



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

SANTERI JOKINEN
LEHTIPUUN PRIMEROINTI LIIMAUSTULOKSEN VEDENKESTON
PARANTAMISEKSI

Kandidaatintyö

Kemian ja biotekniikan laboratorio

Tarkastaja: Riikka Lahtinen

TIIVISTELMÄ

SANTERI JOKINEN: Lehtipuun primerointi liimaustuloksen vedenkeston parantamiseksi

Tampereen teknillinen yliopisto

Kandidaatintyö, 27 sivua

Toukokuu 2018

Tekniikan ja luonnontieteiden TkK-tutkinto-ohjelma

Pääaine: Kemia

Tarkastaja: Riikka Lahtinen

Avainsanat: primeri, puuliima, lehtipuut, vedenkesto, delaminaatio, modifioitu puu

Insinööripuutuotteiden kehittymisen mahdollistama puurakentamisen lisääntyminen on tuonut uusia haasteita niissä käytettävien liimojen suorituskyvylle. Tuotteiden valmistuksessa halutaan käyttää erilaisia lehtipuulajeja perinteisesti käytettyjen havupuiden, kuten männyn ja kuusen, rinnalla. Käytettävien liimojen on täytettävä tiukat standardit liimauksen vedenkeston suhteen. Liimauksen riittävä vedenkesto on osoittautunut vaikeasti saavutettavaksi useilla lehtipuulajeilla. Lehtipuiden liimauksen huonompi vedenkesto johtuu pääasiassa niiden havupuista poikkeavasta solurakenteesta sekä usein suuremmasta kosteuden aiheuttamasta turpoamisesta.

Tässä työssä selvitettiin, voiko lehtipuiden liimaustuloksen vedenkestoja parantaa primereiden avulla. Primerilla, eli tartunta-apuaineella, on tarkoitus parantaa liiman tarttuvuutta tai stabiloida liimattavaa pintaa. Työssä perehdytään liimojen toimintaan ja eri liimatyyppeihin, puun solu- ja molekyyli-rakenteeseen, puun liimaukseen vaikuttaviin tekijöihin, modifioituun puuhun ja niiden liimaukseen ja eri primereihin ja niiden toimintaan. Puun modifioinnilla pyritään parantamaan puun ominaisuuksia tyypillisesti vähentämällä puun hygroskooppisuutta, jolloin se sitoo vähemmän kosteutta itseensä. Modifiointi vähentää kosteuden aiheuttamaa turpoamista ja suojaa puuta biologiselta hajoamiselta. Modifiointimenetelmiä ovat esimerkiksi asetylointi, lämpökäsittely ja kyllästys. Koska modifiointi muuttaa puun mekaanisia ja kemiallisia ominaisuuksia, vaikuttaa se myös puun liimaukseen.

Primereita, joilla on saatu parannettua lehtipuiden liimauksen kosteudenkestoja ovat muun muassa hydroksimetyloitu resorsinoli (HMR), dimetyyliformamidi (DMF) ja polyolipohjaiset primerit. HMR-primerointi laski 1K-PUR-liimalla liimatun keltakoivun delaminaation 53,5 %:sta 5,8 %:iin. DMF:n havaittiin parantavan 1K-PUR-liimalla liimatun pyökin puumurtumaprosenttia sekä leikkausjännityksen kestoja puun ollessa märkää. Polyolipohjaisista primereistä polysorbaatti-20-primeri paransi 1K-PUR-liimalla liimattujen etelänkeltamännyn ja lännendouglaskuusen delaminaatioarvoja ja PR 3105-primeri paransi delaminaatioarvoja saarnilla, pyökillä ja tammella. Primerityypeistä lupaavimmalta vaikuttavat polyolipohjaiset primerit, koska ne ovat helppokäyttöisiä eivätkä ne ole terveydelle tai ympäristölle haitallisia, toisin kuin HMR ja DMF.

ALKUSANAT

Tämä kandidaatintyö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston kemian ja biotekniikan laboratoriolle kirjallisuusselvityksenä.

Haluan kiittää Christopher Millsiä hyvistä neuvoista ja avusta työn aiheen valintaan, isääni Matti Jokista avusta kirjallisuuden hankkimisessa työtä varten sekä tyttöystävääni Emilia Mäkelää kannustuksesta. Haluan lisäksi kiittää työn ohjaajaa Riikka Lahtista ohjeista ja avusta työn valmiiksi saamisessa.

Tampereella, 1.6.2018

Santeri Jokinen

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
2.	LIIMAT.....	2
2.1	Polyuretaaniliimat	2
2.2	Polyvinyyliasetaatti	3
3.	PUUN RAKENNE.....	5
3.1	Havupuut	5
3.2	Lehtipuut	5
3.3	Puun molekyyli rakenne.....	6
3.4	Modifioitu puu.....	8
3.4.1	Asetyloitu puu	9
3.4.2	Lämpökäsitelty puu.....	9
3.4.3	Kyllästetty puu	10
4.	PUUN LIIMAUKSEEN VAIKUTTAVAT TEKIJÄT.....	11
4.1	Soluseinämän rakenne.....	11
4.2	Kosteus	12
4.3	Testausmenetelmät	13
4.4	Asetyloidun puun liimaaminen	14
4.5	Lämpökäsitellyn puun liimaaminen	15
4.6	Kyllästetyn puun liimaaminen	15
5.	TARTUNTA-APUAINIET ELI PRIMERIT	17
5.1	HMR-primeri.....	17
5.2	DMF-primeri	18
5.3	Desmodur VKS 20-primeri	19
5.4	Polysorbaatti-20-primeri	19
5.5	Purbond PR 3105-primeri	20
6.	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET.....	22
	LÄHTEET.....	24

LYHENTEET JA MERKINNÄT

EWP	engineered wood products
PUR	polyuretaani
1K-PUR	1-komponenttinen polyuretaaniliima
2K-PUR	2-komponenttinen polyuretaaniliima
PVAC	polyvinyyliasetaatti
TDI	tolueenidi-isosyanaatti
MDI	metyleenibisfenyyli-isosyanaatti
WFP	puun murtumaprosentti (eng. wood failure percentage)
RF	resorsinoli-formaldehydiliima
MF	melamiini-formaldehydiharts
EPI	emulsiopolymeeri-isosyanaattiliima
DMF	dimetyyliformamidi
HMR	hydroksimetyloitu resorsinoli

1. JOHDANTO

Puurakentamisella on monia etuja perinteiseen betonirakentamiseen verrattuna. Puu on ainoa yleisessä käytössä oleva luonnollinen ja uusiutuva rakennusmateriaali ja sen hiilijalanjälki on betonia pienempi [1]. Puurakentamisessa on viime vuosikymmeninä tapahtunut huomattavaa edistystä erityisesti insinööripuutuotteiden valmistuksen kehittyessä. Insinööripuutuotteilla (EWP: Engineered wood products) tarkoitetaan puutavarasta liimaamalla valmistettuja rakennuskomponentteja [2]. Niiden avulla puurakentamista voidaan hyödyntää suurissakin rakennuskohteissa, kuten silloissa ja kerrostaloissa. Puurakentamisen yleisyys kuitenkin vaihtelee alueittain ja esimerkiksi Pohjoismaissa se on huomattavasti yleisempää kuin Keski-Euroopassa.

Suomessa käytetään puurakentamisessa tyypillisesti mäntyä ja kuusta, jotka eroavat ominaisuuksiltaan ja rakenteeltaan lehtipuista, kuten tammi ja pyökki [3]. Lehtipuulajit ovat yleisiä Keski-Euroopassa ja ilmastonmuutoksen myötä niiden osuuden on arveltu lisääntyvän myös Pohjois-Euroopan metsissä [4]. Hyödyntämällä lehtipuita rakennusmateriaaleina saadaan uusiutuvia luonnonvaroja hyödynnettyä tehokkaammin ja lisäksi moni lehtipuulaji on havupuita tiheämpää ja jäykempää, jolloin niistä saadaan tehtyä tarpeen mukaan vahvempia tai kompaktimpia rakenteita [3]. Monien lehtipuiden liimaus on kuitenkin osoittautunut haastavaksi erityisesti liimauksen vedenkeston osalta, mikä vaikeuttaa paikallisten puulajien hyödyntämistä.

Tässä työssä selvitetään, miten lehtipuiden liimauksen kosteudenkestoa voidaan parantaa. Useissa tutkimuksissa on havaittu, että kosteudenkestoa voi parantaa primerikäsittelyllä [5-15]. Primerilla, eli tartunta-apuaineella, pyritään parantamaan liiman tarttuvuutta puuhun tai liimauksen kosteudenkestoa esimerkiksi stabiloimalla puun pintarakennetta. Työn toisessa luvussa kerrotaan liimojen toiminnasta ja esitellään eri liimatyyppisiä. Kolmannessa luvussa perehdytään puun solu- ja molekyyliarakenteeseen sekä modifiointimenetelmiin. Neljännessä luvussa perehdytään puun liimaukseen vaikuttaviin tekijöihin, kuten solukon rakenteeseen, kosteuteen ja modifioidun puun liimaukseen. Viidennessä luvussa esitellään eri primereitä ja niiden toimintamekanismeja. Kuudennessa luvussa esitellään yhteenveto ja johtopäätökset.

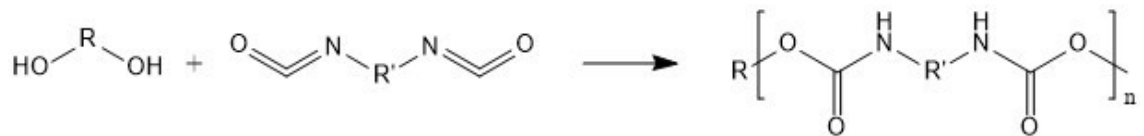
2. LIIMAT

Liimalla tarkoitetaan ainetta, jonka tarkoituksena on kiinnittää eri kappaleita toisiinsa lujasti ja pysyvästi [16]. Liimat pohjautuvat yleensä polymeereihin ja ne koostuvat tyypillisesti monomeereista, prepolymeereista, polymeereista ja erilaisista lisäaineista, kuten liuottimista, katalyyteista ja pehmittimistä. Liimat ovat tyypillisesti nestemäisiä ainakin jossain liimauksen vaiheessa. Liimat voidaan jakaa eri kategorioihin niiden koostumuksen ja käyttötarkoituksen mukaan. Mekaanisiin kiinnitystapoihin, kuten ruuveihin verrattuna liimaus jakaa kuorman tasaisemmin liimattavaan kappaleeseen ja liimaamalla on usein mahdollista saavuttaa kestävämpi liitos, jossa kiinnitysmenetelmä ei rajoita kappaleen kestävyyttä [17]. Liimaamalla kappaleen pinta saadaan myös pysymään sileänä eikä siihen tarvitse tehdä esimerkiksi reikiä.

