

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
Kemiantekniikan laitos  
Membraani- ja polymeerikemian laboratorio  
Kandidaatintyö  
Kevät 2009

## Kalvon huokoskoon määrittäminen termoporometrialla

Tekijä: Henna Lempiäinen  
Opiskelijanumero: 0295474  
Tarkastaja: Liisa Puro  
Aika: 11.12.2009

## Symboliluettelo

$A, B$	kalvon huokosissa olevan nesteen ominaiset parametrit termoporometriassa
$J$	veden vuo kalvon läpi
$m$	kuivan huokoisen materiaalin paino
$K$	Kozenyn-Carman vakio (=huokoisten muoto ja mutkittelevuus)
$r_p$	kapillaarin muotoisen huokoisen säde
$p_0$	saturaatio höyrynpaine
$q$	lämpövirta
$r_k$	Kelvinin säde
$R$	moolinen kaasuvakio
$S$	ominaispinta-ala
$t$	huokosiin adsorpoituneen höyrykerroksen paksuus
$T$	absoluuttinen lämpötila
$T_m^0$	veden sulamislämpötila tasapainotilassa
$V$	tilavuus
$W_a$	näennäinen muutosenergia
$\gamma$	pintajännitys
$\varepsilon$	huokoisuus, joka voidaan laskea yhtälöllä $\varepsilon = n\pi r^2$
$\eta$	nesteen viskositeetti
$\gamma$	pintajännitys ilma-neste välillä
$\rho$	tiheys
$\rho(T)$	huokosissa olevan nesteen lämpötilariippuvainen tiheys
$\tau$	mutkittelevuustekijä
$\theta$	kaasun ja tutkittavan materiaali kontaktikulma
$\Delta H_f(T)$	lämpötilariippuvainen muodonmuutoslämpö
$\Delta P$	paine-ero
$\frac{\Delta P}{\Delta x}$	ajava voima ( $\Delta P$ paine-ero ja $\Delta x$ kalvon paksuus)
$\Delta T$	lämpötilamuutos

## Sisällysluettelo

1 Johdanto.....	2
2 Kalvojen karakterisointi.....	2
3 Huokoskoon määrittäminen.....	4
4 Termoporometria.....	5
4.1 Termoporometrian ominaisuudet.....	5
4.2 Huokoskoon ja huokoskokojakauman määrittäminen termoporometrialla.....	6
4.3 DSC-laitteisto.....	9
5 Muut menetelmät.....	10
5.1 Kuplapistemenetelmä.....	11
5.2 Kuplapistemenetelmä yhdessä kaasun vuomittauksen kanssa.....	12
5.3 Elohopeaintruusiomenetelmä.....	13
5.4 Kaasun adsorptio-desorptiomenetelmä.....	14
5.5 Permeabiliteettimenetelmä.....	17
5.6 Läpäisyoporometriamenetelmä.....	18
5.7 Nesteen syrjäyttämismenetelmä.....	19
5.8 Mikroskooppiset menetelmät.....	20
5.9 Nesteen rejektio.....	21
6 Tutkimuksen tarkoitus ja toteutustapa.....	22
7 Materiaalit ja laitteet.....	22
8 Kokeiden suoritus ja analysointimenetelmät.....	23
9 Tulokset ja tulosten tarkastelu.....	25
10 Tulosten luotettavuuden arviointi.....	30
11 Termoporometrian arvioiminen ja jatkotutkimukset.....	32
12 Johtopäätökset.....	33
Lähteet.....	34
Liite	

## 1 Johdanto

Kalvon voidaan ajatella olevan puoliläpäisevä materiaali, joka päästää komponentteja lävitseen. Se on valmistettu yhdestä tai useammasta yhdisteestä ja voi koostua useista erotusominaisuuksiltaan eroavista kerroksista. Kalvo on usein huokoista materiaalia, jonka huokokset voivat olla sekä erikokoisia että erimuotoisia ja ne voivat ulottua koko kalvon läpi tai olla aineensiirtoon osallistumattomia umpihuokoisia. Kalvoja käytetäänkin yleensä erotusprosesseihin, joissa aineensiirto kalvon läpi tapahtuu huokosia pitkin. Erotusominaisuuksia, jotka vaikuttavat kalvon kykyyn erottaa partikkeleita, ovat esimerkiksi polaaraisuus ja huokoskoko, jotka vaikuttavat muun muassa kalvon läpi menevien partikkelien varaukseen ja kokoon.

Tässä työssä tutustuttiin eri huokoskoon ja huokoskokojakauman määrittämissä menetelmiin. Teoria osassa syvennyttiin erityisesti termoporometriaan, sen ominaisuuksiin ja sen vaatimaan laitteistoon. Lisäksi käytiin läpi huokoskoon ja huokoskokojakauman määrittämiseen tarvittavat laskukaavat.

Työn kokeellisessa osassa tutkittiin mahdollisuutta käyttää termoporometriaa polymeeristen ultrasuodatuskalvojen huokoskoon määrittämiseksi. Tutkimus tehtiin määrittämällä kalorimetrisesti kalvon huokosissa olevan veden muodonmuutos. Muodonmuutosenergia mitattiin DSC (engl. differential scanning calorimetry) -laitteistolla.

## 2 Kalvojen karakterisointi

Kalvon karakterisoinnin avulla pyritään saamaan erotusprosessista mahdollisimman hyvä tulos. Kalvojen karakterisoinnissa voidaan ottaa huomioon esimerkiksi kalvon varaus, kapasiteetti, erotuskyky, likaantuminen, hydrofiilisyys tai -fobisyys, sekä kalvon kemiallinen ja fyysinen rakenne. (Mulder<sup>1</sup>)

Kalvon eri ominaisuuksilla voidaan vaikuttaa erottumisprosessiin. Valitsemalla oikeanlainen kalvo, voidaan erotusta parantaa ja välttää osittain kalvon likaantumi-

nen. Kalvon erotuskykyyn vaikuttaa moni eri tekijä. Esimerkiksi huokoskoko vaikuttaa kalvon läpäisevien partikkelien kokoon. Kalvon pinnan varaus taas saattaa aiheuttaa likaantumista saman varauslajin omaavien partikkelien kanssa. Likaantumista voi myös aiheuttaa kalvon hydrofiilisuus tai hydrofobisuus. (Mulder<sup>1</sup>)

Kalvon huokoskoko kertoo huokosen säteen eli sen, kuinka suuren säteen omaava pallomainen partikkeli voi kulkeutua huokoseen. Huokoskoon merkitys aineiden erottumisessa on usein merkittävä. Suodatuksessa voidaan konsentroida jotakin suuripartikkelista liuosta tai siirtää joitakin pieniä partikkeleita liuksesta toiseen partikkelikokojen avulla. On kuitenkin huomattava, ettei huokonen ole välttämättä sylinterin muotoinen, vaan saattaa sisältää kapenevia kohtia, joista partikkeli ei välttämättä pääse lävitse. Huokonen voi olla myös umpihuokonen, jolloin se ei osallistu partikkelien kuljetukseen kalvon läpi. Lisäksi partikkelit ovat harvoin pyöreitä, vaan ne ovat useimmiten epäsymmetrisiä. Epäsymmetriset partikkelit voivat olla esimerkiksi sauvan muotoisia, jolloin ne voivat kulkeutua huokosen läpi yhdessä asennossa, kun taas toisessa asennossa ne eivät pääse huokoseen. Partikkelin epäsymmetrisyyttä voidaan käyttää hyödyksi myös eri isotooppien erottelemisessa. Tällöin esimerkiksi yhdisteet, joissa bentseenirenkään vastakkaisissa paikoissa on metyyliiryhmät voivat läpäistä kalvon, kun taas yhdisteet, joiden metyyliiryhmät ovat muihin paikkoihin kiinnittyneet, eivät läpäise kalvoa. (Mulder<sup>1</sup>)

Huokoskoosta puhuttaessa on kuitenkin huomattava, että kalvon huokokset ovat harvoin aivan samankokoisia. Tällöin kalvon läpi päässeiden partikkeleiden kokojakauma muistuttaa pikemminkin Gaussin käyrää kuin terävää piikkiä. Tämän vuoksi kalvon todellista erotuskykyä kuvaakin paremmin huokoskokojakauma. Huokoskokojakauma voidaan esittää kuvaajana, jossa huokosten jakauma ilmoitetaan huokoskoon funktiona. Mikäli kalvoa halutaan kuvata huokoskoon avulla, ilmoitetaan se useimmiten keskimääräisenä huokoskokona. (Mulder<sup>1</sup>)

### 3 Huokoskoon määrittäminen

Kalvon erotusominaisuuksia voidaan kuvata huokoskoon avulla. Tavallisesti huokoskoko ilmoitetaan keskimääräisenä huokoskokona, mutta se saatetaan ilmoittaa myös suurimpana huokoskokona. Huokoskoon ilmoitustapa riippuu siitä, millä menetelmällä se on määritetty, sillä jotkin menetelmät antavat tulokseksi vain esimerkiksi suurimman huokoskoon. Huokoskokojakauma osoittaa huokoskokoa todellisemmin kalvon lävitseen päästämien partikkeleiden koon, sillä huokoskokojakauma on koko kalvolla suurin piirtein sama huokoskoon mahdollisesti muuttuessa kohdasta riippuen. (Mulder<sup>1,3</sup>)

Kalvon huokoskoko voidaan määrittää usealla eri menetelmällä. Menetelmä valitaan kalvon ominaisuuksien mukaan huomioiden muun muassa se, halutaanko selvittää absoluuttinen huokoskoko, nimellinen huokoskoko vai suurin huokoskoko. Absoluuttinen huokoskoko osoittaa koon, jota suuremmat partikkelit eivät läpäise kalvoa. Nimellinen huokoskoko taas ilmoittaa minkä kokoiset partikkelit läpäisevät kalvon 95 tai 98 prosenttisesti. Kalvon huokosten koko vaikuttaa myös menetelmän valintaan. Huokokset voidaan jakaa halkaisijoiden avulla mikrohuokosiin ( $< 2 \text{ nm}^2$ ), mesohuokosiin ( $2 - 50 \text{ nm}^2$ ) ja makrohuokosiin ( $> 50 \text{ nm}^2$ ). Huokoskokojakaumamittauksia tehdään erityisesti mikro- ja ultrasuodatuskalvoille. Mikrosuodatuskalvojen huokosten koko vaihtelee 100 - 10 000 nm välillä. Ultrasuodatuskalvoilla huokoskoko taas vaihtelee 2 - 100 nm välillä. Mittausmenetelmiltä vaaditaan yhä enemmän kun mitataan yhä pienempiä huokosia. Huokosten koko määrääkin osin huokoskokomittaukseen sopivan menetelmän. (Mulder<sup>1</sup>)

Kalvojen huokoiset eivät yleensä ole kovin symmetrisiä vaan niiden rakenne on usein hyvinkin epäsymmetrinen. Tästä syystä huokoskokoa määritettäessä tehdään tavallisesti erinäisiä oletuksia. Huokosten oletaminen sylinterin muotoisiksi tai pyöreiden partikkelien välisiksi tiloiksi helpottaa huokoskoon laskemista mahdollistamalla yksinkertaisempien yhtälöiden käytön. (Mulder<sup>1,3</sup>)

## 4 Termoporometria

Termoporometria huokoskoon ja huokoskokojakauman määrittelyssä perustuu materiaalin huokosissa olevan nesteen olomuodonmuutoksen kalorimetriseen mittaukseen. Mittauksissa käytetään DSC-laitteistoa, joka on kyllin herkkä endoterminen sulamisen ja eksoterminen jäätyminen mittaamiseen. Mittauksen aikana näytteen lämpötilaa nostetaan tai lasketaan, jolloin neste sulaa tai jäätyy. Huokosissa olevan nesteen sulamis- tai jäätyislämpötila riippuu huokosen koosta. Esimerkiksi määritettäessä huokoskokoa jäädyttämällä vettä, pienenee veden jäätyislämpötila huokoskoon pienentyessä.

