

Roope Korhonen

**KASTUVUUS JA VESIPISARAN JÄÄTYMIS-  
KÄYTTÄYTYMINEN TERMISESTI RUISKUTE-  
TUILLA POLYMEERIPINNOILLA**

Kandidaatintyö  
Teknisten tieteiden tiedekunta  
Heli Koivuluoto  
Huhtikuu 2021

# TIIVISTELMÄ

Roope Korhonen: Kastuvuus ja vesipisaran jäänymiskäyttäytyminen termisesti ruiskutetuilla polymeeripinnoilla  
Kandidaatintyö  
Tampereen yliopisto  
Materiaalitekniikka  
Huhtikuu 2021

---

Erityisesti kylmissä olosuhteissa jään kertyminen ollut aina ongelma mekaanisille laitteille tuoden ylimääräistä räsistä laitteelle lisääntyneen massan muodossa. Veden jäätyminen mekaanisten laitteiden pintoihin voi aiheuttaa laiterikkoja ja esimerkiksi liikennevälineissä hengenvaarallisia onnettomuuksia. Jäänestoon on kehitetty erilaisia menetelmiä, niin mekaanisia kuin kemiallisiakin, mutta nykyisten käytössä olevien menetelmien rinnalle tarvitaan parempia tapoja estää jään kertymistä laitteistoihin. Tässä kandidaatintyössä lähestytään jäänestoa pinnoitteen kehittämisen näkökulmasta tutkimalla veden kastelevia ominaisuuksia polymeerisilla näytepinnoilla eri lämpötiloissa.

Tässä työssä tutkitaan veden kastuvuusominaisuuksia termisesti ruiskutetuilla polymeeripinnoilla. Pinnoitemateriaaliksi valittiin termisesti ruiskutettava LDPE-jauhe, jota käytetään laajasti eri teollisuuden aloilla hyvien kemikaali- ja kosteudenkesto-ominaisuuksiensa vuoksi. Tutkimuksen ensisijaisena tavoitteena oli selvittää lämpötilan vaikutus veden aiheuttamaan kiinteän pinnan kastumiseen. Veden kastuvuusominaisuuksia tutkittiin kolmella karheudeltaan eriävällä kiinteällä polymeeripinnalla, yhdellä nestetäytetyllä polymeeripinnalla sekä yhdellä teräksisellä referenssipinnalla. Näytteillä pyrittiin tutkimaan pinnoitteen vaikutusta kastuvuuteen. Tutkimuksen toisena tavoitteena oli osoittaa pinnoitemateriaalin hyödyt jäänestoa vaativissa kohteissa.

Viidestä näytteestä mitattiin staattiset ja dynaamiset kontaktikulmat neljässä eri lämpötilassa (25 °C, 5 °C, 0 °C ja -5 °C). Tuloksista saatiin selville, että lämpötilan laskeminen vaikuttaa erityisesti paljaiden teräspintojen kastuvuuteen ja kaikkien pintojen dynaamisiin kastuvuusominaisuuksiin. Yleisesti voidaan todeta, että lämpötilan laskeminen lähelle veden sulamispistettä, parantaa kastuvuutta ja tutkittujen pintojen hydrofiilinen luonne kasvaa. Näytteiden kastuvuuteen vaikuttivat erityisesti pinnan materiaali ja pinnankarheus. Helpoiten kasuva pinta oli teräksisessä pinnoittamattomassa referenssinäytteessä ja parhaiten kastumista hylkivä näyte oli FS-PE2\_SLIPS. Saatujen mittaustulosten perusteella näyte FS-PE2\_SLIPS on ylivoimaisesti paras pinnoite jääntymisenestoa ajatellen kaikissa tutkituissa lämpötiloissa. Kastumisenestossa pelkällä LDPE-pinnoitteellakin saadaan toteutettua hyvä vettä hylkivä pinta, mutta jääntymiseneston kannalta LDPE-pinnoite on kuitenkin huomattavasti heikompi verrattuna SLIPS-pinnoitteisiin. Jäänestossa kaikki tutkitut LDPE-pinnoitteet ovat kuitenkin huomattavasti referenssinäytettä parempia ja osoittavat LDPE-pinnoitteen hyödyllisyyden teräspinnoille kertyvän jään estossa teollisella pinnoitusmenetelmällä.

Avainsanat: jäänesto, kastuvuusominaisuus, liekkiruiskutettu polyeteenipinnoite, SLIPS-pinnoite

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

# ALKUSANAT

Tämä kandidaatintyö toteutettiin kokeellisena tutkimuksena Tampereen yliopiston Materiaaliopin jäätymistutkimusryhmän kanssa keväällä 2021. Haluan esittää lämpimät kiitokset kaikille kandidaatintyön eri vaiheissa minua opastaneille henkilöille. Erityisesti haluan kiittää Jäätymistutkimusryhmän vetäjää TKT Heli Koivuluotoa kandidaatintyöni ohjauksesta kehittävästä palautteesta. Kiitän kaikkia, jotka mahdollistivat työni edistymisen laiterikkojen ja odottamattomien yllätysten keskellä.

Kiitos niin läheisille kuin muille assareillekin antamastanne tuesta ja rennosta työilmapiiristä näinä haastavina etätyöskentelyn aikoina. Ehkä valmistuminen ei olekaan pelkkä myytti.

Tampereen Hervannassa, 26.4.2021

Roope Korhonen

# MERKINNÄT

$\Psi$	eng. spreading parameter, levittymisparametri
Liquid	nestemäinen faasi
Solid	kiinteä faasi
REF	eng. reference, referenssinäyte, vertailukohde
LDPE	eng. low density polyethylene, matalatiheyksinen polyeteeni
FS-PE	eng. flame sprayed polyethylene coating, liekkiruiskutettu polyeteenipinnoite
SLIPS	eng. slippery liquid infused porous surface, huokoinen pinnoite, johon on imeytetty vettä hylkivä voiteluaine
CA	eng. contact angle, kontaktikulma
CA_R	eng. receding contact angle, palautuva dynaaminen kontaktikulma
CA_A	eng. advancing contact angle, etenevä dynaaminen kontaktikulma
SD	eng. standard deviation, keskihajonta
(m)	eng. mean value, keskiarvo

# SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO .....	1
2. KASTUMINEN ILMIÖNÄ.....	2
2.1 Pintajännitys .....	2
2.2 Pinnan kastuminen .....	2
2.3 Youngin kaava ja kontaktikulma .....	3
2.4 Dynaaminen kontaktikulma ja kontaktikulmahystereesi.....	4
2.5 Vesipisaran jäätymiskäyttäytyminen .....	5
3. KOEJÄRJESTELY .....	7
3.1 Näytesarja.....	7
3.2 Mittauslaitteisto .....	9
4. TULOKSET .....	11
4.1 Mittaustulokset.....	11
4.1.1 Staattiset kontaktikulmat.....	12
4.1.2 Dynaamiset kontaktikulmat.....	16
4.2 Tulosten tulkinta.....	17
4.3 Virhearvio.....	18
5. YHTEENVETO.....	20

# 1. JOHDANTO

Vesi on aina kiehtonut ihmisiä niin olemassaolollaan kuin ominaisuuksillaankin. Vedellä on elämän edellytyksenä paljon erityisiä piirteitä, jotka ovat innoittaneet tutkijoita vuosisatojen ajan tutkimaan veden ominaisuuksia yhä tarkemmin. Tässä työssä tutkitaan veden kastelevia ominaisuuksia erilaisilla pinnoilla.

Kastuminen on fysikaalinen tapahtuma, jossa nestepisara koskettaa toista materiaalia, mikä voi olla kiinteässä tai nestemäisessä olomuodossa. Veden kastelevat ominaisuudet ovat mielenkiintoisia materiaalitekniikan näkökulmasta, koska vesi aiheuttaa usein ongelmia jäätyessään kastelemilleen pinnoille. Kun jäätä kertyy mekaanisiin laitteisiin, kuten junien pohjarakenteisiin, tuulivoimaloihin sekä laivojen runkorakenteisiin, voi jäämassa aiheuttaa rakenteiden vaurioitumista ylimääräisen taakan vuoksi. Pahimmassa tapauksessa irtoavat jääkerrostumat aiheuttavat laiterikkoja, jolloin ihmishenget voivat olla vaarassa. Tunteakseen jäätymiseen liittyvät riskit ja tavat välttää niistä seuraavia vaaroja, pitää ensin tutustua veden kastelemaan luonteeseen hieman tarkemmin.

Tässä työssä tutkitaan veden kastuvuusominaisuuksia termisesti ruiskutetuilla polymeeripinnoilla eri lämpötiloissa. Pinnoitemateriaaliksi valittiin termisesti ruiskutettava LDPE-jauhe, jota käytetään laajasti eri teollisuuden aloilla hyvien kemikaali- ja kosteudenkesto-ominaisuuksiensa vuoksi. Tutkimuksen ensisijaisena tavoitteena on selvittää lämpötilan vaikutus veden aiheuttamaan kiinteän pinnan kastumiseen. Veden kastuvuusominaisuuksia tutkitaan kolmella eri karheudsisella kiinteällä pinnalla ja yhdellä nestetäytetyllä pinnalla, jotta voidaan määrittellä pinnoitetyypin vaikutus kastuvuuteen. Tutkimuksen toisena tavoitteena on osoittaa pinnoitemateriaalin merkitys veden kastelevuuteen jäänestoa vaativissa kohteissa.