Kemiallisesti liimat voidaan jakaa kertamuovi- ja kestopuoviliimoihin niiden perustana olevien polymeerien mukaan. Kertamuovipohjaiset liimat muodostavat tyypillisesti vahvan liimasauman ja ne kestävät hyvin kuumuutta ja liuottimia. Näistä syistä ne sopivat käytettäväksi kohteissa, joissa liimasaumaan kohdistuu jatkuva kuormitus. Kertamuovipohjaisia liimoja ovat esimerkiksi polyuretaanit, epoksit ja akrylaatit. Kestomuovipohjaiset liimat eivät kestä yhtä hyvin korkeita lämpötiloja, liuottimia tai jatkuvaa kuormitusta. Ne ovat yleensä kertamuovipohjaisia liimoja helppokäyttöisempiä ja edullisempia ja sopivat käytettäväksi liitoksissa, joihin ei kohdistu jatkuvaa kuormitusta. Kestomuoviliimoja ovat esimerkiksi polyvinyylisetaatti- ja polyamidiliimat. Seuraavissa kappaleissa esitellään tarkemmin polyuretaani- ja polyvinyylisetaattiliimojen ominaisuuksia ja kemiallista koostumusta. Polyuretaaniliimoja on käytetty useissa eri primerikokeissa ja polyvinyylisetaatti on edullinen liima, joka kestää vain lyhytaikaista altistumista kosteudelle. Jos näiden liimojen kosteudenkestoa voisi parantaa, voisi niitä käyttää monipuolisemmin eri kohteissa ja esimerkiksi korvata niillä kalliimpia, vaikeasti käsiteltäviä tai ympäristölle haitallisia aineita sisältäviä liimoja. [16]

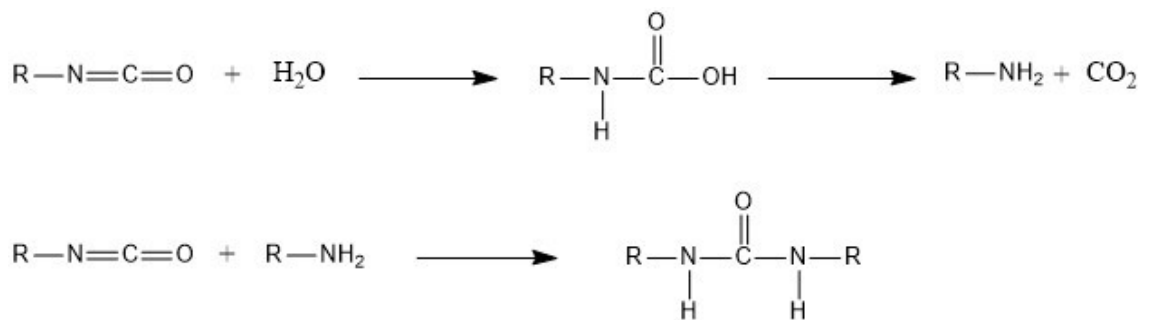
2.1 Polyuretaaniliimat

Polyuretaaniliimoja (PUR) voidaan käyttää useiden eri materiaalien, kuten metallien, muovien ja puun liimaamiseen. Polyuretaaniliimoilla saadaan aikaan vahva ja hyvin kosteutta kestävä liimasauma. Polyuretaaniliimat soveltuvat käytettäväksi kohteissa, joissa vaaditaan vahvaa liimaustulosta, kuten liimapuun valmistuksessa ja rakentamisessa. Ne voidaan jakaa yksikomponenttisiin ja kaksikomponenttisiin polyuretaaniliimoihin. Kaksikomponenttiset polyuretaaniliimat (2K-PUR) koostuvat polyuretaanikomponentista ja kovetteesta, jotka sekoitetaan toisiinsa ennen käyttöä. Tässä työssä keskitytään yksikomponenttisiin kosteuskovettuihin polyuretaaniliimoihin, joita käytetään puun liimaukseen. [16]



Kuva 1. Polyolin ja di-isosyanaatin reaktiossa muodostuu lineaarinen polyuretaani. Perustuu lähteeseen [18].

Uretaaniryhmä muodostuu reaktiosta isosyanaatin ja hydroksyyliyhmän sisältävän molekyylin, kuten alkoholin tai polyolin kanssa [18]. Polyuretaanit muodostuvat tyypillisesti polyadditioreaktiolla di-isosyanaateista ja polyoleista [16]. Kuvassa 1 on esitetty lineaarisen polyuretaanin muodostumisen reaktioyhtälö. Polyuretaaniliimoissa käytetään pääasiassa hydroksyyliyhmiin päättyviä polyesteriä tai polyeettereitä ja käytetyt isosyanaatit ovat tyypillisesti aromaattisia. Yleisimmät isosyanaatit ovat toluenedi-isosyanaatti (TDI) ja metyleenibisfenyyli-isosyanaatti (MDI). Näistä käytetään nykyisin pääasiassa MDI:tä TDI:n suurempien terveyshaittojen takia. Polymeeraatioreaktiossa käytetään katalyyttinä tyypillisesti tertiäärisiä amiineja tai metallien suoloja.



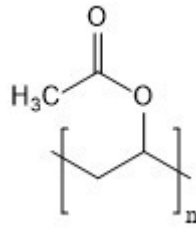
Kuva 2. Kosteuskovettuvan polyuretaanin reaktio veden kanssa. Perustuu lähteeseen [19].

Kosteuskovettuvat yksikomponenttiset polyuretaaniliimat koostuvat tyypillisesti MDI-pohjaisista prepolymeereistä, jotka valmistetaan yhdistämällä ylimäärin di-isosyanaattia polyolien kanssa, jolloin muodostuu isosyanaattiryhmään päättyviä prepolymeerejä [16]. Kuvassa 2 esitettyssä isosyanaattiryhmien reaktiossa veden kanssa muodostuu ensin karbamiinihappo, joka hajoaa amiiniksi vapauttaen hiilidioksidia [19]. Amiini reagoi isosyanaattiin päättyvän prepolymerin kanssa muodostaen urealiitoksen prepolymerien välille.

2.2 Polyvinyliasettaatti

Polyvinyliasettaatti (PVAC) on termoplastinen, ataktinen ja alhaisen kiteysasteen omaava polymeeri, jonka rakenne on esitetty kuvassa 3 [20]. Ataktisilla polymeereillä pääketjuun liittyneet sivuryhmät ovat järjestäytyneet satunnaisesti ketjun eri puolille [18]. Ataktisuus on tyypillistä radikaalipolymerisaatiolla muodostuville polymeereille, kuten PVAC:lle. PVAC-pohjaiset liimat koostuvat PVAC:sta ja erilaisista lisäaineista, kuten plastisoijista ja sakeuttamisaineista [16]. PVAC-liimat ovat joko liuotinpohjaisia tai

vesipohjaisia dispersioliimoja, joista dispersioliima on yleisin. Vesipohjaisen PVAC:n toiminta perustuu veden poistumiseen seoksesta liimattavan huokoisen materiaalin kautta.



Kuva 3. Polyvinyliasetaatin toistuvan yksikön rakenne. Perustuu lähteeseen [21].

Tavalliset PVAC-liimat kestävät yleensä huonosti kosteutta ja liuottimia ja ne antavat myöten jatkuvan rasituksen alla. Näistä syistä ne sopivat pääasiassa sisäkäyttöön eikä niitä voi käyttää kantavissa rakenteissa. Ristisilloittuneet PVAC-liimat kestävät kuitenkin kosteutta jossain määrin ja sopivat suojattuun ulkokäyttöön. PVAC-liimojen etuina ovat edullinen hinta, nopea kuivumisaika ja alhaisen viskositeetin ansiosta hyvä levitettävyyys ja täyttökkyky. [16]

3. PUUN RAKENNE

Puu voidaan materiaalina luokitella luonnolliseksi komposiitiksi, joka koostuu selluloosakuiduista ja niitä sitovasta ligniinistä [22]. Puulajit voidaan jakaa kahteen päätyyppiin: lehtipuihin (engl. hardwood) ja havupuihin (engl. softwood). Englanninkielinen nimitys hardwood eli kovapuu on hieman harhaanjohtava, sillä niihin kuuluu monia ominaisuuksiltaan hyvin erilaisia puulajeja. Esimerkiksi tammi, pyökki ja monet trooppiset puulajit ovat rakenteeltaan tiheitä ja kovia mutta balsa taas on rakenteeltaan erittäin pehmeä ja sen tiheys on alhainen [23]. Puiden soluseinämät koostuvat erilaisista kasvisoluista ja lehtipuut ovat solurakenteeltaan havupuita monimutkaisempia.

3.1 Havupuut

Havupuiden solurakenteesta yli 90 % koostuu trakeideista eli putkisoluista [23]. Ne ovat pitkiä ja kapeita, päistään umpinaisia ja sisältä onttoja soluja [22]. Ne muodostavat pääosan puun rakenteesta ja niiden tehtävänä on veden ja siihen liuenneiden ravinteiden kuljettaminen puussa. Niitä on puun solukossa sekä aksiaalisesti että radiaalisesti suuntautuneena. Putkisolujen seinämissä on huokosia, joiden kautta vesi liikkuu solusta toiseen.

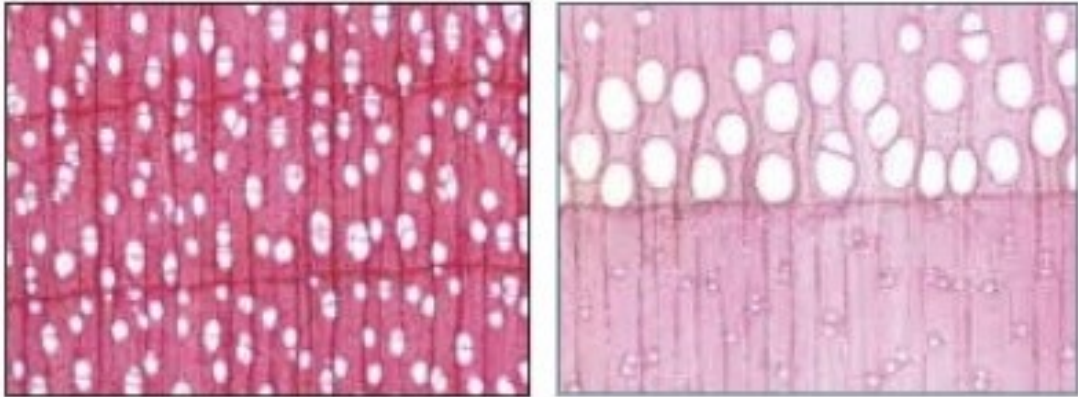
Parenkyymi- eli tylppysolut ovat putkisoluja lyhyempiä ja muodoltaan prismamaisia. Ne muodostavat ydinsäteiden perusrakenteen. Ydinsäteet ovat puun solurakenteen osa, jonka tehtävänä on veden siirtäminen radiaalisuunnassa. Joillain havupuilla, kuten männyllä ja kuusella, ydinsäteet muodostavat pihkatiehyitä. Ne kuljettavat pihkaa, jota tuottavat siihen erikoistuneet tylppysolut, eli epiteelisolut. [22]

3.2 Lehtipuut

Lehtipuut koostuvat neljästä solutyypistä: kuiduista, putkiloista, putkisoluista ja tylppysoluista [22]. Kuidut ovat pitkiä ja kapeita soluja ja niiden tehtävänä on toimia pääasiassa tukisolukkona [23]. Ne ovat pääosin aksiaalisesti suuntautuneita mutta joissain puulajeissa, kuten tammessa, on myös radiaalisesti suuntautuneita lyhyempiä kuituja. Kuitusolujen seinämän paksuus on määräävä tekijä lehtipuiden tiheyden ja lujuuden kannalta.

Putkilot ovat lyhyitä ja suhteellisen leveitä avonaisia soluja, jotka sijoittuvat lehtipuiden solukossa aksiaalisesti peräkkäin muodostaen vettä kuljettavia suoniamia [22]. Niiden huokoiset seinämät mahdollistavat veden siirtymisen muuhun solurakenteeseen. Lehtipuut voidaan jakaa hajaputkiloisiin ja kehäputkiloisiin lehtipuihin [24]. Hajaputkiloisissa lehtipuissa putkilot ovat jakautuneet tasaisesti puun poikkileikkausta tarkastellessa, kun taas kehäputkiloisilla lehtipuilla kasvukauden alussa syntyy suuria putkiloita ja myöhemmin pienempiä. Tällöin poikkileikkauksesta voi erottaa selvästi alueita, joilla on suurempia ja pienempiä putkiloita. Hajaputkiloisia lehtipuita ovat mm. koivu ja pyökki ja

kehäputkiloisia ovat mm. saarni ja tammi. Kuvassa 4 on esitetty mikroskooppikuvat hajaputkiloisen keltakoivun ja kehäputkiloisen valkosaarnen poikkileikkauksista.