Mittauksista saadaan DSC-laitteiston avulla näytteen sulamis- tai jäätyiskäyrä, josta kalvon huokoskoko ja huokoskokojakauma voidaan laskea. Näiden määrittämiseen on kirjallisuudessa esitetty useita laskukaavoja, joista oikean kaavan valinta riippuu monesta tekijästä, kuten käytetystä nesteestä.

### 4.1 Termoporometriin ominaisuudet

Termoporometriassa voidaan käyttää joko näytteen jäätyiskäyrää tai sen sulamiskäyrää. Menetelmässä, jossa käytetään hyödyksi veden jäätymistä, voidaan huomata jäähdytyksen tarpeen kasvavan huokosen säteen pienetessä. Yleensä kuitenkin seurataan sulamiskäyrää, sillä se on jäätyiskäyrää vakaampi kineettisten vaikutusten alaisena. Menetelmä on yksinkertainen, sillä se ei vaadi erikoisvalmisteluja ennen mittausta.

Termoporometriin tulokset kuvaavat paremmin kalvon ominaisuuksia käyttöolosuhteissa, sillä mittaukset tehdään kostutetuilla kalvoilla. Mittauksessa voidaan käyttää eri nesteitä kalvon ominaisuuksien ja käyttöolosuhteiden mukaisesti. Nesteitä, joita käytetään yleisesti termoporometrisissä mittauksissa, ovat vesi, orgaaninen neste, molekylaarinen happi ja jotkin metallit. Yleisimmin käytetty neste on vesi, jonka etuna on suurempi fuusioenergia ( $\Delta H_f = 334 \text{ J/g}$ ), jolloin mittausten herkkyys on parempi. Nestettä valitessa on otettava huomioon, että kalvon ja nesteen välillä olevien vuorovaikutuksien on oltava mahdollisimman pieniä. Käy-

tettävän nesteen on oltava puhdasta, sillä sen sisältämät kontaminaatiot voivat aiheuttaa tuloksiin virheitä. (Mulder<sup>1,3</sup>, Landry<sup>4</sup>)

Termoporometrialla voidaan mitata sekä huokoskoko että huokoskokojakauma. Eri kirjallisuuslähteissä mainitut mitattavissa olevat huokoskoot vaihtelevat suuresti. Zhao *et al.*<sup>5</sup> mainitsevat pienimmäksi huokoskooksi 2 nm ja suurimmaksi huokoskooksi 30 nm. Yli 30 nm huokosten piikkiä on hankala erottaa vapaan nesteen piikistä. Cuperus *et al.*<sup>6</sup> on samoilla linjoilla pitäen tarkan huokoskoon määrittäytksen rajoina 2 nm ja 25 nm. Landry<sup>4</sup> taas pitää ylärajana 200 nm vettä käytettäessä, mutta nostaa rajaa 1000 nm sykloheksaania käytettäessä.

Termoporometrinen mittaus aiheuttaa virhettä muun muassa olettamalla huokoset sylinterimäisiksi ja ottamalla huomioon kalvon kaikkien kerroksien huokoset sekä aktiivisten huokosten lisäksi umpihuokoset. Eri menetelmillä määritellyt huokoskoot vaihtelevat, eikä eri menetelmien tuloksia voi suoraan vertailla toisiinsa. Termoporometrisen menetelmän tuloksien on kuitenkin todettu olevan samansuuntaisia kaasun adsorptio-desorptiomenetelmän kanssa. (Mulder<sup>1,3</sup>, Zhao *et al.*<sup>5</sup>)

Termoporometriaa käytettäessä tarvitaan oikeanlainen laitteisto. Yleisimmin käytetään varsinaista DSC-laitteistoa, mutta mittaukset voidaan tehdä myös muilla käyttötarkoitukseen sopivilla kyllin herkillä laitteilla.

#### **4.2 Huokoskoon ja huokoskokojakauman määrittäminen termoporometrialla**

Termoporometrinen mittaus tehdään usein DSC:llä, jolla saadaan jäätymis- tai sulamiskäyrä lämpötilan funktiona. DSC:ltä saadusta sulamiskäyrästä saadaan sulamiseen käytetty teho lämpötilan suhteen ja huokoskoko tai huokoskokojakauma voidaan laskea kirjallisuudessa esitettyjen yhtälöiden avulla.

Mulder<sup>3</sup> esittää yhtälön (1) mukaisen huokoskoon riippuvuuden lämpötilan muutoksesta käytettäessä sulamiskäyrää. Huokoset oletetaan kaavassa sylinterimäisiksi, joka ei usein ole totta.



$$r_p = 0,68 - \frac{32,33}{\Delta T} \quad , \quad (1)$$

jossa  $r_p$  huokosen säde, nm  
 $\Delta T$  lämpötilamuutos, °C.

Huokoskokojakauma voidaan ratkaista yhtälöiden (2) ja (3) avulla, joista yhtälöstä (2) ratkaistaan näennäinen muutosenergia ja yhtälöstä (3) saadaan huokoskokojakauma.

$$W_a = -0,155 \Delta T^2 - 11,39 \Delta T - 332 \quad (2)$$

$$\frac{dV}{dr} = \frac{(\Delta T)^2 \cdot q}{64,67 \cdot \rho \cdot W_a \cdot \frac{d \Delta T}{dt}} \quad , \quad (3)$$

joissa  $q$  lämpövirta, mW  
 $W_a$  näennäinen muutosenergia, J/g  
 $\rho$  huokosissa olevan nesteen tiheys  
 $\frac{d \Delta T}{dt}$  lämpötilan muuttumisnopeus.

Kirjallisuudessa esitetään kuitenkin useita eri yhtälöitä huokoskokojakauman ratkaisemiseksi. Landry<sup>4</sup> on koonnut artikkeliin veden sulamiselle ja jäätymiselle omat yhtälöt huokoskoon ja huokoskokojakauman selvittämiseksi. Huokoskoko voidaan ratkaista sulamisen avulla yhtälöstä (4) ja jäätymiselle yhtälöstä (5).

$$r_p = \frac{-33,30}{\Delta T} + 0,32 + \delta_m \quad (4)$$

$$r_p = \frac{-56,36}{\Delta T} + 0,90 + \delta_f \quad (5)$$

Yhtälöissä (4) ja (5) esiintyvät parametrit  $\delta_f$  ja  $\delta_m$  ovat huokosissa olevalle nesteel-

le ominaisia arvoja. Sulamiskäyrää käytettäessä parametri saa vedelle arvon 1,12 nm ja jäätymiskäyrää käytettäessä 0,04 nm. Veden jäätymis- ja sulamispisteeseen muutokselle voidaan esittää yhtälö (6).

$$\Delta T = \frac{A_i}{r_p - \delta_i} + B_i \quad , \quad (6)$$

jossa  $A, B$  huokosissa olevalle nesteelle ominaiset parametrit  
 $i$  osoittaa perustuuko menetelmä sulamiskäyrään (m) vai jäätymiskäyrään (f).

Sulamiskäyrää käytettäessä parametrit saavat arvot  $A_m = 19,082$  ja  $B_m = -0,1207$  K. Jäätymiskäyrälle vastaavat arvot ovat  $A_f = 38,558$  ja  $B_f = 0,1719$  K. Huokoskokoja-kauma taas voidaan laskea yhtälöstä (7).

$$\frac{dV}{dr_p} = \frac{dQ}{dt} \cdot \frac{dt}{d(\Delta T)} \cdot \frac{d(\Delta T)}{dr_p} \cdot \frac{1}{m \cdot \Delta H_f(T) \cdot \rho(T)} \quad , \quad (7)$$

jossa  $m$  kuivan huokoisen materiaalin paino  
 $\Delta H_f(T)$  lämpötilariippuvainen muodonmuutoslämpö  
 $\rho(T)$  huokosissa olevan nesteen lämpötilariippuvainen tiheys  
 $d(\Delta T)/dt$  lämpötilan muuttumisnopeus.

Yhtälössä (7) esiintyvä  $dQ/dt$  saadaan DSC-laitteen antamasta lämpösignaalista. Derivoimalla yhtälö (6) voidaan ratkaista  $d(\Delta T)/dr_p$ . Muodonmuutoslämpö voidaan ratkaista kokeellisella yhtälöllä (8).

$$\Delta H_f(T) = 334,1 + 2,119(T - T_m^0) - 0,00783(T - T_m^0)^2 \quad , \quad (8)$$

jossa  $T_m^0$  veden sulamislämpötila tasapainotilassa.

Lämpötilasta riippuvat veden ja jään tiheydet voidaan ratkaista seuraavista kokeel-

lisistä yhtälöistä, joissa lämpötilat on ilmoitettu kelvineinä. Yhtälöstä (9) voidaan laskea veden tiheys ja yhtälöstä (10) jään tiheys kullekin lämpötilalle.

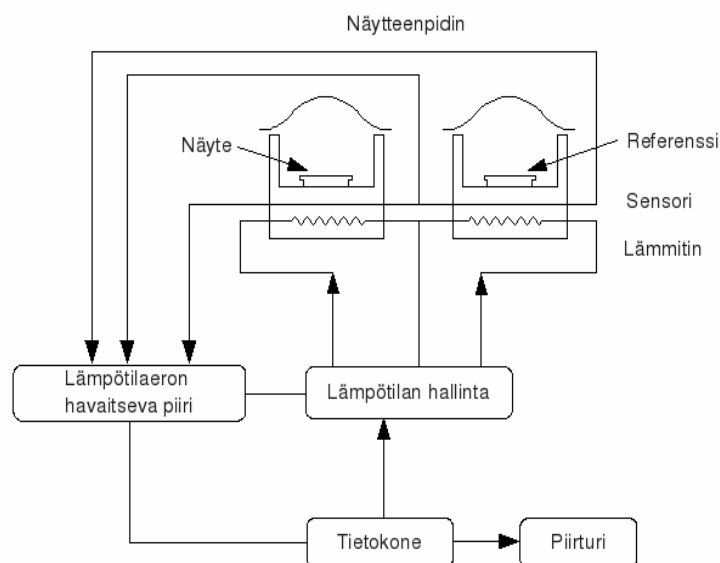
$$\rho_{liq}(T) = -7,1114 + 0,0882 T - 3,1959 \cdot 10^{-4} T^2 + 3,8649 \cdot 10^{-7} T^3 \quad (9)$$

$$\rho_{ice}(T) = 0,0917 \cdot (1,032 - 1,17 \cdot 10^{-4} T) \quad (10)$$

Landryn<sup>4</sup> esittämä laskutapa on kehitetty erityisesti termoporometriin mittauksiin, joissa huokosissa olevana nesteenä käytetään vettä.

### 4.3 DSC-laitteisto

Termoporometrisessä menetelmässä käytetty DSC-laitteisto koostuu DSC-laitteesta, tietokoneesta ja jäähdyttimestä. DSC-laitteen sisässä on suljettava näytetila, jossa on paikat sekä näytteelle että referenssille. Näytetilaan on mahdollista johtaa kaasua esimerkiksi typpikehän luomiseksi. Referenssille ja näytteelle on erilliset sensorit ja lämpövastukset, joiden avulla hallitaan näytteen lämpötilaa. DSC-laitteen lohkokkaavio on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. DSC-laitteen lohkokkaavio kirjan Thermal Analysis<sup>7</sup> mukaisesti.

