



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 59820

C (45) Patenti myöntetty 12 10 1981.
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ D 01 D 5/00, D 04 H 1/42

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning	752692
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	26.09.75
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	26.09.75
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	27.03.76
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.06.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	26.09.74
Englanti-England(GB) 41873/74	

- (71) Imperial Chemical Industries Limited, Imperial Chemical House, Millbank, London S.W.1, Englanti-England(GB)
- (72) Graham Ernest Martin, Runcorn, Cheshire, Ian Derek Cockshott, Runcorn, Cheshire, Kevin Thomas McAloon, Runcorn, Cheshire, Englanti-England(GB)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä huokoisen levytuotteen valmistamiseksi - Förfarande för framställning av en porös skivprodukt

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä huokoisen, fluoripolymeerikuituja sisältävän levytuotteen valmistamiseksi.

Huokoisia levytuotteita käytetään monissa paikoissa, joissa tarvitaan kemikaaleille inerttiä ainetta. "Inertti" tässä käytettynä tarkoittaa, että tuote käyttöolosuhteissa on riittävän inertti käytön mahdollistamiseksi. Tyypillisiä esimerkkejä sellaisista tuotteista ovat elektrolyysikennon diafragmat, akun eristimet, polttokennon komponentit, dialyysimembraanit ja sen kaltaiset. Kun aineella, josta ne on tehty, on sopivia ominaisuuksia, niitä voidaan myös käyttää esimerkiksi erottamaan kostuttavia ei-kostuttavista nesteistä. Fluoripolymeerien, ja erityisesti polytetrafluorieteenin (PTFE), on esitetty olevan sopiva levytuotteiden valmistamiseksi; elektrolyysikennon huokoisten diafragmojen valmistusmenetelmiä on kuvattu esimerkiksi GB-patenttijulkaisuissa 1 081 046 ja 1 424 804.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista, että fluoripolymeeria sisältävästä dispersiosta nestelaimentimessa koostuva kehruneste viedään sähkökenttään, jolla kuidut vedetään nesteestä elektrodille ja niin valmistetut kuidut kootaan levynä elektrodille.

Elektrostaattisessa kehruunetelmässä sopiva kehruuneste tuodaan sähkökenttään, ja nesteestä vedetään kuidut elektrodille. Kuituja vedettäessä ne kovetuvat joko pelkän jäädytyksen (esimerkiksi normaalisti huoneenlämpötilassa kiinteä materiaali on sulatettu kehruun mahdollistamiseksi), kemiallisen kovetuksen (esimerkiksi käsittelemällä kovettavalla höyryllä tai verkkouttamalla) vaikutuksesta tai haihuttamalla liuotin (esimerkiksi poistamalla vesi). Saadut kuidut voidaan kerätä sopivasti sijoitettuun vastaanottajaan ja sen jälkeen poistaa siitä tarkoituksen mukaisesti levyn tai maton muodossa. Mitä tahansa näistä toteutustavoista voidaan käyttää keksinnön mukaisessa menetelmässä, jolloin sopivan tekniikan valinta riippuu muun muassa kehrättävänä olevasta polymeeristä. Elektrostaattisella kehruunetelmällä tuotetut kuidut ovat ohuita, tavallisesti läpimitaltaan 0,1-25 μm , edullisesti 0,5-10 μm ja erityisen edullisesti 1-5 μm , ja menetelmällä on mahdollista pääasiassa kokemukseen perustuen, säätää kuidun läpimitta sängen tarkasti halutulle alueelle. Tällä menetelmällä tuotetun kuiduista muodostuvan levyn huokoisuus riippuu jossain määrässä kuidun läpimitasta, ja valitsemalla sopiva kuidun läpimitta voidaan jossain määrin kontrolloida huokoskokoa. Levyn tiheyden ollessa annettu, pieniläpimittaisista kuiduista saadaan yleensä pienihuokoisia tuotteita, kun taas suurempiläpimittaisista kuiduista saadaan suuremmat huokokset. Edullisina pidettyjen tuotteiden huokoskoko on sellainen, että vähintään 80 % huokosista on alle 5 μm :n läpimittaisia. Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyt polymeerit ovat fluoripolymeereja, joista esimerkkeinä voidaan mainita polyvinyylifluoridi, polyvinylideenifluoridi, polyklooritrifluorieteeni, fluoratut eteeni/propyleeni-sekapolymeerit, perfluorialkoksi-yhdisteet ja fluoratut eteeni/perfluorivinyylieetteri-sekapolymeerit. Parhaana pidetty polymeeri on polytetrafluorieteeni. Mukavuussyistä fluorattuja polymeereja yleensä nimitetään tämän jälkeen PTFE:ksi, ja nimeä polytetrafluorieteeni käytetään, kun viitataan juuri tähän kyseiseen polymeeriin.

Kehruunesteen tulisi sisältää PTFE:tä sellaisessa määrässä, että nesteestä pystytään muodostamaan kuitu, ja sillä tulisi olla sellaiset koheesio-ominaisuudet, että kuidun muoto säilyy kaikissa kuidunmuodostuksen jälkeisissä käsittelyissä, esimerkiksi kovetuksen aikana, kunnes kuitu on kovettunut riittävästi, ettei se menetä kuitumaista muotoaan tuelta irrotessaan.

Kehruuneste koostuu edullisesti PTFE:n suspensiosta sopivassa nesteessä;

kehruuneste sisältää tarkoituksenmukaisesti myöskin lisäkomponenttia, joka kohottaa kehruunesteen viskositeettia ja parantaa sen kuidunmuodostusominaisuuksia. Tähän tarkoitukseen sopivimmaksi on havaittu orgaaninen polymeerinen aine, joka haluttaessa kuidunmuodostuksen jälkeen voidaan hävittää esimerkiksi sint-raamalla.

Kun mattoja kehrätään dispersiosta, niillä on usein taipumus mureta, niiden ollessa pelkkiä erillisten hiukkasten kasaumia, joita kuitujen muodossa pitää yhdessä lisänä oleva orgaaninen polymeerinen komponentti. Sen vuoksi sellaiset matot edullisesti sintrataan, niin että hiukkaset pehmenevät ja virtaavat toisiinsa kiinni, jolloin kuidut tulevat pistesidotuiksi ilman, että tuotteen huokoinen luonne häviää. PTFE:n tapauksessa sintraus voidaan sopivasti toteuttaa 330°C:n ja 450°C:n välissä, edullisesti 370°C:n ja 390°C:n välissä. Sintrauslämpötila on edullisesti riittävän korkea hajoittaakseen täydelleen lopputuotteen kaiken epätoivottavan orgaanisen komponentin, esimerkiksi yksistään viskositeetin nostamiseksi lisätyn aineen tai emulsioimisaineen.

Polymeeristä lisäkomponenttia tarvitsee käyttää vain suhteellisen pienenä annoksena (tavallisesti alueella 0,0001-12 %, edullisesti 0,01-8 % ja aivan erityisesti 0,1-4 %) kehruunesteen painosta, vaikka tarkka pitoisuus jokaiselle erityiselle sovellutukselle voidaan helposti määrittää kokeellisesti.