Kuva 4. Mikroskooppikuvat hajaputkiloisen keltakoivun ja kehäputkiloisen valkosaarnen poikkileikkauksista. Muokattu lähteestä [23].

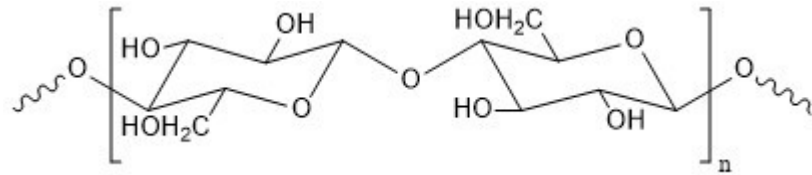
Lehtipuissa on kahden tyyppisiä putkisoluja, putkiloita ympäröiviä putkilokeskisiä soluja ja putkilomaisia soluja [22]. Toisin kuin putkilot, ne ovat päistään umpinaisia mutta huokoisia soluja ja osallistuvat myös veden kuljetukseen. Putkisolukon rakenne on kaikilla lehtipuulajeilla erilainen, mikä auttaa niiden tunnistamisessa [23].

Lehtipuiden tylppysolut voivat olla aksiaalisesti tai radiaalisesti suuntautuneita. Niitä on monen tyyppisiä ja ne voivat olla yhteydessä putkiloihin, putkisoluihin tai kuituihin. Kuituihin yhteydessä olevissa tylppysoluissa on vähemmän huokosia. Lehtipuiden ydinsäteet koostuvat muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta yksinomaan tylppysoluista ja niiden rakenne vaihtelee suuresti eri lajien välillä. Ydinsäteiden leveys ja korkeus vaihtelevat huomattavasti. [22]

3.3 Puun molekyyli rakenne

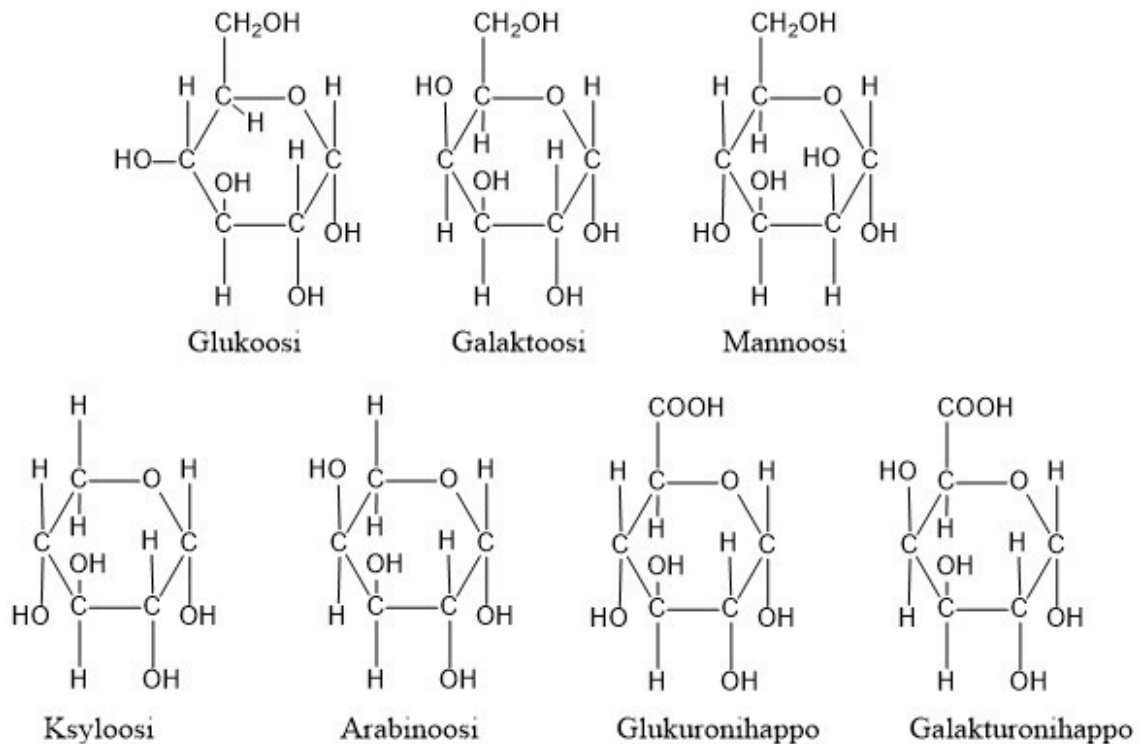
Puun soluseinämät koostuvat selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä. Näiden suhteet vaihtelevat eri puulajien välillä. Lehtipuissa on tyypillisesti enemmän hemiselluloosaa ja vähemmän ligniiniä kuin havupuissa. [22]

Selluloosa on termoplastinen osittain kiteinen polysakkaridi. Selluloosan polymerisaatioaste vaihtelee puulajista riippuen välillä $\bar{x}_n = 8000 - 10000$. Selluloosan molekyyli ketjut ovat melko rakenteeltaan melko suorita ja jäykkiä. Selluloosan toistuvan yksikön rakenne on esitetty kuvassa 5. Selluloosan suuri hydroksyyli ryhmien määrä vaikuttaa moniin puun kemiallisiin ominaisuuksiin. [22]



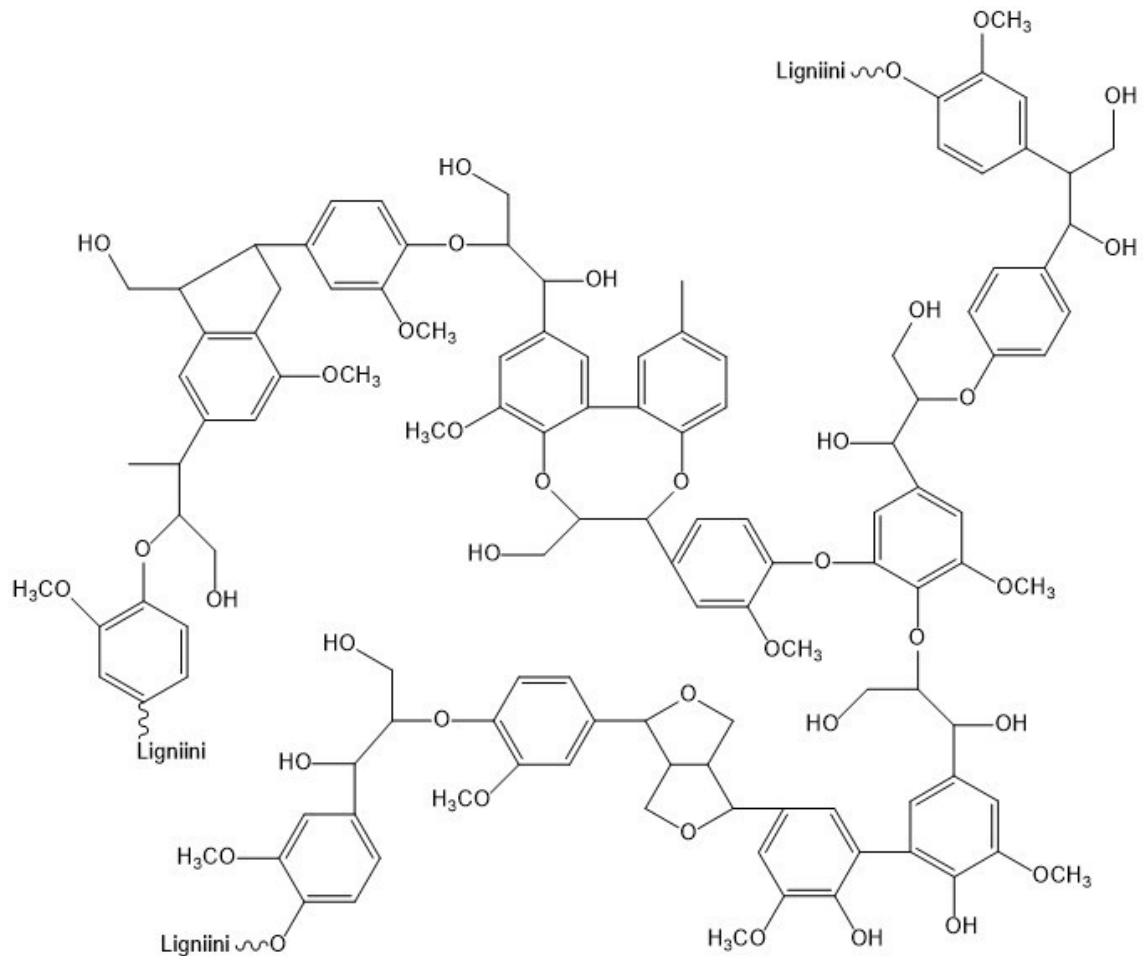
Kuva 5. Selluloosan toistuvan yksikön rakenne. Perustuu lähteeseen [25].

Hemiselluloosat ovat termoplastisia ja osittain kiteisiä heteropolysakkarideja. Monosakkaridit, joista hemiselluloosat koostuvat, ovat glukoosi, galaktoosi, mannoosi, ksyloosi, arabinoosi, glukuronihappo ja galaktunorihappo. Näiden monosakkaridien rakenteet on esitetty kuvassa 5. Selluloosaan verrattuna hemiselluloosa on vähemmän kiteinen ja polymerisaatioaste on selvästi alhaisempi, luokkaa $\bar{x}_n = 150 - 200$. Lehti- ja havupuut sisältävät erilaisia hemiselluloosamolekyylejä. [22]



Kuva 6. Sakkaridit, joista hemiselluloosa muodostuu. Perustuu lähteeseen [22].

Ligniini on fenyylipropaaniyksiköistä koostuva monimutkainen makromolekyylä. Yksi mahdollinen rakenne on esitetty kuvassa 7. Ligniini toimii sideaineena soluseinämissä selluloosan ja hemiselluloosan muodostamien mikrofibrillien välissä. [22]



Kuva 7. Esimerkki ligniinin mahdollisesta rakenteesta. Perustuu lähteeseen [26].

Lehtipuiden ja havupuiden ligniinimolekyylit eroavat koostumukseltaan toisistaan. Havupuiden ligniini koostuu pääasiassa koniferyylialkoholin johdannaisista, kun taas lehtipuiden ligniini koostuu sekä koniferyyli- että sinapyylialkoholin johdannaisista [27].

