



**Eräiden polymeeripohjaisten maalipinnoitteiden ja
maalinpoistoaineissa käytettävien yhdisteiden väliset
vuorovaikutukset**

Laura Sohlo
Pro gradu -tutkielma
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun yliopisto
2023

TIIVISTELMÄ

Maalipinnoitteiden poisto substraatin pinnalta on tärkeää useissa teollisuuden sovellutuksissa, muun muassa materiaalien kierrätyksen sekä maalipintojen uusimisen kannalta. Erilaisia maalipoistomenetelmiä on useita, ja ne voivat olla mekaanisia, kuten laserilla tehtävä maalipoisto, sekä kemiallisia menetelmiä. Menetelmän valinta riippuu myös poistettavan maalipinnan koostumuksesta, ja polymeeripohjaisia maalipinnoitteita onkin useita erilaisia. Jotta maalipoistomenetelmiä ja erityisesti maalipoistoaineita voidaan kehittää turvallisemmaksi tinkimättä niiden tehokkuudesta, tulee kemikaalien ja maalipinnoitteiden välillä tapahtuvia reaktioita ymmärtää paremmin. Tässä työssä perehdytään erilaisten maalipintojen ja maalipoistoaineiden ominaisuuksiin, sekä niiden välisiin reaktioihin. Sen lisäksi tarkastellaan erilaisia matemaattisia malleja, joiden avulla voidaan ennustaa polymeerien ja liuottimien välisiä reaktioita.

Maalipoistoaineissa käytettyjen yhdisteiden vuorovaikutuksesta erilaisten polymeeripohjaisten maalien kanssa on tehty joitain tutkimuksia, mutta julkista tutkimuskirjallisuutta aiheesta on saatavilla vielä vähän. Tässä tutkielmassa tarkastelluissa tutkimuksissa on havaittu esimerkiksi erilaisten spektroskooppisten menetelmien avulla, että pienikokoiset molekyylit pääsevät tunkeutumaan polymeerien ristsitoutuneiden verkkojen väliin, ja turvottavat polymeeriä. Polymeerien turvotessa maalipoistoaineiden muut aktiiviset yhdisteet, kuten hapot, pääsevät edistämään maalipoistoprosessia, esimerkiksi mahdollisesti hajottamalla polymeerien rakenteita.

Maalipoistoaineissa käytettävät yhdisteet ovat herättäneet huolta, sillä ne ovat usein haitallisia ympäristölle sekä terveydelle. Maalipoistoaineiden haitalliset yhdisteet on pyritty korvaamaan turvallisemmilla vaihtoehdoilla, mutta haasteena on ollut kehittää uusi maalipoistoaine tinkimättä sen tehokkuudesta. Tutkimalla maalipoistoaineiden ja polymeerien välisiä reaktioita, sekä ennustamalla niiden välisiä vuorovaikutuksia laskennallisesti, on pyritty kehittämään turvallisempia vaihtoehtoja. Laskennallisesti ennustetut yhteensopivuudet ovat vastanneet hyvin tutkimuksista saatuja tuloksia. Maalipoiston reaktiomekanismit vaativat kuitenkin lisää tutkimusta, jotta erilaisten maalipoistoaineiden komponenttien toimintamekanismeja ymmärrettäisiin paremmin.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	4
2. MAALIPINNOITTEET	5
2.1 Maalipinnoitteiden koostumus	5
2.2 Erilaisia maalipinnoitteita	7
2.2.1 <i>Polyuretaanipohjaiset maalipinnoitteet</i>	7
2.2.2 <i>Epoksipohjaiset maalipinnoitteet</i>	8
2.2.3 <i>Alkydipohjaiset maalipinnoitteet</i>	9
3. MAALINPOISTO	11
3.1 Erilaiset maalinpoistomenetelmät	11
3.2 Maalinpoisto kemikaalien avulla	14
3.2.1 <i>Maalinpoistoon käytettäviä kemikaaleja</i>	14
3.2.2 <i>Hansenin liukoisuusparametri</i>	18
3.2.3 <i>Flory-Hugginsin parametri</i>	21
3.2.4 <i>Flory-Rehnerin yhtälö</i>	23
3.2.5 <i>Metyleenikloridi maalinpoistossa</i>	26
3.2.6 <i>Fenoli maalinpoistossa</i>	31
3.2.7 <i>Ioniset nesteet maalinpoistossa</i>	36
3.2.8 <i>Muurahaihappo maalinpoistossa</i>	42
3.2.9 <i>Yhteenveto kemikaaleihin pohjautuvista maalinpoistomenetelmistä</i>	47
4. YHTEENVETO	50
5. KIRJALLISUUSVIITTEET	51