Polymeerisen lisäkomponentin polymerointiaste on edullisesti suurempi kuin noin 2000 yksikköä lineaarisesti, ja sellaisia polymeereja on saatavissa suuri määrä. Tärkeä vaatimus on polymeerin liukoisuus valittuun suspensioväliaineeseen, joka on edullisesti vesi. Esimerkkeinä tähän tarkoitukseen käytettävistä vesiliukoisista polymeeriyhdisteistä voidaan mainita polyeteenioksidi, polyakryyliamidi, polyvinyylipyrrolidoni ja polyvinyylialkoholi. Käytettäessä orgaanista nestettä kehruunesteen valmistamiseen joko puhtaana nesteenä tai sen komponenttina, on saatavissa edelleen suuri määrä polymeerisiä lisäkomponentteja, esimerkiksi polystyreeni ja polymetyylimetakrylaatti. Polymeerin lisäkom-

ponentin polymerointiaste valitaan ottaen huomioon vaadittu liukoisuus ja polymeerin kyky vaikuttaa kehrunesteen haluttuihin koheesio- ja viskositeettiominaisuuksiin.

On havaittu, että yleensä kehrunesteen viskositeetin, joko yksistään PTFE:n läsnäolon vuoksi tai osittain polymeerisen lisäkomponentin tai muiden aineiden myötävaikutuksesta, tulisi olla suurempi kuin 0,1 mutta ei suurempi kuin 150 poisea. Edullisesti viskositeetti on 0,5 ja 50 poisen välillä ja aivan erityisesti 1 ja 10 poisen välillä (viskositeetit on mitattu matalilla leikkausnopeuksilla). Tiettyä polymeeristä lisäkomponenttia (APC) käytettäessä vaadittu viskositeetti vaihtelee tavallisesti APC:n molekyylipainon mukaan, se on, kuin matalampi on APC:n molekyylipaino, sitä korkeampi on tarvittu loppuviskositeetti. Taas kun APC:n molekyylipaino nousee, tarvitaan pienempi APC:n pitoisuus antamaan hyvä kuidunmuodostus. Niinpä esimerkkeinä voidaan mainita, että käytettäessä APC:nä molekyylipainon 100,000 omaavaa polyeteenioksidia tarvitaan noin 12 painoprosentin pitoisuus suhteessa PTFE:n pitoisuuteen antamaan tyydyttävä kuidunmuodostus, kun taas molekyylipainon ollessa 300,000 pitoisuus 1 - 6 % voi olla riittävä. Edelleen molekyylipainon ollessa 600,000 on pitoisuus 0,5 - 4 % tyydyttävä, kun taas molekyylipainon ollessa 4×10^6 , voi niin matala pitoisuus kuin 0,2 % antaa hyvän kuidunmuodostuksen.

Molekyylipainon ja APC:n (polyeteenioksidi) pitoisuuden vaihtelun vaikutusta kuidun läpimittaan PTFE:n vesidisversiota, jonka hiukkaskoon numerollinen keskiarvo on 0,22 μm (ASTM:n testillä D 792 - 50 mitatun polymeerin standardinmukaisen ominaispainon ollessa 2,190) ja joka sisältää 3,6 % dispersion painosta pinta-aktiivista ainetta "Triton" X 100 (Room and Haas) ja jonka kiinteään PTFE:n pitoisuus on 60 paino-%, sisältävässä kehrunesteessä havainnollistetaan seuraavassa taulukossa:

Taulukko

M n	Kons. ⁿ (paino-% kokonaisnestemäärästä)	sintrattujen kuitujen läpimitta
2×10^5	4	1,0 - 1,6 μm
3×10^5	2	1,0 - 2,0 μm
4×10^5	2	1,2 - 2,8 μm
6×10^5	1	1,5 - 4,0 μm
4×10^6	0,2	1,5 - 4,5 μm

Tietyn molekyylipainon omaavan APC:n pitoisuuden nostaminen pyrkii laajentamaan kuidun läpimitan vaihteluväliä, mutta tämä ei ole tavallisesti kovin epätoivottavaa, erityisesti kun APC:n molekyylipaino on matala.

lahko. Kuitenkin APC:n pitoisuus voi merkittävästi vaikuttaa saatujen kuitujen morfologiaan; mistä tahansa tietystä komponenttien ja pitoisuuksien yhdistelmästä seuraava vaikutus voidaan määrittää yksinkertaisella kokeella.

Muut APC:et kuin polyeteenioksidi, esimerkiksi polyvinyylialkoholi (PVA) ja polyvinyylipyrrolidoni (PVP) voivat vaatia muita pitoisuuksia, mutta optimi voidaan helposti määrittää mille tahansa tietylle komponenttien yhdistelmälle. Esimerkiksi yllä mainittuja polymeerisiä lisäkomponentteja on havaittu tarvittavan yli 6 %:n (paino/paino) pitoisuuksia antamaan kuituja, joiden läpimitta on keskimäärin 0,5-1 μm . APC:n valinta tehdään huomioiden sen vaikutus lopputuotteen ominaisuuksiin, jolloin otetaan huomioon käytetystä sintrausmenetelmästä johtuva värjäytyminen. Havaitaan, että sekä PVA että PVP pyrkivät antamaan heikompia tuotteita ja myös voimakkaamman värityksen sintrauksen jälkeen verrattuna polyeteenioksidiin.

PTFE:n pitoisuus riippuu määrästä, joka tarvitaan sopivien kuidun ominaisuuksien saamiseksi, ja siihen vaikuttaa myös tarve saada aikaan sopiva nesteen viskositeetti ja kuidun kovetusnopeus. Täten voidaan käyttää alueella 25 % (paino/paino) kyllästymisestä olevaa pitoisuutta, (kysymyksen ollessa dispersiosta "kyllästyminen" tarkoittaa maksimipitoisuutta, joka voidaan antaa hävittämättä nesteen hyödyllistä kehrättävyyttä) edullisesti 40-70 % ja erityisesti 50-60 %.

Huomautetaan, että jokaisen komponentin pitoisuus täytyy säätää ottaen huomioon jokaisen muun komponentin läsnäolo ja pitoisuus ja niiden suhteellinen vaikutus viskositeettiin jne.

Kehruunesteen tulisi olla jossain määrin sähköisesti johtava, vaikka tämä voi vaihdella varsin laajoissa rajoissa, esimerkiksi pidetään edullisena käyttää nesteitä joiden johtavuus on alueella $1 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-2}$ Siemens cm^{-1} .

Pienen elektrolyyttimäärän yhdistämistä kehruuaineeseen voidaan käyttää kohottamaan sen johtavuutta. Niinpä on havaittu, että hyvin pienen suolan painomäärän (0,2-3 %, tavallisesti 1 %) läsnäolo, esimerkiksi epäorgaanista suolaa, esim. KCl, kohottaa lisättynä PTFE:n kehruudispersioon johtavuutta huomattavasti (1 % aiheuttaa nousun $1,8 \times 10^{-4}$:stä $1,2 \times 10^{-2}$:een Siemens $\cdot \text{cm}^{-1}$).

Suuren johtavuuden omaavat dispersiot pyrkivät antamaan hienompia kuituja kuin huonommin johtavat koostumukset. Esimerkiksi dispersio, jonka johtavuus oli $1,8 \times 10^{-4}$ Siemens $\cdot \text{cm}^{-1}$ antoi tietyissä olosuhteissa 2 - 3 μm läpimittaisia kuituja, kun taas samoissa olosuhteissa sama koostumus, johon oli lisätty 1 % (paino/paino) KCl antoi ainoastaan 0,5 - 1,5

um läpimittaisia kuituja. Havaittiin myös, että kuidut levisivät laajemmalle ja tasaisemmalle nauhalle kollektorilla, vaikka kuidun tuotannon kokonaisnopeus laski hieman.

