



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

JUSSI HÄNNINEN  
VESILASIKEMIA - KÄYTTÖKOHTEET JA TUTKIMUS  
Kandidaatintyö

Kemian ja biotekniikan laboratorio

Tarkastaja: Riikka Lahtinen, TTY  
Ohjaaja: Soilikki Kotanen, Kiihto Oy

## TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Tekniikan ja luonnontieteiden TkK-tutkinto-ohjelma, Teknis-luonnontieteellinen

**HÄNNINEN, JUSSI:** Vesilasikemia – käyttökohteet ja tutkimus

Kandidaatintyö, 28 sivua

Kesäkuu 2018

Pääaine: Kemia

Tarkastaja: Riikka Lahtinen

Ohjaaja: Soilikki Kotanen

Avainsanat: Vesilasi, natriumsilikaatti, epäorgaaninen liima, palonestoaine

Vesilasi koostuu natriumoksidista ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) ja piidioksidista ( $\text{SiO}_2$ ). Vesilasi on vesiliukoista. Vesilasiliuos on emäksistä ja sillä on voimakas puskurointikyky. Vesilasi alkaa polymeroitua, kun sen vesiliuoksen pH laskee alle 10. Vesilasin viskositeetti kasvaa voimakkaasti, kun vettä haihtuu vesiliuoksesta. Vesilasilla on paljon sovelluksia ja sen ominaisuudet vaihtelevat paljon, kun natriumoksidin ja piidioksidin moolisuhdetta muutetaan. Vesilasi on edullista ja ihmiselle sekä ympäristölle turvallista oikein käytettynä.

Vesilasia voidaan käyttää epäorgaanisena liimana ja palonestoaineena. Vesilasi ei leimahda liekeistä ja se kestää yli 1000 °C:n lämpötilan. Tässä työssä etsitään ratkaisuja ongelmiin, joita vesilasin käyttämisenä liimana tai palonestoaineena esiintyy. Näitä ovat vesilasin vesiliukoisuus, heikot tartuntaominaisuudet ja liimojen hidas kuivuminen varsinkin tiiviiden pintojen välissä. Näiden lisäksi selvitettiin mitä tutkimuksia vesilaseista on viime aikoina tehty. Ratkaisua ongelmiin etsittiin kirjallisuudesta.

Vesilasiliiman kuivuminen perustuu vesilasin polymerointiin ja veden haihtumiseen. Vesilasin polymeroitumista saadaan tehostettua lisäämällä siihen happoa tai ainetta, joka muodostaa happoa reagoidessaan vesilasin kanssa. Veden haitumista liimaussaumasta saadaan tehostettua lämmittämällä sitä. Paras lämpötila tähän on 80 °C. Lämmittämisen lisäksi liimauspintoja täytyy puristaa toisiaan vasten. Tehokkainta on asettaa puristus yhteen tiettyyn pisteeseen tietyn kokoiselle alueelle, jolloin pienet vesikuplat liikkuvat sivuille, eikä epätasaista tartuntaa aiheuttavaa isoa vesikuplaa pääse syntymään. Vesilasiliiman vedenkestoa saadaan parannettua lisäaineilla. Näistä yksi esimerkki on superfosfaatin ja kalsiumoksidin sekoitus. Superfosfaatti tehostaa liiman kuivumista ja kalsiumionit parantavat vedenkestoa. Vesilasista valmistettuja palonestoaineita täytyy käsitellä lisäaineilla kuten etanolin ja etikkahapon seoksella, jotta niiden vedenkestoa saadaan parannettua. Liimojen ja palonestoaineiden lisäksi vesilasien tutkimusta on paljon rakennusteollisuudessa sementeissä ja geopolymeereissä, joiden uskotaankin muuttavan rakennusteollisuutta. Rakennusteollisuuden lisäksi vesilasien tutkimusta on paljon pesuaineiden puolella, sillä vesilasin avulla saadaan tehtyä jauhemaista pesuainetta ympäristöystävällisempää nestemäistä pesuainetta.

## SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO .....	1
2.	VESILASIKEMIA.....	2
2.1	Vesilasin valmistus ja ominaisuudet .....	2
2.2	Vesilasin polymeroituminen .....	6
2.3	Vesilasit ja lisäaineet.....	7
3.	VESILASIEN KÄYTTÖKOHTEET.....	10
3.1	Epäorgaaninen liima.....	10
3.1.1	Kuivumismekanismit .....	12
3.1.2	Adheesion, vedenkeston ja sitkeyden parantamismahdollisuudet .	18
3.2	Palonestoaine.....	19
4.	VESILASIKEMIAN VIIMEAIKAISIA TUTKIMUKSIA.....	22
5.	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET.....	23
	LÄHTEET.....	25

# 1. JOHDANTO

Vesilasi eli natriumsilikaatti koostuu natriumoksidista ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) ja piidioksidista ( $\text{SiO}_2$ ). Natriumoksidin ja piidioksidin osuus vaihtelee vesilaseissa, ja eri seososuuksilla saadaan aikaan paljon erilaisia ominaisuuksia. Natriumsilikaatin yleinen kemiallinen kaava on  $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ , jossa  $m$  kertoo, mikä on  $\text{SiO}_2$ :n ja  $\text{Na}_2\text{O}$ :n suhde. Sekä kiinteää, että vesiliuoksessa olevaa natriumsilikaattia kutsutaan vesilasiksi, mutta vesilasin nimi on peräisin vesilasin vesiliukoisuudesta. Vesilasin vesiliuos on emäksistä ja sillä on erittäin hyvä puskurointikyky. Puskurointikyky ja pH vaihtelevat natriumoksidin ja piidioksidin seososuuksien mukaan. [1] Vesilasia valmistettiin ensimmäistä kertaa jo 1500-luvulla, mutta silloin ei vielä tiedetty sen olevan vesiliukoista. J.N. Von Fuchs tutki vesilasia enemmän 1800-luvulla. Hän keksi monta sovellusta, joissa vesilasia nykyään käytetään. [2] Vuonna 2004 Yhdysvalloissa valmistettiin 1,1 miljoonaa tonnia vesilasia, jota käytetään lukuisissa eri sovelluksissa liimoista pesuaineisiin [1, 3].

Vesilasipohjaista liimaa on valmistettu kauan, mutta liimoilla on edelleen tiettyjä haasteita. Liimoilla on heikot tartuntaominaisuudet ja tämän lisäksi vesilasiliimojen kuivuminen kestää kauan. Ongelma vesilasiliimoilla on myös vesilasin vesiliukoisuus. Mikäli vesilasiliimalla liimattu sovellus joutuu veden kanssa kosketuksiin, valuu liima pois ja vähäinkin liimateho katoaa. Vesilasiliima on kuitenkin tärkeä sovellus, sillä käytännössä se on palamatonta liimaa. Vesilasin sovelluksissa on vielä paljon tutkittavaa ja kehitettävää.

Kandidaatintyön tavoitteena on selvittää kirjallisuudesta vesilasikemian toimintaa ja ominaisuuksia, sekä esitellä vesilasin käyttökohteita yleisesti. Lisäksi etsitään keinoja valmistaa siitä epäorgaanista liimaa, jolla on paremmat tartuntaominaisuudet, sekä parempi vedenkesto. Lopuksi selvitetään mihin vesilasin viimeaikainen tutkimus on keskittynyt ja mihin tutkimus tulee mahdollisesti tulevaisuudessa keskittymään. Tässä kandidaatintyössä kappaleessa 2 käsitellään vesilasikemiaa yleisesti. Kappaleessa 3 pureudutaan vesilasin käyttökohteisiin ja tarkastellaan tarkemmin vesilasin käyttöä epäorgaanisena liimana sekä palonestoaineena. Lopuksi kappaleessa 4 esitellään tämän hetken vesilasikemian tutkimuksia ja kappaleessa 5 tehdään yhteenveto vesilasin ominaisuuksista sekä mahdollisuuksista parantaa vesilasista valmistettuja liimoja.

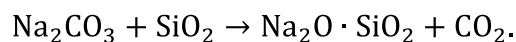
## 2. VESILASIKEMIA

Vesilasikemialla tarkoitetaan tässä työssä natriumsilikaattien kemiaa. Vesilaseihin kuuluu myös muita silikaatteja, kuten kaliumsilikaatit. Natriumsilikaatti koostuu natriumoksidista ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) ja piidioksidista ( $\text{SiO}_2$ ). Natriumsilikaatti on siis epäorgaaninen suola. Sitä on saatavana lasimaisen kiinteänä, jauheena ja siirappimaisena kirkkaana nesteenä vesiliuoksessa. [1, 4]

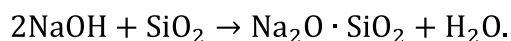
Vesilasi voidaan luokitella yleisesti turvalliseksi ja matalan riskin kemikaaliksi ottaen huomioon sen fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet sekä myrkyllisyyden ja haitallisuuden ympäristölle. Vesilasi on tosin emäksistä, mutta ainoa vesilasi, joka on määritelty syövyttäväksi Euroopan unionin vaarallisten aineiden direktiivissä, on natriummetasilikaatti, jonka kemiallinen kaava on  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . [5] Vesilasin huolimattomasta käytöstä voi seurata ongelmia. Emäksinen vesilasiliuos on ihoa, silmiä ja hengitysteitä ärsyttävä aine. Pitkäaikaisempi altistus vesilasipölylle voi aiheuttaa erilaisia tulehduksia iholla, silmissä ja hengityselimissä. Nieltäessä vesilasia aiheutuu isompia vaikeuksia, se polttaa vatsalaukkua, nostaa sykkeen, aiheuttaa shokin ja saattaa aiheuttaa syöpää. [1]

### 2.1 Vesilasin valmistus ja ominaisuudet

Vesilasia valmistetaan natriumoksidista ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) ja piidioksidista ( $\text{SiO}_2$ ). Käytännössä yhdistetään hiekkaa (piidioksidia) ja kalsinoitua soodaa ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) korkeassa lämpötilassa (1 770 K), kuten kuvassa 1 on esitetty. Säätelemällä hiekan ja kalsinoituneen soodan suhdetta saadaan ominaisuuksiltaan erilaisia vesilaseja. [6, 7] Reaktioyhtälö yksinkertaistettuna valmistukselle on



