

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
Teknillinen tiedekunta  
Kemiantekniikka

*Paula Pylkkänen*

**MIKROHUOKOISEN PINNOITTEEN KEHITTÄMINEN  
SUODATINKANKAAN PÄÄLLE**

Tarkastajat: Prof. Mika Mänttari  
Prof. Antti Häkkinen

Ohjaajat: TkL. Bjarne Ekberg  
DI Aimo Rautanen  
Prof. Mika Mänttari  
Prof. Antti Häkkinen

## ALKUSANAT

Tämä työ on tehty Lappeenrannan teknillisessä yliopistossa 1.3–31.8.2012 LUT Kemian laboratorioissa. Kiitos Outotecille mielenkiintoisesta aiheesta ja työni rahoittamisesta. Suuret kiitokset professori Mika Mänttärille, professori Antti Häkkinenille, ohjaajilleni Bjarne Ekbergille ja Aimo Rautaselle, sekä Arto Pihlajamäelle neuvoista ja kärsivällisestä vastaamisesta haastaviin kysymyksiin. Kiitokset myös Daria Nevstruevalle arvokkaista membraanivalmistukseen liittyvistä neuvoista. Lisäksi haluan kiittää Toni Väkipartaa erinomaisista SEM-kuvista ja Timo Laaksoa avusta pinnoituskokeissa.

Lämpimät kiitokset perheelle tuesta ja kannustuksesta jokaisella elämän virstanpylväällä. Kotikonnuille on aina hyvä palata keräämään ajatuksia ja voimia tulevia haasteita varten. Ystäville kiitos maratonpuheluista, lenkeistä ja kahvitteluhetkistä, jotka ovat auttaneet jaksamaan koko opiskeluajan. Kiitos myös työkavereille tuesta ja avusta. Erityiskiitokset haluan osoittaa Perttu Muhoselle, joka saa minut aina nauramaan ja jonka tukeen voin luottaa joka päivä.

Lappeenrannassa, 14.9.2012

Paula Pylkkänen

## **TIIVISTELMÄ**

Lappeenrannan teknillinen yliopisto  
Teknillinen tiedekunta  
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Paula Pylkkänen

### **Mikrohuokoisen pinnoitteen kehittäminen suodatinkankaan päälle**

Diplomityö  
2013

76 sivua, 43 kuvaa ja 10 taulukkoa

Tarkastajat: Prof. Mika Mänttari, Prof. Antti Häkkinen  
Ohjaajat: TkL. Bjarne Ekberg, DI Aimo Rautanen, Prof. Mika Mänttari,  
Prof. Antti Häkkinen

Hakusanat: membraanin valmistus, faasi-inversio, pinnoittaminen,  
komposiittimembraani

Mikrohuokoisia membraaneja käytetään monissa suodatussovelluksissa kuten vedenpuhdistuksessa. Tämän työn tavoite oli pinnoittaa suodatinkankaita mikrohuokoisella membraanilla. Membraanimateriaalin ja suodatuskankaan yhdistelmällä tavoiteltiin komposiittimateriaalia, jolla on membraanin selektiivinen erotuskyky ja kankaan mekaaniset ominaisuudet.

Tämän työn kirjallisuusosa käsittelee membraanin valmistusta faasi-inversiomenetelmällä, pinnoitteeksi soveltuvia membraanimateriaaleja sekä pinnoitteen lujittamista. Kokeellisessa osassa suodatuskankaalle kehitettiin sopivaa pinnoitusmenetelmää. Pinnoitemateriaaleina käytettiin akryylidispersioainetta, polyamidia ja polysulfonia.

Tuloksista huomattiin, ettei akryylidispersioaine soveltunut pinnoitemateriaaliksi. Kangasta onnistuttiin pinnoittamaan polyamidilla ja pinnoitusolosuhteita kontrolloimalla saatiin aikaiseksi pinnoite, joka pysyi kankaassa kiinni ja jonka rakenne koostui noin 12 µm huokosista. Polymeeriliuoksen pitoisuuden huomattiin vaikuttavan pinnoitteen rakenteeseen, mutta siihen jäi edelleen suuria avoimia huokosia. Suuret yksittäiset huokokset laskivat kuplapistepainetta ja tekivät huokoskokojakaumasta leveämmän. Polyamidipitoisuudella 14 ja 16 m-% pinnoite oli tunkeutunut kankaan sisään ja sen rakenne oli huokoinen, mutta pintakerrokseen muodostunut tiivis ihokerros tukki materiaalia. Tulosten perusteella kankaiden pinnoittaminen membraanikerroksella on mahdollista mutta pinnoitusprosessia täytyy edelleen kehittää, jotta päästään pienempään huokoskokoon ja kapeampaan huokoskokojakaumaan pinnoitteessa.

## **ABSTRACT**

Lappeenranta University of Technology  
Faculty of Technology  
Chemical Engineering

*Paula Pylkkänen*

### **Development of microporous coating on filter fabric**

Master's thesis  
2013

76 pages, 43 figures and 10 tables

Examiners: Prof. Mika Mänttari, Prof. Antti Häkkinen  
Supervisors: Lic.Sc. (Tech.) Bjarne Ekberg, MSc. (Tech.) Aimo Rautanen,  
Prof. Mika Mänttari, Prof. Antti Häkkinen

Keywords: membrane preparation, phase inversion, fabric coating, composite membrane

Microporous membranes are widely used in different filtration applications such as water purification. The aim of this thesis was to coat filter cloths with microporous membrane layer. The aim of combining porous membrane material and mechanically strong filter cloth is to provide selective and strong composite membrane.

In the literature part of this work membrane preparation adapting phase inversion method, membrane materials applicable to membrane preparation and hardening of coating are examined. In the experimental part a coating method for filter cloth was developed. In the coating experiments acrylic dispersion, polyamide and polysulfone were used as coating materials.

The results revealed that acrylic dispersion formed non-porous dense structure and consequently was not suitable coating material. Filter cloth was successfully coated with polyamide and by controlling the preparation conditions, the coating was managed to attach to the filter cloth. The pore size of the coating was approximately 12  $\mu\text{m}$ . The polymer concentration had an effect on the pore size, but few larger pores in the coating surface reduced the bubble point pressure. With polyamide concentration of 14 and 16 w-% the coating penetrated into the filter cloth and formed a composite membrane with desired porous structure. However, on the top of the coating an undesired dense skin layer was formed. The results showed that it is possible to coat a filter cloth with membrane layer but the coating process need to be further developed in order to achieve smaller pore sizes and narrower pore size distribution in the coating layer.

## Symboliluettelo

### Roomalaiset aakkoset

A	tehollinen suodatuspinta-ala	$m^2$
$g_{12}$	saostimen ja liuottimen välinen vuorovaikutusparametri	-
$g_{13}$	saostimen ja polymeerin välinen vuorovaikutusparametri	-
$g_{23}$	liuottimen ja polymeerin välinen vuorovaikutusparametri	-
k-%	kosteuspitoisuus	%
m-%	massaprosentti	%
$m_k$	kuivan kankaan massa	g
$m_m$	märän kankaan massa	g
$P_v$	vedenläpäisevyys	$L/(m^2hbar)$
$P_i$	ilmanläpäisevyys	$L/(m^2hbar)$
p	suodatuspaine	bar
S	leviämiskerroin	$mN/m$
t	suodatusaika	h
$V_i$	kankaan läpäisseen ilmamäärän tilavuus	L
$V_v$	suodattuneen veden tilavuus	L

### Kreikkalaiset aakkoset

$\gamma_{SG}$	kiinteän aineen pinnan vapaa energia	$mN/m$
$\gamma_{SL}$	kiinteän aineen ja nesteen välinen rajapintajännitys	$mN/m$
$\gamma_{LG}$	nesteen pintajännityksen horisontaali komponentti	$mN/m$
$\rho$	neliömassa	$g/m^2$
$\phi_1$	komponentin 1 tilavuusosuus	-

## Lyhenteet

BP	kuplapiste, <i>eng. bubble point</i>
DMAc	dimetyyliasetamidi
DMF	dimetyyliformamidi
DMSO	dimetyylisulfoksidi
FTIR	Fourier infrapunaspektroskopia
NMP	n-metyyli-2-pyrrolidoni
PA	polyamidi
PEEK	polyeetterieetteriketoni
PEG	polyetyyliyglykoli
PEI	polyeetteri-imidi
PES	polyeetterisulfoni
PFP-esteri	pentafluorofenyyliesteri
PS	polysulfoni
PVA	polyvinyylialkoholi
PVC	polyvinyylikloridi
PVDF	polyvinyliideenifluoridi
PVP	polyvinyylipyrrolidoni
SEM	pyyhkäisyelektronimikroskooppi

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO .....	2
	KIRJALLISUUSOSA .....	4
2	FAASI-INVERSIOTEKNIikka.....	4
2.1	Valmistusparametrien vaikutus pinnoitteen ominaisuuksiin .....	6
2.1.1	Polymeerin, liuottimen ja saostimen konsentraatio .....	13
2.1.2	Täyte- ja lisäaineet .....	16
2.1.3	Valetun polymeerikerroksen paksuus.....	17
2.1.4	Saostusväliaine ja saostusaika .....	17
2.1.5	Lämpötila .....	22
2.1.6	Tukimateriaalin ominaisuudet .....	23
3	PINNOITTEEKSI SOVELTUVAT POLYMEERIMATERIAALIT .....	24
3.1	Selluloosa .....	26
3.2	Polyamidit .....	27
3.3	Polyeetterit .....	28
3.4	Vinyylit ja -alkoholit .....	29
4	PINNOITTEEN LUJITTAMINEN .....	30
4.1	Ristisilloittajat .....	32
4.2	Lämpökäsittely .....	33
4.3	Säteily .....	34
4.4	Muita lujitusmenetelmiä .....	38
	KOKEELLINEN OSA .....	40
5	TYÖN TARKOITUS.....	40
6	MATERIAALIT JA MENETELMÄT .....	40
6.1	Tukikangas .....	40
6.2	Polymeeriliuokset .....	40
6.3	Akrylidispersioaine .....	41

6.4	Pinnoitteen valmistusvälineet .....	41
6.4.1	Mankeli .....	41
6.4.2	Pinnoitusvälineet.....	42
6.5	Pesukokeet .....	43
6.6	Akrylidispersioainekokeet .....	47
6.7	Polyamidi- ja polysulfonipinnoitukset.....	48
6.8	Kaupalliset mikrohuokoiset kankaat.....	50
6.9	Kankaiden karakterisointi .....	50
7	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU .....	54
7.1	Kankaan pesukokeet .....	54
7.2	Akrylidispersioainekokeet .....	58
7.2.1	Ilman- ja vedenläpäisevyydet .....	59
7.2.2	Vesivärikokeet .....	65
7.3	Polyamidi- ja sulfonipinnoitukset .....	66
7.4	Kaupalliset mikrohuokoiset kankaat.....	70
8	JOHTOPÄÄTÖKSET .....	74
9	JATKOTUTKIMUSEHDOTUKSET .....	76

## 1 JOHDANTO

Kiinnostus membraanitekniikan käyttömahdollisuuksiin erilaisissa erotusprosesseissa on viimeaikoina kasvanut tiukempien ympäristömääräysten ja prosesseihin kohdistuvien energiansäästövaatimusten vaikutuksesta. Yksinkertaistettuna membraanilla tarkoitetaan polymeeristä tai epäorgaanisesta aineesta valmistettua ohutta kalvoa. Membraanien huokoskoko vaihtelee välillä 10–0,0001  $\mu\text{m}$  ja määräytyy käyttötarkoituksen mukaan. Erotus membraanisuodattimen läpi tapahtuu konsentraatio- tai paine-eron vaikutuksesta. Membraanitekniikkaa käytetään nykyisin laajasti mm. elintarviketeollisuudessa, metsäteollisuudessa ja lääketeollisuudessa. [1]

Vaativampiin suodatusprosesseihin voidaan käyttää tukimateriaalin päälle valmistettuja komposiittimembraaneja. Komposiittimembraani koostuu tavallisesti tukimateriaalista kuten suodatuskangas, joka on pinnoitettu polymeerimembraanilla. Tukimateriaali antaa komposiittimembraanille mekaanista kestävyyttä, kun taas selektiivinen erotus tapahtuu hauraammassa membraanimateriaalissa. [2]

Membraanipinnoite voidaan valmistaa useilla eri menetelmillä, joista yleisin on faasi-inversio upotussaostuksella. Faasi-inversiossa tukimateriaalin päälle valetaan ohut kerros polymeeriliuosta, jonka jälkeen pinnoite upotetaan sopivaan saostimeen ja kuivataan. Faasi-inversioprosessissa muodostuvan membraanipinnoitteen rakenteeseen vaikuttaa moni prosessiparametri, kuten käytettävä polymeeri ja sen konsentraatio liuoksessa, luotin, lämpötila ja saostusväliaine. [1-3]

Mikrohuokoisen pinnoitteen valmistaminen on haastavaa kankaalle asetettujen laatuvaatimusten vuoksi: kankaan kuplapisteen tulisi olla riittävän korkea, mutta sen läpäisevyyden tulisi silti laitteiston kapasiteetin takia olla riittävä. Tavoitteena on siis luoda riittävän tiivis pinta tukkimatta materiaalia kokonaan. Kankaan huokoskokojakauman tulisi täten olla mahdollisimman kapea, eli kankaassa olevien huokosten tulisi olla mahdollisimman samankokoisia eikä rakenteessa

saisi olla yksittäisiä suuria, kuplapistettä laskevia huokosia. Vedenläpäisevyyden parantamiseksi pinnoitetun kankaan tulisi olla mahdollisimman hydrofiilinen.[2,3]

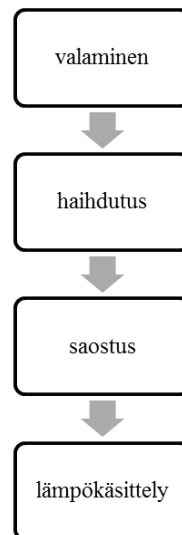
Työn kirjallisuusosassa perehdytään membraanipinnoitteen rakenteeseen vaikuttaviin prosessiparametreihin, esitellään yleisiä polymeerisiä membraanimateriaaleja ja keinoja lujittaa pinnoite. Kokeellisessa osassa keskitytään pinnoitetun mikrohuokoisen kankaan valmistusprosessin kehittämiseen. Kangasta pinnoitetaan akrylidispersioaineella sekä kahdella polymeerillä, polyamidilla ja polysulfonilla. Työhön ei sisälly pinnoitteen lujitusmenetelmän kehittämistä.

## KIRJALLISUUSOSA

### 2 FAASI-INVERSIOTEKNIikka

Faasi-inversio on yksi yleisimmistä menetelmistä valmistaa anisotrooppisia membraaneja. Anisotrooppisissa membraaneissa on ohut selektiivinen pintakerros, jonka alla on huokoisempi tukikerros. Pintakerros määrittelee membraanin erotusominaisuudet, kun taas tukikerros antaa membraanille mekaanista kestävyyttä ja määrää membraanin läpi kulkevan vuon suuruuden. Anisotrooppisten membraanien suodatuskapasiteetti on suurempi kuin isotrooppisten, koska pintakerros on suhteellisen ohut verrattuna tukikerroksen paksuuteen. [4,5]

Faasi-inversiomenetelmiä on neljä: upotussaostus, höyryn aiheuttama faasierottuminen, lämpötilan aiheuttama faasierottuminen ja kuivavalaminen. [5] Yleisin membraanin valmistusprosessi on Loeb–Sourirajan-upotussaostusprosessi, joka on esitetty kuvassa 1.

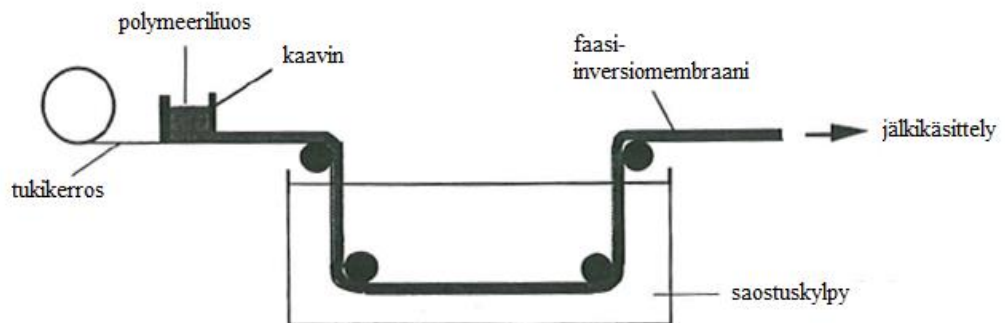


Kuva 1 Membraanin valmistus Loeb–Sourirajan-prosessilla. [4]

Membraanin valmistus Loeb-Sourirajan-prosessilla aloitetaan liuottamalla haluttu polymeeri sopivaan liuottimeen. Polymeeriliuos valetaan sopivalle inertille alustalle sopivan rakokoon omaavan kaapimen avulla. Kaapimen rakokorkeus

säädetään tavoitellun membraanin paksuuden mukaan. Kaapimena voidaan käyttää esimerkiksi viivoitinta tai kaupallista membraanien valmistukseen tarkoitettua muottia. Kaupalliset kaapimet koostuvat tyypillisesti teräksisestä terästä, joka lepää kahden jalaksen päällä. Terän ja alustan välisen raon korkeutta voidaan säätää tietynpaksuisen membraanin valmistamiseksi. Laboratoriomittakaavaan tarkoitettut muotit ovat yleensä käsikäyttöisiä. [1,4,6,7]

Valetun polymeeriliuosfilmin annetaan saostua sopiva aika ilmassa, kunnes se upotetaan saostimeen. Saostimena käytetään tyypillisesti vettä. Saostimessa nestetilä jakaantuu kahdeksi nestefaasiksi ja korkeamman polymeerikonsentraation nestefaasi jähmettyy kiinteäksi membraaniksi. Kiinteä polymeeririkasfaasi muodostaa membraanimatriisin ja vähän polymeeriä sisältävä nestefaasi muodostaa membraanin huokokset. Membraanin valmistusprosessi faasi-inversiolla on esitetty kuvassa 2. [1,6,7]



Kuva 2 Membraanin valmistusprosessi faasi-inversiolla. [1]

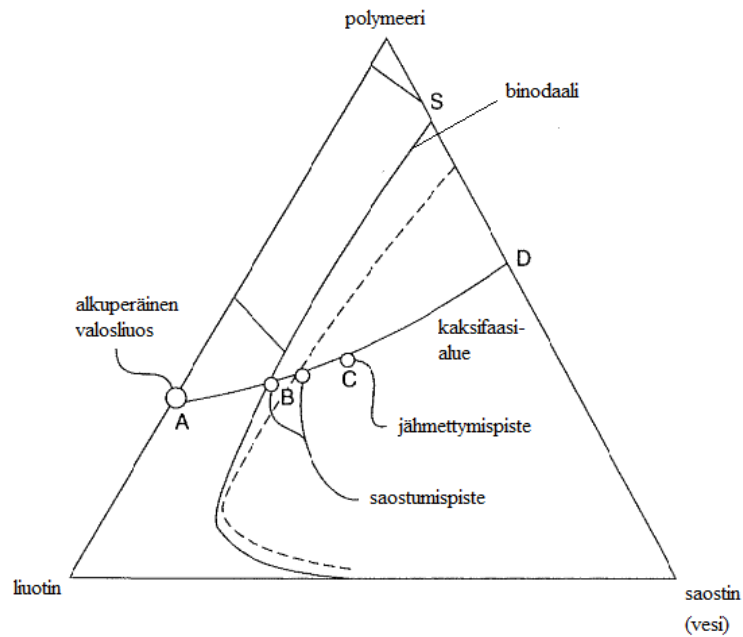
Neste-neste faasi-inversio voidaan aikaansaada usealla eri menetelmällä, jotka perustuvat joko muutokseen lämpötilassa ja/tai muutokseen polymeeriliuoksen koostumuksessa. Yleisin menetelmä on siis upottaa valettu polymeerikerros saostimeen, joka on yleensä vesi. Veden absorptio ja liuottimen poistuminen saostavat nopeasti kiinteän polymeerifaasin. Toinen vaihtoehto on asettaa polymeerivalos kosteaan ympäristöön, jolloin vesihöyry absorboituu polymeerifilmiin samalla kun siitä poistuu liuotinta. Saostus voidaan tehdä myös lämmittämällä valettava polymeeriliuos korkeampaan lämpötilaan, jolloin

polymeeriliuoksen viileneminen aiheuttaa saostumisen (lämpötilan aiheuttama hyytyminen). Valosliuoksessa voidaan myös käyttää useita eri liuottimia jolloin yhden liuottimen haihduttaminen muuttaa polymeeriliuoksen rakennetta ja polymeerifilmi saostuu. [1,8]

## **2.1 Valmistusparametrien vaikutus pinnoitteen ominaisuuksiin**

Valmistusolosuhteilla on suuri merkitys muodostuvan membraanin ominaisuuksiin, kuten vuohon, retentioon ja huokoskokoon. Optimaaliset prosessiolosuhteet tulee määrittää ennen valmistuksen aloittamista, jotta membraanin ominaisuudet vastaavat laatuvaatimuksia. Valmistukseen käytettävällä polymeerillä on suuri vaikutus esim. membraanin hydrofiilisyyteen, mutta ominaisuuksiin vaikuttavat sen lisäksi polymeeriliuoksen konsentraatio, liuotin ja sen konsentraatio, täyteaineet, ilman ja vesihäuteen lämpötila, valetun polymeerikerroksen paksuus, liuoksen vaikutusaika pinnalla, tukimateriaalin ominaisuudet, sekä valmiin membraanin kuivatus. [4,9]

Liuottimen, polymeeriliuoksen ja liuottamattoman nesteen konsentraatioilla on merkittävä vaikutus valmistettavan membraanin ominaisuuksiin. Membraanin muodostuminen on havainnollistettu kolmifaasidiagrammissa kuvassa 2. [4]



Kuva 3 Faasidiagrammi membraanin valmistusprosessista alkuperäisestä polymeerikonsentraatiosta (A) lopulliseen membraaniin (D). [4]

Liuottamattoman nesteen ja liuottimen välinen affiniteetti vaikuttaa binodaalikäyrän sijaintiin. Binodaali kuvaa tilaa, jossa kahden eri faasin on termodynaamisesti edullista esiintyä samanaikaisesti. Suuri yhteinen affiniteetti edistää kolmikomponenttisytemin erottumista, jolloin sekoittuvuusaukon (*eng.* miscibility gap) sijainti siirtyy lähemmäs polymeeri-liuotin-akselia. Tällöin tarvitaan vähemmän liuotinta kahden nestefaasin väliseen erotukseen. Myös sidosviivan loiva alkupää siirtyy lähemmäs liuottimen kulmaa liuottimen ja saostimen yhteisen affiniteetin kasvaessa. [8]

Faasi-inversioon liittyvät alkeisprosessit on listattu taulukossa I. Alkeisprosessit ovat jäähdytystä lukuun ottamatta kaikki aineensiirtoprosesseja. Primaarinen aineensiirto tapahtuu välittömästi sen jälkeen kun valettu polymeeriliuos on upotettu vesihauteseen. Primaarisen aineensiirron suunta on aina kohtisuoraan valosliuoksen ja vesihautteen rajapinnasta. Primaarisen aineensiirron aikana muodostuva membraani yleensä kutistuu, sillä enemmän ainetta siirtyy pois membraanista kuin siihen tulee lisää. [10]

Taulukko I Faasi-inversion alkeisprosessit. [10]

ryhmä	alkeisprosessi
(i) Primaarinen ln/l/po aineensiirto	Ensisijaisen aineensieron muodot (ia) polymeerin suora akkumulaatio (ib) komponenttien diffuusio (ic) komponenttien konvektio (id) komponenttien hydrodynaaminen virtaus (ie) pituussuuntainen ja poikittainen geelikutistuma
(ii) Sekundaarinen ln/l/po aineensiirto	Faasierottumisen muodot (iia) polymeeriköyhän faasin ytimenmuodostus ja kasvaminen (iib) spinodaalinen faasierkautuminen (iic) polymeeririkkaan faasin ytimenmuodostus ja kasvaminen (iid) kaikissa faaseissa tapahtuva ydinten yhteenkasvaminen
(iii) Akkumuloituneen polymeerin jähmettyminen	Systeemin muokkaamisen muodot (iiia) hyytyminen (iiib) lasittuminen (iiic) kiteytyminen
(iv) Tertiäärinen ln/l/po aineensiirto	(iva) polymeeriköyhän faasin luottaminen (ivb) geelin luottaminen
(v) Kvartaarinen ln/po aineensiirto	(terminen) lämpökäsittely

ln/l/po: liuottamaton neste/liuotin/polymeeri

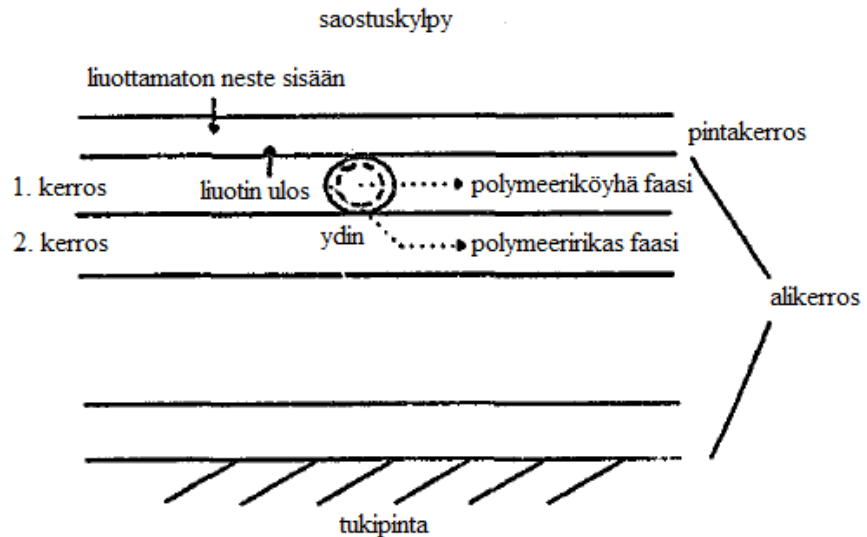
Sekä primaarisessa että sekundaarisessa aineensierrossa faasierottuminen tapahtuu pääasiassa diffuusion aiheuttaman termodynaamisen epätasapainon ansiosta. Sekundaarisessa aineensierrossa kaksi faasia, polymeeriköyhä ja polymeeririkas faasi alkavat muodostua. Kaikki kolme komponenttia liikkuvat systeemissä kaikkiin avaruussuuntiin myös niiden konsentraatiogradientteja vastaan. Spinodaalisessa faasierottumisessa muodostuvien uusien faasien kemiallinen koostumus vastaa tasapainokoostumusta ja ytimenmuodostumisessa ja kasvussa tasapainofaasi muodostuu jo faasierottumisen alkuvaiheessa. Tasapainotilassa olevien faasien kemialliset koostumukset voidaan määrittää faasitasapainon avulla faasidiagrammista. Koska faaseilla on eri valontaitekerroin, valo siroaa faasien rajapinnasta ja membraanimuodostussysteemi näkyy sameana. Sameutta voidaan siis käyttää faasierotuksen edistymisen määrittämiseen. [10]

Faasisiirtymistä voidaan ennustaa diffuusiokerroimen  $k$  avulla [8].