Tämä kandidaatintyö on kokeellinen tutkimus, joka tehtiin Tampereen yliopiston materiaaliopin jäätymistutkimusryhmälle. Työ koostuu kirjallisuusosuudesta, tutkimusosuudesta ja yhteenvedosta. Kirjallisuusosassa eli luvussa 2 käydään läpi aiheeseen liittyvää käsitteistöä ja tuloksien käsittelyyn liittyvää teoriaa. Kaikki tarpeelliset yhtälöt sekä ilmiöitä havainnollistavat kuvat esitellään tässä luvussa. Tutkimusosuus jakautuu lukuihin 3 ja 4. Luvussa 3 esitellään tutkimuksessa käytetty koejärjestely ja näytteet. Luku 4 sisältää varsinaiset tutkimustulokset, vertailun kirjallisuuteen sekä virhearvion. Luvussa 5, yhteenvedo, esitellään tutkimuksesta vedetyt johtopäätökset.

## 2. KASTUMINEN ILMIÖNÄ

Tässä työssä kastuminen viittaa aina nestemäisen veden ja kiinteän pinnan väliseen fysikaaliseen tapahtumaan, jossa vesipisara on kiinteällä pinnalla. Yleisesti, mikä tahansa neste voi kastella kiinteän pinnan veden tavoin, mutta tässä työssä keskitytään vain vesipisaran käyttäytymiseen kiinteällä pinnalla. Tässä luvussa perehdytään erityisesti yksittäisen vesipisaran aiheuttamaan pinnan kastumiseen ja pisaran jäätymiskäyttäytymiseen. Yksittäisen pisaran vuorovaikutukset kiinteällä pinnalla tulee ymmärtää, jotta pinnan kastumiseen voidaan vaikuttaa erilaisilla pintamateriaaleilla. [1 s. 2; 2 s. 4]

### 2.1 Pintajännitys

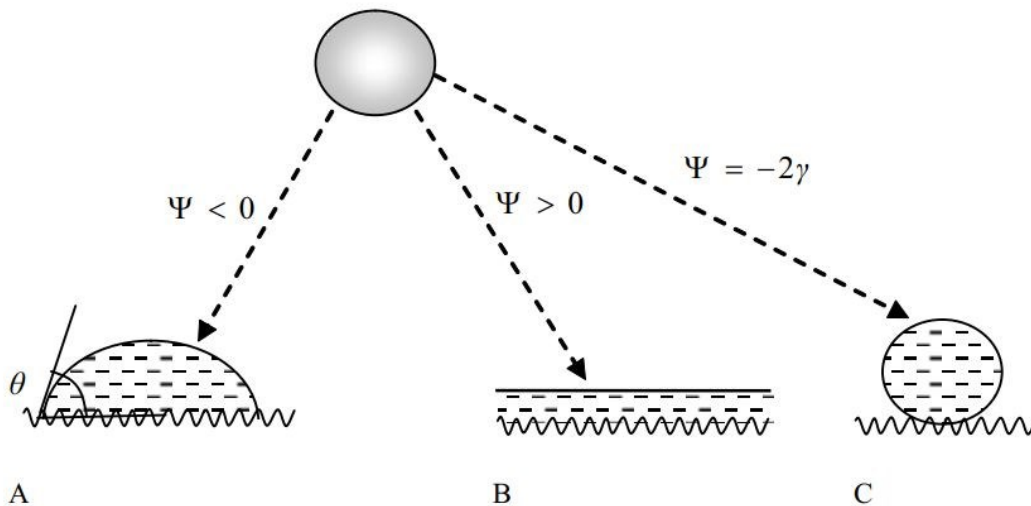
Pintajännitys on tärkeässä osassa kastumisen tutkimuksessa, koska pisaran muodostuminen on seurausta pintajännityksen olemassaolosta. Pintajännitys syntyy vesipisaran sisäisistä molekyylien välisistä veto- ja hylkimisvoimista. Molekyylien väliset voimat pyrkivät pisaran sisällä tasapainoon ja tasapainotila voidaan selittää pisaran pintaenergian avulla. Mitä suurempi pinta-ala pisaran pinnalla on, sitä enemmän se sisältää pintaenergiaa. Energiaminimiperiaatteen mukaisesti kaikki partikkelit pyrkivät mahdollisimman alhaiseen energiatilaan ja näin tapahtuu myös pisaran molekyylien välillä. [1 s. 2]

Nestepisaralle edullisin energiatila saavutetaan silloin, kun faasirajan pinta-ala on mahdollisimman pieni, jolloin pisaran muoto pyrkii muuttumaan mahdollisimman täydelliseksi palloksi. Käytännössä täydellistä pallomaista nestepisaraa ei ole, koska pisaran muotoon vaikuttavat suuresti ulkoiset voimat, kuten painovoima. [1 s. 2]

### 2.2 Pinnan kastuminen

Kastuminen määritellään ilmiönä tapahtumaksi, jossa nestepisara on kiinteällä pinnalla *kastellen* syntyneen kahden faasin kosketusalueen kiinteältä pinnalta. Pinnan kastuminen voidaan ajatella tapahtuvan pisara kerrallaan erityisesti puhuttaessa vesisateen tai roiskeveden aiheuttamasta kastumisesta. Kastumisen tapahtuessa veden sulamispisteessä tai sitä lämpimämissä olosuhteissa pisaran ja kiinteän pinnan väliin jää pieniä kaasukuplia. Kiinteän pinnan karheuden ollessa suuri nesteen ja kiinteän väliselle faasirajalle voi jäädä suurempiakin kaasusta muodostuvia taskuja, mutta pinnan kastuminen katsotaan kuitenkin tapahtuneeksi. Kaasukuplien määrään faasirajalla vaikuttaa erityisesti kiinteällä pinnalla vallitseva lämpötila. Pinnan kastuminen voidaan jakaa

kolmeen päätyyppiin, joita ovat täydellinen kastuminen, osittainen kastuminen ja täydellinen veden hylkiminen. [1 s. 13–16; 2 s. 3–6; 3 s. 7–13] Kastumisen kolme päätyyppiä esitellään kuvassa 1.



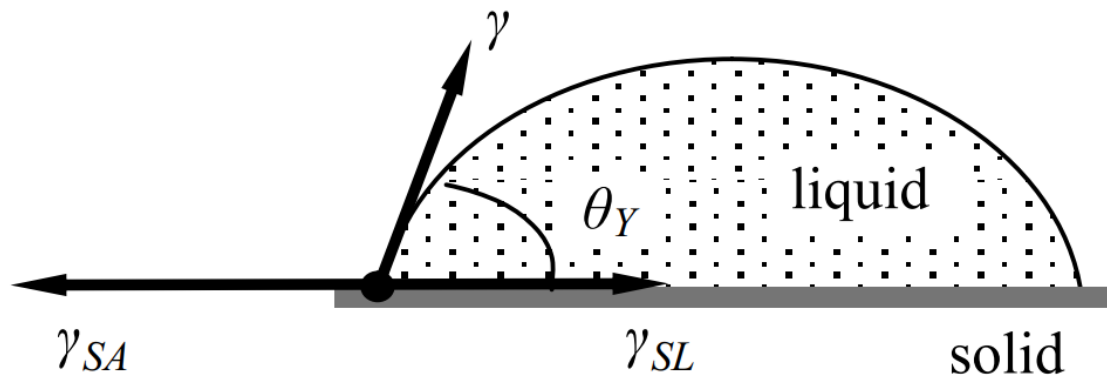
**Kuva 1.** Kastumisen päätyypit vasemmalta oikealle: osittainen kastuminen ( $\Psi < 0$ ), täydellinen kastuminen ( $\Psi > 0$ ) ja täydellinen hylkiminen ( $\Psi = -2\gamma$ ). Muuttujaa  $\Psi$  kutsutaan levittymisparametriksi, jolla voidaan määrittellä kastumisen päätyypit laskennallisesti lähteen [1 s. 13] mukaisesti.

Pinnan kastumisen tutkimiseksi on kehitetty useita laskennallisia menetelmiä. Useimmat menetelmät perustuvat laskennallisesti niin kutsuttuun *Youngin kaavaan*, joka on yksi ensimmäisistä laskennallisista tavoista tutkia kastuvuutta sekä pintajännitystä kontaktikulman avulla. Kontaktikulmaksi kutsutaan sitä kulmaa, joka muodostuu kiinteän pinnan normaalin ja pisaran väliin kolmen faasin rajalle. Tämän työn lähteiden [1–3] mukaisesti kastuvuuden mittaus perustuu *Youngin kaavan* soveltamiseen pisaran dimensioiden selvittämiseksi.