Tällä valmistusmenetelmällä saadaan aikaan kiinteää vesilasia, joka voidaan murskata jauheeksi. Kiinteä vesilasi liukenee hyvin veteen ja sitä voidaan myydä vesiliuoksena. Vesilasia voi valmistaa myös suoraan vesiliuokseksi liuottamalla piidioksidia paineen alaisena kuumennettuun natriumhydroksidivesiliuokseen seuraavasti [4]:



Vesilasi valmistetaan yleensä kiinteäksi. Kiinteä vesilasi liuotetaan veteen, jolloin se muodostaa viskoosisen emäksisen liuoksen. Liukenemisen määrä riippuu  $\text{SiO}_2$ :n ja  $\text{Na}_2\text{O}$ :n suhteesta, silikaatin konsentraatiosta ja partikkelikoosta. [8]

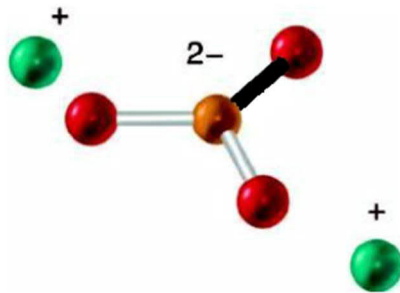


*Kuva 1. Vesilasin valmistus. Vasemmalla ylhäällä hiekkaa ja kalsinoitua soodaa sulatetaan. Oikealla seos jäähdyytetään ja vasemmalla alhaalla nähdään valmis tuote kiinteinä lasimaisina paloina. [5]*

Yleinen kemiallinen kaava vesilaseille on  $M_2O \cdot mSiO_2$ , missä M on alkalimetalli (K, Na, Li).  $m$  kertoo, mikä on  $SiO_2$ :n ja  $M_2O$ :n suhde. Yleinen arvo  $m$ :lle on 0,5–4. [8] Koska suhde ei ole aina sama, ei vesilasille voida määrittää tarkkaa kemiallista stoikiometriaa ja sitä kautta moolimassaa. Alkalisilikaattien liukoisuus veteen pienenee, kun alkalimetallikationin  $M^+$  koko pienenee. Eli pienin liukoisuus on litiumsilikaatilla, toiseksi pienin natriumsilikaatilla ja suurin kaliumsilikaatilla. [5] Kuten aiemmin mainittiin, tässä työssä käsitellään pääasiassa vesilasia, jonka alkalimetallina on natrium. Kuvassa 2 on esitetty natriumsilikaatin yksinkertaisin muoto natriummetasilikaatti ioneina vesiliuoksessa. Taulukossa 1 on kuvattu esimerkkinä PQ Corporationin tarjoamia natriumsilikaatteja eri suhteella  $m$ , sekä niiden ominaisuuksia.

Taulukko 1. PQ Corporationin tarjoamia natriumsilikaatteja vesiliuoksessa eri  $\text{SiO}_2$ :n ja  $\text{M}_2\text{O}$ :n suhteella  $m$ , sekä niiden tiheyden  $\rho$  ( $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ), pH:n ja viskositeetin  $\eta$  (cP) arvoja. Viimeisessä sarakkeessa myös kuvattu hieman kyseistä liuosta. [9]

Tuotteen nimi	$m$	$\text{Na}_2\text{O}$ (%)	$\text{SiO}_2$ (%)	$\rho$ ( $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ )	pH	$\eta$ (cP)	Kuvaus
<b>STIXSO™ RR</b>	3,25	9,22	30,0	1,42	11,3	830	Siirappinen neste
<b>N®</b>	3,22	8,90	28,7	1,39	11,3	180	Siirappinen neste
<b>E®</b>	3,22	8,60	27,7	1,38	11,3	100	Kirkas
<b>O®</b>	3,22	9,15	29,5	1,41	11,3	400	Vahvempi kuin N®
<b>K®</b>	2,88	11,00	31,7	1,48	11,5	960	Tahmainen, raskas siliikaatti
<b>M®</b>	2,58	12,45	32,1	1,52	11,8	780	Siirappinen neste
<b>STAR™</b>	2,50	10,60	26,5	1,41	11,9	60	Kirkas, vakaali liuos
<b>RU™</b>	2,40	13,85	33,2	1,56	12,0	2 100	Erittäin siirappinen
<b>D™</b>	2,00	14,70	29,4	1,53	12,7	400	Siirappinen emäksinen neste
<b>B-W™ 50</b>	1,60	16,35	26,2	1,53	13,4	280	Erittäin emäksinen siirappinen neste

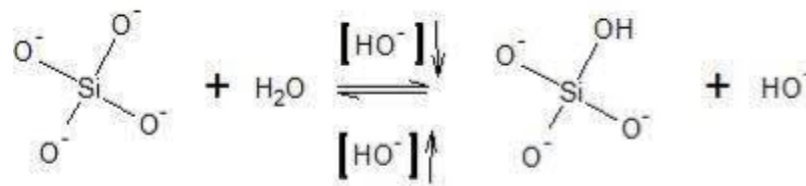


*Kuva 2. Kuvitusta natriumsilikaatin yksinkertaisimman muodon eli natriummetasilikaatin rakenteesta. Keskellä on piiatomi, josta lähtee kolme happiatomia. Yksi happiatomi on kiinni kaksoissidoksella (tummempi viiva). Kaksi positiivista atomia sivuilla ovat natriumia. [1]*

Natriumsilikaatin komponentit natriumoksidi ja piidioksidi omaavat lähes samat molekyylimassat ( $M(\text{SiO}_2) = 60,083 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{Na}_2\text{O}) = 61,979 \text{ g/mol}$ ) [10]. Tällöin natriumoksidin ja piidioksidin paino- ja moolisuhteet ovat lähes samat.  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  suhde  $m$  vaikuttaa paljon vesilasin ominaisuuksiin. Vesilasiliuoksen tiheys voidaan määrittellä tietyllä suhteella  $m$  kiinteän aineen kokonaiskonsentraation avulla. Mitä korkeampi suhde  $m$  sitä matalampi tiheys. Tiheyteen vaikuttaa voimakkaasti myös lämpötila. Kun lämpötila kasvaa, tiheys pienenee. Vesilasin viskositeettiin vaikuttaa konsentraatio, tiheys, suhde  $m$  ja lämpötila. Viskositeetti nousee voimakkaasti, kun suhde  $m$  kasvaa, eli kun  $\text{SiO}_2$ :n määrä kasvaa. Korkean suhteen vesilaseissa viskositeetti kasvaa ja vesilasista tulee lopulta puolijähmeää. [3]

Vesilasiliuos on emäksistä (pH 10–13). pH vaihtelee kuitenkin konsentraation ja suhteen  $m$  muuttuessa. pH pienenee, kun suhde  $m$  kasvaa eli kun  $\text{SiO}_2$ :n määrä kasvaa. Vesilasilla on myös hyvä puskurointikyky, joka kasvaa, kun silikaattien osuutta lisätään. Puskurointikyvyn takia titrattaessa vesilasia hapolla pH pysyy korkeana lähes niin kauan, että kaikki emäs on neutraloitu. Vesilasin puskuroitusreaktio on esitetty alla kuvassa 3. Kuvan 3 piiatomista lähtee 4 happea ja kuvan 2 piiatomista vain 3. Kuvassa 2 kyseessä oli natriummetasilikaattia ja kuvassa 3 on natriumsilikaattia, jolloin suhde  $m$  on erilainen ja vesilasi käyttäytyy vesiliuoksessa eri tavalla. [11]



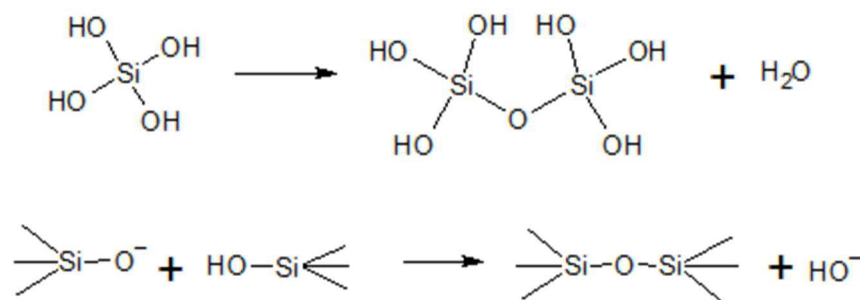


Kuva 3. Vesilasin puskurointireaktio [11].

## 2.2 Vesilasin polymeroituminen

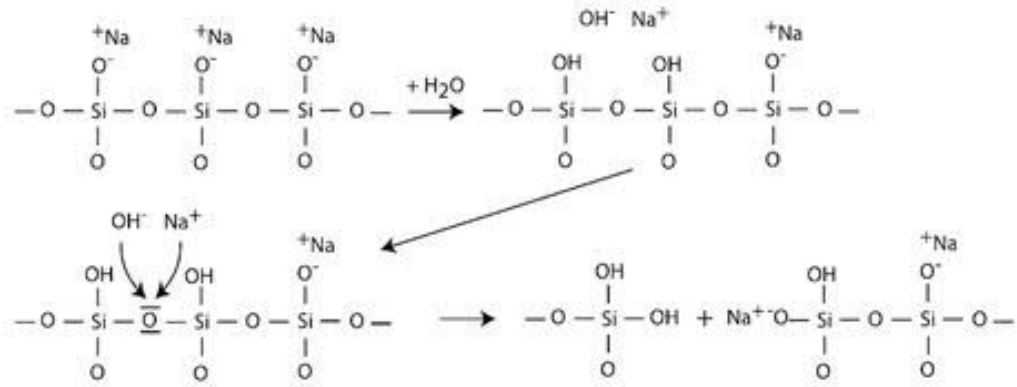
Vesilasissa silikaatit alkavat polymeroitua silikageeliksi, kun pH tippuu alle 10:n. Polymeroitumiseen vaikuttaa vesilasiliuoksen konsentraatio, lämpötila, pH ja muut tekijät. Polymeroinnissa suurin vaikutus on sillä, että pH saadaan alhaiseksi. Väkevät vesilasiliuokset polymeroituvat muodostaen geeliä. Laimeammat liuokset taas muodostavat happoa lisättäessä kolloidista silikaliuosta. [3]

Yli 75% vesilasiliuosten silikaateista on joko polymeroituneena tai kolloidisessa muodossa. Kolloidisien anionien pinnalle adsorboituu natriumkationeja. Polymeroitumisessa monomeerina toimii piihappo ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ). Se on epästabiili yhdiste ja polymeroituu helposti jakamalla OH- ryhmiä Si- atomien kesken. Tästä syntyy siloksaania (Si-O-Si) ja vesi eliminoiduu kuvan 4 reaktioiden mukaisesti. [3]



Kuva 4. Siloksaanin muodostuminen monopiihaposta [3].

