

# **Hartsikemia ja biopohjaiset reaktiiviset liuottimet**

Reima Terho

Pro gradu -tutkielma

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun yliopisto

2022

# Sisällysluettelo

<b>1. JOHDANTO .....</b>	<b>3</b>
<b>2. HARTSIT.....</b>	<b>4</b>
2.1 TERMINOLOGIAN MÄÄRITTELY.....	6
2.1.1 Kestomuovi .....	6
2.1.2 Kertamuovi.....	6
2.1.3 Kovetusaineet .....	7
2.1.4 Täyte- ja kytkentäaineet .....	7
2.1.5 Lasittumislämpötila .....	8
2.1.6 Murtolujuus.....	9
2.1.7 Youngin moduuli .....	10
2.1.8 Reologia .....	11
2.2 EPOKSIT.....	12
2.2.1 Bisfenoli A:n diglysidyylietteri .....	15
2.2.2 Bisfenoli A:n korvaaminen .....	18
2.2.3 Biohartsit.....	19
2.3 VINYYLIESTERIT .....	20
2.4 POLYESTERIT.....	24
2.4.1 Kertamuovinen tyydyttymätön polyesteri .....	25
2.4.2 Kestomuovinen PET.....	26
2.5 POLYURETAANIT.....	27
<b>3. BIOPOHJAISET REAKTIIVISET LIUOTTIMET .....</b>	<b>30</b>
3.1 METAKRYLOIDUT LIGNIINIT .....	31
3.2 KASVIÖLJYT .....	33
3.2.1 Soijaöljy.....	34
3.2.2 Pellavansiemenöljy .....	36
3.2.3 Risiiniöljy .....	37
3.3 EUGENOLI .....	39
3.4 KARDANOLI .....	40
<b>4. YHTEENVETO .....</b>	<b>43</b>
<b>5. VIITTEET .....</b>	<b>44</b>

# 1. JOHDANTO

Polymeeri- ja muoviteollisuuden kertamuovisovelluksissa käytetään pääosin fossiilipohjaisia hartseja. Hartsien valmistusprosessissa on usein välttämätöntä käyttää reaktiivista liuotinta hartsin käsiteltävyyden helpottamiseksi ja kovetetun hartsin ominaisuuksien parantamiseksi. Reaktiiviset liuottimet saadaan hartsien tavoin tyypillisesti fossiilipohjaisista lähteistä. Öljyvarojen väheneminen, öljymarkkinoiden ailahtelevuus ja hintojen nousu on kuitenkin ohjannut tutkimuksia edullisempien, helpommin saatavilla olevien biopohjaisten vaihtoehtojen löytämiseen. Lisäksi ympäristötietoisuuden lisääntyminen ja fossiilipohjaisten raaka-aineiden myrkyllisyys on omalta osaltaan kannustanut ympäristöystävällisempien vaihtoehtojen tutkimiseen. Biopohjaisten reaktiivisten liuottimien (ja biohartsien) käytöllä tulee olemaan oletettavasti merkittävä vaikutus polymeeriteollisuuteen ja ympäristöön tulevaisuudessa.

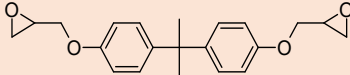
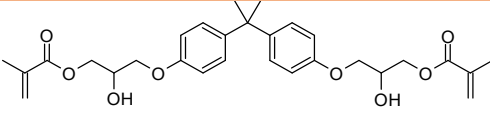
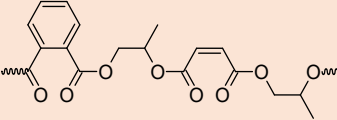
Tässä tutkielmassa tarkastellaan osaa yleisimmistä kertamuovisista hartseista, eli epoksi-vinyyliesteri-, polyuretaani- sekä polyesterihartseja. Niiden tuotantoon perehdytään yleisellä tasolla. Tyypillisimpien hartsien valmistamiseen ja ominaisuuksiin perehdytään pääosin uusimpien julkaistujen tieteellisten artikkeleiden näkökulmasta. Biopohjaisista reaktiivisista liuottimista halutaan löytää hartsien käsittelyä helpottavia, lopullisia ominaisuuksia parantavia, helposti saatavilla olevia ja ympäristöystävällisempiä yhdisteitä. Hartsikemiassa käytettävien biopohjaisten reaktiivisten liuottimien käytön tarkastelun pääpaino on uusimmissa tieteellisissä artikkeleissa.

## 2. HARTSIT

Hartsit ovat tyypillisesti erittäin viskooseja tai pehmeitä kiinteitä amorfisia orgaanisia yhdisteitä, jotka yleensä sisältävät reaktiivisia esipolymeeriryhmiä<sup>1</sup> Taulukossa 1 on esitetty yleisesti valmistetut ja tässä tutkielmassa tarkemmin käsiteltävät esipolymeerit.

Hartseja on sekä kasviperäisiä että synteettisiä, ja niillä on useita käyttötarkoituksia polymeerikemiassa niiden polymerointikyvyn ansiosta. Kasveissa (puiden kuoret, yrttien kukat, pensaiden silmut) hartsit muodostuvat erityisissä hartsisoluissa, jotka aktivoituvat esimerkiksi kasvin vaurioituessa. Hartsi valuu tiehyitä pitkin kasvin pintaan ja kovettuu ajan myötä, toimien sekä fyysisenä että kemiallisena puolustuksena taudinaiheuttajia ja muita kasville harmillisia tekijöitä vastaan.<sup>2,3</sup> Hartsilla viitataan kuitenkin yleensä teollisuudessa ja tutkimuksissa käytettäviin kertamuovisiin esipolymeereihin. Muoviteollisuudessa käytettävät hartsit valmistetaan pääosin fossiilisista raaka-aineista, kuten raakaöljystä ja maakaasusta. Toisaalta viime vuosina biopohjaisten hartsien tutkimiseen on kiinnitetty yhä enenevässä määrin huomiota.

**Taulukko 1.** Yleisiä esipolymeerejä ja niiden reaktiiviset ryhmät.

<i>Polymeeri/hartsi</i>	<b>Rakenne-esimerkki</b>	<b>Reaktiivinen ryhmä</b>
<i>Epoksi</i>		Epoksirengas
<i>Vinyyliesteri</i>		Vinyyli
<i>Polyesteri</i>		Kaksoissidos (Vinyyli)
<i>Polyuretaani</i>	$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}^1-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}^2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-\text{R}^1-\underset{\text{H}}{\text{N}}=\text{C}=\text{O}$	Isosyanaatti

Hartsien käyttökohteina ovat laajasti eri teollisuuden alat, kuten pakkaus, autoteollisuus ja kuljetus, rakennus ja rakentaminen, kulutustavara, sähkö ja elektroniikka, maatalous, lääketeollisuus sekä muita pienempiä aloja. Vuoden 2020 maailmanlaajuisen hartsimarkkinaosuuden tietyn käyttöteollisuuden mukaan pakkausmateriaalit ovat suurin käyttökohde (27,7 %) ja ennusteissa nopeimmin kasvava sektori elintarvike- ja juomateollisuuden suuren tuotekysynnän vuoksi. Maailman hartsin markkina-arvo vuonna 2020 oli 523,80 miljardia dollaria. Markkinoiden on ennustettu kasvavan vuoteen 2028 mennessä 715,93 miljardiin dollariin, arvioidun 4,4 % vuotuisen kasvun (Compound annual growth rate, CAGR) mukaisesti. Huomioitavaa on, että COVID-19-sulkutoimenpiteiden seurauksesta maailmanmarkkinat kokivat normaalista vuotuisesta noususta poikkeavan tuloksen vuonna 2020. Maailman hartsimarkkinoiden arvonnousu oli vuonna 2020 vain 1,9 % edellisestä vuodesta 2019.

Taulukossa 2 on esitetty polyuretaanin, epoksin, vinyyliesterin ja tyydyttymättömän polyesterin nykyiset (2019–2020) ja tulevaisuuden arvioidut markkina-arvot. Polyuretaanit on lajiteltu tyypeittäin seuraavasti: jäykät vaahdot, joustavat vaahdot, muotoillut vaahdot, elastomeerit, pinnoitteet, liimat ja tiivisteet sekä muut. Raaka-aineiden perusteella uretaanit on jaettu polyoleihin, metyleenidifenyylidi-isosyanaatteihin, tolueenidi-isosyanaatteihin ja muihin. Polyestereihin luetaan tyyppin mukaan ortoftaaliset, isoftaaliset, disyklopentadieenit ja muut. Arvioon lasketut epoksit on jaettu tyyppin mukaan: Bisfenoli A:n diglysidyylietteri DGEBA (BPA ja ECH), DGEBA (BPF ja ECH), novolakat (formaldehydit ja fenolit), alifaattiset (alifaattiset alkoholit), glysidyyliamiinit (aromaattiset amiinit ja ECH) ja muut. DGEBA on valmistetuista epokseista yleisin yhdiste (n. 70 %). Vinyyliestereihin on laskettu tyypeittäin mukaan DGEBA, epoksifenolinovolakat, bromatut palonestoaineet ja muut.<sup>4,5,6,7</sup>

**Taulukko 2.** Yleisten hartsien arvioituja markkina-arvoja.

<b>Hartsi</b>	<b>Nykyinen Arvo (mrd.USD)</b>	<b>Tulevaisuuden Arvo (mrd.USD)</b>	<b>CAGR (%)</b>	<b>Tuotantomäärä (milj. tonnia)</b>
<i>Polyuretaani</i>	56,5 (2020) – 70,7 (2020)	81,7 (2028) – 94,6 (2028)	3,8–5,1	1
<i>Tyydyttymätön polyesteri</i>	11,0 (2020) – 12,3 (2020)	17,0 (2027) – 20,1 (2030)	5,9–6,3	1
<i>Epoksi</i>	5,9 (2019) – 11,6 (2020)	10,3 (2027) – 20,6 (2028)	5,7–7,0	5,5 (2020)
<i>Vinyyliesteri</i>	1,1 (2020)	2,1 (2030)	6,5	0,78 (2020)

<sup>1</sup>Tietoa ei saatavilla vapaasti saatavista lähteistä.

Hartsien arvioiduissa markkina-arvoissa on laajaa vaihtelua tarkasteltavan lähteen mukaan. Syitä vaihteluun on monia, esimerkiksi mitkä valmisteet ovat laskettu mukaan arvioon ja minkälainen on oletettu vuosittainen kasvu. Hartsien tuotantomäärät on myös suuntaa antavia. Tuotantomäärät eivät välttämättä suoraan korreloi markkina-arvojen kanssa, sillä arvioinnissa mukaan on voitu laskea lähteen mukaan enemmän tai vähemmän yhdisteitä.

## **2.1 Terminologian määrittely**

### **2.1.1 Kestomuovi**

Kestomuovit ovat polymeerejä, jotka muuttuvat joustaviksi ja muovautuviksi tietyissä korotetuissa lämpötiloissa ja kiinteytyvät jäähtyessään. Ne koostuvat pääosin lineaarisista molekyyleistä, joiden välillä ei ole ristisilloja. Nykyaikaiset kestumuoviset polymeerit pehmenevät materiaalin mukaan tyypillisesti 65–200 °C välillä. Pehmentyneessä tilassa niitä voidaan muotoilla useilla tavoilla. Toisin kuin kertamuovit, kestumuovit voidaan palauttaa tähän plastiseen tilaan uudelleen lämmittämällä, toisin sanottuna ne ovat tällöin uudelleen muovattavia.

### **2.1.2 Kertamuovi**

Kertamuovit ovat polymeeriluokka, jotka valmistetaan ristisilloittamalla lämpökovettuvia hartseja tai esipolymeerejä käyttämällä lämpö- tai säteilyenergiaa (esim. ultravioletivalo). Kovettamisessa apuna käytetään kovettimia tai silloitusaineita, kuten reaktiivisia liuottimia, yhdessä initiaattorin ja mahdollisen katalyytin kanssa. Esipolymeerien kovettaminen johtaa sulamattomaan ja liukenemattomaan, korkean molekyylipainon omaavaan kiinteään massaan ja makromolekyyliketjujen silloittamisen kautta kolmiulotteiseen verkostorakenteeseen. Kertamuovin täysin kovetuttua sitä ei voi uudelleen sulattaa tai muotoilla, johtuen palautumattomien kemiallisten sidosten muodostumisesta. Osasta muoveja, jotka ovat normaalisti kestumuoveja, voidaan valmistaa kertamuoveja ristisilloittamalla niitä muiden materiaalien kanssa.<sup>8,9</sup>

UV-kovettuvat kertamuovit ovat nykyään suuremman huomion kohteena verrattuna perinteisiin lämpökovettuviin kertamuoveihin. UV-kovettuvat kertamuovit omaavat niin sanotusti "5E-ominaisuudet" ('Efficient, Environmentally friendly, Energy saving, Enabling and Economical'). Esimerkiksi UV-kovettuvissa pinnoitteissa kaikkien aktiivisten ainesosien polymeroinnin loppuun saattaminen, ultraviolettisäteilyn avulla, voi vaatia vain muutaman

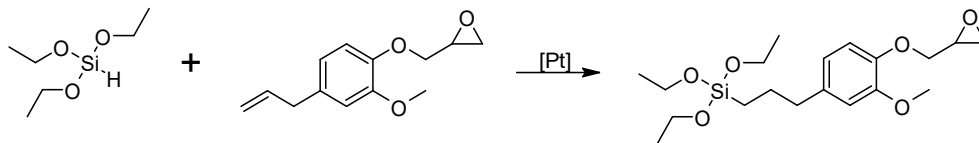
sekunnin. Etuna on alhaiset haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (Volatile Organic Compounds, VOC) päästöt. Lisäksi kovetusprosessi voidaan suorittaa huoneenlämpötilassa, joka on sovelias lämmölle herkille materiaaleille kuten esimerkiksi elektronisille komponenteille. UV-kovetettuja pinnoitteita käytetään nykyään erityisesti painatuksessa, pakkauksissa, elektroniikka-, viestintä-, auto- ja ilmailuteollisuudessa. Ne ovat vähitellen korvaamassa perinteisiä lämmöllä kovettuvia kertamuovipinnoitteita.

### 2.1.3 Kovetusaineet

Kovetusaineilla on tärkeä rooli lopullisten mekaanisten- ja lämpöominaisuuksien parantamisessa. Kovettimet vaikuttavat geelytymisaikaan, viskositeettiin ja kovettumisen kinetiikkaan sekä -asteeseen. Kovetusaineet voidaan jakaa kolmeen päätyyppiin. Ensimmäinen kovetusainetyyppi kattaa aktiivista vetyä sisältävät yhdisteet ja niiden johdannaiset. Toinen kovetusainetyyppi sisältää anioniset ja kationiset initiaattorit. Niitä käytetään katalysoimaan esimerkiksi epoksihartsien homopolymeroitua. Anionin luovuttavat molekyylit, kuten metallialkoksidit sekä tertiäriset- ja sekundaariset amiinit ovat tehokkaita anionisia initiaattoreita epoksihartseille. Kolmannen tyyppisiä kovetusaineita kutsutaan reaktiivisiksi silloittajiksi. Niillä on yleensä suurempi molekyylipaino ja ne silloittuvat epoksihartsien sekundääristen hydroksyyliyhdyntien kanssa tai itseksensä. Kovetusaineet silloittavat hartsit polyadditio- tai polykondensaatioreaktioilla muodostaakseen jäykän, kolmiulotteisen ja lämpöstabiilin verkostorakenteen.<sup>10</sup>

### 2.1.4 Täyte- ja kytkentäaineet

Hartsien ominaisuuksien parantamiseksi ja kulujen vähentämiseksi polymeeriseokseen tarvitaan usein täyteaineita, kuten esimerkiksi hiilinanoputkia, silika- tai kumihiukkasia. Esimerkiksi nanosilika käytetään laajasti parantamaan erityisesti epoksihartsien lämmönkestävyyttä ja mekaanisia ominaisuuksia. Nanosilikan lämpöstabiilisuus on suuri, johtuen korkeasta Si–O-sidosenergiasta. Näitä täyteaineita voidaan modifioida edelleen yhä parempien ominaisuuksien saavuttamiseksi.



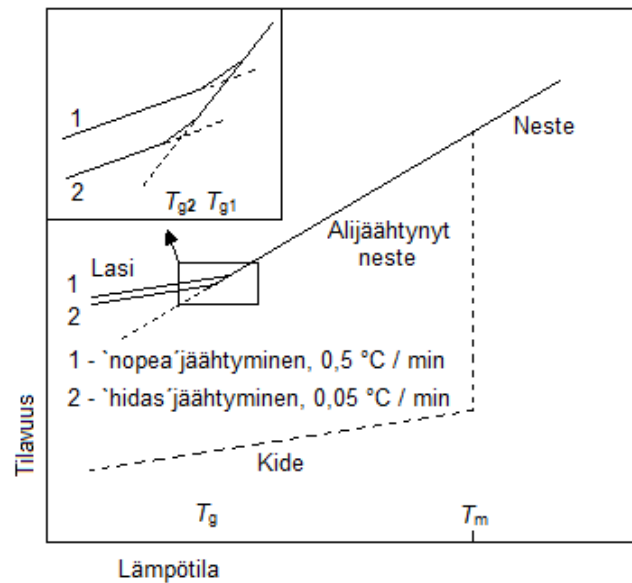
**Kaavio 1.** Eugenolipohjaisen silikonikytkentäaineen synteesi.