Diffuusiokerroin lasketaan yhtälöllä (1)

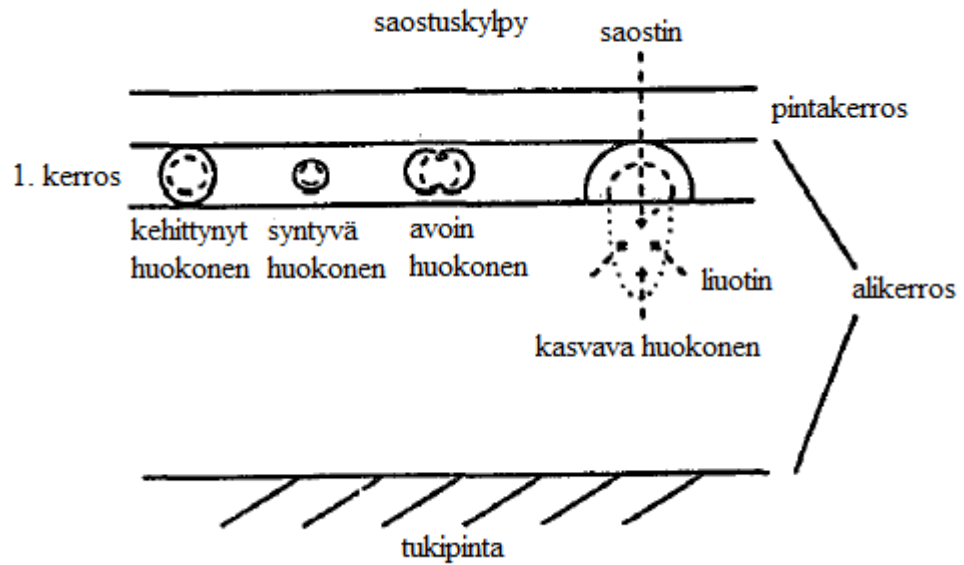
$$k = \frac{\bar{n}_2}{\bar{n}_1} \quad (1)$$

jossa  $\bar{n}_1$  ja  $\bar{n}_2$  ovat liuottamattoman nesteen ja liuottimen diffuusiovirrat. Kuvassa 4 on esitetty kaavio liuottimen ja saostimen virtauksista valetussa polymeerikerroksessa.



Kuva 4 Kaavioesitys faasi-inversiossa valetusta polymeeriliuoskerroksesta, sekä huokosrakenteesta. [8]

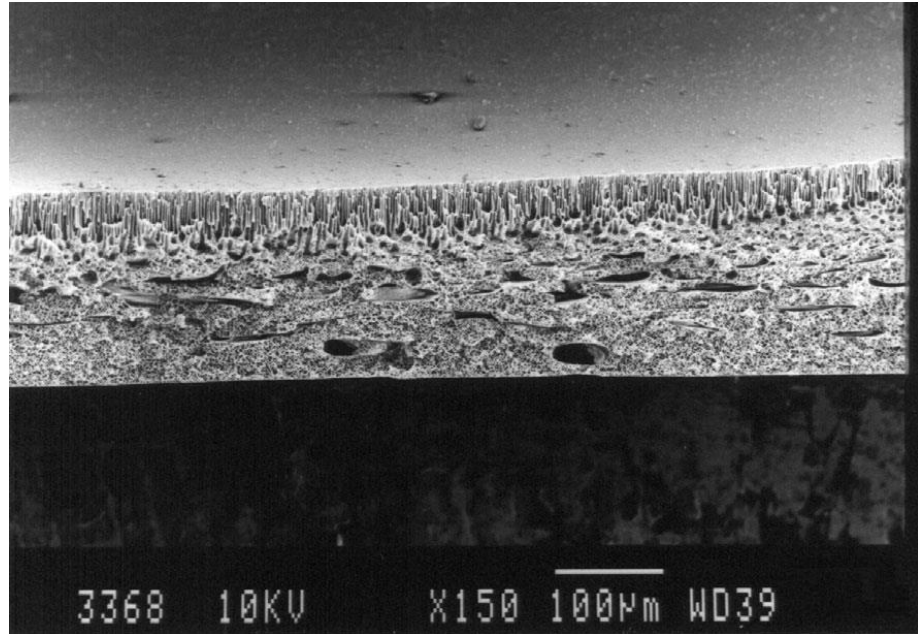
Huokonen kasvaa, jos siihen voi jatkuvasti diffundoitua saostinta, joka aiheuttaa myös liuottimen diffundoitumisen huokosen sisään. Liuottimen diffuusio huokoseen aiheuttaa huokosta ympäröivän polymeeririkkaan faasin polymeerikonsentraation kasvun. Kuten mainittu, liuottimen ja saostimen välinen affiniteetti määrää diffuusionopeuden. Affiniteetti määrää myös huokosten koon, sillä polymeerikonsentraatio polymeeririkkaassa faasissa lisääntyy paljon matalalla yhteisellä affiniteetilla ja huokosen seinämä jähmettyy välittömästi. Affiniteetin ollessa pieni myös diffuusionopeus ja huokosen kasvunopeus ovat pieniä. Tämän vuoksi myös huokosen koko on suhteellisen pieni. Huokosen kasvu on esitetty kuvassa 5. [8]



Kuva 5 Huokosen kasvaminen polymeeriliuosfilmissä. [8]

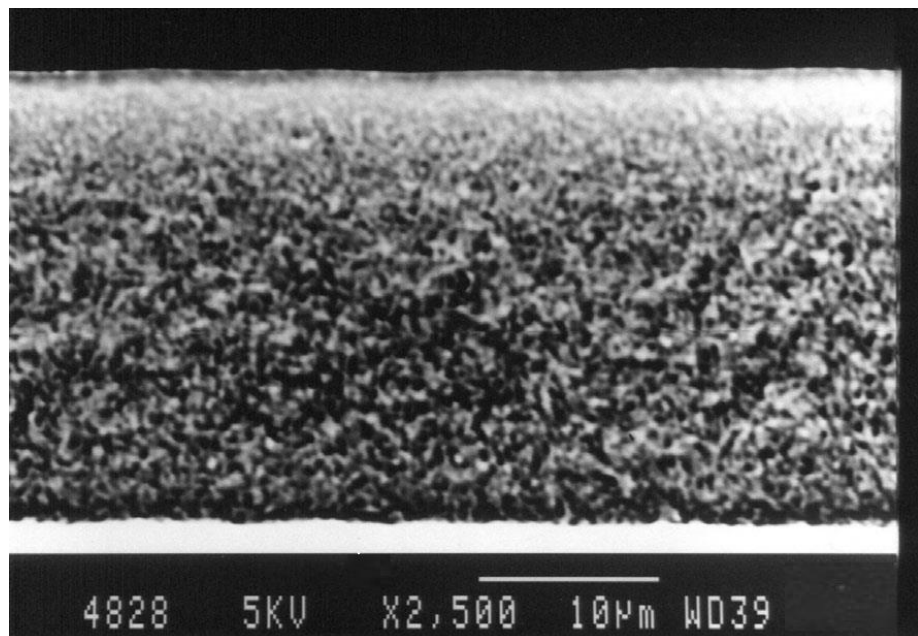
Membraani muodostuu polymeeririkkaan faasin jähmettyessä, jolloin myös huokosen kasvu pysähtyy. Jähmettyminen on tärkein huokosseinämän rakenteeseen vaikuttava prosessivaihe. Ytimen muodostumisajat vaihtelevat, joten alikerroksen ensimmäisessä kerroksessa on sekä täysin kehittyneitä huokosia, syntyviä huokosia että avoimia huokosia. Membraanin poikkileikkausrakenne voi olla huokoinen tai helmimäinen riippuen siitä tapahtuuko ytimenmuodostus ja kasvu polymeeriköyhässä vai rikkaassa faasissa. [8,10]

Jähmettymismuodot eivät ole aineensiirtoprosesseja, sillä molekyylien etenevä liike ja aineensiirto ovat pysähtyneet ja muuttuneet sisäiseksi liikkeeksi. Membraaninmuodostussysteemi (suoraan akkumuloitunut polymeeri) ja/tai useissa tapauksissa muodostunut polymeeririkas faasi jähmettyvät ja muodostavat kiinteän membraanirakenteen. Ensimmäisessä tapauksessa myös membraanin tiivis pintakerros on muodostunut ja jälkimmäisessä membraanin perusosa muodostuu joko sienimäisen huokoiseksi, kahtaisjatkuvaksi (*eng.* bicontinuous) tai helmimäiseksi. Jähmettyminen voi tapahtua hyytymällä, lasittumalla ja kiteytymällä tai näiden yhdistelmällä. Kuvassa 6 on esitetty poikkileikkaus huokoisesta membraanista, jonka rakenteessa makrovoideja. [10]



Kuva 6 Poikkileikkaus rakenteeltaan solumaisesta huokoisesta polysulfonimembraanista, jossa on makrovoideja. [10]

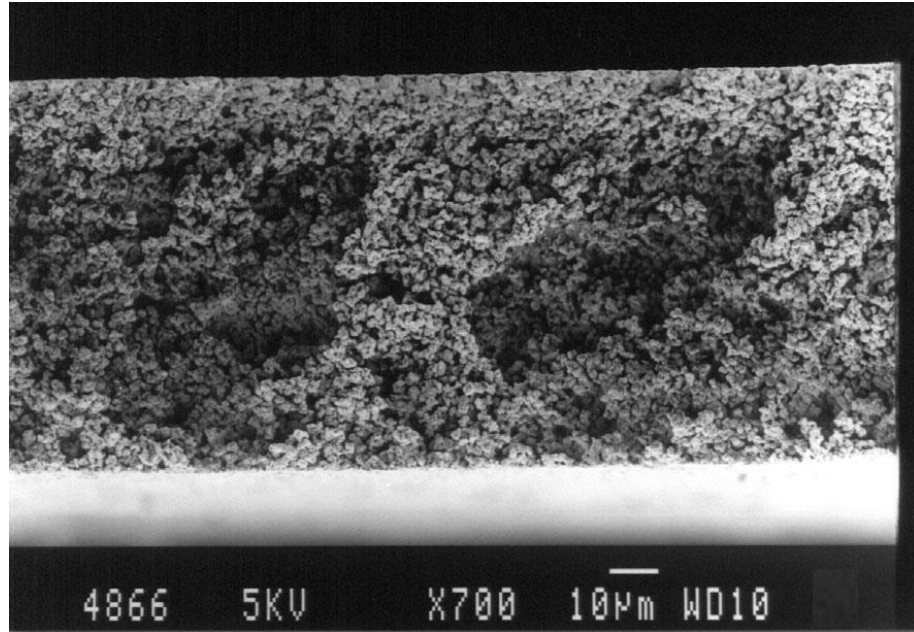
Kuvassa 7 on esitetty kahtaisjakautuneen membraanin poikkileikkaus.



Kuva 7 Poikkileikkaus rakenteeltaan kahtaisjatkuvasta polymetyylimetakrylaattimembraanista. [10]

Kahtaisjakautunut rakenne tarkoittaa membraanirakennetta, jonka muodostama rakenne on jatkuva, eli yhtä ja samaa yhtenäistä rakennetta. Myös rakenteen tyhjä tila on yhtenäinen, rakenteessa ei ole erillisiä suljettuja eristyksissä olevia

alueita. [10] Kuvassa 8 on esitetty poikkileikkauskuva rakenteeltaan helmimäisestä membraanista.



Kuva 8 Poikkileikkaus rakenteeltaan helmimäisestä polyamidimembraanista. [10]

Jähmettymisvaiheessa liuotinta ja saostinta voi jäädä muodostuvan membraanin rakenteeseen. Nämä pienet molekyylit voidaan liuottaa rakenteesta tertiäarisellä aineensiirrolla, jolloin syntyy luja mikrohuokoinen rakenne. Lasisiirtymä tapahtuu ainoastaan polymeerissä ja sen vaikutuksesta muodostuu amorfinen luja polymeerirakenne. Polymeeririkkaan faasin suora kiteytyminen on epätodennäköistä, mutta se on mahdollista varsinkin polymeerigeelin lasimaisissa osissa. Suora kiteytyminen voin tapahtua myös kvartaalisen aineensiirron vaiheessa. [10]

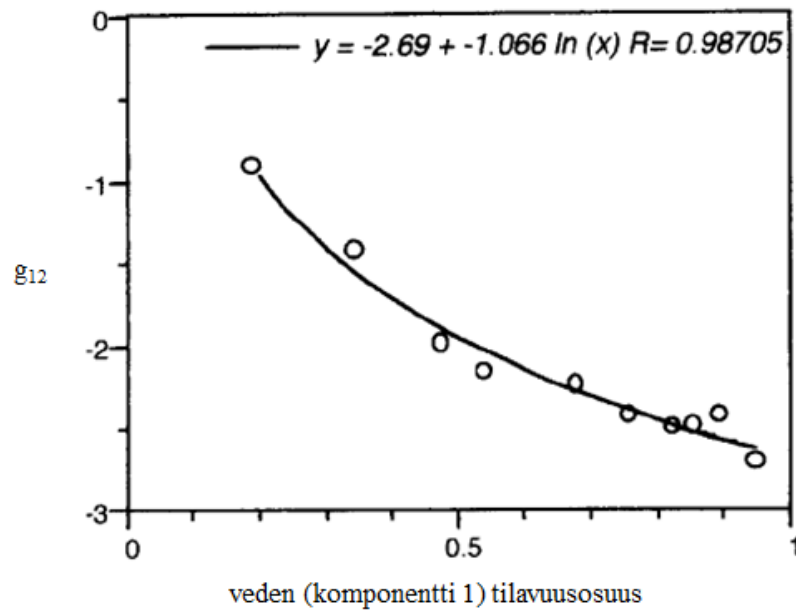
Lopullinen asymmetrinen polymeerimembraani muodostuu protomembraanista. Saostinta (vesi) tarvitaan enemmän muuttamaan protomembraani rakenteeltaan huokoiseksi membraaniksi kuin muuttamaan se rakenteeltaan kahtaisjatkuvaksi tai helmimäiseksi membraaniksi. Kvartaarinen aineensiirto tapahtuu lopullisen membraanin lämpökäsittelyn aikana. Aineensiirto on hyvin pienimuotoista ja tapahtuu rajoitetulla membraanin pinta-alalla. [10]

Membranin poikkirakenteeseen saattaa ilmestyä sormi- ja pisaramallisia tyhjiä tiloja, makrovoideja (*eng.* macrovoid). Joissain tapauksissa tyhjät tilat ovat suuria, jolloin puhutaan mega-makrovoideista. Pääsääntöisesti membraaneilla joiden rakenne sisältää tyhjiä kohtia on hyvin ohut pintakerros (*eng.* skin layer). Pintakerroksen muodostumisen aikana osa saostimesta kulkeutuu pintakerroksen alapuoliseen kerrokseen ja aiheuttaa faasierottumisen polymeeriköyhässä faasissa. Saostimen liikkumisen ja faasierottumisen jatkuessa membraanimuodostussysteemin ylempi osa kutistuu geelinvetäytymisen vuoksi. Tästä aiheutuu geelinvetäytymispaine, joka johtaa polymeeriköyhän faasin ytimenkasvuun. [10]

Membranin sisälle muodostuu valosliuoksen polymeerikonsentraatiosta riippuen erilaisia tyhjiä tiloja. Jos valosliuoksen polymeerikonsentraatio on alhainen, polymeeriköyhä faasi työntyy membraanin alapinnan kautta saostuskylpyyn. Tätä kutsutaan sekundaariseksi faasierottumiseksi ja se johtaa polymeeririkkaan faasin ytimenmuodostukseen ja kasvuun, mikä voidaan nähdä valkeana sumuna koagulointikylvyssä. Membranin alapintaan muodostuu isoja pyöreitä aukkoja. [10]

### 2.1.1 Polymeerin, liuottimen ja saostimen konsentraatio

Pienemmällä polymeerikonsentraatioilla liuotin- ja saostinfaasin välinen erkautuminen (*eng.* liquid-liquid demixing) aiheuttaa faasien erottumisen. Suuremmilla polymeerikonsentraatioilla tapahtuu kiinteän ja nestefaasin välistä erottumista. Liuottimen ja saostimen välistä vuorovaikutusta voidaan arvioida konsentraatorippuvaisella vuorovaikutusparametrilla  $g_{12}$ . Saostin on komponentti 1 ja liuotin komponentti 2. [11] Kuvassa 9 on esitetty veden tilavuusosuuden vaikutus vuorovaikutusparametriin vesi-muurahaishapposysteemissä.



Kuva 9 Vesi-muurahaishapposysteemin vuorovaikutusparametri  $g_{12}$  veden (komponentti 1) tilavuusosuuden funktiona. [11]

Veden tilavuusosuuden kasvaessa vuorovaikutusparametrin arvo laskee. Suuri vuorovaikutusparametrin arvo kertoo, että vesi ja liuotin ovat yhteensopivia ja sekoittuvat hyvin toisiinsa. [11] Vuorovaikutusparametrin konsentraatiiriippuvuus voidaan ilmaista:

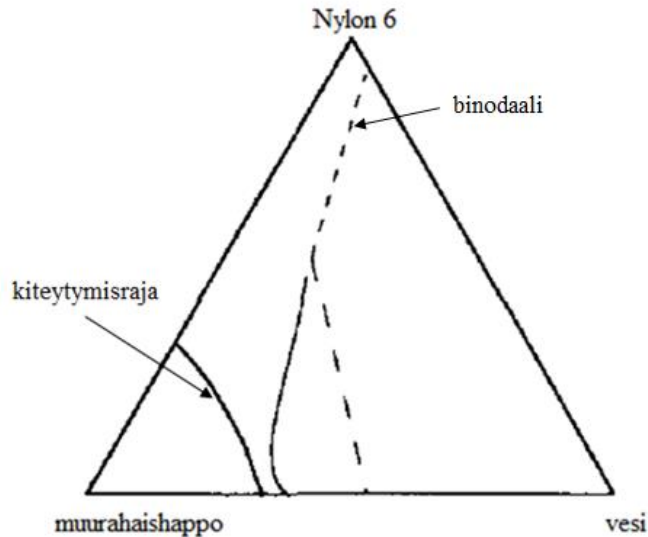
$$g_{12} = -2.69 - 1.066 \ln(\phi_1) \quad 0.2 < \phi_1 < 0.95 \quad (2)$$

missä  $\phi_1$  on komponentin 1 tilavuusosuus. Saostimen ja polymeerin välinen vuorovaikutusparametri  $g_{13}$  saadaan saostimessa olevan polymeerin turpoamisarvosta. Vuorovaikutusparametria  $g_{13}$  ei ole mahdollista määrittää konsentraation funktiona, joten se oletetaan yleensä vakioksi. Nylon 6:lla massa lisääntyy turpoamisen seurauksena 11 m-%, jos kiteisyyden oletetaan olevan 30 %. Turpoaminen tapahtuu ainoastaan amorfisilla alueilla. Polymeerifilmin kiteiset alueet voidaan luokitella fysikaalisiksi ristosilloiksi, jotka estävät amorfisen polymeerimatriisiin turpoamisen. Ilman kiteisiä alueita massan kasvun voidaan olettaa olevan suurempaa, mikä johtaisi pienempien vuorovaikutusparametrien arvojen muodostumiseen. Bulte *et al.* [11] esittivät Nylon 6:n vuorovaikutusparametrin arvoksi  $g_{13}=1,5$ . [11]

Bulte *et al.* laskivat liuottimen ja polymeerin välisen vuorovaikutusparametrin  $g_{23}$  arvon Nylon 6:lle ja saivat tulokseksi yhtälön (3)

$$g_{23} = -3.91 - 1.59 \ln v_2 \quad (3)$$

Nylonin ja muurahaishapon väliset vuorovaikutusparametrien arvot ovat hyvin negatiivisia, mikä kertoo suurista vuorovaikutusvoimista, jotka puolestaan aiheutuvat vetysidoksista. Kuvassa 10 on esitetty Nylon 6-muurahaishappo-vesi-faasidiagrammi. [11]



Kuva 10 Nylon 6-muurahaishappo-vesi-faasidiagrammi. [11]

Kuvasta 10 huomataan, että faasidiagrammin kiteytymisraja ja binodaali lähes yhtyvät. Tälle tertiäärisysteemille kiteytyminen tai kiinteä-neste-erottuminen on termodynaamisesti kaikkein edullisin erkautumisprosessi. Binodaalilla on siis ainoastaan näennäinen termodynaaminen merkitys. Lopullisessa membraanin muodostumisessa binodaali vaikuttaa kuitenkin suuresti faasien virtausnopeuksiin upotussaostuksen aikana. [11]

Polymeerikonsentraatio polymeeriliuoksessa vaikuttaa hyvin paljon membraanin rakenteeseen ja erotusominaisuuksiin. Polyamidia liuotettaessa N-metyyli-2-pyrrolidoniliukseen membraanin rakenne muuttuu sormimaisesta sienimäiseen

polymeerikonsentraation kasvaessa 5 %:sta 22 %:iin. Polymeerikonsentraation kasvaessa membraanin rakenne muuttuu tiiviimmäksi, vuo vastaavasti pienenee ja retentio eli erotuskyky kasvaa. [7]

Liuottimena käytetään yleensä aproottisia liuottimia, eli liuottimia jotka eivät voi luovuttaa vetysidosta. Tällaisia liuottimia ovat esim. muurahaishapon johdannainen formamidi, N-metyyli-2-pyrrolidoni ja dimetyyliasetamidi. Edellä mainitut liuottimet liuottavat useita polymeerejä ja näihin liuottimiin tehdyt valosliuokset saostuvat nopeasti veteen upotettaessa. Saostuvan polymeerin rakenne on huokoinen ja hyvin anisotrooppinen. Liuottimia, joilla on pieni liukoisuusparametrin arvo, kuten tetrahydrofuraani, asetoni, dioksaani ja etyyliformaatti, ei yleensä käytetä membraanin valmistukseen, sillä niiden tapauksessa saostuminen on hidasta ja saostuva membraani on rakenteeltaan huokoiseton. [4]

### 2.1.2 Täyte- ja lisäaineet

Membraanin ominaisuuksia voidaan muokata haluttuun suuntaan lisäämällä valosliuokseen pieniä määriä modifiointiainetta. Täyte- ja lisäaineiden määrä on yleensä 5–20 % liuoksen kokonaismassasta, mutta aineet voivat muuttaa membraanin ominaisuuksia merkittävästi. Liuottimet joilla on pieni liukoisuusarvo, kuten asetoni, tetrahydrofuraani ja dioksaani, tuottavat normaalisti tiiviimpiä ja retentoivampia membraaneja. Suolojen kuten sinkkikloridi ja litiumkloridi lisääminen polymeeriliuokseen muuttaa membraania yleensä huokoisemmaksi. Sama vaikutus on eräillä polymeeritäyteaineilla, kuten esim. polyvinyylipyrrolidoni (PVP) ja polyetyyliyglykoli (PEG). Suurin osa valosliuoksessa olevista vesiliukoisista polymeereistä ja suoloista poistuu membraanin rakenteesta saostumisen aikana, mutta rakenteeseen voi jäädä jäämiä jotka tekevät membraanista hydrofiilisemmän. [4]

### 2.1.3 Valetun polymeerikerroksen paksuus

Polymeeriliuoksen tulisi olla tarpeeksi viskoosia, jotta se valamisen jälkeen jäisi halutunpaksuiseksi kerrokseksi, eikä valuisi pitkin alustaa. Polymeerikerroksen paksuus ei ole yhtä tärkeä prosessiparametri kuin polymeerikonsentraatio, liuottimen ja saostimen valinta tai lämpötila. Valosliuoksen paksuuden kasvaminen vaikuttaa eri polymeerimateriaaleihin eri tavalla: Blanco *et al.* [12] huomasivat valosliuoksen paksuuden kasvaessa polysulfonimembraanin paksuudessa esiintyvän ajoittaista vaihtelua jota ei vastaavasti havaittu cardo-polyeetterisulfonimembraaneissa. Membraanin paksuusvaihtelu aiheuttaa sen rakenteen aaltoilua ja rypistymistä. [4,12]

Paksujen polymeerifilmien aaltoilu saattaa aiheutua siitä, että liuosfilmin ollessa ohut polymeerin ja liuottimen viskoelastiset ominaisuudet rajoittavat paksuusvaihtelua. Muodostuvan membraanin pintaan syntyvä aaltoilu aiheutuu jännityksestä, joka syntyy liuottimen poistumisen aiheuttamasta membraanin pintakerroksen jäykistymisestä verrattuna sen alapuoliseen liuotinkylläiseen pehmeärakenteiseen polymeerimatriisiin. Lasilevyn tai muun tukialustan käyttö vähentää pinnan epätasaisuuksien muodostumista. [12,13]

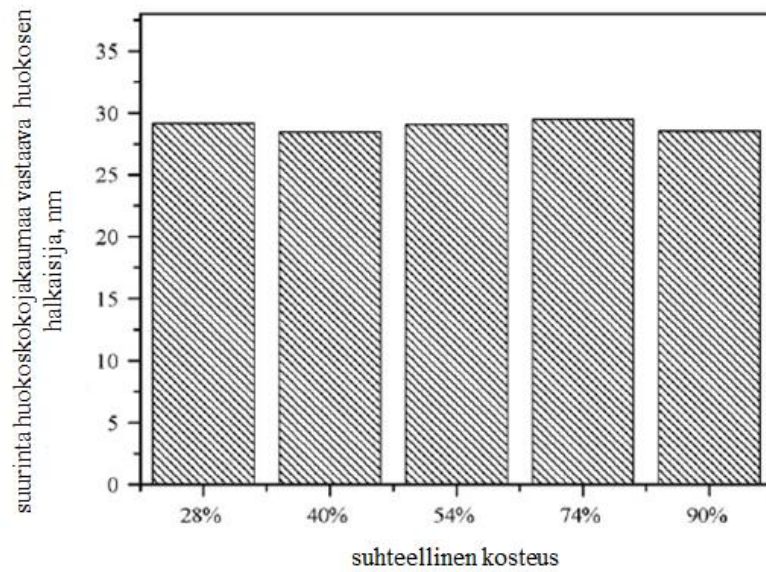
### 2.1.4 Saostusväliaine ja saostusaika