On itsestään selvää, että kehruunesteen lisäykseksi valittu elektrolyytti on sellainen, jolla ei ole mitään haitallista vaikutusta tuotteeseen joko seurauksena sen läsnäolosta seoksessa tai lopputuotteessa. Tunnetaan suuri määrä suoloja, jotka kykenevät nostamaan johtavuutta.

Mitä tahansa sopivaa menetelmää voidaan käyttää tuomaan kehruuneste elektrostaattiseen kenttään, esimerkiksi olemme tuoneet kehruunesteen sopivaan asemaan elektrostaattisessa kentässä syöttämällä sen suuttimeen, josta kenttä vetää sen, jolloin tapahtuu kuidun muodostus. Kaikkia sopivia laitteistoja voidaan käyttää tähän tarkoitukseen; niinpä on esimerkiksi syötetty kehruuneste pienen ruiskun säiliöstä maadoitetun ruiskuneulan kärkeen, kärjen ollessa sijoitettuna sopivalla etäisyydellä elektrostaattisesti varatusta pinnasta. Neulalta poistuessaan kuidut muodostuvat neulan pään ja varatun pinnan välissä.

Kehruunesteen pisarat voidaan johtaa kenttään muilla ammattimiehelle itsestään selvillä tavoilla ainoan vaatimuksen ollessa, että pisarat voidaan pitää kentässä sellaisella etäisyydellä eketrostaattisesti varatusta pinnasta, että kuidun muodostus tapahtuu. Esimerkiksi pisarat voidaan tuoda kenttään jatkuvalle kantajalle, esimerkiksi metallilangalla.

Huomattakoon, että syötettäessä kehruuneste kenttään suuttimen läpi, voidaan käyttää useita suuttimia kuidun tuotannon kohottamiseksi. Voidaan käyttää vaihtoehtoisia välineitä kehruunesteen tuomiseksi varauskenttään, esimerkiksi rei'itettyä levyä (syötettäessä reikiin kehruunestettä jakoputkesta) voidaan käyttää.

Yhdessä toteutuksessa, joka kuvataan ainoastaan havainnollistamistarkoituksessa, pinta jolle kuidut vedetään, on jatkuva pinta, kuten rumpu, jonka yli kulkee hihna, jota voidaan vetää varauksen alueelta sen kuljettaessa mukanaan muodostuneet kuidut, jotka ovat kiinnittyneet siihen. Sellaista järjestelyä esitetään mukana olevissa piirustuksissa, joissa kuvio 1 on jatkuvaan kuitujen tuotantoon tarkoitettun laitteiston kaavio-mainen sivukuva. Kuviossa 1 on 1 maadoitettu metallinen pienen ruiskun neula, johon syötetään säiliöstä kehruunestettä kuidun tuotantoon suhteessa olevalla nopeudella. Harsokankaasta olevaa hihnaa 2 käyttää vetotela 3 ja paluurulla 4, johon syötetään elektrostaattinen varaus generaattorista 5 (kuviossa esitetään Van de Graaff-kone). Kuitumatto 6 poistetaan hihnalta 2 millä tahansa sopivalla tavalla, esimerkiksi imemällä tai ilmasuihkulla, tai se voidaan poistaa asettamalla rinnakkain toinen hihna, jolla on riit-

tävä elektrostaattinen varaus saamaan aikaan maton irtoamisen hihnalta 2. Kuviossa esitetään, että matto poistetaan hihnaa vastaan pyörivällä telalla 7.

Suuttimen optimietäisyys varatusta pinnasta määritetään aivan yksinkertaisesti yrityksen ja erehdyksen avulla. On havaittu, että esimerkiksi käytettäessä varatun pinnan potentiaalina luokkaa 20 kV, on 10 - 25 cm:n etäisyys sopiva, mutta kun varaus, suuttimen mitat, nesteen virtausnopeus, varattu pinta-ala jne. vaihtelee, niin optimietäisyys voi vaihdella, ja se on mukavinta määrittää yksinkertaisella kokeella.

Vaihtoehtoisia kuidun keräysmenetelmiä, joita voidaan käyttää, on suuren sylinterimäisen varatun keräyspinnan käyttö olennaisesti kuten kuvattiin, mutta kuidut kerätään pinnan toisessa kohtaa sähköä johtamattomilla poistovälineillä sen sijaan, että kuidut kuljetettaisiin pois hihnalla. Edelleen toisessa toteutuksessa sähköisesti varattu pinta voi olla pyörivän putken seinämä, putken ollessa sijoitettu koaksiaalisesti suuttimen kanssa ja sopivalle etäisyydelle siitä. Vaihtoehtoisesti kuitujen kiinnittyminen ja putken muodostus voi tapahtua putkimaiselle tai kiinteälle sylinterimäiselle mallineelle, jolloin matto haluttaessa sen jälkeen poistetaan mallineelta jollakin sopivalla tavalla. Käytetty elektrostaattinen potentiaali on tavallisesti alueella 5 - 1000 kV, sopivasti 10 - 100 kV ja edullisesti 10 - 50 kV. Kaikkia sopivia menetelmiä voidaan käyttää halutun potentiaaloin aikaansaamiseksi. Niinpä kuviossa 1 havainnollistetaan tavanomaisen van de Graaff-koneen käyttöä, mutta tunnetaan muita markkinoilla olevia ja tarkoituksenmukaisempia laitteita.

Luonnollisesti on toivottavaa, että elektrostaattinen varaus ei johdu pois varatusta pinnasta ja siitä, missä varattu pinta on kontaktissa apulaitteiden kanssa, esimerkiksi kuidun kokoamiseen käytetyn hihnan kanssa, hihnan tulisi olla tehty johtamattomasta aineesta (vaikkakaan se ei saa eristää varattua levyä kehrunesteestä).

On havaittu sopivaksi käyttää hihnana ohutta Teryleeniä[®] olevaa verkkoa, jonka silmäkoko on 3 mm. On itsestään selvää, että kaikki kannatusvälineet, laakerit jne. laitteessa eristetään tarkoituksenmukaisesti. Sellaiset varokeinot ovat itsestään selviä ammattimiehelle.

Erilaisia ominaisuuksia omaavia kuituja voidaan saada säätämällä niiden koostumusta joko kehrunesteen avulla, joka sisältää monia komponentteja, joista jokainen voi vaikuttaa lopputuotteen haluttuun ominaisuusyhdistelmään, tai kehräämällä samanaikaisesti nesteen eri lähteistä erilaisen koostumuksen omaavia kuituja, jotka kiinnittyvät samaan aikaan muodostaen maton, jolla on eri aineen kuiduista läheisesti yhteensekoit-

tunut massa, Edelleen toinen vaihtoehto on tuottaa mattoa, jossa on kiinnittyneiden erilaisten kuitujen useita kerroksia (tai saman aineen kuituja, joilla on eri ominaisuuksia, esim. eri läpimitat), esimerkiksi vaihtelemalla ajan mukana vastaanottavalle pinnalle kiinnittyviä kuituja. Tällainen vaihtelu voidaan aikaansaada esimerkiksi liikkuvalla vastaanottolaitteella, joka ohittaa peräkkäin kehruusuttimien ryhmiä, joista kuituja kehrätään elektrostaattisesti, jolloin kuidut kiinnittyvät peräkkäin vastaanottolaitteen saavuttaessa sopivan aseman kehruusuttimiin nähden.