Esimerkiksi Zheng työryhmineen modifioi nanosilikapartikkeleiden pintaa käyttäen biopohjaista silaani-kytkentäainetta, joka valmistettiin käyttämällä raaka-aineena eugenoliepoksia (kaavio 1). Modifioitu nanosilika sekoitettiin myöhemmin tehostavaksi täyteaineeksi epoksiin nanokomposiittien valmistamiseksi. Puhtaaseen epoksihartsiin (DGEBA) ja modifioimattoman nanosilika-DGEBA:n verrattuna 4,0 m-% nanosilikamodifioidulla DGEBA-systeemillä oli kokonaisuudessaan paremmat mekaaniset ja lämpöominaisuudet. Tulokset osoittivat, että eugenoliepoksisilaani-kytkentäaine (jonka molekyylissä on bentseenirengasrakenne) paransi silikatäyteaineiden yhteensopivuutta epoksihartsiin ja johti parempaan dispersiotilaan matriisissa parantaen kokonaisvaltaisesti epoksituotteiden suorituskykyä.<sup>11</sup>

### 2.1.5 Lasittumislämpötila

Lasittumislämpötila (glass transition temperature  $T_g$ ) on amorfisen materiaalin asteittainen reversiibeli siirtymä. Lämpötilan noustessa materiaali muuttuu kovasta ja suhteellisen hauraasta lasimaisesta tilasta kumimaiseksi tai viskoosiksi nesteeksi.  $T_g$  kuvaa lämpötila-aluetta, jolla lasisiirtymä tapahtuu ja se on aina alhaisempi kuin materiaalin sulamislämpötila, jos materiaalissa esiintyy kiteisyyttä. Lasisiirtymää ei pidetä faasisiirtymänä, vaikka materiaalin fysikaaliset ominaisuudet muuttuvat lasisiirtymän seurauksesta. Esimerkiksi Ehrenfestin luokittelulla lasisiirtymä on samanlainen kuin toisen asteen faasimuutos tilavuuden, entalpian ja entropian jatkuvuuden perusteella, mutta niiden derivaatat ovat epäjatkuvia. Lasisiirtymä on jatkuva ja jäähdytysnopeudesta riippuvainen, joten se ei ole aito faasimuutos.  $T_g$  on siis pienempi, kun jäähdytysnopeutta lasketaan. Itse asiassa  $T_g$ :llä ei ole tarkkaa määritelmää edes tietylle jäähdytysnopeudelle.  $T_g$ :ssä ei havaita muutoksia molekyylin rakenteessa, toisin kuin sulamispisteessä ( $T_m$ ). Kuvassa 1 on havainnollistettu esimerkiksi seleenin ominaistilavuutta lämpötilan funktiona jäähdytyksen aikana.



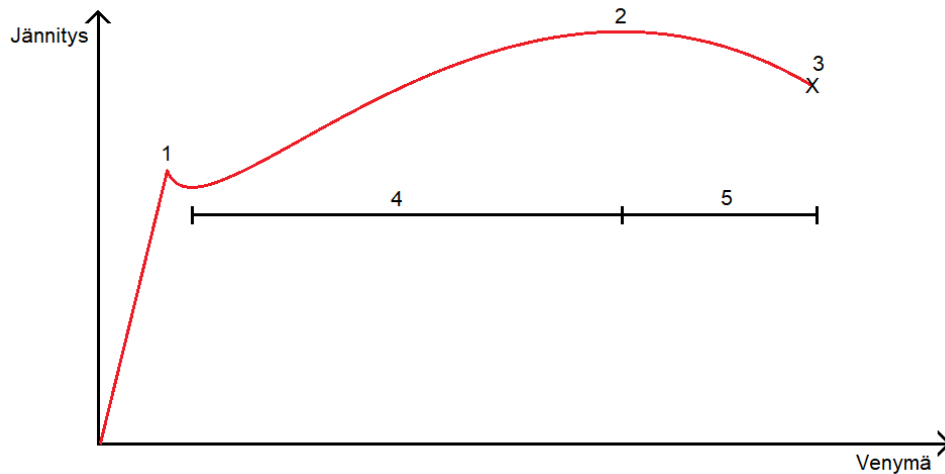


**Kuva 1.** Seleenin ominaistilavuus lämpötilan funktiona.

Polymeerin lasisiirtymälämpötilaa voidaan madaltaa lisäämällä pehmentimiä. Pehmennin on pieni molekyyli, joka asettuu polymeeriketjujen väliin erottaen ne toisistaan, jolloin polymeeriketjut pääsevät liikkumaan toistensa ohi helpommin. Tätä kutsutaan myös vapaan tilan lisäämiseksi. Pehmentimen lisätessä liikkuvuutta, lasisiirtymä tapahtuu entistä alemmissa lämpötiloissa verrattuna tilanteeseen ilman pehennintä.  $T_g$ :n alentaminen voi olla tärkeää esimerkiksi polymeerin työstämisen kannalta, sen ollessa joustavampi ja muovautuvampi.<sup>12,13</sup>

### 2.1.6 Murtolujuus

Murtolujuudesta (Ultimate strength, toisinaan käytetään myös nimitystä fracture toughness) käytetään usein synonyymiä vetolujuus (tensile strength). Murtolujuus on materiaalin kyky vastustaa vetävää voimaa, mittaamalla vedon voimaa ja kappaleen venymää saadaan jännitys-venymäkäyrä (Kuva 2). Jännitys-venymäkäyrä kuvaa siis kuormituksen tai jännityksen määrä, jonka materiaali pystyy kestämään ennen kuin se venyy ja katkeaa. Kyky vastustaa murtumista vetojännityksen vaikutuksesta on yksi tärkeimmistä ja laajimmin mitatuista rakenteellisissa sovelluksissa käytettävien materiaalien ominaisuuksista.



**Kuva 2.** Jännitys-venymäkäyrä sitkeälle materiaalille. 1:Myötöraja 2:Murtolujuus 3:Murtuminen  
4:Rasituskovettuminen 5:Kaulaaminen/kuroutuminen.

Murtolujuus on suurin vetojännitys, jolle materiaali voidaan altistaa ennen sen rikkoutumista, vaikka varsinainen murtuman määritelmä vaihtelee yleensä materiaalin tyyppin ja rakenteen mukaan. Materiaalin hajoaminen ja jännitys-venymäkäyrän muoto rasituksessa riippuu merkittävästi materiaalin ominaisuuksista. Materiaalit voidaan luokitella sitkeisiin ja hauraisiin ominaisuuksiensa perusteella. Murtolujuuden käsite on tärkeä tekniikassa sekä materiaalitieteen, koneenrakennuksen ja rakennetekniikan aloilla. Murtolujuutta mitataan voimayksikkönä poikkileikkausala kohden (Pascal, Pa).

Myötöraja (Yield strength) eli kimmoisuuden raja on materiaalin pysyvän muutoksen raja. Myötörajan alapuolella tapahtuu vain elastisia muutoksia. Myötörajan ylittyessä aineessa tapahtuu pysyvä plastinen muodonmuutos (venymä) ja aine ei enää palaa alkuperäiseen muotoon.<sup>14</sup>

### 2.1.7 Youngin moduuli

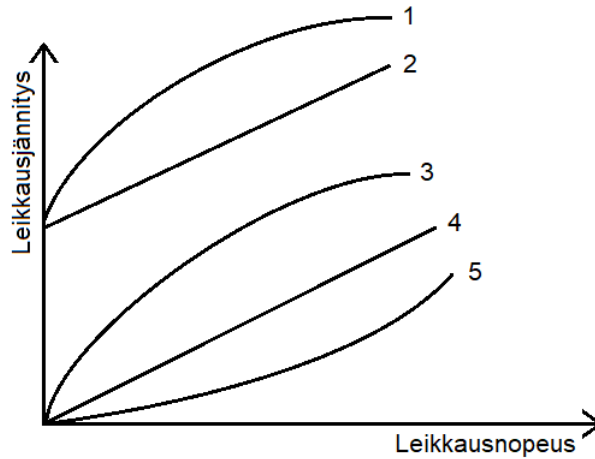
Youngin moduuli (kimmokerroin) on kiinteän aineen jäykkyyttä/elastisuutta kuvaava suure, mikä mitataan yleensä mega- tai gigapascalissa. Youngin moduuli voidaan laskea kuvan 2 (jännitys-venymäkäyrä) origon ja pisteen 1 väliseltä alueelta valitun kahden pisteen kulmakertoimesta, eli jännityksen suhteesta venymään. Youngin moduuli on oleellinen tieto hartsimateriaaleja koskevissa tieteellisissä artikkeleissa, joissa se on yleensä aina mitattu ja esitetty.<sup>15</sup>

### 2.1.8 Reologia

Reologia tieteenä tutkii materiaalin (nesteen) muodonmuutosta ja vastaa kysymykseen, miten materiaali reagoi voimaan. Materiaalit voidaan jakaa käyttäytymisen mukaan kahteen pääryhmään: Newtonin ja Binghamin nesteet (ei-Newtonin nesteet). Newtonin nesteet ovat niin sanottuja tavallisia nesteitä kuten esimerkiksi vesi. Binghamin nesteisiin kuuluu esimerkiksi veri.

Newton tarkasteli nesteiden virtauksia putkia pitkin ja päätteli, että nesteen leikkausjännitys (shear stress), joka johtuu nesteen liukumisesta itsensä ohi, oli verrannollinen leikkausnopeuteen (shear rate). Newtonin nesteissä materiaalin vastus on vakio ja riippumaton leikkausnopeudesta, tällöin materiaalin vastusta kutsutaan yksinkertaisesti viskositeetiksi. Esimerkiksi veden viskositeetti 20 °C:ssa on 1 mPa s (SI-yksiköissä: 1 senttipoise (cP) cgs-järjestelmässä). Toisaalta esimerkiksi veri on Binghamin neste, se koostuu erityyppisten muotoutuvien solujen suspensiosta, jolloin nesteen vastus riippuu paikallisesta leikkausnopeudesta. Binghamin nestettä voidaan kuvata jämäkäksi ja liikkumattomaksi materiaaliksi, joka muuttuu viskoosiksi materiaaliksi kuormituksesta tai paineesta.<sup>16</sup>

Kuvassa 3 on esitetty Newtonin ja Binghamin nesteet leikkausjännitys leikkausnopeuden suhteessa. Lisäksi niiden variaatiot eli dilatoiva (shear thickening), pseudoplastinen, (shear thinning) sekä myötö-pseudoplastinen neste (pseudoplastic with yield). Dilatoivan nesteen viskositeetti kasvaa siihen vaikuttavan voiman suurentuessa. Esimerkiksi maissitärkkelys-vesiseos (oobleck) on dilatoiva neste. Pseudoplastinen neste vastaavasti käyttäytyy päinvastoin, eli osoittaa suhteellista kasvua leikkausnopeudessa leikkausjännityksen funktiona. Myötö-pseudoplastinen neste käyttäytyy nimensä mukaisesti kuten pseudoplastinen sen lisäksi ollessa niin sanottu myötömateriaali ("yield material") eli käyttäytyy lisäksi Binghamin nesteen tavoin.<sup>17</sup>



**Kuva 3.** Erityyppisten nesteiden reologia leikkausjännitys-leikkausnopeus-kuvaajassa. 1: Myötö-pseudoplastinen 2: Binghamin 3: Pseudoplastinen 4: Newtonin 5: Dilatoiva neste.

## 2.2 Epoksit

Prileschajew kuvasi epoksihartsit vuonna 1909. Ne ovat synteettisistä polymeerimateriaaleista yksi tärkeimmistä ja monipuolisimmista. Epoksihartsit luokitellaan pienimolekyylisiksi esipolymeereiksi. Tähän määrittelevään luokkaan kuuluu tyypillisesti useampi kuin yksi kolmijäseninen rengas, joka tunnetaan nimellä epoksi-, epoksidi-, oksiraani- tai etoksiliiniryhmä. Kaaviossa 2 on esitetty epoksirenkaan yleensä esiintyvät muodot.<sup>18</sup>

Epoksihartseja käytetään laajasti eri sovelluksissa reaktiivisen epoksirenkaan ansiosta. Nimestä huolimatta epoksirengas häviää reaktion kuluessa lopullisesta kovettuneesta hartsista. Suurin osa teollisesti tärkeistä epoksihartseista ovat joko bifunktionaalisia tai polyfunktionaalisia epoksidadeja. Monofunktionaalisia epoksidadeja käytetään pääasiassa reaktiivisina liuottimina, viskositeetin muuttamisessa tai eri aineiden tarttuvuutta edistävinä aineina.

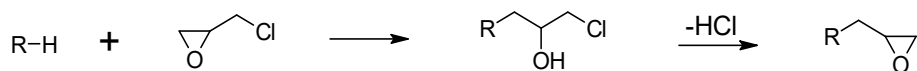


**Kaavio 2.** Epoksirengas.

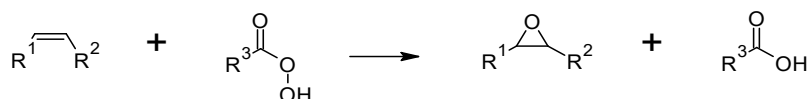
Kovetetut epoksihartsit tarjoavat useimmiten erinomaisen mekaanisen lujuuden ja sitkeyden omaavan amorfisen kertamuovin. Lisäksi kovetteilla on erinomaiset kemikaalien-, kosteuden- ja korroosionkestävyydet sekä hyvät lämpö-, tarttuvuus- ja sähköomaisuudet. Useimmiten myös haihtuvia orgaanisia päästöjä ei juurikaan ole ja kovetuksen aikana kutistuminen on minimaalista ja mittatarkkuus on hyvä. Nämä ominaisuudet ovat muovimateriaaleille kokoelmana ainutlaatuisia. Erinomaiset suorituskyvyt ja ominaisuudet yhdistettynä muotoilun monipuolisuuteen sekä kohtuullisiin kustannuksiin ovat ansainneet epoksihartseille laajan hyväksynnän materiaalina lukuisissa rakenteellisissa, suojaavien pinnoitteiden, liimojen ja komposiittien sovelluksissa.

Epoksihartsien kovetuksessa silloittajina käytetään yleensä amiineja niiden reaktiivisuuden ja huoneenlämmössä kovettumisen ansiosta. Kuitenkin teollisissa sovelluksissa paljon käytettävillä alifaattisilla amiinipohjaisilla kovetusaineilla, kuten esimerkiksi dietyylitriamiinilla DETA ja trietyleenitetramiinilla TETA, on haitallisia ympäristövaikutuksia johtuen niiden haihtuvuudesta ja myrkyllisyydestä.

Useimmat kaupallisesti tärkeät epoksihartsimonomeerit valmistetaan epikloorihydriinin ja vähintään kaksi aktiivista vetyatomia sisältävän yhdisteen kytkentäreaktiolla, jota seuraa dehydrohalogenointi (Kaavio 3). Aktiivisia vetyatomeja sisältäviä yhdisteitä ovat esimerkiksi polyfenoliyhdisteet, mono- ja diamiinit, aminofenolit, heterosykliset imidit ja amidit, alifaattiset diolit ja polyolit sekä dimeeriset rasvahapot. Epikloorihydriinistä johdettuja epoksihartseja kutsutaan glysidyyli-pohjaisiksi hartseiksi. Epoksoituun alifaattiseen tai sykloalifaattiseen dieeniin pohjautuvat epoksihartsit voidaan vaihtoehtoisesti tuottaa olefiinien suoralla epoksoinnilla käyttämällä perhappoa (Kaavio 4).<sup>19</sup>



**Kaavio 3.** Aktiivisen vedyn ja epikloorihydriinin kytkentäreaktio, jota seuraa dehydrohalogenointi.



**Kaavio 4.** Olefiinin suora epoksointi perhapolla.

Epoksien monipuolisuutta lisää jännittyneen epoksirenkaan kyky reagoida laajasti monenlaisten kovetusaineiden kanssa erilaisissa olosuhteissa ja lämpötiloissa. Käsittelyminen pelkän kovetusaineen kanssa tuottaa liukenemattomia ja vaikeasti käsiteltäviä kertamuovipolymeerejä. Kovettuvan hartsin käsittelyä voidaan helpottaa, ja ominaisuuksia muuttaa sisällyttämällä koostumuksiin muita ainesosia kuten täyteaineita, liuottimia, laimennusaineita, pehmittimiä, katalyyttejä, kiihdyttämiä ja kovetteita.

Epoksihartsien ristosilloitettu verkostorakenne antaa materiaaleille korkean mekaanisen lujuuden, mutta samaan aikaan epoksihartsien molekyyliketjut ovat liikkumiskyvyttömiä. Tämä johtaa epoksihartsien ei-haluttuun luontaiseen haurauteen. Perinteinen ratkaisu näihin ongelmiin on funktionaalisten lisäaineiden, kuten kovetus- ja palonestoaineiden, sisällyttäminen epoksihartsimatriisiin. Useimmat näistä kuitenkin toimivat pääosin keskittyen parantamaan vain yhtä tai kahta epoksihartsin ominaisuutta muiden ominaisuuksien huonontuessa. Esimerkiksi joustavien kestumuovien tai koveteaineiden sekoittaminen epoksihartsimatriisiin voi merkittävästi parantaa epoksihartsien sitkeyttä. Näiden koveteaineiden joukkoon lukeutuu "hyperhaarautuneita" ainutlaatuisia fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia omaavia ja monifunktionaalisia polymeerejä, jotka ovat osoittaneet parantavansa tehokkaasti epoksihartsien iskunkestävyyttä ja dielektrisiä ominaisuuksia. Toisaalta johtuen kestumuovien ja koveteaineiden joustavasta ja palavasta luonteesta, edellä mainituilla epoksihartseilla on alhainen lasittumislämpötila ja huono palonestokyky.

