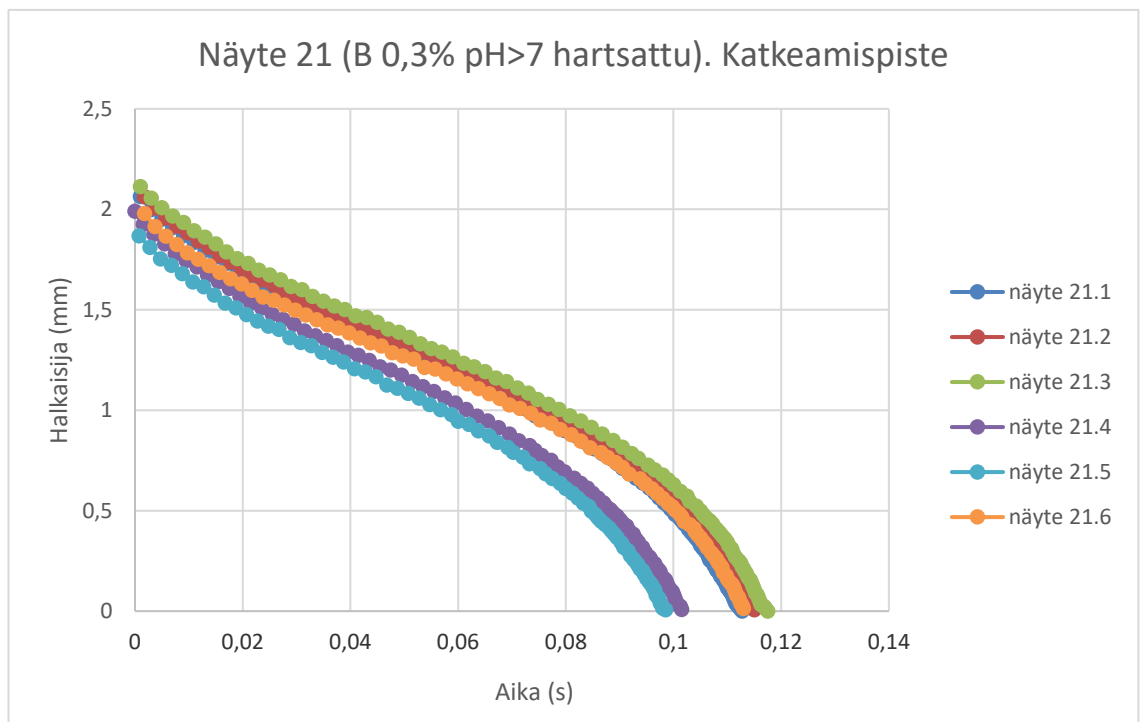
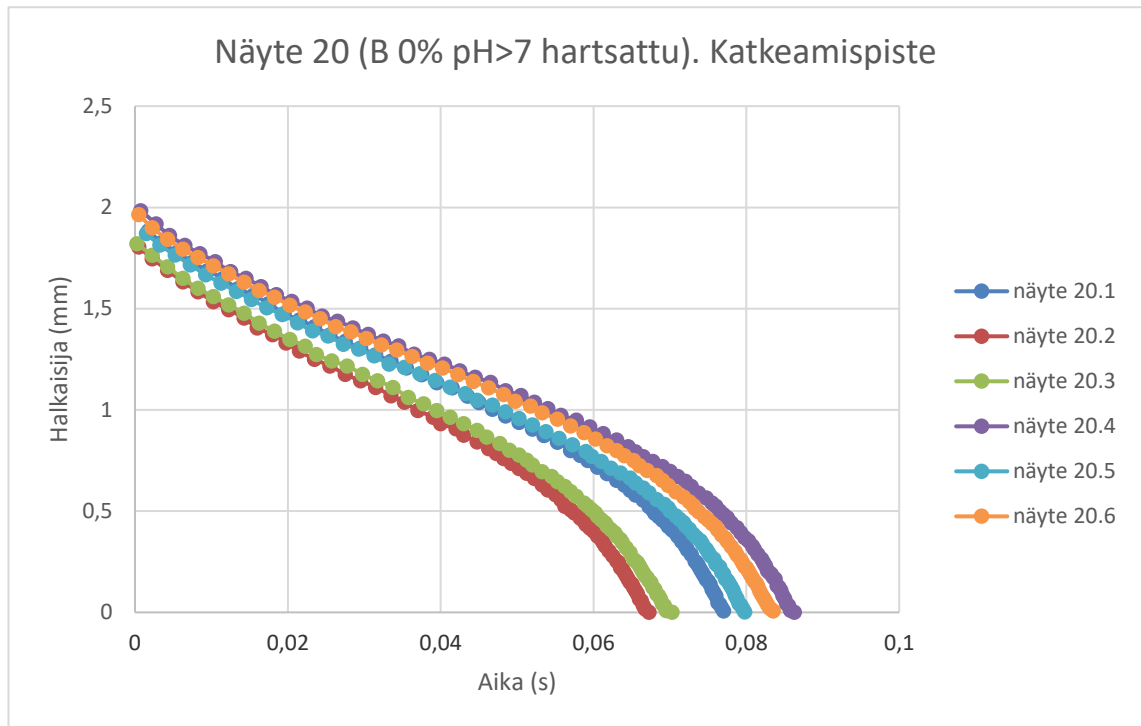