Suurten tuotantonopeuksien mahdollistamiseksi kuitujen kovetuksen tulisi tapahtua nopeasti. Tätä helpotetaan käyttämällä väkevöityä kehruunestettä (niin että tarvitsee poistaa minimimäärä suspension muodostavaa nestettä), helposti haihtuvia nesteitä (esimerkiksi neste voi olla kokonaan tai osaksi matalalla kiehuva orgaaninen neste) ja suhteellisen korkeata, kuidun muodostuksen lähellä olevaa lämpötilaa. Kaasupuhalluksen, tavallisesti ilmapuhalluksen, käyttö kiihdyttää usein kuidun kovetusta, erityisesti kun kaasu on lämmintä. Ilmapuhalluksen huolellista suuntaamista voidaan myös käyttää irrottamisen jälkeen saamaan kuidut asettumaan haluttuun asemaan tai suuntaan. Kuitenkin käytettäessä esimerkeissä kuvattuja olosuhteita ei tarvittu mitään erityisiä varokeinoja nopean kovetuksen varmistamiseksi. Ilmassa edullisena pidetyt kehruolosuhteet ovat lämpötila yli 25°C (erityisesti $30-50^{\circ}\text{C}$) ja kosteus alle 40°C .

Muodostumisen jälkeen kuidut voidaan sintrata lämpötilassa, joka on riittävän korkea hävittääkseen lopputuotteen kaiken epätoivottavan orgaanisen komponentin, esimerkiksi aineen, joka on lisätty yksistään viskositeetin nostamiseksi.

Sintraamista seuraa usein kutistuminen; 100 %:sti polytetrafluorieteenistä muodostuvassa levyssä on havaittu pinta-alan alenemista 65 prosenttiin asti.

Sen vuoksi on tärkeää, että tuote voi vapaasti liikkua sintrauksen aikana, niin että kutistuminen voi tapahtua tasaisesti (jos niin halutaan). Pidetään edullisena kannattaa tuotetta, erikoisesti jos se on tasainen levy, vaaka-asennossa. Niinpä sitä voidaan kannattaa levyllä, joka on mistä tahansa aineesta, johon se ei tartu, esimerkiksi ruostumattomasta teräksestä olevalla hienolla teräslankaverkolla. Kuitenkin parhaana pitämämme kannatin on hienon jauheen tai hiukkasmaisen aineen kerros, joka on stabiili sintrauslämpötilassa. Erityisesti pidetään edullisena käyttää tukena kerrosta, joka muodostuu sellaisen aineen hiukkasista, jonka läsnä-

olo tuotteessa ei ole epäedullista. Esimerkiksi on käytetty titaanidioksidi-pulverista muodostuvaa kerrosta valmistettaessa kostutettavissa olevaa PTFE-levyä, koska levyyn mahdollisesti jäänyt titaanidioksidin läsnäolo ei haittaa.

Monia sovellutuksia varten on toivottavaa tai jopa välttämätöntä, että tuote on kostutettavissa nesteellä, joka on tavallisesti polaarinen, esimerkiksi vesi. Kuitenkin esimerkiksi polytetrafluorieteeni ei ole kostutettavissa vedellä, ja on huomattu edulliseksi yhdistää tuotteeseen ainetta, joka antaa toivotun vedellä kostutettavuuden asteen.

Sen vuoksi keksinnön vielä yhden näkökannan mukaisesti saadaan aikaan elektrostaattisella kehräyksellä tavallisesti huonosti tai ei-kostutettavissa olevasta aineesta valmistettu tuote, joka tuote sisältää sellaista kostutettavaa lisäainetta, joka pystyy antamaan levytuotteelle kostutettavuutta.

Kostutettavaksi tekevä lisäaine on edullisesti (vaikkakaan ei välttämättä) epäorgaaninen aine, sopivasti tulenkestävä aine, ja sillä tulisi olla käyttöolosuhteisiin sopiva stabiilisuus. Niinpä käytettäessä tuotetta elektrolyyttikennon diafragmana on tärkeää, että kostutettava lisäaine ollakseen käyttökelpoinen on kemiallisesti stabiili kennon nesteessä eikä liukene diafragmasta liian nopeasti, jos ollenkaan, ja että sen läsnäolo ei vaikuta diafragman suorituskyykyyn epäedullisesti. On siis ilmeisen tärkeää, että kostutettavan lisäaineen ei tulisi heikentää diafragmaa siinä määrin, että käsittely tai käyttö tulee kohtuuttoman vaikeaksi tai että mittastabilisuus muuttuu epätoivottavassa määrin. Edullisena pidetty kostutettava lisäaine on epäorgaaninen oksidi tai hydroksidi, ja esimerkkejä sellaisista aineista ovat sirkoniumoksidi, titaanioksidi, kromioksidi ja magnesiumin ja kalsiumin oksidit ja hydroksidit, vaikkakin mitä tahansa muuta sopivaa ainetta tai mainittujen aineiden seoksia voidaan käyttää.

Kostutettava lisäaine voidaan yhdistää kehruunesteeseen joko sellaisenaan tai lähtöaineena, joka voidaan muuttaa sopivalla käsittelyllä joko kuidun kehräamisen aikana tai jälkeen. Kostutettava lisäaine voi olla läsnä disperssinä hiukkasmaisena aineena kehruunesteen suspensiossa tai vaihtoehtoisesti sitä voidaan käyttää kehruunesteeseen liuotettuna. Esimerkiksi sirkoniumasetaatia on menestyksellisesti käytetty kehruunesteen liuenneena komponenttina sopivana pitoisuutena, ja suola on muutettu oksidiksi sintraamalla matto.

Joskus havaitaan, mahdollisesti koska kehruunesteen yksi komponentti adsorboituu toiselle, että tiettyjen kostutettavien lisäaineiden dispersioiden käyttö ei anna optimituloksia. Sellaisissa olosuhteissa on havaittu edulliseksi

käyttää päällystettyä hiukasmaista kostuttavaa lisäainetta (esimerkiksi BTP "Tioxide" laatu RCR 2 tai RTC 4), jonka vaikutuksesta adsorptio alenee. Vaihtoehtoisesti kehruuneste ja kostuttavan lisäaineen kuidutettava liuos tai suspensio voidaan kehrätä eri kehruukohdista, sopivasti hyvin lähekkäin olevista, samalle kokoojalle, niin että saatavat PTFE:n ja lisäaineen kuidut sekoittuvat. (Esimerkiksi kuidutettavia sirkoniumasetaattiliuoksia voidaan valmistaa liuottamalla 20-35 paino-%:n, edullisesti 25-32 paino-%:n ekvivalenttista sirkoniumoksidimäärää vastaava määrä veteen, johon on lisätty korkean molekyyllipainon omaavaa lineaarista orgaanista polyesteriä, kuten edellä on kuvattu, PTFE:n kehruunesteen valmistamiseksi ja viskositeetti säädetään 0,5:n ja 10:n, edullisesti 1:n ja 10:n poisin väliin).

Yhdistettäessä kostuttava lisäaine lähtöaineena, joka muutetaan kostuttavaksi lisäaineeksi kuidunmuodostuksen tai impregnoinnin jälkeisellä käsittelyllä, käytetyn käsittelyn tulisi tietenkin olla sopiva käyttökelpoisen tuotteen valmistukseen eikä vaikuttaa tuotteen ominaisuuksiin sopimattomassa määrin. Kostuttavan aineen ja sen yhdistämisen menetelmän valinta tehdään tämän vaatimuksen valossa.