1. JOHDANTO

Maalipinnoitteet ovat tärkeitä usealla teollisuuden alalla, ja niillä on useita erilaisia käyttötarkoituksia. Ne voivat suojata substraattia mekaaniselta rasitukselta, kemikaaleilta sekä korroosiolta, ja pidentää näin substraatin elinikää. Lisäksi ne toimivat koristeellisena tekijänä. Maalipinnoitteita on koostumukseltaan monenlaisia,¹ ja niihin voidaan lisätä erilaisia lisäaineita niiden ominaisuuksien parantamiseksi.² Maalipinnoitteet voidaan jakaa karkeasti kolmeen kerrokseen, primer-pinnoitteeseen sekä pohja- ja pintamaaliin¹, ja näistä pintamaali on useimmiten polymeeripohjainen orgaaninen maalikerros.² Näiden maalipintojen poisto substraatin pinnalta on myös tärkeää useammalla teollisuuden alalla. Maalinpoisto voi olla tarpeellista esimerkiksi substraatin materiaalin kierrätyksen kannalta.^{3,4} Myös maalipinnoitteen uusiminen saattaa vaatia ensin vanhan maalipinnoitteen poiston, jotta uusi pinta pysyy substraatin pinnassa paremmin kiinni.^{5,6}

Maalinpoistomenetelmiä on useita erilaisia. Ne voivat perustua mekaanisiin menetelmiin, kuten laseriin tai hiovaan kiinteillä partikkeleilla tehtävään maalinpoistoon. Sen lisäksi maalinpoistoa voidaan tehdä kemikaalien avulla.⁷⁻⁹ Erityisesti kemikaaleilla tehtävästä maalinpoistosta on herännyt huoli kemikaaleissa käytettyjen haitallisten yhdisteiden takia. Yleisesti maalinpoistoaineissa käytetyt yhdisteet voivat olla vaaraksi sekä ympäristölle, että ihmisille.¹⁰ Maalinpoistoaineet ovat kuitenkin tärkeitä useammalla alalla, ja nykyään käytettyjen haitallisten yhdisteiden tilalle on pyritty löytämään turvallisempia ja ympäristöystävällisempiä vaihtoehtoja. Haasteena on kuitenkin ollut löytää kemikaali- ja liuotinsysteemejä, jotka olisivat yhtä tehokkaita kuin nykyään käytössä olevat kemikaalit.¹¹

Vaikka maalinpoistoaineista löytyy useita patentoituja koostumuksia, avointa tutkimuskirjallisuutta siitä, miten maalinpoistoaineiden yhdisteet toimivat, on saatavilla hyvin vähän.¹² Jotta nykyään käytössä olevat haitalliset yhdisteet voitaisiin korvata haitattomammilla, mutta silti tehokkailla vaihtoehdoilla, tulee maalinpoistoaineiden sisältämien yhdisteiden ja maalien polymeerien välisiä reaktioita ymmärtää paremmin.^{12,13} Tässä tutkielmassa perehdytään aluksi lyhyesti yleisesti maalipinnoitteisiin, sekä tiettyihin polymeeripohjaisiin maaleihin, joita on tarkasteltu aineistona käytetyissä tutkimuksissa. Lisäksi perehdytään maalinpoistomenetelmiin, sekä tarkastellaan maalinpoistoaineissa käytettyjä yhdisteitä ja niiden toimintamekanismeja tiettyjen polymeeripinnoitteiden kanssa. Tarkoituksena on ymmärtää paremmin kemikaaleilla tehtävässä maalinpoistossa tapahtuvia reaktioita. Lisäksi tarkastellaan erilaisia laskennallisia malleja, joiden avulla voidaan ennustaa polymeerien ja liuottimien liukoisuuskäyttäytymistä.

2. MAALIPINNOITTEET

Maalipinnoitteet ovat suuri markkinaluokka, ja uuden teknologian myötä maalipinnoitteet ja niiden merkitys kasvavat päivä päivältä lisää. Viimeisen vuosisadan aikana on kehitetty paljon erilaisia maalipintoja ja niiden sovellutuksia, kuten kelapinnoitus, jauhepinnoite ja vesipohjaiset teolliset maalit.¹⁴ Pinnoitteilla ja maaleilla on monenlaisia käyttötarkoituksia. Niiden tehtävänä on esimerkiksi toimia korroosionsuojana korroosionestopigmenttien tai läpäisemättömän kerroksen avulla, sekä suojata pintaa hankaumilta tai esimerkiksi mahdollisilta bakteereilta tai sieniltä.¹ Tämän lisäksi maalipinnoitteilla on edelleen rooli myös esteettisenä tekijänä. Ympäristöystävällisyydellä on ollut iso rooli viime aikoina maalien kehittämisessä, ja myrkylliset pigmentit sekä liuottimet on pyritty korvaamaan turvallisemmilla vaihtoehdoilla.¹⁴