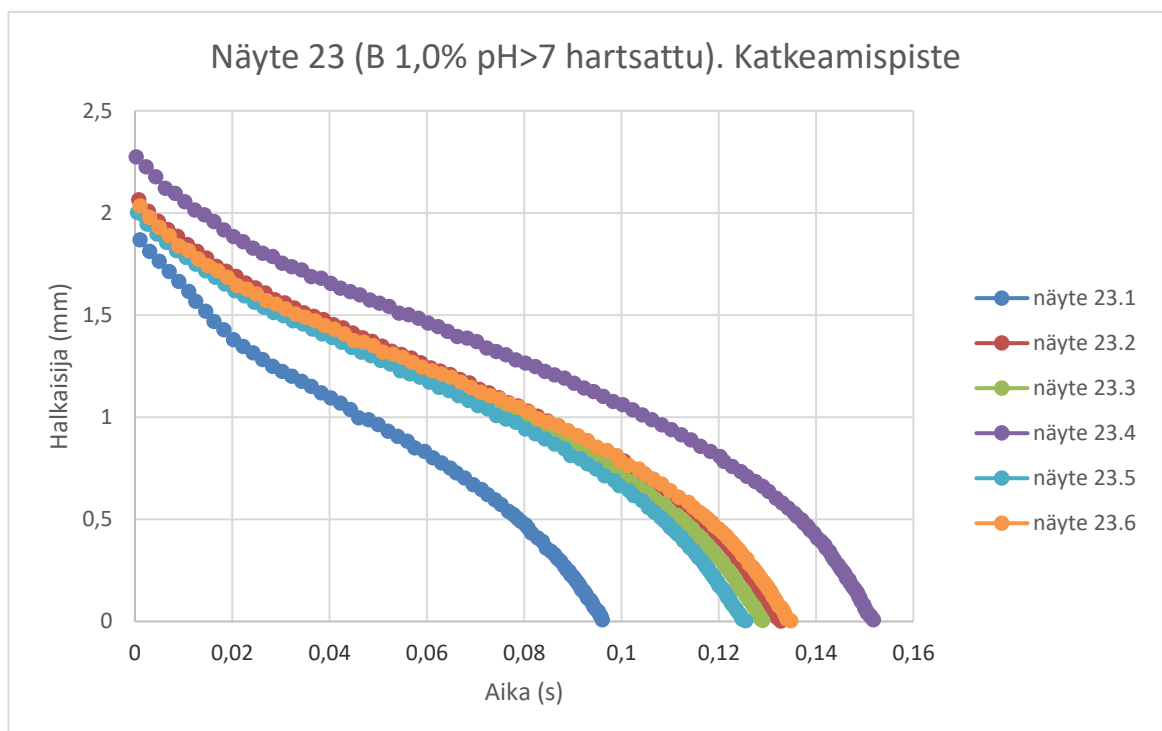
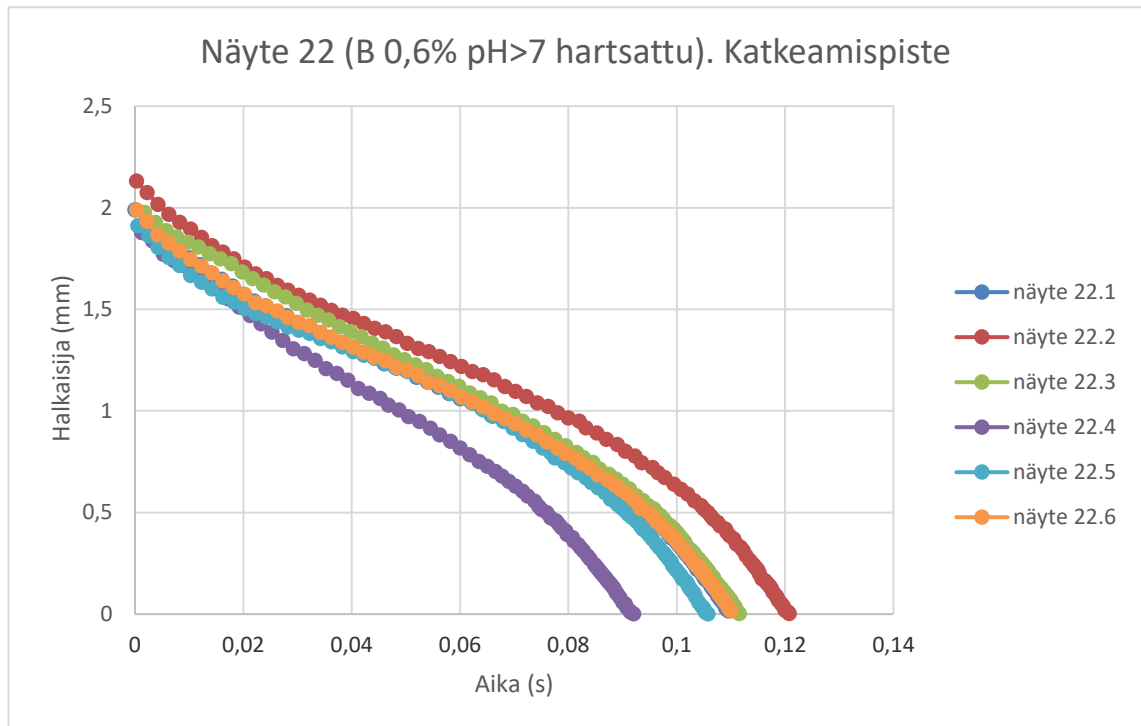


