

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknillinen tiedekunta

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Minna Nevalainen

Membraanin modifiointi pintapolymeroinnilla UV-säteilyn avulla

Työn tarkastaja: Professori Mika Mänttari

Työn ohjaaja: Nuorempi tutkija Timo Laakso

SYMBOLILUETTELO

Roomalaiset aakkoset

J_v	Permeaattivuo
ΔP	Paine-ero
$\Delta\pi$	Osmoottinen paine
μ	Viskositeetti
R_a	Adsorptioista aiheutuva vastus
R_{cp}	Konsentraatiopolarisaatiokerroksen vastus
R_g	Geelikerroksen vastus
R_m	Membranin vastus
R_p	Huokoisen tukkeutumisesta aiheutuva vastus
R	Retentio, %

Lyhenteet

DADMAC	Diallyyli dimetyyliammoniumkloridi (<i>engl.</i> Diallyl dimethyl ammonium chloride))
NVP	N-vinyyli-2-pyrrolidoni (<i>engl.</i> N-vinyl-2-pyrrolidinone)
PAN	Polyakrylinitriili (<i>engl.</i> Polyacrylonitrile)
PES	Polyeetterisulfoni (<i>engl.</i> Polyethersulfon)
PSU	Polysulfoni (<i>engl.</i> Polysulphone)
UV	Ultravioletti

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO	2
2	MEMBRAANITEKNIikka	3
2.1	Membranien rakenteet	3
2.2	Membranisudatus.....	4
3	LIKAANTUMINEN.....	7
4	UV-MODIFIOINTI MEMBRAANEILLE	10
4.1	UV-säteily ja sen vaikutus membranimateriaaleihin	12
4.1.1	UV-Säteilyn lähteitä	12
4.2	Vaikutukset eri membranimateriaaleihin.....	14
4.2.1	Polysulfoni (PSU).....	14
4.2.2	Polyeetterisulfoni (PES)	15
4.2.3	Polyakryylinitriili (PAN).....	16
4.3	Esisäteilytys-, upotus- ja kastamismenetelmä.....	16
5.	YHTEENVETO.....	20

1 JOHDANTO

Membraanit ovat läsnä meidän jokapäiväisessä elämässämme, koska ihminen on täynnä biologisia membraaneita. Membraani sanana tarkoittaa kalvoa tai kelmua, joka erottaa kaksi fluidia toisistaan. Membraanitekniikkaa on alettu kehittämään systemaattisesti 1700-luvulta alkaen. Se on alun perin kehitetty laboratorio käyttöön, mutta nykyisin membraanitekniikkaa sovelletaan teollisessa mittakaavassakin. [1].

Membraanien likaantuminen erilaisissa suodatuksissa on yksi käytön laajenemisen este. Membraanien likaantuminen heikentää niiden kapasiteettia ja käyttöikää. Membraanien hyödyntäminen teollisuuden erilaisissa sovelluksissa edellyttäisi membraaneilta mahdollisimman pitkää käyttöikää. Membraanien lian poistamiseksi on kehitelty erilaisia pesukemikaaleja, jotka poistavat erilaista likaa membraanista. Pesukemikaalit eivät kuitenkaan pysty poistamaan kaikkea likaa ja pelkkä lian poistaminen pesemällä on kuitenkin lyhytaikainen ratkaisu likaantumiseen.

Pitkäkestoisempaan likaantumisen estämiseen vaihtoehtona voisi olla membraanien modifointi siten, että ne olisivat vähemmän alttiita likaantumiselle. Hydrofiilisyyden on todettu vähentävän likaantumista, kun suodatettava liuoksena on vesipohjainen liuos. Membraanin pinnan modifointi polymeerillä ultravioletisäteilyn (UV) avulla on osoittautunut varteenotettavaksi menetelmäksi membraanin likaantumisen vähentämiseksi.

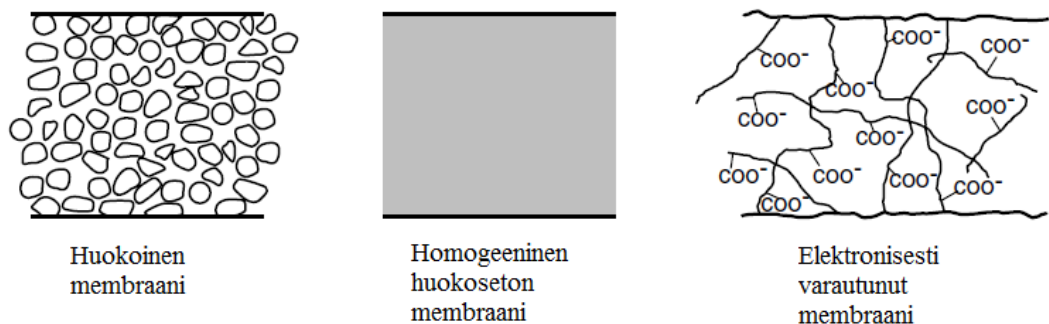
2 MEMBRAANITEKNIikka

Varsinainen läpimurto teollisuudelle tarkoitettujen membraanien kehittämisessä tapahtui, kun keksittiin asymmetriset membraanit. Näissä membraaneissa on erittäin ohut päällyskerros (paksuus $< 0.5 \mu\text{m}$), joka on tuettu huokoisella tukimateriaalilla (paksuus $50\text{--}200 \mu\text{m}$). Ohut päällyskerros toimii erottavana osana membraanissa ja tukimateriaali toimii vain rakenteellisena tukena membraanille. Asymmetriset membraanit sallivat suuremmat vuon arvot, joita teollisuuden mittakaavassa tarvitaan.[2]

Membraanit valmistetaan pääosin erilaisista polymeereistä tai polymeeripohjaisista materiaaleista, mutta kiinnostus muihinkin materiaaleihin on kasvanut viimeaikoina. Polymeeripohjaisten membraanien ongelmana on muun muassa niiden huono terminen kestävyys. Keraamisia membraaneja, kuten lasia käytetään mikro- ja ultrasuodatuksessa, jossa vaaditaan kovaa termistä kestävyyttä. Metallisia ja nestemäisiä membraaneja käytetään myös tilanteissa, joihin polymeeriset membraanit eivät sovellu. [1]

2.1 Membraanien rakenteet

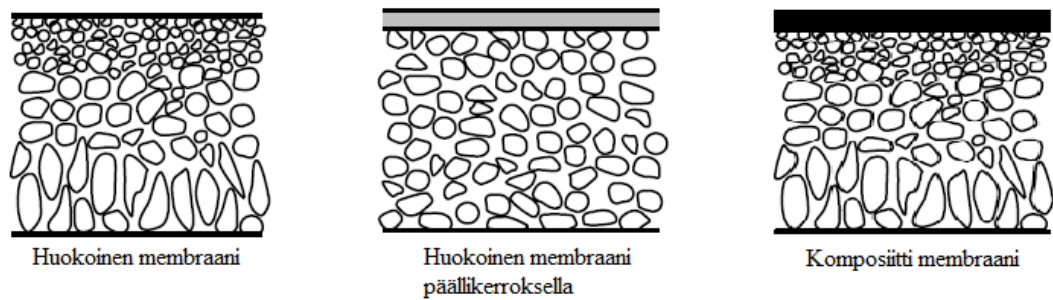
Membraanit voidaan jakaa karkeasti kahteen eri kategoriaan rakenteensa perusteella, symmetrisiin ja asymmetrisiin membraaneihin. Kuvassa 1 on esitelty symmetriset membraanit.