3.4 Modifioitu puu

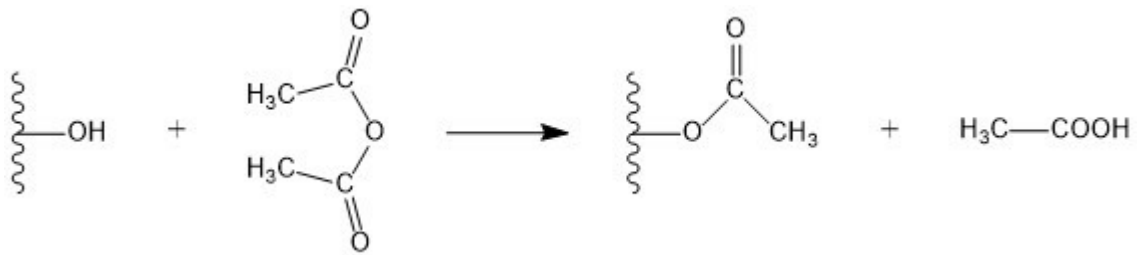
Modifioidulla puulla tarkoitetaan puutavaraa, jota on käsitelty sen ominaisuuksien muuttamiseksi [2]. Puun modifioinnilla pyritään yleensä vähentämään puun sitomaan veden määrää, jolloin puun kutistuma vähenee ja se ei ole niin herkästi alttiina biologiselle hajoamiselle. Sienet ja bakteerit voivat hajottaa puuta erityisesti kosteissa olosuhteissa. Puun modifiointi vaikuttaa yleensä myös sen mekaanisiin ominaisuuksiin ja liimautuvuuteen. Modifiointi voi muuttaa puun fysikaalisia, kemiallisia ja rakenteellisia ominaisuuksia ja vaikuttaa siten myös puun liimautuvuuteen [28].

Puun modifiointimenetelmät voidaan jakaa soluseinämiä muokkaukseen, kyllästämiseen ja pintakäsittelyihin. Soluseinämiä muokkaus voidaan edelleen jakaa kemiallisiin menetelmiin ja lämpökäsittelyyn. Molemmat aiheuttavat muutoksia soluseinämiä

kemialliseen rakenteeseen. Kyllästysmenetelmillä puolestaan täytetään soluonteloita kylästyskemikaaleilla. [2]

3.4.1 Asetyloitu puu

Puun asetylointi on prosessi, jossa puuta modifioidaan kemiallisesti. Asetylointiprosessissa etikka-anhydridi reagoi puun soluseinämien vapaiden hydroksyyliyhmiensä kanssa. Asetyyliyhmiä kiinnittyy puun soluseinämiin ja sivutuotteena muodostuu etikkahappoa. Asetylointireaktio on esitetty kuvassa 8. [23]



Kuva 8. Etikka-anhydridin reaktio puun soluseinän vapaan hydroksyyliyhmiensä kanssa. Perustuu lähteeseen [29].

Asetyloinnin seurauksena puu turpoaa ja jää pysyvästi turvonneeseen tilaan [29]. Asetyloidun puun rakenne on stabiilimpi, asetyyliyhmiä vievät tilaa soluseinämiin ja valmiiksi turvonnut rakenne ei enää turpoa kosteuden vaikutuksesta niin paljon. Asetyloinnilla voidaan vähentää puun turpoaminen jopa neljäsosaan modifioimattomaan puuhun verrattuna. Koska asetylointi vähentää puun soluseinämien vapaiden hydroksyyliyhmiensä määrää, myös puun hygroskooppisuus vähenee. Tämä suojaa asetyloitua puuta biologiselta hajoamiselta. Ominaisuuksiensa ansiosta asetyloitu puu sopii hyvin ulkokäyttöön, kuten rakennusten ulkoverhoiluun tai ulkokalusteisiin. Asetylointi ei heikennä puun kestävyttä ja se voidaan hävittää samoin kuin käsittelemätön puu [2].

3.4.2 Lämpökäsittely puu

Puun lämpökäsittelyssä hyödynnetään puussa korkeassa lämpötilassa tapahtuvia kemiallisia reaktioita [2]. Korkeassa lämpötilassa hemiselluloosat depolymerisoituvat oligomeereiksi ja monomeereiksi ja edelleen aldehydeiksi happamissa oloissa. Tämä vähentää puun hydroksyyliyhmiensä määrää ja siten puun hygroskooppisuutta. Korkea lämpötila myös lisää ligniinin ristosilloittumista, joka vähentää soluseinämien elastisuutta. Hygroskooppisuuden ja elastisuuden väheneminen tekee lämpökäsittelystä puusta dimensionaalisesti stabiilimpaa. Lämpökäsittely tehdään tyypillisesti 180-260 °C lämpötilassa ja käsittelyaika voi vaihdella muutamasta minuutista useisiin tunteihin [23]. Käsittelyaika ja lämpötila vaikuttavat huomattavasti saavutettaviin ominaisuuksiin.

Lämpökäsittely vaikuttaa myös puun rakenteeseen: huokosten määrä ja koko kasvaa ja soluseinämien kerrosten väliin muodostuu murtumia. Käsittelemättömään puuhun

verrattuna lämpökäsitelty puu on hauraampaa: sillä on alhaisempi veto- ja taivutuslujuus. Tämä johtuu hemiselluloosan hajoamisesta ja soluseinämiin muodostuvista murtumista. Ligniinin ristosilloittuminen kuitenkin nostaa lämpökäsitellyn puun puristuslujuutta ja jäykkyyttä. [2]

3.4.3 Kyllästetty puu

Puuta voidaan kyllästä kemikaaleilla, jotka diffusoituvat soluseinämiin tai soluonteloihin [2]. Puun kyllästäminen ei aiheuta kemiallisia muutoksia puun soluseinämissä. Sen sijaan kyllästäminen vähentää puun permeabiliteettia, lisäten puun kosteudenkestoa ja vähentäen alttiutta biologiselle hajoamiselle. Osa kyllästämiseen käytetyistä puunsuoja-aineista on terveydelle ja ympäristölle haitallisia ja niiden käyttöä on rajoitettu tai se on kielletty kokonaan. Esimerkiksi ennen yleisesti suoja-aineena käytettyjen arseenia sisältävien CCA-kyllästeiden käyttö on kielletty EU:ssa ja muun muassa ratapölkkyjen ja sähköpylväiden suojaukseen käytetyn PAH-yhdisteitä sisältävän kreosootin käyttö on luvanvaraista ja sallittu ainoastaan ammattikäytössä [30]. Mahdollisten myrkyllisten aineiden takia kyllästetyn puun loppukäsittely vaatii erityishuomiota ja niiden hävittäminen esimerkiksi polttamalla on mahdollista ainoastaan erityisissä polttolaitoksissa [2].

Kaikki kyllästysmenetelmät eivät kuitenkaan ole ympäristölle haitallista. Esimerkiksi furfuloitu puu on vaaratonta ja se voidaan hävittää myös polttamalla. Furfuloinnissa puu kyllästetään furfuryylialkoholia, sitruunahappoa, syklisiä karboksyylihappojen anhydridejä ja puskurin sisältävällä vesiliuoksella [28]. Kyllästettyä puuta kuumennetaan, jolloin furfuryylialkoholi polymerisoituu muodostaen ristosilloittuneen rakenteen puun soluonteloiden sisälle. Furfulointi suojaa puuta biologiselta hajoamiselta ja parantaa dimensionaalista stabiilisuutta, kimmokerrointa ja taivutuslujuutta [2].

4. PUUN LIIMAUKSEEN VAIKUTTAVAT TEKIJÄT

Onnistuneen liimasauman edellytyksenä on se, että liiman molekyylien ja soluseinämän molekyylien välille syntyy kemiallisia sidoksia [31]. Ei ole pystytty osoittamaan, että liiman ja puun välille syntyisi huomattavia määriä kovalenttisia sidoksia. Merkittäviä ovat siis liiman ja puun väliset sekundääriset sidokset. Puun molekyylit sisältävät paljon hydroksyyli ryhmiä ja liimat sisältävät lähes poikkeuksetta polaarisia ryhmiä, joten niiden välille syntyy vetysidoksia, joilla on suuri merkitys liimasauman vahvuudessa [23]. Puun ja liiman pitkien polymeeriketjujen välille muodostuu merkittävä kontaktiala, joten myös niiden väliset dispersiovoimat ovat merkittäviä liimasauman muodostumisessa.

Kestävän liimasauman saavuttaminen edellyttää käyttötapaukseen soveltuvan liimaustekniikan käyttöä. Liimattavien pintojen tulee olla tasaisia ja sileitä. Puun käsittelyssä tulee minimoida pintarakenteen vauriot. Parhaiten tämä onnistuu yleensä höyläämällä, sahaaminen aiheuttaa tyypillisesti enemmän vaurioita. Liima tulee levittää tasaisesti liimattavalle pinnalle, tarvittava liiman määrä riippuu muun muassa käytettävästä liimasta ja puulajista. Liimattavat kappaleet tulee puristaa yhteen riittävällä paineella tasaisen kontaktin ja hyvän adheesion saavuttamiseksi. Puristusaine riippuu käytettävästä liimatyyppistä ja puulajista. Mikäli paine on liian alhainen, voi kappaleiden välinen kontakti jäädä huonoksi. Liian korkea paine taas voi aiheuttaa joko liiman puristumisen ulos saumasta tai liima voi tunkeutua liian syväälle liimattavaan kappaleeseen, jolloin liimasaumaan ei jää riittävästi liimaa hyvän adheesion aikaansaamiseksi. Puristusta tulee jatkaa, kunnes liima on kovettunut riittävästi pitääkseen liimattavat kappaleet yhdessä. [23]

4.1 Soluseinämän rakenne

Toisin kuin useimmilla liimattavilla materiaaleilla, puulla liimasauman muodostumisessa merkittävään osaan nousee liiman tunkeutuminen puuhun [31]. Puu on huokoinen materiaali, joka mahdollistaa liiman molekyylien tunkeutumisen liimasauman pintaa syvemälle. Liiman molekyylien tunkeutuessa puun soluseinämiin muodostuu vahva polymeeriverkosto, joka stabiloi rakennetta. Puuhun tunkeutuneet polymeeriketjut muodostavat myös mekaanisia lukitsevia voimia liiman ja puun välille. Puun leikkaaminen aiheuttaa aina vaurioita pinnan solurakenteeseen [23]. Tämä heikentää liimasauman kestävyyttä, varsinkin jos liima ei tunkeudu kunnolla puun rakenteeseen vaan sidoksia muodostuu ainoastaan pinnassa oleviin vaurioituneisiin soluihin.

Puun soluseinämän rakenne vaikuttaa siihen, miten hyvin liima tunkeutuu puuhun. Mitä huokoisempaa puun rakenne on, sitä paremmin liima tunkeutuu puun soluseinämiin muodostaen kestävästi liimasauman. Havupuiden soluseinämät ovat rakenteeltaan avoimia ja huokoisia, mahdollistaen liiman tunkeutumisen soluseinämiin tasaisesti. Lehtipuut taas

eivät ole yhtä huokoisia ja liima pääsee tunkeutumaan soluseinämiin pääosin putkiloiden kautta. Tällöin liima ei pääse levittäytymään niin tasaisesti soluseinämiin ja liimasaumaan kohdistuva rasitus ei jakaudu tasaisesti. [23]

Mitä tiheämpää puu on, sitä paksumpia sen soluseinämät ovat ja sitä pienempiä sen so-luontelot ovat. Puun tiheyden kasvaessa siis liiman tunkeutuminen soluseinämiin vaikeu-tuu. Monet lehtipuut, kuten tammi ja pyökki, ovat havupuita tiheämpiä. [23]

4.2 Kosteus

Puun soluseinämät sisältävät paljon hydroksyyliiryhmiä ja se onkin hygroskooppinen ma-teriaali [22]. Vesi sitoutuu soluseinämien hydroksyyliiryhmiin vetysidoksilla. Tuore puu-aines on hyvin kostea, ja se täytyy kuivata käyttöä varten. Kuivattu puu saavuttaa tasa-painokosteuden, joka on riippuvainen ilmankosteudesta. Kosteuden noustessa puu saa-vuttaa kyllästyspisteen, jossa soluseinämät eivät voi adsorboida enempää vettä ja vesi alkaa kertyä soluseinämien väliseen tyhjään tilaan. Kyllästyspisteen alapuolella puun kos-teus vaikuttaa puun fysikaalisiin ominaisuuksiin. Kosteuden noustessa puu turpooa ja kui-vuessa se vastaavasti kutistuu. Kutistuma riippuu tarkastelusuunnasta, suurimmillaan se on tangentiaalisessa suunnassa, radiaalisen kutistuman ollessa noin puolet siitä ja pituus-suunnassa kutistuma on lähes olematonta [23]. Kutistuma vaihtelee myös eri puulajien välillä. Yleisesti puun tiheyden noustessa myös kutistuma nousee. Taulukossa 1 on esi-tetty kolmen pohjoisamerikkalaisen lehtipuulajin ja kahden havupuulajin kutistumia tuo-repuusta uunikuivaksi puuksi. Tiheiden lehtipuiden kutistuma on suurempaa kuin havu-puiden.