## 2.3 Youngin kaava ja kontaktikulma

Huomioitavaa *Youngin kaavan* käytössä on sen heikko soveltuvuus todellisille pinnoille, koska *Youngin kaavassa* kiinteä pinta oletetaan ideaalisen tasaiseksi. Mitattaessa kontaktikulmia epätasaisilta pinnoilta, kuten tässä työssä, on suositeltavaa käyttää soveltavia tapoja kontaktikulman mittauksessa. Soveltavissa tavoissa laskenta perustuu *Youngin kaavaan*, mutta pinnankarheuden aiheuttamaa virhettä pisaran muodolle korjataan kontaktikulman mittauksessa erilaisilla sovitekäyrillä. Kuvassa 2 on havainnollistava esitys kontaktikulman mittaamiseen liittyvistä muuttujista mittaustilanteessa.





**Kuva 2.** Vektorimallinen esitys Youngin kaavassa esiintyvistä muuttujista pisaran poikkileikkauksessa. Kuvassa liquid tarkoittaa nestefaasia ja solid kiinteää pintaa. [1 s. 16]

Youngin kaava perustuu kolmen faasin rajapisteessä vaikuttaviin pintajännityksiin. Pintajännitysvektorit on esitelty kuvassa 2. Kontaktikulma  $\theta_Y$  määritellään Youngin kontaktikulmana ideaalipinnalla pintajännitysten  $\gamma$ ,  $\gamma_{SL}$  ja  $\gamma_{SA}$  välisenä tasapainotilana. Kuvan 2 mukaisessa pintajännitysten tasapainotilassa voidaan kontaktikulma  $\theta_Y$  esittää yhtälön muodossa

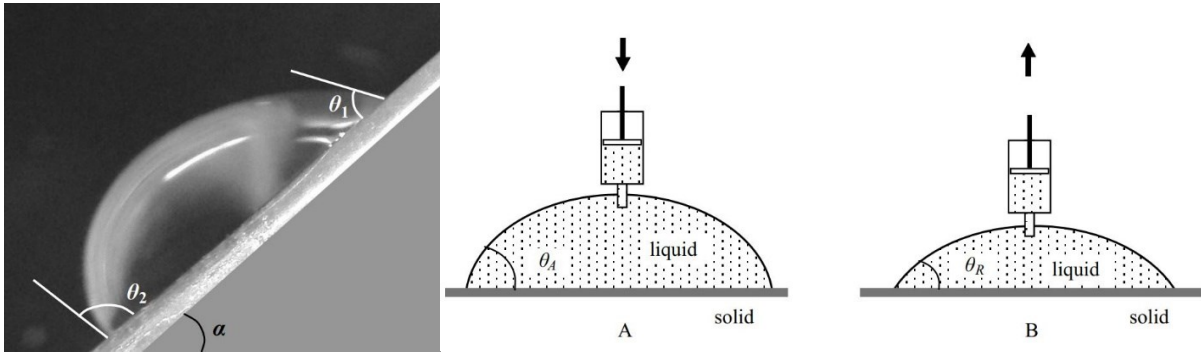
$$\cos\theta_Y = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma}, \quad (1)$$

jossa  $\gamma$  on kaasun ja nesteen välinen pintajännitys,  $\gamma_{SL}$  on nesteen ja kiinteän pinnan välinen pintajännitys ja  $\gamma_{SA}$  on kiinteän ja kaasun välinen pintajännitys. Youngin kaavalla päästään käsiksi vesipisaran pinnan vapaaenergiaan, jota ei tässä kandidaatin työssä tutkita tarkemmin. Kaavaan perustuva sovite pisaran muodolle kiinteällä pinnalla on kuitenkin syytä ymmärtää kontaktikulmia mitattaessa. [1–3]

## 2.4 Dynaaminen kontaktikulma ja kontaktikulmahystereesi

Tutkittaessa pintojen hydrofobisuutta eli veden hylkimistä tai hydrofiilisuutta eli helposti kastuvia pintoja käytetään vertailussa usein staattisen kontaktikulman sijasta dynaamisia kontaktikulmia. Dynaamisilla kontaktikulmilla voidaan tutkia pisaran etenemistä kiinteällä pinnalla. Pisaran dynaamisten kontaktikulmien tutkiminen kiinteällä pinnalla jakautuu etenevän ja palautuvan kulman tutkimiseen. Etenevän ja palautuvan kulman erotuksena voidaan laskea kontaktikulmahystereesi lähteiden [1 s. 50; 2 s. 5; 4 s. 103] mukaisesti, jonka avulla vertaillaan nestepisaroiden liikkuvuutta kiinteällä pinnalla. Tässä työssä käytettiin kahta erilaista mittausmenetelmää etenevän ja palautuvan kulman mittaamiseksi. Käytetyt mittausmenetelmät esitellään kuvassa 3, jossa vasemmalla

puolella on kuva kallistettavan tason menetelmästä ja oikealla puolella havainnollistus injektiomenetelmästä.

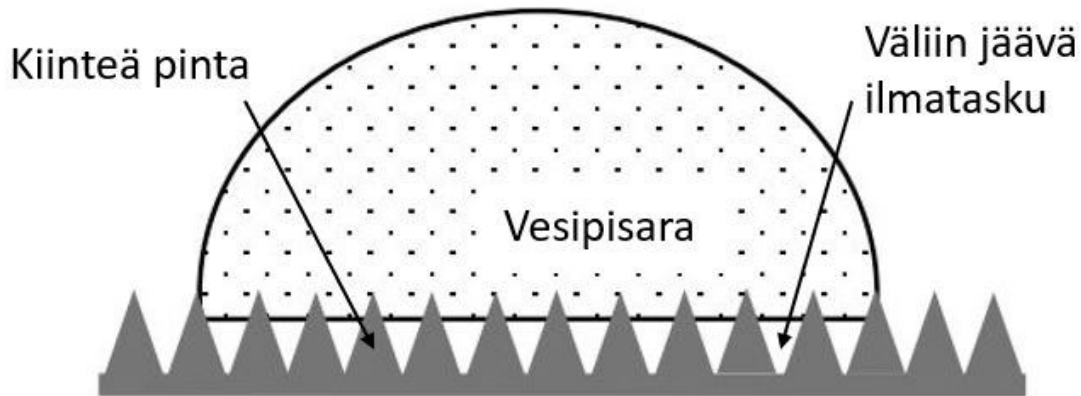


**Kuva 3.** Kallistettavan tason menetelmä (vasen) ja injektiomenetelmä (oikea) [1 s. 50].

Molemmat kuvassa 3 esitellyt mittausmenetelmät ovat laajasti käytössä dynaamisten kulmien tutkimuksessa ja tuottavat vertailukelpoisia tuloksia. Kuvassa 3 vasemmalla puolella kallistettavan tason menetelmällä näytetasoa kallistetaan, kunnes pisara alkaa liukua pinnalla. Liikkeen alkuhetkellä mitataan pysäytyskuvista kulmat  $\theta_2$  (etenevä kulma) ja  $\theta_1$  (palautuva kulma). Kuvassa 3 oikealla puolella injektiomenetelmällä nestettä lisätään pisaraan ja mitataan etenevä kulma  $\theta_2$  aina pisaran faasirajan liikkeessa. Palautuvan kulman  $\theta_1$  mittaus tapahtuu vastaavasti kuin etenevän, mutta neste imetään neulalla pois pisarasta ja mitataan palautuvaa kulmaa faasirajan liikkeessä takaisinpäin. Menetelmistä kerrotaan tarkemmin lähteessä [2]. On suositeltavaa käyttää lähteen [2] mukaisesti vain yhtä mittaustapaa eteneville ja palautuville kulmille, jotta tulokset säilyvät mahdollisimman hyvin vertailukelpoisena. Käytettävät mittausmenetelmät dynaamisille kontaktikulmille valitaan aina näytekohtaisesti, jotta saadaan mahdollisimman tarkka ja luotettava mittaustulos. Tässä työssä käytettiin kahta eri mittaustapaa, koska kiinteät ja nesteytetyt pinnat ovat käytännöllisempi mitata eri mittaustavoilla.

## 2.5 Vesipisaran jäätymiskäyttäytyminen

Vesipisaran ominaisuudet on hyvin tunnettu sulamispistettä korkeammissa lämpötiloissa, mutta harvoin ajatellaan vesipisaran ominaisuuksia sulamispisteen alapuolisissa lämpötiloissa. Vesipisaran kastuvuusominaisuudet riippuvat paljon kiinteästä pinnasta, jolla pisara on. Kiinteän pinnan karheudella on suuri vaikutus pinnan kastumiseen pisaran ja pinnan väliin jäävien ilmataskujen vuoksi. Mitä enemmän väliin jää ilmataskuja, sitä heikompi on pinnan kastuvuus. Kuvassa 4 havainnollistetaan pinnan karheuden vaikutusta kiinteän pinnan kastumiseen, joskaan kuva ei vastaa suoranaisesti todellista tilannetta vaan se on hyvin yksinkertaistettu tapaus ymmärryksen helpottamiseksi. [1 s. 13]



**Kuva 4.** Karkea havainnollistus vesipisaran ja kiinteän pinnan väliin jäävistä ilmataskuista. Alkuperäistä, lähteestä [1 s. 108] lainattua kuvaa, on muokattu informatiivisempaan muotoon.

Lämpötilalla on vähintään yhtä merkittävä vaikutus kastumiseen kuin pinnankarheudella. Lämpötilan laskiessa voidaan huomata pisaran kastelemisominaisuuksien parantuvan lämpötilan funktiona. Vesi siis kastelee kiinteän pinnan sitä paremmin, mitä alhaisempi on kiinteän pinnan lämpötila lähteen [5] mukaisesti.