Saostusväliaineena käytetään yleensä vettä, mutta myös orgaanisten liuottimien käyttö on mahdollista. Orgaanisten liuottimien käyttö saostukseen kuitenkin mutkistaa prosessia ja liuottimen käytön tuomat edut ovat usein liian pienet jotta käyttö olisi perusteltua. Orgaanisten liuottimien, kuten metanoli tai isopropanoli, käyttö hidastaa valetun polymeeriliuoksen saostumista vesihauteeseen verrattuna, jolloin saostuva membraani on rakenteeltaan tiheämpi, vähemmän epäsymmetrinen ja sen vuo on pienempi verrattuna vedessä saostettuihin membraaneihin. [4]

Fan *et al.* [14] osoittivat, että suuren diffuusiokertoimen omaavan veden käyttäminen saostimena tekee syntyvän membraanin rakenteen epäsymmetriseksi

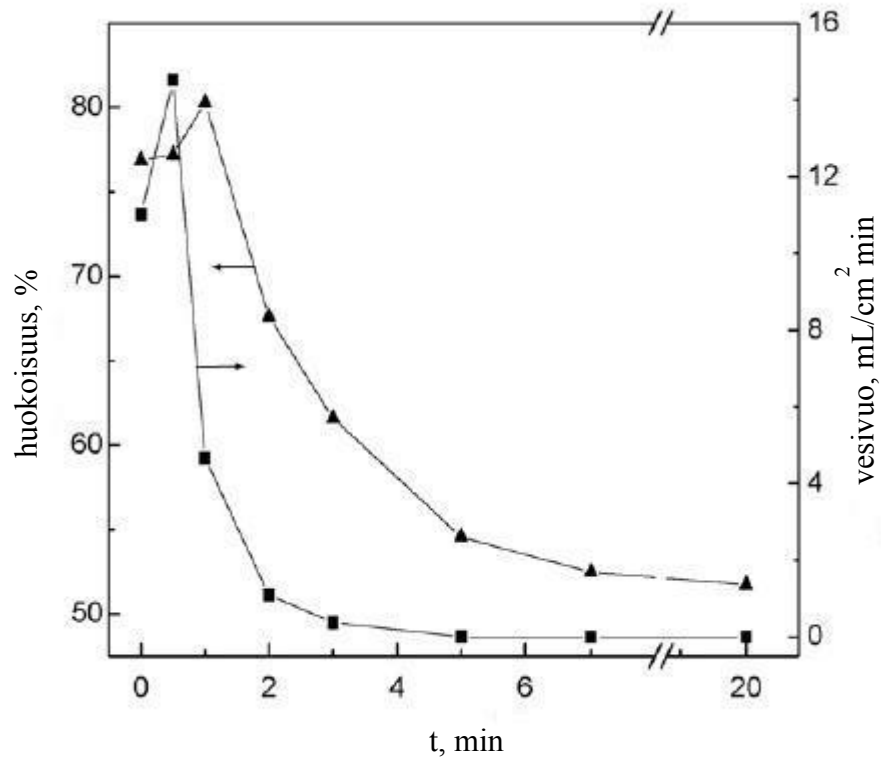
ja pintakerroksen virheettömäksi. n-propanolia käytettäessä membraanin rakenteesta tuli myös epäsymmetrinen, mutta pintakerros oli viallinen. Saostimen ja saostusväliaineen välisestä affiniteetista riippuen saostinväliaineen moolitilavuus edesauttaa tai estää makrovoidien syntymistä. Saostusväliaineen moolitilavuutta kasvattamalla voidaan estää epäsymmetrisen polyamidimembraanin makrovoidien syntymistä, sekä pienentää huokoisuutta. [14]

Polymeeriliuoksen saostaminen voidaan aloittaa ennen varsinaista upotussaostusta tapahtuvalla höyryfaasisaostuksella. Vesihöyry edistää faasierotuksen aikaansaavaa diffuusiota samaan tapaan kuin vesi ja tämän vuoksi ilmankosteus on tärkeä membraanin valmistukseen liittyvä parametri. Höyrykäsittely ennen upotussaostusta tehdään yleensä membraanin retention parantamiseksi, sillä liuottimen höyrystyessä polymeerin konsentraatio pintakerroksessa kasvaa aiheuttaen tiiviin pintakerroksen muodostumisen. Höyrystyessä muodostuvan membraanin pinnalle muodostuu nestekerros, sillä vettä adsorboituu muodostuvan membraanin pinnalle enemmän kuin siitä siirtyy valettuun polymeerifilmiin. Tämä selittää osaltaan eron pelkällä upotussaostuksella tehtävään membraanivalmistukseen. Kuvassa 11 on esitetty suhteellisen kosteuden vaikutus huokoskokoon. Kuvasta 11 huomataan, että suhteellisella kosteudella näyttäisi olevan hyvin pieni vaikutus suurinta huokoskokoa vastaavan huokosen halkaisijaan. [15-17]



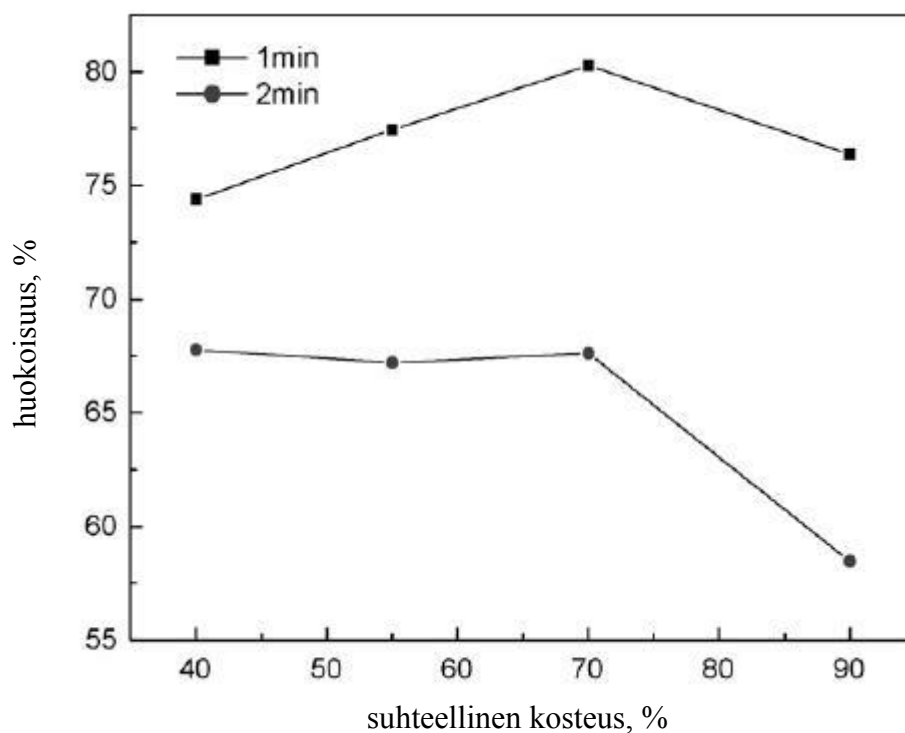
Kuva 11 Suhteellisen kosteuden vaikutus suurinta huokoskokoa vastaavaan huokosen halkaisijaan. [16]

Sun *et al.*[15] saostivat selluloosanitraattiasetonivalosliuoksen kostean höyryn ja ilman seoksella. Polymeeriliuoksessa oli 7 m-% selluloosanitraattia ja lisäksi 15 m-% glyserolia. Liuottimena käytettiin asetonia. Altistusaika oli 1 min ja ilman suhteellinen kosteus 70 %. Faasi-inversioaika ja ilman suhteellinen kosteus vaikuttivat merkittävästi membraanin huokosten suuruuteen. Höyrytysajan vaikutus huokoskokoon ja puhtasvesivuohon on esitetty kuvassa 12. [15]



Kuva 12 Höyrykäsittelyajan  $t$  vaikutus syntyvän membraanin huokoskokoan ja puhtasvesivuohon. [15]

Kuvasta 12 huomataan, että höyrytysaikaa lisättäessä membraanin huokoisuus kasvaa ensin jyrkästi maksimiarvoon n. 82 %, minkä jälkeen huokoisuus laskee jyrkästi altistusajan funktiona. Höyrykäsittely muutti huokosten rakenteen epäsäännöllisestä symmetriseksi. Membraanin huokosten koko oli säännöllinen. Glycerolin käyttö lisäaineena kasvatti membraanin huokoskokoa. Suhteellinen kosteus vaikutti huokoskokoan kuvan 13 osoittamalla tavalla. [15]



Kuva 13 Ilman suhteellisen kosteuden vaikutus membraanin huokoisuuteen kun altistus aika on yksi tai kaksi minuuttia. [15]

Kuvasta 13 huomataan, että altistusajan ollessa 1 min suhteellisen kosteuden kasvattaminen 40 %:sta 70 %:iin lisää huokoisuutta, mutta tämän jälkeen suhteellisen kosteuden kasvattaminen alentaa huokoisuutta. Altistusajan ollessa 2 min suhteellisen kosteuden nostamisella huokoisuutta ei saada merkittävästi kasvatettua. [15]

Myös Lee *et al.* [18] ja Park *et al.* [19] tutkivat membraanin valmistamista höyrysaostuksella. Polymeerinä käytettiin polysulfonia ja liuottimena N-metyyli-2-pyrrolidonia. Faasierottuminen tapahtui, kun ilman suhteellinen kosteus oli suurempi kuin 65 %. Faasierottumisen huomattiin aiheutuvat spinodaalisen koostumuksen mukaisesti. Suhteellinen kosteus ja polymeerikonsentraatio vaikuttivat suuresti membraanin huokoskoko. Huokoskoko kasvoi suhteellisen kosteuden ja polymeeriliuoksen konsentraation laskiessa. Huokokset kasvoivat paljon membraanin muodostumisen loppuvaiheessa ja suhteellisen kosteuden ollessa alempi, muodostuminen jatkuu pidempään johtaen suurempaan

polymeeriköyhän faasin pisarakokoon. Huokosen halkaisijan ja ajan välille pystyttiin muodostamaan riippuvuus suhteellisen kosteuden ollessa vakio. [18,19]

Lin *et al.* [20] tutkivat eri saostusväliaineiden vaikutusta membraanin ominaisuuksiin. Saostushauteen lämpötila oli 25 °C ja saostusaika 30 min. Käytetyt polymeerit olivat EVAL, Nylon-610 ja PVDF. Saostushauteessa käytettiin vaihtelevia määriä liuotinta (DMSO) ja vettä. Liuotin-vesi-suhteet: 0/1, 1/4, 2/3, 1/1, 2/1, 3/1. Tulokset osoittivat, että liuottimen konsentraation nostaminen saostuskylvyssä aiheutti vähemmän tiheän membraanin ihokerroksen muodostumisen ja sormityyppiset makrovoidit olivat pienempiä. Membraanien, joiden liuotin-vesi-suhde oli 2/1 ja 3/1 kohdalla makrovoidit pystyttiin eliminoimaan täysin ja pinnasta tuli huokoinen. Membraanin huokokset olivat rakenteeltaan yhteenliittyneitä, joten huokoskoko ja siihen liittyvä suodatuskapasiteetti liittyvät partikkelikokoon. [20]

### 2.1.5 Lämpötila

Saostusväliaineen lämpötila on tärkeä muuttuja. Yleensä matalassa lämpötilassa tapahtunut saostus aiheuttaa membraaniin pienemmän vuon ja suuremman retention. Lämpötilan laskeminen aiheuttaa dipoli- ja vetysidosten vuorovaikutuksien muutoksista johtuvia pieniä muutoksia faasidiagrammiin. Yleensä lämpötilan nouseminen aiheuttaa diffuusiokertoimen kasvamisen, tosin liuottimen virtaukseen epäideaalisissa systeemissä vaikuttaa myös aktiivisuuskertoimien muutos. [4,12]

Lämpötila vaikuttaa oleellisesti myös polymeeriliuoksen viskositeettiin, joka kasvaa lämpötilan laskiessa. Makrovoidien koon ja määrän voisi olettaa pienenevän matalassa saostuslämpötilassa, sillä makrovoidien kasvu polymeeriköyhän faasin pisaroiden yhteenliittymisellä on hankalampaa ja hitaampaa viskositeetin ollessa suurempi. Blanco *et al.* [12] kuitenkin huomasi, että polysulfonimembraanien valmistusprosessissa saostuslämpötilaa laskettaessa 25 °C:sta 6 °C:een kaikkien huokostyyppien määrä ja koko kasvoi. [12]

### 2.1.6 Tukimateriaalin ominaisuudet

Tukimateriaalin ominaisuuksista riippuen membraani voi kuivuessaan kutistua ja sen ominaisuudet muuttua käyttötarkoitukseen nähden epäedulliseen suuntaan. Aerts *et al.* [21] tutkivat pinnoitus-alustan merkitystä faasi-inversiolla valmistettujen kalvojen ominaisuuksiin. Kokeissa tutkittiin n-metyyli-2-pyrrolidoniin liuotetun 18 % polysulfoniliuoksen kutistumista ja liuokseen lisätyn zirkoniumoksidin vaikutusta. [21]

Polymeerivalosliuoksen kutistumisen huomattiin tapahtuvan kahdessa vaiheessa: polymeeriliuoksen vetäytymisellä valamisvaiheessa, jos pinnan leviämiskerto  $S$  (*eng.* spreading coefficient) on tarpeeksi negatiivinen ja/tai upotusvaiheessa, jolloin polymeerin saostuminen aiheuttaa sisäistä rasiitusta ja kutistumista. Tulokset osoittivat, että zirkoniumin käyttö polymeeriliuoksen täyteaineena valettaessa vähentää valetun polymeerifilmin kokonaiskutistumista. Hydrofobiselle pinnalle valettaessa tapahtui enemmän kutistumista kuin hydrofiiliselle pinnalle valettaessa. Tämä oli odotettavissa hydrofobisen pinnan hyvin negatiivisen leviämiskerto vuoksi. Hydrofiiliselle alustalle valettaessa valettava liuos kutistuu ainoastaan upotussaostuksen aikana. Kutistumisen minimoimiseksi valmistuksessa kannattaa siis käyttää hydrofiilistä pintaa ja täyteaineita. [21]

Aerts *et al.* [21] tutkivat myös pinnoitus-alustan vaikutusta membraanin huokoskokoon ja permeabiliteettiin. Hydrofobiselle pinnalle valettaessa syntynyt membraanikalvo kutistui, joka puolestaan johti myös permeabiliteetin pienenemiseen ja Dextranilla määritetyn moolimassaan perustuvan katkaisukoon (MWCO) alenemiseen. Hydrofobiselle alustalle valetun membraanin jyrkän MWCO-kuvaajan mukaan sillä on kapeampi huokoskokojakauma kuin hydrofiiliselle alustalle valetulla membraanilla. Membraanien huokoisuus, huokoskoko ja huokoskokojakauma analysoitiin elektronimikroskoopilla (FESEM). Aerts *et al.* mukaan pinnoitus-alusta ei kuitenkaan vaikuttanut merkittävästi pinnan huokoskokoon tai iherroksen huokosten halkaisijaan, vaan

membraanin erotusominaisuuksiin näyttäisi vaikuttavan ihokerroksen sijaan sen alla oleva huokoisempi kerros. [21]

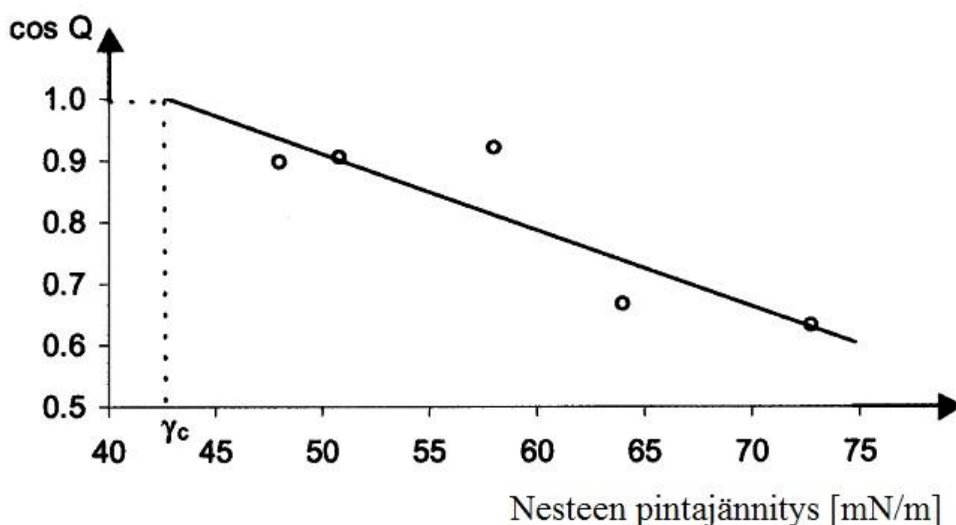
### 3 PINNOITTEEKSI SOVELTUVAT POLYMEERIMATERIAALIT

Polymeerimateriaaleja käytetään pinnoitteena, kun pinnoitteelta vaaditaan esim. vedenkestävyyttä ja mikrohuokoista ilmaa läpäisemätöntä rakennetta. Käyttötarkoituksen huomioon ottaen materiaalin olisi hyvä olla mahdollisimman hydrofiilinen. Membraanimateriaalin hydrofiilisyyttä voidaan mitata materiaalin ja veden välisen kontaktikulman avulla. Pinnan sanotaan olevan vettä hylkivä kontaktikulman ollessa suurempi kuin  $90^\circ$  ja pinta kostuu kontaktikulman ollessa alle  $90^\circ$ . Hydrofiilisyyden on usein tavoiteltu membraanin ominaisuus, sillä vettä suodatettaessa hydrofobisilla materiaaleilla on suurempi taipumus foulaantua eli likaantua. Tällöin ne läpäisevät huonommin vettä. Hydrofiiliset kalvot kestävät kuitenkin huonommin kemikaaleja ja lämpötilavaihteluita. Hydrofiilisiä ryhmiä ovat esim. karboksyyli-ryhmät (-COOH) ja hydroksyyli-ryhmät (-OH). [1,22]

Kiinteän pinnan pintajännityksen määrittäminen ei ole yhtä yksinkertaista kuin nesteen pintajännityksen määrittäminen, sillä nestepisaran leviäminen pinnalle riippuu sekä kiinteän pinnan, että nesteen ominaisuuksista. Yleensä pinnan kriittinen pintajännitys on verrannollinen sen hydrofiilisyyteen, jolloin määrittämiseen voidaan käyttää apuna Zismanin yhtälöä,

$$\cos \theta = 1 + b(\gamma_C - \gamma_{LV}) \quad (4)$$

jossa  $\theta$  on kontaktikulma,  $\gamma_{LV}$  mallinesteen ja mallinesteen höyryn kyllästämän ilman välinen pintajännitys,  $\gamma_C$  on pinnan kriittinen pintajännitys ja  $b$  on suoran kulmakerroin. Yhtälön (4) avulla voidaan piirtää Zismanin kuvaaja, josta voidaan määrittää kriittinen pintajännitys  $\gamma_c$  kohdasta, jossa  $\cos(\theta)$  on yksi. Tällöin pinta on täydellisen kostunut. Zismanin kuvaaja on esitetty kuvassa 14. [23,24]



Kuva 14 Zismanin kuvaaja kriittisen pintajännityksen selvittämiseksi. [24]

Kriittisen pintajännityksen määrittäminen on tarpeellista monen prosessin, kuten pinnoittamisen onnistumiseksi. Jotta pinnoite leviää alustan päälle, on nestemäisen pinnoitteen pintajännityksen oltava pienempi kuin alustan kriittisen pintajännityksen. Tähän liittyy myös usein tapahtuva pinnoitusvirhe, kraattereiden muodostuminen pintaan. [23]

Myös pinnan muodot ja epäpuhtaudet vaikuttavat pinnoitukseen. Alustassa olevilla epäpuhtauksilla, kuten sormenjäljillä ja öljytahroilla on yleensä pienempi kriittinen pintajännitys kuin ympäröivillä pinnan alueilla. Tällöin pinnoitteella tulee olla hyvin alhainen pintajännitys. [23]

Polymeeripinnoitteen tapauksessa polymeeri ja liuotin määrittelevät suureksi osaksi pinnoitteen pintajännityksen. Polymeereillä on yleensä suhteellisen suuri pintajännitys, noin 35–45 mN/m. Orgaanisten liuottimien pintajännitykset taas vaihtelevat välillä 20–30 mN/m. Taulukossa II on esitelty eräiden liuottimien pintajännityksiä. [23]

Taulukko II Eräiden liuottimien pintajännityksiä 20 °C lämpötilassa. [23]

liuotintyyppi	$\gamma$ (nN/m)
alkoholit	21–35
esterit	21–29
ketonit	23–27
glykoliesterit	27–35
glykoliesteriesterit	28–32
alifaattiset hiilivedyt	18–28
aromaattiset hiilivedyt	28–30
vesi	73

Saman liuotintyyppin sisällä nopeammin haihtuvilla liuottimilla on alempi pintajännitys kuin vastaavilla hitaammin haihtuvilla liuottimilla. Liuotinmolekyylin haarautumisasteen kasvaminen johtaa pintajännityksen alenemiseen. Koska liuottimella on pienempi pintajännitys kuin polymeerillä, mitä korkeampi pinnoitteen liuotinpitoisuus on, sitä alempi sen pintajännitys on. Tyypillisesti pinnoitteiden pintajännitys on välillä 25–32 mN/m, joka riittää kostuttamaan suurimman osan pinnoista. Yhtälössä (4) on esitetty pinnan leviämiskerroin  $S$ .

$$S = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \quad (5)$$

jossa  $S$  on pinnan leviämiskerroin,  $\gamma_{SG}$  on kiinteän aineen pinnan vapaa energia,  $\gamma_{SL}$  on kiinteän aineen ja nesteen välinen rajapintajännitys ja  $\gamma_{LG}$  on nesteen pintajännityksen horisontaali komponentti. Pinnan muokkaaminen hydrofiilisemmäksi pienentää kiinteän pinnan ja nestepisaran välistä rajapintajännitystä  $\gamma_{SL}$  ja kasvattaa kiinteä-kaasu-pintajännitystä  $\gamma_{SG}$ . [23]

### 3.1 Selluloosa

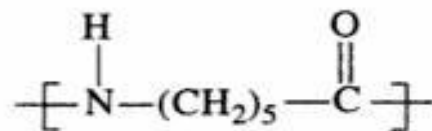
Selluloosa on kasvista saatava polysakkaridi, jonka moolimassa vaihtelee välillä 500 000–1 500 000 g/mol. Glukoosiosa sisältää kolme hydroksyyliiryhmää, jotka ovat hyvin alttiita muodostamaan estereitä ja eettereitä. Vaikka

selluloosapolymeeri on hyvin hydrofiilinen, selluloosa ei ole kiteisyyden ja hydroksyyliyhmiin välisten vetysidosten vuoksi vesiliukoinen. Selluloosan kriittinen pintajännitys 20 °C lämpötilassa on 45 mN/m. [1,23,25]

Selluloosamembraaneja käytetään useimmiten dialyysissä, kun taas selluloosan johdannaisia kuten selluloosanitraattia ja selluloosa-asettaattia käytetään mikro- ja ultrasuodatuksessa ja selluloosatriasettaattia käänteisosmoosimembraanina suolanpoistoprosesseissa. Selluloosaesterit ovat hyvin herkkiä lämpötilanmuutoksille, kemikaaleille ja biologiselle hajoamiselle. Hajoamisen välttämiseksi kalvo on pidettävä ympäristön lämpötilassa ja pH välillä 4-6,5. [1]

### 3.2 Polyamidit

Polyamidit tunnustaa amidiryhmästä (-CO-NH-), jossa on hiilen kaksoissidoksella liittynyt happi ja typpi-atomi. Polyamideja on sekä alifaattisia, kuten Nylon-6 ja aromaattisia, kuten poly(m-fenyylisofthalamidi), kaupalliselta nimeltään Nomex. Kuten alifaattisilla polyamideilla, aromaattisten polyamidien etu on hyvä kemikaalikestävyys, mutta lisäksi ne ovat mekaanisesti kestäviä ja niillä on parempi lämmönkestävyys kuin alifaattisilla polyamideilla. [1] Kuvassa 15 on esitetty alifaattisen polyamidin Nylon-6:n rakennekaava.