Kuvassa 4 syntyneellä siloksaanipolymeerillä ei ole säännöllistä rakennetta. Se voi olla lineaarinen tai syklinen. Piin ja hapen välille syntyvien sidoksien määrä on myös vaihteleva. Rakenteeseen ja sidoksien määrään vaikuttaa suhde  $m$  ( $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ ) ja vesilasiliuoksen konsentraatio. Suhteen  $m$  kasvaessa, eli  $\text{SiO}_2$ :n määrän kasvaessa polymeroinnista syntyy monimutkaisempia ja isompia polymeerejä, joilla on myös suurempi viskositeetti. Konsentraation kasvaessa, polysilikaatti anionien määrä kasvaa ja polymeroituminen lisääntyy. [3]



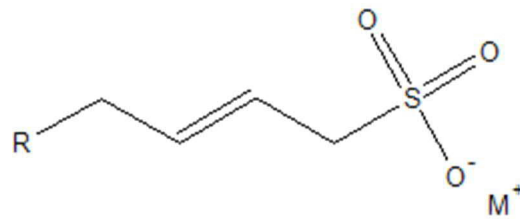
Kuva 5. Depolymeroitumisen mekanismi [12].

Kuvassa 5 on esitetty kuinka depolymeraatio eli siloksaanipolymeerin hajoaminen takaisin monomeereiksi tapahtuu [12]. Siloksaanipolymeeri alkaa depolymeroitua liuosta laimennettaessa. Vesi hajoaa hydroksidi-ioniksi ja jäljelle jäänyt vety kiinnittyy natriumin tilalle piiatomissa kiinni olevaan happeen. Hydroksidi-ionit hajottavat yhdessä natrium kationien kanssa siloksaanipolymeeriketjun. [3, 9, 12]

### 2.3 Vesilasit ja lisäaineet

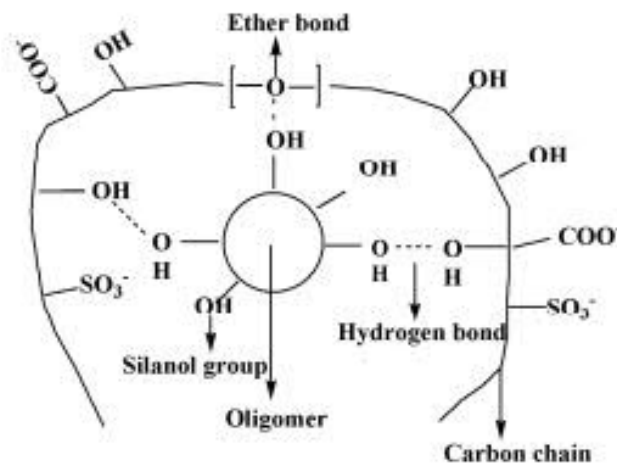
Lisäaineilla voidaan vaikuttaa vesilasien ominaisuuksiin. Tiettyjä ominaisuuksia vesilasissa halutaan muuttaa, jotta vesilasista saataisiin parempia sovelluksia. Esimerkiksi vesilasista valmistetun liiman vedenkestoa halutaan parantaa. Tutkimalla eri aineiden käyttäytymistä vesilasin kanssa voidaan löytää yhdistelmiä, joilla on juuri täydelliset ominaisuudet johonkin sovellukseen.

Vesilasin polymeroitumista on tutkittu lisäämällä vesilasiin  $\alpha$ -olefiini sulfaattia (AOS), jonka rakenne on esitetty kuvassa 6. AOS:n hiiliketjun pituus on yleensä 14-16 hiiltä. Tutkimuksessa massojen suhde oli  $(\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2)$ : AOS = 1:0,2;  $m = 2,6 \sim 2,8$ . Kuten edellä todettiin, vesilasi polymeroituu silikageeliksi pH:n ollessa alle 10. Polymeroituminen tapahtuu vaiheittain ensin pienemmiksi oligomeereiksi, ja lopulta oligomeerit yhdistyvät ja muodostavat silikageeliä. [13]



Kuva 6. Alfa-olefiini sulfaatin rakennekaava. Hiiliketjun pituus on yleensä 14-16 hiiltä. [14]

AOS:n lisääminen vaikutti polymerointiprosessiin hidastamalla sitä. AOS asettui peitteeksi monomeerien ja oligomeerien päälle, kuten kuvassa 7 on esitetty, jolloin polymeroituminen ei päässyt etenemään luonnollisesti. AOS saa pidettyä mono- ja oligomeerejä sisällään vetysidoksien avulla. AOS esti polymeroitumista, vaikka pH:ta alennettiin. [13]



Kuva 7. AOS peittää monomeereja ja oligomeerejä, jolloin polymerointi estyy [13].

Vesilasiliuos jakautuu pääasiassa kolloidiseen osuuteen ja liuenneisiin ioneihin: natriumionit, hydroksidi-ionit ja silikaatti-ionit ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ). Kolloidinen osuus on yhdistelmä polysilikaattien anioneja. Nämä negatiivisen varauksen omaavat kolloidiset partikkelit ovat erittäin reaktiivisia pH:n ollessa alle 3,5. Niiden reaktiivinen pinta adsorboi kationeja ja polaaraisia aineita. [3]

Vesilasi kovettuu polymeroitumalla, kun siihen lisätään hiilidioksidia. Kovettuminen tapahtuu ensin vesilasin pinnalla, ja siihen muodostuu kalvo, jolloin sisäosa jää vielä pehmeäksi. Tämän estämiseksi vesilasiin on lisätty natriumfluorosilikaattia, joka on toiminut kovettajana vesilasiliuoksessa. Natriumfluorosilikaatin avulla saadaan muodostettua piihappoa  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , joka polymeroituu pH:n laskiessa alle 10. [15]

Lisää aineita, joilla vesilasiliiman saa kovetettua on esitetty luvussa 3.1.1. Ne kaikki perustuvat samaan ideaan, jossa vesilasiin lisätään joko happoa tai happoa muodostavaa

ainetta, jolloin vesilasi alkaa polymeroitua tai muulla tavalla muodostaa adhesiivisen sidoksen. Polymeroinnissa syntyvä geeli muodostaa tällaisen sidoksen ympäröivän aineen esimerkiksi: hiekan, lentotuhkan, sementin tai puun kanssa. [3]

Metallikationien kuten  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ja  $\text{Mg}^{2+}$  reagoiessa vesilasin kanssa muodostuu veden liukenematon yhdiste. Näillä reaktioilla voidaan valmistaa väriaineita tai komponentteja, joita käytetään täyteaineina, kittinä, ioninvaihtimena, katalyyttinä, absorbenttina ja muina tuotteina. Kalsiumkationeja vesilasiin saadaan lisättyä kalsiumkloridilla, joka reagoi nopeasti silikaattiliuosten kanssa. Tämä reaktio on tehokas tekemään silikaattiliuoksesta veden liukenemattoman. Kalsiumkloridin reaktio vesilasin kanssa on esitetty luvussa 3.1.1. Alumiinikationeja saadaan vesilasiin lisäämällä erilaisia alumiiniseoksia vesilasiin. Tästä syntyneet natrium-alumiinisilikaatit ovat tehokkaita ioninvaihtimia veden pehmytykseen. Metallikationien lisäämismääriin vaikuttaa niiden kemialliset sekä fyysiset ominaisuudet. [3]

### 3. VESILASIEN KÄYTTÖKOHTEET

Vesilaseille on olemassa monia käyttökohteita. Vesilasi on edullista ja sillä on ominaisuuksia, joita voidaan hyödyntää monissa sovelluksissa. Vesilasien ominaisuuksia pystytään myös muokkaamaan paljon, jolloin käyttökohteiden määrä lisääntyy entisestään. Vesilasi on oikein käytettynä turvallista niin ihmiselle kuin ympäristöllekin.

Paperinvalkaisussa vesilasi on stabiloimassa vetyperoksidia valkaisuliuksessa. Stabi-loinnin avulla kustannuksia saadaan alemmaksi. Vesilasi deaktivoi liuksessa metalleja, jotka toimisivat muuten katalyyttinä vetyperoksidin hajoamiselle. Vesilasin avulla val-kaisuliuos saadaan sopivalle pH alueelle, jossa vetyperoksidi toimii tehokkaimmin. Ve-silasi on myös pääraaka-aineena jätteenpaperin musteen poistossa. [3]

Vesilasilla on hyvä puhdistuskyky, joten sitä käytetään paljon erilaisissa puhdistusai-neissa. Vesilasin emäksisyyden ansiosta sillä saa neutraloitua hapanta likaa, muodostettua emulsion rasvojen ja öljyjen kanssa, sekä hajotettua proteiineja. Korkean puskurointiky-vyn ansiosta vesilasi pysyy emäksisenä pesuliuksessa, vaikka seassa olisi happoja. Ve-silasi toimii veden pehmittimenä muodostamalla metalli-ionikomplekseja kalsium- ja magnesiumionien kanssa. Lisäksi vesilasi estää korroosiota muodostamalla kalvon me-talliputken pinnalle. [3, 4]

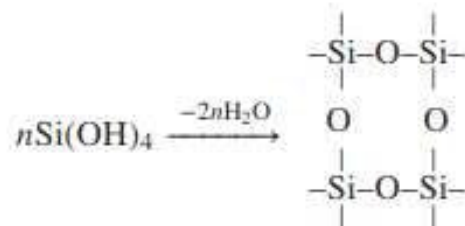
Vesilasin avulla juomavedestä saa tehtyä puhtaampaa ja turvallisempaa. Se pääasiassa poistaa vedestä haitallisia raskaita metalleja kuten lyijyä ja kuparia. Vesilasin muodos-tama kalvo vesiputken pinnalla poistaa haitalliset aineet. Vesilasi on hyvä veden puhdis-taja, sillä siitä ei tule veteen haitallisia fosfaatteja ja sinkkiä. Pehmeään ja hieman happa-maan veteen on todettu liukenevan enemmän lyijyä, kuin hieman emäksiseen, joten vesi-lasin nostaessa pH:n alueelle 8–10 vähenee lyijyn määrä vedestä. [3]

Vesilasia käytetään näiden lisäksi porausnesteenä, rakennusteollisuudessa sidosaineena, maaperän kovettamiseen ja metallivalumuottien sidosaineena. Metallivalumuoteissa ve-silasi on ympäristöystävällinen vaihtoehto sidosaineeksi. [3] Tässä työssä tarkastellaan vesilasien käyttöä epäorgaanisena liimana ja palonestoaineena.