Vielä yksi menetelmä kostuttavan lisäaineen tai lähtöaineen yhdistämiseksi tuotteeseen on lisäaineen levittäminen kiinteän jauheen muodossa kuidusta muodostuvaan mattoon, kun mattoa valmistetaan mallineelle. Sopivasti tämä tehdään puhaltamalla jauhetta mattoon ilmavirrassa. Kostuttava lisäaine voidaan yhdistää tuotteeseen sen muodostamisen jälkeen esimerkiksi upottamalla tai liotamalla tuotetta lisäaineen tai sopivan lähtöaineen sopivassa nesteessä olevassa suspensiossa, mitä seuraa liian aineen valutus pois. Tunnetussa menetelmässä, jolla levytuote saadaan vedellä kostuvaksi, levytuote saatetaan kosketuksiin useiden tuntien ajaksi titaanidioksidin alkoholisuspension kanssa. Tämä tunnettu tekniikka on sovellettavissa tässäkin tapauksessa.

Kostuttavaa lisäainetta on lopullisessa matossa sopivasti 5-60 paino-%, edullisesti 10-50 paino-%. Ammattimiehellä ei ole vaikeuksia määrittää sopivia pitoisuuksia yksinkertaisilla kokeilla.

Vielä yksi menetelmä vedellä kostutettavuuden antamiseksi tuotteelle on muodostaa tuotteen polymeeriselle komponentille hydrofiilisiä ryhmiä, esimerkiksi (esim. säteilyttämällä) oksastamalla sopivaa monomeeria tai polymeeria.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä PTFE:tä sisältävän huokoisen levy-

tuotteen huokoisuutta voidaan vaihdella puristamalla edeltäkäs valmistettu huokoinen levy haluttuun huokoisuuteen.

Puristus toteutetaan sopivasti sijoittamalla huokoinen levy puristuslevyjen väliin ja käyttämällä painetta sopivassa suunnassa niin, että levyn paksuus vähenee, kunnes saavutetaan haluttu huokoisuusaste (määritetty kokeella).

Joskus on havaittu hyödylliseksi kuumentaa tuotetta puristuksen aikana, ja ajoittain voidaan saavuttaa kohonnut mittastabiilisuus kuumentamalla tuotetta puristuksen jälkeen.

Kun kostuttava lisäaine on määrä yhdistää tuotteeseen upottamalla tuote suspensioon, kuten edellä kuvattiin, puristus ja (vaihtoehtoisesti) kuumennus voidaan suorittaa ennen upottamista tai impregnoitun tuotteen upotuksen ja kuivauksen jälkeen.

Korkean lämpötilan käyttö puristusvaiheen aikana on edullista puristuksen helpottamiseksi, sillä se alentaa jossain määrin painetta, joka tarvitaan halutun huokoisuuden saavuttamiseksi. Sopivasti levy kuumennetaan puristuksen aikana lämpötilaan, joka on 25°C tai vähemmän PTFE:n pehmenemispisteen alapuolella (PTFE:lle edullisesti 100°C :n ja 200°C :n välillä).

PTFE:n pehmenemispisteen yläpuolella olevia lämpötiloja voidaan käyttää. Jos lämpötila on niin korkea, että tapahtuu levyn täydellinen luhistuminen, niin seurauksena on täydellinen huokoisuuden menetys. Puristusta joko PTFE:n pehmenemispisteen yläpuolella tai alapuolella olevissa lämpötiloissa säädetään niin, että vältetään aineen täydellinen luhistuminen.

Puristuksen määrä riippuu aiotusta levyn käytöstä, mutta on havaittu, että paksuuden aleneminen 30-80 %:iin, tavallisesti 40-65 %:iin levyn vastikään kehrätystä paksuudesta, on usein sopiva.

Maton muotoilu voidaan myös toteuttaa puristusvaiheen aikana, esimerkiksi käyttämällä puristuslevyjä, joiden pinnat käsittävät muotoilevia välineitä, esimerkiksi korotettuja ja mataloitettuja alueita, jolloin voidaan saada ääri viivoiltaan puristettu levy tai levy, joka on puristettu joiltakin alueilta, eikä lainkaan tai sitten vähemmän toisilta alueilta. Tällä tavoin esimerkiksi voidaan kontrolloida elektrolyytin suodatusta kennon diafragman eri alueiden läpi valmistamalla diafragma, jolla on matalampi huokoisuus joillakin alueilla, esimerkiksi siellä, missä kennon hydrostaattinen paine on korkeampi. Puristetun tuotteen pientä höl-

lentymistä pyrkii esiintymään vähitellen puristuksen jälkeen, mutta tämä voidaan määrittää yksinkertaisella kokeella ja valita sopivat olosuhteet sen mukaisesti, niin että höllentyminen kompensoidaan. Soveltamalla muodostuksen jälkeistä puristustekniikkaa on mahdollista valmistaa levytuotteita, joilla on tiettyyn lopulliseen käyttöön sopiva huokoisuus ja voidaan havaita myös pientä levyn lujuuden nousua verrattuna puristamattomaan mattoon.

Keksinnön mukaan valmistetuilla levytuotteilla on erityissovellutus elektrolyysikennon diafragmoina, koska ne voivat olla kemiallisesti hyvin kestäviä. Vaikka seuraavat esimerkit kuvaavat ainoastaan tasaisten huokoisten levyjen valmistusta, korostetaan, että muotoiltuja diafragmoja voidaan helposti tehdä esimerkiksi kiinnittämällä kuidut sopivan muotoiselle lulle varatulle akselille, josta kuidut voidaan poistaa ennen sintrausta tai sintrauksen jälkeen, riippuen aineen lujuudesta ja aineen poistamisessa sallittavasti muodonmuutoksesta. Levytuotteiden mitat säätää tietenkin tuotteiden aiottu käyttö.

Vaihtoehtoisesti kuidut voitaisiin kehrätä sopivasti varatulle kokoojalle, joka itsessään on kennon katodinen verkko.

Vaihtoehtoisia kokoojia esitetään kuvioissa 2 ja 3, joissa 9 on tasainen metallilankaverkko tai -ristikko ja 11 on huokoinen polyuretaanivaippa varatun pyörivän metallisydämen 10 päällä.

Kuvio 4 esittää kaavamaisesti sivukorkeussuunnassa PTFE-kuitumaton puristusta sen paksuuden alentamiseksi johtamalla se telojen 21 ja 22 väliin, mitä seuraa kuumennusvaihe esimerkiksi säteilykuumentajien 23 avulla. Keksinnön mukaisella menetelmällä saadut diafragmat ovat erityisen edullisia siinä, että aine, josta ne on muodostettu, voidaan yhdistää itseensä tai muihin aineisiin, esimerkiksi anodeina ja katodeina käytettyihin metalleihin tai esimerkiksi kennon rakennuksessa käytettyihin sementteihin, käyttämällä painetta ja lämpöä tai sopivilla epäorgaanisilla tai orgaanisilla hartsiliimoilla, esimerkiksi epoksilla, polyestereillä, polymetyylimetakrylaatilla ja fluoratuilla termoplastisilla polymeereillä, esimerkiksi fluoratuilla eteeni/propyleenisekapolymeereillä ja PFA:lla.

Muita komponentteja voidaan myös yhdistää mattoon esimerkiksi sisällyttämällä mukaan kehruuaineeseen ja kehräämällä yhdessä PTFE:n kanssa, tai kehräämällä erikseen, jälkikäsittelemällä liuoksen tai suspension kanssa, tai ruiskuttamalla mattoon kun sitä kehrätään. Sellaisia komponentteja ovat sopivat mitat omaavat asbestifibrillit ja ioninvaihtomateriaalit, esimerkiksi zeoliitit, sirkoniumfosfaatit ja niin edelleen, millä voidaan muuttaa saatavan tuotteen ominaisuuksia.