Kuva 15 Nylon-6:n toistuvan yksikön rakennekaava. [1]

Polyamidit valmistetaan yleensä suoralla dikarboksylihapon ja diamiinin kondensaatioreaktiolla tai aminohapon kondensaatioreaktiolla, joka ei kuitenkaan kiteytymistäipumuksen vuoksi ole yhtä käytetty menetelmä. Aromaattiset polyamidit valmistetaan yleensä matalissa lämpötiloissa liuottamalla tai rajapintapolymeroinnilla, jolloin tapahtuu amidoitumisreaktio, eli amiiniryhmä ja karboksyyliyhmiin reagoivat ja vettä poistuu. Polymeerirakenteessa olevat

hydrofiiliset ja polaariset ryhmät kuten karboksyylihapporyhmä mahdollistavat ionisen ristosilloittumisen. [22,25]

Polyamideja käytetään paljon tekstiiliteollisuudessa niiden kestävyden, joustavuuden, värjättävyyden ja pienen kitka, sekä liuotinkestävyden vuoksi. Hyvä kemikaalikestävyys aiheuttaa kuitenkin ongelmia valmistusprosessissa, missä polyamidi pitäisi saada liukenemaan liuottimeen. [25]

### 3.3 Polyeetterit

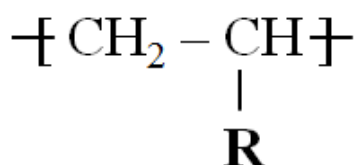
Polyeetterirakenteessa on happisilta  $-O-$ . Polyeetteereihin kuuluvat mm. polyeetterisulfoni (PES), polyeetterieetteriketoni (PEEK), polyeetteri-imidi (PEI). PES kestää hyvin kemikaaleja ja sillä on korkea lasisiirtymälämpötila, 230 °C, mikä kertoo hyvästä lämpötilakestävydestä. PEEK:n lasisiirtymälämpötila on 143 °C ja sulamislämpötila 334 °C. PEEK:a käytetään esimerkiksi auto-, kemian- ja elektroniikkateollisuudessa. [1,25,25]

PEI:en lasisiirtymälämpötila on 215 °C ja ne kestävät hyvin orgaanisia liuottimia halogenoituja lukuun ottamatta. PEI voidaan liuottaa esim. N-metyyli-2-pyrrolidoniliuokseen. Lisäaineena voidaan käyttää esim. polyetyyliglykolia (PEG), jonka moolimassa vaikuttaa huokosen muodostumiseen. PEI:ä on helppo käsitellä, sillä se ei sisällä helposti haihtuvia komponentteja kuten vettä. PEI:ä käytetään elektroniikkateollisuudessa, lääketieteessä ja kuluttajapakkauksissa. [25,26]

Polyeettereitä käytetään paljon ultrasuodatusmembraaneissa ja komposiittimembraanien tukimateriaaleina. Kemikaalikestävyden vuoksi polyeettereitä on toisinaan hankala prosessoida. PES ja PEI voidaan liuottaa esimerkiksi dimetyyliformamidiin (DMF) tai dimetyyliasetamidiin (DMAc). [1,25,25]

### 3.4 Vinyylihapot ja -alkoholit

Vinyylipolymeerit koostuvat kuvan 16 mukaisesta rakenteesta, jossa R voi olla esim. vety, metyyliiryhmä, kloori, tai bentseenirengas. Vinyylipolymeerit luokitellaan primaarisiin ja sekundaarisiin riippuen siitä polymeroidaanko ne suoraan vinyylimonomerista vai primaarisesta vinyylistä reagenssien avulla. Vinyylipolymeerien toistuva yksikkö on esitetty kuvassa 16. [27]



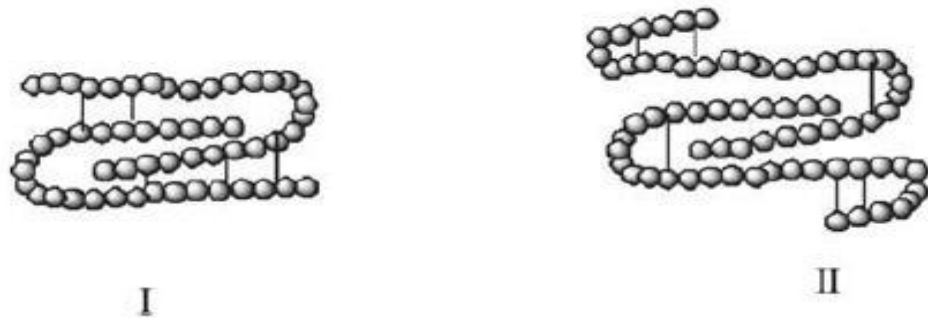
Kuva 16 Vinyylipolymeerin toistuva yksikkö. R voi olla esim. vety, metyyliiryhmä, kloori, tai bentseenirengas.[1]

Kaupallisen polyvinyylidikloridin (PVC) moolimassat vaihtelevat välillä 50 000–150 000 g/mol. Polymeerin jäykkyys, viskositeetti sekä kemikaalin ja lämpötilankesto kasvaa ketjunpituuden kasvaessa. Ketjunpituus määrittelee PVC:n soveltamiskohteet. PVC:lla on hyvät eristeominaisuudet, sekä kosteuden- ja kemikaalinkesto. PVC:n kriittinen pintajännitys on 40 mN/m, 20 °C lämpötilassa. Mei *et al.* valmistivat polyvinyylidikloridi-membraaneja faasi-inversiolla käyttäen polyeteeniglykolia (PEG), polyvinyylipyrrolidonia (PVP) ja sukroosia lisäaineena. Saostimena käytettiin vettä. [23,27,28]

Polyvinyylialkoholilla (PVA) on hyvä mekaaninen kestävyys, se kestää hyvin likaantumista ja sen sulamispiste on 200 °C. Se kestää myös hyvin liuottimia lukuun ottamatta vahvoja polaarisia liuottimia kuten vettä, dimetyyliasetamidia ja N-metyyli-2-pyrrolidonia. PVA:n kriittinen pintajännitys on 37 mN/m 20 °C lämpötilassa. Koska PVA liukenee hyvin veteen, tulee PVA faasi-inversiosaostusta varten asetetyloida asetaldehydillä. [23,29]

#### 4 PINNOITTEEN LUJITTAMINEN

Pinnoitteen lujittaminen on helpointa tehdä polymeerin ollessa liuosmuodossa, sillä muutoin pinnoitteen rakenne ja ominaisuudet saattavat muuttua liikaa ja pinnoite muuttua läpäisemättömäksi. Lujittaminen tarkoittaa ristisiltojen muodostamista polymeerirakenteen sisälle funktionaalisten ryhmien välille. Ristisilloittuneen polymeerin rakenne on verkostomainen, jolloin ristisiltoja on muodostunut paitsi molekyylin sisälle myös eri molekyylien välille. Ristisilloitusaste kertoo rakenteen ristisiltojen määrästä. Kun ristisilloitusaste on korkea, useat polymeeriketjut ovat yhteydessä toiseen ketjuun ja sen jäykempi materiaali on. Esimerkiksi elastisissa polymeereissä on vähän ristisiltoja, jonka vuoksi ne ovat muotoonpalautuvia. Ristisilloittumistyyppit on esitelty kuvassa 17. [25,30]



Kuva 17 I molekyylien välinen ja II molekyylin sisäinen ristisilloittuminen. [30]

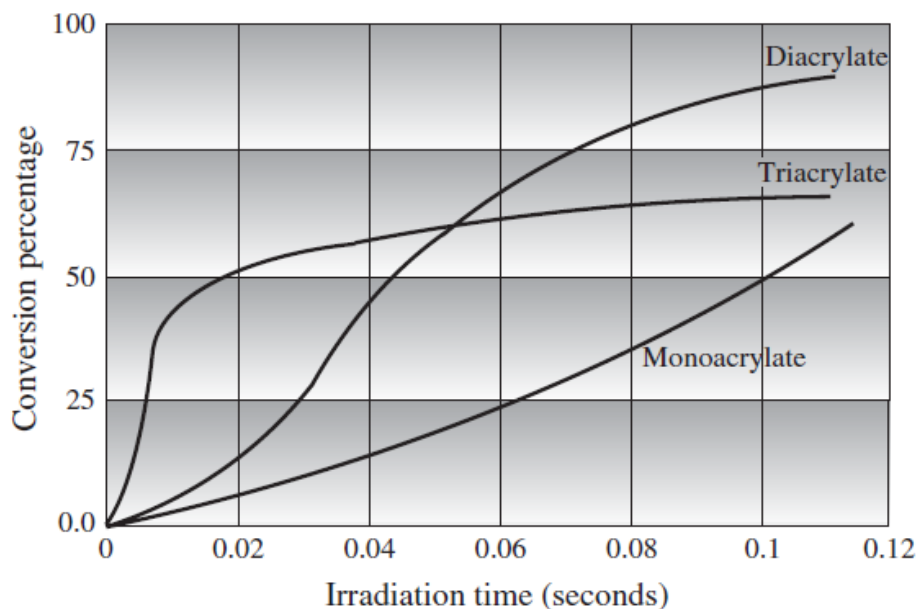
Ristisilloittumisreaktio tapahtuu polymeerin funktionaalisessa ryhmässä, kuten esimerkiksi polyamidin tapauksessa amidiryhmässä. [30]

Ristisilloittuminen voi vaikuttaa polymeerin fysikaalisiin ominaisuuksiin ja sen läpäisykykyyn. Korkealla ristisilloitusasteella saavutettavia etuja ovat hyvä jäykkyys, dimensionaalinen pysyvyys ja parempi lämmön- ja valonkestävyys. [25,30]

Polymerointiprosessissa systeemi koostuu yleensä esipolymeeristä, johon viitataan myös hartsina tai oligomeerina, reaktiivisesta luottimesta (monomeeri) ja

lisäaineista. Ero oligomeerien ja monomeerien välillä on epäselvä, sillä samaa ainetta voidaan kutsua valmistajasta riippuen sekä oligomeeriksi että monomeeriksi. Oligomeerit ovat yleensä nesteitä, joilla on korkea moolimassa ja korkea viskositeetti ja ne voivat olla liian viskooseja käytettäväksi sellaisenaan. [31]

Reaktiiviset liuottimet eli monomeerit luokitellaan niiden akrylaattifunktionaalisuuden mukaan. Monofunktionaalisia monomeereja käytetään yleensä viskositeetin alentamiseen, kun taas funktionaalisuuden kasvattaminen voi nopeuttaa lujittumisprosessia. Tällöin ristosilloittuneiden ketjujen kiinnittyminen voi rajoittaa täydellistä lujittumista ja ristosilloittumistiheys olla pienempi kuin pienemmän funktionaalisuuden omaavilla monomeereilla. Monomeereja käytetään yleensä alentamaan viskositeettia, jolloin oligomeeri/monomeeri-seosta voidaan käyttää suoraan pinnoitukseen. Kuvassa 18 on esitetty monomeerin funktionaalisuuden ja säteilytysajan vaikutus lujittumisen konversioon. [31]



Kuva 18 Monomeerin funktionaalisuuden ja säteilytysajan vaikutus konversioon. [31]

Kuvasta 18 huomataan, että monoakrylaatin on mahdollista lujittaa rakennetta enemmän kuin tri- tai diakrylaatin, mutta lujittumisreaktio vaatii enemmän säteilytysaikaa. Hidas lujittuminen voi olla eduksi, sillä tällöin materiaalin kutistuminen saattaa olla vähäisempää kuin nopeasti lujittuvalla materiaalilla. Kuvasta 18 huomataan myös, että yleensä monofunktionaalinen lujittaa hitaammin kuin difunktionaalinen ja lujittuminen tapahtuu nopeinten trifunktionaalisella monomeerilla. [31]

Lisäaineet voivat olla liukoisia ja joskus niiden liuottamiseen tarvitaan liuotinta. Lisäaineiden liuottamiseen tarvitaan kuitenkin hyvin pieni määrä liuotinta, yleensä noin 0,5 %. Ilmaa sisältävissä systeemeissä amiineja voidaan käyttää lisäaineena vähentämään stabiilien peroksidien muodostumista polymeroitumisessa, joissa syntyy vapaita radikaaleja. Amiinit vähentävät hapen inhiboivaa vaikutusta ja voivat vähentää fotoinitiaattoreiden tarvetta. [31]

#### **4.1 Ristisilloittajat**

Ristisilloittajat (*eng.* crosslinking agents) ovat kemikaaleja, jotka auttavat muodostamaan ristisilloja molekyylien välille. Ristisilloittajina voidaan käyttää esimerkiksi useita aldehydejä, polyamiineja, polykarboksyylihappoja, polyisosyanaatteja, hapettimia ja peroksiedeja. Ristisilloitukseen ei yleensä käytetä pelkästään ristisilloitusaineita, vaan sen lisäksi tarvitaan usein reaktion nopeuttamiseksi esim. lämpökäsittely. Reaktioaika vaikuttaa muodostuneiden sidosten määrään. [22,30]

Ristisilloitteen valintaan vaikuttavat polymeerin kemiallinen reaktiivisuus, vesiliukoisuus ja yhteensopivuus, sillä jokainen silloitinaine on spesifinen tietylle funktionaaliselle ryhmälle. Usein lopullinen valinta joudutaan kuitenkin tekemään kokeilemalla. Taulukossa III on esitetty jotain ristisilloitinaineiden reaktiivisia ryhmiä ja niiden vastaavat kohderyhmät. [30]

Taulukko III Ristisilloitinaineiden reaktiivisia ryhmiä ja niitä vastaavat kohderyhmät.[32]

reaktiivinen ryhmä	reaktiivinen kohderyhmä
hydroksimetyylifosfiini	amiini
imidoesteri	amiini
isosyanaatti	hydroksyyliiryhmä (ei vesiliuos)
karbonyyli	hydratsiini
NHS-esteri	amiini
PFP-esteri	amiini
vinyyli sulfoni	sulfhydryyli, amiini, hydroksidi

## 4.2 Lämpökäsittely

Lämpökäsittelyn vaikutuksesta ristisillat jakautuvat polymeerimatriisiin tasaisesti kun taas säteilytyksen vaikutuksesta ristisilloja on enemmän säteilytetyn matriisin pinnalla. [33]

Gosh *et al.* raportoivat reaktio ja lujitusolosuhteiden vaikutuksesta käänteisosmoosimembraanin ominaisuuksiin. Tulosten mukaan suurempi vesivuo ja parempi suolanerotus esiintyivät niissä membraaneissa, jotka olivat ohuempia ja enemmän ristisilloittuneita. Parhaat tulokset saatiin käyttämällä liuottimia, joilla oli korkea pintajännitys ja matala viskositeetti, sekä optimoimalla lujituslämpötila ja aika käytettävän liuottimen mukaan. Ristisilloituslämpötiloja vaihdeltiin välillä 45–90 °C ja aika 10 min. Käytettäessä alhaisen kiehumispisteen omaavia liuottimia (heksaani ja sykloheksaani), vuon huomattiin kasvavan lujituslämpötilan ollessa 45–60 °C, jonka jälkeen vuo lähti laskemaan. Käytettäessä liuottimia, joiden kiehumispiste on korkeampi, vuo kasvaa lujituslämpötilan kasvaessa. [34]

Dudley *et al.* tutkivat ristisilloitustekniikan vaikutusta membraanin ominaisuuksiin. Membraani valmistettiin polyimidiseoksesta. Reaktiivista monomeeria käsiteltiin sekä säteilyttämällä että termisesti ristisilloittumisen edistämiseksi. Lämpökäsittely tehtiin sekä lasisiirtymälämpötilan ylä- että alapuolella (180 ja 270 °C). Kaasunläpäisyarvot vedylle ja typelle olivat molemmat suuremmat, kun käsittelylämpötila oli lasisiirtymälämpötilan

alapuolella. Lämpökäsitelty membraani kesti paremmin liuottimia, korkeita lämpötiloja ja sillä oli selektiivisemmät kaasunerotusominaisuudet. Alemmassa lämpötilassa membraanin läpäisevyys kasvoi, mutta selektiivisyys laski hieman. Lasisiirtymälämpötilaa korkeammassa lämpötilassa membraanin rakenteen huomattiin sortuvan ja läpäisevyyden alentuvan. Ristisilloittuminen tapahtui täysin kuitenkin vasta korkeammassa lämpötilassa. [33]

Rahimpour *et al.* tutkivat lämpökäsittelyn vaikutusta polyeetterisulfoni- (PES) ja poly(vinylideenifluoridi) (PVDF) membraanien ominaisuuksiin. Kuivat membraanit altistettiin kuumalle ilmalle 100, 120, 150 ja 180 °C ja vedelle 75 ja 95 °C lämpötiloissa 20 min ajan. PES-membraani altistettiin tämän lisäksi vielä 55 °C kuumalle vedelle. Lämpökäsiteltyjen ja käsittelemättömien membraanien hydrofiilisyyden välillä ei huomattu suuria eroavaisuuksia. Pinnan rakenne muuttui molemmilla membraaneilla molemmissa käsittelymenetelmissä: korkeissa lämpötiloissa membraanin pintakerros tiivistyi ja huokoskoko pieneni. Membraanit kutistuivat sitä enemmän, mitä korkeampi käsittelylämpötila oli, tosin pienemmillä käsittelylämpötiloilla membraanin kutistuminen oli vähäistä. Kaikkien käsiteltyjen membraanien puhdasvesivuo pieneni käsittelemättömään membraaniin verrattuna. [35]

### 4.3 Säteily

Säteily on suhteellisen uusi tapa lujittaa pinnoitteita. Säteilystä lujitetut pinnoitteet ovat ominaisuuksiltaan edullisia käyttäjälle, sillä niissä on yleensä korkea kiintoainepitoisuus, lujittamisen kustannukset ovat alhaiset, sillä energiantarve on vähäinen ja liuotinta ei tarvita. Myös kontaminaation riski on pienempi. Lisäksi lujittaminen säteilyn avulla on nopeaa ja se voidaan tehdä monenlaisille materiaaleille. Välineiden ja tilan tarve on myös pienempi. Lisäksi säteilylujittaminen tarjoaa monenlaisia vaihtoehtoisia menetelmiä, joista voidaan valita sopiva. [36,37]

Lujituksessa säteilylähteenä toimii yleensä elektronisuihku- tai UV-säteilylaitteisto, mutta lujittamiseen voidaan käyttää myös mikroaalto-, infrapuna- ja gammasäteilyä. [36]

Elektronisuihkulujituksessa energiansiirto aiheutetaan suurienergisillä tai kiihdytetyillä elektroneilla. Elektronilähteenä toimii filamentti, jota kuumennetaan vakuumiputkessa. Elektronit kiihdytetään korkeaan energiatilaan sähkökentän avulla, jonka kiihtyvyys kasvaessa jännitteen kasvaessa. Kiihdytetyn elektronit kulkevat metallisen kalvoikkunan läpi, josta ne ohjataan näytekappaleeseen joka polymerisoituu absorboituaan elektronien energian. Kappaleen absorboimien elektronien määrä riippuu materiaalin tiheydestä, joten säteilyn penetraatiosyvyys kappaleeseen on kääntäen verrannollinen kappaleen tiheyteen. Pinnoitteen elektronipommitus erottaa vetyatomeja joistain molekyyleistä, jolloin muodostuu vapaita radikaaleja, jotka käynnistävät polymeroitumisen. Elektronisuihkulujitus sopii kirkkaille pinnoitteille 500  $\mu\text{m}$  asti ja pigmenttipinnoitteille 400  $\mu\text{m}$  asti. [31,36]

UV-valolaitteistot lähettävät yleensä elektromagneettista säteilyä, joka on näkyvän valon aallonpituusalueella 200–760 nm. Laitteistot lähettävät yleensä myös infrapunasäteilyä aallonpituusalueella 760 nm–1.0 mm, mutta tällöin energia on lämpöenergiaa, joka karkaisee lujitettua pinnoitetta ja vapauttaa sisäistä jännitystä tai edistää lujittumista kationisissa systeemeissä. Joissain systeemeissä lämpöenergia voi aiheuttaa vahingollista reagenssien haihtumista, minkä vuoksi joudutaan tekemään ylimääräisiä koejärjestelyjä. Joissain tapauksissa lämpöenergia taas kasvattaa yhdisteiden lujittumisreaktion nopeutta, mikä on eduksi systeemin kannalta. [36]

Kuten elektronisuihkulujituksessa, myös UV-lujitettavat polymeerit koostuvat esipolymeeristä, reaktiivisesta liuotusaineesta, lisäaineista. Näiden lisäksi tarvitaan fotoinitiaattori, sillä UV-valon fotoneiden energia on suhteellisen pieni, eivätkä ne siksi kykene erottamaan vetyatomeja molekyyleistä. Fotoinitiaattorit voivat fotolysoida tai pilkkoa aktiivisia spesieksiä. Kun fotoinitiaattoriin osuu sopivan aallonpituuden omaavaa valoa, aktiivinen spesies muodostuu ja

polymeroituu. Vapaita radikaaleja muodostavia fotoinitiaattoreita käytetään esim. akrylaattien kovettamiseen. Muut fotoinitiaattorit muodostavat kationeja, joita käytetään lujittamaan sykloalifaattisia epoksipohjaisia systeemejä. [31,36]

Tarvittava fotoinitiaattorin määrä on hyvä optimoida, sillä annosteltaessa ylimäärä fotoinitiaattoria sen aktiivisuus ei laske, jolloin tapahtuu hajoamisreaktioita. Nämä johtavat pinnoitteen haurastumiseen tai kellastumiseen. Liian pieni määrä fotoinitiaattoria johtaa liian pitkään lujittumisaikaan jolloin syntyvä pinnoite saattaa jäädä haluttua pehmeämmäksi. Fotoinitiaattoria on yleensä 5–10 % rakenteesta, mutta se on yleensä huomattavasti kalliimpaa kuin muut komponentit. Fotoinitiaattorityyppi valitaan siten, että säteilyn adsorptio saadaan maksimoitua ja se riippuu UV-säteilylähteen ominaisuuksista. [31,36]

UV-valo voidaan tuottaa esimerkiksi elohopealampulla, elektrodittomilla höyrylampuilla, pulssillisilla xenonlampuilla ja lasereilla. Säteilylähteen valinta on tärkeää, sillä lamppujen tuottamassa lämpö määrässä on eroja. Lampun halkaisija ja reflektorin tyyppi ja malli vaikuttavat lämpö määrään. Käytettävät aallonpituusalueet ovat UVA, UVB ja UVC. UVA aallonpituusalue on 315–420 nm ja sitä käytetään lujittamaan pintaa syvemmillä pinnoitteita joissa on täyteaineita. UVB aallonpituusalue 280–315 nm on keskiaaltoista säteilyä ja UVC aallonpituusalue 180–280 nm käynnistää nopeasti pinnan lujittumisreaktion. [31,36]

Säteilytyksellä saadaan aikaan kahdenlaisia polymeerireaktioita: ristosilloittumista ja ketjun katkeamista ja polymeeriketjujen haaroittumista ja kovettumista. Ristosilloittuminen on molekyylin sisäistä sidoksenmuodostusta. Ristosilloittuminen ei vaadi tyydyttymättömiä ja muuten reaktiivisia ryhmiä. Ristosilloitusmekanismi vaihtelee käytettävän polymeerin mukaan. Mekanismiin liittyy oleellisesti C–H-sidoksen lohkeaminen, jolloin muodostuu vetyatomi, joka vetää puoleensa toisen vetyatomin naapuriketjusta, jolloin muodostuu molekylaarinen vety. Viereiset radikaalit liittyvät yhteen muodostaen ristosillan. Polymeeriketjun moolimassa kasvaa tasaisesti säteilyannoksen määrän mukaisesti. [37]

Polymeeriketjun katkeaminen on vastakkainen ristosilloittumisen prosessi, sillä siinä tapahtuu C–C–sidosten murtumista. Katkeamisen yhteydessä polymeerin moolimassa pienenee. Ketjujen katkeilu voi tapahtua joko suorasti ketjun lohkeamisella tai epäsuorasti hapen vaikutuksesta. Epäsuorassa menetelmässä säteilyn aikaansaamat liuottimen vapaat radikaalit muodostavat polymeerisiä vapaita radikaaleja. Kun polymeerisiin vapaisiin radikaaleihin lisätään happea, muodostuu peroksideja, jotka hajoavat pienempiin molekyyliin. Hapettava polymeerien pilkkominen riippuu käytettävästä liuottimesta. Prosessi on kilpaileva liuottimen hapettamisen kanssa. [37]

Polymeeriketjun haaroittuminen tarkoittaa monomeerihaarojen liittymistä polymeeriketjuun. Kovettuminen on oligomeeri- ja monomeeriseoksen polymeroitumista pinnoitteeksi, joka kiinnittyy sidoksilla substraattiin. Yksinkertaisimmassa mallissa on heterogeeninen systeemi, jolloin substraatti on filmi, kuitu tai jopa jauhemainen ja monomeeri puhdasta nestettä, höyryä tai liuosta. Haaroittuminen ja kovettuminen ovat hyvin lähellä toisiaan, mutta niiden välillä on tiettyjä eroja. Haaroittumisprosessille ei ole aikarajaa, ja se voi kestää minuuteista päiviin. Kovettuminen taas on hyvin nopea prosessi, joka tapahtuu sekunnin murto-osassa. Haaroittumisessa muodostuu kovalenttisia C–C, kun taas kovettumisessa sidosten muodostumiseen vaikuttavat heikommat van der Waalsin tai Londonin dispersiovoimat. Yhtäaikaisen haaroittumisen ja kovettumisen on huomattu johtavan tuotteen ominaisuuksien kuten adheesion ja joustavuuden paranemiseen. [37]

Hapetuksessa runkona toimiva polymeeri altistetaan ilman tai hapen vaikutuksen alaisena korkeaenergiselle säteilylle. Tuloksena muodostuu vetyperoksideja tai diperoksideja polymeerin rakenteesta ja säteilyolosuhteista riippuen. Vakaassa tilassa olevia peroksiteitoita käsitellään korkeassa lämpötilassa, jolloin perokseista muodostuu radikaaleja, jotka käynnistävät haaroittumisen. Menetelmän etu on se, että peroksidituotteet voidaan varastoida pitkäksikin aikaa ennen haaroitusvaihetta. Yhteissäteilytyksessä polymeeriä ja monomeereja säteilytetään yhtäaikaaisesti, jolloin muodostuu vapaita radikaaleja ja tapahtuu liittymis- eli additioreaktio. [37]

Tang *et al.* tutkivat polyvinyylialkoholikomposiittimembraanin lujittamista UV-valon avulla. Tarkoituksena oli tehdä komposiittimembraaniin vettä hylkivä estokerros. Tukimateriaalina käytettiin polyvinyylialkoholia (PVA) keskikerroksena ja alimpana kerroksena polyetyleniterftalaattihuoviketta. Pintakerroksen lujittamisessa käytettiin lämpötilainitiaattorina 0,5 m-% kaliumpersulfaattia, jota lisättiin 5 m-% UV-PVA-vesiliuokseen. Liuosta sekoitettiin 85 °C 30 min. Liuos jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja se valettiin ristosilloitetun PVA-keskikerroksen päälle, joka oli ensin kostutettu 0,8 mol/L boorihappovesiliuoksella. Boorihapon tarkoitus oli täyttää huokostila, jotta polymeeriliuos ei penetroituisi syvälle keskikerroksen rakenteeseen. Vedenkestävä pintakerros lujitettiin altistamalla se UV-säteilylle aallonpituudella 365 nm 20 sekunnin ajaksi huoneenlämpötilassa. [38]

Synteettisissä kuiduissa, toisin kuin luonnonkuidussa, ei ole riittävästi reaktiivisia ryhmiä, jotka voisivat muodostaa ristosilloja. Tämä rajoittaa synteettisten kuitujen ristosilloittumista. Polyamidikangasta on ristosilloitettu mm. käyttämällä serium-ioni-rikkihapposysteemiä haaroittumisen käynnistämiseksi, sekä UV-säteilyllä bentsofenonin toimiessa valoherkistimenä. Säteilytysprosessissa kuitua esikäsiteltiin diklorometaani-metanoli-liuoksella (80:20), jonka tarkoituksena oli herkistimen imeyttäminen kuitumatriisiin. Haaroitustehokkuudeksi saatiin 80 %. Myös akryyliamidia on fruktoosin avulla haaroittamalla muokattu polyamidiksi. [39]

#### 4.4 Muita lujitusmenetelmiä

Polymeerin ristosilloitus voidaan myös tehdä vakuuissa ylikriittisessä hiilidioksidissa (CO<sub>2</sub>). Menetelmä on helppo toteuttaa ja reaktioprosessi etenee tasaisesti, mutta käytetyt liuottimet voivat olla ympäristölle haitallista. Lisäksi liuottimen poistaminen lopputuotteesta aiheuttaa ylimääräisten jätteiden syntymistä. Hiilidioksidi on suhteellisen myrkytön, syttymätön, edullinen, helposti haihtuva ja sitä on helposti saatavilla. Se on helppo erottaa muista komponenteista ja sen kriittinen piste on helposti saavutettavissa. Alhaisen viskositeetin ja pintajännityksen vuoksi aineensiiro on paljon nopeampaa kuin

millään tavallisella nesteellä. Haittana ovat suuri energiankulutus ja suuret investointikustannukset. [30]

## **KOKEELLINEN OSA**

### **5 TYÖN TARKOITUS**

Kokeellisessa osassa kehitettiin mikrohuokoisen kangaspinnoitteen valmistusprosessi. Pinnoitemateriaaleina käytettiin polyamidia, polysulfonia ja akryylidispersioainetta. Polymeeripinnoitukset tehtiin faasi-inversiomenetelmällä ja dispersioainepinnoitukset upotusmenetelmällä. Lisäksi karakterisoitiin prosessiin mahdollisesti soveltuvia kaupallisia mikrokuitukankaita.