Rakenteensa vuoksi epoksihartsit ja useimmat polymeeriset materiaalit ovat luontaisesti myös erittäin helposti syttyviä ja aiheuttavat mahdollisissa onnettomuustilanteissa vakavia turvallisuusuhkia. Viime vuosina tulenkestävien epoksihartsien kysyntä ja tarpeellisuus on kohonnut ja tarkempia tutkimuksia on suoritettu yhä enemmän. Perinteiset halogeenipohjaiset palonestoaineet voivat parantaa epoksihartsien palonkestävyyttä huomattavasti, mutta palaessaan ne vapauttavat myrkyllistä ja haitallista savua, minkä takia monet niistä ovat kiellettyjä. Myrkyttöminä vaihtoehtoina halogeenittomien palonkestävien epoksihartsien kehitys on lisääntynyt merkittävästi. Lupaavimpana korvaajana on yleisesti hyväksytty fosforipohjaiset palonestoaineet niiden lämpöstabiilisuuden ja alhaisen myrkyllisyyden sekä vähäisen savunmuodostuksen ansiosta.

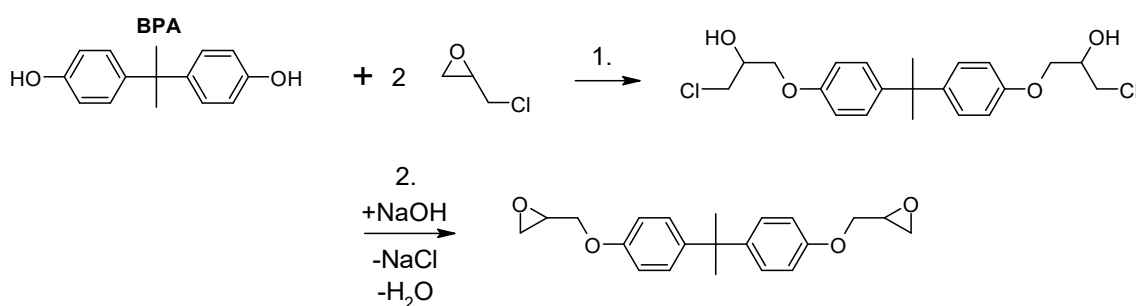
Lisäksi tieteen ja teknologian nopea kehittyminen, erityisesti sähköisten ja elektronisten laitteiden sekä 5G-verkkojen kehittyminen asettavat erittäin tarkat vaatimukset käytetyille materiaaleille. Epoksihartsin luontaisien haittojen takia ne ovat monissa huippuluokan

sähköisillä ja elektronisilla aloilla ominaisuuksiltaan puutteellisia. Monifunktionaalisten ja hyvin suorituskykyisten epoksihartsien tarpeellisuus kasvaa siis entisestään.<sup>20,21,22</sup>

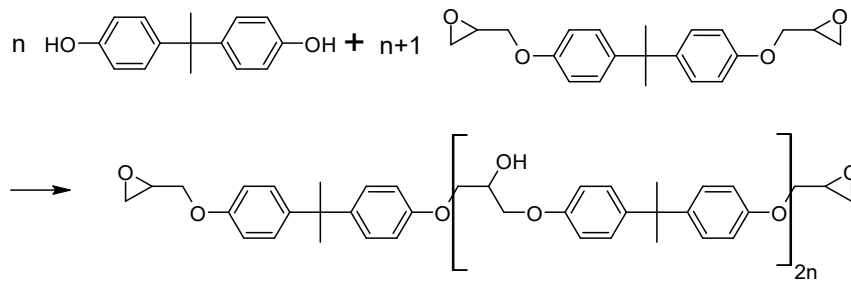
### 2.2.1 Bisfenoli A:n diglysidyylietteri

Epoksihartsiteknologialle kaikista tärkeimpiä väliaineita ovat epikloorihydriinin ja bisfenoli A:n (BPA) reaktiotuotteet. Ne ovat osoittaneet huomattavaa monipuolisuutta ja täyttävät suurimman osan epoksihartsiteollisuuden tarpeista. BPA:a tuotetaan maailmanlaajuisesti arviolta 6 miljoonaa tonnia (vuonna 2021) ja sitä käytetään pääasiassa monomeerinä epoksihartsien ja polykarbonaattimuovien valmistuksessa.<sup>23</sup> Tällaisia tuotteita ovat esimerkiksi ruoka- ja juomapurkit sekä lämpöpapereiden väriainekehitteet tai apureagenssit. Lisäksi BPA on laajasti käytössä stabilointiaineena polyvinyylidikloridien (PVC) valmistuksessa. BPA esiintyy siis laajasti erilaisissa kuluttajatuotteissa kuten ruoka- ja juoma-astioissa, papereissa, kartongeissa, hammashoitotuotteissa sekä elektroniikka- ja sähkölaitteissa.

Kaupalliset epoksihartsit sisältävät alifaattisen, sykloalifaattisen tai aromaattisen selkärangan ja ovat laajasti saatavilla erilaisilla molekyylipainoilla lähtien useista sadoista kymmeneen tuhansiin. Kaikista laajimmin käytetyt epoksit ovat bisfenoli A:n glysidyylietterijohdannaiset (DGEBA), joita on yli 75 % hartsien myyntimääristä. Kaaviossa 5 on esitetty yksinkertaisen DGEBA:n synteesi: 1. Epikloorihydriinin (ECH) reaktio BPA:n hydroksyyliiryhmiin 2. Epoksirenkaan muodostaminen natriumhydroksidin avulla.



**Kaavio 5.** Bisfenoli A -diglysidyylietterin synteesi.



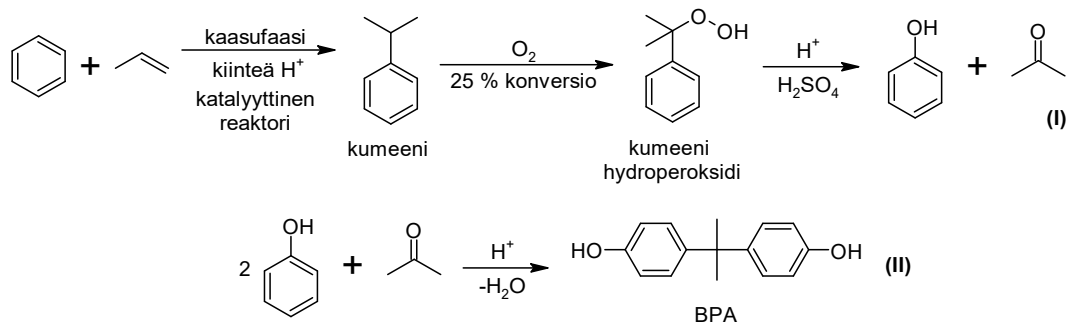
**Kaavio 6.** Pienpolymeerisen DGEBA:n muodostumisreaktio.

Monomeerinen DGEBA on viskoosinen neste ja sen moolimassa on 340 g/mol. Sitä voidaan valmistaa käyttämällä kaksinkertainen määrä natriumhydroksidia ja nelinkertainen määrä epikloorihydriiniä BPA-moolia kohden. Teollisuudessa näitä kutsutaan yleensä nestemäisiksi epoksihartseiksi ja DGEBA:n raakaversioiksi, sillä polymerisaatioaste on vähäinen. Muutettaessa lähtöaineiden suhteita, eli lisäämällä NaOH:a ja vähentämällä ECH:ä, saadaan reaktiosta kiteisiä kiinteitä pienpolymeerejä. Kaaviossa 6 on esitetty suurempimolekyylisen ( $M > 4000$  g/mol) DGEBA:n reaktio.<sup>24</sup>

BPA on ollut viime vuosina yhä tarkemman tarkastelun kohteena, esimerkiksi Yhdysvaltojen liittovaltion lääkehallinnon FDA:n sekä myös Euroopan kemikaaliviraston (ECHA) toimesta, potentiaalisena myrkkynä ihmisille ja huolta aiheuttavana saasteena. Altistuminen BPA:lle voi aiheuttaa immuunihäiriöitä, endokriinisen järjestelmän häiriintymistä ja edistää solujen apoptoosia, mikä johtaa laajasti erilaisiin terveydellisiin ongelmiin kuten esimerkiksi hormonitoiminnan- ja lisääntymiskyvyn häiriintymiseen tai syöpään. BPA:lle voi altistua jo sikiövaiheessa ennen syntymää, mikä on erityisen haitallista ja huolestuttavaa, sillä sikiöt kasvavat ja kehittyvät nopeasti. Näistä syistä BPA on sisällytetty erittäin suurten huolenaiheiden aineisiin vuodesta 2017 lähtien.<sup>25</sup>

Esiintyessään runsaasti ympäristössä sekä laajasti erilaisissa kuluttajatuotevalikoimissa, ihmiset altistuvat BPA:lle ja sen muunnoksille erilaisia reittejä pitkin kuten suun tai ihon kautta tai hengitettynä. BPA voi kulkeutua normaaleissa käyttöolosuhteissa ruokiin ja juomiin elintarvikkeiden kanssa kosketuksissa olevista materiaaleista. Kuluttajien altistumisien lisäksi BPA:n kanssa työskentelevät ovat ammattinsa puolesta alttiina BPA:lle.





**Kaavio 7.** Hockin fenolin valmistusprosessi kumeenivälvaiheiden kautta (I), ja edelleen BPA:n valmistus syntyneistä fenolista ja asetonista (II).

Lisäksi BPA johdetaan kumeenista, mihin tarvitaan ylimäärin bentseeniä ja propeenaa (kaavio 7), ja tällä hetkellä kyseisen prosessin raaka-aineet hankitaan fossiilipohjaisesta öljystä. Kasvavat teollisuuden alat tarvitsevat yhä suuremmissa määrin epoksihartseja ja BPA:n käyttäminen vaatii yhä enemmän fossiilipohjaisen öljyn poraamista ja jalostamista. Tämä herättää myös tarpeen vaihtoehtoisille tavoille valmistaa epoksihartseja joko valmistamalla BPA:n kaltaisia molekyyliä tai muuttamalla koko lähestymistapaa valmistamalla hartseja biopohjaisista lähteistä fossiilipohjaisten sijaan. Uusiutuvisissa biopohjaisissa lähteissä on potentiaalia ympäristöystävällisempiin ja edullisempiin vaihtoehtoihin kilpailukykyisillä epoksihartsin ominaisuuksilla.<sup>26,27,28</sup>

Viimeisen kolmen vuosikymmenen aikana on julkaistu suuri määrä kirjallisuutta, mistä käy ilmi, että työnsä puolesta epoksihartseille altistuminen on esimerkiksi yhdistetty usein raportoituihin allergisiin ja ärsyttäviin kosketushottumiin. *In vitro* (solun ulkopuoliset) myrkyllisyystutkimukset ovat osoittaneet BPA:han perustuvan DGEBA:n pystyvän sitoutumaan DNA:han reaktiivisilla oksiraanirenkailla ollen näin mahdollinen mutageeninen vaikuttaja. Toisaalta todisteet DGEBA:n mutageenisuudesta ihmiseen ovat puutteellisia, minkä vuoksi kansainvälinen syöväntutkimuslaitos (The International Agency for Research on Cancer, IARC) ei luokittele sitä karsinogeenisyyden osalta.

DGEBA:n ja sen hydrolyysin sivutuotteiden vaikutuksia on tutkittu altistuneilla ihmisillä sekä hiirillä. Tulokset osoittavat jo pienten nanomolaaristen pitoisuuksien olevan terveydelle haitallisia. DGEBA:lle altistuneilla työntekijöillä on havaittu korkeampia tasoja lisääntymiskyvylle haitallisia valkuaisaineita altistumattomiin kontrolleihin verrattuna. Tutkimuksissa ilmenee halu painottaa tarvetta seurata ihmisen altistumista myös DGEBA:lle ja sen sivutuotteille vähintään yhtä tarkasti kuin BPA:n suhteen seurataan.

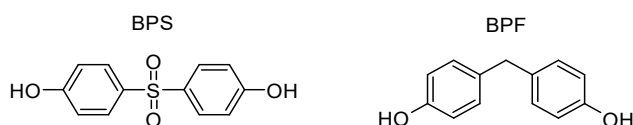
## 2.2.2 Bisfenoli A:n korvaaminen

Kuluttajatuotteissa ja teollisuudessa käytetään myös muita bisfenoleita korvaamaan BPA:a. Korvaajina käytettyjä bisfenoleita on useita erilaisia, mutta yleisimmin käytetyt ja tärkeimmät korvaajat ovat bisfenoli S (BPS) ja bisfenoli F (BPF) (kaavio 8). Niitä käytetään yhä enenevässä määrin polykarbonaattituotteissa, epoksihartseissa ja lämpöpapereissa.

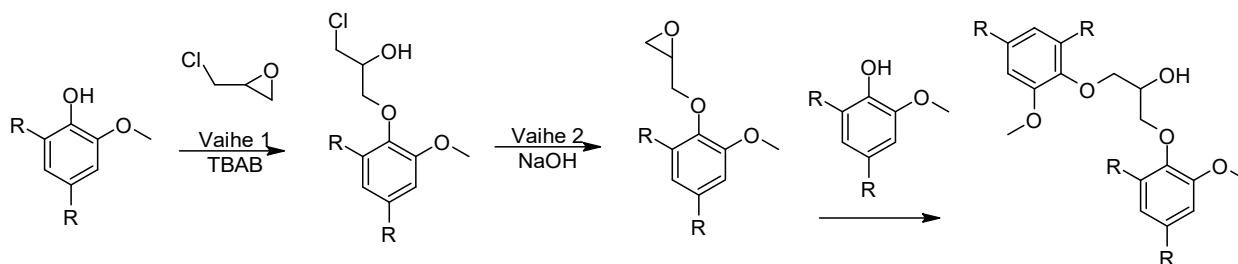
BPA:n haitallisuuden takia sen tuotantoa on rajoitettu Euroopan unionin alueella. Rajoitusten takia BPA on alkanut korvautua BPS:illä, ja sen käyttö lämpöpaperituotannossa lähes tuplaantui vuosien 2016 ja 2017 välillä. Vuonna 2017 BPS:ä tuotettiin 397 tonnia (+98 % vuotuinen muutos). Bisfenolipohjaisen lämpöpaperin käytön yleistä kasvua EU:ssa vuosina 2016–2017 kuvastaa myös BPA:n käytön lisääntyminen samalla ajanjaksolla, jolloin BPA:ta tuotettiin 2776 tonnia (+7 % vuotuinen muutos). EU:n laajuinen BPA:n käyttökielto lämpöpapereissa tuli voimaan tammikuussa 2020. Vuonna 2019 BPS-pohjaista lämpöpaperia oli 187 kilotonnia EU:n markkinoilla, BPA-pohjaista lämpöpaperia oli tällöin vielä 29 % markkinaosuudesta.

BPS on tunnetuin ja toiseksi käytetyin korvike BPA:lle ja sitä käytetään pääasiallisesti niin sanotusti ”BPA-vapaissa” tuotteissa. Tämä herättää huolta erityisesti siksi, että BPS:illä on todistettavasti samankaltaisia terveydelle haitallisia vaikutuksia kuin BPA:lla. ECHA on edellä mainituista syistä aloittanut bisfenolien tarkastelemisen ryhmänä, yksittäisten aineiden sijaan, kattavamman sääntelystrategian saavuttamiseksi.<sup>29</sup>

BPF on käytössä lähinnä epoksihartseissa, putkien vuorauksissa, teiden ja siltojen pinnoitteissa sekä elintarvikkeiden pakkausmateriaaleissa. Muista bisfenolien vastineista on tarjolla suhteellisen niukasti tietoa, vaikka BPA:a itsessään on tutkittu laajasti. Tämä osoittautuu ongelmalliseksi, sillä tuotteita nimetään BPA-vapaiksi, vaikka ne sisältävät muita bisfenoleita samankaltaisilla ominaisuuksilla. Lisäksi BPA voidaan mahdollisesti korvata jo olemassa olevalla ympäristöystävällisemmällä yhdisteellä.



**Kaavio 8.** Bisfenoli S:n ja bisfenoli F:n rakenteet.



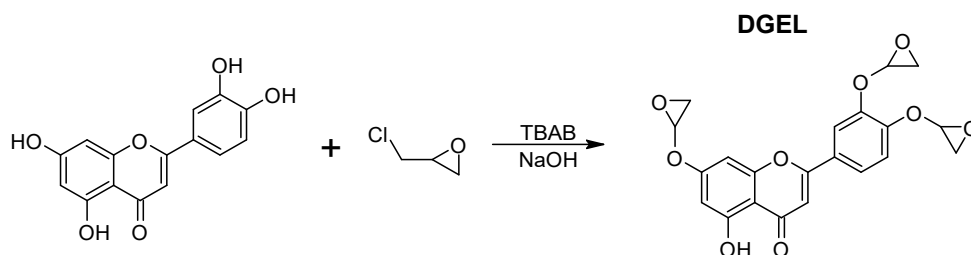
**Kaavio 9.** Biopohjaisen esipolymeeriepoksihartsin valmistus.

### 2.2.3 Biohartsit

Tyypillisimmät epoksihartsit pohjautuvat DGEBA:n kaltaisiin vaikeasti kierrätettäviin ja myrkyllisiin fossiilipohjaisiin aromaattisiin esiasteisiin. DGEBA (BPA) on mahdollista korvata uusiutuvalla aromaattisten yhdisteiden lähteellä, mikä on tärkeä tieto lähitulevaisuudessa.