Kuva 1 Symmetriset membraanit. [1]

Huokoinen symmetrinen membraani on hyvin samanlainen rakenteeltaan kuin perinteinen suodatinmateriaali, kuten erilaiset suodatinkankaat. Ne eroavat toisistaan vain siten, että membraanissa huokoskoko on erittäin pieni verrattu perinteiseen suodatus materiaaliin. Huokoisen membraanin erotuskyky perustuu erotettavien partikkelien kokoon verrattuna huokosten kokoon. Homogeenisen huokosettoman membraanin erotuskyky perustuu diffuusio ilmiöön, jossa ajavana voimana toimii paineen, konsentraation tai sähköinen potentiaalinen ero. [1]

Asymmetrisissä membraaneissa yhdistyy tiiviin membraanin erotuskyky ja ohuen membraanin suuri permeaattivuo [2]. Asymmetriset membraanien rakenteelliset eroavaisuudet on esitelty kuvassa 2.



Kuva 2 Asymmetriset membraanit. [1,2]

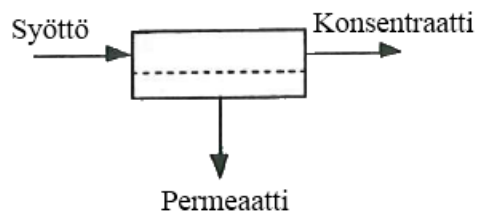
Mahdollisimman suuren permeaattivuon saavuttamiseksi asymmetrisen membraanin tulisi olla mahdollisimman ohut, mutta samalla kun membraania ohennetaan menetetään sen mekaanisen kestävyuden ominaisuuksia. Tästä syystä asymmetriset membraanit ovat mekaanisen rasituksen kasvattamiseksi tuettu erilaisilla tukimateriaaleilla. Komposiittimembraanit on valmistettu useammasta eri kerroksesta, joissa on käytetty erilaisia polymeerejä. Muut asymmetriset membraanin sisältävät vain päälliskerroksen ja tukimateriaalin. [1,2]

2.2 Membraanisuodatus

Membraanisuodatuslaitteistot ja niiden toimintaperiaatteet voivat erota toisistaan hyvinkin paljon niiden käyttötarkoituksen ja moduulin muodon takia. Membraanisuodatinlaitteistossa moduuliksi kutsutaan sitä osaa, johon membraani

sijoitetaan. Moduulin voidaan sanoa olevan suodatuksen pääyksikkö. Moduuleita voi olla useita kytkettynä sarjaa tai rinnan yhdessä suodatinlaitteistossa. Moduulin tärkeimpänä tehtävänä on luoda optimaaliset olosuhteet suodatukselle. [2]

Membraanisuodatus noudattaa poikkivirtaus- tai panosperiaatetta. Poikkivirtauksessa syöttö tulee kalvonpinnalle sivusta, eikä kohtisuorasti kalvon päältä. Kalvon lävitse mennyttä virtausta kutsutaan permeaatiksi ja syöttöä, joka jatkaa matkaansa menemättä kalvon lävitse kutsutaan konsentraatiksi. Panostoimisessa suodatuksessa jäljelle jäänyttä syöttöä kutsutaan konsentraatiksi. [2] Kuvassa 3 on esitetty poikkivirtaus membraanisuodatuksen periaate.



Kuva 3 Poikkivirtaus membraanisuodatus [2]

Permeaattivuoksi kutsutaan membraanin lävitse siirtyvää virtausta. Permeaattivuo voidaan laskea, kun tiedetään membraanin lävitse tulevan permeaatin määrä aikayksikössä ja membraanin pinta-ala. Permeaattivuon arvoja voidaan hyväksikäyttää esimerkiksi membraanin likaantumisen havaitsemisessa. Permeaattivuo voidaan esittää myös suodatuksen vaikuttavien vastusten ja ajavan voiman avulla yhtälön (1) mukaisesti. [2,3]

$$J_v = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu(R_m + R_{cp} + R_g)} \quad (1)$$

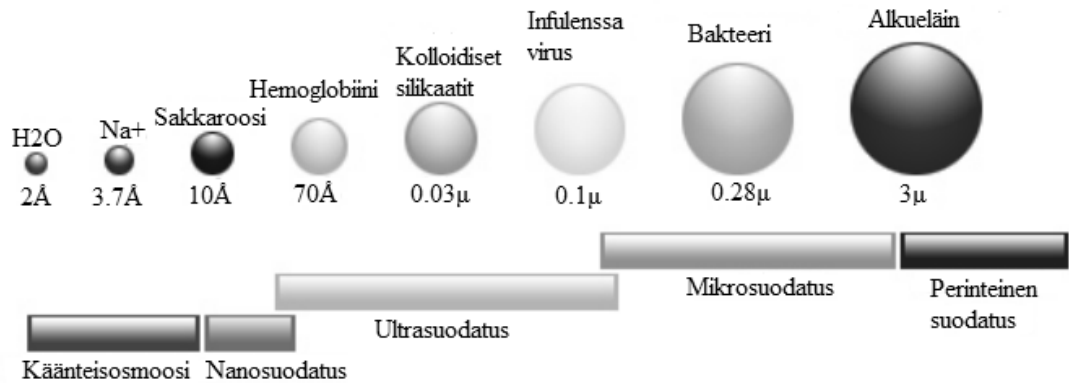
jossa	J_v	Permeaattivuo
	ΔP	Paine-ero
	$\Delta \pi$	Osmoottinen paine
	μ	Viskositeetti
	R_m	Membranin vastus
	R_{cp}	Konsentraatiopolarisaation vastus
	R_g	Geelikerroksen vastus

Membranin erotuskykyä yleisimmin kuvataan retentiolla, joka kuvaa sitä osuutta syötöstä joka ei siirry membranin lävitse. Retentio voidaan laskea yhtälön 2 mukaan. [3]

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_s}\right) \cdot 100\% \quad (2)$$

jossa	R	Retentio, %
	c_p	pitoisuus permeaatissa
	c_s	pitoisuus syötössä

Membranisudatus voidaan jakaa neljään kategoriaan niiden erotuskyvyn perusteella mikro-, ultra-, nanosudatukseen ja käänteisosmoosiin. Perinteisellä sudatuksella pääsee eroon pienimmillään 3 µm alkueläimistä, mutta membraniteknikalla voidaan päästä erotukseen, jossa jällelle jää vain vesi molekyylit. Kuvassa 4 on esitetty eri membranisudatuksen tyypilliset koot ja kokoalueet. [4]