Tavoitteena oli valmistaa mahdollisimman kapean huokoskokojakauman omaava mahdollisimman hydrofiilinen pinnoite. Pinnoitetun kankaan kuplapistepaineen tulee olla noin 1 bar ja kankaan vedenläpäisevyyden vähintään 3000 L/m<sup>2</sup>hbar.

### **6 MATERIAALIT JA MENETELMÄT**

Tässä luvussa esitellään työssä käytetyt materiaalit, kankaan pinnoitusvälineet, sekä kankaan pinnoitus – ja karakterisointimenetelmät.

#### **6.1 Tukikangas**

Pinnoitteen tukimateriaalina käytettiin mikrokuitukangasta. Kokeissa käytettiin sekä toiselta puolen että molemmin puolin kalanteroitua kangasta.

#### **6.2 Polymeeriliuokset**

Polyamidiliuos valmistettiin liuottamalla polyamidia 90 % muurahaishappoon (VWR analyysilaatu, 99–100 %). Polyamidin konsentraatiota liuoksessa vaihdeltiin valmistettavan liuoksen mukaa. Polyamidi on hygroskooppinen aine, eli siihen imeytyy kosteutta ilmasta. Ennen kokeiden aloittamista polyamidin kosteuspitoisuudeksi määritettiin noin 1 % ja se huomioitiin liuoksia valmistettaessa. Polymeerien niukkaliukoisuuden vuoksi liuoksen annettiin

sekoittua vähintään 12 tunnin ajan ennen käyttöä. Täysin liuennut polymeeriliuos on kirkasta.

Polysulfoniliuokset valmistettiin liuottamalla polysulfonia (Sigma-Aldrich,  $M_n$  22 000 g/mol) n-metyyli-2-pyrrolidoni-liuottimeen (VWR tekninen laatu, puhtaus 99 %). Polymeeriliuoksien annettiin sekoittua vähintään 12 tunnin ajan ennen käyttöä. Täysin liuennut polymeeriliuos on kirkasta.

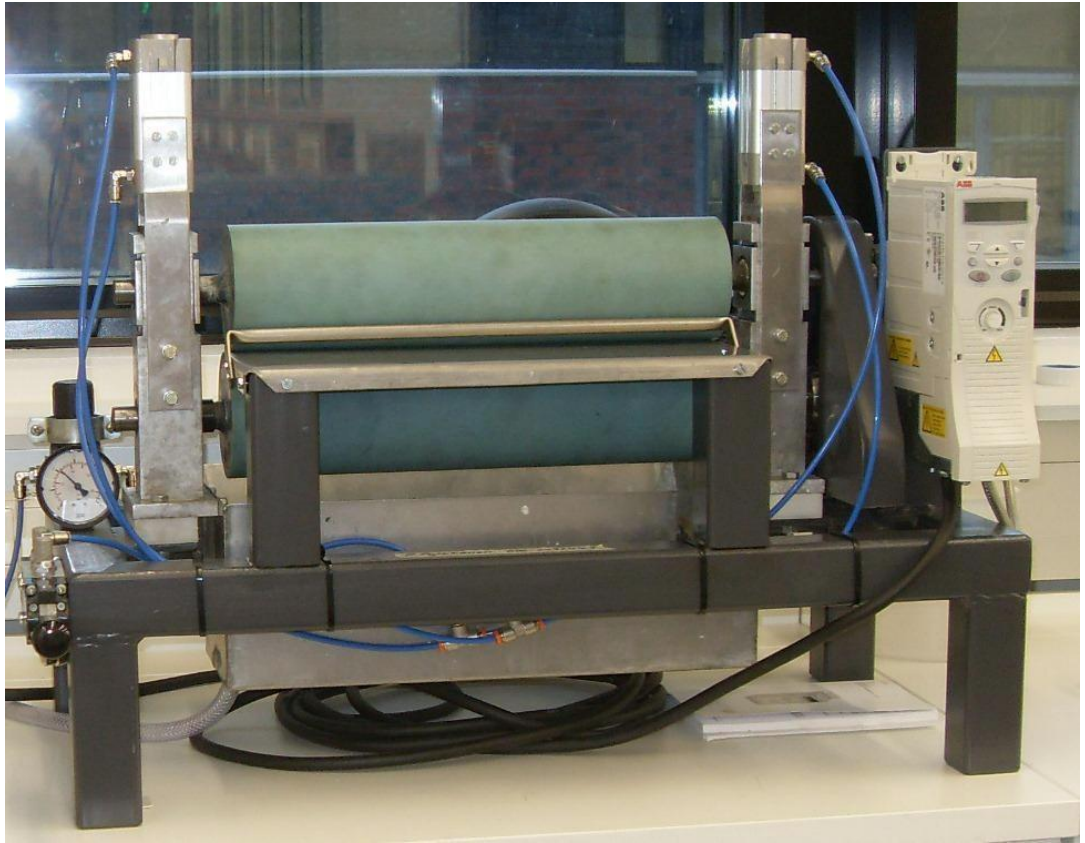
### **6.3 Akrylidispersioaine**

Akrylidispersioainepinnoituskokeissa käytettiin DOW:n itsestään ristosilloittuvaa akryylistä emulsiota. Akrylidispersioainetta käytetään yleensä kuitujen sitomiseen.

### **6.4 Pinnoitteen valmistusvälineet**

#### **6.4.1 Mankeli**

Yön yli vesihauteessa lionnut kangas puristettiin haluttuun kosteuspitoisuuteen säädettävän mankelin avulla. Kosteuspitoisuus määritettiin punnitsemalla kuiva kangas ennen pesua ja kostea kangas mankeloinnin jälkeen. Puristuskertojen lukumäärä riippui halutusta kosteuspitoisuudesta. Pääsääntöisesti mankelilla puristettiin 4 bar paineessa kierrosnopeudella 11,4 rpm. Mankelin telat olivat pituudeltaan 40 cm ja halkaisijaltaan 10 cm. Laboratoriomankeli on esitetty kuvassa 19.



Kuva 19 Kankaan puristamalla tapahtuvaan kosteuspitoisuuden säätämiseen käytetty laboratoriomankeli.

Mankelin puristaman kankaan kosteuspitoisuus laskettiin yhtälöllä (6)

$$k - \% = \frac{m_{\text{märkä}} - m_{\text{kuiva}}}{m_{\text{kuiva}}} \quad (6)$$

jossa  $k - \%$  on kankaan kosteuspitoisuus,  $m_m$  märän kankaan massa ja  $m_k$  kuivan kankaan massa.

#### 6.4.2 Pinnoitusvälineet

Pinnoitus tehtiin asettamalla mankeloitu kangas lasilevyn päälle. Polymeriliuoksen levittämiseen käytettiin sekä kaupallista säädettävää kaavaria (BYK–Gardner Film casting knife), että omatekoista kiinteädimensioista kaavaria. Koesarjasta riippuen pinnoitus tehtiin kaavarin rakokorkeuksilla 0,2 ja 0,3 mm. Pinnoitteen levittämiseen käytetty BYK-Gardnerin kaavari on esitetty kuvassa 20.



Kuva 20 Kaupallinen BYK–Gardnerin pinnoitteen tasaiseen levittämiseen käytettävä kaavari.

Polymeeriliuoksen levittämisen jälkeen liuoksen annettiin saostua tietty aika ilmassa ennen upottamista vesihauteeseen. Vesihauteen lämpötila oli 22 °C ja vesitilavuus 10 L.

### 6.5 Pesukokeet

Diplomityötä edeltävässä projektissa huomattiin edellisen tukikangaserän kohdalla kankaaseen jääneen valmistuksen jäljiltä öljypohjaisia jäämiä. Koska tavoitteena oli valmistaa mahdollisimman hydrofiilinen kangas, hydrofobiset öljyjäämät oli hyvä saada pestyä pois kankaasta sopivalla pesuaineella. Parhaan mahdollisen esikäsittelymenetelmän löytämiseksi kankaille tehtiin pesukokeet, joissa kankaat pestiin natriumhypokloriitilla, Ultrasil 110:llä, ja Ultrasil 112:lla. Pesukokeiden koejärjestelyt on esitetty taulukossa IV.

Taulukko IV Ensimmäisten pesukokeiden koejärjestelyt. Pesuaika 5 min.

	Näyte	Pesu	Kalanteroitu
Koesarja 1	1	Ultrasil 112 (1 %)	2
	2	Ultrasil 110 (1 %)	2
	3	Na-hypokl. (0,1 %)	2
	4	Na-hypokl. (1 %)	2
Koesarja 2	1	Ultrasil 112 (1 %)	1
	2	Ultrasil 110 (1 %)	1
	3	Na-hypokl. (0,1 %)	1
	4	Na-hypokl. (1 %)	1

Kankaita pestiin valitulla pesumenetelmällä 5 min ajan, jonka jälkeen kangas huuhdeltiin n. 70 asteisella kuumalla vedellä ja tämän jälkeen 2 min juoksevan puhtaan veden alla. Vertailun vuoksi pesu suoritettiin pelkällä 70 °C vedellä. Pesun jälkeen kangas jätettiin yön yli huoneenlämpöiseen vesihauteeseen. Pesukokeiden koejärjestelyt on esitetty taulukossa IV.

Pestyjen kankaiden hydrofiilisyyttä pyrittiin mittaamaan upottamalla kustakin pesunäytteestä suikale elintarvikeväriä värjättyyn veteen. Väriin imeytymistä seuraamalla kankaiden keskinäiset erot imeytymisessä oli helppo havaita silmämääräisesti. Vesivärikokeiden koejärjestelyt on esitetty kuvassa 21.



Kuva 21 Elintarvikevärikokeiden koejärjestelyt. Väriin absorptioaika kankaaseen oli 3 min.

Elintarvikevärikokeet tehtiin samalla menetelmällä myös akrylidispersioainenäytteille ja kaupallisille hienohuokoisille kankaille (7.9.2012).

Elintarvikevärikokeiden lisäksi vedellä ja natriumhypokloriitilla pestyjen kankaiden pinnoista mitattiin IR- ja Raman-spektrit. Koejärjestelyt on esitetty taulukossa V. Lisäksi pelkästä pesuvedestä mitattiin Raman-spektri mahdollisten kankaasta liukenevien komponenttien havaitsemiseksi.

Taulukko V IR- ja Raman-spektrofotometrillä analysoitujen pesukoenäytteiden tiedot.

Näyte	Selite	Pesu
Ref 1	Yhdeltä puolelta kalanteroitu referenssikangas	-
1.1	Yhdeltä puolelta kalanteroitu kangas	vesi
1.2	Yhdeltä puolelta kalanteroitu kangas	natriumhypokloriitti
Ref 2	Molemmin puolin kalanteroitu referenssikangas	-
2.1	Molemmin puolin kalanteroitu kangas	vesi
2.2	Molemmin puolin kalanteroitu kangas	natriumhypokloriitti

Kankaan pesutestitulosten perusteella kankaan pesuvesi sekä pestyn ja pesemättömän kankaan pinnat päätettiin vielä karakterisoida sekä IR- että Raman-spektroskopian avulla ja pesuvesi Raman-spektrofotometrin avulla. Rinnakkaispesut tehtiin vedellä ja natriumhypokloriitilla. Pesulämpötila oli 70 °C ja pesuaika 10 min. Pesua tehostettiin laittamalla näytteet dekanterilasissa ultraäänihauteeseen. Pesuvesi otettiin talteen (pesuun käytettyä natriumhypokloriittia ei pystytty analysoimaan). Pestyt kankaan kuivattiin hyvin analyysijä varten.

Pesty ja pesemätön kangasnäyte analysoitiin Fourier muunnos infrapuna- (*eng.* Fourier transform infrared, FTIR) –spektroskopiolla kuivauksen jälkeen. IR-spektri muodostettiin kokonaisheijastus-(ATR)–tekniikalla. Analyysilaitteena käytettiin Perkin–Elmer 2000 FTIR spektrometriä, jonka säteilylähde toimii 1350 K lämpötilassa. Detektorina käytettiin triglysiinisulfaattia (TGS) ja säteenjakajana kaliumbromidia. KRS-5-kide (talliumbromidijodidi, *eng.* thallos bromide iodide) toimi sisäisenä säteilyelementtinä. Näytteeseen tulokulma oli 45 °.

Rinnakkaismenetelmänä kangasnäytteistä analysoitiin Raman–spektrit. Mittaukset suoritettiin Horiba Jobin–Yvon LabRam Confocal Ramanilla, jonka heräteallonpituus oli 720 nm. Mittauksissa käytettiin konfokaaliakon kokoa 1000 µm.

## 6.6 Akryylidispersioainekokeet

Ennen kankaan käsittelyä dispersioaineella kangasnäytteestä mitattiin ilmanläpäisy. Akryylidispersioainekokeita tehtiin kolme koesarjaa eri akryylidispersioaine: vesi-suhteella: 1:1, 1:2 ja 1:4. Pitoisuudella 1:1 kokeet tehtiin kaikilla pesukokeissa käytetyillä pesukemikaaleilla pestyille kankaille. Pitoisuuksilla 1:2 ja 1:4 kokeita tehtiin kahdet rinnakkaiset ja pesukemikaalina käytettiin natriumhypokloriittia. Koesarjat on esitetty taulukossa VI.

Taulukko VI Akryylidispersioainekoesarjat 1-4. Ensimmäiset koesarjat 1-2 tehtiin kaikilla pesuaineilla, koesarjoihin 3 ja 4 pesuaineeksi valittiin 1 % natriumhypokloriitti.

	Näyte	Pesu	Pinnoitussuhde	Kalanteroitu
Koesarja 1	1	Ultrasil 112 (1 %)	1:1	2
	2	Ultrasil 110 (1 %)	1:1	2
	3	Na-hypokl. (0,1 %)	1:1	2
	4	Na-hypokl. (1 %)	1:1	2
Koesarja 2	1	Ultrasil 112 (1 %)	1:1	1
	2	Ultrasil 110 (1%)	1:1	1
	3	Na-hypokl. (0,1 %)	1:1	1
	4	Na-hypokl. (1 %)	1:1	1
Koesarja 3	1	Na-hypokl. (1 %)	1:2	2
	2	Na-hypokl. (1 %)	1:2	2
	3	Na-hypokl. (1 %)	1:2	1
	4	Na-hypokl. (1 %)	1:2	1
Koesarja 4	1	Na-hypokl. (1 %)	1:4	2
	2	Na-hypokl. (1 %)	1:4	2
	3	Na-hypokl. (1 %)	1:4	1
	4	Na-hypokl. (1 %)	1:4	1

Näyte pinnoitettiin upottamalla se dispersioaineeseen 5 min ajaksi, jonka jälkeen näytteestä valutettiin ylimääräinen dispersioaine ritilän päällä ja näyte mankelointiin kertaalleen 0,6 bar paineessa. Mankeloinnin jälkeen näytteitä kuivattiin 120 °C lämpötilassa 1 h ajan. Pinnoitetta applikoitiin niin monta kerrosta, että kankaan ilmanläpäisy laski puoleen alkuperäisestä. Kun ilmanläpäisy oli sopivan alhainen, pinnoitetta ristosilloitettiin 5 min ajan 180 °C

lämpötilassa. Käsitellyistä kankaista mitattiin ristisilloituksen jälkeen vedenläpäisy ja kuplapiste.

Dispersioaineella käsitellylle kankaalle tehtiin vielä kokeet elintarvikevärillä sen hydrofiilisyyden tutkimiseksi. Kokeet tehtiin samalla tavalla kuin pesukokeissa aiemmin: näytekankaiden alapää asetettiin elintarkevärillä värjättyyn veteen, jolloin hydrofiilinen kangas imee itseensä paljon väriä kun taas hydrofobinen hylkii vettä.

### 6.7 Polyamidi- ja polysulfonipinnoitukset

Polyamidipinnoitukset tehtiin sekä yhdeltä- että molemmiin puolin kalanteroidulle kankaalle. Kankaille tehtiin neljä pinnoituskoesarjaa. Pesukokeiden tulosten perusteella pesu ei vaikuttanut kankaan hydrofiilisyyteen, joten kankaita ei pesty ennen pinnoitusta vaan ne esikäsiteltiin liottamalla yön yli vedessä. Pinnoitussarjat on esitelty taulukossa VII.

Taulukko VII Polyamidipinnoitusten koejärjestelyt. K-% tarkoittaa kosteusprosenttia. K-%<sub>puristettu</sub> on mankelilla puristuksen jälkeinen kosteusprosentti, k-%<sub>tavoite</sub> on tavoitekosteuspitoisuus.

Näyte	kalanteroitu	k-% <sub>puristettu</sub>	k-% <sub>tavoite</sub>	H <sub>kaavari</sub> , mm	kr
1.1	1	54,0	55	0,2	1
1.2	1	54,8	55	0,3	1
1.3	2	54,8	55	0,2	1
1.4	2	54,5	55	0,3	1
2.1	1	49,1	50	0,2	1
2.2	1	50,2	50	0,3	1
2.3	2	50,8	50	0,2	1
2.4	2	50,0	50	0,3	1
3.1	1	45,6	45	0,2	1
3.2	1	45,3	45	0,3	1
3.3	2	44,9	45	0,2	1
3.4	2	45,1	45	0,3	1
4.1	1	44,9	45	0,2	2
4.2	1	43,6	45	0,3	2
4.3	2	46,2	45	0,2	2
4.4	2	44,0	45	0,3	2

Polymeeriliuos valmistettiin viimeistään 12 h ennen kokeiden aloittamista, jotta liuotin ehti liottaa polymeerin täydellisesti. Polymeeriliuos sisälsi 12 % polyamidia ja 88 % liuotinta, joka oli 90 % muurahaishappoa.

Päivää ennen pinnoitusta kuivat näytteet punnittiin ja laitettiin yön yli veteen likoamaan vähintään 12 h ajaksi. Seuraavana päivänä märkä kangas mankeloitiin haluttuun kosteuspitoisuuteen. Kokeissa käytettiin kosteaa kangasta, sillä näin membraani saatiin kiinnittymään paremmin kankaan rakenteeseen. Kankaan imukyky oli niin hyvä, että mankeloinnissa tarvittiin paperia absorboimaan ylimääräinen vesi. Puristuksessa käytettiin 4 bar painetta. Puristuskertojen lukumäärä riippui tavoitekosteuspitoisuudesta. Kosteuspitoisuus määritettiin punnitsemalla puristettu kangas ja laskemalla kosteuspitoisuus kuivan kankaan massan avulla.

Koesarjat 1–3 tehtiin levittämällä polymeeriliosta sopivan kosteuspitoisuuden omaavan kankaan päälle, antamalla sen saostua ilmassa 2 min ja vedessä 5 min muurahaishapon täydelliseksi poistumiseksi. Tämän jälkeen kangasta huuhdeltiin vielä hetki juoksevan veden alla ja annettiin kuivua ilmassa paikassa. Uputusaostuksessa käytettiin huoneenlämpöistä vettä (22 °C).

Koesarjassa 4 kosteusprosentiksi valittiin 45 %. Kostean kankaan päälle levitettiin polymeeriliuoskerros, annettiin sen saostua ilmassa 2 min ajan, suihkutettiin sumutinpullolla ohut vesikerros kankaan päälle, valettiin uusi kerros polymeeriliuosta kankaan päälle ja annettiin saostua ilmassa vielä 13 min ajan, jonka jälkeen kangas upotettiin vesihauteeseen 5 min ajaksi. Pinnoitettua kangasta huuhdeltiin vielä juoksevan veden alla muurahaishapon täydelliseksi poistamiseksi. Uputusaostuksessa käytettiin huoneenlämpöistä vettä (22 °C).

Koesarja 5 tehtiin korkeammilla polymeerikonsentraatiolla ja polyamidin lisäksi myös polysulfonilla. Koesarja 5 on esitetty taulukossa VIII.

Taulukko VIII Koesarja 5. Korkeamman polymeerikonsentraation polyamidi ja polysulfonipinnoitukset. PA tarkoittaa polyamidia ja PS polysulfonia.

näyte	kalanteroitu	$c_{\text{polym.}}$ %	polymeeri	$H_{\text{kaavari}}$ , mm	k-% puristettu	k-% tavoite	kerroksia
1	2	19	PS	0,3	51,0	50	1
2	2	19	PS	0,2	50,9	50	1
3	2	14	PA	0,3	47,6	45	1
4	2	16	PA	0,3	52,2	50	1
5	2	16	PS	0,3	50,0	50	1

### 6.8 Kaupalliset mikrohuokoiset kankaat

Työn puitteissa karakterisoitiin 5 kaupallista kangasnäytettä (Capillary measurements LUT, 7.8.2012). Näytteiden 1–3 huokoskoko oli oletusarvoisesti pienempi kuin näytteiden 4 ja 5. Näytteistä mitattiin ilmanläpäisy, vedenläpäisy ja kuplapiste. Ilmanläpäisy mitattiin kuivista näytteistä, vedenläpäisy- ja kuplapistemittausta varten näytteitä esikäsiteltiin ilman poistamiseksi tunnin ajan alipaineistetussa eksikaattorissa vesihauteessa. Vedenläpäisevyydet mitattiin puhtaalla Milliporevedellä. Koesuunnitelma on esitetty taulukossa IX.

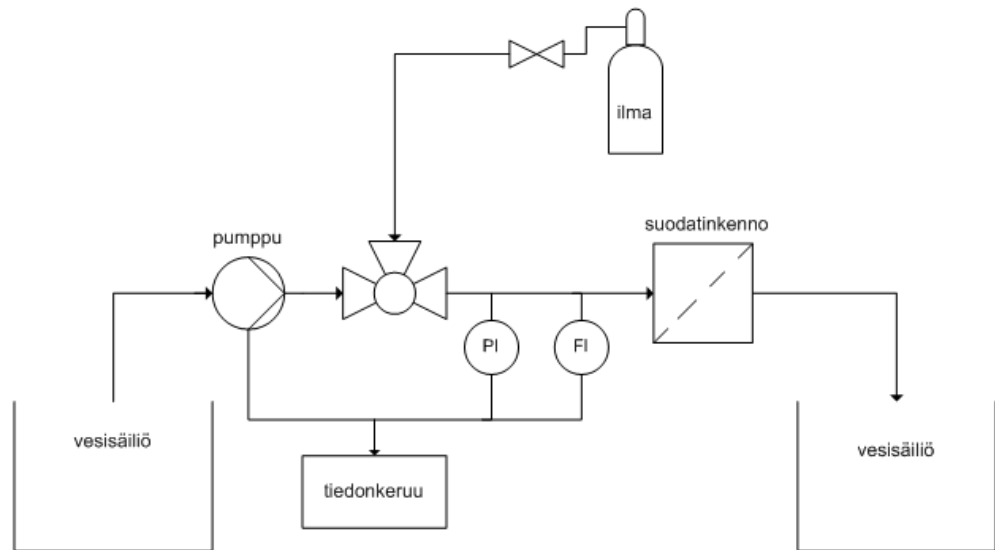
Taulukko IX Kaupallisten mikrohuokoisten kankaiden läpäisevyydsmittausolosuhteet.

Näyte	1	2	3	4	5
ilmanläpäisevyys, bar	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
vedenläpäisevyys, bar	0,045	0,1	0,1	0,1	0,1

Näytteen 1 vedenläpäisevyyttä ei voitu mitata samalla paineella kuin muita näytteitä, koska sen läpäisevyys oli huomattavasti suurempi kuin muiden kankaiden.

### 6.9 Kankaiden karakterisointi

Kangasnäytteiden vedenläpäisevyys ja kuplapiste mitattiin tarkoitukseen suunnitellulla läpäisylaitteella. Laite on esitetty kuvassa 22.



Kuva 22 Kankaan vedenläpäisyn ja kuplapisteen mittaamiseen käytetyn läpäisylaitteen virtauskaavio.

Laitteisto koostuu pumpusta, tietokoneesta, painemittarista, telineestä ja pumppuun liitetystä kennosta, jonka laippojen väliin näyte puristetaan tiiviisti. Laipan metallinen puoli on avoin, jotta kuplapisteen mittaaminen olisi mahdollista. Laitteistossa on venttiili, joka mahdollistaa joko nesteen tai ilman syötön kennoon.

Läpäisylaitetta ohjataan säädettävän pumpun avulla. Pumppu on kytketty tietokoneeseen, joka mittausohjelma tallentaa nestevirtausarvoja yhden sekunnin välein. Ohjelmaan on syötetty valmiiksi suodatuspinta-ala ja virtauskanavan korkeus, joiden avulla ohjelma laskee valmiiksi näytteen läpäisevyyden tietyllä paineella. Vedenläpäisevyydsmittaukset tehtiin huoneenlämpötilassa 22 °C Milliporevedellä. Mittausajat vaihtelivat koesarjasta riippuen 10–30 min. Ennen vedenläpäisevyyden mittaamista näytteen annettiin olla alipaineessa eksikaattorissa 1 h ajan kankaassa olevan ilman poistamiseksi. Vedenläpäisevyyss paineyksikköä kohti lasketaan yhtälöllä (7)

$$P_v = \frac{V}{Atp} \quad (7)$$

jossa  $V$  on kankaan läpäisseen vesimäärän tilavuus,  $A$  tehollinen suodatuspinta-ala,  $t$  suodatusaika ja  $p$  suodatuspaine.

Läpäisylaitteella voidaan silmämääräisesti arvioiden määrittää näytteen kuplapistepaine. Kuplapistepaine on verrannollinen suodatinväliaineen huokoskokoon. Kuplapisteen määrittäminen on havainnollistettu kuvassa 23.



Kuva 23 Kuplapisteen silmämääräinen määrittäminen läpäisylaitteella.

Kuplapistettä määritettäessä kennon asetetaan vaakasuoraan niin, että sen avoin puoli on ylöspäin. Tämän jälkeen avoin osa täytetään vedellä ja laitteiston ilmaventtiili käännetään auki. Paineita nostetaan asteittain nestepintaa samalla tarkkaillen. Paine, jossa näyte päästää ilmaa lävitseen saaden veden kuplimaan on näytteen kuplapiste.