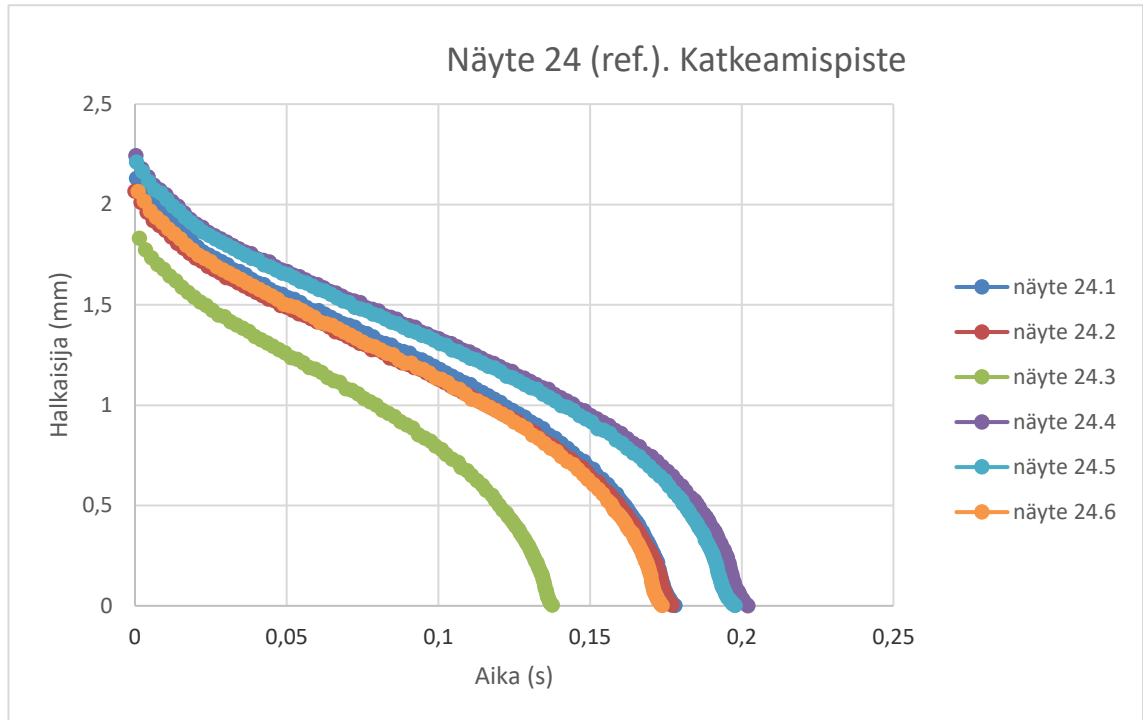




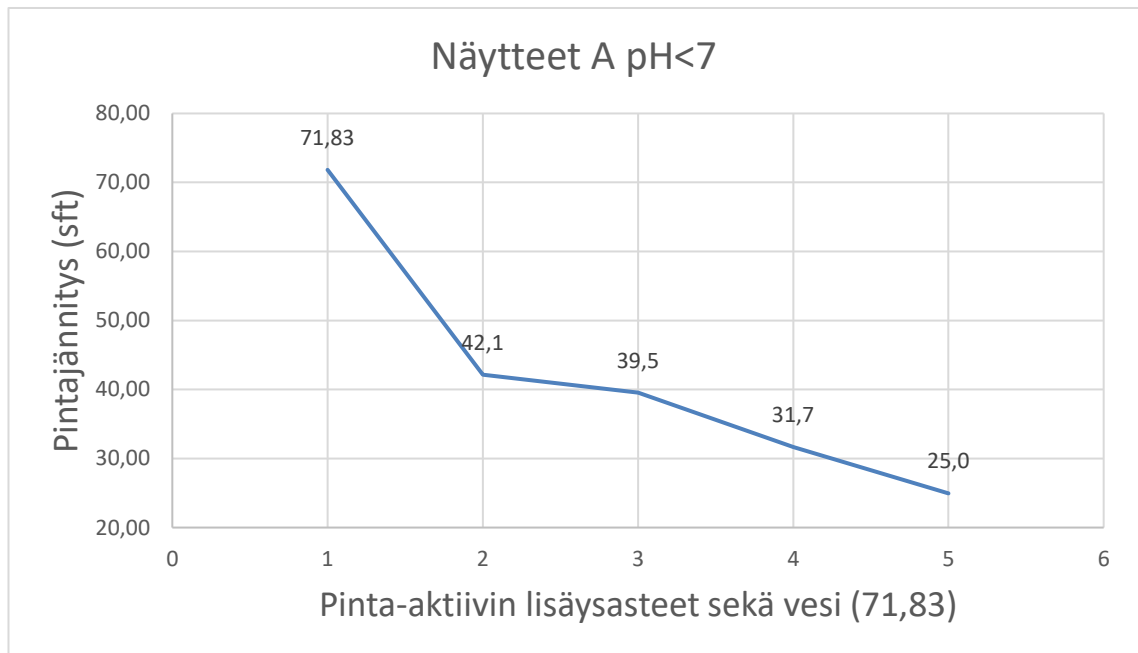