Kuva 4 Membraanisuodatuksen tyypilliset koot ja kokoalueet. [4]

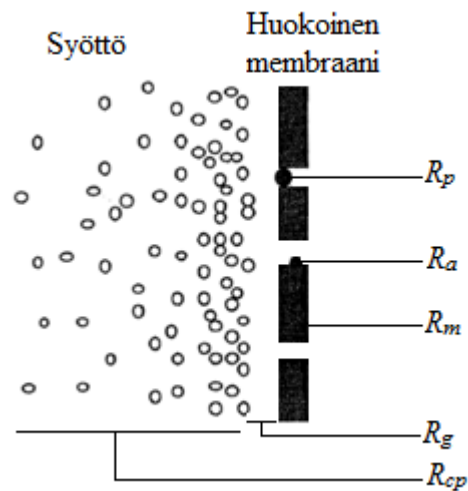
Mikrosuodatus on suodatusmuoto, joka käyttää huokoisia membraaneja erottamaan partikkelit suspensiosta. Partikkelit täytyy kuitenkin olla kooltaan 0.1–10 μm, jotta ne erottuvat. Tätä pienemmät partikkelit eivät erotu mikrosuodatuksessa. Ultrasuodatus membraanien huokoskoko on 1–100 nm. Sitä pääasiallisesti käytetään makromolekyylien kuten proteiinien, nukleiinihappojen ja polysakkaridien poistoon. Kuten mikrosuodatuksessakin, niin myös ultrasuodatuksessa erotus perustuu erotettavien partikkelien kokoon. [5]

Nanosuodatusta ja käänteisosmoosia käytetään, kun halutaan erottaa moolimassaltaan pieniä partikkeleita, kuten epäorgaanisia happoja, sokereita ja suoloja. Nanosuodatus ja käänteisosmoosi tarvitsevat paljon tiheämpiä membraaneja. Suodatuksissa voidaan sanoa käytettävän membraaneja, jotka ovat huokoisen ja huokoisemattoman membraanin väliltä. Nanosuodatuksessa ja käänteisosmoosissa joudutaan käyttämään korkeampia paineita, jotta erotus saadaan aikaiseksi ja osmoottinen paine saadaan ylitettyä. [2]

3 LIKAANTUMINEN

Taloudellisen hyödyn maksimoimiseksi membraanien käyttöikä halutaan pitää mahdollisimman pitkänä. Likaantuessaan membraanit menettävät ominaisuuksiaan kuten, vuo pienenee. Esimerkiksi luonnonvesien puhdistuksissa membraanitekniikan haasteena ovat vesissä olevat likaavat orgaaniset komponentit. Tiedetään, että vähentämällä orgaanisten komponenttien

likaavuutta, voidaan merkittävästi vähentää veden puhdistuksen kustannuksia. [3] Kuvassa 5 on esitetty tyypillisimmät membraanisuodatuksessa esiintyvät vastukset. Ideaalisessa tilanteessa membraanisuodatuksessa ainoana vastuksena on vain membraani itse. [2]



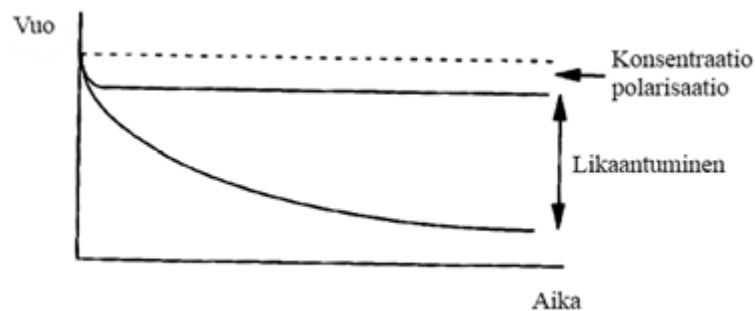
Kuva 5 Membraani suodatuksessa esiintyvät vastukset: huokoisen tukkeutuminen (R_p), adsorptio (R_a), membraani (R_m), geelikerros (R_g) ja konsentraatiopolarisaatio (R_{cp}). [2]

Membranin suodatusominaisuuksien heikkeneminen johtuu yleensä polarisaatio ilmiöstä. Yleisimmät polarisaatiot membraanitekniikassa ovat konsentraatio- ja lämpötilapolarisaatio. Polarisaatio ilmiön aiheuttamana ajan kuluessa vuonarvo laskee alkuperäisestä arvostaan. [2] Membraanierotuksessa kalvolla on kaksi puolta; syöttö/konsentraattipuoli ja permeaattipuoli. Osa syöttövirran komponenteista ei läpäise kalvoa ja näin niiden konsentraatio kalvon pinnalla kasvaa. Tätä ilmiötä kutsutaan konsentraatiopolarisaatioksi. [5]

Yleisimmin membraanin pinnan likaavat syöttöliuoksessa olevat kiintoainepartikkelit, orgaaniset aineet tai mikrobit. Likaantuminen yleensä pahenee korkeilla vuon arvoilla ja alhaisella poikittaisvirtauksella. Nämä molemmat ominaisuudet lisäävät konsentraatiopolarisaatiota. Suuri vuon arvo tarkoittaa, että neste siirtyy membraanin lävitse suuremmalla nopeudella. Tämän seurauksena membraanin erotus nopeutuu ja kalvon pinnalla on entistä enemmän erottuvia aineita. Nämä erottuvat aineet kasaantuvat kalvon pinnalle lisäten konsentraatiopolarisaatiota. Jos konsentraatiopolarisaatiosta aiheutuvaa kerrosta

kalvon pinnalle ei estetä tai vähennetä, on seurauksena yleensä kalvon pinnan likaantuminen. Ristikkäisvirtauksella kalvon pinnalla pystytään vaikuttamaan kertyvästä konsentraatiopolarisaatiosta aiheutuvan kerroksen paksuuteen. [6]

Likaantuneen membraanin tunnistaa kahdesta muutoksesta. Likaantunut membraani tarvitsee korkeamman suodatuspaineen kuin normaalisti. Likaantuneella membraanilla on myös normaalia korkeampi painehäviö. Membraanin likaantuessa konsentraatiopolarisaation seurauksena syntyneen likaavan kerroksen paksuuden kasvaessa tarvitaan enemmän painetta, jotta saavutettaisiin sama vuo membraanin läpi. [6] Tämä ilmiö voidaan havainnollistaa kuvan 6 tavalla.



Kuva 6 Konsentraatiopolarisaation ja likaantumisen vaikutus vuohon.