Kankaiden ilmanläpäisevyys mitattiin ilmanläpäisymittarilla. Laitteisto koostuu paineilmalähteeseen letkulla kiinnitetystä tiiviistä pihtimäisestä näytepidikkeestä ja letkun välissä olevista virtausmittarista ja paineensäätöventtiilistä. Ilma pääsee poistumaan systeemistä näytepihtien avoimesta alaosasta. Näytepihtien ilmatiiviyttä parannetaan puristimen avulla. Laitteisto on esitelty kuvassa 24.



Kuva 24 Ilmanläpäisevyysmittauslaitteisto.

Laitteen virtausmittari mittaa ilmavirtauksen yksikössä L/min tietyssä mittauspaineessa. Näytepihtien kuppiosan näytteen halkaisija on 5 cm ja sen avulla virtaus voidaan laskea pinta-alayksikköä kohden yhtälöllä (8)

$$P_i = \frac{V_i}{Atp} \quad (8)$$

jossa  $P_i$  on kankaan ilmanläpäisevyys ja  $V_i$  kankaan läpäisemä ilmamäärä.

Ilmanläpäisevyys mitattiin kuivista näytteistä. Laitteisto säädettiin 0,3 bar paineeseen ja virtausmittarin antama lukema kirjattiin paineen tasaannuttua ylös. Laitteiston tiivisteiden välistä vuotava ilmamäärä mitattiin tukkimalla pihtien alaosan ilmanpoistoaukko sormella ja säätämällä systeemi mittauspainetta vastaavaan paineeseen. Vuotava ilmamäärä vähennettiin tuloksia käsiteltäessä varsinaisesta ilmanläpäisyarvosta.

Neliömassa määritettiin punnitsemalla tunnetun pinta-alan omaava näytepalanen. Ennen punnitusta näytettä kuivattiin 1 h lämpökaapissa, jonka jälkeen näyte siirrettiin eksikaattoriin jäähtymään. Kankaan neliömassa lasketaan yhtälöllä (9)

$$\rho = \frac{m_n}{A_n} \quad (9)$$

jossa  $\rho$  on kankaan neliömassa,  $m_n$  näytteen massa ja  $A_n$  näytteen pinta-ala.

Valittujen kankaiden pinta ja poikkileikkaus analysoitiin pyyhkäisyelektronimikroskoopin (SEM) avulla. Analyysiin käytettiin Jeol JSM-5800 suurtyhjiöelektronimikroskooppia. Kuvat otettiin takaisinsirontadetektorilla 20 kV jännitteellä. Ennen analyysiä näytteet kullattiin Edwards Scancoat-six-metallisuihkuttimella.

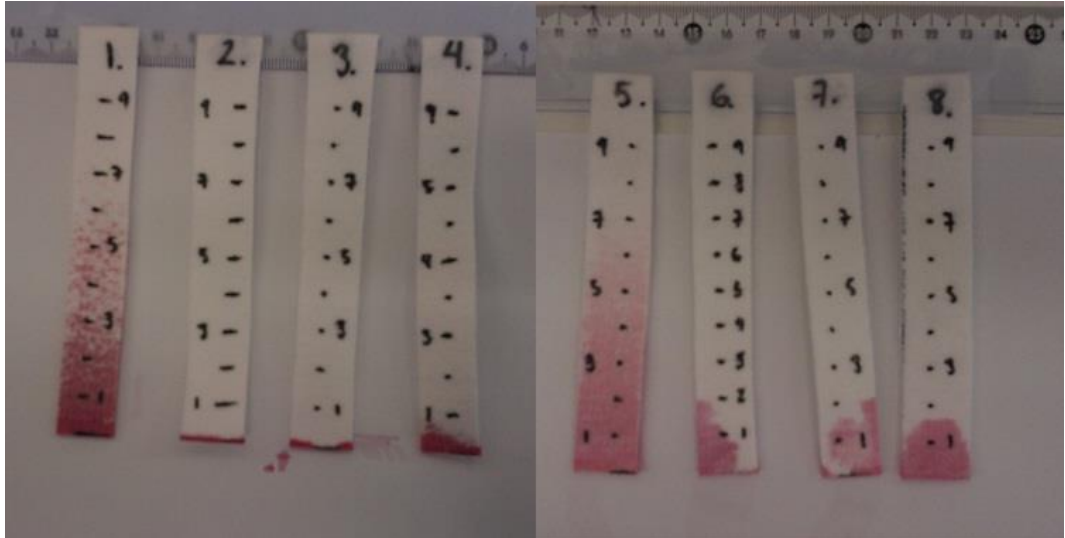
## 7 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELO

Seuraavissa kappaleissa on esitetty tärkeimmät koetulokset. Tulokset on esitetty aihepiireittäin ja mittausjärjestyksessä. Vedenläpäisevyytuloksia tarkastellessa on syytä huomata, ettei läpäisylaitteen paineenmittauksen tarkkuus toimi täysin luotettavasti pienillä paineilla. Läpäisylaitteen tulokset ovat siis keskenään vertailukelpoisia, mutta niiden vertaaminen muilla laitteilla mitattuihin vedenläpäisevyyssarvoihin tulee tehdä harkintaa käyttäen.

### 7.1 Kankaan pesukokeet

Vanhalle kankaalle tehdyistä pesukokeista selvisi, että kankaan kontaktikulma kasvoi pesun vaikutuksesta. Näin ollen kankaan hydrofobisuus lisääntyi pesun vaikutuksesta. Pesun vaikutus oli siis täysin vastakkainen kuin tavoiteltu. Uudesta kankaasta kontaktikulmia ei pystytty mittaamaan, sillä pisara irtosi ilmeisesti sähköisten vuorovaikutusten vuoksi liian aikaisin neulan kärjestä. Pudonnut pisara oli liian pieni, jotta siitä olisi voitu luotettavasti määrittää kontaktikulma. Kontaktikulmamittauksen sijaan kankaan hydrofiilisyyttä pyrittiin mittaamaan elintarvikevärrikokeiden avulla.

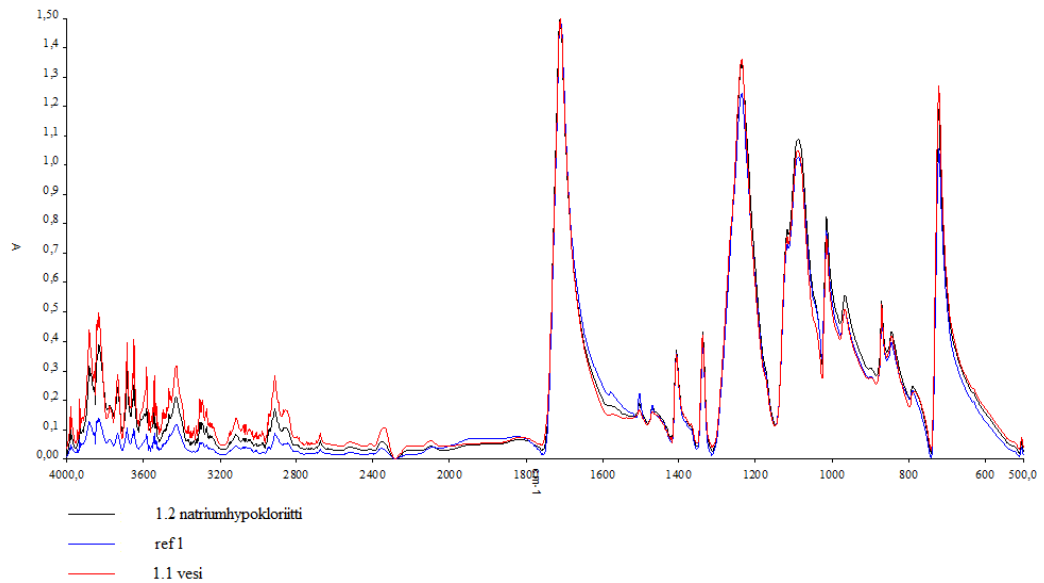
Kankaan pesu ei kasvattanut merkittävästi sen ilmanläpäisyä. Myöskään vedenläpäisyyn kankaan pesulla ei ollut vaikutusta. Kuvassa 25 on esitetty pestyille kankaille tehtyjen vesivärikokeiden tulokset.



Kuva 25 Vesivärikokeet pestyille kankaille pesukemikaalien vaikutuksen todentamiseksi. Vasemmanpuoleisessa kuvassa on esitetty molemmiin puolin kalanteroidut kankaat, jotka käsitelty seuraavasti: 1 referenssikangas, 2. Ultrasil 112, 3. Ultrasil 110, 4. Natriumhypokloriitti. Oikeanpuoleisessa kuvassa on esitetty toiselta puolelta kalanteroidut kankaat: 5. referenssikangas, 6. Ultrasil 112, 7. Ultrasil 110, 8. Natriumhypokloriitti.

Kuvasta 25 huomataan, että käsittelemätön referenssikangas absorboi eniten väriä. Ultrasilillä ja natriumhypokloriitilla pestyt kankaat eivät imeneet väriä kuin ainoastaan kohdasta, joka oli suorassa kosketuksessa elintarvikeväriin. Tulosten mukaan kankaan pesu siis lisää sen hydrofobisuutta referenssinäytteeseen verrattuna.

Referenssikankaan sekä vedellä ja natriumhypokloriitilla pestyjen kankaiden pinta karakterisoiitiin FTIR-analyysillä. Analyysi tehtiin sekä yhdeltä että molemmiin puolin kalanteroiduille kankaille. Kuvassa 26 on esitetty yhdeltä puolelta kalanteroitujen pestyjen kankaiden ja pesemättömän referenssikankaan spektrit.



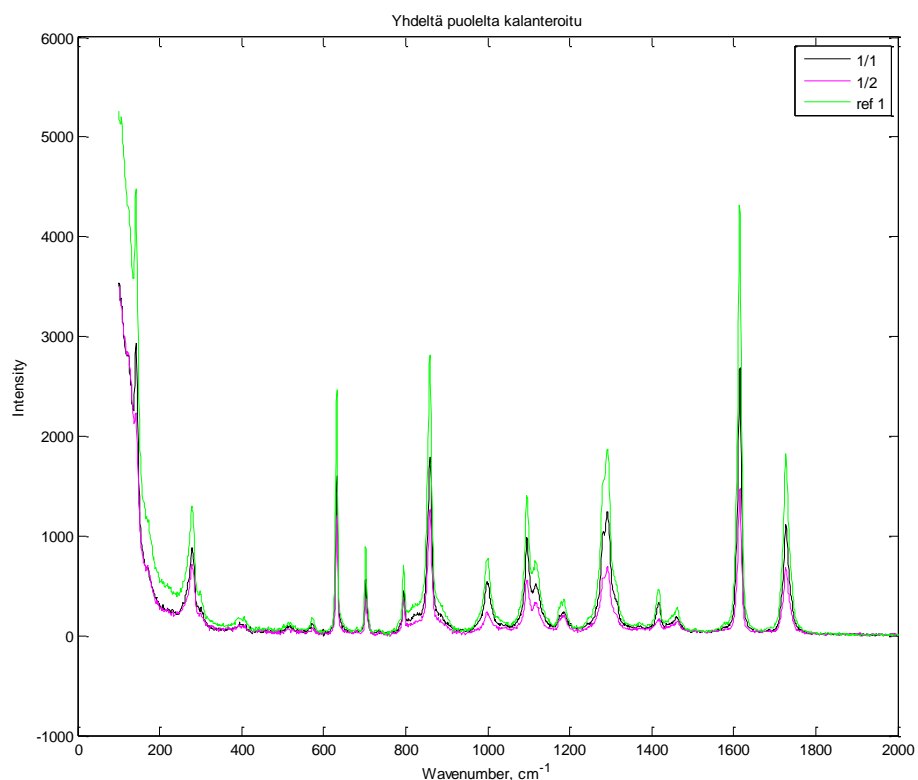
Kuva 26 IR-spektrit yhdeltä puolelta kalanteroitujen kankaiden analyyseistä.

Kuvasta 26 huomataan, että referenssikankaan ja pestyjen kankaiden spektriipiikit ovat samassa kohtaa, eli siirtymiä ei ole tapahtunut. Piikkejä ei myöskään hävinnyt tai tullut lisää. Pesu ei siis näyttäisi vaikuttavan kankaan IR-aktiivisiin sidoksiin.

Aaltolukualueella 4000–2800 1/cm piikkien intensiteeteissä on huomattavaa eroa. Vesipestyn kankaan piikkien intensiteetti on korkein, seuraavaksi korkein on natriumhypokloriitilla pestyn kankaan intensiteetti ja matalin on referenssillä. Kankaan pesu siis kasvattaa piikkien intensiteettiä tällä aaltolukualueella. IR-piikin intensiteetti riippuu dipolimomenttien muutoksista. Polaaristen sidosten värinä on kaikkein intensiivisinä. Molemmiin puolin kalanteroitujen kankaiden FTIR-spektrit vastasivat yhdeltä puolelta kalanteroitujen kankaiden spektrejä.

Samoista näytteistä mitattiin vertailun vuoksi myös Raman-spektrit. Lisäksi mitattiin myös kankaan pesuveden spektri kankaasta veteen mahdollisesti liuenneiden komponenttien identifioimiseksi.

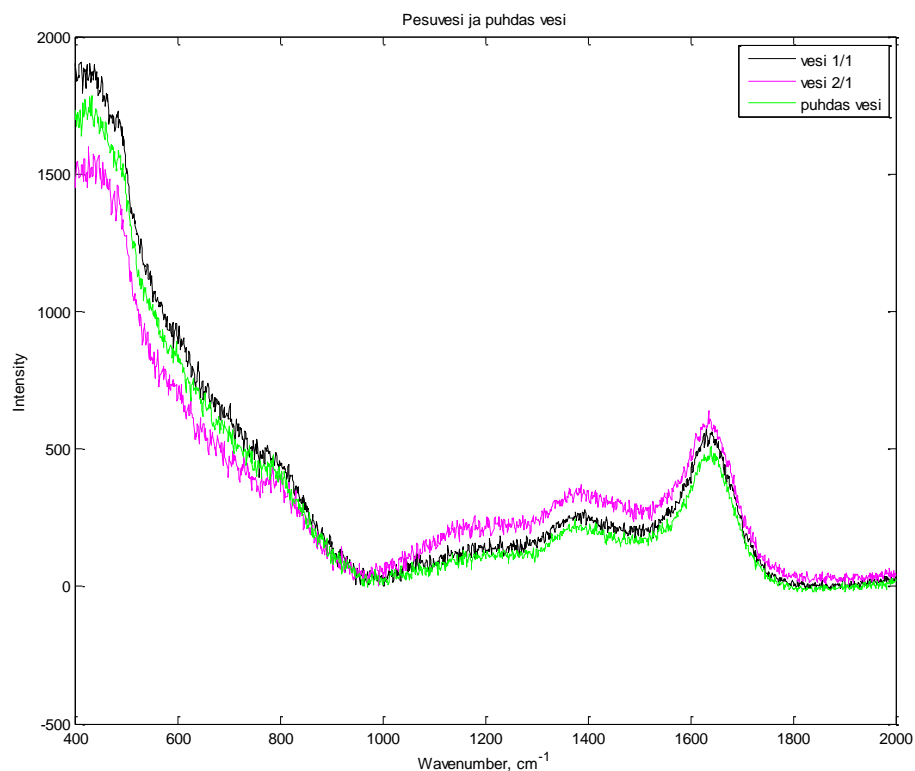
Kuvassa 27 on esitetty referenssikankaan sekä vedellä ja natriumhypokloriitilla pestyjen kankaiden Raman-spektrit. Analyysit on tehty kuiville näytteille.



Kuva 27 Yhdeltä puolelta kalanteroidun referenssikankaan (vihreä), vedellä pestyn kankaan (musta) ja natriumhypokloriitilla pestyn kankaan (purppura) Raman-spektrit.

Kuvasta 27 huomataan, että referenssikankaalla on suurin intensiteetti pestyihin kankaisiin verrattuna, mutta piikit osuvat keskenään samoilta aallonpituuksille. Sama on huomattavissa molemmiin puolin kalanteroitujen kankaiden Raman-spektreistä. Raman-spektrien tulokset vastaavat siis FTIR-spektrien tuloksia.

Raman-spektri määritettiin myös kahden kankaan pesuvesille. Referenssinä käytettiin puhdasta Milliporevettä. Kuvassa 28 on esitetty pesuvesien ja puhtaan veden Raman-spektrit.



Kuva 28 Pesuveden ja puhtaan veden Raman-spektrit. Vesinäytteet vesi 1/1 ja 1/2 ovat rinnakkaiset näytteet kankaan pesuvedestä. Vertailunäytteenä toimiva puhdas vesi on milliporevettä.

Kuvasta 28 huomataan, ettei pesuvedessä näyttäisi olevan mitään ylimääräisiä piikkejä. Pesuveden ei siis näyttäisi liuenneen spesieksiä kankaasta, tai ne eivät ainakaan näy Raman-aktiivisina.

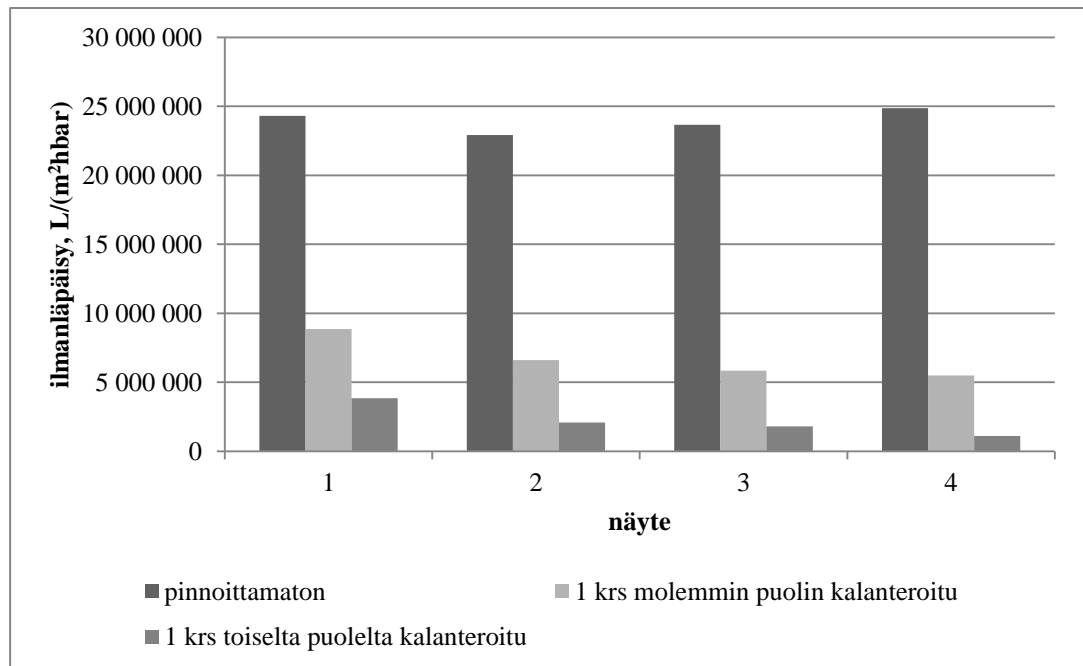
Pesukokeiden tulosten perusteella pesumenetelmällä ei olisi merkittävää vaikutusta kankaan pinnan ominaisuuksiin, vaikka kankaan hydrofobisuuden todettiin kasvavan. Piikkien intensiteeteissä on eroa, mutta uusia piikkejä ei ilmaantunut.

## 7.2 Akryylidispersioainekokeet

Seuraavissa kappaleissa on esitetty akryylidispersioainekokeiden tulokset.

### 7.2.1 Ilman- ja vedenläpäisevyydet

Koesarja 1 tehtiin dispersioaine-vesi-suhteella 1:1. Pinnoitekerroksia tehtiin niin monta, että kankaan ilmanläpäisevyys oli pienentynyt puoleen alkuperäisestä. Koesarjan 1 ilmanläpäisevyydet molemmin puolin ja toiselta puolelta kalanteroidulle kankaalle on esitetty kuvassa 29.



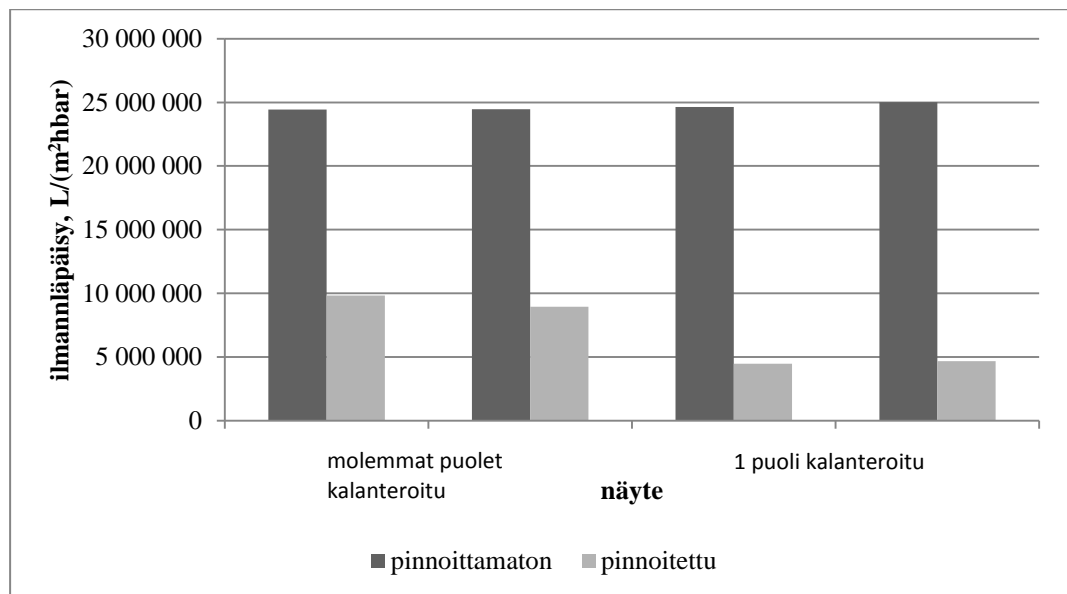
Kuva 29 Akrylidispersioaineella 1 kerros suhteella 1:1 pinnoitettujen kankaiden ilmanläpäisevyys. Näyte 1 pesty 1 % Ultrasil 112, näyte 2 1% Ultrasil 110, näyte 3 0,1 % natriumhypokloriitilla ja näyte 4 1 % natriumhypokloriitilla. Mittaukset tehtiin 0,3 bar paine-erolla.

Kuvasta 29 huomataan, että näytteiden ilmanläpäisevyys pieneni jo ensimmäisellä pinnoituskerroksella yli puoleen alkuperäisestä, joten kangasta pinnoitettiin vain yksi kerros. Toiselta puolelta kalanteroidun kankaan ilmanläpäisevyys näyttäisi pienenevän enemmän kuin molemmin puolin kalanteroidun kankaan. Verrattaessa pinnoitettujen kankaiden massoja pinnoittamattomiin, pinnoitteen suhteellisen osuuden näytteen massasta huomattiin olevan samalla tasolla.

Dispersioaineella päällystettyjen kankaiden vedenläpäisevyys pieneni noin 15 %. Pinnoittamattomien molemmin puolin kalanteroitujen kankaiden vedenläpäisevyys oli noin 550 000 L/(m<sup>2</sup>hbar) ja toiselta puolelta kalanteroitujen

kankaiden 615 000 L/(m<sup>2</sup>hbar). Pinnoitettujen molemmin puolin kalanteroitujen kankaiden vedenläpäisevyys oli noin 470 000 L/(m<sup>2</sup>hbar) ja toiselta puolelta kalanteroitujen 525 000 L/(m<sup>2</sup>hbar).

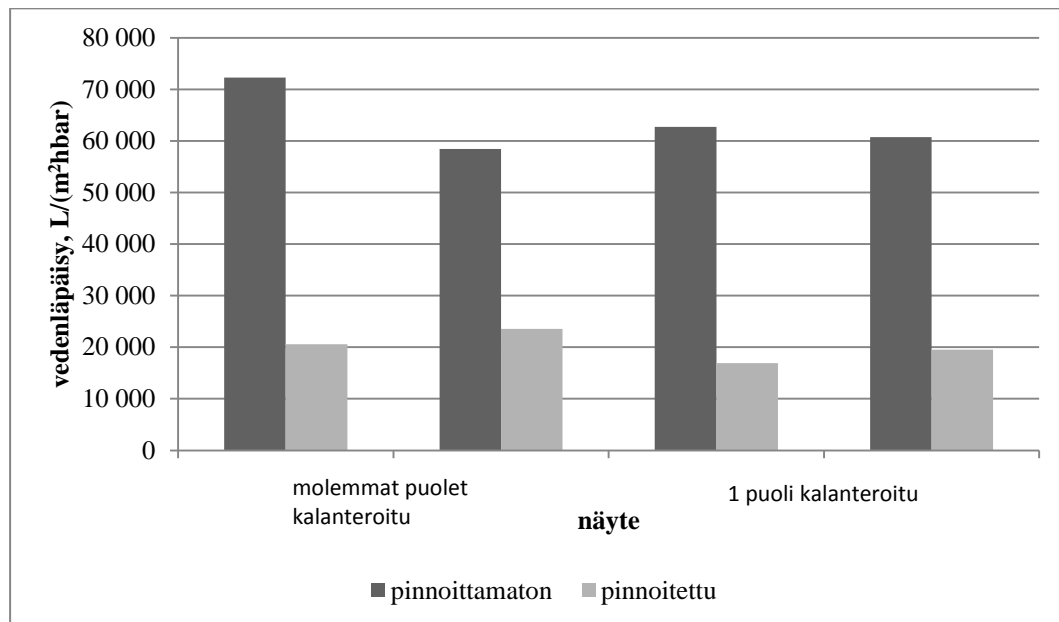
Koesarja 2 tehtiin dispersioaine–vesi-suhteella 1:2. Koesarja tehtiin sekä yhdeltä että molemmin puolin kalanteroidulle kankaalle. Koesarjan 2 ilmanläpäisevyudet on esitetty kuvassa 30.



Kuva 30 Pinnoitteen dispersioainepitoisuudella 1:2 mitattu kankaan ilmanläpäisy. Vasemmanpuoleiset näytteet 1 ja 2 on tehty molemmin puolin kalanteroiduille kankailla ja oikeanpuoleiset näytteet 3 ja 4 yhdeltä puolelta kalanteroiduille kankailla. Mittaukset tehtiin 0,3 bar paine-erolla.