Esimerkiksi ligniini on ideaalinen ehdokas uusiutuvaksi aromaattisten hiilien lähteeksi. K. Van Aelst tutkimusryhmineen esitti täysin BPA:n korvaavan syntetisoidun biopohjaisen epoksihartsin. Männystä saatiin pelkistävällä katalyyttisellä fraktioinnilla (reductive catalytic fractionation RCF) alhaisen molekyylipainon ja suuren funktionaalisuuden omaavia ligniinioligomeereja. Niiden ominaisuudet olivat kokonaisvaltaisesti erittäin kilpailukykyisiä DGEBA:han verrattuna. Fraktioinnissa saatiin useita toisistaan hieman poikkeavia molekyyliä. Päätuote, joka saatiin kaksivaiheisen glysidylaatioprosessin jälkeen, on esitetty kaaviossa 9.<sup>30</sup>

Biohartsien valmistuksessa fossiilipohjainen BPA on onnistuneesti korvattu myös luteoliinilla. Luteoliini on monista kasveista saatava flavonoidi ja tehokas antioksidantti. Luteoliinipohjaisilla epoksihartseilla on luontaisesti poikkeukselliset lämmönkestävyys-, mekaaniset- ja palonesto-ominaisuudet. T.-Y. Gao työryhmineen syntetisoi uusiutuvasta luteoliinista yksivaiheisella menetelmällä biopohjaista epoksimonomeeria, luteoliinin diglysidyylietteriä (DGEL) (Kaavio 10).



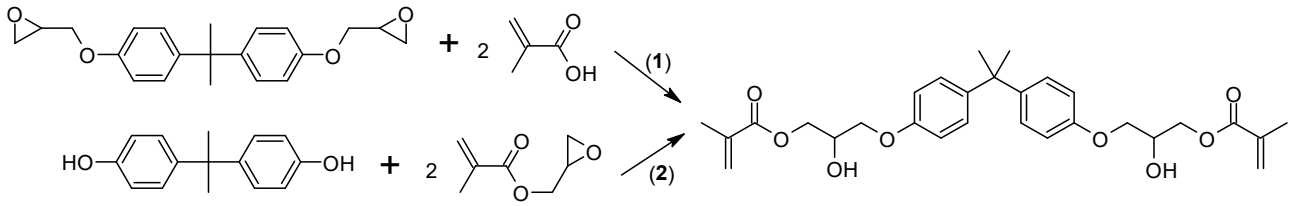
**Kaavio 10.** DGEL:n valmistaminen luteoliinin glysidylaatiolla.

Bioyhteesopiva epoksihartsin valmistettiin kovettamalla DGEL 4,4'-diaminodifenyyliisulfonin (DDS) kanssa. Kovettuneen hartsin ominaisuudet tutkittiin ja niitä verrattiin yleisesti paljon käytettyyn DGEBA-hartsin kanssa. DGEL-DDS-systeemillä oli korkeampi lasittumislämpötila (314,4 °C) kuin DGEBA-DDS-systeemillä (217,4 °C), osoittaen erinomaisen lämmönkestävyytensä. Murtolujuustestien tulokset osoittivat, että DGEL-DDS:n murtolujuus oli suurempi (69,2 MPa) verrattuna DGEBA-DDS-systeemiin (57,2 MPa). Lämpögravimetrinen analyysi tuloksena havaittiin, että DGEL-DDS-systeemin hiiltymiskyky (44,0 m-%) oli huomattavasti suurempi kuin DGEBA-DDS-systeemillä (11,6 m-%). Lisäksi DGEL-DDS:n muodostuvan savun suurin tiheys oli alhainen ja happirajaindeksi (limiting oxygen index, LOI) korkea.<sup>31</sup>

Raakaöljyyn pohjautuvat hartsit ovat huomattavasti yleisemmin tuotettuja verrattuna biopohjaisiin hartseihin. Uusien tutkimusten myötä kasviöljypohjaisista monomeereistä valmistetut polymeerit ja komposiitit ovat osoittaneet omaavansa lämpömekaanisia ominaisuuksia, jotka ovat vastaavia raakaöljystä valmistettujen polymeerien ja komposiittien kanssa. Tämä johtuu monenlaisten kasviöljyjen luontaisesta ainutlaatuisesta rakenteesta ja ominaisuudesta. Esimerkiksi uusiutuvasta kasviöljystä lipaasikatalysoidun synteessin avulla on valmistettu silloittavia polyestereitä, joissa sivuketjuissa on tyydyttymättömät rasvahappo-osat.<sup>32</sup>

### **2.3 Vinyyliesterit**

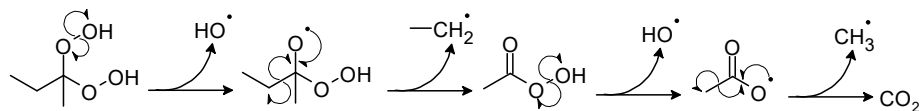
Vinyyliesterihartsit toimivat erinomaisesti rakenteellisissa sovelluksissa ominaisuuksiensa ansiosta. Näihin lukeutuu huoneenlämpökovetus, alhainen veden absorptio, erinomainen kemikaalikestävyys, lämpöstabiilisuus, mekaaninen lujuus, keveys ja edullisuus. Lisäksi vinyyliesterihartsin alhainen viskositeetti mahdollistaa edullisten nestemäisten muovaustekniikoiden käyttämisen. Vinyyliesterihartseilla on rakenteensa ansiosta sekä epoksi- että polyesterihartsien edut. Epoksihartseihin verrattuna vinyyliesterit ovat yleensä edullisempia, vähemmän viskooseja ja helpompia käsitellä.



**Kaavio 11.** (1) DGEBA:n ja metakryylihapon reaktio sekä (2) BPA:n ja glysidyyli­metakrylaatin reaktio vinyylesterihartsin (Bis-GMA) muodostamiseksi.

Vinyylesterihartsien (epoksiakrylaatit, akryylihartsit) esipolymeerit valmistetaan usein epoksihartsista ja tyydyttymättömästä haposta. Nimensä ne saavat helposti polymeroituvista kaksoissidoksia sisältävistä esterisubstituenteista, kuten akryyli- ja metakryylihapoista. Tyypillisesti vinyylesteriesipolymeerit valmistetaan bisfenoli A:sta johdetun epoksihartsin (DGEBA) ja metakryylihapon reaktiolla (kaavio 11, (1)). Kaavion 6 mukaisesti, käytetyssä DGEBA:ssa voi olla useampia BPA-rakenneyksiköitä. Toinen yleinen tapa valmistaa vinyylesterihartsia on BPA:n ja glysidyyli­metakrylaatin additioreaktio (kaavio 11, (2)). Yleisesti tätä vinyylesterihartsia kutsutaan bisfenoli A-glysidyyli­metakrylaatiksi (Bis-GMA). Kaupallisesti näitä hartseja alkoivat 1960-luvun puolivälissä myydä Shell Chemical Company nimellä Epocryl®-hartsia ja Dow Chemical Company Derakane®-hartsina.<sup>33,34,24</sup>

Vinyylestereissä esteriryhmät ja hiilten väliset kaksoissidokset sijaitsevat polymeeriketjujen päissä. Nämä rakenneterminaaliset tyydyttymättömät ryhmät ovat erittäin reaktiivisia ja voivat nopeasti polymeroitua sellaisenaan tai reaktiivisten monomeerien kanssa kuten esimerkiksi styreenin, vinyylitolueenin tai akrylaattien kanssa. Polymeroinnin käynnistävät vapaat radikaalit, jotka syntyvät esimerkiksi UV-säteilyn tai hydroperoksidien ja peroksidien vaikutuksesta. Tyydyttymättömien rasvahappojen hapetus on autokatalyyttistä eli se etenee vapaiden radikaalien ketjureaktiolla. Tarvittaessa voidaan reaktion nopeuttamiseksi käyttää esimerkiksi kobolttisuoloja tai tertiääristä amiinia kiihdyttiminä.



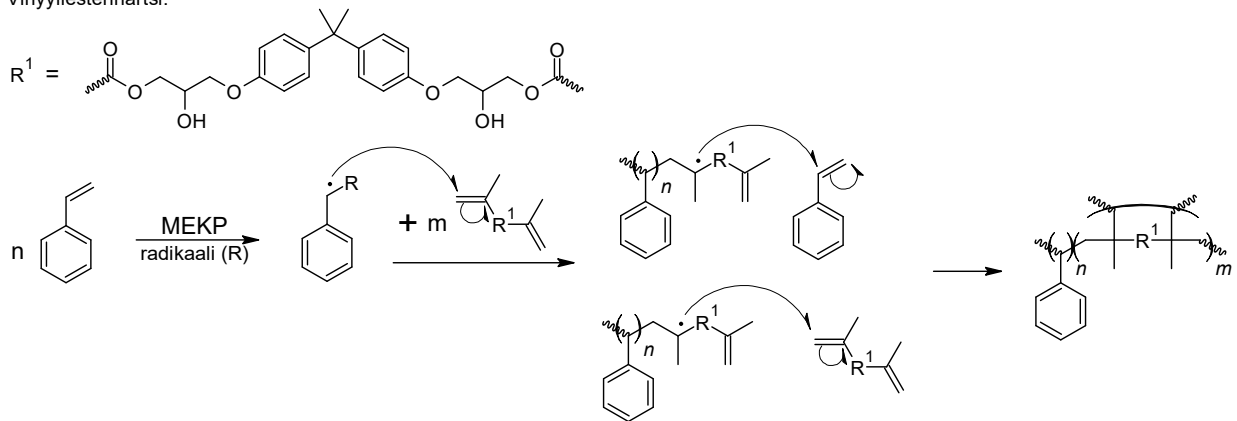
**Kaavio 12.** MEKP:n radikaali hajoaminen.

Vinyyliesteri- (ja polyesterihartsin) kovetus huoneenlämmössä tapahtuu luomalla vapaita radikaaleja hapetus-pelkistysreaktiolla, käyttämällä initiaattoreita ja promoottoreita. Kaikista yleisin vapaiden radikaalien lähde on metyylietyyliketoniperoksidi (methyl ethyl ketone peroxide, MEKP). MEKP-nimitystä käytetään yksinkertaisesta komponentista useaan samankaltaiseen pitempiketjuiseen tai sykliseen komponenttiin, sillä se koostuu useista peroksidispesieksistä. Mekanismi hajoamiselle kaikilla spesieksillä on kuitenkin sama. Kaaviossa 12 on esitetty yksinkertaisen MEKP:n hajoaminen, joka on yksi yleisimmistä komponenteista.<sup>35,39</sup>

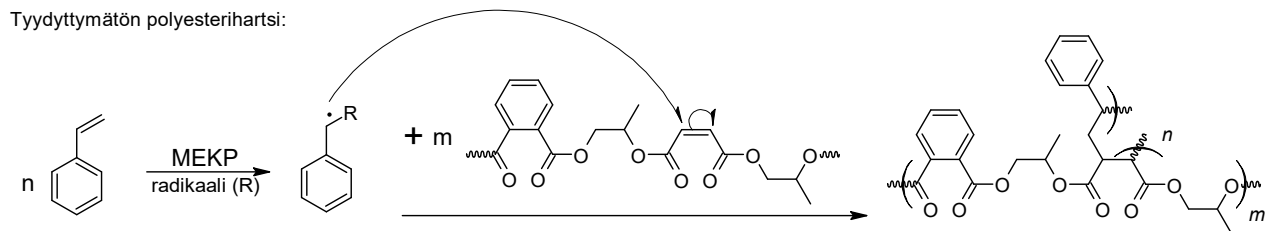
Vinyyliesterihartsit kovettuvat kemiallisella vinyyliesterioligomeerin ja reaktiivisen pienimassaisen monomeerin kuten styreenin välisellä ristisilloitusreaktiolla. Oligomeerit liukenevat styreeniin vähentäen hartsin viskositeettiä. Useimmat vinyyliesterihartsit sisältävät useita kymmeniä prosentteja styreeniä. Polymerisaation aikana styreeni toimii siis reaktiivisena liuottimena muodostamalla hartsin kanssa ristisidoksia. Reaktiot tapahtuvat vierekkäisissä vinyyliesterimolekyyleissä tyydyttymättömien kohtien väliin. Ristisidosten muodostaminen jatkuu, kunnes kaikki kaksoissidokset on kulutettu tai systeemin liikkumattomuus estää uusien kontaktien syntymisen vapaiden radikaalien ja kaksoissidosten välillä. Kaaviossa 13 on esitetty tyydyttymättömien vinyleenimolekyylien ja reaktiivisena liuottimena toimivan styreenimonomeerin välisten vapaiden radikaalien jatkuva ketjupolymerointi. Hiilten välisten kaksoissidosten silloitusreaktiot muodostavat kolmiulotteisen verkostorakenteen.<sup>36</sup>

Vinyyliestereiden (ja polyestereiden) reologinen käyttäytyminen on olennainen tieto kertamuovisten hartsikomposiittien valmistusprosessin kannalta. Hartseista tarvitaan reologista tietoa esimerkiksi viskositeetin muuttumisesta, geeliytymisestä ja verkoston muodostumisesta. Ennen vapaaradikaalipolymerisaatioprosessia hartsi on viskoosi neste. Kovettumisreaktion aikana hartsimolekyyliketjujen pituudet kasvavat funktionaalisten ryhmien ristisilloitusreaktioiden kautta ja hartsin viskositeetista tulee yhä korkeampi. Kovettumisen yhä edetessä reagoiva systeemi muodostaa erittäin ristisilloittuneen verkoston (Kuva 4), minkä seurauksena hartsin viskositeetti nousee nopeasti.

Vinyliesteriharts:

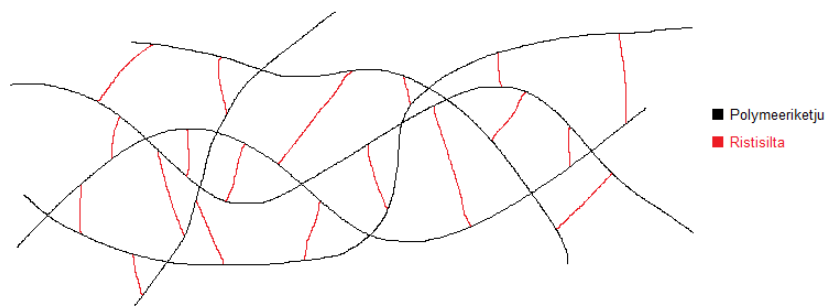


Tyydyttymätön polyesteriharts:



**Kaavio 13.** Styreenimonomeerin ja vinyyliryhmän ketjupolymerointi vapaiden radikaalien initioimana tyydyttymättömälle polyesteri- ja vinyliesterihartsille.

Huoneenlämpötilassa kovetetut vinyliesterihartsit suorittavat merkittävän osan ristosilloituksista loppuun. Huoneenlämpötila ei kuitenkaan ole kyllin korkea ristosilloittamaan hartsia kokonaan. Ristosilloitus tasaantuu, kun diffuusionaaliset rajoitukset estävät fyysisesti reagoimattomien spesiesten reagoimisen materiaalissa. Tällaisissa tapauksissa materiaalin lasittumislämpötila nousee edelleen, sillä se on erittäin herkkä jo pienille muutoksille kovettumisasteessa. Jälkikovetus korotetuissa lämpötiloissa voi olla tarpeellista täydellisen kovettuvuuden saavuttamiseksi. Tutkimukset ovat osoittaneet selvästi jälkikovetuksen parantavan hartsien mekaanisia ominaisuuksia.



**Kuva 4.** Polymeerin ja reaktiivisen liuottimen muodostama ristosilloittunut verkostorakenne.

Kertamuovisen vinyyliesterihartsin avulla tehtyjä komposiittimateriaaleja käytetään laajasti esimerkiksi laivojen ja veneiden rakenteissa. Tällaisissa sovelluksissa materiaalit ovat tyypillisesti jatkuvassa kosketuksessa veden kanssa, mikä mahdollistaa kosteuden imeytymisen hartsiin. Kosteuden imeytyminen voi aiheuttaa hartsin turpoamista ja hartsimatriisin plastisoitumista, johtuen lasittumislämpötilan alenemiseen. Hartsien maksimaalinen kosteuden imeytyminen on noin 1–2 % riippuen hartsin tyypistä, käytetyistä koveteaineista ja niiden suhteista sekä kovettumisasteesta. Kosteudelle alttiissa olosuhteissa on siis entistä tärkeämpää hartsin hyvän kovettuvuusasteen saavuttaminen jälkikovettamalla. Toisaalta esimerkiksi suurien laivojen rakenteissa käytettyjä laminointihartseja ei ole mahdollista jälkikovettaa korotetuissa lämpötiloissa niiden valtavan koon vuoksi.<sup>37</sup>

Vinyyliesterihartsit ovat herättäneet tutkimusten ja teollisuuden mielenkiinnon kolmiulotteisten tulostussovelluksien käytössä. Perinteisinä 3D-rakenteiden valmistusmetodeina käytetään muottitekniikkaa. Muotit ovat kuitenkin kalliita ja prosessi vaatii suuret määrät energiaa. R. Tu työryhmineen valmisti kertamuovisia polymeerejä edullisesti laajalta kokoskaalalta yhdistämällä UV-kovetuksen ja lämpökovetuksen ”suoraan mustekirjoitukseen” (direct ink writing, DIW). DIW:n aikana UV-säteily kovettaa hartsin osittain mahdollistaen rakenteen muodostamisen ja myöhempi lämpökovetus takaa korkean ristisilloitusasteen. Koostumukseen valittiin optimaalinen 4 m-% pitoisuus pyrogeenistä silikaa ottaen huomioon tulostusmusteen reologisen käyttäytymisen. Tuplakovetustulostetuilla vinyyliesterinanokomposiiteilla Youngin moduuli on luokkaa 3.7 GPa ja murtolujuus noin 80 MPa. Perinteiseen muottitekniikkaan perustuvaan MEKP kovetettuun raakaan vinyyliesteriin verrattuna tulokset ovat noin 10 % paremmat, lisäksi murtolujuus on 16 % korkeampi johtuen rajapintojen paremmista sitoutumisista.<sup>38</sup>