2.1 Maalipinnoitteiden koostumus

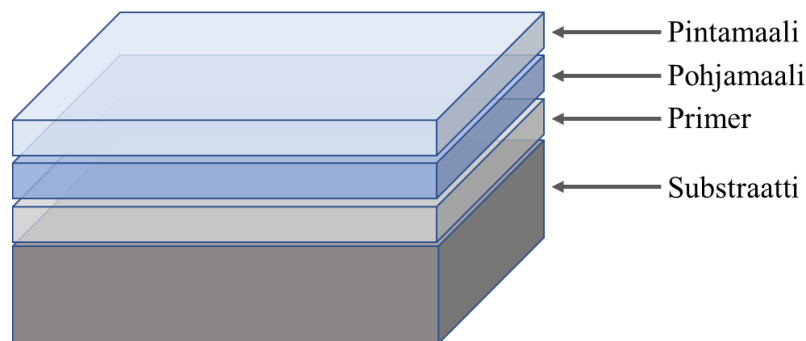
Puhuttaessa pinnoitteista ja maaleista termit ovat keskenään samankaltaiset. Pinnoite on yleisempi ilmaus mille tahansa materiaalille, jota voidaan levittää substraatin pintaan ohuena jatkuvana kerroksena.¹⁴ Pinnoitteella viitataan enemmän materiaaliin, jolla on käyttötarkoitus esteettisen hyödyn lisäksi, kuten korroosion esto ja kulumisenkestävyyden parantaminen. Termillä maali tarkoitetaan yleensä materiaalia, jolla on enemmänkin esteettinen ja koristeellinen rooli.¹ Toisaalta myös maalit voivat toimia suojaavana pintana substraatin päällä ja pidentää sen elinikää.¹⁴ Tässä tutkielmassa käytetty termi maalipinnoite pitää sisällään kaikenlaiset pinnoitteet ja maalipinnoitteet.

Maalipinnoitteita voidaan kuvailla pinnoitteiksi, joiden koostaminen muodostuu neljästä vaiheesta: pinnan esikäsitteily, sekä primer-pinnoitteen, pohjamaalin ja pintamaalin lisääminen. Jokainen näistä vaiheista on kriittinen, jotta pinnoite voi toimia halutulla tavalla. Pintamaali ja maalikerros sen alla ovat yleensä orgaanisia maaleja, jotka voidaan kovettaa substraatin pintaan monella tapaa. Liuotinpohjaisista maaleista liuotin voidaan haihduttaa pois. Toinen vaihtoehto on pinnoitteen reaktio hapen kanssa. Öljypohjaiset maalipinnoitteet, kuten alkydit, kovettuvat kun öljy reagoi hapen kanssa. Kolmas vaihtoehto on kemiallinen reaktio pinnoitteen hartsin ja kovettamisaineen välillä, ja neljäs kovettamistapa on altistaa pinnoite mikroaaltosäteilylle tai ultraäänelle. Viidettä tapaa kovettaa maalipinta, uunitusta, käytetään kelapinnoitukselle, ja menetelmässä pinnoitettu kela kulkee uunin läpi määrättyssä lämpötilassa.²

Usein ensimmäinen pinnoite, joka levitetään pinnan päälle, on primer-pinnoitteeksi kutsuttu kerros. Metallipinnoille käytettävät primer-pinnoitteet ovat usein sinkkipohjaisia, ja niiden on

tarkoitus suojata pinta korroosiota vastaan.² Pohjamaalikerros päällimmäisen maalikerroksen alla antaa lisää paksuutta pinnoitesysteemille, jonka tarkoitus on suojata alla olevaa substraattia. Se auttaa vähentämään epäkohtia pinnassa, ja antaa pitkäaikaista suojaa mahdollisimman ohuella pinnoitepaksuudella. Pohjamaali tuo lisäsuojaa pinnalle niin, että pinta on mahdollisimman läpäisemätön. Sen lisäksi pohjamaalikerros auttaa antamaan pinnalle yhtenäisen värin ja vähentää läpikuultavuutta.¹ Maalit ovat kiinni substraatin pinnassa adheesiolla. Pinnan kontaminaatio saattaa heikentää adheesiota huomattavasti, joten pinnan kunnollinen esikäsitely on erittäin tärkeää.¹⁴