Taulukko 1. Eräiden pohjoisamerikkalaisten puulajien tangentiaalisia kutistumia. Muokattu lähteestä [23].

Puulaji	Tangentiaalinen kutistuma (%)
Valkotammi	10,5
Keltakoivu	9,5
Pyökki	11,9
Keltamänty	6,2
Engelmanninkuusi	7,1

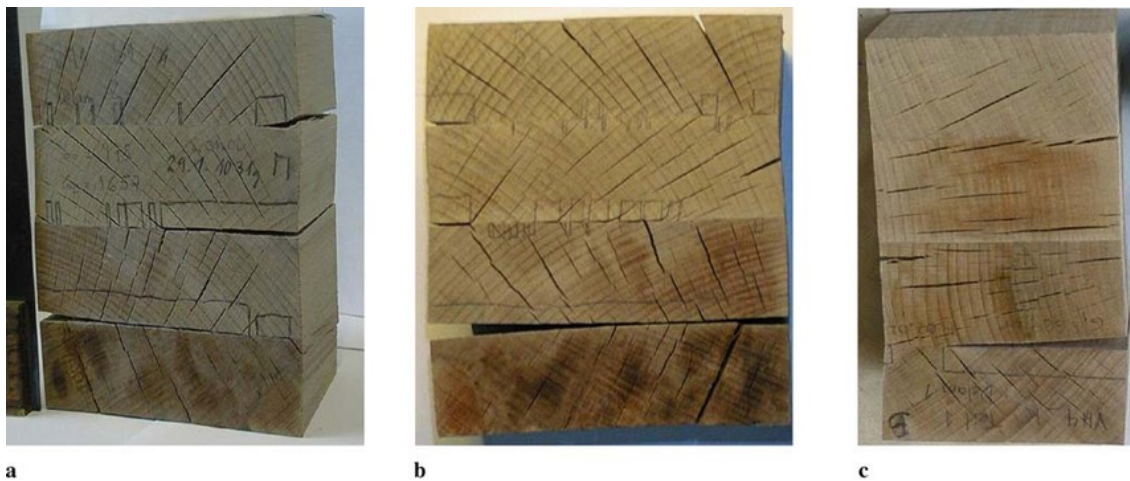
Kosteus heikentää yleensä liimasauman kestävyyttä, koska ylimääräiset vesimolekyylit häiritsevät liiman ja puun soluseinämien välisiä vetysidoksia [32]. Puun kosteuden muu-toksesta aiheutuva turpoaminen ja kutistuma ovat myös suuri syy siihen, miksi liima-sauma voi pettää kosteuden vaikutuksesta [23]. Puun tilavuuden muutoksesta aiheutuvat mekaaniset jännitteet liimasaumassa nousevat niin suureksi, että ne ylittävät liiman mur-tolujuuden tai aiheuttavat adheesion menetyksen liiman ja puun välillä. Tämä korostuu erityisesti tiheissä lehtipuissa, joissa kutistuma on huomattavaa ja liiman tunkeutuminen puun solukkoon on vähäisempää tiheyden ja soluseinämän rakenteen vuoksi. Puun

pintarakenteen stabiilisuus on myös merkittävää. Kun liima pääsee tunkeutumaan hyvin puun solurakenteeseen, muodostuu stabiili polymeeriverkosto, joka vähentää kutistumaa puun pinnassa. Tällöin liimasaumaan kohdistuva mekaaninen rasitus pienenee.

Yleensä puun ideaalinen kosteus liimaamisen kannalta on 6-14 % välillä. Puun ollessa hyvin kuivaa erityisesti vesipohjaiset liimat voivat toimia huonommin, koska vesi absorboituu liian nopeasti puuhun jolloin liiman polymeerit eivät ehdi tunkeutua tarpeeksi syvälle. Liiallinen kosteus voi ohentaa liimaa ja kosteassa puussa on vähemmän vapaita hydroksyyliiryhmiä, joihin liiman polymeerit voivat sitoutua. [23]

4.3 Testausmenetelmät

Puuliimojen testaukseen on olemassa erilaisia standardeja, jotka riippuvat käyttökohdeesta. Puuliimojen toimivuutta testatessa mitataan yleensä delaminaatiota, puun murtumaprosenttia (WFP: wood failure percentage) tai veto- tai leikkausjännityksen kestoa. Vaatimukset delaminaation kestolle on määritelty standardissa EN 302-2 [33]. Delaminaatiolla tarkoitetaan puulaminaatissa puukerrostien väliin muodostuvia rakoja, joissa liimasauma on pettänyt. Delaminaatiokokeessa puulaminaattia kostutetaan ja kuivataan syklisesti, jolloin puu vuoroin paisuu ja kutistuu rasittaen samalla liimasaumaa. Delaminaatiolle saadaan prosentuaalinen arvo delaminoituneen osuuden piteuden suhteesta liimasauman kokonaispituuteen. Kuvassa 8 on esitetty delaminaatiokokeen läpikäyneitä liimapuukappaleita, joista on selkeästi huomattavissa puukappaleiden välille muodostuneet raot.



Kuva 9. Havainnollistava kuva kosteuden vaihtelun aiheuttamasta delaminaatiosta [34].

WFP on pääasiassa pohjoisamerikkalaisissa standardeissa käytettävä testausmenetelmä [35]. WFP:llä mitataan sitä, kuinka suuri osa veto- tai leikkausjännitekokeen jälkeisestä murtumasta tapahtuu puussa, eikä itse liimasaumassa. Korkea WFP on siis tavoiteltavaa, koska tällöin puutuotteen lujuus riippuu puun kestävydestä eikä liimasauman vahvuudesta.

Menetelmä leikkausjännityksen keston mittaamiseen on määritelty standardissa EN 302-1 [36]. Kokeessa kaksi puupaneelia asetetaan päistään 10 mm matkalta päällekkäin ja liimataan yhteen. Leikkausjännityksen kesto mitataan laitteella, joka vetää paneeleja pois päin toisistaan liimasauaman suuntaisesti. Koe suoritetaan kuiville koekappaleille sekä eri olosuhteissa veteen upotetuille näytteille märkänä sekä kuivauksen jälkeen.

4.4 Asetyloidun puun liimaaminen

Puun asetylointi vähentää soluseinämien vapaita hydroksyyliiryhmiä ja tekee puusta hydrofobisempaa. Tämän on arveltu heikentävän varsinkin vetysidoksista riippuvaisten liimojen tarttuvuutta asetyloituu puuhun. Hydrofobisuuden takia myös vesipohjaiset liimat voivat toimia huonommin, koska niiden tunkeutuminen puuhun heikkenee. Toisaalta asetylointi stabiloi puun rakennetta, jolloin kosteuden muutokset eivät rasita liimasaumaa yhtä paljon kuin modifioimattomassa puussa. [29]

Asetyloidun puun liimaamista tutkittiin kokeessa, jossa käytettiin koekappaleina höylättyä ja höyläämättömää asetyloitua puuta sekä verrokkina käsittelemättömää puuta. Kokeessa käytettyjä liimoja olivat resorsinoli-formaldehydiliima (RF), melamiini-formaldehydiharts (MF), emulsiopolymeeri-isosyanaattiliima (EPI) ja epoksi. Kokeessa määritettiin vapaiden hydroksyyliiryhmien määrä puun pinnassa eri näytteillä altistamalla ne kaasumaiselle trifluorietikkahappoanhydridille (TFAA). TFAA reagoi pinnalla olevien vapaiden hydroksyyliiryhmien kanssa muodostaen pinnalle trifluoriasetyyliiryhmiä. Röntgenfotoelektronispektroskopian avulla mitattiin näytteiden pinnasta hiilen ja fluorin 1s-spektrit ja näiden pitoisuuksien suhteita vertaamalla voitiin määrittää vapaiden hydroksyyliiryhmien suhteelliset osuudet eri tavoin käsitellyillä näytteillä. Höyläämättömällä asetyloidulla puulla oli 9 % vapaita hydroksyyliiryhmiä käsittelemättömän puun vapaiden hydroksyyliiryhmien määrästä. Höylääminen vapautti uusia reagoimattomia hydroksyyliiryhmiä nostaten vapaiden hydroksyyliiryhmien määrän 42 %:iin. [37]

Kokeessa mitattiin leikkausjännityksen kesto ja WFP kuiville näytekökappaleille ja kosteille näytteille. Testatuista liimoista kaikki paitsi MF muodostivat vahvan liimasauaman kuivien näytekökappaleiden kanssa kaikilla käsittelyillä. Kosteilla näytekökappaleilla RF-liimalla asetylointi nosti liimasauaman kestävyyttä käsittelemättömään puuhun verrattuna. EPI-liimalla taas asetylointi laski liimasauaman kestävyyttä kosteissa oloissa. Epoksilla käsittelemättömällä puulla ja höylätyllä asetyloidulla puulla liimasauaman kesto kosteissa oloissa oli heikkoa mutta höyläämättömällä asetyloidulla puulla saatiin aikaan vahva liimasauama. Tulosten perusteella asetyloidun puun hydrofobisuudella ei voida yksin selittää joidenkin liimojen huonoa toimivuutta sen liimauksessa, koska kokeessa asetyloidun puun liimaamiseen sopi parhaiten RF, joka on polaarinen ja vesipohjainen. WFP-arvon todettiin olevan huono mittari asetyloidun puun liimasauaman vahvuudelle, koska se mittaa pääasiassa puun kestävyyttä ja kosteus pehmentää puuta. Koska asetyloitu puu absorboi vähemmän kosteutta, se myös pehmenee vähemmän ja siten liimasaumaan kohdistuu suurempi paine kuin käsittelemättömällä puulla. [37]

4.5 Lämpökäsitellyn puun liimaaminen

Koska lämpökäsittely muuttaa puun kemiallista koostumusta ja rakennetta, vaikuttaa se myös liimattavuuteen. Tutkittaessa neljässä eri lämpötilassa käsitellyn pihdan ja pyökin liimautuvuutta neljällä eri liimalla, havaittiin lämpökäsittelyn huonontavan kaikilla liimoilla liimasauman kestoa käsittelemättömään puuhun verrattuna. Liimasauman kesto heikkeni myös sitä enemmän, mitä korkeammassa lämpötilassa käsittely oli tehty. Kokeet suoritettiin myös kosteilla näytteillä 24 tunnin veteen upotuksen jälkeen. Kosteilla näytteillä liimasauman kestävyys väheni kaikilla näytteillä kuiviin näytteisiin verrattuna. Kuitenkin kosteana liimasauman kestävyys aleni käsittelemättömillä kappaleilla suhteessa enemmän kuin lämpökäsitellyillä kappaleilla. Kestävyuden alenema oli myös suhteessa sitä alhaisempi, mitä korkeammassa lämpötilassa kappaleet oli käsitelty. [38]