On mahdollista myöskin käyttää keksinnön mukaisia tuotteita niin, että muotoilun jälkeen pinenennetään niitä, jolloin ne pienenevät tarkoituksen mukaisiin mittoihin tulevaa käsittelyä varten, mikä voi olla esimerkiksi asbestikuitujen tai -fibrillien, sirkoniumoksidikuitujen jne. sekoitus. Mainittu tuleva käsittely voisi olla muotoilu sopivalla muotoilu- tai muovailutekniikalla, mukaan lukien esimerkiksi "paperinvalmistus" tai muottipuristustekniikka, halutuiksi muototuotteiksi, esimerkiksi kennon diafragmoiksi.

Keksintöä havainnollistavat seuraavat esimerkit:

Esimerkki 1

Käytetty laitteisto oli sellainen kuin esitetään kuviossa 1, hihna oli 20 cm:n levyinen Teryleeni[®]-verkko.

Kehruuneste valmistettiin sekoittamalla 80 osaa (paino/paino) vesipitoisen polytetrafluorieteenin dispersiota, jonka kiinteän PTFE:n määrä oli 60 % ja joka sisälsi 2 % (paino/PTFE:n paino) pinta-aktiivista ainetta Triton X 100 (Room and Haas) 20 osan kanssa (paino/paino) polyeteenioksidin "Polyx" WSRN 3000 10-prosenttista vesiliuosta. PTFE:n hiukkaskoon numerollinen keskiarvo oli 0,22 μm ja standardinmukainen ominaispaino oli 2,190. Pinta-aktiivinen aine voi olla mikä tahansa PTFE:tä stabiloimaan kykenevästä ryhmästä, josta Triton X 100 ja "Triton DN65" ovat esimerkkejä. Kehruuneste kehrättiin 20 x 1 ml:n pienistä ruiskuista verkolle (telan varauksen ollessa 20 kV⁻ve), joka sijaitsi 20 cm:n päässä maadoitetuista neulankärjistä.

Kuidut kiinnitettiin noin 16 cm:n leveydelle ja saatiin 0,4 mm paksu levy. Sitten tämä levy poistettiin, sijoitettiin ruostumattomasta teräksestä olevalle metalliverkkokannattimelle ja sintrattiin 360°C:ssa 5 minuutin ajan. Muodostui sitkeä, valkoinen, yhdenmukaisen paksuuden omaava hieman karkea levy joka koostui keskimääräisen läpimitan 2 - 3 μm omaavista kuiduista, joita ilmeisesti sitoi yhteen 78 %:n vapaan tilavuuden omaava verkkorakenne.

Esimerkki 2

Esimerkissä 1 kuvatulla tavalla valmistettua levyä käsiteltiin seuraavasti:

(a) 10-prosenttisella (paino/paino) natriumhydroksidin vesiliuoksella 18°C:ssa 24 tuntia

(b) 10-prosenttisella suolahapolla 18°C:ssa 24 tuntia

(c) 10-prosenttisella (paino/paino) natriumfosfaatin vesiliuoksella kiehumispisteessä tunnin ajan ja lopuksi

(d) jatkuvasti sekoitetulla isopropyylialkoholissa olevalla titaani-

dioksidin (keskimääräinen hiukkaskoko $0,2\ \mu\text{m}$) 10-prosenttisella (paino/paino) suspensiolla 5 tunnin ajan.

Titaanidioksidilla impregnoitu PTFE-levy pestiin isopropyylialkoholilla ylimääräisen kiinteän aineen poistamiseksi ja asennettiin sitten pystysuoraa diafragmaa käyttävään kennoon natriumkloridin elektrolyysiä varten.

Esimerkki 3

Elektrostaattisella kehräämisellä valmistettiin diafragma seoksesta, joka sisälsi PTFE:n vesidispersiota, jonka hiukkaskoon numerollinen keskiarvo oli $0,22\ \mu\text{m}$ (ASTM:n testillä D 792 - 50 mitatun polymeerin standardinmukaisen ominaispainon ollessa 2,190) ja joka sisälsi 3,6 % dispersion painosta pinta-aktiivista ainetta "Triton" X 100 (Room and Haas) ja jonka kiinteän PTFE:n pitoisuus oli 60 paino-% ja jota oli lisätty 10-painoprosenttisella vesiliuoksella. Seosta syötettiin nopeudella 1 ml/neula/h kymmenen neulan ryhmään, jota kuljetettiin yhdensuuntaisesti pyörivän rumpukokoojan/elektrodin akselin kanssa yli koko rummun pituuden. Elektrodin potentiaali oli 20 kV ja neulan ja elektrodin väli oli 13 cm.

Suunnilleen 40 ml seosta kehrättiin ennen kuin levy poistettiin rummulta ja sintrattiin asettamalla ruostumattomasta teräksestä tehdyn metalliverkon päällä uuniin lämpötilassa 380°C 20 minuutin ajaksi. Levyn huokoisuus (% vapaa tilavuus tai huokostilavuus) määritettiin levyn keskipaksuuden pinta-alasta ja painosta ja PTFE:n tiheydestä ($2,13\ \text{g/cm}^3$). Keskipaksuus oli 2,0 mm ja huokoisuus oli 76 %.

Levyä liuotettiin sitten kaksi päivää sekoitetussa isopropyylialkoholissa 5-painoprosenttisessa TiO_2 :n (BTP "Tioxide" RCR3) dispersiossa. Asennettuna $120\ \text{cm}^2$:n verticle-testin kennoon suolaveden elektrolyysiä varten diafragma antoi kennojännitteen 7,5 V kuormituksella $1,67\ \text{kA/m}^2$ ja permeabiliteetin ollessa $590\ \text{h}^{-1}$.

Esimerkki 4

Kehrättiin levy kuten esimerkissä 1 on kuvattu, paitsi että joka kuudes ruisku sisälsi vesipitoista sirkoniumasettaattia (ekvivalentin 28 %:lle sirkoniumoksidia, paino/paino) ja 0,9 % (paino/paino) "Polyox" WSRN 3000. Kokoaminen ja sintraus olivat sellaisia kuin esimerkissä 1 on kuvattu ja saatiin kermanvärinen huokoinen levy, jolla oli hyvä vedellä kostutettavuus. Pyyhkäisyelektronimikroskoopin valokuvat osoittivat 1 - $2\ \mu\text{m}$ läpimittaisten sirkoniumoksidikuitujen läsnäolon PTFE-kuitujen seassa.

Esimerkki 5

Valmistettiin seos 20 osasta (katso esimerkki 3) sirkoniumasettaatin kehruuliuosta ja 80 osasta PTFE:tä (katso esimerkki 1) ja tämä kehrättiin

kuten edellä. Tuote oli kermanvärinen ja sillä oli hyvä vedellä kostutettavuus.

Esimerkki 6

99 osaan (paino/paino) esimerkissä 1 käytettyä kehruunestettä lisättiin 1 paino-osa kaliumkloridia. Sen jälkeen kun oli kehrätty kuten esimerkissä 1 on kuvattu (käyttäen leveämpää verkkoa) saatiin 30 cm leveä levy, joka 360°C:ssa viiden minuutin ajan suoritettun käsittelyn jälkeen antoi sitkeän, valkoisen, hyvin sileän levyn, jonka kuidunläpimitta oli alueella 0,5 - 1,5 μm ja vapaa tilavuus 60 %.