Päällimmäinen maalipinnoite on kerros, joka on jatkuvasti näkyvillä, joten sen pigmentin ja kiillon täytyy olla yhtenäisiä, ja kestää muuttumattomana pitkiä aikoja.¹ Useimmiten pintamaalit ovat orgaanisia polymeeripohjaisia pinnoitteita. Ne ovat usein myös liuotinpohjaisia maaleja, ja sen lisäksi niissä voi olla myös muita komponentteja pinnan kovettumisen vahvistamiseksi. Maalipinnoitteet voivat olla myös liuottimetttömiä. Erilaisilla pigmenteillä ja aineosilla voidaan parantaa muun muassa korroosionkestävyyttä, lämmönkestävyyttä ja tehdä pinnoitteesta esimerkiksi tulenkestävä.² Yleensä maalipinnoitteet koostuvat siis kolmesta kerroksesta kuvan 1 mukaisesti, substraatin päällä olevasta primer-pinnoitteesta, pohjamaalista ja pintamaalista. Joissain sovellutuksissa primer- ja pohjamaalikerrokset, tai pohjamaali- ja pintamaalikerrokset on koostettu yhdeksi kerrokseksi.¹



Kuva 1. Havainnekuva maalipinnoitteiden kolmikerroksisesta koostumuksesta.

Orgaanisiin maalipinnoitteisiin voidaan myös lisätä erilaisia lisäaineita antamaan maaleille haluttuja ominaisuuksia. Lisäaineita voivat muun muassa olla vaahdonestoaineet, pintaaktiiviset aineet, UV-stabilointiaineet ja säilöntäaineet. Esimerkiksi yksi maalipintojen suurimmista ongelmista on niiden epästabiilius UV-valossa. Valkoiset pinnat muuttuvat herkästi kellertäviksi, ja tumman sävyiset maalipinnat haalistuvat herkästi. UV-

stabilointiaineilla voidaan ehkäistä pigmenttimuutoksia. Joillain kemikaaleilla voidaan taas estää maalien vaahtoaminen sekä vähentää pintajännitystä pinnan virheiden kontrolloimiseksi.²

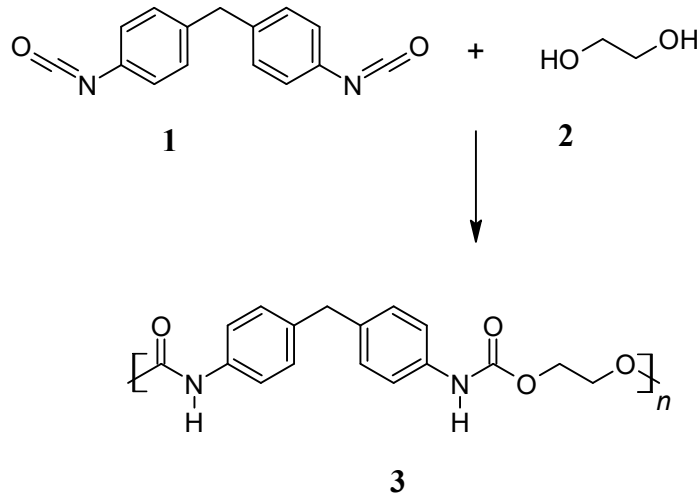
2.2 Erilaisia maalipinnoitteita

Kun maalipinnoitteiden koostumusta aletaan suunnitella, tulee ottaa huomioon monia asioita. Maalipinnoitteen haluttu paksuus, ominaisuudet sekä applikointitapa vaikuttavat siihen, miten maalipinnoitetta aletaan rakentaa. Huomioon tulee ottaa muun muassa käyttöolosuhteet ja siihen vaadittavat mekaaniset ominaisuudet, sekä esimerkiksi kaksikomponenttimaaleissa, kuten epoksi/amiini-maaleissa tulee ottaa huomioon myös stoikiometria.¹ Mekaaniset ominaisuudet voivat vaihdella maalipinnoitteiden välillä paljon. Esimerkiksi lujuus sekä mekaanisen hankauksen tai naarmutuksen kesto tulee ottaa huomioon maalipinnoitetta valittaessa.²