Lämpökäsittelyn havaittiin alentavan puun hygroskooppisuutta ja pH-arvoa. Näiden muutosten arveltiin olevan syynä lämpökäsittelyn liimasauman kestävyyttä huonontavaan vaikutukseen. Alhaisempi hygroskooppisuus johtuu vähentyneestä hydroksyyliyhmiemien määrästä, joka vähentää myös liiman mahdollisuuksia muodostaa vetysidoksia. Alhainen pH-arvo puolestaan voi vaikuttaa liimojen kovettumiskinetiikkaan ja esimerkiksi neutralisoida RF-liimojen emäksisiä kovettajia. Hygroskooppisuuden alenema korkeammassa lämpötilassa käsitellyillä kappaleilla johtaa myös parempaan dimensionaaliseen stabiilisuuteen kosteissa oloissa. Tämän takia liimasauman heikentyminen kosteissa olosuhteissa oli suhteessa alhaisempaa korkeammassa lämpötilassa käsitellyillä näytteillä. [38]

Tutkittaessa fluoresenssimikroskopiolla PUR-, PVAC ja EPI-liimojen tunkeutumissyvyyttä lämpökäsiteltyyn puuhun havaittiin erityisesti polyuretaanin tunkeutumissyvyyden kasvaneen käsittelemättömään puuhun verrattuna. Tämän arveltiin johtuvan polyuretaaniliiman pienestä hiukkaskoosta ja lämpökäsittelyn aiheuttamista halkeamista puun soluseinämässä. Korkeamman käsitteilylämpötilan havaittiin lisäävän tunkeutumista kaikilla liimatyypeillä. [28]

4.6 Kyllästetyn puun liimaaminen

Koska kyllästeet täyttävät puun soluseinämiä ja onteloita vaikuttavat ne myös kyllästetyn puun liimaukseen. Liimattaessa vahalla kyllästettyä mäntyä MF- ja PVAC-liimoilla havaittiin käsittelyn vähentävän liimasauman kestoa kosteissa oloissa huomattavasti [10]. Kuiville näytekappaleille tehdyssä kokeessa ei kuitenkaan havaittu eroja vahalla käsitellyn ja käsittelemättömän puun välillä.

Tutkittaessa liiman tunkeutumissyvyyttä puun solukkoon fluoresenssimikroskopiolla havaittiin furfuloinnin vähentävän EPI-liiman tunkeutumista puuhun, kun taas PVAC-liimalla tunkeutuvuus kasvoi. PVAC:n tunkeutuvuuden lisääntymisen furfuloidussa puussa arveltiin johtuvan furfuloinnissa käytetystä hygroskooppisesta puskurisuolasta.

Furfuloidun puun liimasauman leikkausjännitteen keston havaittiin huonontuvan EPI-, PVAC- ja PUR-liimoilla mutta tämän uskottiin johtuvan pääasiassa käsittelyn aiheuttamasta puun haurastumisesta. Mitatulla liiman tunkeutumisella furfuloituun puuhun ei havaittu korrelaatiota liimasauman keston kanssa. [28]

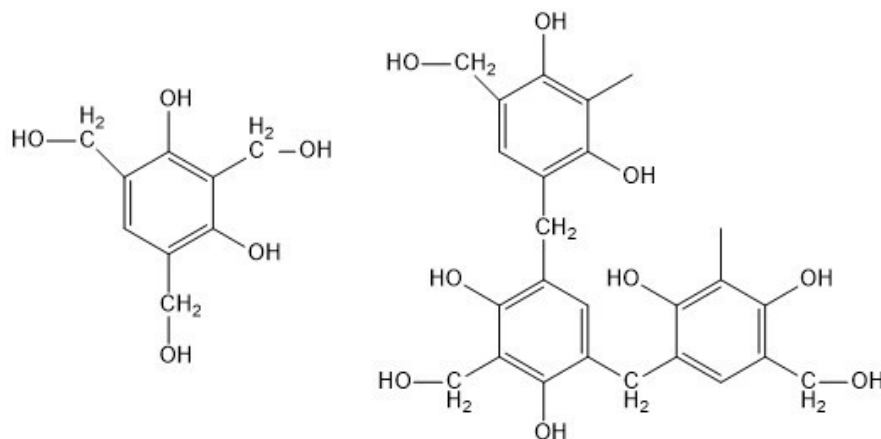
5. TARTUNTA-APUAINNEET ELI PRIMERIT

Primerilla tarkoitetaan esikäsitteilyainetta, jolla on tarkoitus parantaa liimaustulosta modifioimalla liimattavan kappaleen pintaa tai reagoimalla liiman kanssa. Primerit ovat yleensä matalaviskoosisia nesteitä, jotka on helppo levittää liimattavalle pinnalle ja ne adsorboituvat hyvin kyseiselle pinnalle. [16]

Liimasauman heikentyminen kosteuden vaihtelun vaikutuksesta aiheutuu pääasiassa puun turpoamisen vuoksi liimasaumaan kohdistuvasta jännityksestä [23]. Tämä jännitys aiheuttaa adheesion menetyksen, kun liimasaumaa rasitetaan kosteissa olosuhteissa tai kun kosteus vaihtelee jatkuvasti aiheuttaen delaminaatiota. Kun liimauksen kosteudenkestoa halutaan parantaa primerin avulla, voidaan olettaa primerin joko parantavan liiman adheesiota puuhun, tai modifioivan liimattavan kappaleen pintaa siten, että liimasaumaan kohdistuva jännitys alenee.

5.1 HMR-primeri

Hydroksimetyloidun resorsinolin (HMR) on todettu parantavan puun liimauksen vedenkestoa useilla kertamuovipohjaisilla liimoilla [5; 9; 15]. Sen todettiin myös parantavan silikonimodifioidun männyn ja vahalla käsitellyn männyn sekä kontrollina käytetyn modifioimattoman männyn PVAC-liimauksen vedenkestoa [10; 11]. HMR-primeri koostuu mono- di- ja tri-hydroksimetyloidusta resorsinolista ja formaldehydistä [8]. Kuvassa 10 on esitetty mono- ja tri-hydroksimetyloitujen resorsinolien rakenteet.



Kuva 10. Vasemmalla hydroksimetyloidun resorsinolin monomeeri ja oikealla tri-meeri. Perustuu lähteeseen [39].

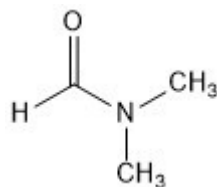
Kahden eri 1K-PUR-liiman (A ja B) liimauksen vedenkestoa HMR-primerin kanssa testattiin käyttäen lännendouglaskuusta ja keltakoivua. Liimatuille koekappaleille mitattiin WFP ja leikkausjännityksen kesto kuivana ja märkänä sekä suoritettiin standardin ASTM

D 2559 mukainen delaminaatiokoe. Leikkausjännityksen kestossa ei havaittu merkittäviä eroja käsiteltyjen ja käsittelemättömien koekappaleiden välillä märkinä eikä kuivina. Primeri paransi huomattavasti WFP-arvoa märillä koekappaleilla. Delaminaatio parani myös huomattavasti molemmilla puulaaduilla primeroinnin jälkeen. Primeroimattomalla kelta-koivulla delaminaatio oli liimalla A 13 % ja liimalla B 53,5 %. Primeroimattomalla lännendoug-laskuusella delaminaatio oli liimalla A 71 % ja liimalla B 27,2 %. Primerointi laski delaminaation alle kyseisten puulajien standardin mukaisten raja-arvojen (5 % havupuilla ja 8 % lehtipuilla). HMR:n arveltiin parantavan liimauksen vedenkestoa, koska se adsorboituu voimakkaasti puun polaarisiin soluseinämiin ja muodostaa mahdollisesti kovalenttisia sidoksia tai lisää muodostuvien vetysidosten määrää liiman polymeerien kanssa, parantaen näin liiman tarttuvuutta. [5]

Tutkittaessa tarkemmin HMR:n vaikutusmekanismia todettiin kuitenkin sen todennäköisesti stabiloivan puun pintaa, vähentäen näen liimasaumaan kohdistuvaa jännitystä. Tämä selittää myös sen toimivuuden useilla eri liimatyypeillä. HMR:n sisältämä formaldehydi on kuitenkin myrkyllistä ja tämä vaikeuttaa sen hyödyntämistä suuressa mittakaavassa. [9]

5.2 DMF-primeri

N,N-dimetyyliformamidi (DMF) on hygroskooppinen orgaaninen liuotin, jonka rakenne on esitetty kuvassa 11. Sen on havaittu liuottavan puun soluseinämien ligniiniä, vapauttaen samalla puusta kosteutta, joka pääsee reagoimaan polyuretaaniliiman kanssa, nopeuttaen liiman kovettumista ja estäen samalla kovettumisen jäämistä epätäydelliseksi. [12]



Kuva 11. DMF:n rakenne. Perustuu lähteeseen [40].

DMF:ää käytettiin primerina pyökille kokeessa, jossa liimattiin pyökkiä ja lännendoug-laskuusta 1K-PUR-liimalla. Liimatuille kappaleille ja käsittelemättömille verrokkikappaleille mitattiin WFP-arvo ja leikkausjännitteen kesto kuivana ja kosteana. Kuivilla näytteillä ei havaittu eroa käsiteltyjen ja käsittelemättömien kappaleiden välillä. Kosteilla kappaleilla primerikäsittely kuitenkin paransi sekä leikkausvoiman kestoa että WFP-arvoa huomattavasti molemmilla puulajeilla. DMF on kuitenkin erittäin myrkyllistä, joten se ei sovellu sellaisenaan käytettäväksi primerina. [6]

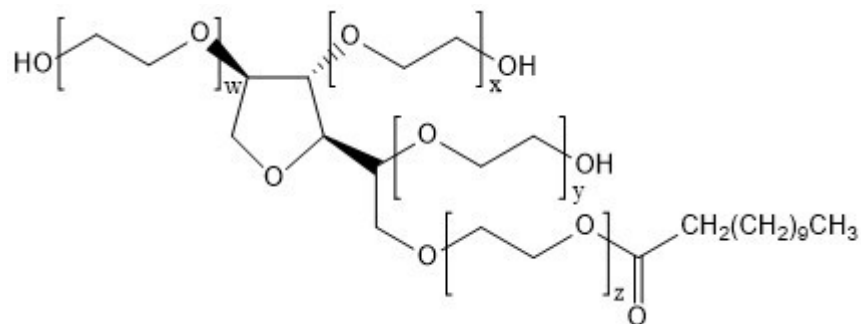
5.3 Desmodur VKS 20-primeri

Desmodur VKS 20 on kaupan nimi seokselle, joka koostuu MDI:stä ja erilaisista isomeereistä. Sitä käytetään tyypillisesti kovettajana liimoissa. Sen käyttö primerina perustuu sen kykyyn tunkeutua puun soluseinämiin ja reagoida soluseinämien hydroksyyliyhmiin kanssa mahdollistaen uusien sidosten muodostamisen liimalle. [13]

Desmodur VKS 20:tä testattiin primerina pyökille, jolle oli tehty erilaisia mekaanisia pintakäsittelyjä. Primeriä levitettiin liimattaville pinnoille 50 g/m^2 ja sen annettiin vaikuttaa 24 tuntia ennen liimaamista. Kokeessa käytetyt liimat olivat 1K-PUR- ja PRF-liimoja ja verrokkeina käytettiin ilman primeriä liimattuja kappaleita sekä DMF-primerillä käsitellyjä kappaleita. Liimatuille kappaleille mitattiin vetolujuus sekä WFP kolmen eri käsittelyn jälkeen: kuivat kappaleet, kosteat kappaleet sekä vedelle altistetut ja kuivatut kappaleet. Molempien primereiden havaittiin parantavan vetolujuutta mutta DMF-primerillä päästiin keskimäärin korkeampiin tuloksiin. [13]

5.4 Polysorbaatti-20-primeri

Polysorbaatti-20 on vesiliukoinen emulgointiaine, jonka soveltuvuutta primeriksi yksikomponenttisille polyuretaaniliimoille on tutkittu [7]. Sen rakenne on esitetty kuvassa 12.