Kuvasta 30 huomataan, että myös pinnoitettaessa suhteella 1:2 kankaiden ilmanläpäisevyys pienentyi jo yhden pinnoituskerran jälkeen yli 50 % alkuperäiseen verrattuna. Vasemmanpuoleiset näytteet 1 ja 2 ovat molemmin puolin kalanteroituja ja oikeanpuoleiset näytteet 3 ja 4 yhdeltä puolelta kalanteroituja. Kuten koesarjassa 1, huomataan myös koesarjan 2 kohdalla, että molemmin puolin kalanteroitujen kankaiden ilmanläpäisevyys on suurempi kuin vastaavalla dispersioainesuhteella päällystettyjen yhdeltä puolelta kalanteroitujen kankaiden. Myös dispersioaineen määrä yhdeltä puolelta kalanteroiduilla kankailla on suurempi kuin molemmin puolin kalanteroiduilla kankailla.

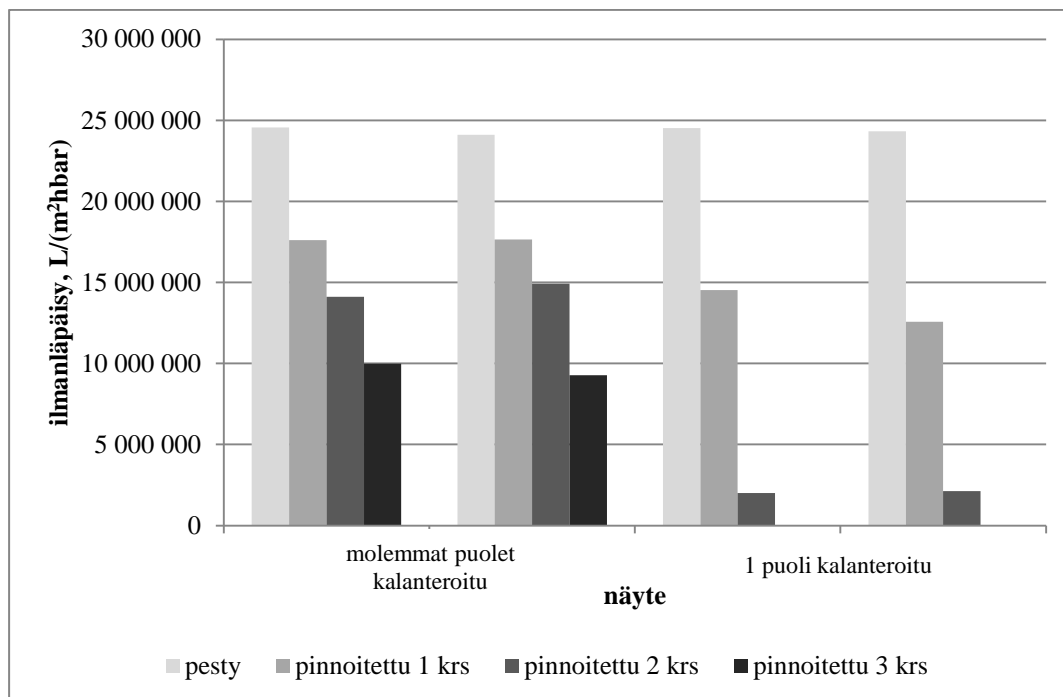
Kuvassa 31 on esitetty dispersioainesuhteella 1:2 päällystettyjen yhdeltä ja molemmilta puolin kalanteroitujen näytteiden vedenläpäisevyys.



Kuva 31 Pinoitussuhteella 1:2 pinnoitettujen kankaiden vedenläpäisevyydet. Mittaukset tehty 40 mbar paine-erolla.

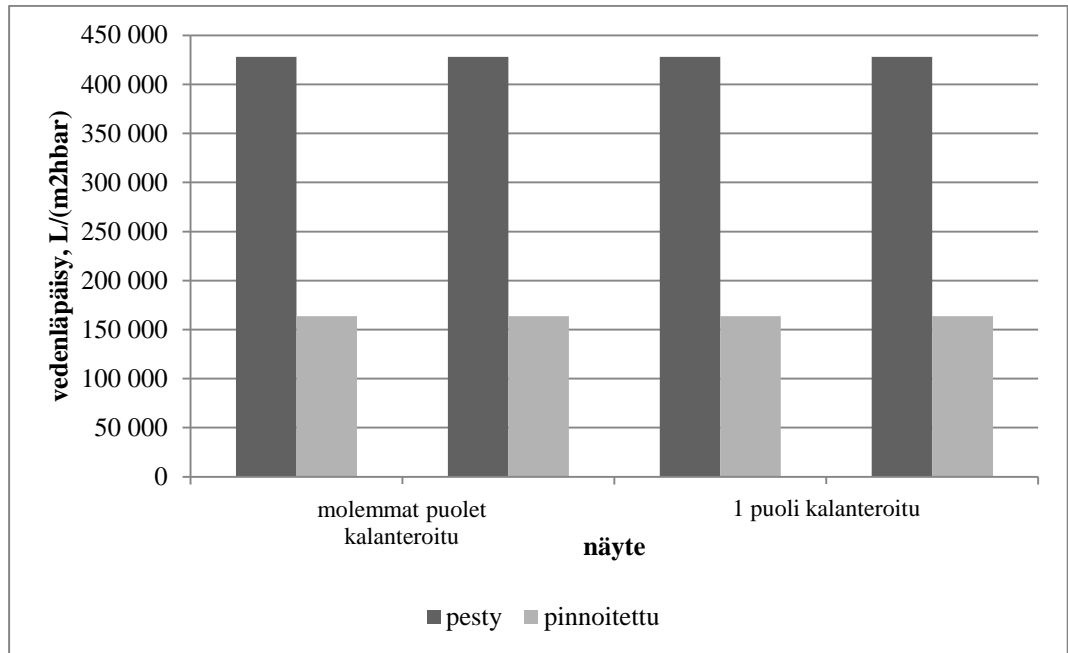
Kuvasta 31 huomataan näytteiden vedenläpäisevyyksien olevan samaa suuruusluokkaa keskenään. Vedenläpäisevyydet olivat molemmin puolin kalanteroiduilla näytteillä hiukan suuremmat kuin toiselta puolelta kalanteroiduilla näytteillä.

Koesarja 3 tehtiin dispersioaine-vesi-suhteella 1:4. Koesarja tehtiin sekä yhdeltä että molemmin puolin kalanteroidulle kankaalle. Molemmin puolin kalanteroidulle kankaalle tehtiin 3 pinnoitekerrosta ja yhdeltä puolelta kalanteroidulle 2 kerrosta. Koesarjan 3 ilmanläpäisevyydet on esitetty kuvassa 32.



Kuva 32 Dispersioaine-vesi-suhteella 1:4 päällystettyjen näytteiden ilmanläpäisevyys. Oikeanpuoleiset pinnoitteet tehtiin yhdeltä puolelta kalanteroiduille ja vasemmanpuoleiset kahdelta puolelta kalanteroiduille kankaille. Vierekkäiset näytteet ovat rinnakkaiset. Mittaukset tehty 0,3 bar paine-erolla.

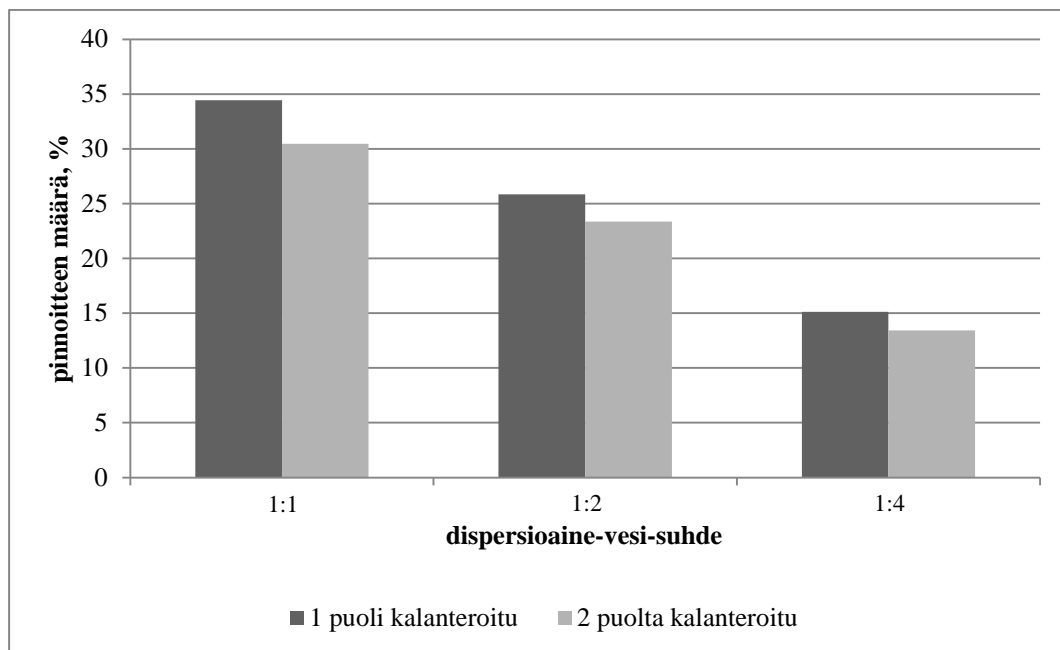
Molemmiin puolin kalanteroidun kankaan ilmanläpäisevyys pieneni tasaisesti pinnoitekerrosten lukumäärän kasvaessa. Kolmen kerroksen jälkeen molemmiin puolin kalanteroitujen rinnakkaisnäytteiden ilmanläpäisevyys oli laskenut keskimäärin noin 60 %. Yhdeltä puolelta kalanteroitujen kankaiden ilmanläpäisevyys laski nopeammin, kahden kerroksen jälkeen kankaiden läpäisevyys oli laskenut jo yli 90 %. Koesarjan 3 vedenläpäisevyydet on esitetty kuvassa 33.



Kuva 33 Dispersioaine-vesi-suhteella 1:4 päällystettyjen näytteiden vedenläpäisevyydet. Oikeanpuoleiset näytteet samoin kun vasemmanpuoleiset näytteet ovat rinnakkaiset. Mittaukset tehtiin 50 mbar paine-erolla. Molemmin puolin kalanteroituihin näytteisiin tehtiin 3 pinnoitekerrosta ja toiselta puolelta kalanteroituihin 2 kerrosta.

Kuvasta 33 huomataan, että vaikka molemmiin puolin kalanteroituihin näytteisiin on tehty yksi pinnoitekerros enemmän, näytteiden vedenläpäisevyyksien olevan samaa suuruusluokkaa. Molemmiin puolin kalanteroituun kankaaseen tarvitsee siis enemmän pinnoitekerroksia saman peittävyuden saamiseksi kuin yhdeltä puolelta kalanteroidun kankaan tapauksessa.

Kuvassa 34 on esitetty dispersioaine-vesisuhteen vaikutus pinnoitteen määrään kankaassa, kun näytettä on pinnoitettu yksi kerros.



Kuva 34 Dispersioaine-vesi-suhteen vaikutus pinnoitteen määrään näytteessä, kun näytettä on pinnoitettu 1 krs.

Kuvasta 34 huomataan, että odotetusti dispersioaineen suuremmalla osuudella pinnoiteliuoksessa näytteeseen jäävän pinnoitteen määrä on suurin.

Kuvassa 35 on esitetty dispersioainesuhteella 1:4 päällystetyn yhdeltä puolelta kalanteroidun kankaan pinnan SEM-kuva.

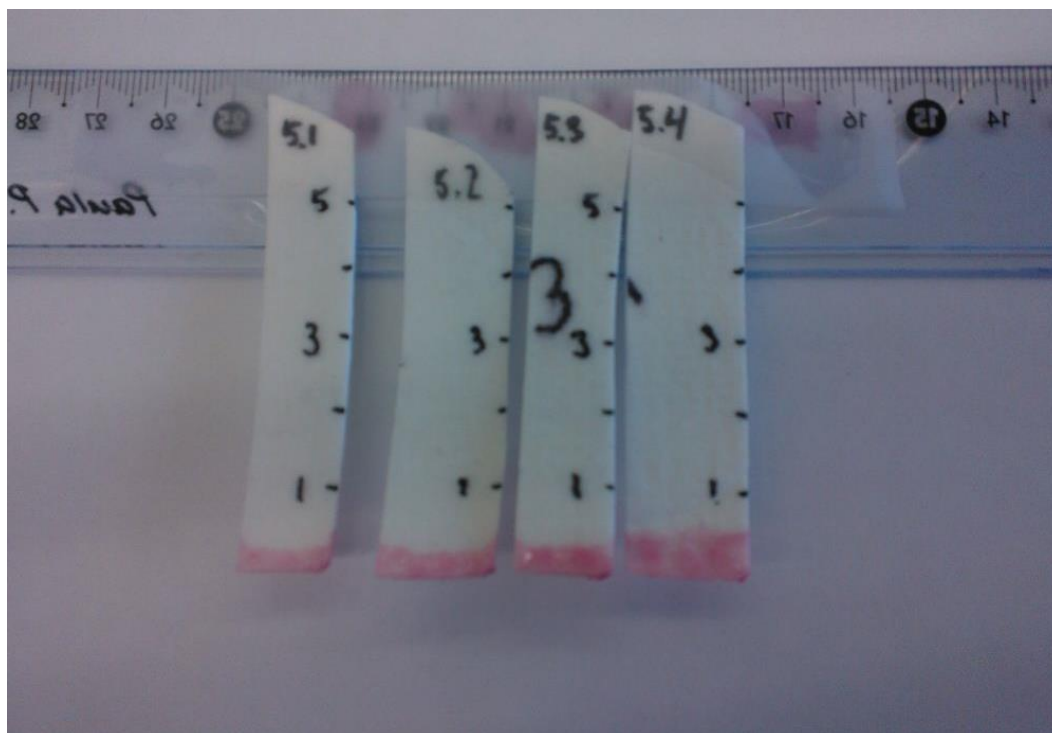


Kuva 35 Dispersioaine-vesi-suhteella 1:4 pinnoitettu kangas. Kankaassa on kolme dispersioainekerrosta.

Kuvasta 35 huomataan, että vaikka kankaan pinta on applikoitu kolme kerrosta akryylidispersioainetta, kankaan pinnassa on silti edelleen suuria huokosia, jotka vaikuttavat oleellisesti kuplapisteeseen. Sama oli huomattavissa myös näytteen poikkileikkeestä. Dispersioainekokeiden perusteella dispersioainepinnoittaminen ei sovellu kankaan pinnoittamismenetelmäksi, vaikka rinnakkaiskokeista huomattiin pinnoitusmenetelmän olevan suhteellisen toistettava.

### 7.2.2 Vesivärikokeet

Akryylidispersioaineella pinnoitetuille näytteille tehtiin kokeet elintarvikevärillä samaan tapaan kuin pesukokeiden vesivärikokeet. Kuvassa 36 on esitetty akryylidispersioaine-vesi-suhteella 1:1 pinnoitetut yhdeltä puolelta kalanteroidut näytteet. Näytteet on pesty ennen pinnoitusta seuraavasti: 5.1 Ultrasil 112 (1 %), 5.2 Ultrasil 110 (1 %), 5.3 natriumhypokloriitti (0,1 %), 5.4 natriumhypokloriitti (1 %).



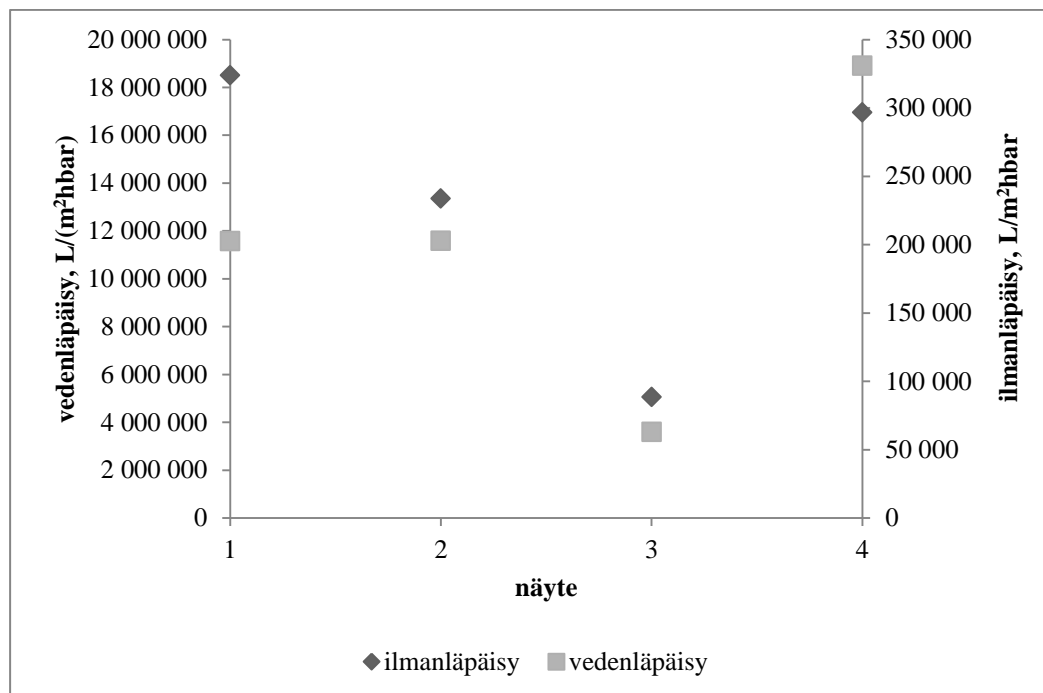
Kuva 36 Dispersioainesuhteella 1:1 pinnoitetut toiselta puolelta kalanteroidut näytteet. Näytteiden pesut: 5.1 Ultrasil 112 (1 %), 5.2 Ultrasil 110 (1 %), 5.3 natriumhypokloriitti (0,1 %), 5.4 natriumhypokloriitti (1 %).

Kuvasta 36 huomataan, että dispersioainepinnoitetut näytteet imivät väriä ainoastaan siihen kohtaan näytettä, joka oli upotettuna elintarvikeväriin. Pinnoite oli niin hydrofobista, että neste pakeni kohdasta johon näytteet upotettiin. Sama toistui kaikkien dispersioaine-pinnoitettujen näytteiden kohdalla.

### 7.3 Polyamidi- ja sulfonipinnoitukset

Koesarjat 1–4 tehtiin polyamidikonsentraatiolla 12 m-%. Koesarjat 1–3 tehtiin levittämällä yksi kerros polymeeripinnoitetta kankaalle, jonka kosteuspitoisuudet olivat 55, 50 ja 45 %. Koesarja 4 tehtiin pinnoittamalla kaksi kerrosta polymeeriliuosta kankaan kosteuspitoisuudella 45 %.

Koesarjan 1–3 määritetyt kuplapisteet olivat kaikki alle 50 mbar, joten näitä tuloksia ei raportoida. Koesarjan 4 tulokset olivat lupaavampia. Koesarjan 4 ilman- ja vedenläpäisevyys on esitetty kuvassa 37.



Kuva 37 Koesarjan 4 veden- ja ilmanläpäisevyys.

Kuvasta 37 huomataan, että näytteiden ilman- ja vedenläpäisevyys seuraavat samaa trendiä. Näytteen 1 ilmanläpäisevyys on suhteessa suurempi vedenläpäisevyyteen nähden kuin muilla näytteillä. Näytteen 3 ilman- ja vedenläpäisevyys on kaikista pienin. Näyte 3 on yhdeltä puolelta kalanteroitu kaavarin rakokorkeudella 0,2 mm pinnoitettu kangas.

Koesarjan 5 tulokset on koottu taulukoon X. Taulukosta näkyy pinnoituksessa käytetty polymeeri ja sen konsentraatio, veden permeabiliteetti, sekä pinnoituksen toimivuus. Pinnoitustulos on määritelty tavoitellun kuplapisteen ja vedenläpäisevyyden mukaan.

Taulukko X Koesarjan 5 tulokset. PA tarkoittaa polyamidia ja PS polysulfonia.

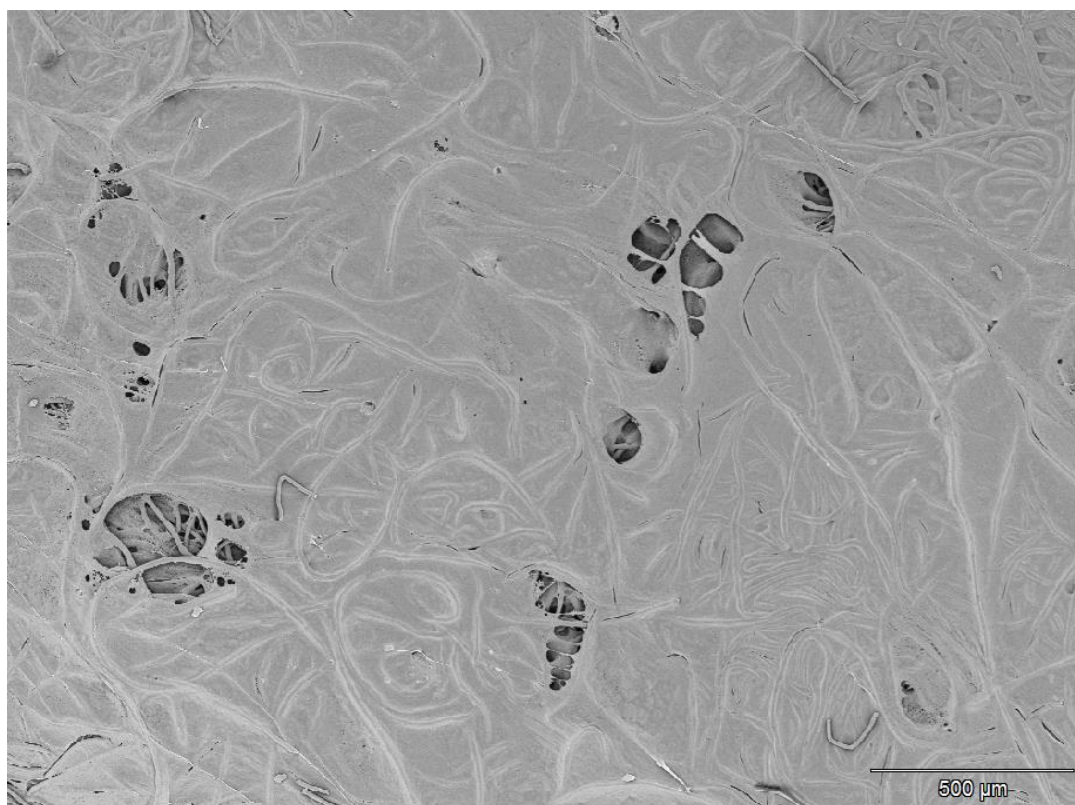
näyte	$c_{\text{polym.}}$ %	polymeeri	toimivuus	P, L/m <sup>2</sup> hbar
1	19	PS	tukossa	-
2	19	PS	BP < 50 mbar	13000
3	14	PA	BP < 50 mbar	283000
4	16	PA	BP < 50 mbar	217000
5	16	PS	tukossa	-

Taulukosta X nähdään, että näytteet 1 ja 5 ovat tukossa, sillä 1 bar paine-erolla vesi ei läpäissyt kangasta. Näytteistä 2, 3 ja 4 vedenläpäisevyydet pystyttiin mittaamaan, mutta kuplapisteet jäivät hyvin alhaisiksi. Näytteistä 3 ja 4 teetettiin SEM-kuvat, jotka osoittivat pinnoitteen poikkileikkeen rakenteen olevan toivotunlainen pesusienimäisen huokoinen. Näytteen 3 SEM-poikkileikkaus on esitetty kuvassa 38.



Kuva 38 14 % polyamidilla pinnoitetun yhdeltä puolelta kalanteroidun kankaan (koesarja 5, näyte 3) SEM:llä otettu poikkileike.

Kuvasta 38 huomataan, että pinnoitteen keskellä on kuitenkin edelleen tyhjiä aukkoja, jotka saattavat johtua kankaaseen jääneestä ilmasta, pinnoitteen epätasaisesta levittäytymisestä kankaan pintaan tai polymeeripinnoitteen kuivumisen aiheuttamasta kutistumisesta. Suuret aukot pinnoitteessa ovat ongelmallisia, sillä ne alentavat kankaan kuplapistettä ja haurastuttavat pinnoitteen rakennetta. Näytteen 3 pinnan SEM-kuva on esitetty kuvassa 39.

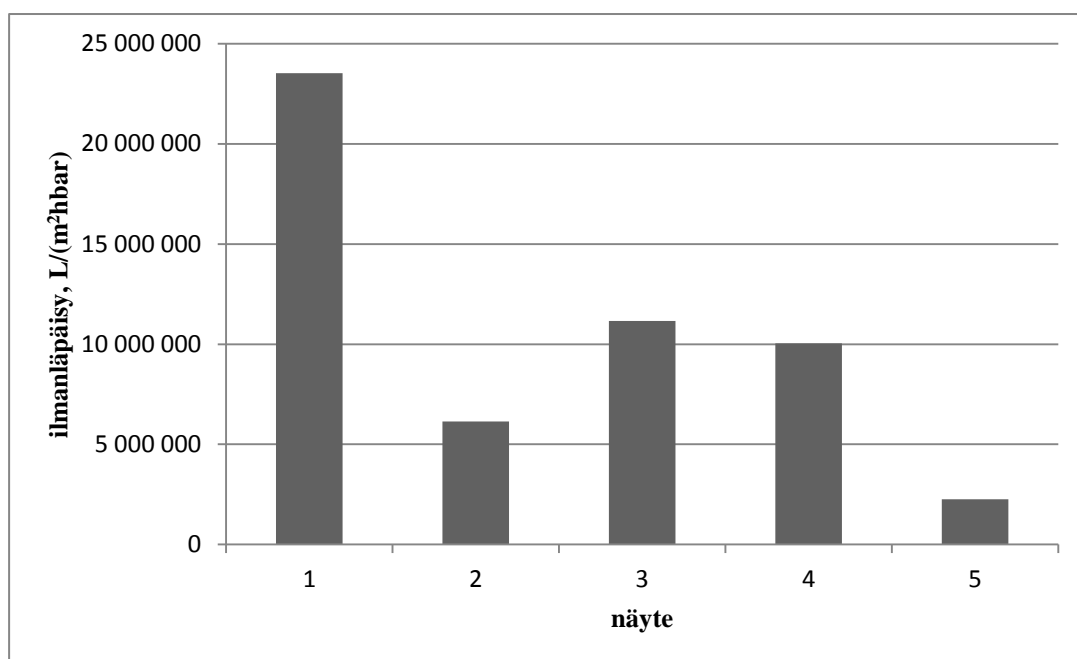


Kuva 39 14 % polyamidilla pinnoitetun yhdeltä puolelta kalanteroidun kankaan (koesarja 5, näyte 3) pinnan SEM-kuva.

