



Open your mind. LUT.
Lappeenranta University of Technology
LUT Metalli

BK10A0400 Kandidaatintyö ja seminaari

PUUTUOTTEIDEN RAKENTEELLINEN UV-SUOJAUS

Sisällysluettelo

| | |
|---|----|
| 1 Johdanto..... | 1 |
| 2 UV-säteilyn vaikutukset..... | 1 |
| 2.1 UV-säteilyn vaikutus puumateriaaliin..... | 4 |
| 2.2 UV-säteilyn vaikutus muoveille..... | 5 |
| 2.3 UV-säteilyn vaikutus puumuovikomposiittiin..... | 7 |
| 3 UV-stabilisaattorit..... | 8 |
| 3.1 UVA-stabilisaattorit..... | 8 |
| 3.1.1 UVA-pigmentit..... | 9 |
| 3.2 Hindered Amine Light Stabilizer (HALS)..... | 10 |
| 3.3 Sillatut amiinit..... | 12 |
| 3.4 Kupariyhdisteet..... | 12 |
| 3.5 Antioksidantit..... | 12 |
| 4 UV-suojausmenetelmät..... | 13 |
| 4.1 Massiivipuun suojaukseen käytetyt menetelmät..... | 13 |
| 4.1.1 Puun painekyllästäminen UV-suoja-aineilla..... | 14 |
| 4.1.2 Asetylaatio..... | 15 |
| 4.1.3 Muut käsittelymenetelmät..... | 18 |
| 4.1.4 Uuteaineiden vaikutus UV-suojaan..... | 19 |
| 4.2 Puulevyjen suojausmenetelmät..... | 20 |
| 4.3 Puumuovikomposiittien suojausmenetelmät..... | 21 |
| 5 Yhteenveto..... | 23 |

1 Johdanto

On hyvin tiedossa, että ultraviolettisäteily vahingoittaa sekä puu- että muovimateriaaleja. Koska puulla ja puumuovikomposiiteilla on useita käyttökohteita tiloissa, joissa ne altistuvat UV-säteilylle on tärkeää pystyä vähentämään säteilyn aiheuttamia haittoja. Aiheesta onkin tehty runsaasti erilaisia tutkimuksia.

Tässä työssä pyritään esittelemään yleisimpiä puun ja puumuovikomposiittien suojaukseen käytettyjä suoja-aineita ja -menetelmiä. Pintakäsittelymenetelmät, kuten maalit, lakat ja kalvopinnoitteet, on rajattu työn ulkopuolella ja keskitytty käsittelemään ainoastaan keinoja, joilla UV-suojaus saadaan integroitua kokonaisvaltaisesti materiaalin rakenteeseen. Työ on tehty kirjallisuustutkimuksena, eli käytännön kokeita sen puitteissa ei tehty.

2 UV-säteilyn vaikutukset

Suuri osa synteettisistä ja luonnollisista polymeereista absorboi ultraviolettisäteilyä. Tämän johdosta materiaaleissa tapahtuu fotolyttisiä reaktioita ja foto-oksidaatiota niiden altistuessa UV-säteilylle. UV-säteilyn aiheuttamat muutokset materiaaleissa saattavat vaihdella pelkästä pinnan värinmuutoksesta voimakkaaseen mekaanisten ominaisuuksien heikkenemiseen. /1/

Auringonvalosta noin 6 % koostuu UV-säteistä, joiden aallonpituus on vähemmän kuin 400 nm. Mitä lyhyempää säteilyn aallonpituus on, sitä korkeampi on fotonien energia. Fotonien energiasta taas riippuu kuinka vahvoja kovalenttisiä sidoksia ne pystyvät rikkomaan. Polymeerien voimakkaimmat sidokset hajoavat 300 nm:n aallonpituuksilla. Tämä kovalenttisten sidosten hajoaminen johtaa vapaiden radikaalien syntyyn. Vapaat radikaalit taas ovat merkittävin tekijä UV-säteilyn materiaaleille aiheuttamassa vahingossa. Vapaat radikaalit ovat erittäin herkästi reagoivia johtuen niiden elektronivajeesta, ja ne kaappaavatkin nopeasti esimerkiksi vetyatomien polymeerimolekyylissä. Tämä taas johtaa uuden, samanlailla käyttäytyvän, radikaalin syntyyn, joten kyseessä on eräänlainen ketjureaktio. /2/

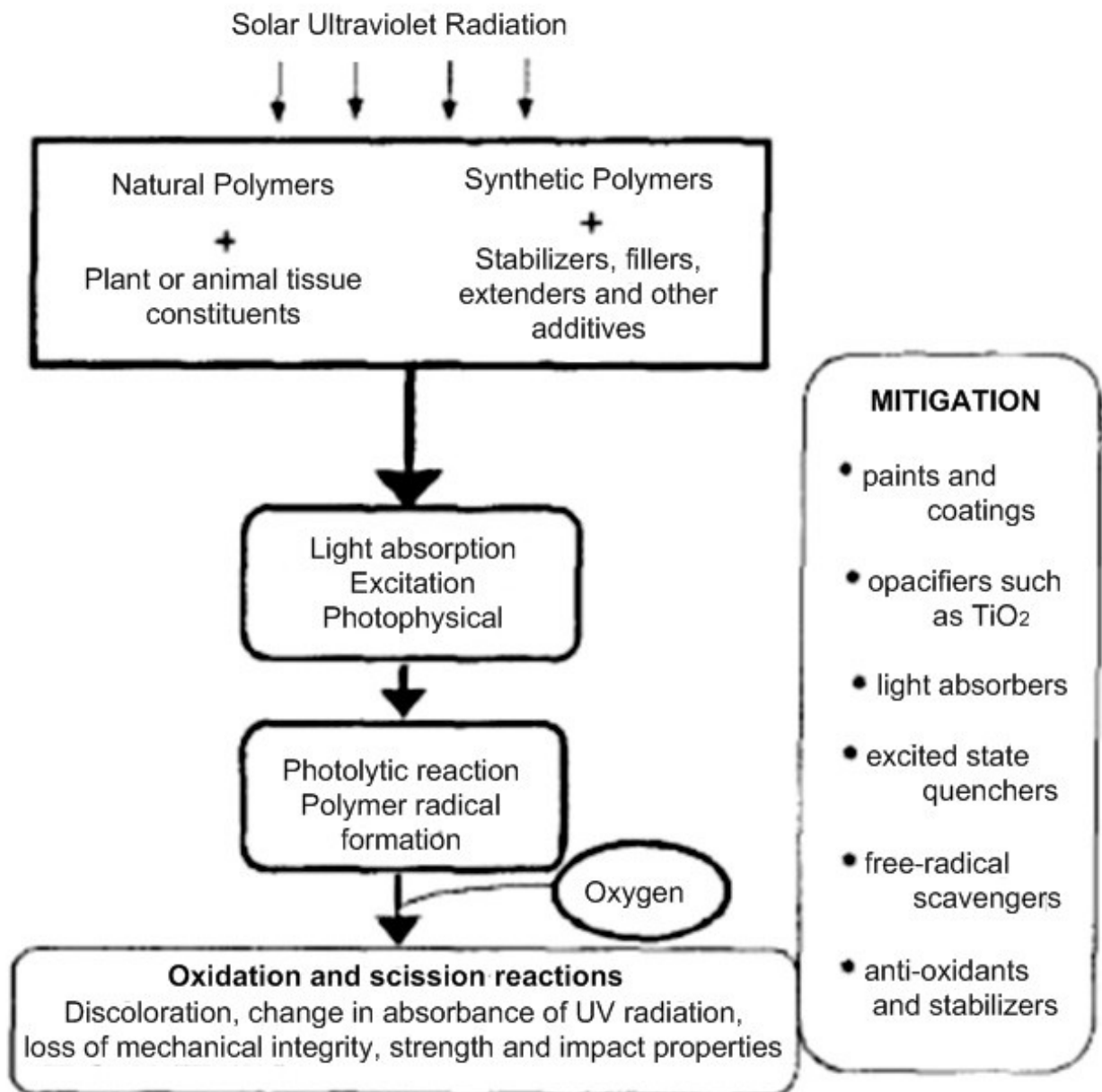
UV-säteilyn aiheuttamat vahingot tapahtuvat materiaalin pinnassa tai hyvin lähellä pintaa. UV-säteilyn synnyttämät radikaalit eivät yleensä tunkeudu 0,01 mm:ä syvemmälle materiaaliin. Lämpö, joka itsessäänkin aiheuttaa radikaalien muodostumista, edesauttaa UV-säteilyn synnyttämien radikaalien tunkeutumista syvemmälle materiaaliin. Materiaalien pinnan hajoamisesta, radikaalien tunkeutumisesta materiaaliin ja radikaalien aiheuttamista ketjureaktioista johtuen vahingoittunut alue leviää ajan myötä syvemmälle ja syvemmälle materiaaliin. /2/

UV-säteily ei ole ainut oksidaatiota aiheuttava tekijä. Lämpöenergia aiheuttaa samanlaista sidosten katkeamista materiaaleissa. Lisäksi tekijät kuten ilmankosteus ja esimerkiksi materiaaleissa mahdollisesti olevat metallipartikkelit saattavat toimia katalyytteina, jotka voimistavat oksidaatiota. Luonnollisissa olosuhteissa UV-säteily ja lämpötila ovat yleensä sidoksissa toisiinsa, joten useinkaan ei ole mielekäästä erottaa niiden vaikutuksia toisistaan. /2/

UV-säteilyn aiheuttamien muutosten voimakkuuteen vaikuttavat useat eri tekijät. Mikäli UV-säteilyn vaikutuksia tietylle materiaalille halutaan arvioida on otettava huomioon ainakin:

- UV-säteilyn spektrijakauma
- Ympäristön lämpötila
- Tutkittavan materiaalin herkkyys eri spektrialueilla ja sen dose-response ominaisuudet
- Mahdollisesti käytettyjen UV-suoja-aineiden ominaisuudet

Osa luetelluista ominaisuuksista on siis sidoksissa tiettyyn paikkaan, esimerkiksi auringonvalon spektrijakauma on erilainen eri alueilla. Tämä on syytä huomioida tutkimustuloksia sovellettaessa. /1/

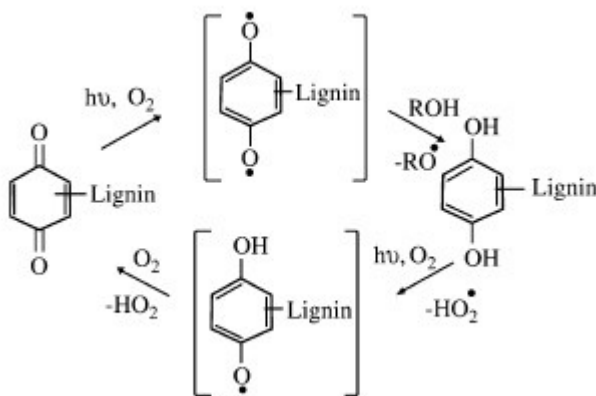


Kuva 1. UV-säteilyn vaikutuksen periaatteet (Andray et. al. 1998)

2.1 UV-säteilyn vaikutus puumateriaaliin

UV-säteily vaikuttaa haitallisesti puussa olevaan selluloosaan, hemiselluloosaan, ligniiniin ja joihinkin uuteaineisiin. Suurin merkitys näistä on ligniinin hajoamisella. UV-säteilyn vaikutuksesta ligniini hajoaa vesiliukoiseksi aineiksi. Ligniinin hajoamiselle on useita mahdollisia reaktiopolkuja. Lopulta ne kaikki johtavat kuitenkin kromoforisten ryhmien, kuten karboksyylihappojen, parakinonien ja hydroperoksidiradikaalien (HO_2) syntyyn. Näille ryhmille on ominaista keltainen väri. Tutkimusten mukaan nämä kromoforiset ryhmät ovatkin pääasiallinen syy puussa tapahtuvaan värinmuutokseen. /3/

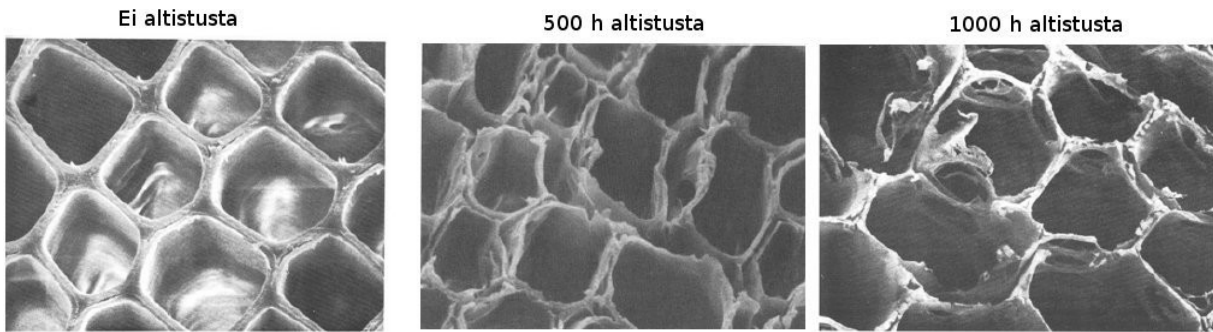
Yksi parhaiten tunnetuista ligniinin hajoamiseen johtavista reaktiopoluista on Phenoxy Quinone Redox Cycle. Tämän reaktion perusteella hydrokinonit ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) ja parakinonit ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) ovat redox- eli hapetus-pelkistyspari. UV-säteilyn vaikutuksesta hydrokinonit hapettuvat parakinoneiksi, jotka taas hajoavat hydroperoksidiradikaalien vaikutuksesta takaisin hydrokinoneiksi, jolloin ketjureaktio alkaa jälleen alusta. Hajoaminen saattaa seurata muitakin reaktiopolkuja, mutta niitä ei toistaiseksi tunneta tarkasti. /3/



Kuva 2. Phenoxy Quinone Redox Cycle. (Muasher 2005)

Puumateriaalin UV-säteilystä johtuvaan hajoamiseen vaikuttavat useat ympäristötekijät, kuten ilmankosteus, lämpötila ja ilman epäpuhtaudet. Lisäksi hajoamiseen vaikuttavat puun ominaisuudet, kuten esimerkiksi puussa olevat uuteaineet ja ligniinin kemiallinen rakenne. Havu- ja lehtipuiden ligniini eroaa toisistaan kemialliselta rakenteeltaan. Lehtipuiden (hardwood) ligniini koostuu koniferyylialkoholeista ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$) ja sinapyylialkoholeista ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$). Havupuiden (softwood) ligniini taas on yli 95 %:sesti koniferyylialkoholia ja sen johdannaisia, jäljellä jäävä 5 % koostuu pääasiassa p-kumaryylialkoholeista ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2$). Tutkimusten mukaan havupuiden ligniini hajoaa

UV-säteilylle altistettaessa nopeammin kuin lehtipuiden ligniini. Tarkkaa vaikutusta reaktiopolkuihin ei kuitenkaan toistaiseksi tunneta. Myös kevät- ja kesäpuun UV-siedossa on eroja. Kesäpuu sietää UV-säteilyä paremmin, koska sen ligniinipitoisuus on pienempi kuin kevätpuun. Kuvasta 3 nähdään UV-säteilyn aiheuttamaa vahingoittumista puun soluissa. /4, 5/

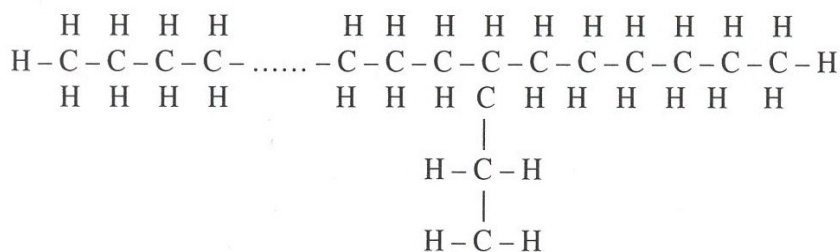


Kuva 3. Muutokset mäntypuussa (Southern Yellow Pine) eri UV-säteilyannoksilla. (Hon & Shiraishi 2001)

2.2 UV-säteilyn vaikutus muoveille

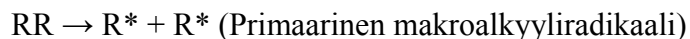
UV-säteily vahingoittaa myös muoveja. Kuten aiemmin todettiin reaktio käynnistyy, kun UV-säteily aiheuttaa molekyyliä katkeamista ja vapaiden radikaalien syntyä. UV-säteilyä aiheutuvan hajoamisen perusperiaate on sama kaikilla yleisimmin käytetyillä muovilaaduilla. Niiden vahingoittuminen perustuu polymeeriketjujen katkeamiseen. /2/

Esimerkiksi polyeteenillä hajoamisreaktio saattaa olla seuraavan kaltainen. Polyeteenin yksinkertaistettu rakenne on esitetty kuvassa 4.

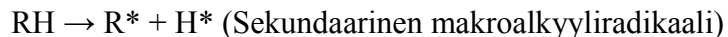


Kuva 4. Polyeteenin kemiallinen rakenne. (Klyosov 2007)

Reaktio käynnistyy, kun molekyyლისidos katkeaa esimerkiksi UV-säteilyn vaikutuksesta ja synnyttää vapaan radikaalin R* tai H*:

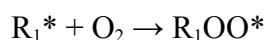


ja/tai

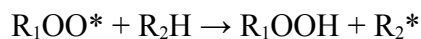


Sidoksen katkeaminen saattaa tapahtua missä tahansa molekyyliketjun osassa, mutta C—C sidoksen katkeaminen vaatii seitsemän kertaa suuremman energian kuin C—H sidoksen katkeaminen.

Vapaa radikaali R* reagoi ilmakehän hapen kanssa muodostaen peroksidiradikaalin:



Peroksidiradikaali on erittäin epävaka ja kaappaa elektronin lähettyvillä olevasta polymeerimolekyylistä:

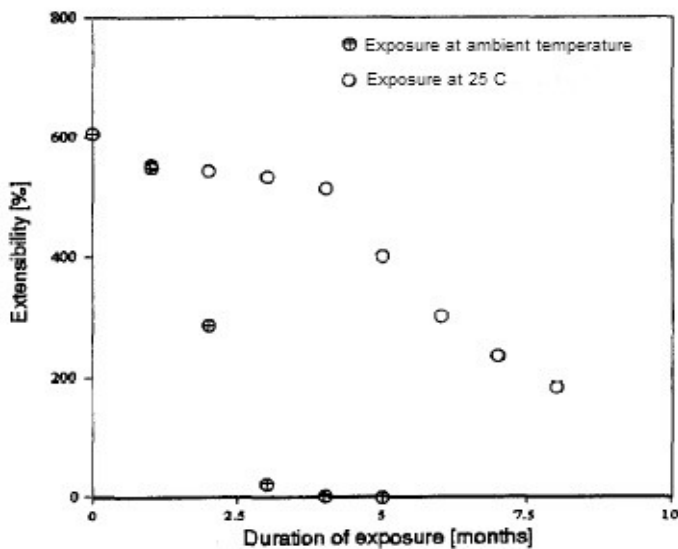


Syntynyt uusi radikaali R₂ käyttäytyy samoin kuin R₁ ja reagoi ilmakehän hapen kanssa, jolloin ketjureaktio jatkuu. Radikaalin R₂ reaktioiden lisäksi hydroperoksidi R₁OOH on epävaka ja jakautuu kahdeksi uudeksi radikaaliksi:



Reaktion alusta lukien tähän mennessä on siis tapahtunut alkuperäisen polymeeriketjun katkeaminen ja on syntynyt kaksi uutta radikaalia, jotka taas nopeasti katkaisevat kaksi uutta polymeeriketjua. Ilman vasta-aineita reaktio jatkuu kiihtyvänä ja johtaa suhteellisen nopeasti materiaalin heikkenemiseen. /2/

Lämpötilalla on merkittävä vaikutus muovien oksidaatioon. Tutkimusten mukaan korkeampi lämpötila kiihdyttää muovien hajoamisreaktioita erittäin voimakkaasti. Kuvasta 5 nähdään lämpötilan vaikutus koekappaleisiin, jotka altistettiin samalle määrälle UV-säteilyä. Valkoiset merkit kuvaavat vaikutuksia tasaisessa 25 °C:n lämpötilassa ja tummemmat merkit vaihtelevassa lämpötilassa, jossa pintalämpötila nousi 60 °C:een. Kosteuden merkitys muovien hajoamisreaktioille taas on vähäisempi. /1/



Kuva 5. Lämpötilan vaikutus muovin hajoamiseen. (Andray 1998)

2.3 UV-säteilyn vaikutus puumuovikomposiittiin

Puumuovikomposiitit koostuvat nimensä mukaisesti sekä puu- että muovimateriaalista. Näin ollen niissä myös yhdistyvät molempien materiaalien hajoamisreaktiot. Oksidaatio aiheuttaa puumuovikomposiiteissa sekä värinmuutoksia että lujuusominaisuuksien heikkenemistä. /2/

Puumuovikomposiitit ovat tyypillisesti huokoisia materiaaleja. Tästä syystä ne ovat myös hygroskooppisia materiaaleja. Huokosiin imeytynyt vesi toimii katalyyttinä oksidaatiolle. Ilman täyttämät huokokset mahdollistavat materiaalin oksidaation myös rakenteen sisältä. Lisäksi metallipartikkelit, joita puumuovikomposiiteissa usein on esimerkiksi väri- tai voiteluaineina, toimivat oksidaation katalyytteinä. Näistä syistä puumuovikomposiitit hajoavat merkittävästi pelkästä muovista koostuvia materiaaleja nopeammin. /2/

Hajoamisreaktio voidaan jakaa kahteen vaiheeseen. UV-altistuksen alkuvaiheessa dominoivana hajoamismekanismina on UV-säteilyn vaikutuksesta johtuva kemiallisten sidosten katkeaminen ja siitä aiheutuva parakinonien muodostuminen. UV-altistuksen jatkuessa pidempään materiaalin vahingot aiheutuvat pääasiassa parakinonien hajoamisesta hydrokinoneiksi. /3/

3 UV-stabilisaattorit

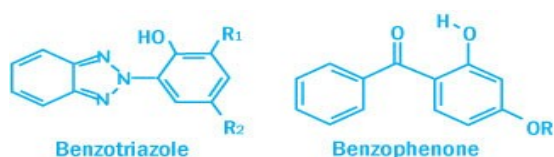
Puumateriaalin ja puumuovikomposiittien UV-suojausta pystytään parantamaan merkittävästi käyttämällä erilaisia UV-stabilisaattoreita. UV-stabilisaattorit voidaan jakaa kahteen ryhmään: UV-absorbereihin (UVA) ja HALS:eihin (Hindered Amine Light Stabilizers). Ryhmät eroavat toimintamekanismiltaan suuresti toisistaan. Niitä voidaan kuitenkin käyttää samanaikaisesti, jolloin usein saavutetaan paras suojaustulos. UV-absorbereiden ja HALS:ien yhteiskäytön teho perustuu siihen, että UV-absorberit eivät pysty absorboimaan UV-säteilyä koko säteilyn spektrialueella, jolloin vapaita radikaaleja pääsee syntymään. HALS:ien tehtävänä on estää näitä radikaaleja aiheuttamasta vahinkoa polymeeriketjuille. /7/

UV-stabilisaattoreiden tulisi olla pitkäkestoisia, joten ne eivät saisi hajota pysyvästi kemiallisten reaktioiden seurauksena tai muullakaan tavoin poistua materiaalista. Lisäksi stabilisaattoreiden tasainen jakautuminen suojattavaan materiaaliin on oltava mahdollista. /8/

3.1 UVA-stabilisaattorit

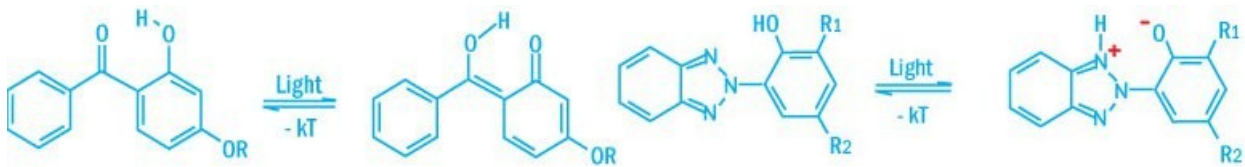
UV-absorberit olivat ensimmäisiä polymeerien suojaukseen käytettyjä suoja-aineita. Niiden toiminta perustuu UVA-aineiden kykyyn absorboida tehokkaasti UV-säteilyä ja muuntaa absorboitunut energia esimerkiksi lämmöksi. Reaktiomekanismi vaihtelee aineittain, mutta kaikille aineille on yhteistä syklinen reaktiokulku. Tämän ansiosta UVA-aineiden suojausteho pysyy suhteellisen tasaisena pitkälläkin aikavälillä. /9/

Eniten tutkittuja ja yleisimmin käytettyjä UVA-aineita ovat hydroksibentsofenoni ja hydroksibentsotriatsoli. Niiden kemialliset rakenteet on esitetty kuvassa 6. /9/



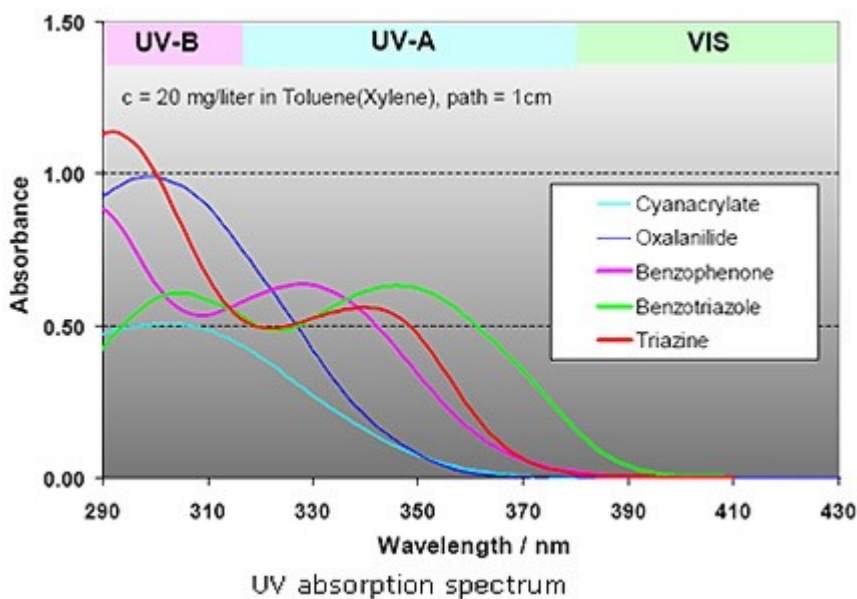
Kuva 6. Bentsotriatsolin ja bentsofenonin kemiallinen rakenne. (SpecialChem 2010)

Kuvassa 7 on esitetty UV-säteilyn aiheuttama reaktio bentsotriatsolille ja bentsofenolille. UV-säteily aiheuttaa molekyylien siirtymisen virittyneeseen tilaan, joka taas purkautuu itsestään vapauttaen lämpöenergiaa. /10/



Kuva 7. UV-säteilyn aiheuttama reaktio bentsofenoneissa ja bentsotriatsoleissa. (SpecialChem 2010)

UVA-aineille on tyypillistä kyky absorboida UV-säteilyä erityisen voimakkaasti tietyllä spektrialueella. Absorbtiokyvyn huippukohdat vaihtelevat aineittain. Kuvassa 8 on esitetty joidenkin aineiden absorbtiokäyriä. /11/



Kuva 8. Joidenkin UVA-aineiden absorbtiokäyriä. (BASF 2010)

3.1.1 UVA-pigmentit

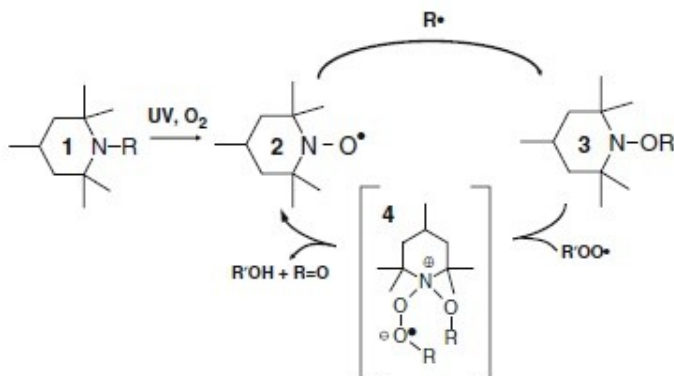
Pigmenttejä käytetään yleisesti parantamaan pinnoitteiden antamaa UV-suojaa. Joitain pigmenttejä voidaan kuitenkin käyttää myös rakenteelliseen suojaukseen. Tällöin nanokokoiset pigmenttipartikkelit kyllästetään suoraan suojattavaan materiaaliin. Puuntuotteiden kyllästämistä on tutkittu esimerkiksi titaanidioksidilla (TiO_2) ja sinkkioksidilla (ZnO). Käsittely ainoastaan pigmenteillä ei kuitenkaan paranna puumateriaalien UV-kestoa merkittävästi. Joissain tapauksissa esimerkiksi titaanidioksidi saattaa jopa toimia hapettumisreaktion katalyyttinä. Pigmenttejä voidaan

kuitenkin käyttää yhdessä muiden suoja-aineiden kanssa, jolloin ne tutkimusten mukaan tehostavat UV-suojausta. /11, 12/