Näytteen ja referenssin sensorit mittaavat kummankin näytepaikan pohjan lämpötilan. Näytteen ja referenssien lämpötilojen erotessa lämpövastus lämmittelee kunnes ero on alle kynnyksarvon, joka on tyypillisesti  $< 0,01$  K. Lämpötilamuutos on määritelty mittaushjelmassa ajan funktiona ja tarvittava energian syöttö on verrannollinen näytteen lämpökapasiteettiin. Laitteen tyypillinen herkkyys on  $35 \mu\text{W}$ . (Hatakeyama & Quinn<sup>7</sup>)

Laitteella voidaan päästä jopa  $110$  kelviniä  $1000$  kelviniin asti, riippuen laitteen mallista. Yleisimmät laitteiden lämmitysnopeudet, jotka voidaan mitata, ovat  $0,3$  K/min ja  $320$  K/min välillä ja suurin luotettava nopeus on  $60$  K/min. Laitteen kalibrointi tehdään laitteelle määritellyillä standardeilla. (Hatakeyama & Quinn<sup>7</sup>)

Ennen varsinaisia mittauksia mitataan tausta laitteen virheiden havaitsemiseksi ja mittausten häiriön poistamiseksi. Tausta mitataan kahdella tyhjällä näyteastialla täsmälleen samalla tavalla kuin näytteet. Näytteiden mittauksista saaduista käyristä voidaan vähentää tausta, jolloin tulosten virhe pienenee systemaattisten häiriöiden poistuessa.

## **5 Muut menetelmät**

Termoporometrian lisäksi on kehitetty muita menetelmiä ultra- ja mikrosuodatuskalvojen huokoskoon ja huokoskokojakauman mittaamiseksi. Eri menetelmistä saatuja tuloksia ei voida suoraan verrata muiden menetelmien tuloksiin, mutta joidenkin menetelmien tulokset ovat samansuuntaisia. Tällaisia menetelmiä ovat esimerkiksi termoporometria ja kaasun adsorptio-desorptiomenetelmä.

Ultra- ja mikrosuodatuskalvojen huokoskoon määrittäminen voidaan tehdä termoporometrian lisäksi kuplapistemenetelmällä, kaasun adsorptio-desorptiomenetelmällä, elohopeaintruusiomenetelmällä, permeabiliteettimenetelmällä, läpäisyoporometriamenetelmällä, nesteen syrjäyttämismenetelmällä ja mikroskooppisilla menetelmillä. Kullakin menetelmällä on hyvät ja huonot puolensa. Esimerkiksi elohopeaintruusiomenetelmä ja SEM (pyyhkäisyelektronimikroskopia) eivät sovellu ultrasuodatuskalvojen mittaamiseen.

## 5.1 Kuplapistemenetelmä

Kuplapistemenetelmä on yksinkertainen menetelmä, jolla voidaan määrittää mikro-suodatuskalvojen huokoskoko ja huokoskokojakauma. Menetelmässä kalvon yläpuolella on nestettä, joka täyttää huokokset ja kostuttaa kalvon. Nesteenä käytetään yleensä vettä tai isopropanolia. Kalvon alapuolelle johdetaan ilmaa ja sen painetta nostetaan, kunnes ilma läpäisee kalvon. Käytetyn paineen avulla saadaan laskettua kalvon aktiivisten huokosten huokoskoko Laplancen yhtälöstä. Saatu huokoskoko on kalvon suurin huokoskoko. Mikäli halutaan mitata kalvon huokoskokojakauma, nostetaan painetta asteittain. Kasvatettaessa painetta, kasvaa myös kalvon läpi menevän ilman määrä niin, että isoimmat huokokset päästävät ilman läpi ensin. Menetelmällä saatu jakauma on kuitenkin varsin epätarkka johtuen siitä, että tulokset perustuvat suurimpien huokosten huokoskokoon. (Mulder<sup>1,3</sup>)

Kalvojen valmistajat kuvaavat usein kalvojansa juuri kuplapistemenetelmän avulla, vaikka menetelmällä saadaan vain suurin huokoskoko. Kalvon eri puolilla olevat eri paineet aiheuttavat mittaustulokseen virheitä. Tuloksiin vaikuttavat myös käytetty neste, paineen noston nopeus, huokosen pituus ja affiniteetti. Lisäksi menetelmässä käytetyn laskukaavan oletus huokosten sylinterimäisyydestä aiheuttaa tuloksiin virheitä. (Mulder<sup>1,3</sup>)

Menetelmässä kaasupuolen paine on suurempi kuin nestepuolen paine, jotta ilma läpäisisi kalvon. Isot huokokset läpäisevät ilmaa ensin, kun taas kaasun saamiseksi pienempien huokosten läpi nestefaasiin tarvitaan suurempaa painetta. Käytettäessä vettä voidaan joutua käyttämään hyvin suuria paineita johtuen veden suhteellisen suuresta pintajännityksestä. Suuri paine voi aiheuttaa vahinkoja kalvon rakentamiseen ja tästä johtuen virheellisiä tuloksia. Vesi voidaan kuitenkin vaihtaa pienemmän pintajännityksen omaavaan nesteeseen kuten isopropanoliiniin, jolloin tarvittavat paineet ovat vastaavasti pienempiä. (Mulder<sup>1,3</sup>)

Kuplapistemenetelmästä voidaan laskea huokoskoko Laplancen yhtälöllä (11), jos tunnetaan paine, jolla kaasu läpäisee kalvon. Ilman läpäistessä kalvon on kontakti-

kulma neste-ilma-rajapinnalla  $0^\circ$ . (Mulder<sup>1,3</sup>)

$$r_p = 2 \frac{\gamma}{(\Delta P)} \cdot \cos \theta \quad , \quad (11)$$

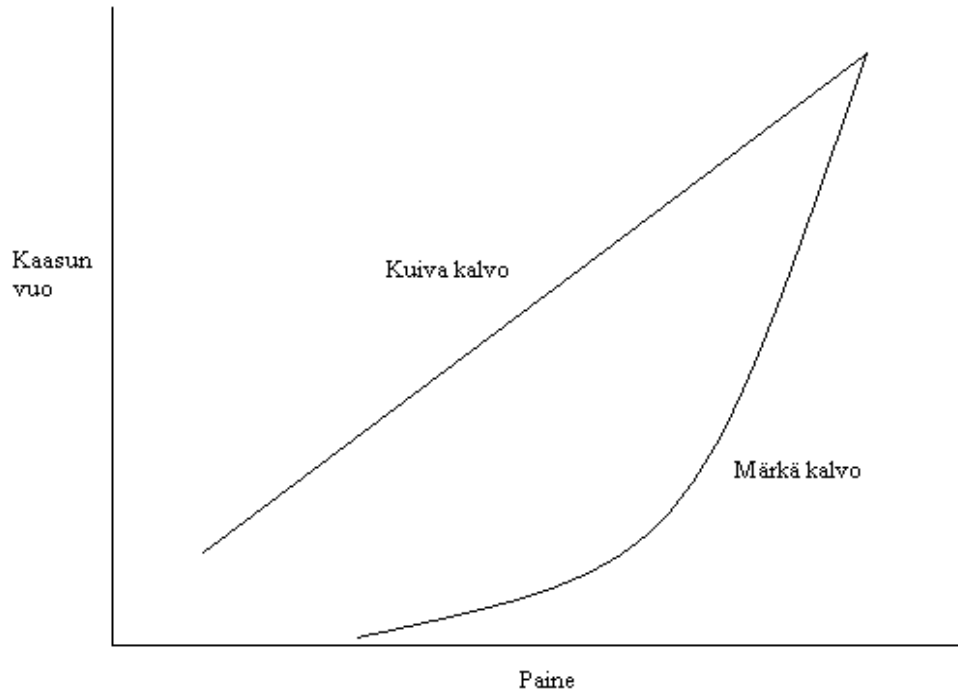
jossa  $r_p$  kapillaarin muotoisen huokosen säde, nm  
 $\gamma$  pintajännitys ilma-neste välillä, N/m  
 $\theta$  kontaktikulma,  $^\circ$   
 $\Delta P$  paine-ero.

Kuplapistemenetelmää on kehitetty edelleen ja siihen on yhdistetty kaasun vuomittaus paremman tuloksen saamiseksi. Myös permeabiliteettimenetelmä ja elohopeaintruusiomenetelmä pohjautuvat kuplapistemenetelmään. (Mulder<sup>1,3</sup>)

## 5.2 Kuplapistemenetelmä yhdessä kaasun vuomittauksen kanssa

Kuplapistemenetelmä mittauksiin voidaan yhdistää kaasuvuon mittaus. Tällöin mitataan paineen lisäksi kaasun vuo kalvon läpi. Yhdistetty menetelmä sopii erityisesti makrohuokosten määrittämiseen ja sillä saadaan kuplapistemenetelmää parempi huokoskokojakauma. Menetelmää käytetään mikro-suodatuskalvojen karakterisointiin 50 nm huokoskoko asti. (Mulder<sup>3</sup>)

Menetelmässä mitataan ensin kaasun vuo paineen funktiona kuivan kalvon läpi. Usein tuloksena saadaan suora viiva kuvan 2 mukaisesti. Tämän jälkeen kalvo kostutetaan ja kaasun virtaus mitataan paineen suhteen. Kaasu virtaa ensin suurimpien huokosten läpi tietyllä minimipaineella. Painetta nostettaessa kasvaa myös kaasuvuo kunnes päästään korkeimpaan paineeseen, jossa märän kalvon ja kuivan kalvon kaasuvuot ovat samat. Mikäli vuot eivät täsmää, ovat pienimmät huokokset vielä täynnä nestettä. (Mulder<sup>3</sup>)



Kuva 2. Mulderin<sup>3</sup> esittämää periaatekuvaa mukaileva kuvaaja kaasuvuon mittauksesta.