Membraanin likaantuminen voi tapahtua konsentraatiopolarisaation lisäksi myös huokoisen täydellisellä tai osittaisella tukkeutumisella. Membraanin huokokset voivat myös kaventua likaavien komponenttien vaikutuksesta. Membraanin likaantuminen voi olla revelsiibeliä tai irrevelsiibeliä. Irrevelsiibeli likaantuminen on pysyvää. Yleensä membraanin likaantumisessa tapahtuu molempia likaantumisia. Likaantuneen membraanin vuota voidaan parantaa pesemällä, mutta se ei kuitenkaan aina pysty poistamaan kaikkia likaavia komponentteja. [2,7]

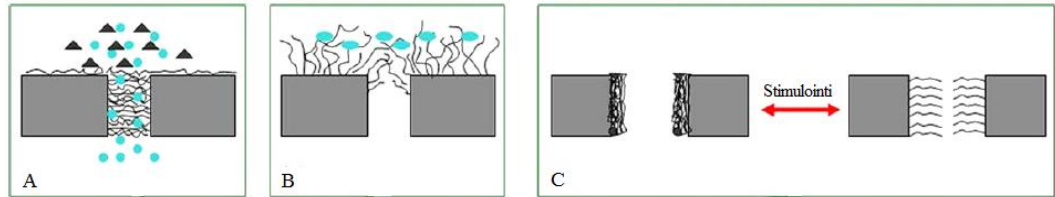
Uusia vähemmän likaantuvia membraaneja yritetään kehittää koko ajan. Varsinkin proteiinipitoisia liuoksia suodatettaessa membraanit likaantuvat hyvin helposti. Suurin osa kaupallisesti tarjolla olevista ultrasuodatusmembraaneista on

hydrofobisista materiaaleista valmistettuja. Monet tutkimukset ovat osoittaneet, että hydrofiilisuuden lisääminen vähentää membraanin likaantumista. [2,8]

4 UV-MODIFIOINTI MEMBRAANEILLE

Membraanin pinnan modifioinnin tarkoituksena on joko vähentää ei toivottuja vuorovaikutuksia membraanin ja suodatettavan fluidin välillä (likaantuminen), parantaa membraanin selektiivisyyttä tai luoda aivan uusi mahdollisuus erotukseen. Erilaisia kiinnitysmenetelmiä on esitetty polymeerien kiinnittämiseksi membraanin pinnalle. Useimmiten membraanin pinnan oksastukseen polymeerien avulla esitetään kahta menetelmää: pintakiinnitystä (*engl.* grafting-to) ja pintapolymerointia (*engl.* grafting-from). Pintakiinnityksessä polymeeriketjuja liitetään membraanin pintaan, kun taas pintapolymeroinnissa membraanin pintaan kiinnitetään monomeereja. Pintakiinnitysmenetelmällä saavutetaan varmemmin membraanin pinnalle kiinnitetyn polymeerin ominaisuudet ja niitä pystytään kontrolloimaan synteessin avulla, mutta kiinnitettävien polymeerien määrä membraanin pintaan on rajallinen. Pintapolymerointia ei puolestaan voida kontrolloida polymeerin rakenteen osalta yhtä hyvin, mutta sen kiinnittymistiheyttä ja polymeeriketjun pituutta ja muotoa voidaan säädellä sopivilla reaktio olosuhteilla. Näiden menetelmien lisäksi voidaan myös käyttää reaktiivista pinnoitusta, jossa katalyyttiä käytetään apuna polymeerin kiinnityksessä membraaniin. Tässä työssä keskitytään kuitenkin pintapolymerointi menetelmään. [9-11]

Pintapolymeroinnilla voidaan aikaan saada membraanin huokoseen selektiivinen polymeerikerros. Tämän avulla voidaan parantaa membraanin erotuskykyä tietyille komponentille. Tämä on havainnollistettu kuvassa 7A. Pintapolymeroinnilla on myös mahdollista tehdä membraanin pinnalle likaantumiselta suojaava kerros, kuten kuvassa 7B. Membraanin huokosten seinämiin voidaan myös kiinnittää polymeeriketjuja, jotka reagoivat tiettyyn stimulanttiin, kuten lämpötilaan tai pH vaihteluun. Tämä on havainnollistettu kuvassa 7C. Tällöin voidaan säädellä membraanin selektiivisyyttä.[11]



Kuva 7 Pintapolymeroinnilla modifioituja membraaneja, A selektiivinen huokonen, B likaantumiselta suojaava kerros ja C stimulointiin reagoiva huokonen.

UV-säteilyllä voidaan saada aikaan kahdenlaisia fotoreaktioita, fotoherkkiä ja fotoreaktiivisia. Fotoherkkän UV-säteilyn absorptio laukaisee yleensä kemiallisen muuntumisen toiseksi aineiksi, kun taas fotoreaktiossa UV-säteily aiheuttaa irreversiibelin (esim. substituutio, additio, eliminaatio tai sirpaloituminen) tai reversiibelin reaktion (tyypillisesti isomerisoituminen). UV-säteilyn absorboitumista materiaaliin kuvataan yleensä Lambert-Beer'in lain mukaan, mutta valon adsorboituminen materiaaliin riippuu myös materiaalin paikallisesta konsentraatiosta, matriisin vaikutuksesta ja muista tekijöistä. [11]

UV-säteilyn vaikutuksesta molekyylit voidaan saattaa reaktiiviseen tilaan (esim. radikaalin muodostuminen), jossa erilaiset foto-kemialliset reaktiot voivat tapahtua. Membraanin pinnan oksastuksessa radikaali halutaan muodostaa membraanin pintakerrokseen, eikä membraanin alempiin kerroksiin. Radikaalin muodostuksen tarkoituksena on saada haluttu polymeeriketju tai sen osa kiinnittymään radikaaliin. UV-säteily saattaa aiheuttaa membraanin alemmissa kerroksissa muutoksia, jotka voivat heikentää membraanin ominaisuuksia. [11] Radikaalin muodostuminen membraanin muihin osiin, kuten huokosiin, aiheuttaisi polymeeriketjun kiinnittymisen, joka tukkisi membraanin huokosen kokonaan. UV-säteilyllä voidaan aikaansaada myös polymeeriketjujen ristisilloittumista, rikkoa polymeerien sidoksia ja muodostaa funktionaalisiaryhmiä kuten, hydroksyyli-, karbonyyli- ja karboksyylihapporyhmiä, membraanin pintaan. [12]

UV-säteilyn käyttö membraanin modifioinnissa on suhteellisen uusi menetelmä. Sillä pyritään vaikuttamaan membraaneihin siten, että niihin voitaisiin kiinnittää esim. polymeeriketjuja likaantumisen estämiseksi ilman suurta vaikutusta

membraanin kapasiteettiin. UV-säteilyllä modifiointi on myös verrattain halpa ja nopea modifiointi menetelmä. [13,14] Likaantumisen estäminen ei ole ainut UV-modifioinnin tarkoitus, vaan sillä voidaan myös yrittää parantaa muita membraanin ominaisuuksia, kuten pH:n ja lämmön kestävyyttä. [12] UV-säteilyn avulla tapahtuva membraanin pinnan oksastus voidaan kirjallisuuden perusteella jakaa kolmeen päämenetelmään: esisäteilytykseen, upotukseen ja kastamiseen.