## 2.4 Polyesterit

Polyestereitä valmistetaan tyypillisesti dikarboksyylihappojen ja vähintään kaksi hydroksyyli ryhmää sisältävien alkoholien polykondensaatioreaktiolla. Lähtöaineet liittyvät toisiinsa esteriryhmien välityksellä. Polyestereiden esterisidos muodostuu yleensä polymeraation aikana. Polyesterit voidaan jakaa neljään päätyyppiin teollisen valmistuksen mukaan: tyydyttymättömät polyesterit, alkydihartsit, tyydytetyt pienimolekyyliset polyesterit ja suurimolekyyliset polyesterit. Polyestereitä kuten alkydihartseja käytetään

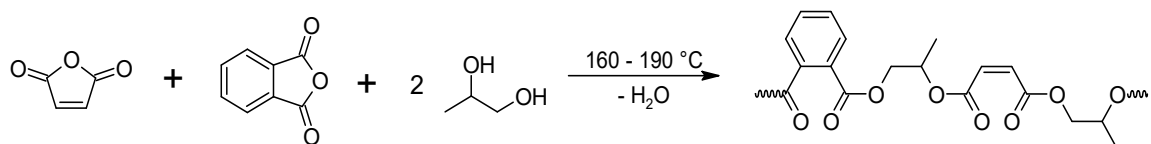


pienimolekyylisinä usein polyuretaanien lähtöaineina. Suurikokoisiin polyestereihin lukeutuvat muun muassa polyeteeni- ja polybuteenitereftalaatti sekä aromaattiset polyesterit ja polykarbonaatit.<sup>39</sup>

#### 2.4.1 Kertamuovinen tyydyttymätön polyesteri

Kertamuovisista hartseista tyydyttymättömät polyesterit ovat kolmanneksi suurin luokka. Ne voidaan ajatella koostuvan kahdesta pääkomponentista: tyydyttymättömästä polyesteristä ja reaktiivisesta monomeeristä kuten styreenistä. Reaktiivisten monomeerien kanssa ristosilloittamalla (Kaavio 13) tyydyttymättömät polyesterit muodostavat laajasti eri teollisuuden aloille sopivia liimoja, pinnoitteita, tiivisteitä, laminaatteja, jne. Tyydyttymättömillä polyestereillä on hyvät mekaaniset ominaisuudet ja mittapysyvyys sekä sään-, kemikaalien- ja sähkönkestävyys. Ne soveltuvat tavanomaisiin käsittelymenetelmiin, jolloin kustannukset ovat myös kilpailukykyiset. Tyydyttymättömiä polyesterihartseja on nestemäisessä muodossa helppo käsitellä, värjätä, täyttää ja vahvistaa kuidulla. Tyydyttymättömät polyesterihartsit ovat laajasti käytössä komposiittiteollisuudessa, koska ne muodostavat esimerkiksi lasikuitujen kanssa lujan materiaalin.

Ristosilloittuneilla tyydyttymättömillä polyesterihartseilla on rajalliset lujuusominaisuudet, joten niiden mekaanisen lujuuden parantamiseksi ne on tavallisesti vahvistettu kuituvahvikkeilla. Lasikuituvahvisteiset materiaalit ovat erittäin kestäviä ja keveitä. Hartsimatriisin rooli komposiitissa on tärkeä. Se sitoo vahvikkeet yhteen, ylläpitää komponentin rakennetta ja siirtää kohdistettua kuormaa kaikkialle kuituvahvikkeeseen. Hartsi suojaa vahvistekuituja hajoamiselta hankauksen tai sään vaikutuksesta. Se parantaa myös merkittävästi rakennekomposiittien mekaanisia ominaisuuksia, vastustaa vahvistuskerrosten välistä irtoamista ja estää kuidun vääntymisen puristuksen aikana. Komposiittimateriaaleja on kehitetty vaihtelevasti erityyppisiä ja -kokoisia ja ne luokitellaan kokonsa mukaan nanokomposiitteihin, mikrokomposiitteihin ja makrokomposiitteihin.

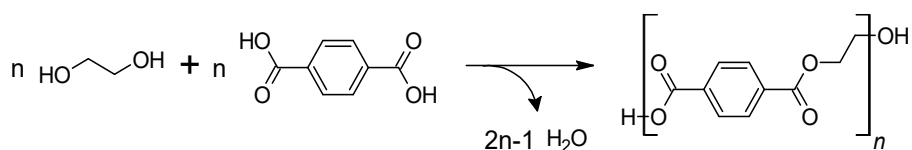


**Kaavio 14.** Yleisin kertamuovinen tyydyttymätön polyesterihartsi.

Kaupallisista tyydyttymättömistä polyesterihartseista suurin osa on johdettu tyydyttyneestä ftaali- ja tyydyttymättömästä maleiinihappoanhydridistä sekä 1,2-propyleeniglykolista (Kaavio 14). Monia muita glykoleja ja happoja tai anhydridejä voidaan käyttää tyydyttymättömien polyesterien ominaisuuksien muokkaamiseen. Esimerkiksi isoftaalihappoa ja tereftaalihappoa käytetään paremman lämpö- ja kemikaalikestävyyden saavuttamiseksi, kun taas pitkäketjuiset alifaattiset hapot, kuten adipiini- tai meripihkahappo, parantavat joustavuutta, mutta vähentävät kemikaali- ja lämmönkestävyyttä. Joustavuutta voidaan parantaa myös eetteriglykoleilla kuten dietyleeniglykolilla ja polypropyleeniglykolilla. Lopullisen muovin molekyylipainoon ja muihin ominaisuuksiin kuten esimerkiksi palonkestävyyteen voidaan myös vaikuttaa lähtöaineiden valinnalla. Anhydritit ja hapot voidaan myös kondensoida epoksihartseilla, kuten epikloorihydriinillä tai bisfenoli A:n diglysidyylietterillä. Epoksiyhdisteiden oksiraanirenkaat toimivat difunktionaalisina glykoleina eli ne voivat korvata kaikki tai osan polyoleista. Joissakin tapauksissa tyydyttymättömät polyesterit on päällystetty glysidyylietakrylaateilla. Näitä hartseja käytetään esimerkiksi UV-kovettuvissa pinnoitekoostumuksissa.<sup>40,24</sup>

#### 2.4.2 Kestomuovinen PET

Polyetylenitereftalaatti (PET) on polyesteriperheen yleisin kestumuovinen polymeerihartsi. PET:a voidaan valmistaa etyleeniglykolista ja tereftaalihaposta polykondensaatiolla korkeassa lämpötilassa. Sivutuotteena syntyvä vesi tislataan pois (Kaavio 15). Tuloksena saadaan polymeeriketjusäikeitä, jotka jäädytetään nopeasti ja leikataan pieniksi pelleteiksi. Hartsipelletit voidaan myöhemmin sulattaa nesteeksi ja muovata tai puristaa helposti haluttuun muotoon.



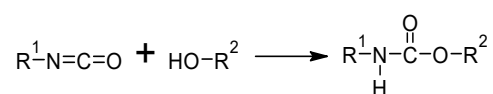
**Kaavio 15.** PET:n valmistus etyleeniglykolista ja tereftaalihaposta.

PET:a käytetään yleisesti synteettisten kuitujen sekä pullojen valmistukseen ja se on maailmalla suosittu pakkausvalinta useille elintarvikkeille, juomille ja taloudessa käytettäville aineille. PET:a valmistetaan vuosittain satoja miljardeja pulloja. PET on erittäin energiatehokas pakkausmateriaali, vaikka sen raaka-aineet ovat alun perin peräisin maakaasusta ja raakaöljystä. PET on materiaalina kevyttä ja kestävyysprofiiltaan erittäin kilpailukykyinen verrattuna esimerkiksi lasiin, alumiiniin tai muihin säilöntämateriaaleihin. PET kestopuovina on helppo kierrättää ja käyttää uudelleen PET-muovina tai muiden hartsien raaka-aineena. PET-polymeeri on inertti, kestää mikro-organismien hyökkäyksiä eikä hajoa biologisesti. Kaatopaikalle päätyvät PET-astiat inerttinä materiaalina eivät aiheuta esimerkiksi biohajoamista haitallisiksi yhdisteiksi. Toisaalta pois heitetyt PET-astiat kuluvat mekaanisesti pieniksi, jopa mikromuovisiksi partikkeleiksi. PET-partikkelit päätyvät tällä tavoin kuormittamaan ympäristöä pitkiä ajoiksi.<sup>41,24</sup>

## 2.5 Polyuretaanit

Polyuretaanit valmistetaan isosyanaattiryhmien ja hydroksyyliyhmiin välisellä polymeroinnilla. Tuotteena saadaan polymeeri uretaanisidoksilla, mistä myös polyuretaani on saanut nimensä (Kaavio 16). Niitä käytetään laajasti eri sovelluksissa vaihdellen pinnoitteista, maaleista, liimoista, elastomeereista, vaahto-, kerta- ja kestopuoveista kuituihin. Polyuretaanin esipolymeerejä valmistetaan käyttämällä reaktiossa polyolia ja ylimäärin di-isosyanaattia (kaavio 17).<sup>42,24</sup>

Polyuretaaneja käytetään nykyään yleisesti päivittäistuotteissa. Erityisesti polymeerivaahtoja hyödynnetään käytännössä joka paikassa niiden ylivoimaisten ominaisuuksiensa ansiosta verrattuna muihin vastaaviin materiaaleihin. Polymeerivaahdoista ehkä tärkeimmiksi osoittautuvat polyuretaanivaahdot (PUF). Ne vastaavat pääasiallisesti (67 %) maailmanlaajuisesta polyuretaanien kulutuksesta. PUF:t toimivat erinomaisesti lämmön- ja äänen eristiminä sekä rakenne- ja mukavuusmateriaaleina johtuen vaahdon alhaisesta tiheydestä ja -lämmönjohtavuudesta sekä mielenkiintoisista mekaanisista ominaisuuksista.<sup>43</sup>



**Kaavio 16.** Uretaaniryhmän syntyminen isosyanaattiryhmästä ja hydroksyyliyhmiestä.

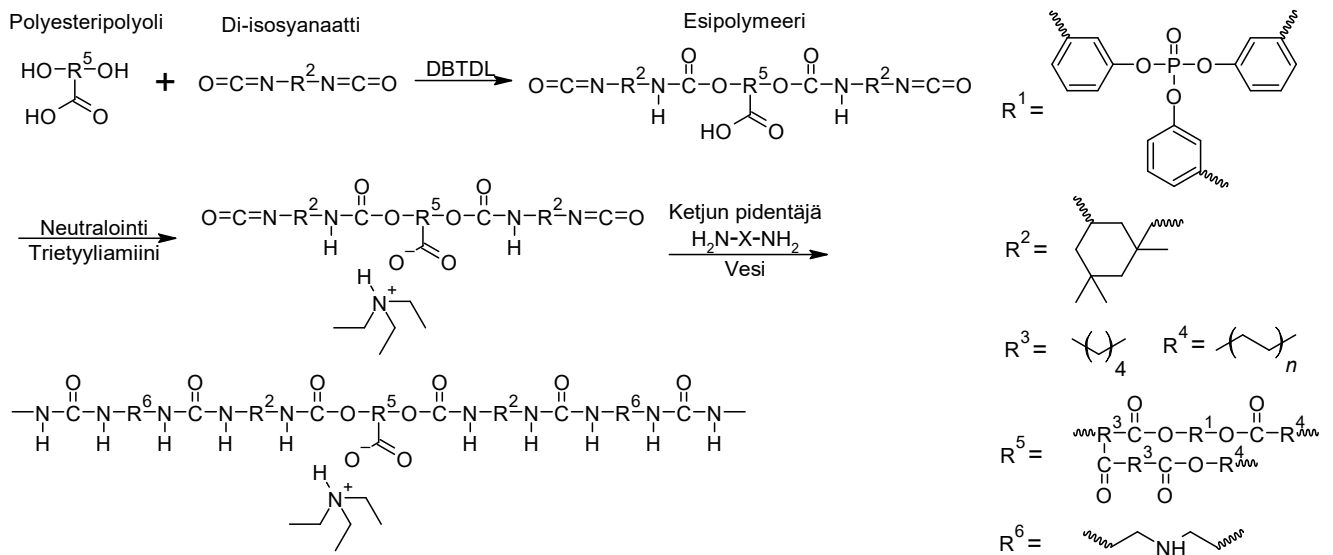


**Kaavio 17.** Polyuretaanin esipolymeeri.

Jäykät polyuretaanivaahdot (RPUF) ovat erityisen mielenkiinnon kohteena uusissa tutkimuksissa. RPUF:t ovat luontaisesti helposti palavia, joten niihin on ollut tapana lisätä halogeenipohjaisia palonestoaineita. Halogeenipohjaiset palonestoaineet ovat kuitenkin myrkyllisiä, joten niiden tilalle on kehitetty ympäristölle ystävällisempiä vaihtoehtoja. Yksi vaihtoehtoista on sisällyttää RPUF-koostumukseen reaktiivista palonestoainetta. Paloa estävä ominaisuus on esimerkiksi yhdisteillä, joiden rakenteet sisältävät fosfori-, typpi-, pii- tai rikkialkuaineita. Näissä yhdisteissä on lisäksi useita hydroksyyli-, amino- tai epoksiryhmiä, jotka voivat toimia polyolien roolissa osallistumalla RPUF:n silloitusreaktioon ja kovetusprosessiin. Reaktiivisilla palonestoaineilla on hyvä rajapintojen yhteensopivuus matriisin kanssa niiden kemiallisten sitoutumisvuorovaikutusten vuoksi. Tämän takia vaikutukset mekaanisiin ominaisuuksiin ovat merkityksettömiä, mikä on tässä kontekstissa tavoiteltua. Samaan aikaan kemiallinen sidos tekee reaktiivisista liuottimista kyvyttömiä kulkeutumaan matriisissa, joka puolestaan takaa hyvän kestävyuden teollisissa sovelluksissa.<sup>44</sup>

Vesiohenteisistä polyuretaaneista (WBPU) on tullut osa huippututkimusta. Syy niiden käyttöön on kustannusten merkittävä aleneminen ja haihtuvien aineiden hallitseminen valun aikana ja sen jälkeen. WBPU:t tarjoavat laajan valikoiman etuja, kuten ympäristöystävällisyys, huomattava molekyylipaino, jäykkyys, valun räätälöidyt ominaisuudet, kontrolloitu viskositeetti ja käyttäjäystävällinen soveltuvuus.

P. Kapatel ja R. Patel valmisti sarjan palonkestäviä vesiohenteisiä polyuretaaneja, vaihtelevilla NCO:OH moolisuhteilla. WBPU:t syntetisoitiin käyttämällä fosforipohjaista polyesteripolyolia ja isoforonidi-isosyanaattia. Fosforiosa pidettiin polymeeriketjussa parantamaan WBPU-kalvojen palonestokykyä. Esipolymeerin sekoitusprosessi otettiin käyttöön WBPU-systeemien synteeseiksi. Reaktiivis-tyyppisten palonestoaineiden käyttö kopolymeroimalla paloa estävän osan kanssa pääpolymeeriketjussa on ratkaisu mahdollisiin ongelmiin, joita voi ilmetä. Tyypillisiä ongelmia ovat esimerkiksi yhteensopivuus, lämpöstabiilisuus, palonestokyky ja huonot mekaaniset ominaisuudet. Kaaviossa 18 on esitetty palonkestävän vesiohenteisen polyuretaanidispersiön synteeseiksi.



Kaavio 18. WBPU:n synteesireitti.

Rakenteellisten ja funktionaalisten ryhmien läsnäolo vahvistettiin FTIR- ja NMR-tekniikoilla. Lämpöstabiilisuus ja hiiltymisprosentti havainnoitiin TGA-analyysillä. Fosforiosan olemassaolon seurauksena WBPU-yhdisteellä on myös palonestokyky, jota tutkittiin happirajaindeksillä ja UL-94-testillä. Kaikki näytteet osoittivat lämpöstabiilisuuden kasvua NCO:OH-suhteen kasvaessa. Suurin palonestokyky, 32 % LOI-arvo, saavutettiin 1,9:1 ja 2,0:1 NCO:OH moolisuhteilla.<sup>45</sup>

### 3. BIPOHJAISET REAKTIIVISET LIUOTTIMET

Reaktiiviset liuottimet toimivat hartsisysteemeissä osallistumalla silloitusreaktioon muodostaen kemiallisia sidoksia hartsin verkostorakenteissa. Parhaan mahdollisen silloitusprosessin saavuttaminen pohjautuu kovetuskinetiikan tuntemiseen, kovetuksen mekanismiin ja silloitusprosessin tarkkaan mallinnukseen.