### 5.3 Elohopeaintruusiomenetelmä

Elohopeaintruusiomenetelmä on kuplapistemenetelmästä kehitetty menetelmä, jolla voidaan määrittää mikrosuodatuskalvon huokoskoko ja huokoskokojakauma. Siinä elohopea pakotetaan paineen avulla kuivaan kalvoon ja samalla mitataan elohopean tilavuus kussakin käytetyssä paineessa. Paine-eron ja huokoskoon suhde saadaan Laplancen yhtälöstä (11), mutta koska elohopea ei kostuta kalvoa, voidaan yhtälö (11) muokata yhtälöksi (12). (Mulder<sup>1,3</sup>)

$$r_p = -2 \frac{\gamma}{(\Delta P)} \cdot \cos \theta \quad (12)$$

Polymeerisille materiaaleille voidaan määrittää yhtälö (13), sillä elohopean ja polymeerin kontaktikulma on usein  $141,3^\circ$  ja pintajännitys  $0,48 \text{ N/m}$ . (Mulder<sup>1,3</sup>)

$$r_p = \frac{4792}{\Delta P} \quad (13)$$

Elohopean tilavuus voidaan määrittää tarkasti, joten kalvolle voidaan saada tarkka huokoskokojakauma. Elohopeaintruusiomenetelmällä on kuitenkin muutamia virhelähteitä: Huokoskokoja laskettaessa menetelmässä tehdään oletus kalvon lävitse ulottuvista kapillaarisista huokosista, jolloin aktiivisten huokosten lisäksi otetaan huomioon umpihuokokset ja epäsymmetriset huokokset kapillaaristen sijaan aiheuttaa laskuvirhettä. Korkeita paineita käytettäessä saattaa tutkittava kalvo vahingoittua, mikä on huomioitava erityisesti pehmeitä materiaaleja tutkittaessa. Huokosissa oleva vesi ei syrjäydy elohopealla, joten varsinkin hydrofiilisiä kalvoja tutkittaessa tulee näytteen olla täysin kuiva. Menetelmä ei myöskään sovellu kalvoille, joiden materiaali tai päällyste reagoi elohopean kanssa. (Mulder<sup>1,3</sup>, Landry<sup>4</sup>)

Kuten kuplapistemenetelmässä, täyttyvät suurimmat huokokset ensimmäiseksi pienissä paineissa elohopeaintruusiossa. Paineita nostaessa täyttyvät huokokset kokojärjestyksessä, pienimmät huokokset viimeisinä. Lopulta kaikki huokokset ovat täyttyneet ja saadaan suurin intruusioarvo. Huokoskokojakauma on mahdollista määrittää menetelmällä, sillä elohopeaintruusio antaa tietyn huokoskoon tiettyä painetta vastaan. Elohopeaintruusiomenetelmä sopii erityisesti mikro-suodatuskalvoille, sillä menetelmällä voidaan tutkia kalvoja, joiden huokoskoot ovat väliltä 5 - 10 000 nm. Ultrasuodatuskalvoille menetelmää ei voida laajasti käyttää liian pienten huokosten vuoksi, sillä tarvittava paine rikkoisi kalvon rakenteen. Menetelmällä voidaan kuitenkin saada suuntaa antava huokoskokojakauma myös ultrasuodatuskalvoille. (Mulder<sup>1,3</sup>)

Elohopeaintruusiomenetelmä on varsin kallis toteuttaa, eikä tarvittava laitteisto sovellu kovin laajaan käyttöön. (Mulder<sup>1,3</sup>) Kaiken lisäksi elohopea on ympäristölle haitallinen yhdiste.

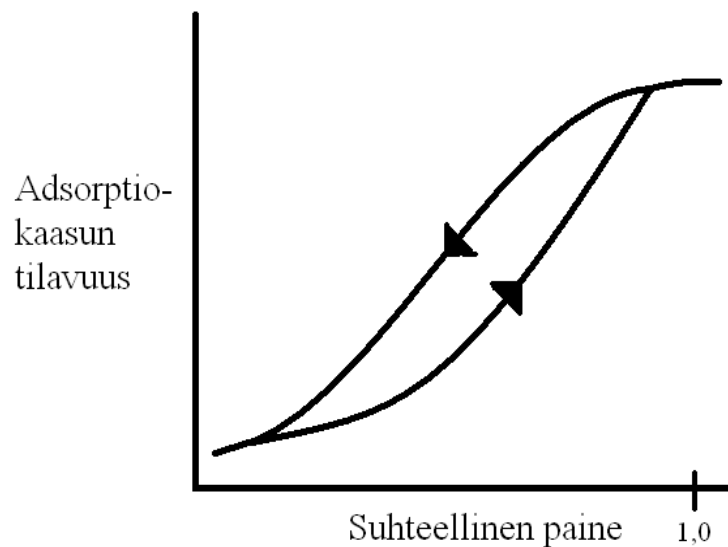
#### **5.4 Kaasun adsorptio-desorptiomenetelmä**

Kaasun adsorptioon ja desorptioon perustuva menetelmä on tunnettu ultrasuodatuskalvojen huokoskoon ja huokoskokojakauman määrittäminen. Menetelmä sopii erityisesti keraamisille kalvoille, kun taas polymeeristen kalvojen tutkimiseen menetelmä on huonohko. Menetelmä perustuu inertin kaasun adsorptio- ja



desorptioisotermin määrittämiseen suhteellisen paineen funktiona. (Mulder<sup>1,3</sup>)

Absorptiokaasuna käytetään yleensä typpeä ja tutkimukset tehdään nestemäisen typen kiehumislämpötilassa 1 atm paineessa. Adsorptio alkaa pienillä suhteellisilla paineilla ja tietyllä paineella pienimmät huokokset täyttyvät nestemäisellä typpellä. Pienin määritettävä huokosten säde on 2 nm. Paineita kasvatettaessa yhä suuremmat huokokset täyttyvät, kunnes kyllästymispaineessa kaikki huokokset ovat täynnä ja huukoisten kokonaistilavuus voidaan määrittää adsorboituneen kaasun tilavuuden avulla. Kun painetta lasketaan saturaatiopaineesta alkaa desorptio. Desorptiokäyrä ei ole identtinen adsorptiokäyrän kanssa (kuva 3), vaan käyrien välillä on nähtävissä kapillaarisesta kondensaatiosta johtuva ero. Kalvon huokoskoko voidaan ratkaista Kelvinin yhtälöllä (14). (Mulder<sup>1,3</sup>)



Kuva 3. Typen adsorptio-desorptioisotermin materiaalin huukoisten ollessa sylinterimäisiä. (Mulder<sup>1</sup>)

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{-2\gamma V}{r_k RT} \cos \theta, \quad (14)$$

jossa  $p_0$  saturaatiohöyrynpaine  
 $r_k$  Kelvinin säde  
 $R$  moolinen kaasuvakio

$V$	tilavuus
$T$	absoluuttinen lämpötila
$\gamma$	pintajännitys
$\theta$	kaasun ja tutkittavan materiaali kontaktikulma.

Typpeä käytettäessä voidaan yhtälö (14) kirjoittaa muotoon:

$$r_k = \frac{-4,1}{\log \frac{p}{p_0}} \quad (15)$$

Yhtälöistä (14) ja (15) voidaan laskea huokosen säde yhtälöstä (16).

$$r_p = r_k + t \quad , \quad (16)$$

jossa  $t$  huokosiin adsorboituneen höyrykerroksen paksuus.

Kuvassa 3 on sylinterimäisiä huokosia sisältävän kalvon kuvaaja. Sinteroidun materiaalin kuvaaja eroaa kuvasta 3 siten, että desorptiokäyrä laskee jyrkemmin. Mittauksesta saatavat isotermit riippuvatkin huokosten geometriasta. Menetelmä ei ole kovin tarkka suuren huokoskokojakauman omaaville kalvoille tai kalvoille, joiden huokokset eivät ole geometrisia. Epämääräisen muotoisten huokosten geometrian ja isotermien yhdistäminen on hankalaa, joten muiden kuin geometrisien muotoisia huokosia omaavan kalvon huokoskoon tulokset eivät ole kovin tarkkoja. Menetelmä toimiiikin parhaiten keraamisille kalvoille, joiden huokoskokojakauma on terävä. (Mulder<sup>1,3</sup>)

Menetelmä ottaa huomioon myös umpihuokokset, jotka eivät toimi aktiivisina huokosina aineensierrossa. Keraamisten kalvojen lisäksi menetelmä sopii kalvoille, jotka ovat vähemmän herkkiä kapillaarivoimille. Huokoskokojen ja huokoskokojakaumien lisäksi menetelmän avulla voidaan selvittää kalvon pinta-ala ja kokonaishuokoskoko. (Mulder<sup>1,3</sup>, Landry<sup>4</sup>)

## 5.5 Permeabiliteettimenetelmä

Permeabiliteettimenetelmä on elohopeaintruusion tavoin kuplapistemenetelmästä kehitetty huokoskoon määrittäminen menetelmä. Käyttäessä permeabiliteettimenetelmää oletetaan huokosten olevan kapillaarisia, jolloin vuo kalvon läpi voidaan laskea Hagen-Poiseuillen yhtälöstä (17). (Mulder<sup>1,3</sup>)

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8 \cdot \eta \cdot \tau} \frac{\Delta P}{\Delta x}, \quad (17)$$

jossa  $J$  veden vuo kalvon läpi  
 $\frac{\Delta P}{\Delta x}$  ajava voima ( $\Delta P$  paine-ero ja  $\Delta x$  kalvon paksuus)  
 $\eta$  nesteen viskositeetti  
 $\varepsilon$  huokoisuus, joka voidaan laskea yhtälöllä  $\varepsilon = n\pi r^2$   
 $\tau$  mutkittelevuustekijä.

Jos huokosten oletetaan olevan tiukkaan pakattujen pallojen välisiä rakoja kapillaarisien huokosten sijasta, käytetään yhtälöä (18), jota kutsutaan Kozenyn-Carman -yhtälöksi. (Mulder<sup>1,3</sup>)

$$J = \frac{\varepsilon^3}{K \cdot \eta \cdot S^2 \cdot (1 - \varepsilon)^2} \frac{\Delta P}{\Delta x}, \quad (18)$$

jossa  $K$  Kozenyn-Carman vakio (=huokoisten muoto ja mutkittelevuus)  
 $S$  ominaispinta-ala.

Permeabiliteettimenetelmässä mitataan veden vuo kalvon lävitse paineen funktiona. Tietyllä minimipaineella vesivuo läpäisee suurimmat huokokset. Tämä paine riippuu kalvon materiaalista, permeaatista ja huokoskoosta. Minimipainetta pienemmissä paineissa kalvo ei myöskään kastu. Erityisesti kalvot, jotka eivät kastu spontaanisti, vaativat tietyn alkupaineen ennen kuin ne kastuvat. (Mulder<sup>1,3</sup>)

Yhtälöstä (17) voidaan havaita permeaattivuon olevan suoraan verrannollinen paine-eroon. Minimipaineen saavutuksen jälkeen, alkaa vesivuo läpäistä yhä pienempiä huokosia paineen kasvaessa, kunnes saavutetaan maksimipaine, jolla vuo läpäisee pienimmätkin huokokset. Vuon ja paine-eron välinen yhteys on lineaarinen edellä mainitun maksimipaineen jälkeen. Huokoskokojakauma voidaan mitata minimi- ja maksimipaineen välisellä painealueella. (Mulder<sup>1,3</sup>)

Permeabiliteettimenetelmän etuna on sen helppous. Sitä voidaan käyttää sekä ultra- että mikrosuodatuskalvojen huokoskokojen ja huokoskokojakaumien määrittämiseen. Menetelmän käyttäminen vaatii kuitenkin erittäin tarkat laitteistot, sillä minimipaineen ja maksimipaineen väliset muutokset ovat hyvin pieniä. Liian suurien paineiden käyttäminen voi vahingoittaa kalvoa. Huokoskoon määrittämisessä on otettava huomioon, että laskettaessa tehdään mahdollisesti paikkaansa pitämättömiä oletuksia huokosten geometriasta. (Mulder<sup>1,3</sup>)

## 5.6 Lämpäisyoporometriamenetelmä

Lämpäisyoporometria eli permoporometria on monimutkainen menetelmä, jolla saadaan määritettyä vain aktiivisten huokosten koot. Tämä tarkoittaa sitä, että menetelmässä huomioidaan vain ne huokokset, jotka osallistuvat aineensiirtoon. Menetelmä perustuu huokosten tukkimiseen helposti haihtuvalla kaasulla ja kalvon läpi menevän kaasuvuon mittaamiseen. (Mulder<sup>1,3</sup>)

Kaasun valinnassa on tärkeää, ettei kaasu turvota huokosia, sillä se vaikuttaa tuloksiin. Lisäksi polymeerin ja höyryn affiniteettien on oltava matalia ja kaasua on pystyttävä käyttämään kaikilla mittausalueen paineilla. (Mulder<sup>1,3</sup>)