Puuvuovikomposiiteissa käytettyjä pigmenttejä ovat esimerkiksi punainen rautaoksidi, titaatidioksidi ja hiilenmusta. /29/

3.2 Hindered Amine Light Stabilizer (HALS)

Parhaiten tunnettu HALS:ien toimintaperiaate perustuu siihen, että ne reagoivat oksidaatioissa syntyvien vapaiden radikaalien kanssa ennen kuin radikaalit ehtivät katkaista polymeeriketjuja. Tämä radikaalien kaappausmekanismi tunnetaan ns. Denisov-syklinä (Denisov Cycle). Reaktio on esitetty kuvassa 9. Ensimmäisessä vaiheessa HALS-molekyylä (1) muuttuu UV-säteilyn ja hapen vaikutuksesta nitroksyyli-radikaaliksi (2), joka reagoi vapaan radikaalin kanssa muodostaen aminoetteriyhdisteen (3). Aminoetteriyhdiste reagoi peroksidiradikaalin kanssa muodostaen välirakenteen (4). Välirakenne hajoaa itsestään, muodostaen nitroksyyli-radikaalin (2) uudelleen. Samalla syntyy myös harmittomia alkoholeja ja ketoneita. /7/

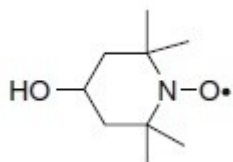


Kuva 9. Denisov Cycle. (Schaller 2009)

Tutkimusten mukaan HALS:eilla on todennäköisesti myös toinen oksidaatiota estävä toimintamekanismi. Tämän teorian mukaan HALS:t estävät myös UV-säteilyn aiheuttamaa polymeeriketjujen sidosten katkeamista, jolloin myös vapaiden radikaalien synty estyy. Syyksi sidosten katkeamisen estymiselle on esitetty HALS:ien kykyä reagoida polymeerin varauksensiirtokompleksien (CTC) kanssa. Tätä kutsutaan sammuttamismekanismit (quenching mechanism) Lähtökohtaista syytä sille, miksi UV-säteily aiheuttaa sidosten katkeamista ei toistaiseksi tunneta. Näin ollen myös tarkka syy sille, miksi ja miten CTC:t reagoivat on tuntematon. /8/

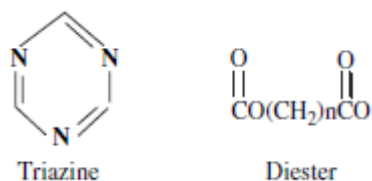
Jotta sammuttamismekanismi olisi mahdollinen on tarvitaan yhdiste, joka pystyy absorboimaan lyhyempää aallonpituutta kuin polymeerisidosten hajoaminen vaatii. On todettu, että useilla amiineilla näyttäisi olevan CTC-yhteys hapen kanssa, joka mahdollistaa lyhyiden aallonpituuksien absorbtion. Amiini-happi -CTC virittyy (excite) UV-säteilyn vaikutuksesta ja deaktivoi polymeerin CTC:t. Tarkkaa reaktiokulkua ei kuitenkaan tunneta. /8/

Markkinoilla on saatavilla monenlaisia HALS-yhdisteitä, mutta puumateriaalin rakenteellisessa suojauksessa käytetään pääasiassa kuvan 10 mukaista monomeerista HALS:ia. Muita HALS-yhdisteitä käytetään enimmäkseen pinnoitteiden UV-suojan parantamiseen. /7/



Kuva 10. Monomeerinen HALS. (Schaller 2009)

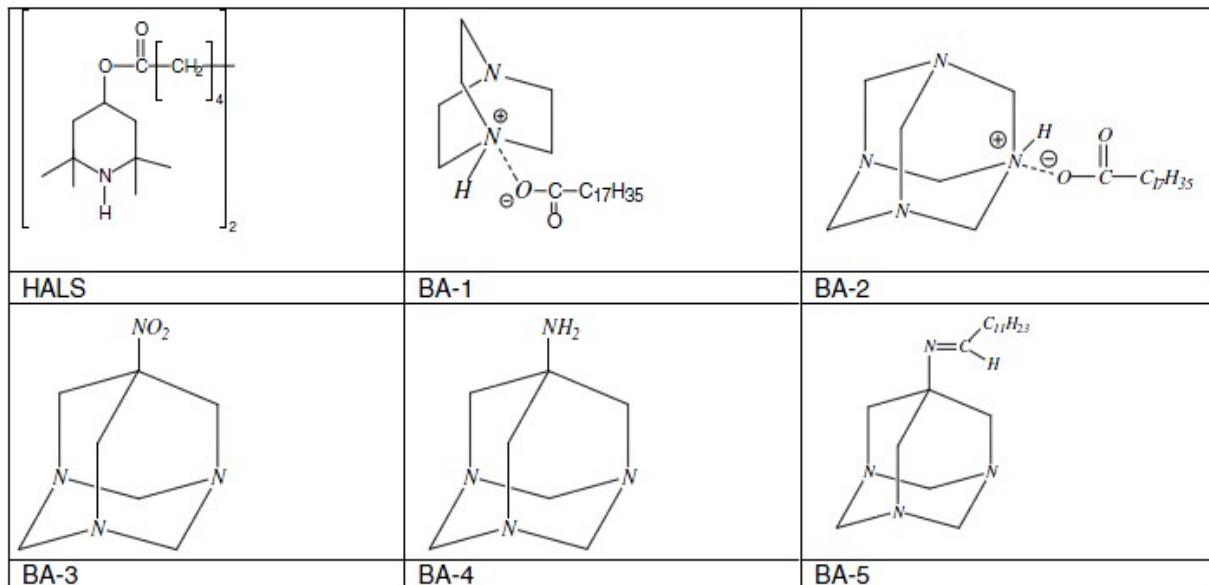
Puumuovikomposiiteissa käytettävät HALS:it jakautuvat pääasiassa kahteen ryhmään: triatsiini- ja diesteripohjaisiin. Niiden kemialliset rakenteen on esitetty kuvassa 11. Lisäksi triatsiinipohjaiset aineet jakautuvat primääriisiin, sekundäärisiin ja tertiääriisiin rakenteisiin. Näistä erityisesti tertiäärisen rakenteen omaavat yhdisteet sopivat UV-suojaukseen. /3/



Kuva 11. Triatsiini- ja diesteripohjaisten yhdisteiden kemialliset perusrakenteet. (Muashar & Sain 2005)

3.3 Sillatut amiinit

Sillatut amiinit (bridged amines) ovat uusimpia UV-suojaukseen käytettäviä aineita. Niiden tutkimus aloitettiin kun HALS:ien havaittiin ehkäisevän CTC-initaatiota. Tällöin alettiin tutkia muita mahdollisia yhdisteitä, joilla olisi sama vaikutus. Esimerkkejä sillatuista amiineista, joita on tutkittu ovat stearic acid salt of di-azo-bicyclo-octane, hexamethylenetetramine ja 7-nitro-1,3,5-triaza-adamantane. Kuvassa 12 on esitetty muutamien sillattujen amiinien kemiallinen rakenne. /8/



Kuva 12. Sillattujen amiinien kemiallisia rakenteita. (Gijsman 2002)

3.4 Kupariyhdisteet

Kupariyhdisteitä käytetään yleisesti suoja-aineina puun painekyllästyksessä. Kupariyhdisteitä käytetään pääasiassa suojaamaan puuta kosteuden ja hyönteisten aiheuttamilta vahingoilta, mutta niillä vaikuttaisi olevan myös parantava vaikutus puun säänkestoon. /13/

3.5 Antioksidantit

Puu sisältää luonnostaan useita eri uuteaineita. Osa uuteaineista saattaa toimia antioksidanteina, jotka hidastavat UV-säteilyn aiheuttamaa vahinkoa. Uuteaineiden UV-suojaukseen liittyviä kemiallisia reaktioita ei kuitenkaan toistaiseksi tunneta tarkasti. Tutkimuksissa on kuitenkin todettu, että uuteaineiden poistaminen puusta heikentää puun UV-kestävyyttä huomattavasti. Uuteaineiden koostumukset ja määrät vaihtelevat puulajeittain, eikä yksittäisten uuteaineiden merkityksiä UV-suojaukselle ole tutkittu. /14/

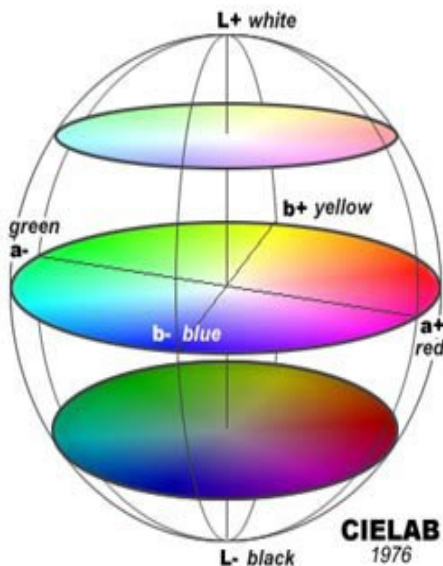
4 UV-suojausmenetelmät

Eri UV-suojausmenetelmien tehokkuudesta eri materiaaleilla on tehty runsaasti tutkimusta. Tyypillisiä suorituskyvyn arviointiin käytettyjä tekijöitä ovat CIELAB-väriarvojen sekä FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) -arvojen mittaukset.