4.1 UV-säteily ja sen vaikutus membraanimateriaaleihin

UV-säteily jaetaan kolmeen eri ryhmään sen mukaan, mikä sen vaikutus on ihmisen iholle. UV-A:ksi kutsutaan aallonpituusaluetta 320 – 400 nm, UV-B:ksi aallonpituusaluetta 290 – 320 nm ja UV-C:ksi aallonpituusaluetta 230 – 290 nm. UV-A säteily ei ole vaarallinen normaalissa määrin, sitä käytetäänkin tiettyjen ihosairauksien hoidossa. UV-B aiheuttaa ihon punoitusta, josta seuraa ihon ruskettuminen. Pitkä aikainen UV-B altistus voi aiheuttaa rakkuloiden muodostumista. UV-C:llä on lyhyin aallonpituus, jonka vuoksi se on myös kaikista vaarallisen UV-säteily. [15]

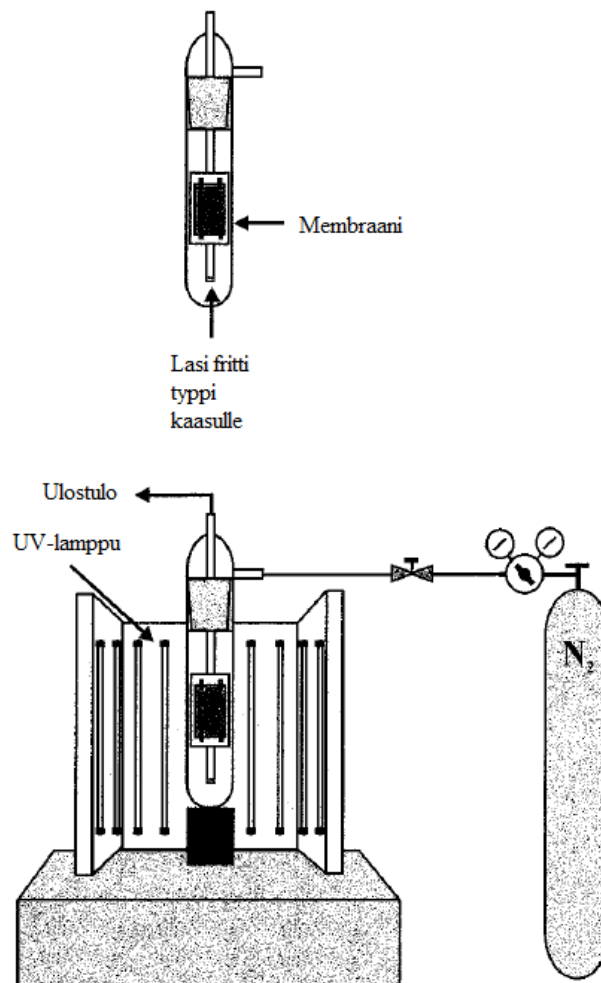
Pierracci *et al.*, Puro *et al.* ja Seman *et al.* ovat tutkimuksissaan huomanneet, että liian pitkän ajan tai lyhyen aallonpituuden säteilytys aiheuttaa membraaneille permeattivuon kasvua. Permeattivuon kasvun voidaan olettaa johtuvan UV-säteilyn aiheuttamasta vauriosta membraanille. Polymeerisillä membraaneilla ei yleensä ole hyvä UV-säteilyn kestävyys, jonka vuoksi oikean säteilytys ajan ja aallonpituuden löytäminen on tärkeää. [3,12,16]

4.1.1 UV-Säteilyn lähteitä

Erilaisia UV-säteilylähteitä on paljon saatavilla erilaisiin tarkoituksiin, kuten laboratorio tai suuremman mittakaavan käyttöön. Säteilylähteiden ominaisuudet vaihtelevat säteilytyspinta-alan, säteily intensiteetin ja energia määrän suhteen. Tavanomaiset lamput perustuvat filamentin sähkökuumennukseen ja niitä käytetään pääasiallisesti näkyvän valon tuottamiseen kohtuullisilla intensiteeteillä. Emission muutos tai vahvistus on mahdollista lisäämällä lisäainetta, kuten

halogeeneja täytekaasuun. Korkean intensiteetin lamppuja on tarjolla UV–kuivaus tekniikoihin, joissa on kaikki aallonpituudet kahteen metriin asti. Laserit ovat myös oma erikoisosa–alueensa. Laserit ja LEDit ovat kuitenkin tärkeimmät valon lähteet nykyisiin ja tulevaisuuden fotosäteilytys sovelluksissa. [11]

Pieracci *et al.* käyttivät UV–valonlähteenä kuvassa 8 esiteltyä reaktoria. Kuvan 8 reaktorissa on 16 kappaletta UV–valoja, jotka on sijoitettu nelikulmion sivuille. Lamppujen maksimi emissio on 254 nm ja intensiteetti $2,5 \text{ mW/cm}^2$ reaktorin keskikohdassa. Kvartsilasisessa reaktorissa käytetään typpi kaasua hapen poistamiseksi reaktorista, koska hapen läsnäolo pilaisi mahdollisten radikaalien muodostumisen. Reaktorin sisällä olevan membraani ja UV–lamppujen välimatka oli keskimäärin kuusi senttimetriä. Reaktorin lämpötila pystyttiin pitämään vakiona tuulettimien avulla. [17]



Kuva 8 Pieracci *et al.* tutkimuksissa käytetty UV–säteilyreaktori. [12,17]

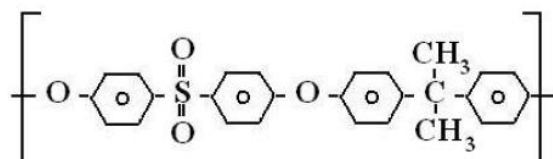
Zhong *et al.* ja Wei *et al.* käyttivät tutkimuksissaan myös 254 nm aallonpituuksista UV-lamppua. Zhong *et al.* tutkimuksessa käytettiin pintapolymerointimenetelmänä kastamista ja Wei *et al.* tutkimuksessa käytettiin upotusmenetelmää. Kuten Pieracci *et al.* tutkimuksessa myös Zhong *et al.* ja Wei *et al.* reaktoreissa käytettiin tyyppi atmosfääriä radikaalien saavuttamiseksi. Zhong *et al.* tutkimuksessa käytettiin yhtä UV-lamppu, joka oli 2 cm päässä suoraan membraanin yläpuolella. Wei *et al.* tutkimuksessa käytettiin viittä UV-lamppua jotka olivat sijoitettu laatikon jokaiselle seinälle membraanin ollessa laatikon pohjalla. [18,19]

4.2 Vaikutukset eri membraanimateriaaleihin

Useilla kaupallisista polymeereistä valmistetuilla membraaneilla on huono UV-säteilyn kestävyys. Tämän ovat tutkimuksissaan todenneet muun muassa Puro *et al.* ja Abuhabib *et al.* Heidän tutkimuksissa UV-säteilyn vaikutuksesta tapahtuvat vuon arvojen nousut ja laskut voidaan heidän mukaan selittää membraanin huokoskoon muuttumisella. [16,20] Yleisesti voidaankin sanoa, että suurin osa polymeereistä absorboi 0,3 µm syvyydeltä 95 % säteilystä, jonka aallonpituus on alle 250 nm [21]. Seuraavaksi käydään lävitse muutamia membraanin valmistusmateriaaleja, kuten polysulfoni (PSU), polyeetterisulffoni (PES) ja polyakrylinitriili (PAN), ja UV-valon mahdollisia vaikutuksia niihin.