Parempi kastuminen alhaisissa lämpötiloissa voidaan selittää faasirajalla olevien ilmataskujen muutoksien avulla. Kun kiinteän pinnan lämpötila laskee, ilmataskujen sisältämän ilman tilavuus pienenee. Ilmataskujen pienentyessä vesi pääsee tunkeutumaan syvemmälle kiinteän pinnan rakoihin ja kuoppiin, jolloin veden tartuntapinta kasvaa faasirajalla. Jos kiinteälle pinnalle joutunut vesipisara jäätyy, kiinnittyy se silloin tiukasti kiinteään pintaan. Kiinnittyminen perustuu veden tilavuuden laajenemiseen olomuodon muuttuessa nesteestä kiinteäksi. Jäätyvä vesi kiillautuu kiinteän pinnan rakoihin ja tarttuu tiukasti kiinteään pintaan veden laajentumisesta aiheutuvilla puristusvoimilla. [5]

## 3. KOEJÄRJESTELY






Tässä kandidaatintyössä pyritään selvittämään lämpötilan ja polymeeripinnoitteen vaikutusta vesipisaran kastumiseen sekä jäätyiskäyttäytymiseen kokeellisella tutkimuksella. Tutkimuksen ensisijainen tavoite on osoittaa lämpötilan muutoksen vaikutus pinnan kastuvuuteen perinteisellä kontaktikulman mittauksella. Tutkimuksessa arvioidaan myös lämpötilan muutoksen vaikutusta erilaisilla pinnoilla, jolloin pinnanlaadun merkitys kastuvuuteen voidaan ottaa huomioon tuloksia vertailtaessa. Tutkimuksen toisena tavoitteena on ymmärtää lämpötilan vaikutus vesipisaran dynaamisiin ominaisuuksiin kiinteällä pinnalla. Pisaran vierintäherkkyttä kiinteällä pinnalla tutkittiin kontaktikulmahystereesillä, joka mahdollistaa eri pintojen vertailun pisaran vierintäherkkyden kannalta.

Kokeellinen tutkimus toteutettiin Tampereen yliopiston Materiaalitieteen ja ympäristötekniikan jäätymistutkimusryhmälle. Kokeelliseen tutkimukseen käytettiin Teknisen materiaalitieteen tutkimuslaitteita.

### 3.1 Näytesarja

Tutkittava näytesarja koostuu viidestä teräksisestä levynäytteestä, joiden tutkittavalle pinnalle on termisesti ruiskutettu polymeeripinnoite. Polymeeripinnoitteen materiaali oli kaikissa näytteissä samaa pienen tiheyden polyeteenijauhetta (LDPE). Pinnoitteen ominaisuuksiin eri näytteissä vaikutettiin muuttamalla ruiskutusparametreja. Tulosten vertailtavuuden vuoksi yksi näytteistä on niin sanottu referenssinäyte (REF), mikä jätettiin kokonaan pinnoittamatta. Taulukkoon 1 koottiin kaikki tutkitut näytteet ominaisuuksineen.

**Taulukko 1. Tutkitut näytteet**

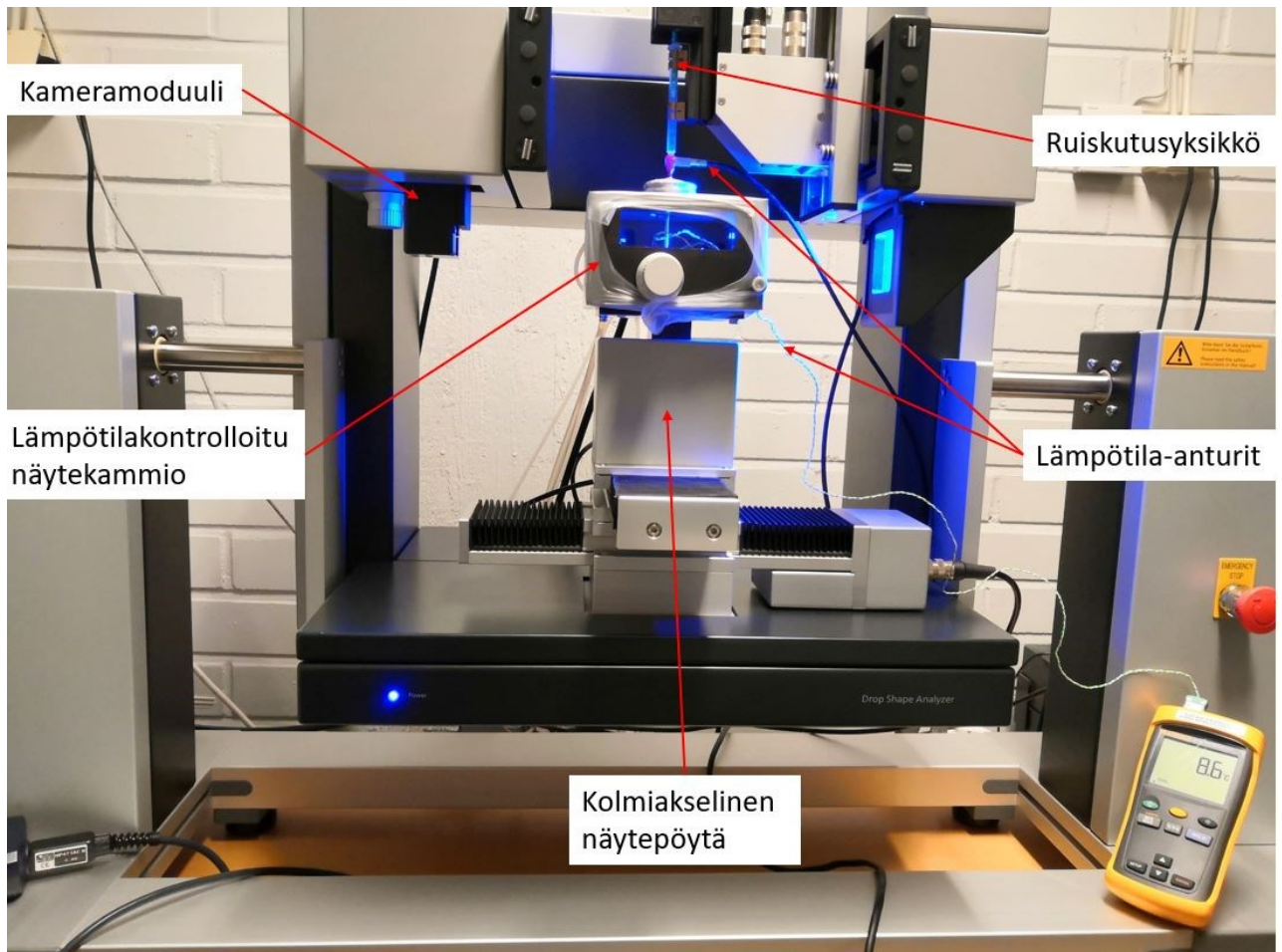
Näytteen nimi	REF	FS- PE1	FS- PE2	FS- PE2_ SLIP S	FS- PE3
Näytteen kuva					
LDPE-pinnoite	Ei	Kyllä	Kyllä	Kyllä	Kyllä
Imeytetty silikoniöljyä	Ei	Ei	Ei	Kyllä	Ei

Pisaran jäätyiskäyttäytymisen tutkimiseksi näytteen FS-PE2\_SLIPS LDPE -pinnoitteeseen imeytettiin silikoniöljyä, jonka viskositeetti on 500 cSt. Silikoniöljyn annettiin imeytyä pinnoitteeseen normaalissa huoneenlämmössä yhden vuorokauden ennen mittauksia.

Alkuperäisenä suunnitelmana oli toteuttaa tutkimus neljällä näytteellä ja vertailla kastuvuutta sekä jäätyiskäyttäytymistä eri lämpötiloissa. Näytesarjaan päädyttiin vielä lisäämään yksi silikoniöljyllä käsitelty näyte FS-PE2\_SLIPS, jonka LDPE-pinnoite vastaa ruiskutusparametreiltaan näytettä FS-PE2. FS-PE2\_SLIPS lisättiin näytesarjaan, koska SLIPS-pinnoitteilla on havaittu olevan hyvät jäänhylkivyyssominaisuudet. ”SLIPS” on lyhenne englannin kielestä ”*slippery liquid infused porous surfaces*” ja tarkoittaa suomeksi *huokoista pinnoitetta, johon on imeytetty vettä hylkivä öljy* [6]. SLIPS-pinnoitteita kehitetään kylmien olosuhteiden teknisiin ratkaisuihin, joissa tarvitaan vettä ja jäätä hylkiviä pinnoitteita [6]. Tässä työssä SLIPS-pinnoite toimii vertailukohteena kiinteille LDPE-pinnoitteille

### 3.2 Mittauslaitteisto

Pisaroiden kontaktikulmien mittauksissa käytettiin laitetta DSA-100 (Krüss, Saksa). Laite on suunniteltu erityisesti kontaktikulmien mittaamiseen sekä paikallaan olevista pisaroista, että vierivistä pisaroista. Mittauksissa käytettiin kemian laboratoriossa MilliQ-järjestelmällä (Millipore Corporation, Yhdysvallat) puhdistettua ultrapuhdasta vettä, jolla minimoitiin veden epäpuhtauksien vaikutus tuloksiin. DSA-100-laite sisältää ruiskutusyksikön, kameramoduulin, kolmiakselisen näytepöydän, lämpötilakontrolloidun näytekammion, lämpötila-anturin sekä tietokoneella käytettävän ohjelmiston. Laitteistolla toteutetut mittaukset tehtiin standardin SFS-EN 828 mukaisesti [7]. Huone, jossa mittaukset suoritettiin, on lämpötilaltaan 25 °C–27 °C ja suhteelliselta ilmankosteudeltaan 50 RH%–70 RH%. Huoneen lämpötila ja ilmankosteus eivät vastaa täysin standardiin vaadittavia olosuhteita (25 °C ja 50 RH%), mutta mittaukset kyettiin silti suorittamaan riittävällä tarkkuudella. Laitteen pääosat ovat nähtävissä kuvassa 5.