CIELAB-väriarvoja käytetään värimuutosten mittaamiseen. Mittalaitteen avulla saadaan kolme eri parametria, jotka kuvaavat mitattavan kohdan väriä. L^* -arvo kuvaa luminanssia ja a^* - sekä b^* -arvot kromaattisia komponentteja. Näiden perusteella mittauskohdan värille voidaan laskea vertailuarvo ΔE^* kaavalla:

$$\Delta E^* = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2} \quad (1)$$

CIELAB-väriavaruus on esitetty kuvassa 13. /30/



Kuva 13. CIELAB-väriavaruus. (Volantis Oy 2010)

FTIR-menetelmällä voidaan mitata koekappaleiden absorbtiospektri. Molekyyliden sidokset absorboivat infrapunasäteilyä tietyllä energialla. Näin on mahdollista selvittää koekappaleiden kemiallisten yhdisteiden määrät ja niiden muutokset. /31/

4.1 Massiivipuun suojaukseen käytetyt menetelmät

Massiivipuun suojaukseen käytetään pääasiassa kahta eri menetelmää: puun kyllästämistä suoja-aineilla tai asetylaatiota. Tutkimuksia on tehty myös puun suojauksesta muutamilla muilla käsittelyaineilla ja -menetelmillä.

4.1.1 Puun painekyllästämisen UV-suoja-aineilla

HALS:ien kyllästämistä puuhun on tutkittu jonkin verran. Näillä on todettu olevan positiivinen vaikutus puun sekä puun värinmuutoksiin että mekaanisiin ominaisuuksiin. Tehokkain suojaustaso saavutettiin käyttämällä UV-absorbereita yhdessä HALS:ien kanssa. Kaupallisesti saatavilla olevista HALS:eista suorituskyvyltään tehokkaimmaksi todettiin CIBA Chemicalsin Lignostab 1198. /28/

Tutkimuksessa, jossa puu painekyllästettiin bentsofenoniyhdisteellä (2-Hydroxy-4(2,3-epoxypropoxy)-benzophenone, HEPBP) havaittiin, että käsittely vähensi koekappaleissa tapahtuvaa painonhäviötä UV-altistuksessa. Painonhäviö HEPBP:llä käsitellyissä koekappaleissa oli n. 23 % verrattuna 35 % painonhäviöön käsittelemättömissä koekappaleissa. HEPBP-käsittely kuitenkin aiheutti puussa värinmuutoksia. Käsittelyasteen nostaminen 8,6 % WPG:stä 14,4 % WPG:hen ei merkittävästi vaikuttanut tuloksiin. Samassa kokeessa tutkittiin myös toista bentsofenoniyhdistettä, 2,4-dihydroksibentsofenonia (DHBP.) Sillä ei todettu olevan positiivista vaikutusta koekappaleissa tapahtuneeseen painonhäviöön, mutta se ehkäisi värinmuutoksia tehokkaasti. Koe suoritettiin luonnonoloissa ja se kesti 50 päivää. /25/

Bentsotriatsoliyhdisteiden kyllästämisestä puuhun ei löytynyt tutkimuksia, mutta muoveilla tehtyjen tutkimusten [9] pohjalta voitaneen olettaa, että niillä saavutetaan suunnilleen samantasoinen UV-suoja kuin bentsofenoleillakin.

Puun kyllästystä sinkkioksidilla tutkittaessa havaittiin, että sillä oli selkeästi positiivinen vaikutus puun UV-keston. Tutkimus tehtiin käyttäen kolmea eri sinkkioksidipitoisuutta kyllästysaineessa, 1,0 %, 2,5 % ja 5,0 %:a. Todettiin, että korkeammat pitoisuudet tarjosivat hieman paremman suojan, mutta jo käsittely 1,0 %:lla liuksella vähensi UV-säteilyn aiheuttamia värinmuutoksia selkeästi. Sinkkioksidi tarjoaman suojan ei havaittu heikkenevän ajan myötä 12 kuukauden ulkotiloissa tehdyssä sääkokeessa. Mielenkiintoisesti 5,0 % ja 2,5 %:n liuksella käsitellyissä puissa tapahtui sinkkioksidin katoamista, mutta 1,0 %:n liuksella käsitellyissä kappaleissa määrä pysyi samana koko kokeen ajan. Merkittävää vaikutusta suojaustehoon sinkkioksidin häviämislä ei siis kuitenkaan ollut. /27/

UVA-aineiden ja HALS:ien lisäksi on tutkittu puun kyllästämistä esimerkiksi rauta-, kupari-,

mangaani-, titaani- ja zirkoniumyhdisteillä. Näillä kaikilla on todettu olevan positiivinen vaikutus puun UV-kestoon. /19/

Mangaaniyhdisteistä potassiumpremanganaatin ja mangaaniasetaatin on todettu parantavan puun UV-suojaa. Molemmat näistä mangaaniyhdisteistä tarjoavat suunnilleen yhtä tehokkaan suojan UV-säteilyä vastaan. Sääkokeessa havaittiin, että näillä mangaaniyhdisteillä käsitellyissä koekappaleissa tapahtui n. 16 % painonhäviö verrattuna 21 % painonhäviöön käsittelemättömässä puussa. Mangaaniyhdisteiden haittana on kuitenkin niiden aiheuttamat värinmuutokset puussa. /22/

Tutkimuksia on tehty myös useiden titaaniyhdisteiden käytöstä UV-suoja-aineena. Tutkituista titaaniyhdisteistä tehokkaimman suojan tarjosivat tetrabutyyli-titanaatti ja titaaniasetyyliasettaatti. Näillä yhdisteillä käsitellyissä koekappaleissa tapahtui 16 – 18 % painonhäviö verrattuna 24 % painonhäviöön käsittelemättömässä puussa. /22/

Zirkoniumyhdisteistä on tutkittu ainakin tetrabutyylizirkonaattia ja tetrapropyylizirkonaattia. Näillä todettiin olevan vain vähäinen, alle 2 %:n, vaikutus koekappaleiden sääkokeen aikana tapahtuneeseen painonhäviöön. Lisäksi ne saattavat värjätä puun pinnan huomattavan valkoiseksi. /22/

Puun kyllästäminen kuparietanoliamiinilla (Cu-MEA) vähensi UV-säteilyn aiheuttamia haittoja. On todettu, että kun puu kyllästetään käsittelyaineella, jonka Cu-MEA-pitoisuus on vähintään 0,5 % sekä värinmuutokset että ligniinin hajoaminen vähenivät huomattavasti. Suojausteho myös pysyi tasaisena pitkälläkin aikavälillä. /13/

4.1.2 Asetylaatio

Asetylaatio on puun suojausmenetelmä, jossa puun kemiallisia ominaisuuksia muuttamalla saavutetaan parantunut säänkesto. Asetylaatio vähentää puun muodonmuutoksia ja parantaa puun suojausta UV-säteilyä sekä hyönteisiä vastaan. Asetylaatioprosessissa puun soluseinissä olevat hydroksyyli-ryhmät korvataan muilla funktionaalisilla ryhmillä. /15,16/

Asetylaatioprosessissa käsittelyaine kyllästetään puuhun. Asetylaatio voidaan suorittaa käyttämällä useita eri käsittelyaineita. Sekä lopputuotteen ominaisuudet että käsittelyprosessin yksityiskohdat

riippuvat valitusta käsittelyaineesta. Käytettyjä käsittelyaineita ovat esimerkiksi etikkahappoanhydridi, asetyylikloridi, tioetikkahappo, keteeni ja vinyyliasetaatti. Lisäksi prosessissa voidaan käyttää katalyyttejä, kuten esimerkiksi potassiumkarbonaattia, polyvalenttisiä metallihalideja tai alumiinisulfaattia. /15,16/

Kuten edellä todettiin sekä lopputuotteen ominaisuudet että asetylaatioprosessin kulku riippuvat käytetystä käsittelyaineesta. Monet käsittelyaineet muodostavat sivutuotteita käsiteltävään puuhun. Näillä sivutuotteilla on usein ei-toivottuja vaikutuksia lopputuotteeseen. Esimerkiksi asetyylikloridia käytettäessä sivutuotteena muodostuu voimakasta hydrokloridihappoa, joka toimii katalyyttinä hemiselluloosan hajoamisessa ja johtaa puun lujuusominaisuuksien merkittävään heikkenemiseen. Yleisesti käytetty käsittelyaine etikkahappoanhydridi taas muodostaa sivutuotteenaan heikompaa etikkahappoa, joka aiheuttaa esimerkiksi metallikiinnikkeiden syöpmistä ja luo puuhun epämiellyttävän hajun. /15/

Haitallisten sivutuotteiden poistaminen käsitellystä puusta on mahdollista, mutta esimerkiksi etikkahapon poistaminen massiivipuusta on suhteellisen hankalaa. Lisäksi poistamisesta aiheutuu ylimääräinen työvaihe käsittelyprosessiin. Tästä syystä on pyritty kehittämään käsittelymenetelmiä, joissa haitallisia sivutuotteita muodostuu vähemmän. Lisäksi on pyritty löytämään vaihtoehtoisia käsittelyaineita, joilla olisi vähemmän haitallisia vaikutuksia lopputuotteeseen. /16, 17/