Esimerkki 7

Esimerkin 1 menetelmällä tuotetun levyn näytteitä puristettiin kolmen minuutin ajan metallilaitteiden välissä vaihtelevia paineita ja lämpötiloja käyttäen ja saatiin seuraavat tulokset:

<u>Paine (MPa)</u>	<u>Lämpötila °C</u>	<u>Huokoisuus (% vapaa tilavuus)</u>
0	20	78
10,14	180	20
30,38	180	2
15,43	20	42
34,45	20	20
137,80	20	16

Näin saatujen levyjen höllentyminen tapahtui asteettain seuraavasti:

Huokoisuus (% vapaa tilavuus)

<u>Alunperin</u>	<u>Puristuksen jälkeen</u>	<u>24 tunnin kuluttua</u>	<u>3 päivän kuluttua</u>
78	42	52	56
77	54	57	70

Puristettujen levyjen stabilisoituminen saavutettiin kuumentamalla levyjä kolme minuuttia 380°C:ssa puristuksen jälkeen. Tulokset olivat seuraavat:

<u>Lähtöhuokoisuus</u>	<u>Puristuksen jälkeen</u>	<u>Kuumennuksen jälkeen</u>	<u>Kolmen päivän kuluttua</u>
75	44	61	61

Esimerkki 8

Kaksi näytettä kehrättiin ja sintrattiin kuten esimerkissä 3 on kuvattu, mutta koko kehräyksen ajan kiinnitettiin TiO_2 -pulveria ilmavirtauksen avulla kokoojarummulle. TiO_2 -pitoisuutta säädettiin ilmavirtaan

syötön nopeudella. Molempia näytteitä puristettiin noin 689 kPa:n paineella kolmen minuutin ajan 100°C:ssa ja sen jälkeen lämpökäsiteltiin 15 minuutin ajan 380°C:ssa. Levyt asennettiin kuten esimerkissä 3 on kuvattu testikennoon, mistä saatiin seuraavat tulokset.

Huokoisuus	Paksuus	TiO ₂ -pitoisuus	Permeabiliteetti	Jännite V
41 %	0,3 mm	8 %	103 h ⁻¹	3,45
50 %	0,55 mm	35 %	58 h ⁻¹	3,30

Kuormitus	Kuormitusaika	CE	CV
2 kA/m ²	19 vrk	78,2 %	76,8 %
2 kA/m ²	39 vrk	80,3 %	59,2 %

CE on virran hyötysuhde % kuten standardisoitu suolaveden elektrolyysiin tarkoitettulle diafragmakennolle.

CV on hyödylliseksi tuotteeksi muuttuneen suolavesimäärän painoprosenttiarvo. Tämän optimiarvot ovat noin 50 %.

Esimerkki 9

Kaksi näytettä kehrättiin ja sintrattiin kuten esimerkissä 3 on kuvattu, mutta käyttäen kuuden neulan riviä. Ensimmäisessä tapauksessa yhteen kuudesta neulasta syötettiin sirkoniumasetaattia sisältävää kehruunestettä ja toisessa tapauksessa sitä syötettiin kahteen neulaan. Normaalial PTFE-kehruunestettä syötettiin muihin neuloihin. Sirkoniumasetaattipitoinen neste sisälsi Zr-asetaattia määrän, joka vastasi 22 paino-% sirkoniumoksidia (ZrO₂), 3 % molekyyliipainon 2×10^5 omaavaa ja 0,5 % molekyyliipainon 2×10^5 omaavaa poly(eteenioksidia). Sirkoniumasetaattikehruunesteiden laimean laadun johdosta ja näitä kuituja sirkoniumoksidiksi hehkutettaessa tapahtuvan noin 50 %:n painohäviön johdosta näitä käytettiin ainoastaan lisänä olevana kostuttavana aineena ja TiO₂-pulveria puhallettiin kumpaankin levyyn esimerkissä 2 kuvatulla tavalla.

PTFE-kuidut sintrattiin ja sirkoniumasetaattikuidut hehkutettiin liukene-mattomaksi sirkoniumoksidiksi käsittelemällä 30 minuuttia 380°C:ssa. Molempia näytteitä puristettiin 5,27 MPa:n kuormituksella kolmen minuutin ajan 100°C:ssa, mitä seurasi lämpökäsittely 380°C:ssa kymmenen minuutin ajan. Edellisissä esimerkeissä kuvattuihin testikennoihin asennetuista diafragmoista saatiin seuraavat tulokset:

<u>Huokoisuus</u>	<u>Paksuus</u>	<u>% TiO₂ (paino)</u>	<u>% ZrO₂[*] (til.)</u>	<u>Jännite V</u>
56,8 %	0,5 mm	26,4 %	5,9 %	4,75
46,0 %	0,6 mm	40,0 %	2,7 %	3,50

*Tämä luku edustaa ZrO₂-kuitujen tilavuutta suhteessa diafragman kokonaistilavuuteen.

<u>Kuormitus</u>	<u>Kuormitusaika</u>	<u>Permeabiliteetti</u>	<u>CE</u>	<u>CV</u>
2 kA/m ²	3 vrk	197 h ⁻¹	97,4	22,2
2 kA/m ²	27 vrk	83 h ⁻¹	79,7	76,2

Esimerkki 10

Valmistettiin diafragmasarja kehruunesteistä, jotka oli tehty kuten esimerkissä 3 kuvataan, mutta jotka sisälsivät 4-painoprosenttia molekyylipainon 2×10^5 omaavaa poly(eteenioksidia) (Union Carbide "Polyox" WSRN 80), joka oli lisätty 25-prosenttisena vesiliuoksena. Elektrodin jännite oli 30 kV neulan ja elektrodin etäisyyden ollessa 15 cm ja seoksen syöttönopeuden 1,5 - 2,5 ml/neula/h. Neulariviä kuljetettiin välittömästi pyörivän rumpuelektrodin alla niin että kuidut kehrättiin ylöspäin. Levyt oli sintrattu hienosta TiO₂-pulverista muodostuvilla kerroksilla jotta sallittaisiin vapaa levyjen liikkuminen sintrausta seuraavan pinta-alan supistumisen aikana. Vaihtelemalla kehrätyn nesteen tilavuutta ja puristamalla ennalta valittuun paksuuteen tuotettiin diafragmasarja, jossa oli erilaisia paksuuksia ja huokoisuuksia.

Kuvaavat näytteet kasteltiin ensin perusteellisesti liottamalla vähintään kaksi tuntia isopropanolissa. Levyjä käsiteltiin sitten liuottamalla 30 minuutin ajan tetrabutyyliititanaatin (TBT) isopropanoliliuoksessa. Lopuksi levyt upotettiin veteen TBT:n hydrolysoimiseksi, mikä aiheuttaa kolloidisen TiO₂:n saostumisen PTFE kuitujen pinnoille. Testikennnoista saadut tulokset annetaan seuraavassa taulukossa 1.

Esimerkki 11

Käyttäen esimerkissä 10 kuvattua tekniikkaa valmistettiin erilaisia huokoisuuksia ja tiheyksiä omaavia diafragmanäytteitä. Kuitenkin näihin näytteisiin yhdistettiin vaihtelevia TiO₂-määriä kuituihin kehräämällä PTFE:n ja TiO₂:n sekadispersioista. TiO₂:n 60-painoprosenttisia dispersioista valmistettiin sekoittamalla suurella nopeudella TiO₂-pulveria (BTP "Tioxide" RCR2) veteen, joka sisälsi 0,4 % TiO₂:n painosta ainetta "Calgon S" (Albright and Wilson, deflokkulointiaine). Dispersion hiukkas-

läpimitat olivat 0,4 - 0,5 μm . Tätä dispersiota lisättiin sitten sopiviin määriin edellisissä esimerkeissä käytettyä PTFE-dispersiota. Tarvittava määrä poly(eteenioksidi)liuosta sekoitettiin sitten sekadispersioon ja tuloksena saadusta kehrunesteestä poistettiin kaasut ja se suodatettiin. Olemme havainneet, että poly(eteenioksidi)n suuremmat pitoisuudet ja suuremmat molekyylipainot ovat tarpeellisia näissä sekadispersioissa verrattuna normaaliin puhtaaseen PTFE-kehrunesteeseen. Seuraavassa taulukossa 2 taulukoiduissa tuloksissa ilmoitetut pitoisuudet ja molekyylipainot antoivat parhaat kehruominaisuudet ja läpimitaltaan alueella 0,8 - 1,8 μm olevia kuituja.