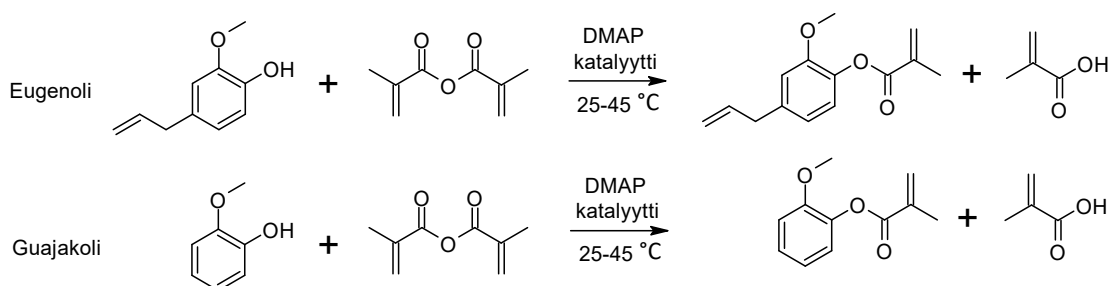
Muutaman viime vuosikymmenen aikana tutkimuksia on tehty valtavia määriä uusien biopohjaisten ja ympäristöystävällisten polymeeristen materiaalien kehitykseen uusiutuvista luonnonvaroista kuten esimerkiksi proteiineista, hiilihydraateista, ligniineistä ja erilaisista kasviöljyistä. Tämä johtuu pääosin kahdesta syystä: Ilmaston muutoksesta johtuvista mahdollisista uhkista ja hupenevista öljyvaroista. Lisäksi terveydelle haitalliset haihtuvat materiaalit pyritään korvaamaan vaihtoehtoisilla, biopohjaisilla ja huomattavasti vähemmän haihtuvilla materiaaleilla. Kasvipohjaiset tuotteet ovat välttämättömyys esimerkiksi tavanomaisten fossiilipohjaisten vinyyliesterihartsien vihreämpinä korvaajina. Myös reaktiivisten liuottimien kohdalla tutkimusten huomio on käännetty esimerkiksi tavanomaisen styreenin korvaamiseen uusiutuvilla ympäristöystävällisimmillä vaihtoehdoilla. Vinyyliesterihartsien kohdalla reaktiivisten liuottimien käyttö ei ole täysin välttämätöntä, mutta niiden käyttämistä suositaan hartsikoostumuksissa, sillä ne vähentävät merkittävästi viskositeettia ja hidastavat niin sanotun puhtaan vinyyliesterihartsin geeliytymisprosessia. Lisäksi reaktiivisia liuottimia käyttämällä parannetaan mekaanista lujuutta, kovuutta, venyvyyttä, silloitustiheyttä, kemikaali- ja naarmuuntumiskestävyyttä sekä pinnan viimeistelyä.

Uusiutumattomat fossiilipohjaiset kertamuovihartsit, kuten tyydyttymättömät polyesterihartsit ja vinyyliesterihartsit sisältävät tyypillisesti noin 35–50 % fossiilipohjaista reaktiivista liuotinta, joista styreeni on tavanomaisin. Terveydelle haitallisuuden ja suuren haihtuvuuden takia esimerkiksi Yhdysvaltain liittovaltion ympäristönsuojeluvirasto EPA on nimennyt styreenin vaaralliseksi ja syöpää aiheuttavaksi ilmansaasteeksi. On tärkeää löytää korvaavia biopohjaisia yhdisteitä, unohtamatta styreenin ominaisuuksia erittäin suorituskykyisenä ja prosessoitavana yhdisteenä.

### 3.1 Metakryloidut ligniinit

Metakryloidut ligniinimonomeerit ovat esimerkkejä erinomaisista korvaavista vaihtoehtoista tavanomaisille fossiilipohjaisille reaktiivisille liuottimille. Ligniinit ovat uusiutuvia, runsaasti aromaattisia renkaita sisältäviä polymeeriyhdisteitä, vailla yhtä tiettyä rakennetta. Ligniinipolymeerit voidaan potentiaalisesti pilkkoa yksirenkaisiksi aromaattisiksi yhdisteiksi selektiivisellä hajottamisella. Metakryloidut ligniiniä mallintavat yhdisteet (methacrylated lignin-modeled compounds, MLMCs) reaktiivisina monomeereinä ovat yksi esimerkki vinyyliesterihartseissa käytettävistä biopohjaisista haihtumattomista reaktiivisista liuottimista. Tällaisia yleisesti käytettyjä yhdisteitä ovat metakryloitu eugenoli (ME) ja metakryloitu guajakoli (MG). Vaikka esimerkiksi metakryloidulla vanilliinilla on hyvin samankaltainen rakenne, sitä ei näe käytettävän useasti, sillä se on huoneenlämmössä kiinteää toisin kuin ME ja MG, jotka ovat huoneenlämmössä nesteitä matalalla viskositeetilla. ME:n ja MG:n synteesireitit ovat esitetty kaaviossa 19.<sup>46</sup>

J. Stanzione tutkijaryhmineen osoitti kokeellisissa olosuhteissa, että 18 tunnissa 30 °C lämpötilassa ME:sta haihtui vain alle 1 m-% ja MG:sta vain noin 1 m-%. Samassa lämpötilassa styreeni haihtui lähes täysin jo kolmessa tunnissa (alle 10 m-% jäljellä). Alhaisen viskositeetin ja haihtuvuuden yhdisteinä MG:a ja ME:a on hyödynnetty tehokkaasti reaktiivisina monomeereinä vinyyliesterihartsien viskositeetin alentamisessa työstettävälle tasolle. MG:n ja ME:n haihtumiserot ovat virherajojen sisällä ja näin ollen näiden kahden aineen eroja ei voida päätellä. Tämä oli kuitenkin ennustettavissa jo yhdisteiden samankaltaisuuksista rakenteissa ja molekyylipainoissa.



**Kaavio 19.** Metakryloidun eugenolin ja -guajakolin synteesireitit.

Viskositeettitutkimuksessa kaikki näytteistä käyttäytyivät Newtonin nesteiden tavoin. Puhtailla MG:lla ja ME:lla oli suurempi viskositeetti kuin styreenillä (0,7 cP 30 °C). Syynä tähän on MLMC-monomeerien suuremmat substituenttiryhmät fenyyliarenkaassa verrattuna styreenin pelkkään vinyyliryhmään, sillä Van der Waals -vuorovaikutukset ovat verrannollisia molekyylimassaan. Tarkalleen ottaen puhtaalla ME-monomeerillä on hieman suurempi viskositeetti kuin MG:lla johtuen ME:n allyylisubstituentin massasta. Lisäksi MLMC-yhdisteillä on esterisidosten takia suuremmat molekyylien väliset vetovoimat verrattuna styreeniin.

Sama trendi nähdään jokaisessa reaktiivisen liuottimen ja vinyyliesterin yhdistelmässä. Vinyyliesteri-MLMC-sekoituksilla on merkittävästi suuremmat viskositeetit (noin 57 ja 70 kertaiset) kuin styreenisekoituksella johtuen MLMC-yhdisteiden metakrylaattiryhmien kyvystä muodostaa vetysidoksia vinyyliesterin hydroksyyliaryylien kanssa. Siitä huolimatta hartseilla, jotka sisältävät 50 m-% MG:a ja ME:a, on muovaukseen soveltuvat viskositeetit ja styreenin käyttö on korvattavissa.<sup>47</sup>

Zhang työryhmineen käytti metakryloitua eugenolia reaktiivisena liuottimena kaupallisen maleinoidun akryloidun soijaöljyhartsin (maleinated acrylated epoxidized soybean oil, MAESO) kopolymerointiin muodostaakseen uusiutuvaa MAESO-ME-kertamuovia. ME:n haihtuvuutta tutkittiin sekä MAESO-ME-seosten viskositeettia ja kovettumiskäyttäytymistä analysoitiin. Kovettumisen kinetiikkaa, lämpömekaanisia ominaisuuksia ja lämpöstabiilisuutta täysin kovettuneesta MAESO-ME-kertamuovista tutkittiin myös systemaattisesti eri ME:n suhteellisilla (0, 20, 40, 60, 80 ja 100 %) määrillä (taulukko 3).

**Taulukko 3.** Eri suhteilla valmistettujen MAESO-ME seosten ominaisuuksien vertaaminen.

<i>Hartsi</i>	<b>Viskositeetti (cP, 25 °C)</b>	<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	<b>Varastomoduuli G' (MPa, 25 °C)</b>
MAESO	1 600 000	61,1	441
MAESO80-ME20	80 000	84,7	848
MAESO60-ME40	1 064,0	100,9	901
MAESO40-ME60	516,2	112,6	1 037
MAESO20-ME80	80	124,7	1 060
ME	17,6	139,3	1 104



ME:a yhdistettäessä MAESO-hartsin kanssa systeemin viskositeetti aleni merkittävästi. Suositeltava viskositeetin vaihtelevuusväli ajatellaan yleisesti olevan 200–1000 cP huoneenlämpötilassa. Verrattaessa MAESO65-styreeni35-seoksen viskositeettiin (1395.2 cP, 25 °C), MAESO-ME-seoksen viskositeetti voidaan helposti räätälöidä sopivaksi valmistusprosessien vaatimusten mukaisesti. ME-liuotinseokset osoittivat korkeampaa reaktiivisuutta, minkä tuloksena oli MAESO-ME-seosten parempi kovettumisaste ja suurempi ristisidosten tiheys. Lasittumislämpötila MAESO-ME-kertamuoveille parantui merkittävästi 61,1 °C:sta 139,3 °C:een ME:n kasvavalla määrällä 0–100 %. Kokonaisuudessaan kehitetty biopohjainen ME-monomeeri on osoittanut tehokkuutensa kestäväenä reaktiivisena liuottimena styreenin korvaamiseen kaupallisesti saatavalle MAESO-hartsille.<sup>48</sup>

### 3.2 Kasviöljyt

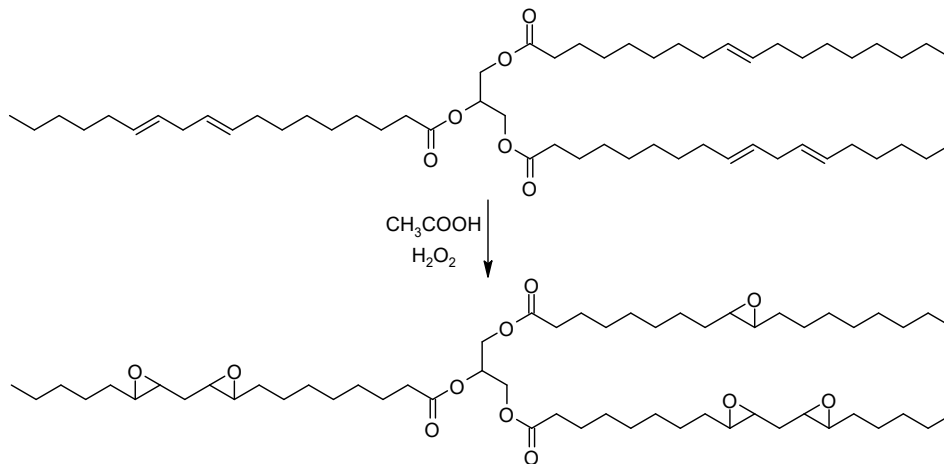
Petrokemian pohjautuvia kertamuovihartseja kuten epoksi-, polyesteri- ja vinyyliesterihartseja käytetään ominaisuuksiensa vuoksi monissa eri sovelluksissa kuten laadukkaissa komposiiteissa, elektroniikassa, pinnoitteissa ja liimoissa. Oksiraanirenkaiden käytännöllisyyden vuoksi epoksihartsit ovat laajasti käytössä kertamuovisissa sovelluksissa. Kuitenkin tavanomaisilla epoksihartseilla on useita ei-toivottuja ominaisuuksia kuten esimerkiksi hauraus, korkea viskositeetti eli huono prosessoitavuus, biohajoamattomuus ja terveyshaitat. Näin ollen viime vuosina tutkimusten kohteena on ollut uusien biopohjaisten hartsien syntetisointi uusiutuvista raaka-aineista kuten kasviöljyistä, pyrkimyksenä parantaa/poistaa edellä mainitut ei-toivotut ominaisuudet.

Uusiutuvista luonnonvaroista, kuten hiilihydraateista, tärkkelyksistä, proteiineista, rasvoista ja öljyistä, johdetut polymeerit ovat biohajoavuutensa ja edullisuutensa vuoksi herättäneet yhä enemmän mielenkiintoa. Kasviöljyt ovat monimutkaisia ja moniosaisia triasyyliglyserolien, eli glyserolin ja rasvahappojen estereiden seoksia. Monitydyttymättömät triglyseridit voidaan helposti epoksoida orgaanisilla perhapoilla tai vetyperoksidilla. Epoksoidut kasviöljyt ovat osoittaneet potentiaalisuutensa teollisiin sovelluksiin suhteellisen edullisina uusiutuvina materiaaleina. Muuntaakseen kasviöljyjä hartsien esiasteiksi täytyy kasviöljyjen triglyseridiketjujen tyydyttymättömät kaksoissidokset tai karboksyyliiryhmät kemiallisesti muokata esimerkiksi epoksoinnin, akryloinnin, hydroksylaation, transesteröinnin tai maleinoinnin kautta.<sup>18</sup>

### 3.2.1 Soijaöljy

Vaikka useita eri kasviöljyjen johdannaisia käytetään reaktiivisina liuottimina, on kirjallisuudessa suurimpana tutkimusten kohteena soijaöljyjohdannaisten käyttö. Uusiutumattomalle fossiilipohjaiselle öljylle vaihtoehdoksi on esitetty soijaöljyä sen ainutlaatuisen koostumuksensa vuoksi. Soijaöljy sisältää 51 % linolihappoa, 25 % oleiinihappoa, 10 % palmitiinihappoa, 7 % linoleenihappoa ja 5 % steariinihappoa. Soijaöljy on tärkeä raaka-aine biopohjaisten esipolymeerien ja myös polymeerien valmistuksessa, mutta kuitenkin pitkien alifaattisten ketjurakenteiden ja alhaisen silloitustiheyden takia edes erittäin funktionalisoidut soijaöljypohjaiset biohartsit eivät yksistään voi tarjota riittäviä mekaanisia- ja lämpöominaisuuksia rakenteellisiin sovelluksiin. Siksi biohartsipohjaisia soijaöljyjohdannaisia käytetään fossiilipohjaisten vastineiden osittaiseen korvaamiseen, täyttäen biopohjaisen reaktiivisen liuottimen vaatimukset. Tähänastiset funktionaaliset öljyt eivät voi sellaisenaan saavuttaa tarvittavia teollisissa sovelluksissa käytettävien fossiilipohjaisten materiaalien ominaisuuksia. Kasviöljypohjaisia biohartseja käytetään täten toissijaisena komponenttina fossiilipohjaisten polymeerien osittaiseen korvaamiseen parantaen samalla sekä niiden prosessoitavuutta alentamalla viskositeettia että kestävyysominaisuuksia tihentämällä kovetetun yhdisteen ristisidoksia.

Sahoo tutkijoineen epoksoi soijaöljyä (epoxidized soybean oil, ESO) in situ -epoksointiprosessilla ja käytti sitä DGEBA-pohjaisen hartsin reaktiivisena liuottimena yhdessä kovetusaineena käytettävän amiinin kanssa. Biopohjaiset ESO-epoksisekoitukset karakterisoitiin yksityiskohtaisesti. Karakterisoinnissa käytettiin murtolujuutta, dynaamista mekaanista- ja lämpökemiallista analyysiä sekä mekaanisia-, morfologisia- ja lämpöominaisuuksia. Reaktiivisen liuottimen lisäämisen myötä epoksimatriisi oli kestävämpää ja epoksihartsin käsitteleminen oli helpompaa systeemin viskositeetin vähentyessä. Kaaviossa 20 on esitetty soijaöljyn epoksointi.



**Kaavio 20.** Soijaöljyn epoksointi.

Epoksoiduilla reaktiivisilla liuottimilla on suuri vaikutus materiaalin käyttäytymiseen sen sisältämien epoksirenkaiden takia, vaikuttamatta kuitenkaan neutseellisen epoksisysteemin arvokkaisiin ominaisuuksiin.<sup>49</sup> Tutkimukset ovat osoittaneet, että lisäämällä biopohjaisen reaktiivisen liuottimen määrää DGEBA-epoksihartsisysteemissä, sen prosessoitavuus ja murtovenymä paranee sekä lisäksi epoksihartsin jäykkyys on alhaisempi. Toisaalta reaktiivisilla liuottimilla on tärkeä rooli myös lämpömekaanisten ominaisuuksien säilyttämisessä. Esimerkiksi ESO:n lisäämisen myötä on saatu parannettua lasittumislämpötiloja ja lämpöominaisuuksia. ESO-DGEBA-seoksen optimaalisimmaksi ESO-pitoisuudeksi on ehdotettu 20 %, koska tällöin esimerkiksi iskunkestävyys ja murtolujuus olivat suurimmillaan.

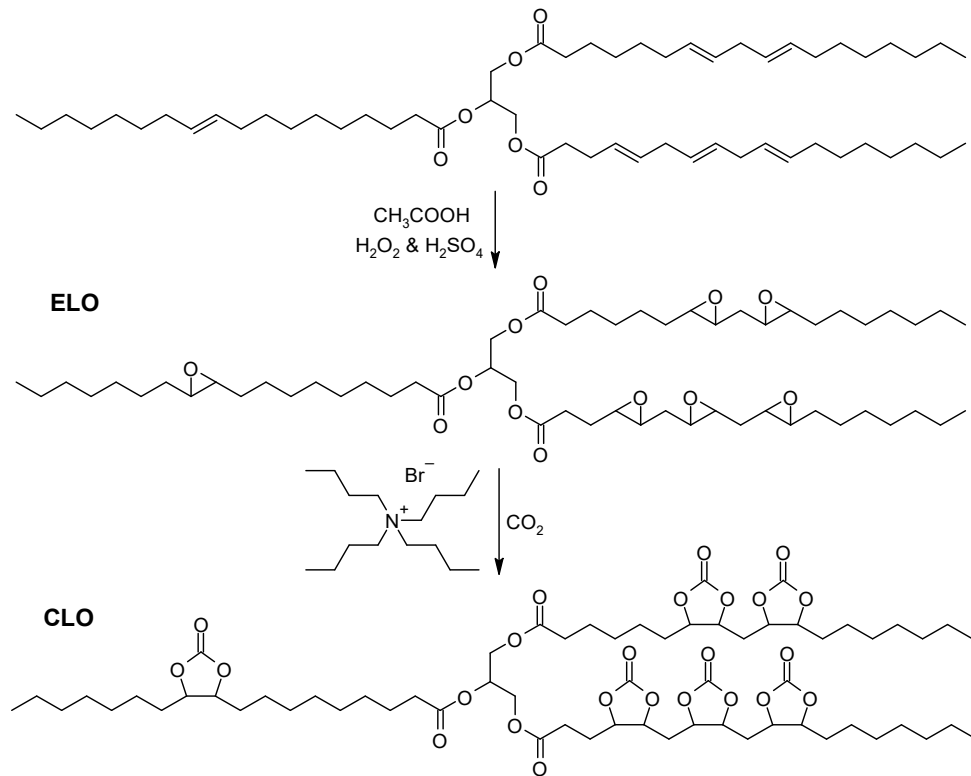
Joissakin tapauksissa kasviöljypohjaisen reaktiivisen liuottimen lisäämisellä on ollut negatiivisia vaikutuksia valmistettavien kertamuovien prosessointiin ja ominaisuuksiin. Esimerkiksi geelitymisaika on pidentynyt ja lämpöhajoamisen alkamislämpötila on laskenut ESO:n lisäyksen myötä. Kuitenkin ESO:n tapauksessa toiset ominaisuudet ovat samaan aikaan parantuneet lisäämisen myötä kuten esimerkiksi sitkeys, murtovenymä ja tarttuvuus. Monissa tapauksissa osa ominaisuuksista heikkenee toisten ominaisuuksien paranemisen kustannuksella. Sen lisäksi soijaöljy paljon ruuaksi käytettävänä öljynä ei ole suotuisa valinta teolliseen käyttöön.