Menetelmää käytettäessä tukitaan ensin kaikki huokokset, eikä kalvon läpi ole kaasuvuota. Tällöin suhteellinen paine on yksi. Pientämällä suhteellista painetta ( $< 1$ ) saadaan kaasu virtaamaan suurimpiin huokosiin Kelvinin yhtälön (14) mukaisesti. Suhteellista painetta nostetaan asteittain ja kaasun vuo kalvon läpi mitataan. Kun suhteellinen paine saavuttaa arvon nolla, ovat kaikki huokokset auki ja kaasu virtaa kaikkien huokosten läpi. (Mulder<sup>1,3</sup>)

Läpäisyperometriä käyttäminen on vaikeaa, sillä saman höyrynpaineen ylläpitäminen kalvon kummallakin puolella on haastavaa. Ennen mittausta odotettava tasapainon asettumista ja säädeltävä kaasun virtausta hyvin tarkkaa. Menetelmä on lisäksi huono ontelokuiduille ja yhtälöissä oletetaan huokokset sylinterimäisiksi. (Mulder<sup>1,3</sup>)

### 5.7 Nesteen syrjäyttämismenetelmä

Nesteen syrjäyttämismenetelmä on kalvon mikro- ja mesohuokosille sopiva huokoskoon ja huokoskokojakauman määrittämismenetelmä. Menetelmä muistuttaa kuplapistemenetelmän ja kaasun vuomittauksen yhdistelmää, mutta kaasun sijasta käytetään nestettä. (Mulder<sup>1,3</sup>)

Menetelmässä käytetään kahta toisiinsa sekoittumatonta nestettä, joista toista käytetään huokosten täyttämiseen. Toinen neste syrjäyttää huokosissa olevan nesteen tietyn paineen avulla. Nesteet on valittava niin, että toisen nesteen pintajännitys on kaksi suuruusluokkaa pienempi kuin pintajännitys vesi-ilma-pinnalla ja lisäksi nesteiden pitäisi olla toisiinsa sekoittumattomia. Nesteen syrjäytyminen alkaa suurista huokosista aiheuttaen Hagen-Poiseuille yhtälön (14) mukaisen vuon. Kasvattamalla painetta syrjäytetään nestettä yhä pienemmissä huokosissa ja näin vuo kasvaa. Vuo voidaan piirtää huokoskoon funktiona, jolloin siitä voidaan laskea huokoskokojakauma. (Mulder<sup>1,3</sup>)

Mittaus voidaan tehdä joko säätämällä painetta asteittain ja mittaamalla syrjäyttävän nesteen vuota tai vaihtelemalla vuota ja mittaamalla painetta. Vuo kalvon läpi voidaan saada aikaan pumpulla tai paineella. Laplacen yhtälö (11) kuvaa huokoskokoja käytetyn paineen suhteen. (Mulder<sup>1,3</sup>)

Mittaustapa, jossa painetta nostetaan asteittain, ei sovellu ontelokuiduille, mutta vuon muuttamiseen perustuvan mittaustavan tulokset on niillä uusittavissa. Menetelmän hyviin puoliin kuuluu se, että vain aktiiviset huokokset otetaan huomioon. Huokosten turpoaminen nesteen vaikutuksesta aiheuttaa tuloksiin virhettä, kuten myös liian suuret paineet. Lisäksi menetelmässä käytetyissä yhtälöissä tehdään

oletus geometrisista huokosista. (Mulder<sup>1,3</sup>)

### **5.8 Mikroskooppiset menetelmät**

Mikroskooppisia huokoskoon määrittämenetelmiä on monia. Yleisimpiä menetelmiä ovat elektromikroskooppiset menetelmät, mutta myös atomivoimamikroskooppia (AFM) käytetään. Mikroskooppisten menetelmien haittoina ovat yleensä kalvon pinnan ja huokosten geometria, jolloin tulokset voivat olla virheellisiä. (Mulder<sup>1,3</sup>)

Elektromikroskooppisia menetelmiä huokoskoon määrittämiseksi on kahden tyyppisiä: pyyhkäisyelektronimikroskooppisia (SEM) ja läpivalaisuelektronimikroskooppisia (TEM). Pyyhkäisyelektronimikroskooppia käytetään mikrosuodatuskalvojen karakterisoimiseen. Menetelmä on hyvin yksinkertainen ja kätevä, sillä saa hyvän kokonaiskuvan kalvon kaikista kerroksista. Mittauksessa ohut elektronisäde johdetaan kalvonäytteeseen. Osuttuaan kalvoon elektronit jakautuvat korkeaan energiin primäärielektroneihin ja matalaan energiin sekundäärielektroneihin. Pyyhkäisyelektronimikroskoopin kuva muodostuu kalvon pinnalta vapautuvista elektroneista. (Mulder<sup>1,3</sup>)

Elektronisäde voi polttaa tai muuten vahingoittaa kalvoa. Vahingoittuminen voidaan kuitenkin välttää käyttämällä sädettä kestävästä polymeeristä valmistettua kalvoa tai päällystämällä kalvo jollakin johtavalla materiaalilla. Päällysmateriaalina käytetään usein kultaa. Kalvon esikäsitteily jää usein tekemättä, sillä se lisää käsin tehtävän työn määrää ja voi pilata näytteen. Kalvon kuivuminen aiheuttaa toisen ongelman pyyhkäisyelektronimikroskoopin käytössä. Tämä johtuu kuivumisen aiheuttamista muutoksista kalvon rakenteessa. Tämä ongelma pyritään välttämään vaihtamalla huokosten vesi toiseen pienemmän pintajännityksen omaavaan nesteeseen tai käyttämällä matalan lämpötilan pyyhkäisyelektronimikroskooppia (LTSEM). Menetelmässä kalvon jäätyminen saattaa vahingoittaa näytettä. Menetelmä sopii erinomaisesti paljon turpoaville näytteille. (Mulder<sup>1,3</sup>)

Läpivalaisuelektromikroskopiassa esikäsittely on vaikeaa ja saattaa aiheuttaa vahinkoja kalvoon. Näytteen esikäsittely aloitetaan näytteen kuivattamisella, joka useimmiten tehdään pakastekuivauksella kalvon rakenteen suojaamiseksi. Tutkittaessa kalvon poikkileikkausta ja kalvon sisäpintaa upotetaan kalvo nesteeseen, joka ei saa reagoida näytteeseen. Lopulta näytteestä leikataan kyllin ohuita ( $< 50$  nm) palasia, jotka tutkitaan läpivalaisuelektromikroskoopilla. Näytteen pinta voi vahingoittua mikroskoopin sähkövirran energian vuoksi, mikä vaikuttaa tuloksiin. TEM:n maksimi resoluutio on  $0,3 - 0,5$  nm, joka on vain kymmenesosa SEM:n resoluutiosta. (Zhao *et al.*<sup>5</sup>)

Mikrosuodatuskalvojen karakterisointi on melko uusi AFM:n sovellusala. Siinä terävä kärki ( $< 10$  nm) liikkuu pitkin kalvon pintaa vakiovoimalla. Kalvon pinnan profiili määritetään mittaamalla näytteen pinnan atomien ja kärjen väliset voimat. (Mulder<sup>1,3</sup>)

AFM:llä on vaikea määrittää huokoskokojakauma pinnan karheuden vuoksi, sillä huokokset sekoittuvat näytteen pinnan muotoihin. Tämän vuoksi huokoskokojakauma kannattaa mitata myös toisella menetelmällä. Liian voimakkaat voimat AFM:ssä voivat vahingoittaa kalvon pintaa, mutta mikrokangastuen avulla voidaan tutkia jopa pehmeitä materiaaleja, kuten polymeerisiä kalvoja. Menetelmä ei myöskään vaadi näytteen esikäsittelyä, vaan mittaus voidaan tehdä ilmassa ja ilman johtavaa pinnoitetta. Kalvo ei kuitenkaan ole kuivana ominaisessa käyttöympäristössään, joten kuivan kalvon huokoskoko voi erota kostutetun kalvon tuloksista. (Mulder<sup>1,3</sup>)

### **5.9 Nesteen rejektio**

Nesteen rejektioimenetelmästä saadaan tulokseksi kalvojen karakterisoinnissa usein käytetty kalvon katkaisukoko eli cut-off -luku. Tämä luku kuvaa moolimassaa, joka rejektioituu kalvolla 90 prosenttisesti. Menetelmää käytetään paljon teollisuudessa sen helppouden vuoksi. (Mulder<sup>1,3</sup>)

Menetelmän tuloksista on hankala ratkaista kalvon huokoskoko, mutta sillä mää-

ritettävä cut-off -luku antaa suuntaa kalvon ominaisuuksista. Menetelmää saate- taankin käyttää rinnakkain muiden kalvon karakterisoimismenetelmien kanssa. Nesteen rejektiota mitataan usein eri tavalla ja eri olosuhteissa, joten saadut tulokset eivät välttämättä ole vertailtavissa keskenään. (Mulder<sup>1,3</sup>)

## **6 Tutkimuksen tarkoitus ja toteutustapa**

Kalvojen ominaisuuksien määrittäminen on tärkeää kalvon toiminnan ymmärtämiseksi. Näitä ominaisuuksia ovat muun muassa huokoisuus, huokoskoko ja huokoskokojakauma. Kalvojen huokoskoko ja huokoskokojakauma voidaan määrittää usealla eri menetelmällä, jotka on esitelty tämän työn teoriaosassa.

Kokeellisessa osassa tutkittiin termoporometriaa polymeeristen ultrasuodatuskalvojen huokoskoon ja huokoskokojakauman määrittämiseksi. Termoporometrialla on muutamia etuja muihin menetelmiin nähden. Menetelmän etuna voidaan pitää muun muassa kostutetun kalvon käyttöä mittauksissa, jolloin kalvon ominaisuudet muuttuvat mahdollisimman vähän käyttöolosuhteisiin nähden ja mittauksen tarkkuus paranee. Menetelmällä voidaan mitata myös käytettyjen kalvojen huokoskoko ja huokoskokojakauma, jolloin saataisiin mahdollisesti selville, onko likaantumista tapahtunut kalvon huokosissa.

Termoporometria perustuu huokoisen materiaalin huokosissa olevan aineen faasi- muutoksen kalorimetriseen mittaamiseen. Tutkimuksessa mitattiin kalvon huokosissa olevan veden sulamisen aiheuttamaa sulamispisteen muutosta, josta saatiin selvitettyä huokoskokojakauma teoriaosassa esitetyillä yhtälöillä. Mittauksissa käytettiin DSC-laitteistoa.

## **7 Materiaalit ja laitteet**

Tutkimuksessa mitattiin usean eri kalvon huokoskokojakaumaa termoporometrian arvioimiseksi tulevien tutkimuksien tarpeisiin. Käytetyt kalvot voitiin karkeasti jakaa hydrofobisempiin ja hydrofiilisempiin kalvoihin, joista hydrofobisempien kalvojen huokoskoko tunnettiin.



Hydrofobisempiin kalvoihin kuuluivat polykarbonaatista valmistetut 0,05 µm ja 0,01 µm track-etch -kalvot, joiden huokoskokojakauma on hyvin kapea ja huokoskoko tunnettu. Hydrofiilisempia kalvoja olivat JSC STC Vladiporin C30V-kalvo sekä Microdyn-Nadir GmbH:n UC030T, UH030P ja UH050P -kalvot. Vladiporin ja Microdyn-Nadirin kalvojen ominaisuudet on esitetty taulukossa I.