Maalipinnoitteita on lukuisia erilaisia, ja niiden valinta perustuu siihen, mitä ominaisuuksia maalipinnalta halutaan.² Maalipinnoitteiden on tarkoitus suojella substraattia, ja jos käyttöolosuhteet ovat haastavat, valitaan usein käyttötarkoituksiin soveltuva epoksi-, polyurea- tai polyuretaanipinnoite. Toisaalta epoksimaalit eivät ole ominaisuuksiltaan joustavia ja niiden iskunkestävyys on rajallinen.¹ Ympäristölle ja ulkoilmalle sekä ilmaston vaihteluille altistettaessa pinnoitteen olisi tärkeää kestää UV-valoa, ja sen pigmentti tai kiilto ei saisi haalistua vaihtelevissa olosuhteissa. Erilaisten pinnoitteiden välillä voi olla iso ero siinä, miten ne kestävät ympäristön vaihtelua.² Yleensä UV-valoa kestäviä polymeerejä ovat akryylit, vinyylit, polyuretaani- ja hiilifluoridipinnoitteet.¹ Esimerkiksi polyuretaanipinnoitteet kestävät UV-valoa noin 3–5 vuotta, polysiloksaanipinnoitteet 10–15 vuotta ja polyvinyylidifluoridipinnoitteet jopa 20 vuotta.²

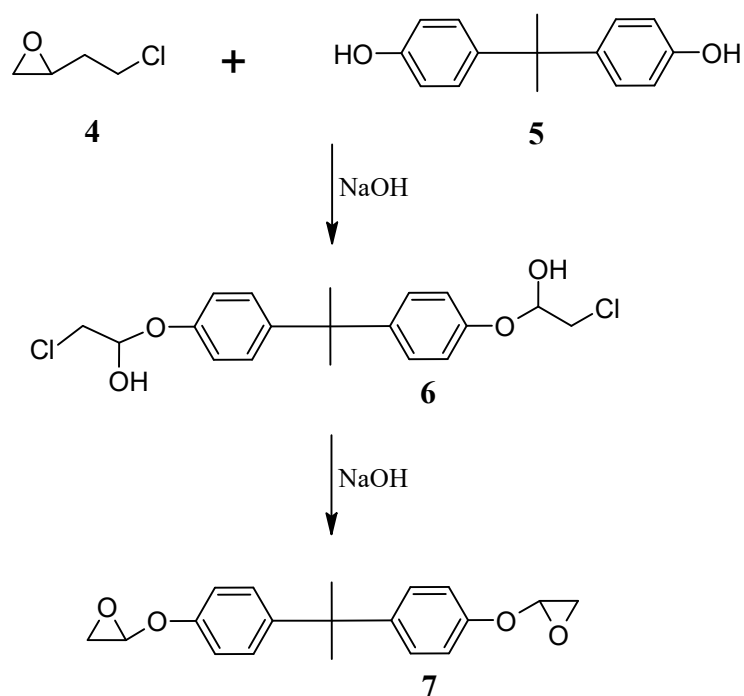
2.2.1 Polyuretaanipohjaiset maalipinnoitteet

Polyuretaanipinnoitteet tunnetaan erityisesti niiden maalipintojen kovuudesta.¹ Ne koostuvat uretaanimonomeereista, joita syntyy isosyanaatti- ($-N=C=O$) ja alkoholiryhmän ($-OH$) reaktion seurauksena. Esimerkkinä reaktio, jossa 4,4'-metylenidifenyyliidi-isosyanaatti (**1**) reagoi eteeniglykolin (**2**) kanssa muodostaen polyuretaania (**3**).¹⁵ Isosyanaatit ovat tärkeä ainesosa polyuretaanipinnoitteissa, ja kaksi pääkategoriaa niissä ovat aromaattiset ja alifaattiset isosyanaatit. Isoin ero näiden välillä on se, että alifaattisista isosyanaateista muodostetut polyuretaanimaalit ovat resistenttejä UV-valolle, kun taas aromaattisista isosyanaateista valmistetut maalit voivat vaurioitua UV-valolle altistettaessa. Polyuretaanimaalien ominaisuudet riippuvat isosyanaattien lisäksi myös polyolin ominaisuuksista.²