#### 3.1 Epäorgaaninen liima

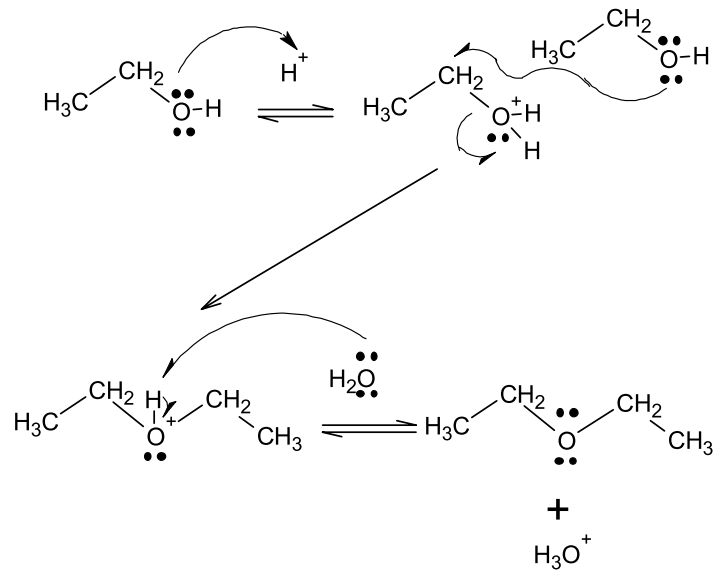
Silikaattien reagoidessa happoa muodostavien aineiden kuten orgaanisten estereiden kanssa, muodostuu aineita, joilla on tartuntaominaisuuksia. Liimana käytettävässä vesi-lasissa suhde  $m$  ( $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ ) on hyvä olla välillä 2,8–3,2; jolloin liuksessa on hieman korkeampi pitoisuus polymeroitunutta silikaattia. Vesilasiliimat ovat edullisempi vaihto-ehto perinteisille polyvinyliasettaatti (PVA) liimoille. [3]

Vesilasista syntyy liimaa käytännössä polymeroitumisen seurauksena. Reaktio tapahtuu kuvan 8 reaktioiden mukaisesti. Vesiliuoksessa vesilasista osa on piihappona ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ), joka polymeroituu, kun liuoksen pH laskee alle 10. Polymeroinnissa piihapposta eliminoiduu vettä kondensaatioreaktiossa. Optimaalinen lämpötila polymeroitumiselle on  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , jolloin piihapposta eliminoinut vesi haihtuu parhaiten liuoksesta ja veden haihtuessa liuoksen viskositeetti kasvaa voimakkaasti. Reaktiossa syntyy verkkorakenne, jossa vuorottelevat Si ja O atomit. [16] Syntynyt verkkorakenne on vesiliukoinen ja depolymeroituu luvussa 2.2 esitetyllä tavalla.



Kuva 8. Vesilasissa tapahtuvat reaktiot vesilasiliiman kuivuessa [16].

Vesilasin polymeroitumisen kondensaatioreaktiota voisi verrata kahden alkoholin kondensaatioreaktioon, jossa lohkeaa vettä pois. Kuvassa 9 on esimerkki kahden etanolin kondensaatioreaktiosta. Kyseinen reaktio tarvitsee happamat olosuhteet, jolloin alkoholi-ryhmän hapen vapaat elektroniparit hyökkäävät vapaaseen vetyioniin ja muodostavat paremman lähtevän ryhmän eli vesimolekyylin. Tämän jälkeen toisen etanolin hapen vapaa elektronipari hyökkää toisen etanolin keskimmäiseen hiileen ja samaan aikaan vesimolekyylin lohkeaa pois. Irronnut vesimolekyylin nappaa vielä ylimääräisen vedyn keskimmäisestä hapesta ja lopulta syntyy eetteri. [17] Pii ja hiili ovat kemiallisesti hyvin samanlaisia, joten voisi olettaa, että vesilasin polymeroituminen tapahtuu samantyyllisellä mekanismilla.



Kuva 9. Kahden etanolin kondensaatioreaktio [17].

Vesilaseista tehtyä liimaa käytetään pääasiassa paperin ja pahvin liimaamiseen. Hyvä esimerkki on aaltopahvin valmistus. Näitä liimoja voi käyttää myös puiden, metallien, lasin, posliinin, nahan, tekstiilien, kivimateriaalien, lasikuidun, optisten lasien, eristeiden ja moneen muun asian liimaamiseen. Vesilasiliiman ylivoimainen ominaisuus on lämmönkesto. Vesilasiliima kestää jopa 1 100 °C:n lämpötilan. [18]

### 3.1.1 Kuivumismekanismit

Vesilasiliiman kuivuminen perustuu vesilasin polymeroitumiseen ja veden haihtumiseen vesilasiliuoksesta. Vesi poistuu vesilasista haihtumalla ja kapillaarisesti väliaineen kautta. Vesilasin kuivuessa se muuttuu ensin geelimäiseksi ja lopulta kiinteäksi kuivuneeksi liimaksi. Kuivumisnopeuteen vaikuttaa ympäristön kosteus ja lämpötila. Yleensä tämä kuivuminen on todella hidasta eikä vastaa käyttäjän tarpeisiin tarpeeksi hyvin. Vesilasiliiman kuivumisen nopeutta voidaan kasvattaa lisäämällä siihen erilaisia aineita. Näiden aineiden kemiallinen kirjo on hyvin laaja, mutta kaikissa on takana sama periaate. Ne kaikki vapauttavat piihappoa emäksisestä vesilasista, ja niin kuin luvussa kaksi todettiin, pH:n ollessa alle 10 vesilasi alkaa polymeroitua ja monomeerinä toimii piihappo. [19] Edellisessä luvussa kuvassa 8 on kuvattu piihapon polymeroitumisen reaktioyhtälö.

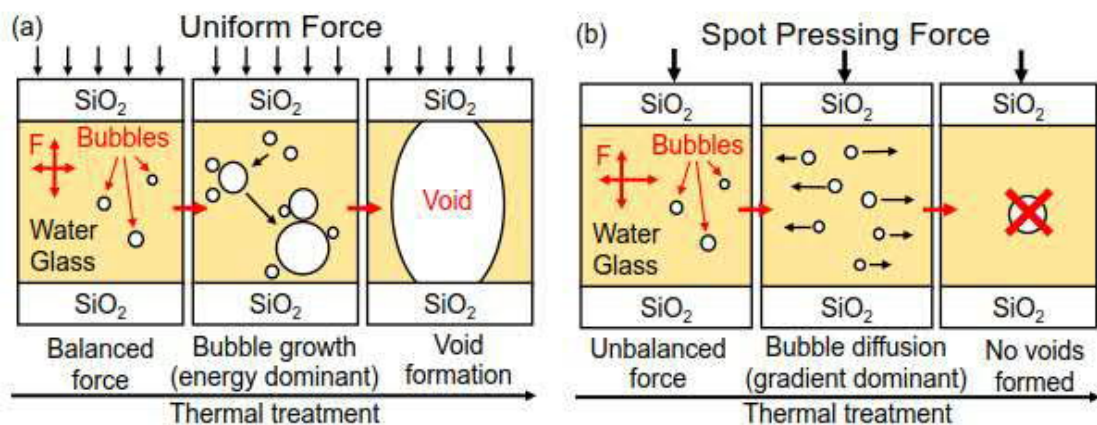
Vesilasin kuivuessa sen viskoosisuus kasvaa erittäin nopeasti. Esimerkiksi vesilasiliuoksessa, jossa on alussa vettä 62,4 %, viskoosisuus on noin 1,8 poisea. Kun paino on tippunut 6 % alkuperäisestä veden haihtumisen takia, viskositeetti nousee 20 poiseen ja kun paino on tippunut 12 % alkuperäisestä painosta veden haihtumisella, viskoosisuus on kasvanut 2 300 poiseen. Kun haihtumisella tapahtunutta painon pudotusta on 14 %, viskositeetti on 40 000 poisea ja silikaatti alkaa olla kuivunut ja asettunut. Taulukossa 2 on esitetty veden poistumisen ja viskositeetin suhde. [11]

Taulukko 2. Veden poistumisen ja viskositeetin suhde. Alussa vettä oli 62,4 % liuoksen painosta. [11]

Vettä poistunut	Viskositeetti
6 %	20 P
12 %	2 300 P
14 %	40 000 P

Kuivumisprosessia voidaan tehostaa lämmittämällä liimattavaa aluetta. Lämmittäessä lämpötilaa ei kuitenkaan saa nostaa liian korkealle liian nopeasti, koska silloin voi syntyä vesihöyryä liimapinnan väliin. Lämpötila on hyvä nostaa ensin noin 80 °C:een ja lopuksi vielä 200 °C:een, jolloin tapahtuu lopullinen kuivuminen. Kuivumisprosessia on tehostettu onnistuneesti myös infrapuna- ja mikroaalloilla. [11, 16]

Vesilasiliimojen kuivuessa on tärkeää, että liimattavia pintoja puristetaan toisiaan vasten. Tarkempi syy tähän löytyy kuivumisprosessista syntyneestä vedestä. Vesi on vesilasissa kuplina ja kun näihin vesikupliin kohdistetaan tasainen ulkoinen paine ne yhdistyvät yhdeksi isommaksi kuplaksi ja aiheuttavat epätasaista tartuntaa liimauspinnolle, kuten kuvassa 10 a on esitetty. Sen sijaan, että kaikkialla olisi tasainen puristus, on havaittu että parempaan lopputulokseen pääsee, kun puristus kohdistetaan yhteen tiettyyn pisteeseen tietyn kokoiselle alueelle, jolloin pienemmät vesikuplat liikkuvat sivuille, eikä isompaa vesikuplaa pääse syntymään, kuten kuvassa 10 b. [16]



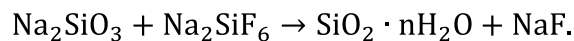
Kuva 10. Liimauspintojen välissä syntyneiden vesikuplien käyttäytyminen [16].