Yksi tutkituista menetelmistä, joilla sivutuotteiden muodostumista pyritään vähentämään on asetylaatioprosessi, jossa etikkahappoanhydridi kyllästetään puuhun höyrynä nesteen sijaan. Tällä tavoin käsitellyissä puukuiduissa ei havaittu pesun jälkeen etikkahapon ominaishajua. Lisäksi menetelmällä saavutetaan nestemäistä kyllästystä vastaava asetylaatioaste merkittävästi nopeammin kuin nestemäistä kyllästysainetta käyttäen. Käsittelyaste mitataan kappaleen painon noususta (weight percent gain, WPG). /16, 19/

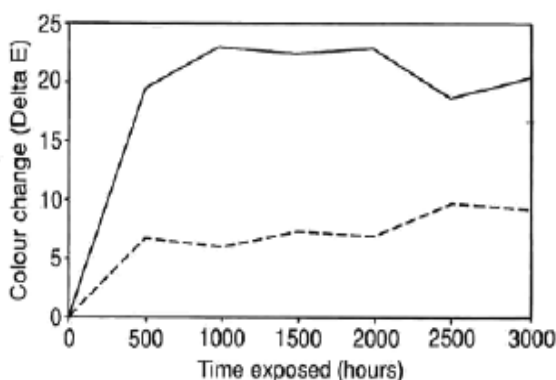
Vaihtoehtoisista käsittelyaineista hiljattain tutkimuksen kohteena on ollut ainakin vinyyliasetaatti. Sen avulla on mahdollista saavuttaa hyvä asetylaatioaste ja sivutuotteena muodostuu asetaldehydiä, joka on etikkahappoa helpompi poistaa lopputuotteesta johtuen sen alhaisesta kiehumispisteestä (n. 20 °C.) Vaikka asetaldehydi on suhteellisen helppo poistaa lopputuotteesta, se on erittäin herkästi

syttyvää ja muodostaa ilman kanssa räjähdysherkän seoksen. Lisäksi asetaldehydille altistuminen saattaa aiheuttaa vakavia terveyshaittoja ihmiselle. Tämä on otettava huomioon käsittelyprosessin työturvallisuutta suunniteltaessa. /15, 18/

Tutkimusten mukaan asetylaatioasteen tulee olla n. 20 % tai enemmän, jotta saavutetaan riittävä suojaus. Matalilla asetylaatioasteilla tehdyissä kokeissa havaittiin, että 5 %:n ja 10 %:n asetylaatioasteen koekappaleilla jopa esiintyi käsittelemätöntä puuta suurempaa paino- ja lujuushäviötä. /19/

Eräissä tutkimuksissa käytettiin puulajina haapaa, joka altistettiin 700 tunnin sääkokeelle puun asetylaatioasteen ollessa n. 18 %. Todettiin, että asetylaatiokäsittely vähensi puupinnan eroosiota n. 50 %. Todettiin myös, että asetylaatioaste 0,5 mm:n syvyisessä pintakerroksessa pieneni 50 %:lla samassa ajassa. /20/

Tutkimuksessa, jossa radiatamänty asetyloitiin käyttäen etikkahappoanhydridiä todettiin asetylaatiokäsittelyn vähentävän puun värinmuutoksia. Koekappaleiden asetylaatioaste oli keskimäärin 21,9 %. 3000 tunnin kokeessa värinarvon E muutokset on esitetty kuvassa 14. Kuvassa katkoviiva kuvaa asetyloiduissa koekappaleissa tapahtunutta muutosta ja tavallinen viiva käsittelemättömiä koekappaleita. Tässä tutkimuksessa asetylaatiokäsiteltyjen ja käsittelemättömien koekappaleiden pinnan eroosiossa ei havaittu eroja. Koska puun värinmuutokset johtuvat pääasiassa ligniinin hajoamisesta, näyttäisi siltä, että asetylaatio vähentää myös ligniinin hajoamista, vaikka joidenkin tutkimusten mukaan asetylaatio suojaa ainoastaan selluloosaa. /19, 20/



Kuva 14. Asetylaation vaikutus puussa tapahtuvaan värinmuutokseen UV-altistuksessa. (Plackett, Dunningham & Singh 1992)

Etikkahappoanhydridillä asetyloidulla sitkakuusella, jonka asetylaatioaste oli n. 23 % tehdyssä tutkimuksessa havaittiin koekappaleiden värin L*-arvon muutoksia. Tutkimus tehtiin altistamalla koekappaleet sekä UV-säteilyn että näkyvän valon aallonpituuksille altistusajan ollessa 1000 tuntia. Havaittiin, että L*-arvon muutos johtui pääasiassa näkyvän valon aallonpituuksien vaikutuksesta. Näkyvän valon aallonpituudet eivät kuitenkaan aiheuta ligniinin hajoamista. Tarkkaa syytä sille, miten näkyvä valo aiheuttaa muutoksia L*-arvossa ei tiedetä. /21/

Lisäksi joissain tutkimuksissa on todettu, että asetylaatio saattaa joillain puulajeilla jopa lisätä värinmuutoksia verrattuna käsittelemättömään puuhun. Muutokset tapahtuivat tässäkin tapauksessa erityisesti värin L*-arvossa. Näin ollen asetylaation tarjoama suoja värinmuutoksia vastaan näyttäisi olevan riippuvainen puulajista. /21/

4.1.3 Muut käsittelymenetelmät

Puun UV-suojaa voidaan parantaa myös muutamilla muilla kemiallisilla käsittelymenetelmillä. /22/

Kromihappokäsittelyn on todettu parantavan puun UV-kestoa. Käsitellessä puuta kromihapolla materiaalin pinnassa sijaitsevat fenoliset yksiköt oksidoituvat ja kompleksoituvat, joka johtaa parempaan UV-kestoon. Kromihappo on kuitenkin erittäin myrkyllistä. Turvallisuusnäkökohdat ovatkin hidastaneet kromihappokäsittelyn kaupallisia sovellutuksia. Turvallisuusseikkojen lisäksi kromihappo aiheuttaa puun pinnassa värinmuutoksia. Kromihappokäsittely on kuitenkin erittäin tehokas UV-suojausmenetelmä. Sääkokeessa havaittiin, että kromihappokäsitellyt koekappaleet menettivät n. 8 % painostaan verrattuna käsittelemättömään puuhun, jossa tapahtui 21 – 24 % painonhäviö. /22/

Kromihappoa turvallisempi kemiallinen käsittelymenetelmä on puun esteröinti. Tutkimuksissa on havaittu, että puun esteröinti käyttäen vinyylibentsoattia paransi puun UV-kestoa. Menetelmän sivutuotteena syntyy asetaldehydiä, joka on helppo poistaa puusta. Todettiin, että saavutettaessa korkea käsittelyaste, n. 30 % WPG, vinyylibentsoatti tarjosi asetylaatiota paremman suojan UV-säteilyä vastaan. /23/

Toinen tutkittu käsittelyaine, jolla esteröinti voidaan suorittaa on bentsyylikloridi. On todettu, että käsittely bentsyylikloridilla vähentää UV-säteilyn vaikutuksesta syntyviä vapaita radikaaleja ja näin ollen parantaa puun UV-suojaa. Kun käsittelyaste oli n. 70 % WPG, havaittiin että käsitellyissä koekappaleissa tapahtui n. 50 % vähemmän painonhäviötä käsittelemättömiin koekappaleisiin verrattuna. /24/

Myös puun käsittelystä N-methylolyhdisteillä on tehty tutkimuksia. Käsiteltäessä puuta 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurealla (DMDHEU) havaittiin, että lyhytaikaisella UV-altistuksella DMDHEU-käsitellyissä koekappaleissa tapahtui vähäisempää painonhäviötä kuin käsittelemättömissä koekappaleissa. Pidemmällä aikavälillä DMDHEU kuitenkin haihtui puusta, eikä se näin ollen tarjoa pitkäkestoista suojaa UV-säteilyä vastaan. Lisäksi lyhytkestoiseenkin suojaukseen vaadittiin 48 % käsittelyaste. /19/

4.1.4 Uuteaineiden vaikutus UV-suojaan

Uuteaineiden vaikutuksesta puun UV-suojaan on tehty joitain tutkimuksia. Pääasiassa uuteaineilla on todettu olevan jonkin verran vaikutusta puumateriaalissa tapahtuviin värinmuutoksiin.

Eräässä tutkimuksessa koekappaleista poistettiin uuteaineet käsittelemällä ne vedellä, etanolilla, tolueenilla sekä näiden yhdistelmillä. Todettiin, että tutkituilla puulajeilla (punamänty, punatammi ja mustakirsikka) erityisesti vesiliukoisten uuteaineiden poistaminen voimisti värinmuutoksia. Etanoliin ja tolueeniin liukenevien uuteaineiden poistaminen sen sijaan ei vaikuttanut värinmuutoksiin. Kuvassa 15 on esitetty liuonneiden uuteaineiden määrät sekä niiden poistamisen vaikutus koekappaleiden värinarvoon E. /14/

| | Extractives (%) | ΔE |
|-----------------|-----------------|------------|
| Red Pine | | |
| Control | 0 | 18.01 |
| Eth-Tol | 2.67 | 16.91 |
| Eth-Tol + Water | 3.54 | 20.51 |
| Eth | 3.32 | 16.32 |
| Eth + Water | 4.6 | 21.02 |
| Water | 1.8 | 24.12 |
| Red Oak | | |
| Control | 0 | 24.73 |
| Eth-Tol | 2.03 | 23.78 |
| Eth-Tol + Water | 2.76 | 25.71 |
| Eth | 1.59 | 23.04 |
| Eth + Water | 4.07 | 28.84 |
| Water | 3.44 | 30.44 |
| Black Cherry | | |
| Control | 0 | 27.63 |
| Eth-Tol | 2.02 | 27.30 |
| Eth-Tol + Water | 3.1 | 37.90 |
| Eth | 3.21 | 27.18 |
| Eth + Water | 4.79 | 39.16 |
| Water | 3.46 | 41.44 |

Kuva 15. Uuteaineiden poistamisen vaikutus puun värinmuutoksiin. (Nzokou & Kamdem 2005)

4.2 Puulevyjen suojausmenetelmät

Puulevyjen suojauksesta tehtyjen tutkimusten mukaan levyjen rakenteellinen suojaus voidaan toteuttaa joko kyllästämällä puumateriaali tai sekoittamalla suoja-aine liimaan.