Kuva 12. Polysorbaatti-20:n rakenne. Perustuu lähteeseen [41].

Kokeessa primeriä levitettiin 5 % wt liuksena liimattaville puupinnoille ja sen annettiin imeytyä 5-15 minuuttia ennen liiman levittämistä. Liimattavina puulajeina olivat lännendouglaskuusi ja etelänkeltamänty. Primerillä käsitellyille ja käsittelemättömille verrokki-kappaleille suoritettiin standardin CSA O112.9 mukaiset kokeet, joista määriteltiin leikkauksen kesto ja WFP, sekä standardin EN 391 metodi B:n mukainen delaminaatiokoe. Kokeiden tulokset on esitetty taulukossa 2. [7]

Taulukko 2. Keskimääräinen WFP, leikkausjännityksen kesto ja delaminaatio, suluissa käsittelemättömän puun arvot. Perustuu lähteeseen [7].

Puulaji	WFP (%)	Leikkausjännitys (MPa)	Delaminaatio (%)
Etelänkeltämänty	90 (59)	6,8 (6,6)	2,0 (29,8)
Lännendouglaskuusi	90 (60)	9,8 (8,9)	2,1 (39,5)

Tuloksista nähdään, että erityisesti WFP- ja delaminaatioarvot ovat parantuneet huomattavasti primerikäsittelyn jälkeen. Primerin toimintamekanismin arveltiin olevan sen toimiminen emulgointiaineena hydrofobisen polyuretaanin ja puun välillä, parantaen liiman diffuusiota puun soluseinämiin. Polysorbaatti-20 on vaaraton ja vesiliukoinen aine, joten sillä ei ole samoja haittapuolia kuin HMR:llä ja DMF:llä. [7]

5.5 Purbond PR 3105-primeri

Purbond PR 3105 on vesiliukoinen polyolipohjainen primeri, joka on tarkoitettu käytettäväksi 1K-PUR liiman kanssa lehtipuiden liimauksessa. Sitä käytettiin kokeessa, jossa tutkittiin eri mekaanisten käsittelymenetelmien ja primerin vaikutusta pyökin, tammen, saarnin ja kuusen liimaamiseen 1K-PUR liimalla. Kokeessa primeri ruiskutettiin liimataville pinnoille heti mekaanisen käsittelyn jälkeen ja sen annettiin vaikuttaa 10 minuuttia ennen liiman levittämistä. Mekaanisina käsittelymenetelminä käytettiin hiontaa ja höyläämistä. Jokaisesta puulajista valmistettiin kuudesta lamellista koostuva laminaatti. Verrokkeina käytettiin käsittelemättömiä näytteitä. Koekappaleille suoritettiin delaminaatiokokeet ja niille mitattiin leikkausjännityksen kesto. Delaminaatiokokeiden tulokset on esitetty taulukossa 3. [14]

Taulukko 3. Delaminaatio saarnille, pyökille, tammelle ja kuuselle eri käsittelymenetelmillä. Perustuu lähteeseen [14].

Puulaji	Delaminaatio (%)			
	Hionta	Hionta + pr	Höylääminen	Höylääminen + pr
Saarni	77	27	55	3
Pyökki	40	2	62	2
Tammi	49	35	33	10
Kuusi	3	3	2	1

Verrokkina käytetyllä kuusella delaminaatiokokeissa ei havaittu eroja primerikäsitteltyjen ja käsittelemättömien koekappaleiden välillä. Kaikilla lehtipuilla delaminaatio oli vähintään 30 % suurempaa, kun puuta ei oltu käsitelty primerilla. Saarnilla ja tammella saavutettiin paremmat tulokset höyläämisen jälkeen sekä primerilla käsitellyillä että käsittelemättömillä koekappaleilla. Sen sijaan pyökillä primerilla käsittelemättömillä

koekappaleilla päästiin parempiin tuloksiin hionnan jälkeen, mutta primerikäsittelyn jälkeen eroja hiomisen ja höyläämisen välillä ei ollut enää havaittavissa. Saarni ja tammi ovat kehäputkiloisia puulajeja, kun taas pyökki on hajaputkiloinen. Erot solurakenteessa selittävät todennäköisesti erot mekaanisten pintakäsittelymenetelmien vaikutuksissa. Leikkausjännitteen kesto parani ainoastaan pyökillä primerin vaikutuksesta, muilla puulajeilla ei havaittu merkittäviä eroja. [14]

PR 3105:tä käytettiin kokeessa, jossa tutkittiin yhdeksän eri puulajin liimautuvuutta kolmella eri liimalla. Kokeessa käytetyt puulajit olivat saarni, pyökki, koivu, euroopanvalkopyökki, lehtikuusi, tammi, haapa, valeakaasia ja kuusi. Käytetyt liimat olivat MUF, PRF ja 1K-PUR. 1K-PUR-liimat kanssa käytettiin primeria. Koekappaleille tehtiin delaminaatiokokeet ja niille mitattiin vetolujuudet kuivina ja kosteina. Vetolujuuskokeissa kuivilla kappaleilla saavutettiin riittävä lujuus kaikilla liima-puulaji-yhdistelmillä. Kosteilla koekappaleilla vaihtelua puulajien välillä oli enemmän: pyökillä, saarnella ja tammiella saavutettiin edelleen hyvät vetolujuudet, kun taas muilla puulajeilla saavutettu lujuus vaihteli enemmän käytetystä liimasta riippuen. Erityisesti 1K-PUR:lla liimatuilla lehtikuusella ja valeakaasiolla vetolujuus kosteana laski selvästi. [3]

Delaminaatiokokeissa parhaat tulokset saavutettiin PRF-liimalla. 1K-PUR liima pärjäsi delaminaatiokokeissa heikosti, kuusen ollessa ainoa puulaji jolla päästiin riittävän alhaiseen delaminaatioon. Tutkimuksessa todettiin, että delaminaation määritykseen käytetty standardi EN 302-2, joka on kehitetty havupuille, ei sovellu sellaisenaan lehtipuille, koska eri puulajien välillä havaittiin suuria eroja kuivumisajoissa. Hyvät tulokset vetolujuuskokeissa eivät aina korreloineet delaminaatiokokeiden tulosten kanssa ja tämän vuoksi todettiin, että delaminaatiota ei tulisi pitää ainoana standardina puuliimojen testauksessa. [3]

PR 3105-primerin vaikutusmekanismia tutkittiin atomivoimamikroskopian (AFM) ja Raman-spektroskopian avulla kokeessa, jossa käytettiin pyökkiä ja 1K-PUR-liimaa. Koekappaleina käytettiin sekä poikkipinnoilta että säteen suuntaisesti liimattuja puukappaleita. Ensin tehtiin AFM-mittaukset puukappaleille, joiden tutkittaville pinnoille oli levitetty 165 g/m^2 primeria 10 % vesiliuoksena siveltimellä. Veden annettiin haihtua pinnoilta 24 tunnin ajan ennen mittauksia. Liimattaville koekappaleille levitettiin primeria 20 g/m^2 ja sen annettiin vaikuttaa 10 minuuttia ennen liimausta. Liiman kuivuttua kappaleista leikattiin mikrotomilla $10 \mu\text{m}$ paksuisia poikkileikkauksia Raman-spektroskopiaa varten. AFM-mittauksilla oli tarkoitus selvittää, tunkeutuuko primeri soluseinämiin sisään ja Raman-spektroskopiattutkimusten tavoitteena oli selvittää, tunkeutuuko 1K-PUR-liima soluseinämiin sisään. AFM-mittausten perusteella primeri tunkeutuu jossain määrin soluseinämiin sisään. PUR ei läpäissyt soluseinämiä käsittelemättömillä eikä käsitellyillä näytteillä. Kuitenkin primerilla käsitellyissä kappaleissa havaittiin eroja soluseinämiin pintakerroksien spektreissä, Tästä voitiin päätellä, että primeri joko paransi 1K-PUR:in adheesiota puuhun tai mahdollisti sen tunkeutumisen syvemmälle soluseinämiin pintaan. Tarkan vaikutusmekanismin selvittäminen vaatii kuitenkin lisätutkimuksia. [42]

6. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Viime vuosina tapahtunut insinööripuutuotteiden kehitys on tuonut uusia mahdollisuuksia puun hyödyntämiseksi rakennusmateriaaleina. Halu hyödyntää erilaisia puulajeja rakennusmateriaaleina asettaa kuitenkin uusia haasteita puun liimaukselle. Erityisesti liimauksen vedenkesto on osoittautunut haasteelliseksi osa-alueeksi, kun verrataan lehtipuuden liimausta perinteisesti rakentamisessa käytettyjen havupuiden liimaukseen. Erot liimauksen kosteudenkestossa johtuvat pääosin lehti- ja havupuiden solurakenteiden eroista sekä niiden erilaisesta kosteuskäyttäytymisestä.

Kestävän liimasauman saavuttamiseen vaikuttaa liiman valinnan ja oikean puristusajan ja -paineen lisäksi puun mekaaninen pintakäsittely. Huono mekaaninen käsittely voi vaurioittaa puun pintarakennetta siten, että kestävä liimasaumaa ei muodostu. Eri käsittelymenetelmillä voi olla myös puulajikohtaisesti erilaisia vaikutuksia liimaukseen, joten parhaan tuloksen saavuttamiseksi tulisi käsittelymenetelmä optimoida käytetylle puulajille sopivaksi. Lehtipuuden liimausta ei voida myöskään käsitellä yhtenä kokonaisuutena, vaan eri lehtipuulajien välillä voi olla suuriakin eroja liimautuvuudessa ja eri liimatyyppien toimivuuden välillä. Puulajien välillä on eroja solurakenteessa ja kosteuden aiheuttaman turpoamisen määrässä. Lisäksi liimaukseen voivat vaikuttaa joidenkin puulajien sisältämät uuteaineet.

Puun kosteudenkestävyyttä sekä alttiutta biologiselle hajoamiselle voidaan parantaa modifioimalla puuta. Modifiointiin käytettyjä käsittelymenetelmiä on lukuisia, näistä yleisimpinä lämpökäsittely, asetylointi sekä kyllästäminen. Kaikille menetelmille yhteistä on se, että niillä pyritään vähentämään puun hygroskooppisuutta, jolloin puu sitoo vähemmän kosteutta itseensä ja tällöin myös turpoaa vähemmän eikä ole niin alttiina biologiselle hajoamiselle. Modifiointi vaikuttaa myös puun mekaanisiin ominaisuuksiin sekä liimautuvuuteen. Usein modifiointi heikentää liimauksen kestävyyttä mutta toisaalta esimerkiksi lämpökäsitellyn puun tapauksessa havaittiin, että kosteuden aiheuttama liimasauman heikentyminen oli suhteessa alhaisempaa modifioimattomaan puuhun verrattuna. Lisäksi on kyseenalaista, voidaanko modifioidulle puulle soveltaa samoja standardeja liimasauman kestävyuden suhteen kuin käsittelemättömälle puulle. Esimerkiksi WFP-arvon käyttö kosteudenkestävyyden mittarina sopii huonosti modifioidulle puulle, koska puun sitoessa vähemmän kosteutta ei se myöskään pehmene yhtä paljon, jolloin todennäköisyys liimasauman pettämiselle kasvaa. Modifioidun puun käytön yleistyminen voikin vaatia olemassa olevien standardien päivitystä tai uusien standardien kehittämistä. Modifioidun puun liimausta voitaisiin parantaa myös kehittämällä niille sopivia liimatyyppisiä ja liimaustekniikoita.