Monenlaisia kovettajia on käytetty vesilasiliimojen kuivumisen nopeuttamiseen. Ne voidaan V. Voitovichin mukaan jakaa mekanismin mukaan kymmeneen eri ryhmään [19]. Ensimmäisen ryhmän aineiden tarkoitus on hyökätä suoraan vesilasiin ja irrottaa siitä

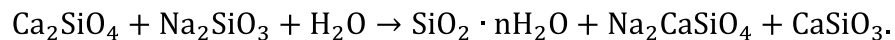


kolloidinen piihappo. Happo muuttuu kiinteäksi ja muodostaa adhesiivisen sidoksen. Tämän ryhmän aineisiin kuuluu epäorgaanisia ja orgaanisia happoja, jotka ovat vahvempia kuin piihappo, esimerkiksi hiili-, boori-, fosfori-, rikki- ja etikkahappo. [11, 19]

Toisen ryhmän aineet ovat heikoista hapoista muodostuneita suoloja. Nämä suolat dissosioituvat vesilasiliuokseen ja laskevat pH:ta ja siten vaikuttavat vesilasiin tehden siitä adhesiivisen. Esimerkkejä toisen ryhmän aineista ovat fosfaatit ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) ja aluminaatit ( $\text{AlO}_2^-$ ). Kolmannen ryhmän aineet hajottavat vesilasin kemiallisella reaktiolla ja jokin reaktiotuotteista on kolloidinen piihappo. Paras tunnettu aine tästä ryhmästä on natriumfluorosilikaatti  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Vesilasin reaktio natriumfluorosikaatin kanssa on:

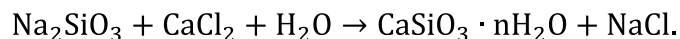


Kidevedellinen piidioksidi ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) on reaktiossa syntyvä adhesiivinen aine. Natriumfluoridi jää liiman täyteaineeksi. Natriumfluorosilikaatti on nopea kovettaja ja se on myös edullinen kemikaali. Natriumfluorosilikaatti tekee liimasidoksesta erittäin sitkeän ja onkin V. Voitovichin mukaan eniten käytetty kovettaja vesilasiliimoille [19]. Huono puoli natriumfluorosilikaatissa on sen ja reaktiotuotteen natriumfluoridin myrkyllisyys. [15, 19] Toinen kolmannen ryhmän esimerkki on nefeliiniliete. Nefeliinilietettä syntyy sivutuotteena, kun nefeliinistä tehdään alumiinioksidia. Se koostuu pääasiassa beta-dikalsiumsilikaatista ( $\beta - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ). Vesilasin reaktioyhtälö nefeliinilietteen kanssa



Tässä kaikki reaktiotuotteet ovat adhesiivisia. [19]

Neljännän ryhmän aineet ovat myös suoloja. Nämä suolat tekevät ioninvaihdon vesilasin kanssa. Tyypillisiä tällaisia suoloja ovat kalsiumin, magnesiumin ja alumiinin suolat. Näistä eniten on käytetty kalsiumkloridia. Kalsiumkloridin reaktio vesilasin kanssa on:

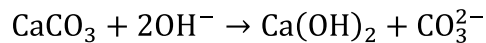


Reaktiotuotteista kalsiumsilikaatilla on adhesiivisia ominaisuuksia. Toinen reaktiotuote on natriumkloridi eli ruokasuola. Viidennen ryhmän aineet ovat orgaanisten happojen estereitä. Yleisemmin on käytetty etyyliasetaattia, sillä se on edullista ja helposti saatavilla. Esterien toiminta perustuu siihen, että ne muodostavat heikkoja happoja emäksisissä olosuhteissa. Nämä hapot kovettavat vesilasia muuttamalla emäksisen vesilasin geelimäiseksi heikoksi piihapoksi. Samassa hydrolyysireaktiossa syntyy myös alkoholia, joka joko haihtuu tai jää liiman sisään. [19]

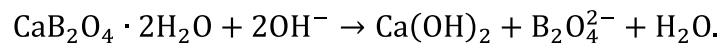
Kuudennen ryhmän aineet koostuvat sivutuotteista, joilla on parantavia vaikutuksia. Näitä ovat esimerkiksi ferrokromikuona, fosfori ja muut kuona-aineet. Nämä aineet lujittavat vesilasin nopeasti. Seitsemännen ryhmän kovettajat ovat metallien oksideja, jotka voidaan jakaa kolmeen ryhmään: erittäin aktiiviset, aktiiviset ja vähän aktiiviset. Erittäin

aktiivisia ovat kalsiumoksidi, emäksinen magnesiumoksidi, lyijyvalkoinen ja punainen lyijyoksidi (mönjä). Aktiivisiin kuuluu sinkkioksidi ja vähän aktiivisiin kuuluu alumiinioksidi, kromioksidi, mangaanioksidi ja magnesiumoksidi, joka on syntynyt magnesiitin kalsinoinnista yli 1 000 °C:ssa. Nykyään sinkkioksidia käytetään paljon kovettajana vesilasimaaleissa, koska sillä on valkoinen väri. Vesilasin ja sinkkioksidin kuumentamisesta syntyy myös uusi tuote, joka kuivumisen jälkeen muodostaa adhesiivisen pinnan korkealla vedenkestävyydellä. [19]

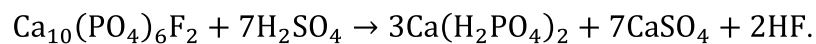
Kahdeksas ryhmä koostuu kovettajista, joiden kovetusmekanismi on vielä hieman epäselvä. Näitä ovat esimerkiksi kalsiumkarbonaattista koostuvat liitu ja kalsiitti, dolomiitti ja natriumsulfaatti. Nämä aineet kovettavat vesilasia, mutta tekevät sen hitaasti. On oletettu, että karbonaatit vesilasiliuoksessa käyvät hydrolyysireaktion läpi. Tällöin syntyy kalsiumhydroksidia ja karbonaatti-ioni reaktioyhtälön



mukaisesti. Hydroksidi reagoi nopeasti pii-ionien kanssa kovettaen vesilasin. Kalkin hydrolyysiä voidaan kiihdyttää lisäämällä kalsiumboraattia ( $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) emäksiseen liuokseen



Yhdeksännen ryhmän aineiden määrä on erittäin laaja. Yksi esimerkki näistä on superfosfaatin ja kalsiumoksidin sekoitus. Kovettaminen tällä sekoituksella tarjoaa paremmat adhesiiviset ominaisuudet kuin erikseen kovettamalla. Tällaisten sekoitusten ideana on yhdistää hyvä kovettaja ja aine joka tuo vesilasiliimalle hyvän veden-, lämmön- ja iskunkestävyyden. [19] Superfosfaattia syntyy, kun fosfaattikiveä käsitellään rikkihapolla [20]



Kymmenes ryhmä sisältää kovettajia, joita käytetään hyvin vähän, kuten isosyanaatit. Isosyanaatit voivat reagoida veden kanssa synnyttäen hiilidioksidia ja piihappoa. Piihappo reagoi isosyanaatin –NCO ryhmän kanssa ja kuivattaa vesilasiliiman kauttaaltaan. Tämä kuulostaa hyvältä, mutta isosyanaatit ovat kalliita, vaarallisia ja reagoivat erittäin voimakkaasti veden kanssa, joten niitä ei juurikaan käytetä kovettajina. Sen sijaan isosyanaatin johdannaisia voidaan käyttää tähän tarkoitukseen. Isosyanaatin johdannaisina pidetään oligomeerejä eli pieniä polyisosyanaatteja. [19]

V.A. Voitovichin luettelemia aineita on paljon. Joidenkin aineiden kohdalla on vähemmän tietoa siitä mitä todella vesilasin kanssa reagoiessa tapahtuu, kuten ryhmän 6 sivutuotteet ja ryhmän 7 metallien oksidit. Monen aineen kohdalla tiedetään kuitenkin reaktioyhtälö. Näiden aineiden käyttämisestä olisi hyvä yhdistää toisiin kuivumista nopeuttaviin toimenpiteisiin, kuten lämmittämiseen. Kemiallisten reaktioiden reaktiokinetiikka tutki-

malla voitaisiin löytää tietoa siitä, kuinka lämmittäminen vaikuttaisiin tietyn aineen kohdalla. V.A . Voitovichin luettelemat aineet on listattu taulukkoon 3, josta ne näkee hiukan kootummin.