Tutkittaessa vanerilevyjen kyllästämistä havaittiin, ettei tällä menetelmällä saavuteta riittävää suojaustehoa. Ongelmana oli suoja-aineen liian pieni tunkeuma levyyn sekä epätasaiset pitoisuudet levyn eri osissa. Viilujen kyllästys onnistui hieman paremmin, mutta tälläkin menetelmällä riittävän tehokkaan suojauksen aikaansaaminen onnistui vaihtelevasti. Lastulevyjen kyllästyksellä sen sijaan saavutettiin hyviä suojaustuloksia. Lastulevyjen kyllästyksen ongelmana tosin olivat hitaat kuivumisajat. /26/

Suoja-aineita liiman sekoittamalla havaittiin, että suoja-aineilla oli usein haitallisia vaikutuksia liiman ominaisuuksiin. Pääasiassa ne vaikuttivat liiman viskositeettiin ja kuivumisaikaan. Jossain tapauksissa ne jopa estivät liiman kovettumisen. /26/

Edellä mainitut tulokset saatiin tutkimuksessa, jossa tutkittiin puulevyjen käsittelyä hyönteis- ja lahonestoaineilla. Käsittelymenetelmät oletettavasti sopivat myös UV-suoja-aineiden lisäämiseen puulevyihin, mutta siitä miten hyvä UV-suojaus näillä menetelmillä saavutetaan ei löytynyt tutkimuksia. Myöskään liimojen ja UV-suoja-aineiden yhteensopivuudesta ei löytynyt tutkimustietoa.

4.3 Puumuovikomposiittien suojausmenetelmät

Puumuovikomposiittien UV-suojausta on tutkittu viime aikoina runsaasti. Pääasiassa tutkimus on keskittynyt UVA-aineiden ja HALS:den suorituskykyyn, mutta myös muita suoja-aineita, kuten sillattuja amiineja, on tutkittu. Näiden lisäksi komposiiteissa käytetyt väriaineet saattavat parantaa UV-suojaa. /3, 8/

Yksittäin käytettynä sekä UVA-aineiden väriaineiden on todettu tarjoavan HALS:eja tehokkaamman suojan UV-säteilyä vastaan. Usein paras suoja saavutetaan kuitenkin yhdistämällä eri suoja-aineita. Erityisesti UVA-aineiden ja HALS:ien yhteisvaikutusta on tutkittu melko runsaasti. /3/

HALS:ien suorituskykyyn vaikuttaa niiden molekyylipaino ja -rakenne. Molekyylipainon vaikutuksesta tehdyssä tutkimuksessa todettiin, että kevyen ja keskiraskaan molekyylipainon omaavat aineet tarjoavat korkean molekyylipainon omaavia aineita paremman suojan lyhyellä aikavälillä, mutta niiden suojauskyky laskee ajan myötä. Erot alkuvaiheessa johtuvat todennäköisesti siitä, että kevyet ja keskiraskaat molekyylit diffusoituvat raskaita molekyylejä paremmin materiaalin pintakerrokseen, jossa UV-säteilyn aiheuttamat vaikutukset pääasiassa tapahtuvat. Erot pitkän aikavälin suojaustehossa taas johtuvat siitä, että diffusoiduttuaan materiaalin pintakerrokseen, kevyet ja keskiraskaat molekyylit haihtuvat materiaalista herkemmin kuin raskaat molekyylit. /3/

Suurin osa puumuovikomposiittien suojaukseen saatavilla olevista HALS:eista ovat molekyyliarakenteeltaan joko triatsiini- tai diesteripohjaisia. Triatsiinipohjaisista aineista sekundäärinen molekyyliarakenteen omaavien aineiden on todettu tarjoavan merkittävästi tetriäärisiä molekyylejä heikomman suojaustehon. Arvellaan, että erot johtuvat siitä, että tetriäärinen rakenne on steerisesti estyneempi kuin sekundäärinen rakenne, ja näin ollen vakaampi. Triatsiinipohjaiset aineet estävät diesteripohjaisia aineita tehokkaammin parakinonien muodostumista, joka on dominantti vahingoittumismekanismi UV-altistuksen alkuvaiheessa. Diesteripohjaiset aineet taas ovat tehokkaampia kaappaamaan vapaita radikaaleja ja näin ollen ehkäisemään parakinonien hapettumista hydrokinoneiksi, joka taas on pääasiallinen vahingoittumismekanismi UV-altistuksen jatkuessa pidempään. /3/

Tarkastellessa HALS:ien vaikutuksia puumuovikomposiittien värinmuutokseen on todettu, että UV-altistuksen alkuvaiheessa kevyet ja keskiraskaat diesterit estävät tehokkaasti kellastumista johtuen niiden kyvystä ehkäistä parakinonien muodostumista, mutta pidemällä aikavälillä niiden tehokkuus laskee haihtumisesta johtuen. Hydrokinonien muodostumisesta johtuvaa haalistumista ne eivät kuitenkaan pysty ehkäisemään. Raskaat diesterit taas tarjoavat alkuvaiheessa heikomman suojan kellastumista vastaan, mutta pidemmällä aikavälillä ne tarjoavat kevyempiä diestereitä paremman suojan kellastumista vastaan. Lisäksi raskaat diesterit tarjoavat suojan haalistumista vastaan johtuen niiden kyvystä ehkäistä hydrokinonien muodostumista. Vertaillen triatsiini- ja diesteripohjaisia HALS:eja on todettu, että triatsiinipohjaiset aineet ehkäisevät kellastumista diestereitä paremmin, kun taas raskaat diesterit ovat tehokkaampia ehkäisemään haalistumista. /3/

Sillattuja amineja tutkittaessa havaittiin etteivät ne yksin käytettynä tarjoa suojaa UV-säteilyä vastaan. Sen sijaan yhdistettynä hydroperoksidiradikaalien muodostumista ehkäisevään HALS:iin ne tehostavat UV-suojaa merkittävästi verrattuna tilanteeseen, jossa käytetään pelkästään hydroperoksidiradikaaleja ehkäisevää HALS:ia. Tämä johtuu siitä, että sillattujen amiinien toiminta perustuu CTC-initiaation sammuttamiseen. Mikäli materiaalissa pääsee vapaasti muodostumaan hydroperoksidiradikaaleja CTC-initiaation sammuttamisella ei ole juurikaan merkitystä materiaalin vahingoittumisen kannalta. Kun muodostuvien hydroperoksidiradikaalien määrä on pieni CTC-initiaation sammuttamisen merkitys korostuu huomattavasti. Tutkimusten mukaan yhdistämällä sillattuja amiineja hydroperoksidiradikaaleja ehkäisevään HALS:iin materiaalin elinikä pitenee 2-3 kertaiseksi verrattuna tilanteeseen, jossa sillattuja amiineja ei käytetä. /8/

UVA-aineista eniten tutkittuja ovat hydroksibentsofenoni ja hydroksifenylibentsotriatsoli. Vertaillaessa näiden aineiden suorituskykyä on todettu, että niiden tarjoaman suojan tehokkuus riippuu sekä olosuhteista että suojattavasta materiaalista. Sääkaappikokeessa bentsofenoni tarjosi bentsootriatsolia tehokkaamman suojan, mutta ulkona tehdyssä kokeessa niiden suorituskyvyssä ei havaittu eroja. Lisäksi eri muoveilla tehdyissä tutkimuksissa on eri muovilaaduilla saatu toisistaan poikkeavia tuloksia. /9/

Pigmenteistä tutkimuksia löytyy esimerkiksi punaisen rautaoksidin (colcothar), titaniumdioksidin ja hiilimustan vaikutuksesta puumuovikomposiittien UV-suojaan. Havaittiin, että kaikki tutkituista

pigmenteistä vähensivät koekappaleiden värinmuutoksia, hiilenmustan ollessa selkeästi tehokkain suoja-aine. Todettiin myös, että pigmentit kykenivät suojaamaan ainoastaan muovimatriisia, ligniinin hajoamiseen niillä ei ollut vaikutusta. /29/

5 Yhteenveto

UV-säteilyn on todettu vahingoittavan polymeerimateriaaleja. Vahingoittumismekanismit ovat hieman erilaiset puu- ja muovimateriaaleissa. Puumuovikomposiiteissa tapauksessa UV-säteily aiheuttaa vahinkoa molemmilla tavoilla. Vaikka UV-säteilyn aiheuttamia haittoja voidaan ehkäistä useilla keinoilla, täysin niitä ei kuitenkaan pystytä poistamaan.

Puutuotteiden suojaamiseksi UV-säteilyltä on kehitetty useita eri menetelmiä. Tehokkaimmiksi ovat osoittautuneet UV-absorbereiden ja HALS:ien yhteiskäyttö varsinaisten suoja-aineiden osalta ja muutamat eri käsittelymenetelmät, esimerkiksi kromihappokäsittely, kemiallisten käsittelymenetelmien osalta.

Useilla menetelmillä on kuitenkin todettu ei-toivottuja sivuvaikutuksia tai turvallisuusriskejä. Näiden haittojen vähentäminen on useiden yhdisteiden ja menetelmien kohdalla jatkotutkimusten aiheena.