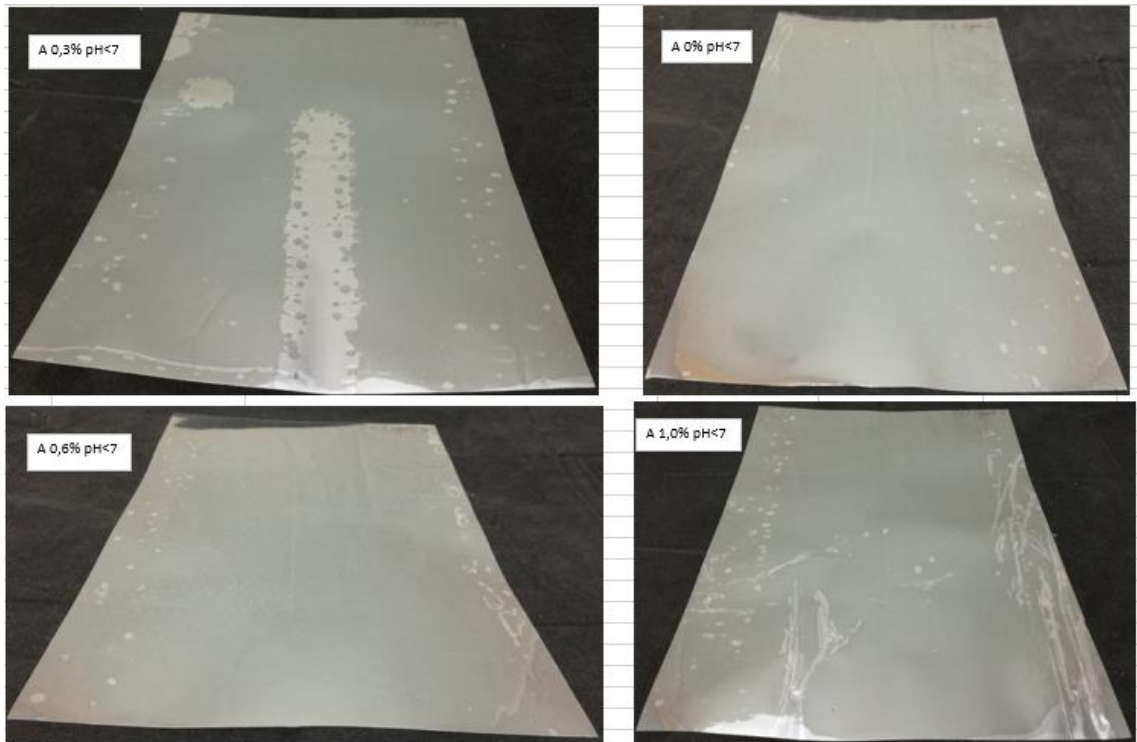


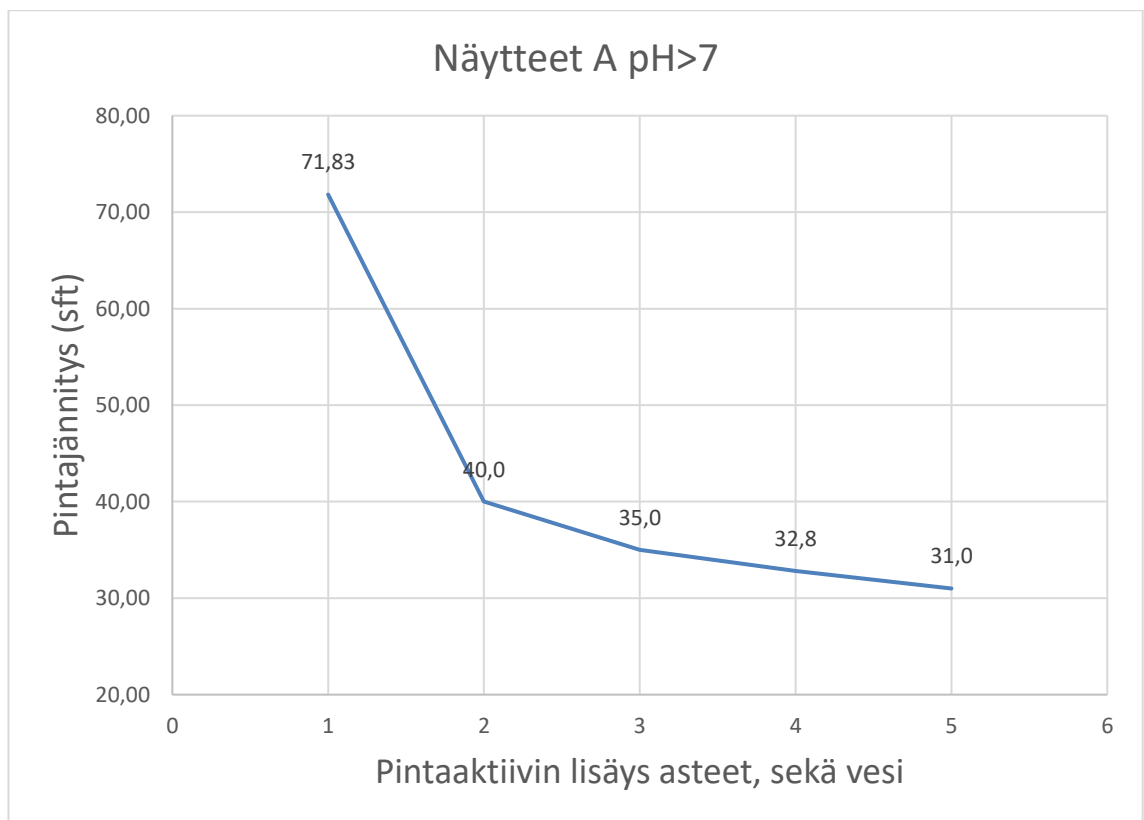