Taulukko I Tutkimuksessa käytettyjen kalvojen tietoja.

Kalvo	Valmistaja	Materiaali	Cut off -luku*, kg/mol
UC030T	Microdyn-Nadir GmbH	Regeneroitu selluloosa	30
C30V	JSC STC Vladipor	Regeneroitu selluloosa	30
UH030P	Microdyn-Nadir GmbH	Polyeetterisulfoni	30
UH050P	Microdyn-Nadir GmbH	Polyeetterisulfoni	50

\*Valmistajien ilmoittamat.

Tutkimuksen kalvojen pesuun ja säilytykseen käytetty vesi oli käänteisosmoosivettä (RO-vettä). Hydrofobisempien kalvojen kostuttamiseen käytettiin lisäksi 50 prosenttista vesi-etanoli -seosta. Käytetty etanoli oli teknillistä laatua.

Mittaukset tehtiin Netzschin 204 FI Phoenix DSC-laitteistolla, jossa näyteastioina käytettiin Netzschin alumiinisia DSC-kattiloita ja kansia. DSC-laitteiston näytetilassa oli paikat sekä näytteelle että referenssinäytteelle ja tila täytettiin mittauksien ajaksi heliumkaasulla (40 ml/min). Hydrofiilisten kalvojen paksuudet mitattiin Lorentzen & Wettren paksuusmittarilla.

## 8 Kokeiden suoritus ja analysointimenetelmät

Kalvojen huokoskoon mittaustapaa muutettiin tutkimuksen edetessä saatujen tulosten mukaan. Aluksi tutkittiin polykarbonaattikalvoja, joiden huokoskoko on tunnettu ja huokoskokojakauma on kapea. Lopuksi tutkittiin polysulfonieetterikalvoja ja regeneroituja selluloosakalvoja.

Kalvoista leikattiin tutkimusta varten palat (noin 5 cm x 10 cm), jotka pestiin

ultraäänihauteessa RO-vedessä kolmesti kymmenen minuutin ajan. Kunkin pesukerran jälkeen dekantterilasın vesi vaihdettiin puhtaaseen RO-veteen. Hydrofobisempien kalvojen esikäsittely erosi muiden kalvojen käsittelystä niin, että ennen ultraäänihaudepesua ne upotettiin pinsettien varassa 20 sekunniksi 50 % vesi-etanoliseokseen niiden kostuttamiseksi. Esikäsitellyt näytteet säilytettiin RO-vedellä täytetyssä dekantterilasissa jääkaapissa.

Ennen DSC-mittausta kalvojen paksuudet mitattiin kostutetuista kalvoista useasta eri kohdasta ja tulokset kirjoitettiin ylös. Muutamista kalvoista poistettiin termoprometristen mittausten jälkeen tukimateriaalia. Kalvojen paksuudet mitattiin myös tukimateriaalin poiston jälkeen. Kalvosta UC030T-kalvosta poistettiin tukimateriaalia repimällä. Kalvosta C30V poistettiin tukimateriaali jättämällä kalvo tason päälle kuivumaan muutamaksi päiväksi. Tukimateriaalin irrottua kalvo laitettiin RO-veteen kostumaan muutamiksi tunneiksi, jonka jälkeen sen paksuus mitattiin.

Kalvojen pinnalla olevan ylimääräisen veden poistossa käytettiin tutkimuksen edetessä useita eri tapoja. Ennen näytepalojen leikkaamista kalvosta saatettiin poistaa vettä vetämällä sitä dekantterilasın reunaa pitkin, kuivattamalla paperilla tai ravistelemalla kalvoa. Näytteiden otto tehtiin stanssilla (halkaisija 4 mm), jolloin näytteistä saatiin lähes näyteastian pohjan kokoisia pyöreitä palasia ja palat asettuivat kattilan pohjalle tasaisesti. Ennen näytteen asettamista näyteastian toimivaan alumiinikattilaan, punnittiin kattilan paino. Tämän jälkeen vaaka nollattiin ja näytteen paino punnittiin. Lopulta kattilaan sopiva kansi punnittiin vaa'an nollauksen jälkeen ja astia suljettiin mekaanisesti tarkoitukseen kehitetyllä Netzschin työkalulla. Ennen astian sulkemista kattilaan lisättiin joissakin tapauksissa vettä.

Suljettu näyteastia asetettiin DSC-laitteiston näytepaikkaan ja referenssinäytteenä käytettiin tyhjää vastaavanlaista alumiiniastiaa. Mittauksissa käytetyt lämpötilaohjelmat vaihtelivat tutkimuksen edetessä ja uusi ohjelma tehtiin aikaisempien mitaustulosten pohjalta. Yleisesti ottaen käytettyjä ohjelmia voidaan kuvata seura-

vasti. Lämpötila laskettiin mahdollisimman nopeasti  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Lämpötilan annettiin tasaantua 10 - 15 min, jonka jälkeen lämpötilaa nostettiin nopeudella  $1\text{ K/min}$  samalla mitaten näytteen antama endoterminen vaste. Mittausta jatkettiin kunnes saavutettiin  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  lämpötila.

DSC-mittauksen jälkeen näyteastian kansi rei'itettiin nuppineulalla. Rei'itetty astia asetettiin petrimaljassa lämpökaappiin, jonka lämpötila vaihteli välillä  $100 - 103\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Muutaman päivän kuluttua näyteastia laitettiin puoleksi tunniksi eksikaattoriin ja tämän jälkeen se punnittiin kalvon massan määrittämiseksi. Huokoskokojakauma määritettiin Landryn<sup>4</sup> artikkelin esittämällä laskuilla.

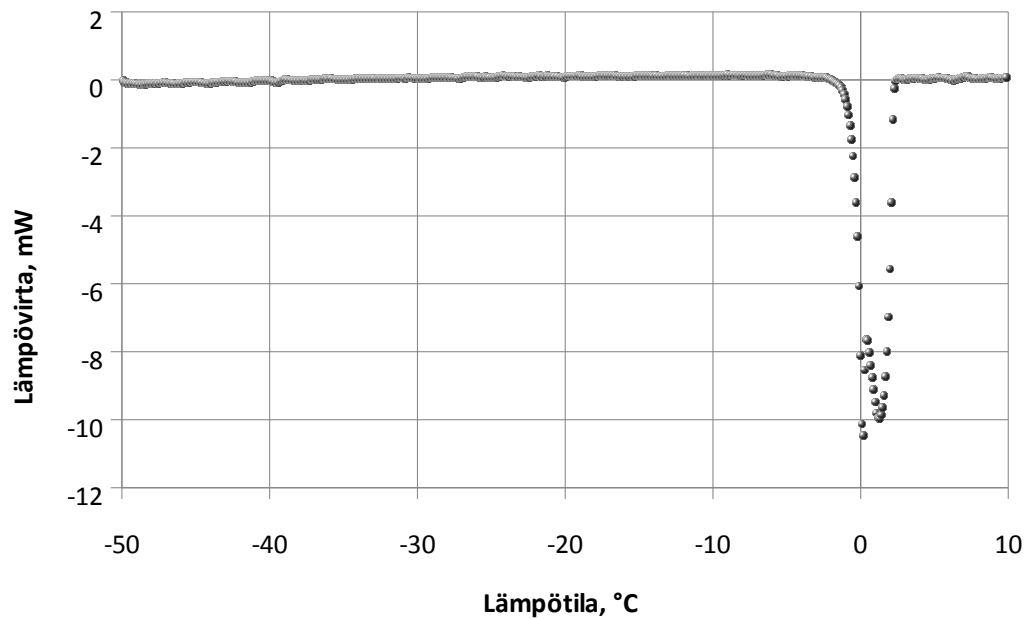
## 9 Tulokset ja tulosten tarkastelu

Termoporometria on huokoskokojakauman tutkimisessa vähän käytetty, joten tutkimus aloitettiin kirjallisuudesta löydettyjen artikkelien avulla. Perustiedon puuttumisesta vuoksi oikeanlaista mittaussuomenetelmää jouduttiin hakemaan. Ensimmäisistä mittaustuloksista lasketut huokoskokojakaumat osoittivat menetelmän vaativan taustakorjauksen käyttöä.

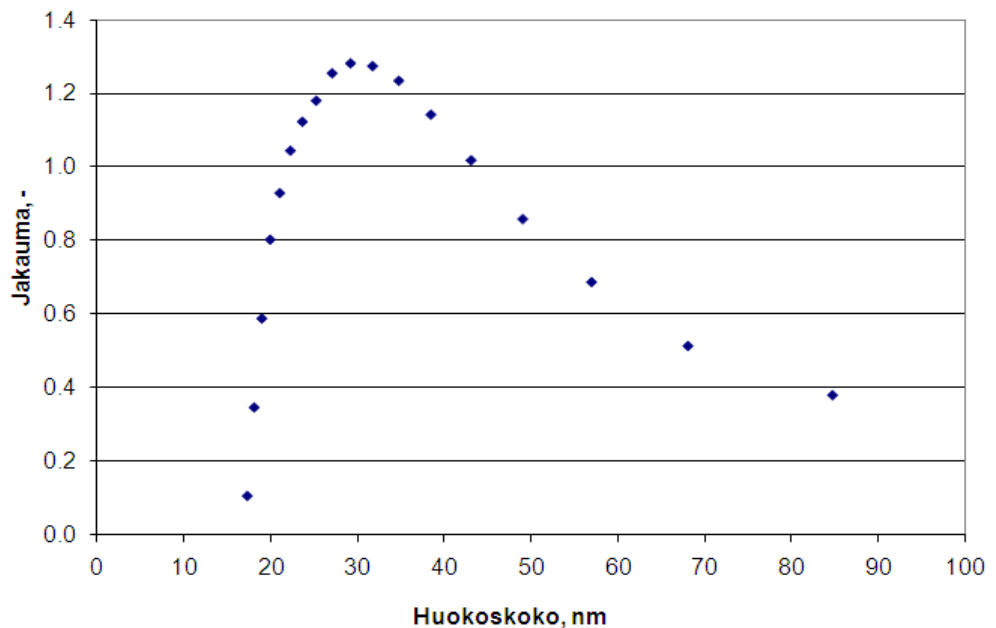
Taustakorjaus saatiin mittaamalla kaksi tyhjää näyteastiaa. Lämpötilaohjelmanä käytettiin samaa ohjelmaa kuin osalle näytteitä. Taustakorjauksen avulla saatiin tuloksista poistettua muun muassa laitteen aiheuttama virhe eli taustahäiriöt.

Mittauksista saadut DSC-käyrät olivat pääpiirteittäin samanlaisia. Kaikilla käyrillä oli suuri piikki jään sulamislämpötilan lähistöllä. Joissakin mittauksissa piikistä oli kuitenkin erotettavissa kaksi tai jopa kolme piikkiä. Kuvassa 4 on kaksipiikki-nen DSC-käyrä UC030T-kalvosta.

Kalvojen huokoskokojakaumat ratkaistiin Landryn<sup>4</sup> esittelemillä laskukaavoilla. Kuvassa 5 on esitetty kalvon C30V huokoskokojakauma. Kalvon C30V huokoskokojakaumien mukaan kalvon huokoskoko oli noin 30 nm.



Kuva 4. Kalvon UC030T DSC-käyrä. Kalvosta on revitty tukimateriaalia pois.