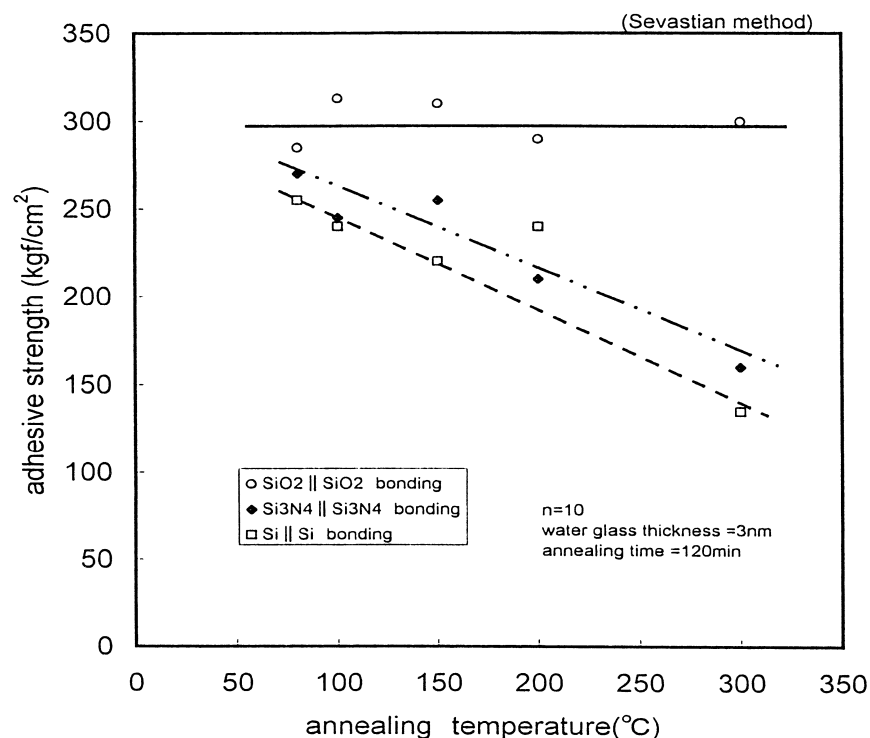
Taulukko 3. V.A. Voitovichin esittämät kovettajat vesilasiliimoille [19].

<i>Kovetin</i>	<i>Mekanismi</i>	<i>Tuote</i>	<i>Huomautukset</i>
<i>Epäorgaaniset- ja orgaaniset hapot</i>	Hyökkää suoraan vesilasiin ja irrottaa siitä kolloidisen piihapon.	Kolloidinen piihappo.	Yleinen kemikaali, helposti saatavilla.
<i>Heikkojen happojen suolat</i>	Suolat dissosioituvat vesilasiliuokseen ja laskevat pH:ta.	Kolloidinen piihappo.	Yleinen kemikaali, helposti saatavilla.
<i>Natriumfluorosiilikaatti ja nefeliiniliete</i>	Hajottavat vesilasin kemiallisella reaktiolla ja jokin reaktiotuotteista on kolloidinen piihappo.	Kidevedellinen piidioksidi ja natriumfluoridi.	Nopeita kovettajia ja edullisia, mutta jotkin reaktion sivutuotteista on vaarallisia.
<i>Kalsium-, magnesium- ja alumiinisuolat</i>	Suolat tekevät ioninvaihdon vesilasin kanssa ja jokin reaktiotuote on adhesiivinen.	Kidevedellinen kalsiumsilikaatti ja natriumkloridi.	Yleinen kemikaali, helposti saatavilla.
<i>Orgaanisten happojen esterit</i>	Muodostavat heikkoja happoja ja pH:n laskeminen kovettaa vesilasin.	Kolloidinen piihappo.	Yleinen kemikaali, helposti saatavilla.
<i>Sivutuotteet: ferrokromikuona ja fosfori</i>	-	-	Ympäristöystävällistä käyttää jätteitä.
<i>Metallien oksidit</i>	-	-	-
<i>Kalsiumkarbonaatti</i>	Kemiallinen reaktio, jonka tuote reagoi pii-ionien kanssa.	-	-
<i>Sekoitukset: superfosfaatti ja kalsiumoksidi</i>	Toinen komponentti kuivattaa vesilasin ja toinen parantaa liiman ominaisuuksia.	-	-
<i>Isosyanaatit</i>	Reagoivat vesilasissa olevan veden kanssa ja syntyy hiilidioksidiä.	-	Vaarallisia.

### 3.1.2 Adheesion, vedenkeston ja sitkeyden parantamismahdollisuudet

Vesilasiliimoja on käytetty erilaisten huokoisten pintojen liimaamiseen kuten paperi, mineraalivilla, jotkin lasimaiset materiaalit ja puu. Vesilasiliimoilla saa liimattua hyvin myös alumiinia paperiin. Tällöin vesi haihtuu paperin läpi ja syntyy vahvoja pii-happi-sidoksia. Ongelmaksi tiiviiden pintojen välissä muodostuu se, että vesi ei pääse haihtumaan ja vahvoja pii-happi-sidoksia ei pääse syntymään. [21]

Piin ja hapen sidos on erittäin vahva ja kestää jopa 1 100 °C lämpötilan, mikä tekeekin vesilasiliimasta erittäin hyvän sovelluksiin, joissa lämpötilat nousevat korkealle. Vesilasiliimojen sidosvahvuutta on testattu piikiekkujen avulla. Testissä käytetty vesilasi sisälsi 36 m-%  $\text{SiO}_2$  ja 18 m-%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Testissä havaittiin, ettei lämpötilan nosto kasvata sidosvahvuutta. Sidosvahvuus käyttäytyi kuvan 11 mukaisesti. Lämpötilan nostaminen nopeuttaa kuivumista. Lämpötilaa ei kuitenkaan saa nostaa liian nopeasti, sillä vesi voi alkaa kiehua ja pilata sidoksen muodostamisen. Hyväksi havaittu lämpötilan nostonopeus oli 1,5 °C/min tai vähemmän. Kokeissa huomattiin myös, että sidoksien muodostumista varten vesilasiliima tarvitsee vähintään 30 minuuttia aikaa kuivua. Piikiekkujen kanssa tehdyissä kokeissa liimakerrokset olivat erittäin ohuita, joten kokeen tulokset eivät välttämättä enää ole vertailukelpoisia, jos liimataan isompia teollisuuden komponentteja. [22]



Kuva 11. Vesilasiliiman eri molekyylien sidosvahvuudet kuivumislämpötilan funktiona [22].

Vesilasi on vesiliukoista, eikä vesilasiliimakaan siten kestä vettä kovin hyvin. Vedenkestoa voidaan kuitenkin parantaa sopivilla lisäaineilla ja kuivumisolosuhteilla. Käytettäessä

savea ja sinkkioksidia lisäaineena ja tekemällä lopullinen kuivatus 700 °C lämpötilassa, saadaan aikaan vettä kestävä pinta. [23] Vesilasin vedenkestoa on myös yritetty parantaa lisäämällä siihen PAN-19 polyesterihartsia. Kun vesilasiin lisättiin 5 % PAN-19, niin vesilasin lujuus kasvoi n. 30 %, vedenkesto n. 40 % ja vesilasin huokoisuus väheni n. 30 %. Tämä tutkimus suuntautui enemmän sidosaineena käytettävään vesilasiin, mutta näissä sovelluksissa vesilasilta vaaditaan hyvin paljon samoja ominaisuuksia kuin liimalta. [24]

Vesilasiliimat muodostavat sidoksia veden haihtuessa tai jonkin kemiallisen reaktion kautta. Nämä voivat tapahtua yhdessä tai voi olla, että vain toinen tapahtuu. Kemiallisten aineiden avulla saadaan lisättyä erilaisia ominaisuuksia vesilasiin. Voidaan esimerkiksi lyhentää kuivumisaikaa tai kasvattaa sidosvahvuutta. Liimattaessa metalleja vesilasiliimoilla on parempi käyttää ohutta liimakerrosta pintojen välissä. Näin saadaan liimauksesta elastisempi. Metallien pinta on myös hyvä puhdistaa erittäin hyvin, jotta saadaan hyvä adheesio metallin pintaan. Vesilasit ovat hyviä suojaamaan metalleja esimerkiksi korroosiolta. [23]

### 3.2 Palonestoaine

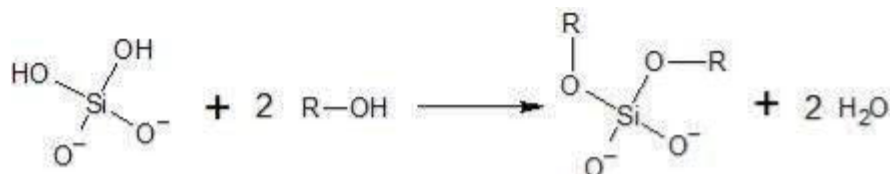
Palonestoaineiden tarkoitus on suojata materiaaleja ja pintoja palamiselta. Palonestoaineissa on usein seassa bromia tai fosforia. Vesilasit ovat epäorgaanisia aineita ja kestävät erittäin korkeita lämpötiloja, joten ne ovat hyviä palonestoaineissa. Vesilasit ovat myöskin harmittomia ihmisille palonestoaineena käytettäessä [25]. Vesilaseja on kokeiltu seostaa erilaisiin aineisiin palonestoaineita tehdessä.

Puupintoja suojataan usein pinnalle levitettävillä palonestoaineilla. Vesilasi on tällainen aine ja se suojaa puun pintaa muodostamalla eristävän kerroksen puun ja liekin välille. Vesilasi ei valitettavasti ole hyvä pitkäkestoiseen suojaan, sillä se neutraloituu ilman kanssa reagoidessaan, jonka jälkeen se ei enää suojaa puuta yhtä tehokkaasti. [26] Vesilasin vesiliukoisuus on myös ongelma. Se huuhtoutuu pois suojattavalta pinnalta joutuesseen veden kanssa kosketuksiin. Tähän on kuitenkin kehitetty ratkaisu lämmittämällä vesilasia korkeassa lämpötilassa, jolloin syntyy vettä kestävä vaahtoa. [27]