2.2.2 Epoksipohjaiset maalipinnoitteet

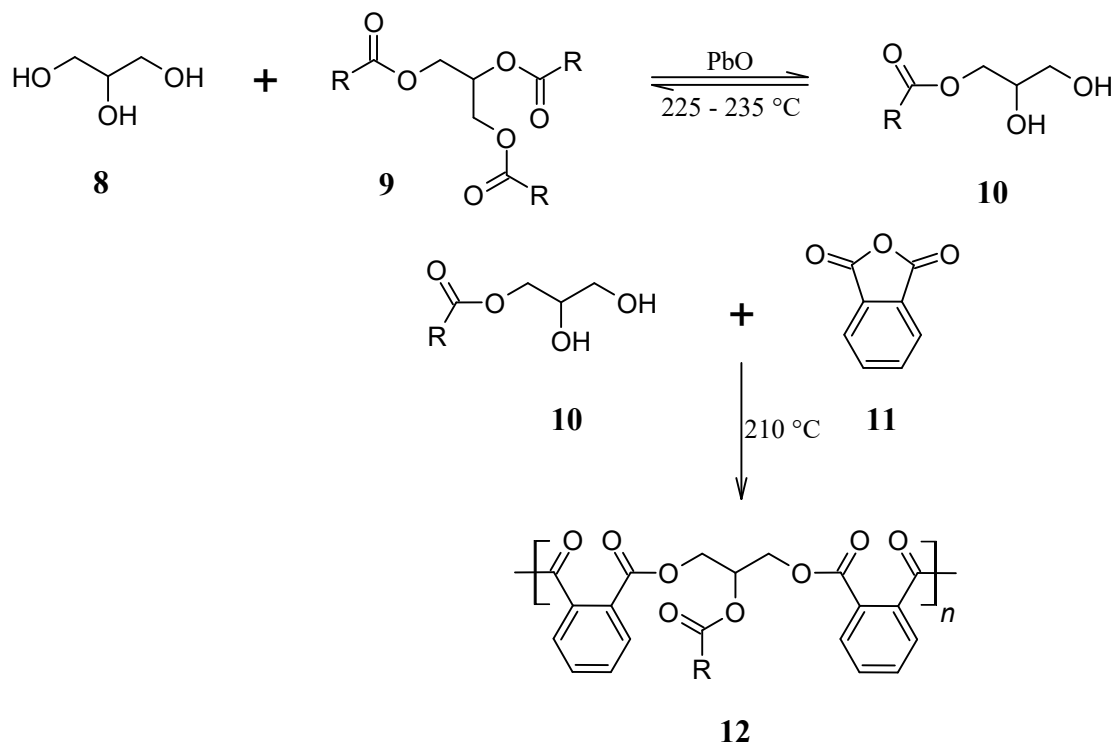
Epoksi on yksi yleisimmin käytetyistä hartseista teollisissa, substraattia suojaavissa pinnoitteissa. Epoksimonomeerejä voidaan muodostaa esimerkiksi epikloorihydriinistä (4) ja bisfenoli A:sta (5), jolloin syntyy bisfenoli A:n dikloorihydriinin (6) välivaiheen kautta bisfenoli-A-diglysidyylietteriä (7). Epoksimonomeerit voivat poiketa toisistaan, lähtöaineista riippuen, mutta yhteistä niille on se, että molekyyliessä on epoksiyhmä molekyylin kummassakin päässä. Pinnoitteen ominaisuudet riippuvat muun muassa polymeeriketjun pituudesta, joka vaikuttaa pinnoitteen venyvyyteen ja taipuisuuteen. Epoksipinnoitteiden suojaavat ominaisuudet riippuvat kovettajasta, jonka rooli pinnoitteessa on luoda silloitus polymeeriketjun ja kovettajan välille. Useimmiten epoksipinnoitteissa käytettyjä kovettajia ovat polyamiinit ja polyamidit.²



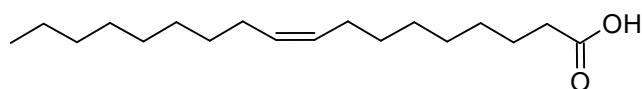
2.2.3 Alkydipohjaiset maalipinnoitteet

Alkydi on polymeeri, jonka pääketjussa on kiinni rasvahappojen jäämiä.¹ Alkydipohjaisten maalien ominaisuudet perustuvat alkydihartsiin, jota voidaan syntetisoida anhydridin, alkoholien ja rasvahappojen avulla.^{2,16} Ennen alkydihartseja tuotettiin vain glyserolin (**8**) ja anhydridin reaktiolla, mutta ne olivat hieman liian hauraita pinnoitekäyttöön. Kun näihin hauraisiin alkydeihin lisättiin öljyä tai tyydyttymättömiä rasvahappoja, saatiin aikaiseksi joustava ja kiiltävä ilmassa kuivattava maalipinnoite. Nykyään alkydihartsit ovat yksi eniten käytetyistä maalipinnoitetyypeistä.¹⁶