Eräs keino puun liimauksen kosteudenkeston parantamiseen on primereiden, eli tartunta-apuaineiden, käyttö. Primerit ovat kemikaaleja, joilla liimattavat pinnat käsitellään ennen

liimausta. Viime vuosikymmeninä on tutkittu erilaisia primereita, joiden on havaittu parantavan liimauksen kosteudenkestävyyttä lehtipuilla. Tällaisia ovat esimerkiksi HMR ja DMF, joista kumpikaan ei kuitenkaan sovellu laajamittaiseen käyttöön niiden käsittelyn vaikeuden sekä myrkyllisyyden vuoksi. Viime vuosina tutkimuksen kohteena olleet polyoli-pohjaiset primerit vaikuttavat lupaavimmilta vaihtoehdoilta liimauksen kosteudenkeston parantamiseksi. Vesipohjaisina ja vaarattomina niiden käyttö on helppoa ja niiden on useassa tutkimuksessa todettu parantavan liimauksen kosteudenkestoja lehtipuilla, erityisesti delaminaation osalta. Primereiden on arveltu parantavan liimauksen kosteudenkestoja joko stabiloimalla puun pintarakennetta esimerkiksi mahdollistamalla liiman tunkeutumisen syvemmälle soluseinämiin tai parantamalla liiman tarttuvuutta puuhun. Puun huokoisuuden ja monimutkaisten molekyyli- ja solurakenteiden vuoksi on vaikea määrittää tarkasti liiman ja puun välisiä vuorovaikutuksia ja sitä, miten ne vaikuttavat liimaukseen. Tämän vuoksi myöskään primereiden vaikutusmekanismeja ei tunneta tarkasti. Tutkimusten perusteella polyolipohjaisten primereiden on arveltu lisäävän liiman tunkeutumista soluseinämiä pintakerrokseen.

Jatkossa mahdollisia tutkimuskohteita ovat polyolipohjaisten primereiden jatkokehitys sekä niiden testaaminen eri puulajien ja liimatyypin kanssa. Primereiden vaikutus modifioidun puun liimaukseen on aihe, josta ei vielä löydy tutkimuksia. Mikäli modifioidun puun liimausta voitaisiin parantaa primereilla, voitaisiin niitä hyödyntää laajemmin eri käyttökohteissa.

LÄHTEET

- [1] E. Hurmekoski, How can wood construction reduce environmental degradation? European Forest Institute, web page. Available (accessed 31.01.2018): http://www.efi.int/portal/news_events/in_focus/?bid=2788.
- [2] M.H. Ramage, H. Burrige, M. Busse-Wicher, G. Fereday, T. Reynolds, D.U. Shah, G. Wu, L. Yu, P. Fleming, D. Densley-Tingley, J. Allwood, P. Dupree, P.F. Linden, O. Scherman, The wood from the trees: The use of timber in construction, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 68, 2017, pp. 333–359.
- [3] J. Konnerth, M. Kluge, G. Schweizer, M. Miljkovic, W. Gindl-Altmutter, Survey of selected adhesive bonding properties of nine European softwood and hardwood species, *European Journal of Wood and Wood Products*, Vol. 74, No. 6, 2016, pp. 809–819.
- [4] Climate change impacts, adaptive capacity, and vulnerability of European forest ecosystems, in: *Adaptation of Forests and Forest Management to Changing Climate*, 2010, pp. 698–709.
- [5] C.B. Vick, E.A. Okkonen, Durability of one-part polyurethane bonds to wood improved by HMR coupling agent, *Forest Products Journal*, Vol. 50, No. 10, 2000, pp. 69–75.
- [6] O. Kläusler, P. Hass, C. Amen, S. Schlegel, P. Niemz, Improvement of tensile shear strength and wood failure percentage of 1C PUR bonded wooden joints at wet stage by means of DMF priming, *European Journal of Wood and Wood Products*, Vol. 72, No. 3, 2014, pp. 343–354.
- [7] C. Amen-Chen, J. Gabriel, Wet adhesion durability improvement of polyurethane wood adhesives with primer, *European Journal of Wood and Wood Products*, Vol. 73, No. 5, 2015, pp. 697–700.
- [8] A.W. Christiansen, C.B. Vick, E. Arnold Okkonen, Development of a novolak-based hydroxymethylated resorcinol coupling agent for wood adhesives, *Forest Products Journal*, Vol. 53, No. 2, 2003, pp. 32–38.
- [9] A.W. Christiansen, Chemical and mechanical aspects of HMR primer in relationship to wood bonding, *Forest Products Journal*, Vol. 55, No. 11, 2005, pp. 73–78.
- [10] R. Kurt, A. Krause, H. Militz, C. Mai, Hydroxymethylated resorcinol (HMR) priming agent for improved bondability of wax-treated wood, *Holz als Roh- und Werkstoff*, Vol. 66, No. 5, 2008, pp. 333–338.
- [11] R. Kurt, C. Mai, A. Krause, H. Militz, Hydroxymethylated resorcinol (HMR) priming agent for improved bondability of silicone modified wood glued with a polyvinyl acetate adhesive, *Holz als Roh- und Werkstoff*, Vol. 66, No. 4, 2008, pp. 305–307.
- [12] O. Kläusler, W. Bergmeier, A. Karbach, W. Meckel, E. Mayer, S. Clauß, P. Niemz, Influence of N,N-dimethylformamide on one-component moisture-curing polyurethane

wood adhesives, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 55, 2014, pp. 69–76.

[13] Effects of mechanical and chemical surface preparation on adhesively bonded wooden joints, 2014, pp. 95–102.

[14] J. Luedtke, C. Amen, A. van Ofen, C. Lehringer, 1C-PUR-bonded hardwoods for engineered wood products: influence of selected processing parameters, *European Journal of Wood and Wood Products*, Vol. 73, No. 2, 2015, pp. 167–178.

[15] Z. Lu, H. Zhou, Y. Liao, C. Hu, Effects of surface treatment and adhesives on bond performance and mechanical properties of cross-laminated timber (CLT) made from small diameter Eucalyptus timber, *Construction and Building Materials*, Vol. 161, 2018, pp. 9–15.

[16] E.M. Petrie, *Handbook of adhesives and sealants*, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, 2007.

[17] S. Ebnesajjad, *Adhesives technology handbook*, 2nd; 2 ed. William Andrew Pub, Norwich, NY, 2008.

[18] A. Ravve, SpringerLink (Online service), *Principles of Polymer Chemistry*, 3rd ed. Springer New York, New York, NY, 2012.

[19] H. Dodiuk, S.H. Goodman, I. Books24x7, *Handbook of thermoset plastics*, third edition, 3rd ed. William Andrew, San Diego, CA, 2014.

[20] Polymer Properties Database, web page. Available (accessed 02.02.2018): <http://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polyvinylester%20type.html>.

[21] Poly(vinyl acetate), web page. Available (accessed 02.02.2018): <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/polyvinylacetate12345900320711>.

[22] P.O. Kettunen, *Wood: structure and properties*, Trans Tech Publications, Uetikon-Zuerich; Enfield (NH), 2006.

[23] *Wood Handbook - Wood as an Engineering Material*, United States Department of Agriculture, web page. Available (accessed 29.11.2018): <http://www.fpl.fs.fed.us/>.

[24] M. Kärkkäinen, *Puutieteen perusteet*, 1st ed. Metsälehti, Hämeenlinna, 2003, 451 p.

[25] V.K. Thakur, M. Thakur, R. Gupta, Review: Raw Natural Fiber Based Polymer Composites, Vol. 19, 2014.

[26] Lignin, web page. Available (accessed 31.01.2018): <http://www.chem.cmu.edu/groups/washburn/res-lignin.html>.

- [27] F.G. Calvo-Flores, J.A. Dobado, J. Isac-García, F.J. Martín-Martínez, Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials: Chemistry, Technology and Applications, 1st ed. John Wiley & Sons Inc, New York, 2015.
- [28] A. Bastani, Bondability of modified wood, 1st ed. Cuvillier Verlag, Göttingen, 2016.
- [29] C.A. Hill, Acetylated Wood: The Science Behind the Material, web page. Available (accessed 30.01.2018): <https://www.accoya.com/wp-content/uploads/2015/06/Calum-Hill-Acetylated-Wood.pdf>.
- [30] Biosidien käytön rajoitukset, Tukes, web page. Available (accessed 17.4.2018): <http://www.tukes.fi/fi/Toimialat/Kemikaalit-biosidit-ja-kasvinsuojeluaineet/Biosidit/Biosidien-kayton-rajoitukset/>.
- [31] D. Stokke, L.H. Groom, Characterization of the Cellulosic Cell Wall, 1st ed. Wiley-Blackwell, US, 2008.
- [32] R.M. Rowell, Handbook of wood chemistry and wood composites, 2nd ed. CRC Press, Boca Raton, 2013.
- [33] Adhesives for load bearing timber structures. Test methods. Part 2: Determination of resistance to delamination. Suomen Standardoimisliitto SFS ry, <https://online-sfs-fi.libproxy.tut.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CEN/ID2/3/542516.html.stx>.
- [34] S. Aicher, H.-. Reinhardt, Delamination properties and shear strength of glued beech wood laminations with red heartwood, Vol. 65, 2007, pp. 125–136.
- [35] ASTM D905: Standard Test Method for Strength Properties of Adhesive bonds in Shear by Compression Loading, ASTM International, <https://www.astm.org/Standards/D905.htm>.
- [36] Adhesives for load-bearing timber structures. Test methods. Part 1: Determination of longitudinal tensile shear strength, Suomen Standardoimisliitto SFS ry, <https://online-sfs-fi.libproxy.tut.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CEN/ID2/3/229114.html.stx>.
- [37] C.R. Frihart, R. Brandon, J.F. Beecher, R.E. Ibach, Adhesives for Achieving Durable Bonds with Acetylated Wood, Polymers, Vol. 9, No. 12, 2017.
- [38] H. Kol, G. Ozbay, Adhesive bond performance of heat-treated wood at various conditions, Journal of Environmental Biology, Vol. 37, No. 4, 2016, pp. 557–564.
- [39] W.T.Y. Tze, G. Bernhardt, D.J. Gardner, A.W. Christiansen, X-ray photoelectron spectroscopy of wood treated with hydroxymethylated resorcinol, International Journal of Adhesion and Adhesives, Vol. 26, No. 7, 2006, pp. 550–554.
- [40] N,N-Dimethylformamide, web page. Available (accessed 01.02.2018): <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/227056>.

[41] TWEEN 20, web page. Available (accessed 01.02.2018): <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/p9416>.

[42] K. Casdorff, O. Kläusler, J. Gabriel, C. Amen, C. Lehringer, I. Burgert, T. Keplinger, About the influence of a water-based priming system on the interactions between wood and one-component polyurethane adhesive studied by atomic force microscopy and confocal Raman spectroscopy imaging, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 80, 2018, pp. 52–59.