### 3.2.2 Pellavansiemenöljy

Pellavansiemenöljy syötäväksi kelpaamattomana kuivaavana öljynä on soijaöljyyn verrattuna houkuttelevampi vaihtoehto raaka-aineeksi reaktiivisten liuottimien valmistamisessa. Pellavansiemenöljy on myös parempi mekaanisten- ja lämpöominaisuuksien puolesta. Paremmat ominaisuudet pellavansiemenöljylle takaa sen sisältämät suuremmat määrät kaksoissidoksia ja näin ollen lopullinen silloitustiheys (epoksointifunktionaalisuus) hartsimatriisissa on suurempi. Pellavansiemenöljyssä on keskimäärin 6,6 kaksoissidosta yhtä triglyseridiketjua kohden, vastaavasti soijaöljyssä on keskimäärin 4,6 kaksoissidosta.

Rad työryhmineen syntetisoi pellavansiemenöljystä kahta erilaista reaktiivista liuotinta: epoksoitua pellavansiemenöljyä (epoxidized linseed oil, ELO) ja syklokarbonoitua pellavansiemenöljyä (cyclocarbonated linseed oil, CLO). Molempia sekoitettiin erikseen kehittyneissä polymeerikomponenteissa käytettävän fossiilipohjaisen tetrafunktionaalisen epoksihartsin (4,4-tetradiglycidyl diaminodiphenyl methane, TGDDM) kanssa. Sekoittamisella pyrittiin parantamaan hartsin prosessoitavuutta, sekä pääsemään eroon kertamuovin hauraudesta. Työn uutuutena oli käyttää CLO- ja ELO-yhdisteitä reaktiivisena liuottimena TGDDM:n kanssa siten, että toisia ominaisuuksia voitaisiin parantaa uhraamatta muita hartsin ominaisuuksia. Toinen tarkoitus oli verrata CLO:n ja ELO:n suorituskykyä reaktiivisena liuottimena TGDDM:n kanssa. Kaaviossa 21 on esitetty pellavansiemenöljyn epoksointi ja karbonointi.

Sisällyttämällä epoksihartsien rakenteisiin syklokarbonaattiryhmiä saadaan yhä kestävämpiä amiinikövetettuja kertamuoveja. CLO valmistettiin lisäämällä ELO:n hiilidioksidia kaasuna, jotka kiinnittyvät epoksirenkaisiin. Epoksisekoitukset valmistettiin 10 % pitoisuudella käyttämällä ELO- tai CLO-yhdistettä biopohjaisena reaktiivisena liuottimena. Tutkimuksen tulokset osoittivat, että osa epoksimateriaalin ominaisuuksista parani kuten murtolujuus (43,2 MPa) ja kuorintalujuus (peel-adhesion strength) (4,5 N/25 mm). Lisäksi negatiivisia vaikutuksia ominaisuuksiin ei havaittu. Tutkimusten perusteella voidaan päätellä, että ELO ja CLO ovat tehokkaita reaktiivisia liuottimia epoksipohjaisten komposiittien-, pinnoitteiden- ja rakenneliimojen koostumuksissa. Käyttämällä edellä mainittuja johdannaisia ESO:n negatiiviset vaikutukset epoksihartsin ominaisuuksiin voitiin poistaa tavoitteen mukaisesti.<sup>50,51</sup>

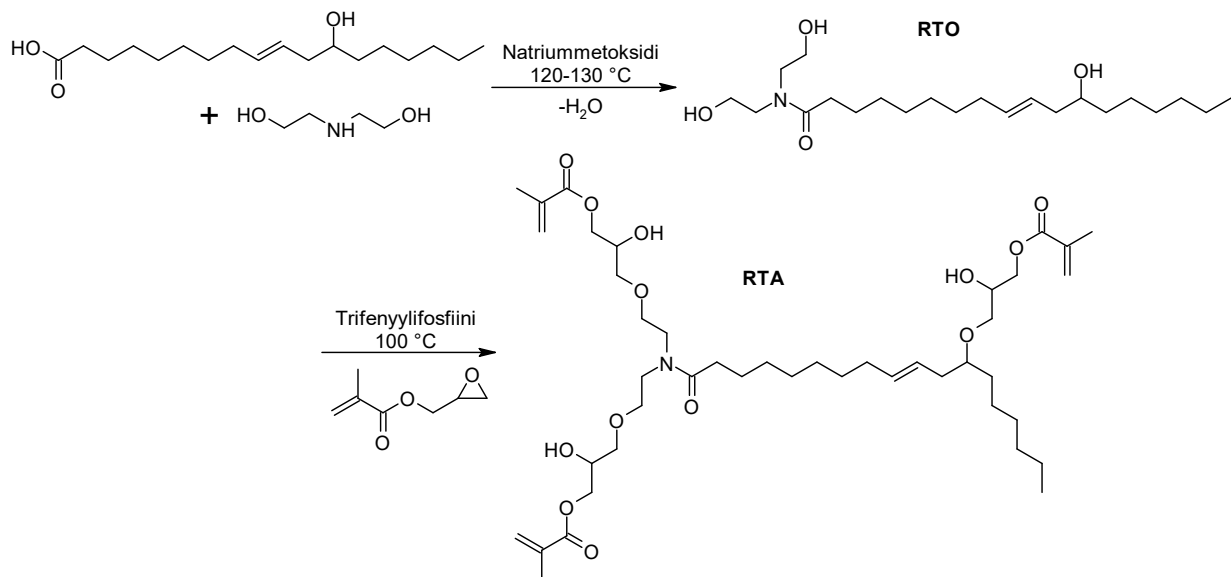


**Kaavio 21.** Pellavansiemenöljyn epoksointi (ELO) ja karbonointi (CLO).

### 3.2.3 Risiiniöljy

Risiiniöljy sisältää noin 90 % risiiniöljyhappoa eli risinoleiinihappoa. Risiiniöljyhaposta voidaan valmistaa reaktiivisia liuottimia valmistamalla niistä esimerkiksi akrylaatteja. Risiiniamiditriakrylaatin (RTA) synteesi tapahtuu kaksivaiheisen synteesisireitin kautta käyttäen raaka-aineina risinoleiinihappoa, dietanoliamiinia ja glysidyylietakrylaattia. Risiiniöljyhaposta syntetisoidaan ensin risiiniamiditriolia (RTO) ja edelleen välivaiheen kautta RTA:a (kaavio 22).

Phalak työryhmineen valmisti risinoleiinihapposta biopohjaista reaktiivista liuotinta käytettäväksi UV-kovettuviin systeemeihin yhdessä uretaaniakrylaattioligomeerien kanssa. Vertailun vuoksi tutkittiin myös kaupallista triakrylaattia, trimetylolipropaanietoksyalaattitriakrylaattia (TMPEOTA). Viskositeetin käyttäytymistä UV-kovettuville seoksille mitattiin reometrilla reaktiivisen liuottimen kasvavalla suhteellisella määrällä (10–30 m-%). Pinnoitteen UV-kovettuvuutta tutkittiin FTIR-spektroskopiolla ja rakenne todettiin käyttämällä <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopiaa. Myös mekaaniset-, fysikaaliset- ja liuottimien kestävyysominaisuudet arvioitiin reaktiivisen liuottimen kasvavalla suhteellisella määrällä.



**Kaavio 22.** Synteesireitti risiiniamiditriakrylaatille (RTA) risiiniöljyhaposta, RTO-välivaiheen kautta.

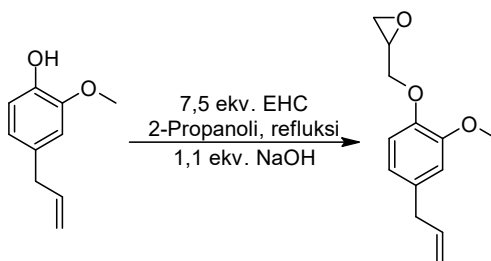
UV-kovettuvassa systeemissä reaktiivisen liuottimen lisääminen ylimääräisten ristosilloittuvien kohtien kanssa kasvatti uretaaniakrylaattioligomeerin joustavuutta ja sitkeyttä. RTA:n lisäämisen myötä uretaaniakrylaattioligomeerin viskositeetti väheni merkittävästi ja oligomeerin prosessoitavuus oli parempi verrattuna TMPEOTA:iin. Kasvava reaktiivisen liuottimen suhteellinen määrä oligomeerissa kasvatti lasittumislämpötilaa, prosentuaalista kiteisyyttä, murtolujuutta ja moduulia sekä geelipitoisuutta, johtuen UV-kovettuvan systeemin kasvaneesta ristosilloitustiheydestä. Myös venymäominaisuudet RTA-systeemissä kasvoivat paremmin verrattuna TMPEOTA:iin läsnä olevien pitkien alifaattisten ketjujen ansiosta.

Kaiken kaikkiaan tavanomaiseen TMPEOTA:iin verrattuna risiiniöljyhappopohjaiset reaktiiviset liuottimet ovat erittäin potentiaalisia UV-kovettuvien pinnoitteiden valmistamiseen tarpeeksi hyvillä ominaisuuksilla. Reaktiivisen liuottimen kyky kovettua nopeasti UV-valon alla minimoi haihtuvien orgaanisten yhdisteiden päästöt, mikä on hyödyllistä sekä ympäristön kannalta että taloudelliselta näkökannalta. UV-kovettuvissa pinnoitteissa RTA:a biopohjaisena reaktiivisena liuottimena käytettynä yhdessä fossiilipohjaisen oligomeerin kanssa tarjoaa systeemejä, jotka kuormittavat ympäristöä huomattavasti vähemmän.<sup>52</sup>

### 3.3 Eugenoli

Eugenolia saadaan esimerkiksi neilikan ja muskottipähkinän eteerisistä öljyistä ja siitä voidaan valmistaa reaktiivisia liuottimia, joita on käytetty onnistuneesti hyväksi muun muassa difenolaattien ja diglysidyylietterien kanssa. Eugenolipohjaisilla hartseilla on erinomaiset ominaisuudet kuten lämpöstabiilisuus, vedenkestävyys ja palonestokyky. Ominaisuuksiensa vuoksi ne ovat suosittuja esimerkiksi pinnoitteiden, liimojen ja elektroniikan käytössä. Mielenkiinto eugenolipohjaisten hartsiin kehittämiseen on viime aikoina kasvanut johtuen niiden edullisuudesta, myrkyttömyydestä ja ympäristöystävällisyydestä. Eugenolipohjaisten hartsiin ominaisuudet ovat monipuolisemmat, kuin fossiilipohjaisilla hartseilla. Niiden synteesireittien tunteminen ja tarkka määrittely ominaisuuksien laajaan hyödyntämiseen on merkittävää polymeeritieteen kannalta. Eugenolipohjaisia hartseja valmistetaan rajoitettuja määriä, ligniini- ja vanilliinipohjaisten hartsiin mennessä edelle. Eugenolipohjaiset hartsit voidaan luokitella epoksi- ja ei-epoksihartseiksi. Erinomaisten ominaisuuksiensa vuoksi niillä on useita käyttökohteita.

Eugenolipohjaisilla epoksihartseilla on toisaalta myös muutamia varjopuolia verrattuna tavanomaiseen fossiilipohjaiseen bisfenoli A:n diglysidyylietteriin kuten alhaisempi lasitumislämpötila ja suurempi viskositeetti, lisäksi ne ovat hydrofobisempia. Eugenolipohjaisten epoksihartsiin ominaisuuksia on parannettu modifioimalla niitä esimerkiksi polysiloksaanilla, polybentsoksatsiinilla, bismaleimidillä ja 1,3-dioksolan-4-onilla. Ne voidaan valmistaa sekoittamalla, vahvistamalla (komposiitti) tai ristosilloittamalla. Tutkimukset osoittavat modifioitujen eugenolipohjaisten epoksihartsiin olevan hyödyllisempiä vastaaviin koskemattomiin epoksihartseihin verrattuna, johtuen modifioitujen hartsiin erinomaisesta tarttuvuudesta, korroosionestosta ja jäykästä rakenteesta.<sup>53</sup>



**Kaavio 23.** Eugenolin glysidyylietterin synteesi.

Maiorana työryhmineen syntetisoi eugenolista glysidyylietteriä, monofunktionaalista reaktiivista liuotinta (Kaavio 23). Eugenolin glysidyylietteri (GE) vähensi tässä tapauksessa difenolaatti-*n*-pentyyliesterin diglysidyylietterin (DGEDP-Pe) viskositeettia, osoittaen potentiaalisen hyödyllisyytensä epoksihartsikoostumuksissa. GE lisäyksiä tehtiin eri massaprosenttisuhteilla ja jo pienikin 5 m-% suhde vähensi viskositeettia 37 %. 100 % viskositeetin väheneminen saavutettiin noin 20 m-% tienoilla ja tätä suuremmat suhteelliset määrät saavuttivat alle 1 Pa·s viskositeetin. Verratakseen Hexion-infuusiohartsisysteemiin, valmistaja ilmoittaa viskositeetin olevan 0,7–1,1 Pa·s. GE:n lisäämisen vaikutusta geelitympisteeseen ja lopullisiin ominaisuuksiin ( $T_g$  ja lasifaasimoduuli) isoforonidiamiinilla kovetetussa DGEDP-Pe-hartsissa tutkittiin suorittamalla mekaaniset-, reologiset- ja termogravimetriset analyysit.

Työn tulokset osoittavat GE:n olevan tehokas reaktiivinen liuotin DGEDP-Pe-hartsille, joka on erinomaisen lupaava käytettäväksi korkean täyteainepitoisuuden infuusiohartsisysteemissä (lujitteen imeyttäminen hartsin tyhjiön avulla) kuitukomposiittien valmistamiseksi. Toisaalta DGEDP-Pe-GE-seoksen kanssa pitää olla tarkkana työskentelylämpötilojen suhteen, sillä lasittumislämpötila on huomattavasti alempi kuin perinteisillä bisfenoli A-pohjaisilla infuusiohartsisysteemeillä. Molekyylipainon laajeneminen ristisidosten välillä tutkitusti kasvattaa murtolujuutta, mutta kuitenkin GE:n 20 ja 30 m-% pitoisuuksia vastaavat kovettuneet epoksihartsit olivat hauraampia kuin alhaisemmissa koostumuksissa.<sup>27</sup>

### 3.4 Kardanoli

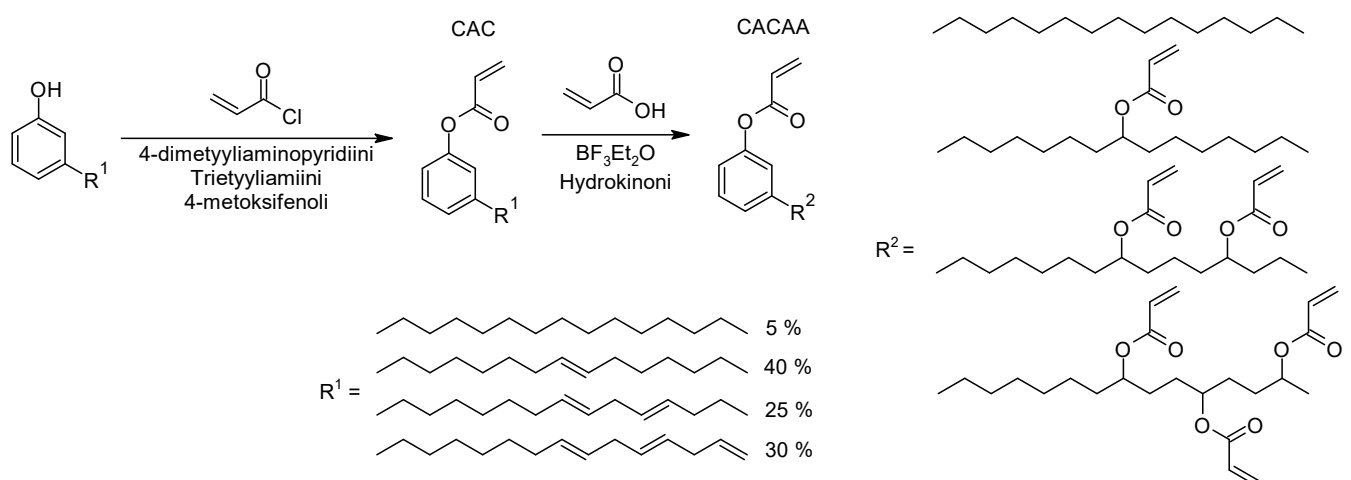
Kardanoli on cashewpähkinän kuorista uutetun öljyn (Cashew Nut Shell Liquid, CNSL) pääkomponentti, jota saadaan runsaasti ja edullisesti pähkinöiden tuotannon sivutuotteena. Pähkinöiden kokonaisraakapainosta 18–27 % on CNSL-öljyä ja sitä tuotetaan arviolta 450 000 tonnia vuosittain.<sup>54</sup> Kardanolin rakenne on ainutlaatuinen, sen sisältämän bentseenirenkaan fenolisen hydroksyyliiryhmän ja tyydyttymättömän C<sub>15</sub>-sivuketjun ansiosta. Kardanoli sisältää 95 prosenttisesti 1–3 konjugoimatonta hiili-hiili-kaksoissidosta. Materiaalien ja pinnoitteiden näkökulmasta bentseenirengasrakenteella on korkea lämmönkestävyys ja erinomainen kemikaalikestävyys. Fenolinen hydroksyyliiryhmä mahdollistaa vahvan tarttuvuuden ja hyvän reaktiivisuuden kovetusprosessin aikana. Pitkä alifaattinen sivuketju sen sijaan tuottaa lopulliseen pinnoitteeseen erinomaisen