**Kuva 5.** DSA-100-kontaktikulmamittari. Kuvassa näkyvä K-tyyppin termoelementtiä käytettiin tarkan lämpötilan määrittämiseksi näytekammioista.

Kuvassa 5 näkyvä koejärjestely oli käytössä kaikissa mittauksissa. Kylmien olosuhteiden mittauksissa, 0 °C ja -5 °C lämpötiloissa, tarkkailtiin lisäksi kammion sisällä vallitsevaa suhteellista ilmakeuhetta. Suhteellisen ilmakeuheden tarkkailulla pyrittiin estämään kastepisteen saavuttaminen kammiossa. Suhteellinen ilmakeuhetus pidettiin kastepisteen alapuolella kylmien lämpötilojen mittauksissa kammioon johdettavan typpikaasun avulla.

## 4. TULOKSET

Tutkimuksessa näytteistä mitattiin staattiset ja dynaamiset kontaktikulmat käyttäen luvussa 3 esiteltyä koejärjestelyä. Tutkimuksen alkuvaiheessa kaikista näytteistä oli tarkoitus mitata yhdeksän pisaran keskiarvo, mutta suunnitelmasta jouduttiin poikkeamaan liian suuren työmäärän vuoksi. Jäähdytyskammiossa voi mitata vain 4 pisaraa kerrallaan, joten huoneenlämpötilaa alemmat mittaukset päädyttiin tekemään kolmen pisaran keskiarvona. Kolme pisaraa neljästä valittiin karkean virheen poistamiseksi mittaussarjasta. Huoneenlämpötilassa suoritettavat mittaukset, joissa ei ollut tarvetta käyttää jäähdytyskammiota, toteutettiin alkuperäisen suunnitelman mukaisesti yhdeksän pisaran keskiarvona.

Mittauslämpötiloiksi valittiin alkuperäisessä suunnitelmassa 25 °C, 5 °C, 0 °C, -5 °C ja -10 °C. Alimmasta mittauslämpötilasta (-10 °C) jouduttiin kuitenkin luopumaan jäähdytyskammion viikaantumisen vuoksi. Standardin SFS-EN 828 [7] mukaisesti mittaukset pyrittiin suorittamaan suositeltavalla 2–6 µl pisarakoolla, mutta karheille pinoille käytettiin suurempaa 10µl pisarakokoa mittauksien luotettavuuden varmistamiseksi. Staattiset kulmat mitattiin 5 µl pisarakoolla ja dynaamisissa kulmissa käytettiin 10 µl pisarakokoa. Dynaamisia kulmia yritettiin mitata 5 µl pisarakoolla, mutta tulokset sisälsivät liikaa vaihtelua ja päädyttiin käyttämään 10 µl pisarakokoa kaikkiin dynaamisten kulmien mittauksiin. Jokaiselle näytteelle laskettiin mittauksien keskiarvo kaikissa mittauslämpötiloissa. Lisäksi kaikkien tuloksien keskiarvoille laskettiin keskihajonta mittaussuuruuden arvioimiseksi. Kaikki mittaustulokset taulukoitiin liitteeseen 1.

### 4.1 Mittaustulokset

Mittaustulosten tarkastelu jakautuu kahteen osioon, joista toisessa tutkitaan staattisia kontaktikulmia ja toisessa dynaamisia kontaktikulmia. On syytä pitää staattiset ja dynaamiset mittaukset omina osa-alueinaan tulosten tarkastelussa, koska niiden avulla tutkitaan hieman erilaisia fyysisiä tapahtumia. Seuraavissa alaluvuissa 4.1.1 ja 4.1.2 tulkitaan saatuja mittaustuloksia ja vertaillaan eri näytteiden tuloksia keskenään.



### 4.1.1 Staattiset kontaktikulmat

Tutkitaan ensin tuloksia 25 °C lämpötilassa toteutetuista mittauksista. Tulokset 25 °C mittauksista koottiin taulukkoon 2.

**Taulukko 2.** Tulokset 25 °C lämpötilassa.

Näytteen nimi ja mittauslämpötila	CA(m) 5 $\mu$ l [°]	CA(m) SD [°]	CA_A (m) 10 $\mu$ l [°]	CA_A (SD) [°]	CA_R (m) 10 $\mu$ l [°]	CA_R (SD) [°]	Hysteeresi (m) 10 $\mu$ l [°]	Hysteeresi (SD) [°]
REF 25 °C	97,6	1,5	105,6	3,6	<58,4	2,8	>47,1	3,7
FS-PE1 25 °C	79,5	3,6	83,4	4,9	59,2	12,3	24,1	11,9
FS-PE2 25 °C	94,9	4,3	101,2	9,0	75,4	11,3	26,1	12,4
FS-PE3 25 °C	97,1	2,1	103,5	3,7	83,0	6,3	20,6	7,4
FS-PE2_SLIPS 25 °C	92,7	2,8	98,6	6,4	87,7	6,8	10,9	2,9

Vertailtaessa taulukon 2 staattisia kontaktikulmia tutkituista näytteistä 25 °C lämpötilassa, voidaan huomata kontaktikulmien olevan samansuuruisia kaikilla näytteillä. Näytteiden REF, FS-PE2, FS-PE3 ja FS-PE2\_SLIPS staattiset kontaktikulmat ovat hyvin lähellä toisiaan 25 °C lämpötilassa, mutta näytteen FS-PE1 tulos poikkeaa muista selvästi pienemmällä kontaktikulman arvolla. Näytteen FS-PE1 pienempi kulman arvoon on syynä näytteen huomattava pinnankarheus, joka aiheuttaa pisaraan epätäydellisiä muotoja vaikuttaen kontaktikulman suuruuteen. Merkittävä pinnankarheus, kuten näytteessä FS-PE1, hankaloittaa huomattavasti mittauslaitteen käyttöä, koska todellinen pisaran ja kiinteän pinnan rajapinta on hyvin hankala löytää tai se ei näy ollenkaan kameralle. Kiinteän pinnan arviointi mielivaltaisesti johtaa usein todellista pienempiin mitattuihin kontaktikulman arvoihin.

Seuraava mittauslämpötila on 5 °C. Tulokset 5 °C lämpötilassa tehdyistä mittauksista koottiin taulukkoon 3.

**Taulukko 3. Tulokset 5 °C lämpötilassa.**

Näytteen nimi ja mittauslämpötila	CA(m) 5 μl [°]	CA(m) SD [°]	CA_A (m) 10 μl [°]	CA_A (SD) [°]	CA_R (m) 10 μl [°]	CA_R (SD) [°]	Hystereesi (m) 10 μl [°]	Hystereesi (SD) [°]
REF 5 °C	62,8	2,8	95,4	4,4	<50,1	4,5	>45,2	2,2
FS-PE1 5 °C	73,0	2,8	72,2	5,9	37,5	9,8	34,7	6,5
FS-PE2 5 °C	100,6	1,4	104,0	5,4	67,6	3,6	36,4	6,9
FS-PE3 5 °C	90,8	3,0	104,2	1,4	70,9	5,6	33,3	6,8
FS-PE2_SLI PS 5 °C (1 pisara liukui)	99,7	6,5	97,9	1,6	87,5	0,5	10,4	1,2

Kammiossa toteutetuissa mittauksissa tutkitaan 3 mittauksen keskiarvoa 9 sijasta. 5 °C lämpötilassa tuloksiin syntyi huomattavasti enemmän hajontaa. Näytteen REF kontaktikulman arvo pieneni 34,8° arvoon 62,8°. Muiden näytteiden tulokset muuttuivat vain hieman pienemmiksi tai suuremmiksi. Lämpötilan ollessa 5 °C liekkiruiskutetut pinnoitteet vaikuttavat selvästi kastumiseen. Paljas teräspinta referenssinäytteessä kastuu merkittävästi herkemmin alhaisemmassa lämpötilassa, koska teräksen hydrofiilinen luonne mahdollistaa vesimolekyylien paremman adheesion pintaan. LDPE-pinnoitettujen näytteiden kontaktikulmiin lämpötilan alentamisella ei ollut merkittävää vaikutusta, koska hydrofobisena materiaalina LDPE-pinnoite hylkii vettä kaikissa tutkimuslämpötiloissa.