Kuvasta 39 huomataan, että pinnoitetun kankaan pinnassa on suuria avonaisia huokosia, jotka vaikuttavat oleellisesti kankaan kuplapisteeseen. Rakenne on sama kuin polyamidikonsentraatiolla 16 % pinnoitettujen kankaiden rakenne.

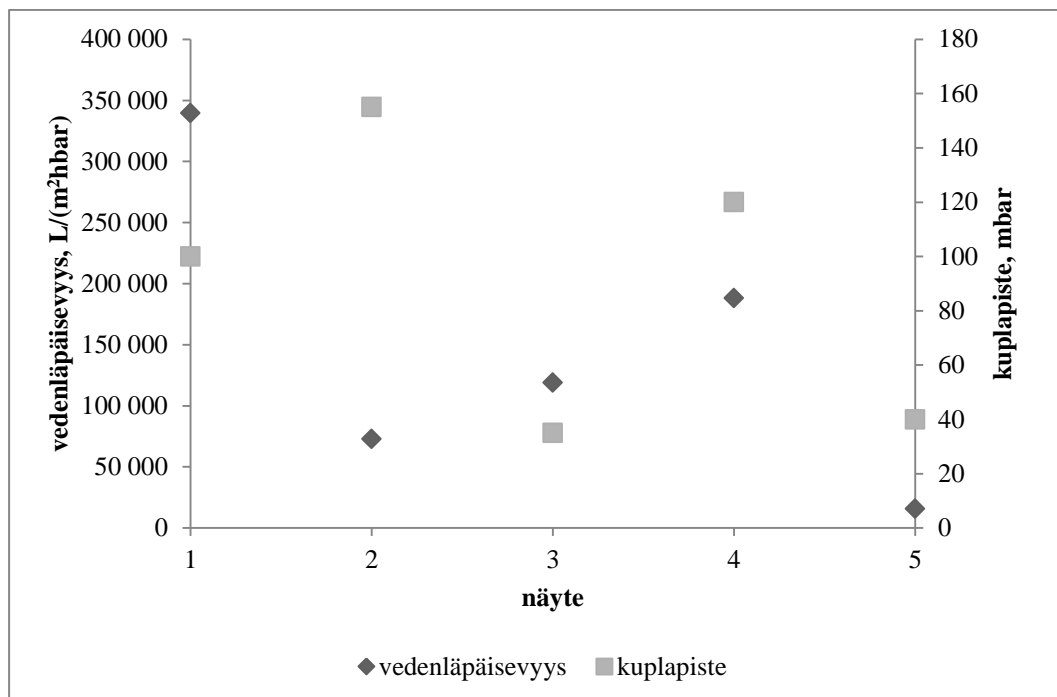
#### 7.4 Kaupalliset mikrohuokoiset kankaat

Kaupallisista mikrohuokoisista kankaista analysoitiin ilmanläpäisevyys, vedenläpäisevyys ja kuplapiste. Lisäksi kankaille tehtiin vesivärikokeet kankaan hydrofiilisyyden selvittämiseksi. Kaupallisten mikrohuokoisten kankaiden ilmanläpäisevyydet on esitetty kuvassa 40.



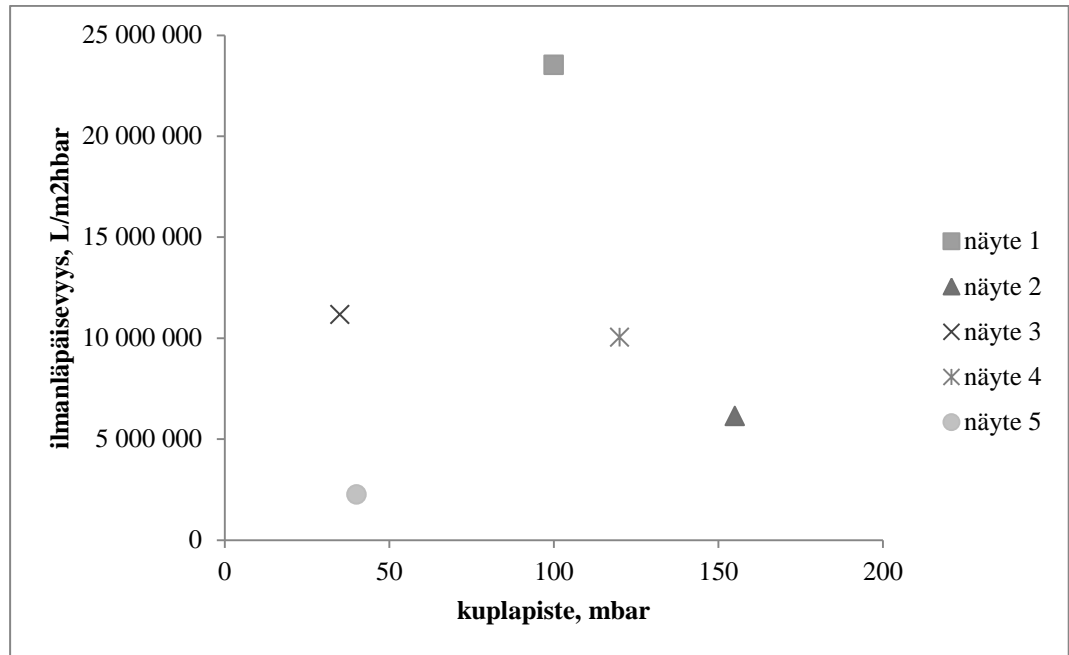
Kuva 40 Kaupallisten mikrohuokoisten kankaiden ilmanläpäisevyydet paine-erolla 0,3 bar.

Kuvasta 40 huomataan näytteen 1 ilmanläpäisevyyden olevan huomattavasti suurempi kuin muiden näytteiden. Valmistaja ei ole ilmoittanut kangasnäytteelle tarkkaa huokoskokoja. Näytteiden 2 ja 5 ilmanläpäisevyys oli pienin ja näin ollen lupaavin kapillaarikangasta ajatellen. Kuvassa 41 on esitetty vedenläpäisevyys ja kuplapiste.



Kuva 41 Kaupallisten mikrohuokoisten kankaiden vedenläpäisevyys ja kuplapiste.

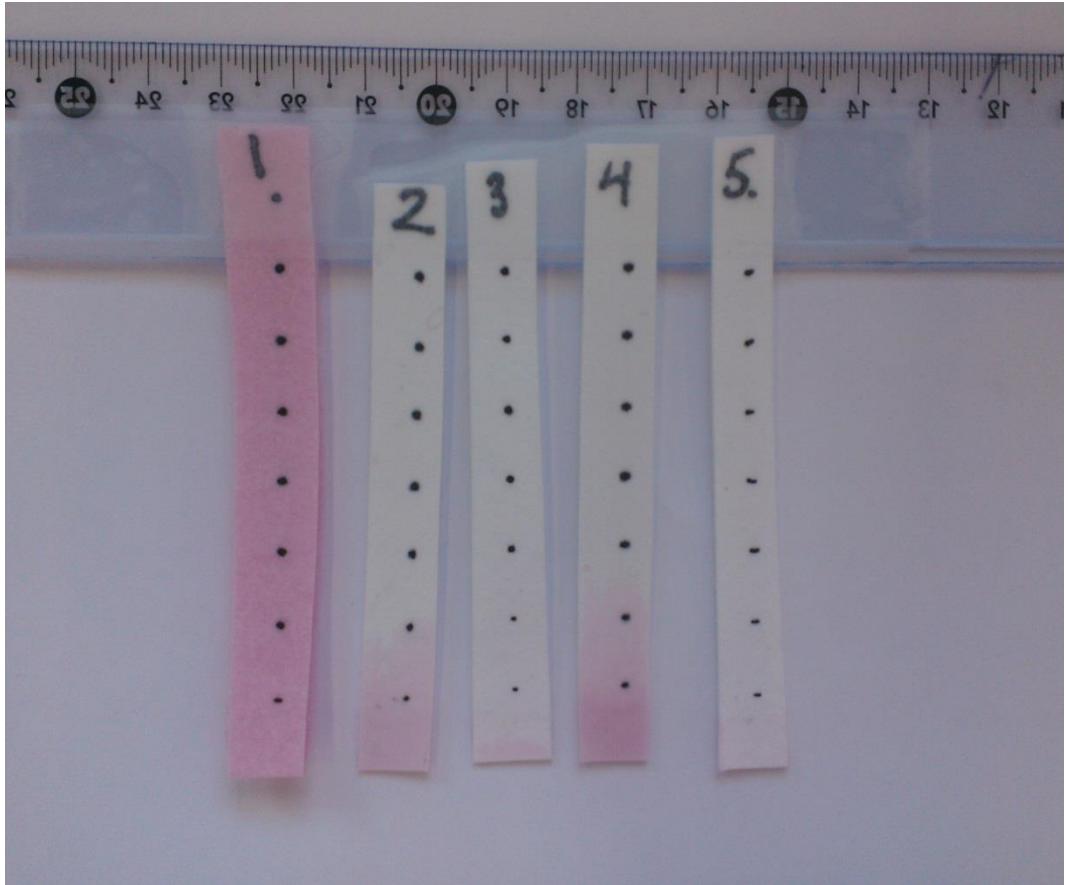
Kuvasta 41 huomataan että kankaiden vedenläpäisevyydet ja kuplapisteet noudattavat loogista linjaa: kankaan vedenläpäisevyys yleensä suuri kun kuplapiste pieni ja toisinpäin. Näytteen 2 kuplapiste on korkein, noin 150 mbar, kuvasta 42 huomataan että myös näytteen 2 ilmanläpäisevyys on matala. Alhaisimmat vedenläpäisevyydet olivat näytteillä 2, 3 ja 5. Näytteiden 3 ja 5 alhainen vedenläpäisevyys selittyy osaksi niiden valmistusmateriaalilla, molemmat kankaat on tehty hydrofobisesta polypropeenista. Tavoitteena oli saada kankaalle riittävän korkea vedenläpäisevyys ja matala ilmanläpäisevyys. Mittauksissa kankaiden vedenläpäisevyydet laskivat ajan funktiona, joten mittausaika vaikuttaa keskimääräiseen vedenläpäisevyys-arvoon. Näytteiden 1 ja 3 pintapuoli rikkoutui hieman laippaan puristamisen vaikutuksesta. Kuvassa 42 on esitetty kaupallisten mikrohuokoisten kankaiden ilmanläpäisevyys ja kuplapiste.



Kuva 42 Kaupallisten kankaiden ilmanläpäisevyys ja kuplapiste.

Yleensä materiaalin ilmanläpäisevyyden ollessa suuri sen kuplapisteen painearvo jää pieneksi. Kuitenkin esimerkiksi kuvan 42 näytteellä 1 sekä ilmanläpäisevyys että kuplapisteen arvo ovat suhteellisen suuria. Näytteellä 5 taas ilmanläpäisevyys ja vedenläpäisevyys olivat matalia, mutta kuplapiste jäi silti alhaiseksi. Suuri suhteellinen ero ilmanläpäisevyydessä ja kuplapisteessä selittyy muutamalla suurella huokosella kankaan pinnassa, jotka alentavat kuplapistepainetta vaikka pinnoitekerros olisi muuten hienohuokoinen.

Kankaille tehtiin elintarvikevärrikokeet niiden hydrofiilisyyden selvittämiseksi. Koetulokset on esitetty kuvassa 43.



Kuva 43 Elintarvikevärikokeet kaupallisille mikrohuokoisille kankaille. Absorptioaika värissä oli 3 min.

Kuvasta 43 huomataan, että näyte 1 on selvästi muita näytteitä hydrofiilisempi. Se absorboitui jo 2 min aikana täyteen väriä. Näytteet 2 ja 3 absorboivat jonkin verran ja näytteet 3 ja 5 eivät juuri ollenkaan väriä. Erot absorptiossa johtuvat todennäköisesti materiaalieroista, sillä näytteet 1, 2 ja 4 on valmistettu polyesteristä, mikä on hydrofiilisempää kuin näytteiden 3 ja 5 valmistusmateriaali polypropeeni.

## 8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työn kokeellisen osan tavoitteena oli kehittää mikrohuokoinen pinnoite tukimateriaalin päälle. Tärkein vaatimus pinnoitetulle kankaalle oli korkea, lähes 1 bar kuplapiste, sekä riittävä, yli 3000 L/m<sup>2</sup>hbar vedenläpäisevyys. Ennen pinnoituskokeita kankaalle tehtiin pesukokeet parhaan esikäsittelymenetelmän selvittämiseksi. Pinnoituskokeet tehtiin akryylidispersioaineella, polyamidilla ja polysulfonilla. Lisäksi karakterisoitiin 5 kaupallista mikrohuokoista kangasnäytettä. Polymeeripinnoituskokeissa pinnoitteen ominaisuuksiin vaikuttavat prosessiparametrit pyrittiin optimoimaan. Pinnoitetut kankaat karakterisoitiin mittaamalla niiden ilmanläpäisevyys, vedenläpäisevyys, kuplapiste, neliömassa, sekä ottamalla valittujen näytteiden pinnan ja poikkileikkkeen SEM-kuvat.

Pesukokeiden tulosten perusteella pesukemikaalit eivät näyttäisi lisäävän kankaan hydrofiilisyyttä, joten esikäsittelymenetelmäksi valittiin liuotus yön yli puhtaassa vedessä varmistamaan kankaan täydellinen kostuminen. Pesu ei näyttäisi vaikuttavan kankaan pinnan IR- ja Raman-aktiivisiin sidoksiin, vaikka piikkien intensiteeteissä huomattiinkin muutoksia. Vesivärikokeissa pestyt kankaat näyttäisivät olevan hydrofobisempia kuin pesemätön kangas. Pesu vaikuttaa siis jollain tavalla kankaaseen, vaikkei sitä analyysikeinoin pystytty todentamaan. Pesemättömässä kankaassa saattaa olla valmistusprosessin jäljiltä pieniä pitoisuuksia hydrofiilisiä aineita, jotka peseytyvät pois ennen pinnoitusta.

Kankaalle tehdyt akryylidispersioainekokeet osoittivat, ettei akryylidispersioaine sovellu käytettäväksi kankaan pinnoitukseen. Dispersioaine ei levittäytynyt tasaisesti huokosiin, vaan kertyi kankaan pienimpiin huokosiin jättäen suuret huokokset avoimiksi. Tämän vuoksi pinnoitetun kankaan kuplapiste jäi matalaksi, vaikka kankaan ilmanläpäisevyys pienentyi. Osa näytteistä taas tukkeutui täysin.

Edellä mainittu ongelma todettiin myös ensimmäisissä polyamidipinnoituksissa. Polyamidipinnoituskokeissa huomattiin, ettei yksi kerros pinnoitetta kaavarin rakokorkeudella 0,3 mm ole riittävä peittämään kankaan pintaa, vaan tarvitaan

vielä paksumpi kerros pinnoitetta. Polymeeriliuos tukki ainoastaan pienet huokokset jättäen suurimmat huokokset avoimiksi ja kuplapisteen matalaksi. Kaksi kerrosta pinnoitetta ei auttanut ratkaisemaan tätä ongelmaa. Monikerrospinnoituksessa ongelmaksi muodostuu myös pintakerroksen huokosten muodostuminen eri kohtiin kuin alemmassa pinnoitekerroksessa.

Pinnoitteen pintaan jäävät suuret huokokset saattavat aiheutua myös kankaassa olevasta ilmasta. Puristuksen aikana kankaaseen joutuu ilmakuplia, jotka estävät polymeeriliuoksen tasaisen levittäytymisen kankaan sisään. Saostumisvaiheessa näihin kohtiin jää tyhjä tila, eli suuri huokonen.

Lupaavia tuloksia saatiin pinnoitettaessa korkeammalla polyamidikonsentraatiolla, 14 ja 16 %, jolloin saostuneen membraanipinnoitteen rakenne oli pesusienimäisen huokoinen. Kokeissa käytetty kankaan kosteuspitoisuus (45–50 %) näyttäisi siis soveltuvan pinnoitusprosessiin, sillä polymeeriliuos tunkeutui tukikankaan pintakerrokseen sen sijaan että olisi kiinnittynyt sen pintaan. Kangarakenteen sisällä pinnoite on suojassa mekaaniselta kulutukselta ja on täten kestävämpi.

Polymeeripinnoitusprosessin yksi suurimmista ongelmista on kuitenkin membraanipinnoitteen pintaan jäävä tiivis ihokerros (eng. skinlayer). Ihokerros tukkii kangasta pienentäen sen vedenläpäisevyyttä. Ihokerroksen aiheuttaa todennäköisesti liuottimen liian nopea haihtuminen polymeeriliuoksesta. Jatkotutkimusehdotuksia ihokerroksen syntymisen estämiseksi on listattu luvussa 9.

Tässä työssä karakterisoitiin myös kaupallisia hienohuokoisia kankaita. Yhdenkään kankaan kuplapiste ei ollut tavoitteen mukainen, mutta potentiaalisia käyttökelpoisia kankaita oli muutama. Tuloksista huomataan, että myös kankaan kuitukokojakaumalla on suuri merkitys kankaan kuplapisteeseen. Lisäksi kankaan valmistusmateriaalilla huomattiin olevan merkittävä vaikutus kankaan vedenläpäisevyyteen: hydrofiilisillä kankailla vedenläpäisevyydet olivat

huomattavasti suuremmat, vaikka valmistajan ilmoittamat kankaan huokoskoot olisivat lähes samat.

## 9 JATKOTUTKIMUSEHDOTUKSET

Pinnoitettujen kankaiden kuplapistepaineet eivät ole vielä tarpeeksi korkeita. Pinnoitteen pinnasta pitäisi saada peittävämpi, jotta yksittäisiä suuria kuplapistettä alentavia huokosia ei jäisi rakenteeseen. Ongelman ratkaisemiseksi polymeeriliuosta on levitettävä paksumpi kerros kankaan pinnalle. Yksi vaihtoehto on levittää polymeeriliuosta x–y-suunnissa, jolloin kankaan pinnanmuodonvaihteluiden aiheuttamat aukot pinnoitteessa vähenevät. Toinen ratkaisu on levittää kankaalle ylimäärä polymeeriliuosta ja kaapia ylimääräinen liuos hetken vaikutusajan jälkeen pois. Tällöin koko kankaan pinta peittyy varmasti polymeeriliuksella, vaikka osa liuksesta ehtisikin penetroitua kankaaseen. Ylimääräisen polymeeriliuksen kaapiminen ehkäissee myös tiiviin ihokerroksen muodostumista.

Ihokerroksen muodostumista voitane estää myös muilla tavoin. Koska ihokerroksen syntyminen johtuu liuottimena toimivan muurahaishapon liian nopeasta haihtumisesta, voidaan polymeeriliuksen saostusaikaa ilmassa lyhentää. Lisäksi liuottimen haihtumisnopeutta voidaan hidastaa suojaamalla pinnoitusjärjestelmä suoralta vetokaapin vedolta sekä viilentämällä polymeeriliuos ennen sen levittämistä kankaan pinnalle.

Kun edellä mainitut ongelmat saadaan ratkaistua, lisää selvitys- ja tutkimustyötä tulisi tehdä membraanipinnoitteen lujittamiseksi tarkoituksena parantaa pinnoitetun kankaan käyttökestävyyttä ja näin ollen elinikää. Lisäksi tulisi tutkia mahdollisuuksia pinnoitusprosessin automatisointiin, sillä pinnoitteen valmistajan vaihtuminen vaikuttaa aina manuaalisesti valmistettujen membraanien laatuun.

**Lähteet**

- [1] Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2003.
- [2] Barnes, J., Meyering, M.T. Reinforced microporous membrane, U.S. Patent No. 4707265, 1987.
- [3] Pacheco, M.M., Pachero, J.F. Supported microporous membrane, U.S. Patent No. 5376273, 1994.
- [4] Barker, R.W., *Membrane technology and applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 2004.
- [5] Altinkaya, S.A., Ozbas, B. Modeling of asymmetric membrane formation by dry-casting method, *Journal of Membrane Science*. 230 (2004) 71–89.
- [6] Baker, R.W., Cussler, E.I., Eykamp, W., Koros, W.J., Riley, R.L., Strathmann, H., *Membrane Separation Systems - Recent Developments and Future Directions*, William Andrew Publishing, 1991.
- [7] Porter, M.C., *Handbook of Industrial Membrane Technology*, William Andrew Publishing/Noyes, 1990.
- [8] Young, T., Chen, L. Pore formation mechanism of membranes from phase inversion process, *Desalination*. 103 (1995) 233-247.
- [9] van de Witte, P., Dijkstra, P.J., van den Berg, J.W.A., Feijen, J. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation, *Journal of Membrane Science*. 117 (1996) 1-31.
- [10] Stropnik, Č., Kaiser, V. Polymeric membranes preparation by wet phase separation: mechanisms and elementary processes, *Desalination*. 145 (2002) 1-10.
- [11] Bulte, A.M.W., Naafs, E.M., van Eeten, E.M., Mulder, M.H.V., Smolders, C.A., Strathmann, H. Equilibrium thermodynamics of the ternary membrane-forming system nylon, formic acid and water, *Polymer*. 37 (1996) 1647–1655.
- [12] Blanco, J., Sublet, J., Nguyen, Q.T., Schaetzel, P. Formation and morphology studies of different polysulfones based membranes made by wet phase inversion process, *Journal of Membrane Science*. 283 (2006) 27–37.
- [13] Huang, Z.Y., Hong, W., Suo, Z. Nonlinear analyses of wrinkles in a film bonded to a compliant substrate, *Journal of Mechanics and Physics of Solids*. 53 (2005) 2101–2118.
- [14] Fan, S., Wang, Y., Li, C., Lee, K., Liaw, D., Huang, H., *et al.* Effect of coagulation media on membrane formation and vapor permeation performance of

novel aromatic polyamide membrane, *Journal of Membrane Science*. 204 (2002) 67–79.

[15] Sun, H., Liu, S., Ge, B., Xing, L., Chen, H. Cellulose nitrate membrane formation via phase separation induced by penetration of nonsolvent from vapor phase, *Journal of Membrane Science*. 295 (2007) 2–10.

[16] Gao, L., Tang, B., Wu, P. An experimental investigation of evaporation time and the relative humidity on a novel positively charged ultrafiltration membrane via dry-wet phase inversion, *Journal of Membrane Science*. 326 (2009) 168–177.

[17] Menut, P., Su, Y.S., Chinpa, W., Pochat-Bohatier, C., Deratani, A., Wang, D.M., *et al.* A top surface liquid layer during membrane formation using vapor-induced phase separation (VIPS) - Evidence and mechanism of formation, *Journal of Membrane Science*. 310 (2008) 278–288.

[18] Lee, H.J., Jung, B., Kang, Y.S., Lee, H. Phase separation of polymer casting solution by nonsolvent vapor, *Journal of Membrane Science*. 245 (2004) 103–112.

[19] Park, H.C., Kim, Y.P., Kim, H.Y., Kang, Y.S. Membrane formation by water vapor induced phase inversion, *Journal of Membrane Science*. 156 (1999) 169–178.

[20] Lin, D., Cheng, L., Kang, Y., Chen, L., Young, T. Effects of precipitation conditions on the membrane morphology and permeation characteristics, *Journal of Membrane Science*. 140 (1988) 185–194.

[21] Aerts, P., Genné, I., Leysen, R., Jacobs, P.A., Vankelecom, I.F.J. The role of the nature of the casting substrate on the properties of membranes prepared via immersion precipitation, *Journal of Membrane Science*. 283 (2006) 320–327.

[22] Keller, P.R., *Membrane technology and Industrial Separation Techniques*, Noyes Data Corporation 1976.

[23] Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., Lindman, B., *Surfactants and polymers in aqueous solution*, 2.th ed., John Wiley & Sons, England, 2003.

[24] Pocius, A.V., *Adhesion and Adhesives technology: An Introduction*, 2nd ed. ed., Hanser Verlag, Munich, 2002.

[25] Odian, G., *Principles of polymerization*, 4th ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2004.

[26] Chen, J., Li, J., Zhan, X., Han, X., Chen, C. Effect of PEG additives on properties and morphologies of polyetherimide membranes prepared by phase inversion, *Front. Chem. Eng. China*. 4 (2010) 300–306.

- [27] Licari, J.J., Hughes, L.A., Handbook of Polymer Coatings for Electronics - Chemistry, Technology and Applications, 2nd ed., William Andrew Publishing/Noyes, 1990.
- [28] Mei, S., Xiao, C., Hu, X. Preparation of Porous PVC Membrane via a Phase Inversion Method from PVC/DMAc/Water/Additives, *Journal of Applied Polymer Science*. 120 (2010) 557–562.
- [29] Zhang, Y., Li, H., Li, H., Li, R., Xiao, C. Preparation and characterization of modified polyvinyl alcohol ultrafiltration membranes, *Desalination*. 192 (2006) 214–223.
- [30] Bhattacharya, A., Ray, P., Basic features and techniques, *in: Polymer grafting and crosslinking*, Bhattacharya, A., Rawlins, W., Ray, P. (Eds.), John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2009.
- [31] Bishop, C.A., Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils, 2nd ed., Elsevier, 2011.
- [32] **Perbio**  
[http://www.perbio.com/upload/Literature\\_1601191%20XLinking%20handbook.pdf](http://www.perbio.com/upload/Literature_1601191%20XLinking%20handbook.pdf) (1/3/2012).
- [33] Dudley, C.N., Schöberl, B., Sturgill, G.K., Beckman, H.W., Rezac, M.E. Influence of crosslinking technique of the physical and transport properties of ethynyl-terminated monomer/polyetherimide asymmetric membranes, *Journal of Membrane Science*. 191 (2001) 1–11.
- [34] Ghosh, A.K., Jeong, B., Huang, X., Hoek, E.M.V. Impacts of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties, *Journal of Membrane Science*. 311 (2008) 34–45.
- [35] Rahimpour, A., Madaeni, S.S., Amirinejad, M., Mansourpanah, Y., Zereszki, S. The effect of heat treatment of PES and PVDF ultrafiltration membranes on morphology and performance for milk filtration, *Journal of Membrane Science*. 330 (2009) 189–204.
- [36] Koleske, J.V., Radiation-Cured Coatings, *in: Coatings materials and surface coatings*, Tracton, A.A. (Ed.), CRC Press, 2007.
- [37] Bhattacharya, A. Radiation and industrial polymers, *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 371–401.
- [38] Tang, Z., Wei, J., Yung, L., Ji, B., Ma, H., Qiu, C., *et al.* UV-cured poly(vinyl alcohol) ultrafiltration nanofibrous membrane based on electrospun nanofiber scaffolds, *Journal of Membrane Science*. 328 (2009) 1–5.
- [39] Rahman, M.S., In textiles, *in: Polymer grafting and crosslinking*, Bhattacharya, A., Rawlins, W., Ray, P. (Eds.), John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2009.