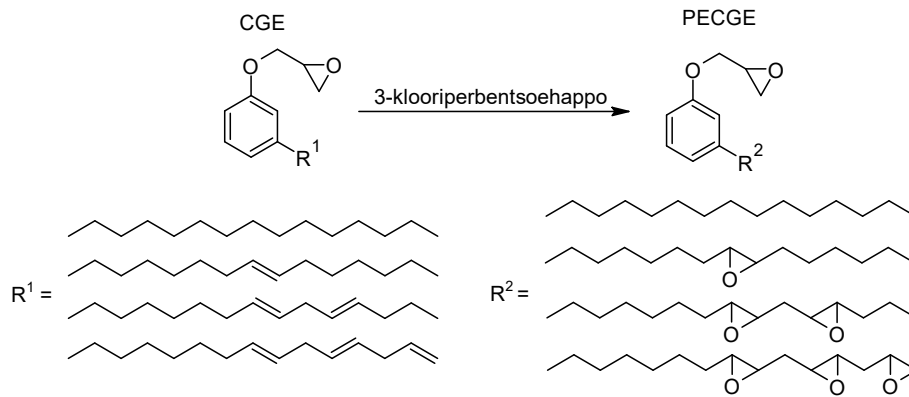
vedenkestävyyden, hyvän sitkeyden, pitkän käyttöiän ja erinomaisen korroosiosuojan. Kardanolia pidetään edellä mainituista syistä ihanteellisena esiasteena lisäarvoa tuottavien monomeerien ja polymeerien synteeseissä. Kardanolijohdannaisten tärkeimmät sovellukset ovat synteettiset hartsit, epoksikovetusaineet, pehmittimet, pinnoitteet, biopohjaiset polymeerit, ja biokomposiitit.

Yupei Su työryhmineen syntetisoi kardanolipohjaista UV-kovettuvaa reaktiivista liuotinta (CACAA) ja kopolymerisoi sitä akryloidun epoksoidun soijaöljyn (AESO) kanssa UV-säteilyllä, valmistaakseen korkean biopohjaisen pitoisuuden kovetettuja filmejä. Vertailun vuoksi tutkittiin kahta fossiilipohjaista reaktiivista liuotinta (PETA ja BPAEODA). Reaktiivisen liuottimen rakenne todettiin NMR- ja FTIR-spektrometrialla. Eri liuottimien biopohjaista pitoisuutta ja reologista käyttäytymistä vertailtiin. UV-kovettuville filmeille mitattiin geelipitoisuus, tilavuuden kutistuminen ja liuottimen imeytyminen. Lisäksi tutkittiin lämpöstabiilisuus sekä mekaaniset-, ja pinnoitusominaisuudet (kuten kovuus, liuotinkestävyys ja kiilto).

Tutkimuksen tuloksena CACAA-lisäys voisi merkittävästi parantaa kovetetun AESO-filmien geelipitoisuutta, lasittumislämpötilaa, murtolujuutta ja liuotinkestävyyttä. CACAA-yhdisteellä oli parempi liuotusteho ja matalampi tilavuuden kutistuminen kuin fossiilipohjaisilla liuottimilla. UV-kovettuvien pinnoitteiden valmistamisessa, kardanolipohjainen reaktiivinen liuotin on ehdottomasti varteenotettava vaihtoehto fossiilipohjaisten liuottimien korvaajaksi, suuren biopohjaisen pitoisuuden sekä alhaisen viskositeetin ja kutistuvuuden ansiosta. Lisäksi uuden menetelmän myötä ehdotetaan helpompaa tapaa kehittää biopohjaisia polymeerejä. Kaaviossa 24 esitetty yksinkertainen kaksivaiheinen CACAA:n synteesireitti.<sup>55</sup>



**Kaavio 24.** CACAA:n ja CAC:n synteesireitti.



**Kaavio 25.** PECGE:n synteesi.

Jie Chen tutkijaryhmineen syntetisoi kardanolijohdannaista polyepoksidikardanoli-glysidyylietteriä (PECGE) käytettäväksi biopohjaisena reaktiivisena liuottimena fossiilipohjaiselle epoksihartsille. Kardanolin hydroksyyliiryhmän epoksoimalla saatua kardanoliglysidyylietteriä (CGE) käytettiin reaktiivisena raaka-aineena PECGE-liuottimen syntetisoimiseen epoksoimalla edelleen CGE-sivuketjujen kaksoissidokset (Kaavio 25). PECGE rakenne todettiin FTIR-,  $^1\text{H-NMR}$ - ja  $^{13}\text{C-NMR}$ -spektrometrialla. Liuottimen lisäyksen vaikutusta viskositeettiin tutkittiin, ja mekaaniset- ja lämmönkesto-ominaisuudet arvioitiin kovettuneelle PECGE-yhdistettä sisältävälle epoksihartsille.

PECGE:n lisäys fossiilipohjaiseen epoksihartsiin vähensi huomattavasti viskositeettia lisääntyvän suhteellisen reaktiivisen liuottimen pitoisuuden myötä. Murtolujuus- ja lämmönkesto-ominaisuudet paranivat, kun taas taivutus- ja puristuslujuudet hieman pienenivät. Epoksihartsin parannetut kokonaisvaltaiset ominaisuudet ja käsiteltävyys saavutettiin, kun alle 20 m-% PECGE reaktiivista liuotinta oli lisätty. Tulosten perusteella PECGE vaikuttaa erittäin lupaavalta biopohjaiselta reaktiiviselta liuottimelta epoksihartseille, fossiilipohjaisten reaktiivisten liuottimien potentiaalisena korvaajana.<sup>56</sup>

## 4. YHTEENVETO

Fossiilipohjaisia hartseja ja niissä käytettäviä reaktiivisia liuottimia tuotetaan maailmanlaajuisesti valtavia määriä. Yleisimpiä hartseja käytetään laajasti eri teollisuuden aloilla, mikä näkyy myös päivittäin käytettävissä kuluttajatuotteissa. Fossiilipohjaisten hartsien ja reaktiivisten liuottimien mahdollinen vaarallisuus ympäristölle ja ihmisille on vaikuttanut tutkimusten huomion kääntymiseen turvallisempiin ja ympäristöystävällisempiin biopohjaisiin vaihtoehtoihin. Myös fossiilipohjaisen öljyn väheneminen ja kustannusten kasvu kannustaa teollisuuden aloja valmistamaan hartseja, joissa on yhä enemmän biopohjaisia yhdisteitä.

Biopohjaiset ympäristöystävällisemmät vaihtoehdot vaikuttavat lupaavalta fossiilipohjaisten öljyjen korvaajilta. Tutkimukset osoittavat biopohjaisten reaktiivisten liuottimien käytön kovettavissa hartseissa tuottavan vastaavia tai jopa parempia ominaisuuksia lopulliseen kertamuoviin. Reaktiossa tyypillisesti käytetty fossiilipohjainen yhdiste voidaan useimmiten täysin korvata biopohjaisella reaktiivisella liuottimella. Biopohjaisia vaihtoehtoja vaikuttaa uusimpien tutkimusten runsauden perusteella löytyvän yhä useampaan tarpeeseen. Tulevaisuuden näkymät tältä osin ovat suotuisat.

## 5. VIITTEET

- <sup>1</sup> McNaught A. D., Wilkinson A., *Compendium of Chemical Terminology*, 2. painos (the "Gold Book"), Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**, (verkkoversio: Chalk S. J. **2019**).
- <sup>2</sup> <https://www.fs.fed.us/wildflowers/ethnobotany/resins.shtml>, U.S. Forest Service, *Resins*, (haettu 5/2022).
- <sup>3</sup> Vázquez-González, C., Zas, R., Erbilgin, N., Ferrenberg, S., Rozas, V., Sampedro, L., *Tree Phys.* **2020.**, *40* 1313–1326.
- <sup>4</sup> <https://www.fortunebusinessinsights.com>, *Polyurethane-, Unsaturated Polyester Resin-, Epoxy Resin-, Vinyl Ester Market Size*, (haettu 5/2022).
- <sup>5</sup> <https://www.alliedmarketresearch.com>, *Polyurethane-, Unsaturated Polyester Resin-, Epoxy Resin-, Vinyl Ester Market Size*, (haettu 5/2022).
- <sup>6</sup> <https://www.chemanalyst.com>, *Polyurethane Resin-, Vinyl Ester Resin-, Epoxy Resin Market Analysis*, (haettu 5/2022).
- <sup>7</sup> <https://www.grandviewresearch.com>, *Polyurethane-, Epoxy Resin-, Unsaturated Polyester Resin Market Size*, (Haettu 5/2022).
- <sup>8</sup> Vengatesan M.R., Varghese A.M., Mitta V., *Thermosets: Structure, Properties and Applications, Chapter 3 Thermal properties of thermoset polymers*, 2. painos, Elsevier Ltd., **2018**.
- <sup>9</sup> Dodiuk H., Goodman S. H., *Handbook of Thermoset Plastics*, 3. painos, Elsevier Inc., **2014**, 1–12.
- <sup>10</sup> N. Karak, *Vegetable Oil-Based Polymers*, Woodhead Publishing, **2012**.
- <sup>11</sup> Zheng J., Zhang X., Cao J., Chen R., Aziz T., Fan H., Bittencourt C., *J Appl Polym Sci*, **2021**, *138*(14) 11.
- <sup>12</sup> <https://www.pslc.ws/macrog/tg.htm> *The Glass Transition*, (haettu 5/2022).
- <sup>13</sup> Dyre J. C., *Rev. Mod. Phys.*, **2006** *78*, 953.
- <sup>14</sup> <https://www.corrosionpedia.com/definition/1072/tensile-strength>, *Tensile Strength*, (haettu 5/2022).
- <sup>15</sup> Hearn E.J., *Mechanics of Materials 1*, 3. painos, Butterworth-Heinemann **1997**.
- <sup>16</sup> Wilson, D., *Eye*, **2018**, *32*, 179–183.
- <sup>17</sup> Żółek-Tryznowska Z., *Rheology of Printing Inks*, **2016**, 87–99.
- <sup>18</sup> Jin F.-L., Li x., Park S.-J., *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *29*, 1–11.
- <sup>19</sup> Pham, Ha Q., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry || Epoxy Resins*, **2000**.
- <sup>20</sup> Liu, X.-F., Xiao, Y.-F., Luo, X., Liu, B.-W., Guo, D.-M., Chen, L., Wang, Y.Z., *Chem. Eng. J.* **2022**, *427*, 132031.
- <sup>21</sup> Huo, S., Zhou, Z., Jiang, J., Sai, T., Ran, S., Fang, Z., Song, P., Hao, W., *Chem. Eng. J.* **2022**, *427*, 131578.
- <sup>22</sup> Teng, N., Dai, J., Wang, S., Hu, J., Liu X., *Chem. Eng. J.* **2022**, *428*, 121226.
- <sup>23</sup> <https://www.mordorintelligence.com> *bisphenol-a (bpa)market* (haettu 5/2022).
- <sup>24</sup> Tammela, V., *polymeeritiede ja muoviteknologia. osa 3*, Hakapaino Oy, Helsinki, **1990**.
- <sup>25</sup> Banaderakhshan, R., Kemp, P., Breul, L., Steinbichl, P., Hartmann, C., Fürhacker, M., *Chemosphere*, **2022**, *286*, 131842.
- <sup>26</sup> Bello, A., Xue, Y., Bello, D., *Environ. Int.*, **2021**, *156*, 106632.
- <sup>27</sup> Maiorana, A., Yue, L., Manas-Zloczower, I., Gross, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2016**, *133*, 43635.
- <sup>28</sup> Yadav G. D., Salgaonkar S. S., *Org. Process Res. Dev.* **2009**, *13*, 3, 501–509.
- <sup>29</sup> <https://echa.europa.eu>, *Bisphenol A*, (2018 & 2020 tutkimuksia haettu 5/2022).
- <sup>30</sup> Van Aelst, K., Van Sinay, E., Vangeel, T., Zhang, Y., Renders, T., Van den Bosch, S., Van Aelst, J., Sels B. F., *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 5642-5645.
- <sup>31</sup> Gao, T.-Y., Wang, F.-D., Xu, Y., Wei, C.-X., Zhu, S.-E., Yang, W., Lu, H.-D., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *429*, 131173.
- <sup>32</sup> Zhang, C., Madbouly S. A., *Bio-Based Plant Oil Polymers and Composites || 2. Plant Oil-Based Derivatives*. Elsevier Inc., **2016**, 19–35.
- <sup>33</sup> Bednarczyk, P., Irska, I., Gziut, K., Ossowicz-Rupniewska, P., *Molecules*, **2021**, *26*, 7663.
- <sup>34</sup> Pratap, B., Gupta, R.K., Bhardwaj, B., Nag, M., *Japanese Dental Science Rewiev*, **2019**, *55*, 126-138.
- <sup>35</sup> Graham S. R., Hodgson, R., Vechot, L., Essa, M.I., *Process Saf. Environ. Prot.*, **2011**, *89*(6), 424–433.
- <sup>36</sup> Ardhyananta, H., Puspawati, F., Wicaksono, S., Widyastuti, W., Wibisono, T., Kurniawan, B., Ismail, H., Salsac, A., *Mater. Sci. Eng.*, **2017**, *202*, 012088.
- <sup>37</sup> Acha, B. A., Carlsson L. A., *J. appl. polym. sci.*, **2013**, 4777-4784.

- 
- <sup>38</sup> Tu, R., Sodano, H. A., *Addit. Manuf.*, **2021**, *46*, 102180.
- <sup>39</sup> Yang, H., Lee, L. J., *J of APS*, **79**, **2001**, 1230-1242.
- <sup>40</sup> *Unsaturated Polyester Resins.*, 1. painos., Elsevier Inc., **2019**,
- <sup>41</sup> <http://www.petresin.org>, *PET*, (haettu 5/2022)
- <sup>42</sup> Adamu. A. A., Sarih. N. M., Gan, S. N., *pigm. & resin technol.*, **2020**.
- <sup>43</sup> Gama, V. N., Ferreira, A., Barros-Timmons, A., *Materials*, **2018**, *11*, 1841.
- <sup>44</sup> Zhu, M., Ma, Z., Liu, L., *J. Mater. Sci. Technol.*, **2022**, *112*,315–328.
- <sup>45</sup> Kapatel, P., Patel, R., *B. Res. Appl. Chem.*, **2022**, *12(3)*, 3198–3214.
- <sup>46</sup> Jaswal, S., Thakur, T., Gaur, B., Singha, A. S., *Polym. Bull.* **2022**, *79*, 477-501
- <sup>47</sup> Stanzione III, J. F., Sadler J. M., La Scala. J. J., Wool, R. P., *Chem. Sus. Chem.*, **2012**, *5(7)*, 1291–1297.
- <sup>48</sup> Zhang, Y., Li Y., Wang L., Gao Z., Kessler M. R., *ACS Sus. Chem. Eng.*, **2017**, *5*, *10*, 8876–8883.
- <sup>49</sup> Sahoo, S.K., Mohanty, S., Nayak, S.K., *Chin. J. Polym. Sci.*, **2015**, *33*, 137–152.
- <sup>50</sup> Rad, N. G., Karami, Z., Zohuriaan-Mehr, M. J., Salimi. A., Kabiri, K., *Polym. Adv. Technol.*, **2019**,1–9.
- <sup>51</sup> Sahoo, S. K., Khandelwal, V., Manik, G., *Polym. Adv. Technol.*, **2017**, 1-10.
- <sup>52</sup> Phalak, G., Deepak, P., Vignesh, V., Mhaske, S., *Ind. Crops and Products*, **2018**, *119*, 9–21.
- <sup>53</sup> Kumar, B., Agumba, D. O., Pham, D. H., Kim, H. C., Kim, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2022**, *139(2)*, e51532.
- <sup>54</sup> Voirin, C., Caillol, S., Sadavarte, N. V., Tawade, B. V., Boutevinab, B., Wadgaonkar, P. P., *Polym. Chem.*, **2014**, *5*, 3142-3162.
- <sup>55</sup> Su, Y., Zhang, S., Zhou, X., Yang, Z., Yuan, T., *Prog. Org. Coat.*, **2020**, *148*, 105880.
- <sup>56</sup> Chen, J., Nie, X., Liu, Z., Mi, Z., Zhou, Y., *ACS Sus. Chem. Eng.*, **2015**, *3*, *6*, 1164–1171.