Jokaisen diafragman tulokset annetaan ja saatiin aikaisemmissa esimerkeissä kuvatuista testikennoista. Jokaisessa tapauksessa kuormitus (virrantiheys) oli 2 kA/m^2 .

Esimerkki 12

Huokoinen PTFE-levy valmistettiin esimerkissä 4 kuvatulla menetelmällä, mutta levy altistettiin suurienergiselle säteilylle akryylihapon läsnäollessa, mikä sai aikaan poly(akryylihapon) oksastumisen PTFE-kuidun pintoihin.

Käsiteltyllä näytteellä oli 5 % suurempi paino alkuperäiseen levyyn verraten. Standardinmukaiseen testikennoon asennettuna diafragmalla oli seuraavat ominaisuudet:

<u>Huokoisuus</u>	<u>Paksuus</u>	<u>Permeabiliteetti</u>	<u>Jännite V</u>	<u>Kuormitus</u>
51 %	0,9 mm	57 h^{-1}	3,50	2 kA/m^2
<u>Päiviä kuormituksessa</u>	<u>CE</u>	<u>CV</u>		
34	93,3 %	53,4 %		

T A U L U K K O 1

Huokoisuus	Paksuus	TBT-liuoksen pitoisuus paino-%	Perme- abili- teetti	Jän- nite (V)	Kuor- mitus	Päivä- kuormi- tukses- sa	CE	CV
71%	0.6 mm	25%	427h ⁻¹	3.16	2 kV/m ²	23	97.2%	35.6%
51%	0.5 mm	15%	86h ⁻¹	3.80	2 kV/m ²	17	89.0%	42.7%
43%	0.7 mm	15%	81h ⁻¹	3.40	2 kV/m ²	19	92.8%	49.7%
75%	0.6 mm	10%	209h ⁻¹	3.12	2 kV/m ²	12	95.0%	40.9%
44%	0.46 mm	5%	179h ⁻¹	3.30	2 kV/m ²	6	88.8%	42.6%
52%	0.5 mm	5%	97h ⁻¹	3.55	2 kV/m ²	5	91.8%	43.9%
60%	0.5 mm	5%	416h ⁻¹	3.30	2 kV/m ²	7	91.5%	44.6%
82%	1.05 mm	5%	411h ⁻¹	3.50	2 kV/m ²	47	97.7%	41.4%

"Polyox" Mn	"Polyox" pitoisuus (paino-%)	TiO ₂ (paino-%)	Huokoisuus	Paksuus	Perme- abiliteetti	Jännite (V)	Päivä- kuor- mituk- sessa	% CE	% CV
2 x 10 ⁵	4%	10%	68.0%	0.80 mm	154h ⁻¹	5.05	2	87.9	47.5
2 x 10 ⁵	5%	30%	69.0%	0.50 mm	559h ⁻¹	3.65	3	92.7	45.9
4 x 10 ⁵	2.5%	40%	53.0%	0.48 mm	280h ⁻¹	3.35	9	83.6	53.5
4 x 10 ⁵	3.5%	50%	64.0%	0.40 mm	897h ⁻¹	3.20	21	92.1	40.4
4 x 10 ⁵	3.0%	50%	83.7%	0.87 mm	687h ⁻¹	3.30	63	94.3	43.3
4 x 10 ⁵	3.5%	60%	87.4%	0.97 mm	417h ⁻¹	3.25	34	86.7	40.9

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä huokoisen, fluoripolymeerikuituja sisältävän levytuotteen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että fluoripolymeeria sisältävästä dispersiosta nestelaimentimessa koostuva kehruneste viedään sähkökenttään, jolla kuidut vedetään nesteestä elektrodille ja niin valmistetut kuidut kootaan levynä elektrodille.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeeri on polytetrafluorieteeni.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kehrunesteen viskositeetti on 0,1-150 Poisia.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kehruneste sisältää polymeerisen lisäkomponentin kehrunesteen viskositeetin korottamiseksi ja kuidunmuodostusominaisuuksien parantamiseksi.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeerinen lisäkomponentti on polyeteenioksidi, polyvinyylialkoholi tai polyvinyylipyrrolidoni.

6. Patenttivaatimuksen 4 tai 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeeristä lisäkomponenttia on läsnä kehrunesteessä 0,2-6 paino-%.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kehrunesteen sähkönjohtavuus on $1 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-2}$ Siemens.cm⁻¹.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kehruneste sisältää lisäksi elektrolyyttiä.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että elektrolyytti on suola, jonka pitoisuus kehrunesteessä on 0,2-3 paino-%.

10. Patenttivaatimuksen 1-9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tuotteeseen sisällytetään kostuttavaa lisäainetta.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisäaine on sirkoniumin, titaanin, kromin, magnesiumin tai kalsiumin oksidi tai hydroksidi.

12. Patenttivaatimuksen 10 tai 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisäaine sisällytetään kehrunesteeseen joko lisäaineena tai sen lähtöaineena.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av en porös, fluorpolymerfibrer innehållande skivprodukt, k ä n n e t e c k n a t därav, att en spinnvätska bestående av en fluorpolymer innehållande dispersion i ett flytande utspädningsmedel införes i ett elektriskt fält, varmed fibrer drages från vätskan till en elektrod och de sålunda framställda fibrerna uppsamlas som en skiva på elektroden.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att polymeren är polytetrafluoretylen,

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att spinnvätskan har en viskositet mellan 0,1 och 150 pois.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att spinnvätskan innehåller en ytterligare polymerkomponent för höjning av spinnvätskans viskositet och förbättring av de fiberbildande egenskaperna.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att den ytterligare polymerkomponenten är polyetenoxid, polyvinylalkohol eller polyvinylpyrrolidon,

6. Förfarande enligt patentkravet 4 eller 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att den ytterligare polymerkomponenten är närvarande i spinnvätskan i en koncentration av 0,2-6 vikt-%.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t därav, att spinnvätskan har en elektrisk ledningsförmåga av $1 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-2}$ Siemens.cm⁻¹.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, k ä n n e t e c k n a t därav, att spinnvätskan dessutom innehåller en elektrolyt.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att elektrolyten är ett salt, vars koncentration i spinnvätskan är 0,2-3 vikt-%.

10. Förfarande enligt patentkraven 1-9, k ä n n e t e c k n a t därav, att en vätande tillsats är inkluderad i produkten,

11. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att tillsatsen är en oxid eller hydroxid av zirkonium, titan, krom, magnesium eller kalcium.

12. Förfarande enligt något av patentkravet 10 eller 11, k ä n n e t e c k n a t därav, att tillsatsen inkluderas antingen som tillsats eller som prekursor därav i spinnvätskan.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 032 072 (B 01 d 39/02), 2 207 725 (D 04 h 5/04).
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Sveitsi-Schweiz(CH) 550 272 (D 04 h 1/74).
USA(US) 2 810 426 (264-24), 3 824 052 (B 29 c 13/00).