Seuraavaksi tutkitaan 0 °C lämpötilassa saatuja mittaustuloksia staattisille kontaktikulmille. Tulokset 0 °C mittauksista koottiin taulukkoon 4.

**Taulukko 4. Tulokset 0 °C lämpötilassa.**

Näytteen nimi ja mitauslämpötila	CA(m) 5 μl [°]	CA(m) SD [°]	CA_A (m) 10 μl [°]	CA_A (SD) [°]	CA_R (m) 10 μl [°]	CA_R (SD) [°]	Hyste- reesi (m) 10 μl [°]	Hyste- reesi (SD) [°]
REF 0 °C	60,1	3,4	94,0	6,5	<50,3	4,6	>43,7	3,3
FS-PE1 0 °C	79,1	1,9	67,2	4,8	41,9	3,2	25,3	7,0
FS-PE2 0 °C	100,2	3,7	108,9	5,5	60,8	3,0	48,1	5,3
FS-PE3 0 °C	89,2	2,0	102,6	1,5	70,2	3,3	32,4	3,1
FS-PE2_SLIPS 0 °C	98,3	3,1	93,6	5,9	85,0	5,0	8,6	2,1

Tulokset 0 °C lämpötilassa ovat hyvin samankaltaiset kuin 5 °C lämpötilassakin, kuten taulukoita 3 ja 4 verratessa voi huomata. Taulukoiden 3 ja 4 staattisten kontaktikulmien perusteella on selvää, että LDPE-pinnoite toimii hydrofobisena pinnoitteena hyvin myös alhaisemmissa lämpötiloissa. Minkään näytteen tulos ei muuttunut merkittävästi verrattuna 5 °C lämpötilaan. Referensinäytteen kontaktikulma pieneni 2,7° verrattuna edelliseen, mutta mittauksen keskihajonnan ollessa 3,4° muutosta ei voida pitää merkittävänä.

Mittauslämpötila -5 °C oli viimeinen lämpötila, jossa staattisia kontaktikulmia mitattiin tässä tutkimuksessa. -5 °C lämpötilassa saadut tulokset kerättiin taulukkoon 5.

**Taulukko 5. Tulokset -5 °C lämpötilassa.**

Näytteen nimi ja mittauslämpötila	CA(m) 5 µl [°]	CA(m) SD [°]	CA_A (m) 10 µl [°]	CA_A (SD) [°]	CA_R (m) 10 µl [°]	CA_R (SD) [°]	Hysteeresi (m) 10 µl [°]	Hysteeresi (SD) [°]
REF -5 °C	85,6	0,5	93,9	5,9	<46,9	3,7	>47,1	5,8
FS-PE1 -5 °C	71,8	3,7	75,9	3,1	36,2	4,9	39,8	3,9
FS-PE2 -5 °C	97,0	1,7	99,7	4,3	64,6	7,4	35,1	8,3
FS-PE3 -5 °C	93,9	1,5	96,8	4,6	64,4	4,2	32,4	3,9
FS-PE2_SLIPS -5 °C	93,8	1,4	87,9	3,2	79,3	4,2	8,6	1,4

Mittauslämpötilan ollessa -5 °C tulokset muuttuivat osittain odottamattomalla tavalla vertailtaessa tuloksia aiempiin mittauksiin. Referenssinäytteen kontaktikulman arvo kasvoi odottamattomasti 25,5°, eikä tuloksen kasvulle ole selvästi nähtävissä syytä. Kaikkien muiden näytteiden tulokset pysyivät lähes samoina edellisiin verrattuna. Huomattavaa on, että ainoastaan referenssinäytteen tulos muuttui merkittävästi aiempiin 0 °C ja 5 °C lämpötilojen tuloksiin verrattuna. Tuloksien perusteella paljas teräspinta vaikuttaa -5 °C lämpötilan tulokseen referenssinäytteellä huomattavasti ja on syytä epäillä veden jäätyneen osittain kiinteälle pinnalle estäen todellisen kontaktikulman muodostumisen lähteen [8] esittämällä tavalla. Ottaen huomioon referenssinäytteen voimakkaan hydrofiilisen luonteen, on todennäköistä, että vesi on tarttunut pintaan heti pisaranmuodotusvaiheessa ja jäänyt paikalleen muodostaen normaalia suuremman staattisen kontaktikulman [8].

## 4.1.2 Dynaamiset kontaktikulmat

Dynaamisten kontaktikulmien avulla arvioidaan lisää näytteiden kiinteiden pintojen hydrofobisuutta ja hydrofiilisyyttä. Tulosten vertailussa keskenään hyödynnetään kontaktikulmahystereesiä, jolla voidaan tutkia pisaran liikkuvuutta kiinteällä pinnalla eri mittauslämpötiloissa. Referenssinäytteelle palautuvaa kontaktikulmaa ei pystytty mittaamaan samoilla mittausparametreilla kuin muille näytteille. Palautuvaksi kulmaksi ilmoitettiin kontaktikulma, kun kaikki injektoitu pisaran vesi oli imetty takaisin laitteen ruiskulla. Alkupisara on mittauksessa 2 µl ja ruiskutusvaiheessa pisaraan lisätään vettä 10 µl. Imuvaiheessa pisarasta poistetaan 8 µl vettä varoen, että ruiskuun ei pääse ilmaa imun aikana. Havaittavaa faasirajan palautumista ei tapahtunut yhdessäkään referenssinäytteen mittauksessa.

Mittauslämpötilassa 25 °C referenssinäytteen hystereesin arvo on  $>47,1^\circ$ , koska palautuvalle kulle mitattiin vain maksimiarvo. LDPE-pinnoitettujen näytteiden FS-PE1, FS-PE2 ja FS-PE3 hystereesin arvot olivat  $24,1^\circ$ ,  $26,1^\circ$  ja  $20,6^\circ$ . Tulokset kerättiin taulukkoon 2. Pinnankarheuden vaikutus pisaran liukumiseen ja hystereesin arvoihin näkyy näytteiden tuloksissa, koska tasaisimman näytteen FS-PE3 tulos on selvästi muita parempi. Ainoana silikoniöljykäsiteltyä näytteenä FS-PE2\_SLIPS on pintaominaisuuksiltaan huomattavasti muita liukuvampi hystereesin tuloksella  $10,9^\circ$ . Näytteen FS-PE2\_SLIPS pinnan liukuva luonne näkyy tuloksissa pienempänä hystereesin arvona lähteen [1 s. 53] mukaisesti. Näytteen pintaan imeytetty silikoniöljy lisää LDPE-pinnoitteen hydrofobisuutta huomattavasti, mikä aiheuttaa pienen kulman arvon hystereesissä.

Mittauslämpötilan ollessa 5 °C referenssinäytteen ja näytteen FS-PE2\_SLIPS tuloksissa ei havaittu merkittävää muutosta, mutta öljyamättömien LDPE-pinnoitettujen näytteiden hystereesien tulokset kasvoivat noin  $10^\circ$ . Näytteiden FS-PE1, FS-PE2 ja FS-PE3 palautuvat kulmat muuttuivat pienemmiksi noin  $10^\circ$ , mikä viittaa lämpötilan alenemisen vaikuttavan erityisesti palautuvan kontaktikulman suuruuteen. Vesipisaran etenevä faasiraja siis liikkuu edelleen yhtä herkästi, mutta vesi tarttuu paremmin pintaan alemmissa lämpötiloissa aiheuttaen palautuvan kulman pienene-  
misen.

Mittauslämpötilassa 0 °C referenssinäytteen ja näytteen FS-PE2\_SLIPS tulokset pysyivät lähes samoina. FS-PE2\_SLIPS-näytteen pisaran liukuominaisuudet parantuivat hieman vastoin lämpötilan oletettua vaikutusta. Tulosta ei voi pitää merkittävänä, koska keskihajonta on muutosta suurempi. Näytteiden FS-PE1, FS-PE2 ja FS-PE3 tulokset muuttuivat hieman enemmän kuin kahden muun näytteen tulokset. Näytteen FS-PE1 tulos pieneni  $9,4^\circ$  ja näytteen FS-PE2 tulos

puolestaan kasvoi  $11,7^\circ$ . Näytteen FS-PE1 hystereesin lämpötilakäyttäytymiselle ei ole loogista syytä, kun tuloksien käyttäytymistä verrataan esimerkiksi staattisten kontaktikulmien tuloksien lämpötilakäyttäytymiseen. FS-PE1-näytteen liukuominaisuuksien paraneminen on vastoin sen olettamuksen kanssa, että pisanan liukuominaisuudet heikkenevät näytepinnalla lämpötilan las-  
kiessa.