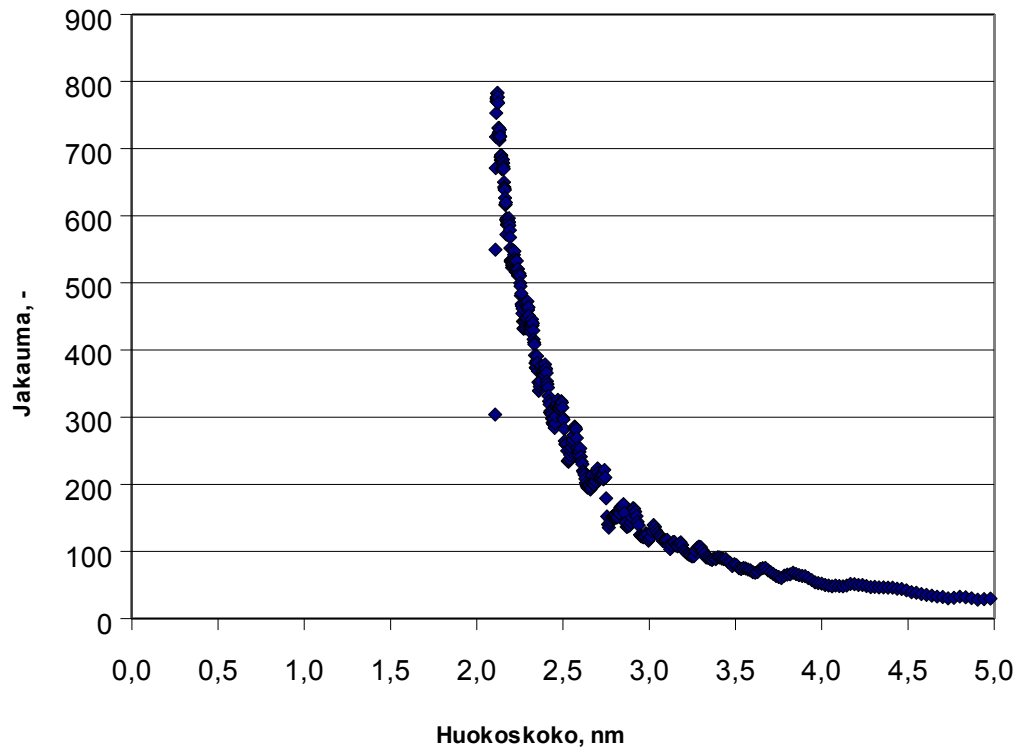
Kuva 5. Kalvon C30V termoporometrisesti määritetty huokoskokojakauma.

Kalvolle UC030T huokoskooksi saatiin noin 40 nm. Kuitenkin kalvolle, josta oli poistettu osa tukimateriaalista, saatiin suurempi huokoskoko (jopa yli 50 nm). Tulokset viittasivat näin ollen siihen, että tulokseen vaikutti muun muassa kalvon tukimateriaali. Saatu tulos saattoi johtua myös kalvon rikkoontumisesta tukimateriaalia poistettaessa.

Kalvolle UH050P puolestaan saatiin huokoskoko määritettyä 30 nm ja 40 nm välille. Puron<sup>8</sup> mukaan suodatuskokeilla saadut rejektiokäyrät ennustaisivat kalvoille UC030T ja UH050T päinvastaista tulosta. Tulokseen voi vaikuttaa kalvojen rakenteiden erilaisuus. Esimerkiksi kalvojen tukimateriaalilla ja huokosten muodolla saattaa olla vaikutusta tuloksiin. Kalvojen kemialliset ominaisuudet saattavat myös vaikuttaa saatuihin tuloksiin. Kalvolla UC030T on esimerkiksi hydrofiilimpi luonne kuin kalvolla UH050P.

Kalvojen hydrofobisuuden on tutkittu vaikuttavan termoporometrisesti määritetyn huokoskokojakaumaan. Kim *et al.*<sup>9</sup> esittämässä tutkimuksessa huomattiin hydrofobisemman polysulfonikalvon sulamiskäyrässä vain yksi piikki kahden sijasta. Tämän arveltiin johtuvan siitä, että huokosten seiniin sitoutui vähemmän vettä. Cuperus *et al.*<sup>6</sup> tutkivat hydrofobisen poly(2,6-dimetyyli-1,4-fenyyleeni oksidi) kalvon huokoskokojakaumaa ja huomasivat sen muuttuvan toistettaessa DSC-mittaus samalla näytteellä. Hydrofobisuuden arveltiin vaikuttavan huokosten seinien aiheuttamaan heterogeeniseen ytimen muodostukseen. Tutkimuksessa käytettiin huokoskokojakauman määrittämiseen kuitenkin jäätyiskäyrää, joten päätelmiä ei voida suoraan soveltaa tähän tutkimukseen.

Osasta mittauksista saatiin kuvan 6 mukaiset huokoskokojakaumat, joista huokoskooksi voisi päätellä noin 2 nm. Tällainen tulos voidaan olettaa virheelliseksi, sillä sama tulos saatiin lähes joka kalvolle eikä huokoskokojakaumassa ole havaittavissa muissa mittauksissa saatujen jakaumien tapaista kuvaajaa (esimerkiksi kuva 5). Tulos voi aiheutua esimerkiksi kalvon huokosten epätäydellisestä kastumisesta, vapaan veden suuresta määrästä tai veden jäätyksen häiriintymisestä. Landryn<sup>4</sup> mukaan hydrofiilisessä kalvossa oleva vesi voi sitoutua polymeeriin, eikä tästä syystä jäädy.



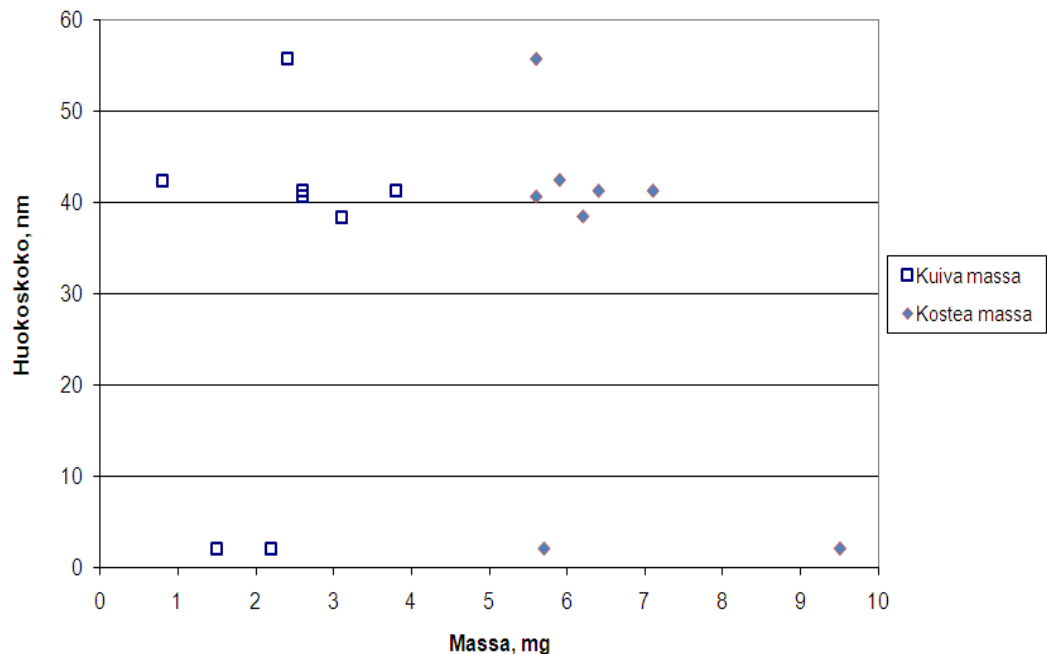
Kuva 6. Kalvon UC030T termoporometrisesti saatu virheellisen näköinen huokoskokojakauma.

Polykarbonaattikalvojen mittauksilla pyrittiin saamaan tutkimus kehittäminen alkuun, sillä näiden kalvojen huokoskoot ovat tunnetut ja tasalaatuisemmat. 0,01  $\mu\text{m}$  polykarbonaattikalvon huokoskokojakauma oli kuitenkin samanlainen kuin kuvassa 6, joten sitä ei voitu käyttää vertailuun. 0,05  $\mu\text{m}$  polykarbonaattikalvon mittaukset taas tehtiin ilman taustakorjausta ja sulamiskäyriin saatiin vain yksi piikki. Myös Kim *et al.*<sup>9</sup> saivat polysulfonikalvolle yksipiikkisen sulamiskäyrän ja sen epäiltiin johtuvan kalvon hydrofobisemmasta luonteesta.

Cuperus *et al.*<sup>6</sup> ja Zhao *et al.*<sup>5</sup> esittävät artikkeleissaan, että termoporometrialla voidaan määrittää tarkasti vain alle 30 nm huokoskokoja, niitä suurempien huokosten lämpötilamuutoksen sulautuessa vapaan veden piikkiin. Kuitenkin mittauksissa saadut huokoskokojakaumat ylittävät tämän arvion lähes poikkeuksetta. Kalvojen UH050P ja UC030T tulokset erosivat cut-off -lukujen avulla ennustettavasta tuloksesta, sillä UC030T-kalvon huokoskooksi saatiin yli 40 nm, joka on UH050P-kalvon tuloksia suurempi. Artikkeleissa mainittujen huokoskoko rajoitusten pitäessä paikkansa, voisi tämä yllättävä tulos selittyä molempien kalvojen

huokoskokojen ollessa yli 30 nm suuremman huokoskoon aiheuttaessa suuremman virheen mittauksessa.

Näytteelle saadun huokoskoon ja näytteen massan yhteyttä tarkasteltiin sekä kuivan kalvon massalla että kostean kalvon massalla. Kuiva massa määritettiin kuivatuksen jälkeen punnittuna massana ja kostea massa näyteastian asetetun näytteen massana. Kalvon UC030T huokoskoko on esitetty kuivan massan ja kostean massan funktiona kuvassa 7. Huokoskoolla ja massalla ei ollut huomattavissa lineaarista yhteyttä, mutta kuivan UC030T näytteen massan ollessa alle 2,5 mg havaittiin saatujen huokoskokojen eroavan suuresti suuremmilla massoilla saaduista huokoskoista. Pienimmät massat olivat kuitenkin revityillä kalvoilla, joiden ominaisuudet eroavat muutenkin muista näytteistä ja tulokset voivat tästä johtuen olla eroavat.



Kuva 7. Kalvon UC030T termoporometrisesti määritetty huokoskoko näytteen kuivamassan ja kostean massan funktiona.

Kaikki käytetyt lämpötilaohjelmat noudattivat seuraavaa kaavaa: Lämpötila laskettiin nopeasti  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ :een ja tasaantua 10 - 15 min. Seuraavaksi lämpötilaa nostettiin nopeudella 1 K/min samalla mitaten näytteen antama endoterminen vaste. Mittausta jatkettiin kunnes saavutettiin  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Käytettyjä lämpötilaohjelmia

muutettiin mittausten perusteella. Tärkein huomio mittausten kuluessa oli taustahäiriöiden poiston tarpeellisuus.

Kalvojen paksuusmittausten keskiarvot on esitetty liitteessä I. Tuloksista voidaan havaita kalvojen paksuuksien riippuvan kalvosta. Tukimateriaali poisto repimällä osoittautui mitattujen paksuuksien avulla melko huonoksi menetelmäksi, sillä materiaalia irtosi vain joitakin kymmeniä mikrometrejä. Kuivattamalla irrotetun tukimateriaalin paksuus taas oli huomattava osa kalvon kokonaispaksuudesta.