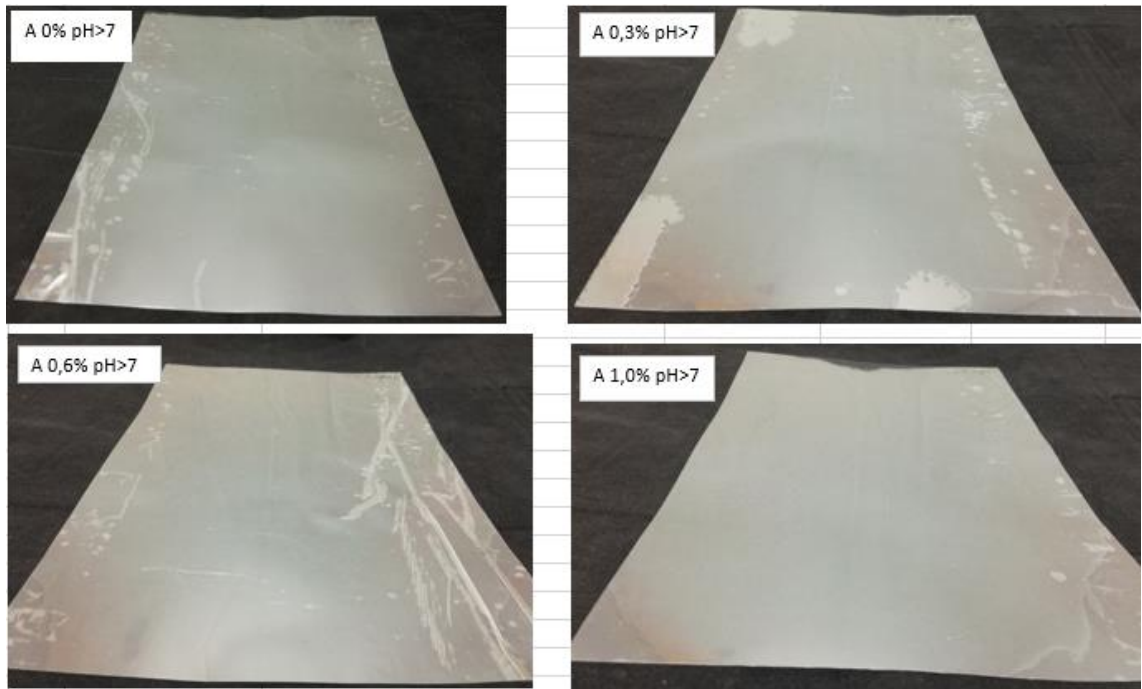


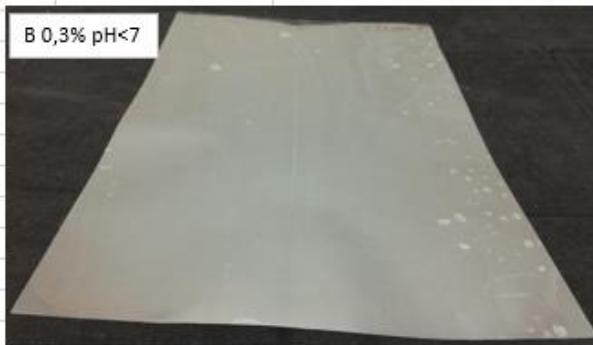