Viimeisenä tutkittavana mittauslämpötilana on  $-5^\circ\text{C}$ . Referenssinäytteen ja näytteen FS-PE2\_SLIPS tulokset säilyvät käytännössä muuttumattomina vahvistaen SLIPS-pinnoitteen toimivuuden myös veden sulamispistettä alemmissa lämpötiloissa. Referenssinäytteen kannalta hystereesin tulos  $>47,1^\circ$  vahvistaa olettamusta, että palautuvan kontaktikulman saavuttaminen vaatii lähes kaiken veden pois imemisen injektioimenetelmällä. FS-PE2\_SLIPS-näytteen dynaamiset kulmat mitattiin kallistettavan tason menetelmällä ja liukuminen alkoi vasta tason ollessa noin  $60^\circ$  kallistuskulmassa. Jos referenssinäytteen dynaamiset kulmat mitattaisiin samalla menetelmällä, yksikään tutkituista pisaroista olisi tuskin lähtenyt liukumaan näytepinnalla. Näytteiden FS-PE1, FS-PE2 ja FS-PE3 tuloksissa ei tapahtunut merkittävää muutosta siirryttäessä  $0^\circ\text{C}$  lämpötilasta  $-5^\circ\text{C}$  lämpötilaan. Näytteiden väliset erot tuloksissa säilyivät yhtä suurina kylmissäkin lämpötiloissa, mikä viittaa pinnankarheuden merkittävään vaikutukseen mittaustuloksissa [1 s. 53].

## 4.2 Tulosten tulkinta

Tässä alaluvussa mittaustuloksia vertaillaan kirjallisuuslähteisiin ja arvioidaan mittauksien luotettavuutta. Staattisten kontaktikulmien tulosten perusteella näytteiden pinnat voidaan jakaa kahteen joukkoon, hydrofobisiin ja hydrofiilisiin pintoihin. Lähteiden [5;9] perusteella hydrofobisiksi pinnoiksi luetaan sellaiset kiinteät pinnat, joilla staattinen kontaktikulma vesipisaralle on  $>90^\circ$  ja hydrofiilisiksi pinnat, joilla vastaavasti kulma on  $<90^\circ$ . Tässä työssä hydrofobisiksi näytteiksi lasketaan kaikki testilämpötilat huomioiden näytteet FS-PE2, FS-PE3 ja FS-PE2\_SLIPS. Näytteet REF ja FS-PE1 ovat määritelmän mukaisesti hydrofiilisiä. Liekkuruiskutettu LDPE-pinnoite voi siis olla joko hydrofobinen tai hydrofiilinen riippuen pinnankarheudesta ja ruiskutusparametreista. Mittaustulosten perusteella voidaan sanoa, että pinnankarheuden vaikutus staattisen kontaktikulman tulokseen on merkittävä, kuten lähteissä [5;9] on arvioitu. Vertailtaessa tämän työn staattisten kontaktikulmien mittaustuloksia LDPE-pinnoitteiden osalta lähteiden [9 s. 155; 10 s. 19] taulukoiden 1 ja 1 tuloksiin (lähteiden tulokset  $95^\circ \pm 5^\circ$ ), huomataan tuloksien olevan hyvin lähellä toisiaan.

Dynaamisten kontaktikulmien osalta tulokset näyttävät hyvin samalta verratessa erityisesti lähteen [10] taulukon 1 mittaustuloksiin. Molemmista tutkimuksissa etenevien ja palautuvien kulmien arvot olivat samaa suuruusluokkaa ja hystereesien vaihteluväli melko suuri  $20^\circ\text{--}40^\circ$ . FS-

PE2\_SLIPS-näytteen kontaktikulmahystereesin kaikkien lämpötilojen keskiarvo on  $9,7^{\circ}$ , joka on vain noin 1/3 näytteen FS-PE1 keskiarvillisesta tuloksesta  $31^{\circ}$ . FS-PE1-näytteen hystereesin tulos on toiseksi pienin näytteen FS-PE2\_SLIPS jälkeen. Koska pisarat liukuivat todella heikosti näytteen FS-PE2\_SLIPS dynaamisten kontaktikulmien mittauksissa, voidaan lähteen [5] perusteella osoittaa, että muissa näytteissä pisaran liukumista ei olisi tapahtunut ollenkaan näin suurilla hystereesin arvoilla.

Tarkasteltaessa näytteiden liukuvuus ja kastuvuusominaisuuksia kylmiin lämpötiloihin siirryttäessä voidaan havaita tulosten hajaantumista. Erityisesti pisaran liukuominaisuudet muuttuvat lämpötilan vaikutuksesta huomattavasti eri näytteillä. Tuloksien perusteella ne pinnat, joilla on hyvät pisaran liukuominaisuudet, kuten tässä tutkimuksessa näyte FS-PE2\_SLIPS, toimivat vähintään yhtä hyvin lämpötilan laskiessa  $0^{\circ}\text{C}$  alapuolelle. Puolestaan ne pinnat, joilla pisaran liukuominaisuudet ovat huonot, kuten näytteet REF ja FS-PE2, liukuominaisuudet vaikuttavat heikkenevän entisestään lämpötilan laskiessa  $0^{\circ}\text{C}$  alapuolelle. Myös staattisten kontaktikulmien osalta lämpötila vaikuttaa kokonaisuudessaan kastumiseen helpottaen kastumista ja siten veden tarttumista pinnoille. Lämpötilan laskiessa  $0^{\circ}\text{C}$  alapuolelle kastuvuus lisääntyy staattisten kontaktikulmamittausten mukaisesti. Muutos kastuvuudessa ei ole yhtä merkittävä LDPE-pinnoitetuille näytteille liukuominaisuuksien muutokseen verrattuna. Referenssinäytteen staattisen kontaktikulman tulokset muuttuivat todella paljon (noin  $40^{\circ}$ ) lämpötilan laskiessa verrattuna LDPE-pinnoitettujen näytteiden tuloksiin (maksimissaan noin  $20^{\circ}$ ).

### 4.3 Virhearvio

Tässä alaluvussa arvioidaan työssä syntyneitä mittausrvirhettä kriittisesti ja pohditaan mahdollisia toimenpiteitä eliminoimiseksi. Staattisten kontaktikulmien osalta mittausrvirhettä syntyy tuloksien arvioinnissa ja mittaustilanteessa. Kontaktikulmien mittaamiseksi tulokset tutkitaan yksitellen valokuvina ja korjauksia mittaukseen tehdään käsin tietokoneella. Osa tuloksista hyväksytään sellaisenaan, mikäli tietokoneen ehdotus mittauksesta on riittävän hyvä ja tarkka. Kulmien mittauksessa toimii aina tietokone, mutta käyttäjän on määriteltävä usein pisaran ja kiinteän pinnan välinen rajaviiva tietokoneelle. Rajaviivan määrittämisessä käsin voi tulla arviolta  $2^{\circ}$ – $5^{\circ}$  vaihtelua mittaustuloksiin.

Tuloksien arviointia voidaan pitää suurimpana virheen aiheuttajana, koska näytteen pinnan epäpuhtauksien ja ultrapuhtaan veden laadun vaikutus mittaukseen on todella pieni. Näytteen pinta puhdistettiin etanolilla mittauksien välissä ja kuivattiin huolellisesti virheen minimoimiseksi. Tuloksiin on vaikuttanut varmasti myös tutkimushuoneessa vallitseva ilmankosteus ja lämpötila,

mutta niitä ei oteta huomioon virheen määrässä, koska olosuhteet säilyivät samoina kaikkien mittauksien ajan.

Kokonaisuudessaan virhettä on kertynyt tuloksiin keskihajonnan ja tuloksien arvioinnin summana. Tuloksien keskihajonnassa on mukana sekä mittauksen satunnaisvirhe, että näytteiden pinnanlaadun vaihtelusta johtuva luonnollinen tulosten hajonta. Staattisille kulmille keskihajonta on pienempi pienemmän pisarakoon ja suuremman mittaussarjan vuoksi. Dynaamisille kulmille keskihajonta oli hieman suurempaa 10  $\mu$ l pisarakoon ja dynaamisen mittauksen pienemmän sarjakuon vuoksi. Staattisille kontaktikulmille syntyi keskiarvillisesti keskihajonnan aiheuttamaa virhettä 2,7°, jolloin kokonaisvirheen maksimi staattisille kontaktikulmille on 8° pyöristettynä ylöspäin lähimpään kokonaislukuun. Vastaavasti kontaktikulmahystereesille keskiarvollinen keskihajonnan aiheuttama virhe on 6°, jolloin maksimivirheen määrä on noin 12°. Virhettä tulisi arvioida näytekohtaisesti, koska esimerkiksi näytteellä FS-PE2\_SLIPS dynaamisten kulmien tulosten hajonta on hyvin pientä verrattuna muiden näytteiden tulosten hajontaan ja vertailu keskiarvillisella virheellä ei ole järkevää. Keskiarvollinen maksimivirhe näyttää kuitenkin rajat, joiden välistä kaikkien mittaustulosten arvot tulisi olla.