4.2.1 Polysulfoni (PSU)

Polysulfoni on amorfinen ja läpinäkyvä erikoismuovi. Sitä valmistetaan monivaiheisella kondensaatioreaktiolla bisfenoli – A:sta ja 4,4-dikloorisulfonyylisulfonista. Kuvassa 9 on esitetty polysulfonin toistuva monomeeri. [22]



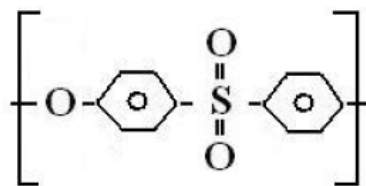
Kuva 9 Polysulfonin toistuva monomeeri. [22]

Polysulfonin hyvinä ominaisuuksina voidaan pitää sen korkeaa lujuutta, jäykkyyttä ja kovuutta. Sillä on myös hyvä terminen stabiilisuus, kemiallinen kestävyys ja hyvä IR- ja röntgensäteilyn kestävyys. Polysulfoni on myös polymeerinä inertti. Polysulfonin heikkouksina voidaan pitää sen heikkoa UV-säteilyn kestävyyttä ja huonoa väsymiskestävyyttä. Polysulfonin prosessointiin vaaditaan korkeita lämpötiloja, mikä voidaan katsoa joissakin tilanteissa haitalliseksi ominaisuudeksi.[22]

UV-säteilyn vaikutuksesta polysulfoni polymeerissa tapahtuu valohapettuminen. Polysulfonin valohapettuminen on monimutkainen prosessi, minkä seurauksena syntyy CO, CO₂, SO₂, CS₂ ja COS hajoamistuotteina.[23]

4.2.2 Polyeetterisulfoni (PES)

Polyeetterisulfoni valmistetaan, joko polysulfaatiolla tai polyeetterisynteesillä. Polyeetterisulfonin valmistuskustannukset ovat suhteellisen kalliit verrattuna muihin polymeereihin, kuten polyamidiin. Polyeetterisulfonilla on kuitenkin paremmat lämmönkestävyysominaisuudet kuin polyamideilla. [22] Kuvassa 10 on esitetty polyeetterisulfonin toistuva monomeeri.

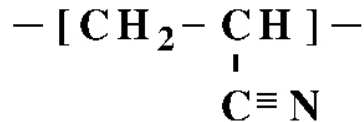


Kuva 10 Polyeetterisulfonin toistuva monomeeri. [22]

Polyeetterisulfonin monomeeri on yksi osa polysulfonin monomeeria, tämän takia sitä kutsutaankin parannelluksi versioksi polysulfonista. Polyeetterisulfonia on helpompi prosessoida verrattuna polysulfoniin. Polyeetterisulfonilla on suurimmaksi osaksi samat hyvät ominaisuudet kuin polysulfonilla, mutta sillä on myös hyvät dielektriset ja sähköiset ominaisuudet. Polyeetterisulfonilla on huono sään kestävyys ja alttius jännityssäröilylle. [22]

4.2.3 Polyakryylnitriili (PAN)

Polyakryylnitriili on additiopolymeeri, jota yleisimmin käytetään kuitumaisessa muodossa. Kuitumaista rakennetta käytetään siksi, että polyakryylnitriili pehmenee vain hieman ennen sen lämpöhajoamislämpötilaa. Huonosta muovautumisestaan johtuen polyakryylnitriiliä täytyy muokata märkänä tai kuiva kehruulla. Tärkein tuotannollinen valmistustapa polyakryylnitriilille on liuotus ja saostuspolymerisointi. [24-26] Kuvassa 11 on esitetty polyakryylnitriilin toistuva monomeeri.



Kuva 11 Polyakryylnitriilin toistuva monomeeri [24]

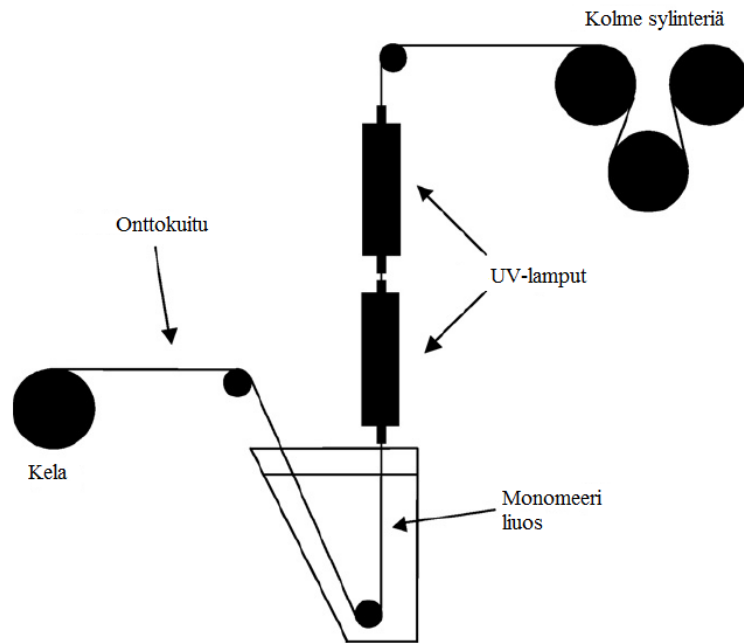
Polyakryylnitriilikuiduilla on villamainen tuntu ja ulkonäkö. Näillä kuiduilla on myös erittäin hyvä lämmön- ja kemikaalienkestävyys, sekä UV-säteilyn kestävyys. Näiden ominaisuuksien myötä polyakryylnitriilikuidut ovat alkaneet syrjäyttää villaa monissa käyttökohteissa, kuten sukissa ja paidoissa. [26]

4.3 Esisäteilytys-, upotus- ja kastamismenetelmä

Esisäteilytyksellä tarkoitetaan yleensä käsittelemättömän kuivan kaupallisen membraanin altistamista UV-säteilylle. Tämän tarkoituksena on saada membraanin pintaan muodostumaan reaktiivisia kohtia, jotka voivat reagoida muiden aineiden kanssa. Liu *et al.* tekemässä tutkimuksessa kaupallista kuivaa polyeetterisulfoni (PES) membraania säteilytettiin ennen kuin membraani saatettiin kontaktiin hydrofiilisen polyetyleeniglykolin, polyvinyylialkoholin ja kitosaanin kanssa. Tarkoituksena oli saada PES membraanista hydrofiilisempi likaantumisen estämiseksi. Membraanin UV-säteilytys tapahtui otsonifaasissa, joka auttoi peroksidi ryhmän muodostusta PES-membraanissa. Modifioinnilla saavutettiin hydrofiilisempi membraani, joka pystyi vähentämään proteiinin likaavuutta 20–60 %. [14]