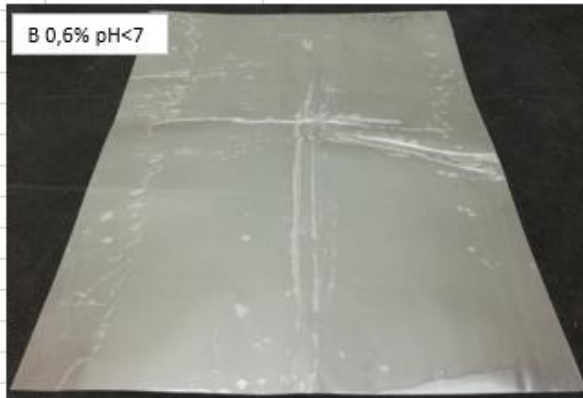




Näytteiden koesivelyt.

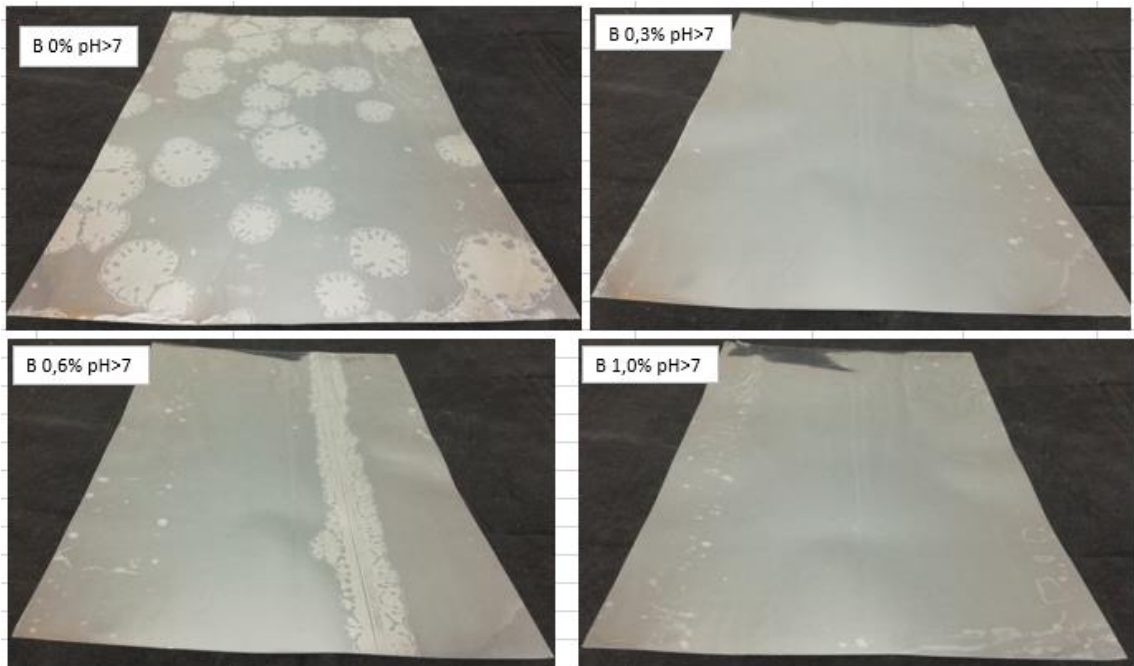






Näytteet B pH<7





Näytteet B pH>7