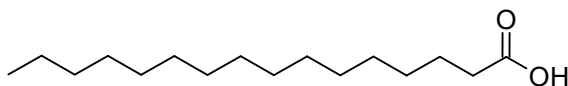
Yleensä alkydihartsit perustuvat molekyylipainoltaan pieniin yhdisteisiin. Alkydihartsien muodostamiseen käytetään kahdenarvoisia happoja tai anhydridejä, polyoleja, sekä rasvahappoja sisältäviä öljyseoksia, joista käytettyjä ovat esimerkiksi kookosöljy, palmuöljy, auringonkukkaöljy, pellavansiemenöljy ja soijaöljy.¹⁶ Käytetyin öljy on yleensä ollut pellavansiemenöljy, johtuen sen nopeasta kuivumisprosessista.¹⁷ Alkydipohjaiset maalit tuotetaan siten, että ensin polyoli, kuten yleisesti käytetty glyseroli, reagoi triglyseridien (**9**) kanssa vaihtoesteröinnillä glyserideiksi (**10**). Glyseridit reagoivat edelleen kahdenarvoisten happojen tai anhydridin, kuten ftaalihapon anhydridin (**11**) kanssa muodostaen alkydihartsin (**12**). Yhdisteiden **9**, **10** ja **12** rakenteissa merkintä R kuvaa rasvahappoja.^{16,18,19}



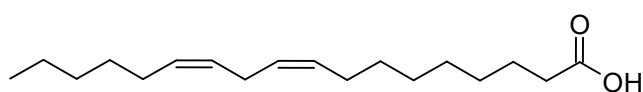
Alkydit voidaan luokitella rasvahappojen pitoisuuksien mukaan rasvaisiksi, puolirasvaisiksi tai laihoiksi rasvapitoisuudeltaan. Rasvaiset alkydit liukenevat helpommin alifaattisiin hiilivetyihin, ja ne on helpompi valmistaa. Toisaalta rasvapitoisuudeltaan laihat alkydit kuivuvat nopeammin.¹ Triglyseridit sisältävät erilaisia rasvahappoja riippuen käytetystä öljystä,^{18,19} ja esimerkiksi keltaisen oleanterin siemenistä tuotetussa öljyssä on eniten oleiinihappoa (**13**), palmitiinihappoa (**14**) ja linolihappoa (**15**).^{19,20} Toisaalta esimerkiksi neempuun siemenistä tuotettu öljy sisältää eniten oleiinihappoa, palmitiinihappoa sekä kapryylihappoa (**16**).¹⁸



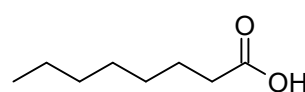
13



14



15



16

3. MAALINPOISTO

Maalipinnoitettujen pintojen puhdistus maalipinnoitteista on tärkeää useammalla teollisuuden alalla.^{7,10} Esimerkiksi lentokoneeteollisuudessa maalinhoisto lentokoneen pinnalta on kriittistä useammastakin syystä. Lentokoneet ja niiden pintarakenteet ovat jatkuvasti muuttuvissa ilmasto-olosuhteissa, ja maalipinta tulee poistaa säännöllisin väliajoin, jotta pinnan vauriot voidaan tarkastaa, ja vaurioitunut maalipinta korvata uudella maalipinnalla. Jos uusi maalipinta maalattaisiin vanhan pinnan päälle, saattaisivat molemmat maalipinnat kuoriutua pois.^{5,6}

Maalipintojen poisto erilaisten pintojen päältä on tärkeää myös materiaalien kierrätyksen kannalta. Esimerkiksi alumiini on materiaali, jonka kierrättäminen vähentää ympäristöön kohdistuvia vaikutuksia huomattavasti verrattuna sen valmistusprosessiin. Suurin osa kierrätettävästä alumiinista on kuitenkin pinnoitettu jollain tavalla, ja alumiinia ei saada kierrätettyä ennen kuin orgaaniset pinnoitteet on poistettu alumiinin pinnalta.³ Myös muovimateriaalien kierrätyksen kannalta maalinhoisto on kriittinen osa prosessia. Esimerkiksi autoteollisuudessa käytettävä kestonuovi voidaan pinnoittaa kuumassa kovettuvalla maalilla. Kun muovia kierrätetään, paras tapa on sen kuumentaminen ja muovaaminen uudestaan. Tämä onnistuu kestonuoville, mutta ei kuumassa kovettuvalle maalille, sillä kerran muotoutuessaan sitä ei voi enää kuumentaa uudestaan ja muotoilla uudestaan. Tämän takia maalinhoisto tämän kaltaisista muoviosista on tärkeää, jotta muovi voidaan kierrättää uudelleenkäytettäväksi.⁴