Kastamismenetelmän perusideana on membraanin kastaminen liuoksessa ennen UV-säteilylle altistamista. Tässä tarkoituksena on kiinnittää liuoksessa olevat komponentit membraaniin UV-säteilyn avulla. Kim *et al.* ovat tutkineet polyvinyylidikloridi-membraanin kastamista N-vinyyli-2-pyrrolidoniin (*engl.* N-vinyli-2-pyrrolidinone) (NVP), jonka jälkeen se saatettiin kontaktiin UV-säteilyn kanssa. Tämän tarkoituksena oli saada NVP monomeerit kiinnittymään membraanin pintaan. Näin saataisiin membraanista hydrofiilisempi ja vähennettäisiin sen likaantuvuutta proteiineilla. Tutkimuksessa NVP monomeerit saatiin onnistuneesti kiinnitettyä membraanin pinnalle. Monomeerien kiinnittäminen membraaniin kuitenkin alensi membraanin vuon arvo. Vuon arvo aleni, mitä enemmän NVP monomeerejä kiinnitettiin membraanin pinnalle. Monomeerien kiinnittyminen kuitenkin vähensi membraanin likaantuvuutta, joka mahdollisti membraanin käytön likaavien proteiinien läsnä ollessa. [27]

UV-modifiointi voidaan myös tehdä onttokuiduille, kuten Goma Bilongo *et al.* ovat tehneet. Heidän tutkimuksensa tarkoituksena oli modifioida polysulffoni onttokuitumembraania diallyyli dimetyyli ammonium kloridi (DADMAC) monomeereilla. Monomeerien tarkoituksena oli lisätä onttokuidun hydrofiilisyyttä ja sitä kautta parantaa sen käyttömahdollisuuksia veden kovuuden poistossa. Kuvassa 12 on esitetty Goma Bilongo *et al.* käyttämä modifiointilaitteisto. [13]



Kuva 12 Bilongo *et al.* käyttämä UV-modifiointilaitteisto, jossa onttokuitu kulkee ensin diallyyli dimetyyli ammonium kloridi (DADMAC) monomeeri liuoksen lävitse, jonka jälkeen se säteilytetään UV-valolla. [13]

Käytetyn kastamismenetelmän tarkoituksena on saada DADMAC-monomeerit oksastumaan keskenään UV-säteilyn avulla. Monomeerien kiinnittymistä helpottamaan käytettiin tutkimuksessa myös N,N'-metyleeni-bis-akryyliamidi inhibiittoria. Käsittelemättömällä polysulfoni onttokuidulla ei ole suolan retentiota ollenkaan, mutta modifioinnin ansiosta onttokuiduille saavutettiin jopa yli 80% CaCl_2 retentio. [13]

Zhong *et al.* käyttivät tutkimuksessa pintapolymerointi menetelmänä kastamista. Heidän tarkoituksenaan oli modifioida positiivisesti varautunut nanosuodatus membraani sulfonoidulla polyfenyyylisulfonilla, jolloin membraanilla voitaisiin puhdistaa jätevettä suoraan uudelleen käyttöön ihmisille. Nanosuodatus membraanit yleensä päästävät lävitseen jätevesissä olevia aineita, jotka värjäävät veden. Tarkoituksena oli valmistaa kalvo, joka päästäisi lävitseen joitakin suoloja, mutta ei väriaineita. He onnistuivat pintapolymeroimaan polyeetterisulfoni membraaniin siten, että membraanille saatiin oikea suolaretentio. Membraanin pinta sileytyi ja paksuus kasvoi modifioinnin myötä, jonka vuoksi puhtaan veden vuon arvot laskivat hieman. Modifioidut membraanit testattiin kahdella

väriaineella, safraniini O:lla ja oranssi II. Väriaine safraniini on positiivisesti varautunut ja oranssi on negatiivisesti varautunut. Modifioidulla membraanilla oli 99.60 % retention positiivisesti varautuneeseen safraniiniin. Negatiivisesti varautuneen oranssin retentio oli vain 60 %. Tuloksista voidaan päätellä, että membraanin varauksella on merkitystä ionien retentioon. Vaihtamalla pintapolymeroitavaa polymeeriä voidaan siis vaikuttaa membraanin selektiivisyyteen.[19]

Pieracci *et al.* ovat tutkimuksessaan verranneet upotus- ja esisäteilytysmenetelmien eroavaisuuksia. Esisäteilytysmenetelmä toimisi jatkuvatoimisena prosessina paremmin, koska se on nopeampi, helpompi toteuttaa suuressa mittakaavassa ja kalvoon kiinnitettäviä monomeerejä tarvittaisiin paljon vähemmän verrattuna upotusmenetelmään. Heidän aikaisempien tutkimusten mukaan monomeerien kiinnittäminen membraaniin laskee permeabiliteettiä, jonka vuoksi he valitsivat suuremman huokoskoon membraanin modifiointiin. Pieracci *et al.* käyttivät tutkimuksessaan PES membraania, johon he kiinnittivät NVP monomeerejä. [12]

Membraanit säteilytettiin samanlaisessa reaktorissa, joka on esitelty tarkemmin kappaleessa 4.1.1, Kuvassa 8 on esitetty tutkimuksessa käytetty reaktori. Upotusmenetelmässä säteilytys tehtiin membraanille sen ollessa monomeeriliuoksessa. Upotusmenetelmällä modifioitu membraani toimi parhaiten tilanteessa, jossa tarvittiin korkeaa proteiinitenttiota. Esisäteilytysmenetelmällä modifioitu membraani toimi parhaiten sellaisissa tilanteissa, jossa proteiinin korkea läpäisevyys oli tavoiteltu. [12]

Suurin osa membraanimateriaaleista ei kestä pitkä aikaista UV-säteilytystä, jonka vuoksi Abuhabib *et al.* ovat tutkineet UV-säteilytyksen määrän vaikutusta monomeerien kiinnittymiseen ja muihin membraanin ominaisuuksiin. He käyttivät tutkimuksissaan upotus tekniikkaa, kahta eri monomeeri liuosta, kolmea erisäteilytysaikaa ja membraanina heillä oli polyeetterisulfoni (PES). Abuhabib *et al.* tarkoituksena oli vähentää membraanin likaantumista humushappoa sisältäviä liuoksia suodatettaessa. Monomeereina heillä oli käytössä 4 % ja 8 %

eteenidiamidi dihydrokloridi akryylihapon seos ja UV-säteilytys aikoina he käyttivät 3, 5 ja 7 minuuttia. Modifioinnin seurauksena Membraanin puhtaanveden vuon arvo laski hieman, mutta modifioinnilla saavutettiin paremmat suolarententiot. Parhaimpaan lopputulokseen päästiin kun käytettiin 4 % liuosta ja viiden minuutin UV-säteilytys aikaa tai 8 % liuosta ja kolmen minuutin UV-säteilytys aikaa. [20]

5. YHTEENVETO

Membraanien modifiointi monomeerien avulla vaikuttaa modifioitavan membraanin suodatusominaisuuksiin. Monomeerien käyttö membraanin modifioinnissa antaa paljon vaihtoehtoja lopputulokselle, vaikka pintapolymeroinnissa ei voidakaan kontrolloida kiinnittymistä. Pintakiinnityksessä on helpommin saavutettavissa membraanille haluttu ominaisuus, mutta monomeerien kiinnittäminen membraaniin on rajoittunutta.