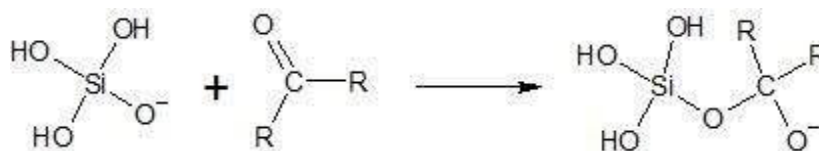
Kun vesilasia käytetään palonestoaineena, se täytyy ensin levittää suojattavan materiaalin pintaan suihkuttamalla, upottamalla kappaleen vesilasiin tai jollain vaihtoehtoisella tavalla. Tämän jälkeen vesilasipintaa täytyy käsitellä kemiallisesti, jotta se saadaan jähmettymään. Aine, jolla vesilasia käsitellään, sisältää joko alkoholeja, ketoneita tai eettereitä, joilla saa olla hiiliketjussa 1–8 hiiltä. Jos hiiltä on liikaa, affiniteetti veteen on liian pieni ja reaktiota ei tapahdu. Aine reagoi silikaattien kanssa muodostaen rasvahakuisen ryhmän. Vesilasiin täytyy lisätä myös happoa, jolloin silikaatti alkaa polymeroitua. Happo voi olla orgaaninen tai epäorgaaninen. Materiaalin suojaamiseen tarvittavan vesilasin määrä riippuu siitä, mitä suojataan, millä tavalla suojaus tehdään ja vesilasin koostumuksesta eli vesilasin konsentraatiosta sekä natriumoksidin ja piidioksidin suhteesta. Ainetta,

jolla vesilasiasia käsitellään, tarvitaan n. 1–50 % vesilasain painosta. Happoa tarvitaan n. 5–40 % koko seoksen painosta. Happoa pitää lisätä niin paljon, että pH on 1–7. [25]

Vesilasain pintaan muodostuu kondensaatioreaktion avulla rasvahakuinen ryhmä. OH-ryhmän sisältävä alkoholi reagoi aktiivisten silikaattien kanssa, kuten kuvassa 12 on esitetty. Kun ketoneita käytetään vesilasain käsittelyyn, tapahtuu additioreaktio ketonin karbonyyliryhmän ja aktiivisten silikaattien kanssa. Additioreaktio on esitetty kuvassa 13. Toisaalta on esitetty, että vesilasain rasvahakuinen pinta syntyy happojen katalysoimassa

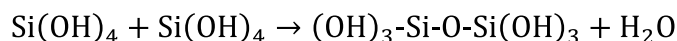


Kuva 12. Aktiivisen silikaatin ja alkoholin kondensaatioreaktio [25].



Kuva 13. Aktiivisen silikaatin ja ketonin additioreaktio [25].

polymerointireaktiossa. Reaktio voi tapahtua rikkihapon kanssa seuraavasti



tai suolahapon kanssa seuraavasti [25]



On tutkittu, kuinka alkoholin tai ketonin hiiliketjun pituus vaikuttaa käsittelyaineen reaktiivisuuteen vesilasain kanssa ja siihen kuinka taipuisaa reaktiossa syntynyt palonestoaine-filmi on. Tutkimuksen tulokset osoittivat, että mitä pitempi hiiliketju on, sitä matalampi on reaktiivisuus. Palonestofilmin taipuisuus käyttäytyi juuri vastakkaisella tavalla, eli mitä pitempi hiiliketju, niin sitä taipuisampi filmi. Etanolin ja etikkahapon suhteen vaikutusta vedenkestävyyteen on tutkittu. Tutkimuksissa käytetty vesilasiliuos sisälsi 28–30 %  $\text{SiO}_2$ , 9–10 %  $\text{Na}_2\text{O}$  ja 0,03 % tai vähemmän  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Kokeissa asetettiin 5 g vesilasiliuosta kankaan päälle. Tähän lisättiin 10 g käsittelyainetta eri seos osuuksilla. Havaittiin, että paras vedenkesto oli lopputuotteella, jota oli käsitelty seoksella, jossa oli 8 osaa etanolia ja 2 osaa etikkahappoa. [25]

Vesilasin ja polyisosyanaatin yhdistelmästä saadaan tulenkestävä materiaali, jossa on sekaisin orgaanista ja epäorgaanista ainetta. Seoksessa syntyy Si-O ja Si-O-Si sidoksia. Tämä hybridimateriaalin pinta oli paljon karheampaa kuin normaalin polyuretaanin ja materiaali kesti lämpöä paljon paremmin. Materiaalin palaessa se vapautti vähemmän hiilidioksidia ja hiilimonoksidia kuin polyuretaani. Kokeessa käytetyn vesilasin  $\text{SiO}_2$ :  $\text{Na}_2\text{O}$  suhde oli 2,20–2,50 ja se liuotettiin veteen siten, että saatiin 45 m-% vesilasiliuos. Polyisosyanaatin ja vesilasin seoksia tehtiin viisi erilaista, joissa polyisosyanaatti/vesilasi – suhteet olivat 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 ja 5:1. Näistä vähiten hiilidioksidia poltettaessa vapautui näytteestä, jossa suhde oli 1:1 myöskin massan muutos oli tällä pienin. [28]



## 4. VESILASIKEMIAN VIIMEAIKAISIA TUTKIMUKSIA

Vesilasien tutkimusta löytyy usealta teollisuuden alalta, sillä se on todella monikäyttöinen aine. Vesilaseja voidaan myös muokata monilla eri tekniikoilla ja lisäaineilla, jolloin käyttökohteiden määrä lisääntyy. Vesilasi on itsessään edullinen tuote ja ympäristölle oikein käytettynä turvallinen. Vesilasien parissa työskentelee monta yritystä, joten tutkimusta vauhdittaa vahva kilpailu yritysten välillä. Suurimmat toimijat vesilasiteollisuudessa ovat PQ Corporation, OxyChem Corporation, W.R. Grace & Company ja PPG Industries. [29]

Viimeaikainen vesilasikemian tutkimus on ScienceDirectin hakutuloksen mukaan suuntautunut suurimmaksi osaksi vesilasin käyttöön rakennusmateriaaleina. Rakennusmateriaaleissa tutkimus on keskittynyt paljon vesilasin käyttämiseen sementin sideaineena [30-33]. Sementin lisäksi paljon tutkimusta on geopolymeerien ympärillä, jossa vesilasin avulla tehdään teollisuuden jätteistä ja sivutuotteista betonia muistuttavaa ainetta. Geopolymeerejä voidaan valmistaa esimerkiksi pii- ja alumiinipitoisesta jäteaineesta. Valmistus tarvitsee emäksiset olosuhteet ja vesilasi auttaa tässä. [34-39] Suomessa geopolymeerejä tutkitaan Oulun yliopistossa, jossa uskotaan geopolymeerien muuttavan maailmaa [37].

Toiseksi eniten tutkimusta on vesilasien käytössä pesuaineina. BusinessWiren tekemän selvityksen mukaan vesilasin ympärillä tulee olemaan paljon tutkimusta pesuaineiden valmistuksessa. Tutkimuksen mukaan pesukoneiden myynti on lähtenyt kasvuun myös maissa joissa näitä ei ennen ole käytetty. Tällaisia maita ovat esimerkiksi: Intia, Bangladesh, Indonesia ja Afrikan maat. [40] Vesilasien lisääminen pesuaineisiin on suositeltavaa, koska haluttaisiin käyttää enemmän nestemäisiä pesuaineita. Osa jauhemaisista pesuaineista vahingoittaa ihoa ja vaatteita, sekä aiheuttaa kiinteää jätettä putkistoon, mikä hankaloittaa veden kuljetusta putkistossa. [41]

Vesilasin käyttämistä katalyyttinä biodieselin valmistuksessa on tutkittu. Vesilasi kiinnitettiin kemiallisesti  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MCM-41}$  komposiittiin ja suoja sitä, jolloin katalyyttiä voitiin uudelleen käyttää jopa viisi kertaa. [42] Tämän lisäksi vesilasia on tutkittu käytettäväksi katalyyttinä muunnettaessa glyserolia glyseroli karbonaatiksi. Myös tässä vesilasikatalyyttiä pystyttiin käyttämään viisi kertaa ilman huomattavaa muutosta reaktioon. [43]

## 5. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Vesilasi koostuu natriumoksidista ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) ja piidioksidista ( $\text{SiO}_2$ ). Vesilasin ominaisuuksiin vaikuttaa voimakkaasti se missä suhteessa  $m$  natriumoksidia ja piidioksidia siinä on ( $m = \text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ ). Mitä korkeampi suhde  $m$  sitä matalampi tiheys. Viskositeetti nousee voimakkaasti, kun suhde  $m$  nousee. Vesilasi on emäksistä ja pH pienenee, kun suhde  $m$  kasvaa. Vesilasilla on myös hyvä puskurointikyky, mikä kasvaa, kun  $m$  kasvaa. Vesilasia voidaan käyttää hyvin monessa sovelluksessa. Sovelluksista löytyy pesuaineita, paperin puhdistusaineita, veden puhdistusaineita ja porausnestettä. Tässä työssä tutkittiin vesilasien käyttöä epäorgaanisena liimana sekä palonestoaineena.

Vesilasin käyttämistä epäorgaanisena liimana on tutkittu paljon. Se on hyvä liima, sillä vesilasi on edullista ja se kestää, jopa  $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ :en lämpötilan. Ongelmia vesilasiliimoissa ovat liiman heikot tartuntaominaisuudet, huono vedenkesto ja hidas kuivumisnopeus. Näihin kaikkiin ominaisuuksiin on etsitty parannuskeinoja lisäaineista. Vesilasiliima kuivuu, kun vesilasi alkaa polymeroitua ja kun vesi haihtuu liuksesta. Kaikki lisäaineet, joilla vesilasiliimaa yritettiin saada kuivumaan, joko sisälsivät happoa tai muodostivat sitä reagoidessaan vesilasin kanssa. Kun pH laskee alle 10 vesilasi alkaa polymeroitua siloksaaniksi, jossa on vahvoja pii-happi-sidoksia (Si-O-Si). Vesilasiliimaa lämmitettäessä kuivumisprosessia saadaan kiihdytettyä. Optimaalisin lämpötila tähän on  $80\ ^\circ\text{C}$ . Liian korkea lämpötila höyryttää liuksessa olevan veden ja pilaa liimasidoksen. Sopivat lisäaineet ja lämmitys voisivat auttaa vesilasiliiman tehokkaaseen kuivumiseen tiiviiden pintojen välissä. Liiman kuivuessa liimauspintoja pitää myös puristaa toisiaan vasten, jolloin saadaan vahvempi sidos. Paras keino on kohdistaa paine pistemäisille alueille, jolloin vesipisarat liikkuvat sivuille liimaussaumassa. Mikäli paine on tasaista koko liimauspinnalle, niin vesikuplat yhdistyvät ja aiheuttavat epätasaista tartuntaa liimauspintojen välille. Vesilasiliiman vedenkesto saadaan parannettua lisäaineilla. Osa näistä lisäaineista saattavat olla vaarallisia tai muodostavat vaarallisia aineita vesilasin kanssa reagoidessaan. Yksi esimerkki näistä on superfosfaatin ja kalsiumoksidin sekoitus, joka kuivattaa vesilasin ja antaa sille hyvän veden-, lämmön-, ja iskunkestävyyden.