### **10 Tulosten luotettavuuden arviointi**

Kalvojen paksuuksien mittaustulokset olivat rinnakkaismittauksilla lähes samantyyppiset. Tulokset erosivat toisistaan korkeintaan muutaman mikrometrin, joten kalvojen paksuuksien luotettavuus on hyvä. Eri kalvojen mittausten välillä saattaa kuitenkin olla virhettä, joka johtuu kuivatuksen jälkeen kalvon pinnalle jääneen veden määrästä.

Mittausten edetessä todettiin, että mittauksissa tuli käyttää taustakorjausta. Tausta saatiin mittaamalla referenssi ja tyhjän näyteastia käytettävällä lämpötilaohjelmalla. Taustakorjauksella voitiin mittaustuloksista minimoida häiriöt ja laitteiston aiheuttama systemaattinen virhe. Tausta mitattiin vain yhdellä ohjelmalla, joten se ei sopinut täysin kaikkiin muihin käytettyihin ohjelmamuutoksiin. Tästä syystä kaikki mittaustulokset eivät ole aivan vertailu kelpoisia.

Tämän työn tarkoituksena oli arvioida termoporometriaa polymeeristen kalvojen huokoskoon ja huokoskokojakauman tutkimisessa. Menetelmän arviointi aloitettiin kirjallisuuslähteiden avulla ja käytettyjä menetelmiä muutettiin tarvittaessa. Kaiken kaikkiaan arvioinnissa käytettiin viittä eri lämpötilaohjelmaa, mistä johtuen mittausten tuloksissa saattaa olla eroja. Lämpötilaohjelmien erot olivat ohjelman aloituslämpötilassa ja isotermisessä vaiheessa. Huokoskoon määrittäminen perustuu ohjelman dynaamiseen vaiheeseen, joten ohjelmien erot eivät todennäköisesti vaikutta tuloksiin. Ohjelmien erot voivat kuitenkin vaikuttaa huokosissa olevan veden jäätymiseen ja tätä kautta tuloksiin.



Lämmitysnopeutena mittauksissa käytettiin 1 K/min. Monessa kirjallisuuslähteessä, kuten Landryn<sup>4</sup> artikkelissa, käytetään kuitenkin paljon pienempiä nopeuksia. Pienemmällä nopeudella saadaan tarkempia tuloksia suurille huokosille veden suuren sulamislämmön vähentäessä taustahäiriön aiheuttamaa virhettä. Pienennettäessä lämmitysnopeutta kasvaa mittausaika kuitenkin huomattavasti, jolloin mittaukseen kuluva aika ja kaasumenekki on otettava huomioon nopeutta valitessa.

Menetelmää arvioitiin ensin polykarbonaattikalvojen tulosten avulla, sillä track-etch -kalvojen huokoskoko tunnettiin ja niiden huokoskokojakauma on kapea. Näille kalvoille ei kuitenkaan saatu kunnollisia tuloksia, mikä voi osin johtua kalvojen hydrofobisuudesta. Menetelmää arvioitaessa ei ollut mahdollista vertailla saatuja huokoskokoja kalvojen oikeisiin huokoskokoihin, sillä niitä ei ollut saatavilla polysulfonieetterikalvoille ja regeneroiduille selluloosakalvoille. Tulosten oikeellisuutta ei siis voitu selvittää vertaamalla saatuja tuloksia annettuihin tai kirjallisuudesta saatuihin arvoihin.

Näytteiden massat olivat mittauksissa melko pienet. Useimmat käytetyt näytteet olivat alle 10 mg, sillä näyteastiaan asetettiin vain yksi astian pohjan kokoinen kalvon pala. Käytetyillä alle 10 mg näytteiden massoilla ei havaittu olevan oleellista vaikutusta huokoskoon määritykseen 2,5 mg asti.

Mittausta haittaa eniten näytteessä oleva ylimääräinen vesi sekä näytteeseen ja veteen joutuneet kontaminaatiot. Liika vesi aiheuttaa suuremman piikin DSC-käyrään ja saattaa peittää muita piikkejä alleen. Näytettä kuivatessa ja käsitellessä näytteeseen saattoi joutua kontaminaatioita, jotka vaikuttivat tulokseen. Kontaminaatioiden aiheuttamat virheet olivat todennäköisesti pieniä ja vähäisiä. Suuremman virheen huokoskokomittauksiin aiheutti todennäköisemmin kalvon vahingoittuminen mekaanisessa rasituksessa tai biologisessa hajoamisprosessissa. Myös jotkin kemikaalit saattoivat vahingoittaa kalvoa. Vahingoittunut kalvo voi aiheuttaa vääränlaisia tuloksia huokosten kasvaessa ja lisääntyessä.

Näytteen esikäsittelyn ja tulosten laskemisen onnistuessa sekä laitteen ollessa

kunnossa, on tulosten luotettavuus erinomaista. DSC-laitteisto on varsin herkkä, joten tulosten pitäisi antaa oikeita tuloksia muiden osa-alueiden ollessa kunnossa. Rinnakkaismittauksia tehtiin joillekin kalvoille useita ja toisille taas vain muutama. Tulokset saattoivat heitellä suuresti. Tästä johtuen kalvojen, joille tehtiin vain muutamia mittauksia, tulokset eivät ole kovin luotettavia.

## **11 Termoporometriar arvioiminen ja jatkotutkimukset**

Tässä tutkimuksessa on arvioitu termoporometriaa polymeeristen kalvojen huokoskoon ja huokoskokojakauman määrittämiseksi. Tutkimuksen tuloksena todettiin, että termoporometriaa voi käyttää polymeeristen kalvojen huokoskoon määrittämiseen, kun tehdään taustakorjaus. Myös tukimateriaalin huomattiin vaikuttavan tuloksiin. Lisäksi tutkimuksessa todettiin, ettei näytteen massalla ole huomattavaa merkitystä tuloksiin.

Menetelmän arvioimista voisi jatkaa kalvoilla, jotka ovat ominaisuuksiltaan mahdollisimman lähellä kalvoa, jota halutaan menetelmällä myöhemmin tutkia. Tutkimuksessa tutkittavan kalvon ominaisuuksien tulisi olla tunnetut, jotta menetelmän toimivuutta voitaisiin testata.

Resurssien riittäessä voitaisi tutkia useampaa eri kalvoa, jolloin voitaisiin havaita mahdolliset erot mittauksessa. Esimerkiksi esikäsitteily ja käytettävä neste saattaisi olla kannattavaa muuttaa kalvosta riippuen. Kalvon vuorovaikutukset nesteen kanssa tulisi selvittää tulosten parantamiseksi.

Tutkimusta voisi jatkaa lämpötilaohjelmasta, johon tässä tutkimuksessa on päädytty. Mikäli ohjelmaa halutaan kehittää edelleen, kannattaisi käyttää mahdollisimman tasalaatuista kalvoa tulosten vertailukelpoisuuden takaamiseksi. Saattaisi olla kannattavaa myös selvittää yhtälöön (6) vedelle parametrit ohjelmassa määriteltyn 1 K/min nopeuteen, sillä käytetyt parametrit on määritetty kokeellisesti nopeudelle 0,05 K/min. Menetelmän arvioimiseksi tulisi käyttää rinnakkain kahta eri huokoskoonmäärittämenetelmää, jotta tuloksien oikeellisuutta voitaisiin seurata. Termoporometriar rinnalla voisi käyttää vaikka kaasun adsorptio-desorp-

tiomenetelmää, joka antaa samansuuntaisia tuloksia.

## **12 Johtopäätökset**

Kalvon toiminnan ymmärtämiseksi on tunnettava kalvon ominaisuuksia, kuten huokoskoko ja huokoskokojakauma. Huokoskokojakauma kuvaa huokoskokoja paremmin kalvon ominaisuuksia, sillä kalvossa on usein erikokoisia huokosia. Kalvojen huokoskokomittauksia voidaan tehdä usealla eri menetelmällä, jonka valinta riippuu muun muassa tutkittavasta kalvosta.

Termoporometria on kalorimetrinen huokoskoon määrittäminen, jolla huokoskokojakauma saadaan selville kalvon huokosissa olevan veden jäätymis- tai sulamispisteen muutoksen avulla. Kuten muissakin menetelmissä, on termoporometrialla hyvät ja huonot puolensa, jotka on otettava huomioon menetelmää harmitessa.

Työssä arvioitiin huokoisten, polymeeristen kalvojen huokoskoon ja huokoskokojakauman määrittäminen termoporometrisesti. Termoporometriassa on muutamia etuja huokoskoon määrittämiseksi. Mittaus tehdään märällä kalvolla, jolloin saadaan käyttöolosuhteisiin sopivampia tuloksia kuin kuivatettua kalvoa tutkimalla. Lisäksi menetelmä on yksinkertainen eikä vaadi erikoisia esikäsittelyitä.

Tutkimuksessa todettiin menetelmän sopivan polymeeristen kalvojen tutkimiseen, sillä siinä ei käytetä suuria paineita. Tutkimuksessa myös todettiin taustakorjauksen olevan tarpeellinen mittauksen onnistumiseksi. Tuloksista havaittiin, että kalvon materiaalilla on suuri vaikutus tuloksiin toisin kuin näytteen massalla.

Menetelmää olisi kuitenkin kehitettävä edelleen, jotta tulokset olisivat luotettavia ja käyttökelpoisia. Kehittämistä voidaan jatkaa monella eri tavalla ja rinnakkaismenetelmän käyttäminen menetelmän kehityksessä olisi kannattavaa.

**Lähteet**

1. Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology, Springer, 1992.
2. IUPAC, Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts. *Pure Appl. Chem.* **73**(2001), 2, 381-394.
3. Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology, Springer, 1996.
4. Landry, M.R., Thermoporometry by differential scanning calorimetry: experimental considerations and applications. *Thermochimica acta* **433**(2005), 27-50.
5. Zhao, C., Zhou, X., Yue, Y., Determination of pore size and pore size distribution on the surface of hollow-fiber filtration membranes: a review of methods. *Desalination* **129**(2000), 107-123.
6. Cuperus, F.P., Bargeman, D., Smolders, C.A., Critical points in the analysis of membrane pore structures by thermoporometry. *J. Memb. Sci.* **66**(1992), 45-53.
7. Hatakeyama, T., Quinn, F.X., Thermal Analysis Fundamentals and applications to polymer science, John Willey & Sons, 1994.
8. Puro, Liisa, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, *kirjallinen tiedonanto*, 2009.
9. Kim, K.J., Fane, A.G. Aim, R.B., Liu, M.G., Jonsson, G., Tessaro, I.C., Broek, A.P., Bargeman, D., A comparative study of techniques used for porous membrane characterization: pore characterization. *J. Memb. Sci.* **87**(1994), 35-46.

## LIITE I (1/1)

### Kalvojen paksuudet

Laite: Lorentze & Wettre paksuusmittari

Taulukko II Kalvojen paksuusmittausten tulokset.

<b>Kalvo</b>	<b>Lisätietoa</b>	<b>Paksuus</b>
UC030T		274 $\mu\text{m}$
UC030T	Käsin repäisty tukimateriaalia pois.	213 $\mu\text{m}$
C30V		209 $\mu\text{m}$
C30V:n tukimateriaali	Tukimateriaali irrotettu kuivaamalla	170 $\mu\text{m}$
UH050P		225 $\mu\text{m}$
UH030P		237 $\mu\text{m}$