Jatkuvatoimista prosessia ajatellen esisäteilytys- ja kastamismenetelmät ovat upotusmenetelmään verrattuna helpommin toteutettavissa. Tällöin UV-säteilytys tapahtuu erillisessä yksikössä ja pintapolymerointi omassa yksikössään. Esisäteilytyksen voidaan olettaa olevan kaikista tehokkain, koska tällöin polymeeriä ei mene hukkaan. Esisäteilytyksessä membraaniin syntyneisiin radikaaleihin kiinnittyy monomeereja ja kiinnittymättömät monomeerit jäävät liuokseen. Jatkuvatoimisen pintapolymeroinnin haasteena on kuitenkin hapen läsnäolo, joka estää radikaalien muodostumisen. Teollisen mittakaavan sovelluksen toteuttaminen vaatiikin tämän ongelman ratkaisemisen.

Pintapolymerointi voikin olla pienemmän mittakaavan likaantuvuusongelmien ratkaisu, jossa vain tarvittava määrä membraania modifioidaan. Pintapolymerointi voi olla myös helpompi ratkaisu likaantumisen estämiseksi kuin kokokaan uuden membraanin kehittäminen. Pintapolymeroinnilla voidaan myös polymeeriä vaihtamalla saavuttaa erilaisia ominaisuuksia modifioituun membraaniin.

Lähteet

1. R. Baker, *Membrane Technology and applications*, 2nd, John Wiley & Sons 2004.
2. M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd, Kluwer Academic Publishers 1996.
3. M. N. Abu Seman, M. Khayet, Z. I. Bin ALi, and N. Hilal, Reduction of nanofiltration membrane fouling by UV-initiated graft polymerization technique, *Journal of Membrane Science*, **355**, 2010, s.133-141.
4. Aquaglobal H₂O [Verkkodokumentti] [Viitattu 14.6.2012] Saatavilla <http://aquaglobalh2o.com>.
5. B. Van der Bruggen and J. Geens, Nanofiltration, N. Li, A. Fane, W. Ho, T. Matsuura (eds.), *Advanced Membrane Techonology and Applications*, John Wiley & Sons, 2008, s.271-296.
6. J. Kucera, *Reverse Osmosis - Design, Processes, and Applications for Engineers*, John Wiley & Sons 2012.
7. A. Charfi, N. Amar, and J. Harmand, Analysis of fouling mechanisms in anaerobic membrane bioreactors, *Water Research*, **46**, 2012, s.2637-2650.
8. M. Ulbricht, K. Richau, and H. Kamusewitz, Chemically and morphologically defined ultrafiltration membrane surfaces prepared by heterogeneous photo-initiated graft polymerization, *Colloids and Surfaces A*, **138**, 1998, s.353-366.
9. M. Ulbricht, Advanced functional polymer membranes, *Polymer*, **47**, 2006, s.2217-2262.
10. S. Schwark and M. Ulbricht, Toward protein-selective membrane adsorbers: A novel surface-selective photo-grafting method, *European Polymer Journal*, **48**, 2012, s.1914-1922.
11. D. He, H. Susanto, and M. Ulbricht, Review: Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation of polymeric membranes, *Progress in Polymer Science*, **34**, 2009, s.62-98.
12. J. Pieracci, D. W. Wood, J. V. Crivello, and G. Belfort, UV-Assisted Graft Polymerization of N-vinyl-2-pyrrolidinone onto Poly(ether sulfone) Ultrafiltration Membranes: Comparison of Dip versus Immersion Modification Techniques, *Chemistry of Materials*, **12**, 2000, s.2123-2133.
13. T. Goma Bilongo, J. -. Remigy, and M. J. Clifton, Modification of hollow fibers by UV surface grafting, *Journal of Membrane Science*, **364**, 2010, s.304-308.

14. S. X. Liu, J. - Kim, and S. Kim, Effect of Polymer Surface Modification on Polymer-Protein Interaction via Hydrophilic Polymer Grafting, *Journal of Food Science*, **73**, 2008, s.143-150.
15. J. Daintith and E. Martin, *A Dictionary of Science*, 6th, Oxford University Press 2010.
16. L. Puro, M. Mänttari, A. Pihlajamäki, and M. Nyström, Characterization of modified nanofiltration membranes by octanoic acid permeation and FTIR analysis, *Chemical Engineering Research and Design*, **84**, 2006, s.87-96.
17. J. Pieracci, J. V. Crivello, and G. Belfort, Photochemical modification of 10 kDa polyethersulfone ultrafiltration membranes for reduction of biofouling *Journal of Membrane Science*, **156**, 1999, s.223-240.
18. W. Xi, W. Rong, L. Zhansheng, and A. Fane, Development of novel electrophoresis-UV grafting technique to modify PES UF membranes used for NOM remol, *Journal of Membrane Science*, **273**, 2005, s.47-57.
19. P. S. Zhong, N. Widjojo, T. Chung, M. Weber, and C. Maletzko, Positively changer nanofiltratio (NF) membranes via UV grafting on sulfonated polyphenylenesulfone (sPPSU) for effective remol of textile dyes from waste water, *Journal of Membrane Science*, **417-418**, 2012, s.52-60.
20. A. A. Abuhabib, A. W. Mohammad, N. Hilal, R. A. Rahman, and A. H. Shafie, Nanofiltration membrane modification by UV grafing for salt rejection and fouling resistance improvement for brackish water desalination. *Desalination*, **295**, 2012, s.16-25.
21. J. Dever, B. Banks, K. Grod, and S. Miller, Degradation of Spacecraft Maerials, M. Kutz (ed.), *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, William Andrew Publishing, 2005, s.465- 501.
22. Sanna Nykänen. - Polysulfoni (PSU) ja polyeetterisulfoni (PES) [Verkkodokumentti] [Viitattu 14.6.2012] Saatavilla http://www.valuatlas.fi/tietomat/docs/plastics_PSU_PES_FI.pdf.
23. G. Wypch, *Hanbook of Material Weathering*, 4th, ChemTec Publisheing, Toronto, 2008.
24. Anonymous - Information, education, resources and expertise in the field of polymer processing [Verkkodokumentti] [Viitattu 14.6.2012] Saatavilla <http://www.polymerprocessing.com/polymers/PAN.html>.
25. H. Allcock, F. Lampe, and J. Mark, *Contemporary polymer chemistry*, 3rd, Pearson Education 2003.
26. G. Odian, *Principles of Polymerization*, 4th, John Wiley & Sons 2004.

27. D. S. Kim, J. S. Kang, K. y. Kim, and Y. M. Lee, Surface modification of a poly(vinyl chloride) membrane by UV irradiation for reduction in sludge adsorption, *Desalination*, **146**, 2002, s.301-305.