Palonestoaineiden tarkoitus on suojata palavaa materiaalia lämmöltä ja leimahtamiselta. Vesilasilla on korkea lämmönkesto, eikä se myöskään leimahda liekeissä, joten se on toimiva palonestoaine. Vesilasia täytyy käsitellä lisäaineilla, kun sitä käytetään palonestoaineena. Lisäaineita tarvitaan, jotta vesilasi saadaan jähmettymään suojattavan materiaalin pinnalle. Alkoholien ja hapojen yhdistelmästä löydettiin hyvä lisäaine tällaiseen tarkoitukseen. Vesilasi kuivui ja pinnan vedenkestosta tuli erittäin hyvä. Kyseisessä tutkimuksessa käytettiin sekoitusta, jossa oli 8 osaa etanolia ja 2 osaa etikkahappoa. Vesilasia oli 5 g ja siihen lisättiin lisäainetta 10 g, mikä kuulostaa hyvin suurelta määrältä.

Vesilasi on erittäin monikäyttöinen aine. Vesilasin sovelluksiin saadaan paljon lisää hyviä ominaisuuksia erilaisten lisäaineiden avulla. Lisäaineiden valinnassa täytyy ottaa huomioon lisäaineen hinta, myrkyllisyys ja mahdollinen vaarallisuus tietynlaisissa olosuhteissa. Jotta paras lisäaine juuri tiettyyn sovellukseen löydetään, niin täytyy tehdä lisää tutkimusta ja kokeilla tiettyjä lisäaineita juuri tietyin olosuhtein.

## LÄHTEET

- [1] N. Schlager, J. Weisblatt, D.E. Newton, Sodium Silicate, Chemical Compounds, UXL, 2006, pp. 779-783.
- [2] R.C. Merrill, Chemistry of the soluble silicates, Philadelphia Quartz Company, Philadelphia, Pennsylvania, 1947, pp. 262-269.
- [3] Sodium and Potassium silicates: Versatile compounds for your applications, PQ Corporation: PQ Europe, 2004, pp. 1-16.
- [4] Water glass, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 15.01.2018): <https://www.britanica.com/science/water-glass>.
- [5] C.H. Baehr, W. Koehl, Soluble Silicates - Highly Versatile and Safe, SÖFW Journal, 2007, pp. 88-94.
- [6] PQ Corporation: Sodium silicate liquids, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 15.01.2018): <https://www.pqcorp.com/products/sodium-silicate-liquids>.
- [7] C.E. Housecroft, E.C. Constable, Chemistry, Pearson Education, 2010, pp. 759-760.
- [8] I. Bodek, Environmental inorganic chemistry: properties, processes and estimation methods, New York: Pergamon, 1988, pp. 10.10-1-10.10-3.
- [9] PQ Sodium Silicates: Liquids and Solids, PQ Corporation, 2004, pp. 1-16.
- [10] J.R. Rumble, CRC Handbook of Chemistry and Physics: Standard Atomic Weights, 98th ed, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 27.1.2018): <http://hbcponline.com/faces/contents/InteractiveTable.xhtml?search=true&tableId=1>.
- [11] Sodium Silicate Chemistry, PQ Corporation, 2007.
- [12] J. Davidovits, Geopolymer Chemistry and Applications, Geopolymer Institute, 2008, pp 77-110.
- [13] H.X. Zhang, Y.J. Zhao, J. Zhuang, H.Y. Qin, H.L. Zhang, Modified Mechanism and Properties of Water-Soluble Sodium Silicate for Oil and Gas Field, Materials Science Forum, Vol. 814, 2015, pp. 220-229.
- [14] Indiamart - Sodium Alpha Olefin Sulfonate, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 07.04.2018): <https://www.indiamart.com/proddetail/sodium-alpha-olefin-sulfonate-rhodacal-a-246-lr-11484851173.html>.

- [15] S.L. Yue, Y.Y. Qiu, P.X. Fan, P. Zhang, N. Zhang, Sodium Metasilicate Cemented Analogue Material and Its Mechanical Properties, *Advances in materials science and engineering*, 2016, pp. 1-17.
- [16] Y. Xu, S. Wang, Y. Wang, D. Chen, A modified low-temperature wafer bonding method using spot pressing bonding technique and water glass adhesive layer, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 57, Iss. 2, 2018, pp. 1-6.
- [17] Synthesis of Ethers via Acid-catalysed Condensation of Alcohols, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 07.04.2018): <http://www.chem.ucalgary.ca/courses/350/Carey5th/Ch15/ch15-4-4-1.html>.
- [18] S. Ebnesajjad, A.H. Landrock, *Adhesives Technology Handbook*, 3rd ed., Elsevier, 2015, p. 384.
- [19] V. Voitovich, Curing agents of silicate based adhesives, *Polymer Science, Series D*, Vol. 3, Iss. 3, 2010, pp. 174-176.
- [20] R. Rennie, *A Dictionary of Chemistry*, 7th ed., Oxford University Press, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 21.05.2018): <http://www.oxfordreference.com/view/10.1093/acref/9780198722823.001.0001/acref-9780198722823-e-3989>.
- [21] PQ Corporation, *Sodium Silicates Versatile Inorganic Adhesives*, pp. 1-4.
- [22] A. Satoh, Water glass bonding, *Sensors and Actuators, A: Physical*, Vol. 72, Iss. 2, 1999, pp. 160-168.
- [23] *Bonding And Coating Applications of PQ Soluble Silicates*, PQ Corporation, United States, 2006, pp. 1-7.
- [24] I.N. Tikhomirova, T.V. Skorina, Modification of quartz-liquid glass composites with organic resins, *Glass and Ceramics*, Vol. 65, Iss. 9, 2008, pp. 372-374.
- [25] S. Kim, Fireproofing treatment method using water glass, International Publication Number: WO 2004/062815 A1, Application No.: PCT/KR2003/000102, 2004, pp. 1-9.
- [26] F. Feng, F. Mizi, *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*, Elsevier, 2017, pp. 180-203.
- [27] M. Karem, A. Robert, Patent Issued for Process of Using Sodium Silicate to Create Fire Retardant Products, Pat. No. 8221893, *Journal of Engineering*, United States Atlanta, 2012, p. 247.
- [28] J. Cheng, F. Zhou, Flame-retardant properties of sodium silicate/polyisocyanate organic-inorganic hybrid material, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 125, Iss. 2, 2016, pp. 913-918.

- [29] Sodium Silicate Market Size | Global Industry Research Report, 2018-2024, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 13.04.2018): <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/sodium-silicate-market>.
- [30] C. Li, J. Dong, S. Zhao, H. Liu, W. Yao, L. Wang, Development of low cost supplementary cementitious materials utilizing thermally activated Pisha sandstone, *Construction and Building Materials*, Vol. 174, 2018, pp. 484-495.
- [31] F. Sha, S. Li, R. Liu, Z. Li, Q. Zhang, Experimental study on performance of cement-based grouts admixed with fly ash, bentonite, superplasticizer and water glass, *Construction and Building Materials*, 2018, pp. 282-291.
- [32] J. Wang, T. Zhou, D. Xu, Z. Zhou, P. Du, N. Xie, X. Cheng, Y. Liu, Effect of nano-silica on the efflorescence of waste based alkali-activated inorganic binder, *Construction and Building Materials*, 2018, pp. 381-390.
- [33] J. Yang, D. Li, Y. Fang, Effect of synthetic CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O on the early-stage performance of alkali-activated slag, *Construction and Building Materials*, 2018, pp. 65-72.
- [34] K.E. Hafid, M. Hajjaji, Geopolymerization of glass- and silicate-containing heated clay, *Construction and Building Materials*, 2018, pp. 598-609.
- [35] K.W. Lo, K.L. Lin, T.W. Cheng, H.S. Shiu, Effect of alkali activation thin film transistor-liquid crystal display waste glass on the mechanical behavior of geopolymers, *Construction and Building Materials*, 2018, pp. 724-731.
- [36] K.T. Nguyen, T.A. Le, K. Lee, Evaluation of the mechanical properties of sea sand-based geopolymer concrete and the corrosion of embedded steel bar, *Construction and Building Materials*, 2018, pp. 462-472.
- [37] R. Tuominen, Geopolymeerit muuttavat maailmaa, Oulun yliopisto, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 19.04.2018): <http://www oulu.fi/yliopisto/node/41024>.
- [38] J. Wu, Z. Zhang, Y. Zhang, D. Li, Preparation and characterization of ultra-light-weight foamed geopolymer (UFG) based on fly ash-metakaolin blends, *Construction and Building Materials*, 2018, pp. 771-779.
- [39] G. Huang, Y. Ji, J. Li, Z. Hou, C. Jin, Use of slaked lime and Portland cement to improve the resistance of MSWI bottom ash-GBFS geopolymer concrete against carbonation, *Construction and Building Materials*, 2018, pp. 290-300.
- [40] Global Sodium Silicate Market Report 2017-2021 - Research and Markets, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 19.04.2018): <https://www.business-wire.com/news/home/20171002005704/en/Global-Sodium-Silicate-Market-Report-2017-2021-->.
- [41] R.a.M. ltd Global Sodium Silicate Market 2017-2021 - Research and Markets, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 19.04.2018): <https://www.researchandmarkets.com/reports/4397278/global-sodium-silicate-market-2017-2021>.

- [42] W. Xie, Y. Han, H. Wang, Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MCM-41 composite-supported sodium silicate as heterogeneous catalysts for biodiesel production, *Renewable Energy*, Vol. 125, 2018, pp. 675-681.
- [43] S. Wang, L. Xu, P.U. Okoye, S. Li, C. Tian, Microwave-assisted transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over sodium silicate catalyst in the sealed reaction system, *Energy Conversion and Management*, Vol. 164, 2018, pp. 543-551.