## 5. YHTEENVETO

Tuloksista saatiin selville, että tutkitut näytteet ovat osittain hydrofobisia ja osittain hydrofiilisiä lähteiden [5;9] mukaisesti. Näytteiden kastuvuuteen vaikuttivat erityisesti pinnan materiaali ja pinnankarheus. Helpoiten kastuva pinta oli teräksisessä pinnoittamattomassa referenssinäytteessä ja parhaiten kastumista hylkivä näyte oli FS-PE2\_SLIPS. Saatujen mittaustulosten perusteella näyte FS-PE2\_SLIPS on ylivoimaisesti paras pinnoite jäätyminenestoa ajatellen kaikissa tutkituissa lämpötiloissa. FS-PE2\_SLIPS-näytteen hydrofobiset ominaisuudet (staattisen kontaktikulma keskiarvo  $97^\circ$ ) yhdistettynä hyviin pisaran liukuominaisuuksiin (hystereesin keskiarvo  $9,7^\circ$ ) tekevät näytteestä vettä ja kylmissä lämpötiloissa jäätymistä hyvin hylkivän pinnoitteen. Hydrofobiset ominaisuudet estävät vettä tukeutumasta pinnoitteeseen ja liukuvuusominaisuudet estävät vettä kertymästä pinnalle. Kastumisen estossa pelkällä LDPE-pinnoitteellakin saadaan toteutettua hyvä vettä hylkivä pinta, mutta jäätymineneston kannalta LDPE-pinnoite on kuitenkin huomattavasti heikompi verrattuna SLIPS-pinnoitteisiin. Jäänestossa kaikki tutkitut LDPE-pinnoitteet ovat kuitenkin huomattavasti referenssinäytettä parempia ja osoittavat LDPE-pinnoitteen hyödyllisyyden teräspinnoille kertyvän jään estossa teollisella pinnoitusmenetelmällä. Pinnoitteen jäätyminenestoon vaikuttaa suuresti näytteiden pinnankarheus, joka vaikuttaa jään tarttumiseen pinnoitteen rakoihin ja pinnanmuotoihin.

Lämpötilan vaikutus pinnan kastuvuuteen näkyi selvästi tuloksissa. Huoneenlämpötilassa kaikkien näytteiden kastuvuus oli hyvin lähellä toisiaan kontaktikulmien perusteella, mutta siirryttäessä kylmempiin lämpötiloihin erityisesti referenssinäytteen kontaktikulmien arvot putosivat dramaattisesti noin  $40^\circ$ , mikä tarkoittaa kastuvuuden merkittävää lisääntymistä  $25^\circ\text{C}$  tulokseen verrattuna. Muilla näytteillä lämpötilan vaikutus kastuvuuteen näkyi heikommin ja LDPE-pinnoitteen vaikutus on huomattava staattisten kulmien osalta. Lämpötilan laskemisen vaikutus näkyi paremmin LDPE-pinnoitettujen näytteiden osalta dynaamisten kontaktikulmien tuloksista. Etenevään kontaktikulmaan lämpötilalla ei juurikaan ollut vaikutusta, mutta palautuvien kontaktikulmien tuloksissa on nähtävissä selkeä muutos pienempään kulman arvoon. Palautuvat kontaktikulmat pienenevät jopa  $10^\circ$  lämpötilan laskettua lähelle veden sulamispistettä. Mikäli vesimolekyylit tunkeutuvat kiinteän pinnan rakenteeseen parhaiten, kun veden tiheys on suurimmillaan eli  $4^\circ\text{C}$  lämpötilassa, voisi sillä olla vaikutusta  $0^\circ\text{C}$  tuloksiin. Mitatuissa pisaroissa ei havaittu jäätymistä missään vaiheessa tutkimusta.

Tässä kandidaatintyössä tutkittiin kastuvuutta ja vesipisaran jäätymiskäyttäytymistä termisesti ruiskutetuilla polymeeripinnoilla. Viidestä näytteestä mitattiin staattiset ja dynaamiset kontaktikulmat neljässä eri lämpötilassa (25 °C, 5 °C, 0 °C ja -5 °C). Tuloksista saatiin selville, että lämpötilan laskeminen vaikuttaa erityisesti paljaiden teräspintojen kastuvuuteen ja kaikkien pintojen dynaamisiin kastuvuusominaisuuksiin. Yleisesti voidaan todeta, että lämpötilan laskeminen lähelle veden sulamispistettä, parantaa kastuvuutta ja tutkittujen pintojen hydrofiilinen luonne kasvaa.

# LÄHTEET

- [1] Edward Yu. Bormashenko, De Gruyter Studies in Mathematical Physics 19, Wetting of Real Surfaces, De Gruyter, inc. 3/2013, s. 1–160. Saatavissa: <https://doi.org/10.1515/9783110258790>
- [2] Yuehua Yuan ynnä muut, Chapter 1, Contact Angle and Wetting Properties, Surface Science Techniques, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013, s. 3–21. Saatavissa: [https://andor.tuni.fi/permalink/358FIN\\_TAMPO/176jdvt/cdi\\_askewsholts\\_vlebooks\\_978364234243](https://andor.tuni.fi/permalink/358FIN_TAMPO/176jdvt/cdi_askewsholts_vlebooks_978364234243)
- [3] Kock-Yee Law ynnä muut, Surface Wetting, Characterization, Contact Angle, and Fundamentals, Springer International Publishing Switzerland, 2016, s.7–116. Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25214-8>
- [4] Christenson ynnä muut, Wetting dynamics of hydrophobic and structured surfaces: Luku 8, Contact angle hysteresis, Jefferson Hotel, Richmond, Virginia, USA, Royal Society of Chemistry. 4/2010. s.103–111.
- [5] Valentina Donadei ynnä muut, Icephobic Behaviour and Thermal Stability of Flame-Sprayed Polyethylene Coating: The Effect of Process Parameters, Journal of Thermal Spray Technology, 11/2019, s. 241–254. Saatavissa: [https://andor.tuni.fi/permalink/358FIN\\_TAMPO/1j3mh4m/alma9911223669205973](https://andor.tuni.fi/permalink/358FIN_TAMPO/1j3mh4m/alma9911223669205973)
- [6] H. Niemelä-Anttonen ynnä muut, Thermally Sprayed Slippery and Icephobic Surfaces, ITSC 2018-Proceedings of the International Thermal Spray Conference, 4/2018, s. 380–384.
- [7] Standardi SFS-EN 828 Adhesives. Wettability. Determination by measurement of contact angle and surface free energy of solid surface. 5/2013. s. 4–10.
- [8] Quian Cong ynnä muut, Changes of Water/Morphological, Thermodynamic, and Mechanical Parameters During the Freezing Process, King Fahd University of Petroleum & Minerals, 3/2021, koko artikkeli. Saatavilla: <https://doi.org/10.1007/s13369-021-05502-0>
- [9] Heli Koivuluoto ynnä muut, Anti-icing Behaviour of Thermally Sprayed Polymer Coatings, ITSC 2016-Proceedings of the International Thermal Spray Conference, 10/2016, s. 150–160. Saatavilla: <https://doi.org/10.1007/s11666-016-0501-x>

- [10] Hartikainen Enni, Termisesti ruiskutetut muovipinnoitteet arktisissa olosuhteissa, Tampereen yliopisto, kandidaatintyö, 8/2018, s.1–27, Saatavilla: <http://urn.fi/URN:NBN:fi:tyy-201806051924>

# LIITTEET

## *Liite 1. Mittaustulokset.*

Näytteen nimi ja mitauslämpötila	CA(m) 5 μl [°]	CA(m) SD [°]	CA_A (m) 10 μl [°]	CA_A (SD) [°]	CA_R (m) 10 μl [°]	CA_R (SD) [°]	Hyste- reesi (m) 10 μl [°]	Hyste- reesi (SD) [°]
REF 25 °C	97,6	1,5	105,6	3,6	<58,4	2,8	>47,1	3,7
REF 5 °C	62,8	2,8	95,4	4,4	<50,1	4,5	>45,2	2,2
REF 0 °C	60,1	3,4	94,0	6,5	<50,3	4,6	>43,7	3,3
REF -5 °C	85,6	0,5	93,9	5,9	<46,9	3,7	>47,1	5,8
FS-PE1 25 °C	79,5	3,6	83,4	4,9	59,2	12,3	24,1	11,9
FS-PE1 5 °C	73,0	2,8	72,2	5,9	37,5	9,8	34,7	6,5
FS-PE1 0 °C	79,1	1,9	67,2	4,8	41,9	3,2	25,3	7,0
FS-PE1 -5 °C	71,8	3,7	75,9	3,1	36,2	4,9	39,8	3,9
FS-PE2 25 °C	94,9	4,3	101,2	9,0	75,4	11,3	26,1	12,4
FS-PE2 5 °C	100,6	1,4	104,0	5,4	67,6	3,6	36,4	6,9
FS-PE2 0 °C	100,2	3,7	108,9	5,5	60,8	3,0	48,1	5,3
FS-PE2 -5 °C	97,0	1,7	99,7	4,3	64,6	7,4	35,1	8,3
FS-PE3 25 °C	97,1	2,1	103,5	3,7	83,0	6,3	20,6	7,4
FS-PE3 5 °C	90,8	3,0	104,2	1,4	70,9	5,6	33,3	6,8
FS-PE3 0 °C	89,2	2,0	102,6	1,5	70,2	3,3	32,4	3,1

FS-PE3 -5 °C	93,9	1,5	96,8	4,6	64,4	4,2	32,4	3,9
FS- PE2_SLIPS 25 °C	92,7	2,8	98,6	6,4	87,7	6,8	10,9	2,9
FS- PE2_SLIPS 5 °C (1 pisara liukui)	99,7	6,5	97,9	1,6	87,5	0,5	10,4	1,2
FS- PE2_SLIPS 0 °C	98,3	3,1	93,6	5,9	85,0	5,0	8,6	2,1
FS- PE2_SLIPS - 5 °C	93,8	1,4	87,9	3,2	79,3	4,2	8,6	1,4