Puumuovikomposiitilla kaupallisessa käytössä ovat bentsoyhdisteet, HALS:it ja väriaineet. Puun kemiallisista käsittelymenetelmistä toistaiseksi kaupallisessa käytössä on ainoastaan asetylaatiokäsittely. Nykyiset tutkimukset ovat keskittyneet lähes poikkeuksetta suojausvaikutusten tutkimiseen. Ennen kuin menetelmiä saadaan kaupalliseen käyttöön, on tutkittava myös prosessien soveltuvuutta teolliseen mittakaavaan, talouskysymyksiä, ympäristövaikutuksia, käsittelyaineiden saatavuutta ja muita vastaavia kysymyksiä. Lupaavimpien käsittelymenetelmien sekä -aineiden hyviä ja huonoja ominaisuuksia on kerätty taulukkoon 1.

Taulukko 1. Eri UV-suojamenetelmien ja -aineiden ominaisuuksia.

| Suojausmenetelmä | + | - |
|--|---|---|
| Kemialliset käsittelymenetelmät | | |
| Asetyylaatio | Suojaus saavutetaan suhteellisen matalalla käsittelyasteella Ehkäisee pintaeroosiota ja värin muutoksia | Sivutuotteiden muodostuminen Liian matala käsittelyaste saattaa jopa nopeuttaa hajoamista Teho vaikuttaa olevan riippuvainen puulajista |
| Kromihappokäsittely | Erittäin tehokas suojaus | Käsittelyaineen vakavat terveyshaitat Voimakkaan hapon aiheuttamat vaatimukset käsittelylaitteistolle |
| Vinyylibentsoaattikäsittely | Kohtuullisen hyvä suojaus Sivutuotteet suhteellisen helppo poistaa lopputuotteesta | Suojaukseen vaaditaan korkeahko käsittelyaste |
| UV-suoja-aineet | | |
| Bentsofenonit/triatsolit | Kohtuullisen hyvä suojaus Synergia HALS:ien kanssa Ehkäisevät kovalenttisten sidosten katkeamista | Eivät ehkäise radikaalien toimintaa Vaikutukset yhdistekohtaisia |
| HALS:it | Vaatimaton suojausteho mikäli ainoana suoja-aineena Ehkäisevät radikaalien toimintaa Synergia UVA-aineiden kanssa | Eivät ehkäise kovalenttisten sidosten katkeamista |
| Sillatut amiinit | Vaikutus CTC-initaatioon Synergia muiden suoja-aineiden kanssa | Eivät toimi ainoana suoja-aineena |
| Väriaineet | | Hyvä suojausteho ainoastaan hiilenmustalla Suojaavat vain muovimatriisia |

Tutkimustulosten vertailua vaikeuttaa yhtenäisten testausstandardien puute. Osassa tutkimuksia on keskitytty ainoastaan värinmuutoksiin tai painonhäviöön. Lisäksi koejärjestelyt poikkeavat toisistaan, joka osaltaan vaikeuttaa tulosten vertailua. Testausstandardin kehittäminen helpottaisi merkittävästi tulosten vertailua.

Ongelmana on myös tulosten riippuvuus puulajista. Tämän johdosta tutkimustuloksista ei voida tehdä suoria päätelmiä niiden toimivuudesta kaikilla puulajeilla. Mikäli halutaan saada varmoja tuloksia tietyn puulajin suojaamisesta, tulisi kokeet tehdä uudelleen kyseiselle puulajille. Testaukseen valittavia suoja-aineita voidaan toki pyrkiä valikoimaan aikaisempien tulosten perusteella.

Lupaavimmilta suojausmenetelmiltä vaikuttavat UV-absorbereiden ja HALS:ien yhteiskäyttö. Niiden osalta tutkimus pääasiassa keskittyy entistä tehokkaampien johdannaisten löytämiseen. Käsittelymenetelmistä tutkimusta varmasti jatketaan asetylaation osalta. Lisäksi vinyylibentsoasetaatin ja sen mahdollisten johdannaisten käytöllä saattaisi olla kaupallistakin potentiaalia.

Tehokkaan, turvallisen ja kustannuksiltaan kohtuullisen suojausmenetelmän kehittäminen on merkittävä tekijä puutuotteiden kilpailukyvyssä muita materiaaleja vastaan.

LÄHTEET

1. Andray, A.L, Hamid S.H, Hu X, Torikai A. 1998. Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. Vol: 46. pp: 96-103.
2. Klyosov A. 2007. Wood Plastic Composites. Wiley: New York.
3. Muasher, M. Sain, M. 2005. The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites. *Polymer degradation and stability*. Vol: 91. pp: 1156-1165.
4. Padney, K. 2004. Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood. *Polymer Degradation and Stability*. Vol: 90. pp: 9-20.
5. Viitaniemi, P. 2006. Puun rakenne ja kemia –kurssin luentokalvot. TKK. [online]. [Viitattu: 23.11.2010. Saatavilla: <http://puukemia.tkk.fi/fi/opinnot/kurssit/191000/luennot/Viitaniemi.pdf>
6. Hon, D. Shirashi, N. 2001. Weathering and photochemistry of wood. 2nd edition. Marcel Dekker: New York.
7. Schaller, C. Rogez, D. Braig, A. 2009. Hindered amine light stabilizers in pigmented coatings. *Journal of Coating Technology Research*. Vol: 6. pp: 81-88.
8. Gijsman, P. 2002. New synergists for hindered amine light stabilizers. *Polymer*. Vol: 43. pp: 1573-1579.
9. Gugumus, F. 2002. Possibilities and limits of synergism with light stabilizers in polyolefins 2. UV absorbers in polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*. Vol: 75. pp: 309-320
10. SpecialChem. Ultraviolet Absorbers. [online]. [Viitattu: 8.12.2010]. Saatavilla: <http://www.specialchem4adhesives.com/tc/uv-light-stabilizers/index.aspx?id=uvabsorbers>.
11. BASF Chemical Company. Light Stabilizers. [online]. [Viitattu: 13.12.2010]. Saatavilla: http://www.functionalpolymers.basf.com/portal/basf/ien/dt.jsp?setCursor=1_556325.
12. Miyafuji, H. Kojaki, H. Saka, S. 2004. Photostable wood-inorganic composites prepared by the sol-gel process with UV absorbent. *Journal of Wood Science*. Vol: 50. pp: xx-xx
13. Zhang, J. Kamdem, P. Temiz, A. 2009. Weathering of copper-amine treated wood. *Applied Surface Science*. Vol: 256. pp: 842-846
14. Nzokou, P. Kamdem, P. 2006. Influence of wood extractives on the photo-discoloration of wood surfaces exposed to artificial weathering. *Industrial Applications*. Vol: 31. pp: 425-434
15. Jebrane, M. Pichavant, F. Sèbe, G. 2011. A comparative study on the acetylation of by reaction with vinyl acetate and acetic anhydride. *Carbohydrate Polymers*. Vol: 83. pp: 339-345.
16. Ohshima et al. 1996. Acetylation method for material containing cellulose, and manufacturing method for modified wood. *United States Patent*. Patent number: 5,525,721.

17. Rowell, R. M. 2006. Acetylation of wood: Journey from analytical technique to commercial reality. *Forest Products Journal*. Vol: 56. pp: 4-12
18. Työterveyslaitos. Asetaldehydin kansainvälinen kemikaalikortti. [online]. [Viitattu: 4.1.2011]. Saatavilla: <http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin0009.htm>
19. Xie, Y. Krause, A. Mai, C. Militz, H. Richter, K. Urban, K. Evans P.D. 2005. Weathering of wood modified with N-methylol compound 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea. *Polymer Degradation and Stability*. Vol: 89. pp: 189-199
20. Plackett, D.V. Dunningham, E.A. Singh, A.P. 1992. *Holz als Roh- und Werkstoff*. Vol: 50. pp: 135-140.
21. Mitsui, K. 2010. Acetylation of wood causes photobleaching. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. Vol: 101. pp: 210-214.
22. Schmalzl, K.J. Evans, P.D. 2003. Wood surface protection with some titanium, zirconium and manganese compounds. *Polymer Degradation and Stability*. Vol: 82. pp: 409-419.
23. Jebrane, M. Sèbe, G. Cullis, I. Evans, P.D. 2009. Photostabilisation of wood using aromatic vinyl esters. *Polymer Degradation and stability*. Vol: 94. pp: 151-157.
24. Evans, P.D. Owen, N.L. Schmid, S. Webster, R.D. 2002. Weathering and photostability benzoylated wood. *Polymer Degradation and Stability*. Vol: 76. pp: 291-303.
25. Kiguchi, M. Evans, P.D. 1997. Photostabilisation of wood surfaces using a grafted benzophenone UV absorber. *Polymer Degradation and Stability*. Vol: 61. pp: 33-45.
26. Viitanen, H. 1984. Preservation of wooden boards. VTT Offsetpaino: Espoo.
27. Clausen, C. Green, F. Kartal, N. 2010. Weatherability and leach resistance of wood impregnated with nano-zinc oxide. *Nano Express*. Vol: 5. pp: 1464-1467.
28. George, B. Suttie, E. Merlin, A. Deglise, X. 2005. Photodegradation and photostabilisation of wood – A state of art. *Polymer Degradation and Stability*. Vol: 88. pp: 268-274.
29. Du, H. Wang, W. Wang, Q. Zhang, Z. Sui, S. Zhang, Y. 2010. Effects of pigments on the UV degradation of wood-flour/HDPE composites. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol: 118. pp: 1068-1076.
30. Volantis Oy. Internetsivusto. [online].[Viitattu: 28.12.2010]. Saatavilla: <http://www.volantis.fi/sivut/color-theory.html>.
31. Top Analytica. Internetsivusto. [online].[Viitattu: 28.12.2010]. Saatavilla: <http://www.topanalytica.com/index.phtml?l=fi&s=16>.