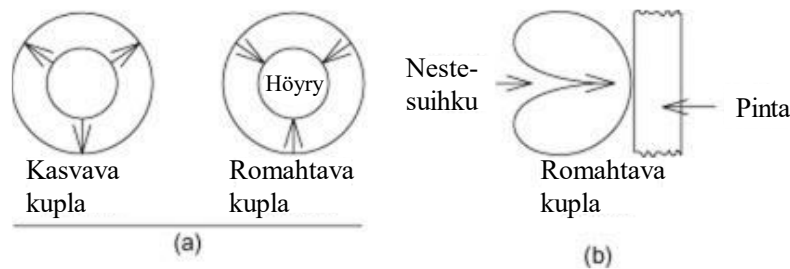
3.1 Erilaiset maalinhoistomenetelmät

Maalinhoistoa on tutkittu useilla eri menetelmillä. Maalinhoistoa voidaan tehdä muun muassa kemiallisesti, mekaanisesti, ja ultraäänen, hiilihappojään sekä laserin avulla. Myös korkeita lämpötiloja ja pyrolyysiprosessia eli lämpöhajoamista voidaan hyödyntää maalinhoistoon.⁷⁻⁹ Maalinhoistomenetelmissä voidaan myös yhdistää erilaisia mekaanisia ja kemiallisia menetelmiä, kuten ultraääni, korkea lämpötila ja sula suola. Ultraäänen perustuvia puhdistusmenetelmiä on tutkittu jonkin verran, ja ultraäänen soveltamista erilaisten pintojen puhdistamiseen on sovellettu useammassa tutkimuksessa. Myös pelkän sulan suolan käytöstä pintojen puhdistamisessa on tehty useampia tutkimuksia.⁸

Zhangin tutkimusryhmineen tutkiman maalinhoistomenetelmän teho perustui kolmeen tekijään, ultraäänen vaikutukseen, sulan suolan ionien aiheuttamaan kemialliseen vaikutukseen sekä maalinhoistosysteemin korkean lämpötilan aiheuttamaan termiseen vaikutukseen. Tutkimusryhmä päätteli, että ultraääni voisi kiihdyttää sulan suolan avulla tehtävää maalinhoistoprosessia ja helpottaa maalipinnan irtoamista substraatista. Tutkimuksen tulokset

olivat lupaavia, ja menetelmä oli huomattavasti tehokkaampi kuin esimerkiksi tutkimusryhmän kokeilema pelkkään lämpöhajoamiseen perustuva maalinpoisto.⁸

Ultraäänipuhdistus on hyvä menetelmä substraatin pinnalla löyhästi kiinni olevien partikkeleiden poistamiseen, ja sitä voidaan käyttää myös liuottimien kanssa puhdistamaan substraattiin absorboituneita epäpuhtauksia. Ultraäänin puhdistusteho perustuu nestemäiseen väliaineeseen syntyviin kavitaatio- eli ontelokupliin, ja niiden romahtamiseen kuvan 2 mukaisesti.²¹ Nestemäinen väliaine valitaan puhdistettavan pinnan mukaan, ja esimerkiksi rasvan poistamiseen on ennen käytetty halogenoituja hiilivetyjä. Ympäristö- ja terveyshuolet ovat kuitenkin johtaneet siihen, että 2000-luvulla on siirrytty käyttämään yhä enemmän vesipohjaisia liuottimia.²² Ontelokuplia syntyy ensin ultraääniaaltojen vaikutuksesta, ja kun ultraäänin paine tai intensiteetti ylittää tietyn arvon, kuplat kasvavat nopeasti, ja romahtavat sitten epäsymmetrisesti tuottaen välittömästi paineaallon puhdistettavaa pintaa vasten.^{8,22,23} Romahtavista ontelokuplista syntyvä suihkupaine voi olla jopa niinkin korkea kuin 2068 kPa, ja kuplien koko riippuu useista tekijöistä, kuten esimerkiksi höyrynpaineesta ja nestemäisen väliaineen lämpötilasta.²³



Kuva 2. Ultraäänipuhdistuksessa syntyvät kavitaatiokuplat, jotka ovat a) vapaasti nesteessä ja b) kontaktissa puhdistettavaa pintaa vasten. Muokattu lähteestä.²¹

Laseriin perustuvia maalinpoistomenetelmiä ja laserin sekä polymeerien välisiä vuorovaikutuksia on tutkittu laajasti viimeisen parin vuosikymmenen aikana, sillä polymeeripohjaisten maalien ja laserin välisistä vuorovaikutuksista seuraava maalinpoisto on monimutkainen prosessi. Laseriin pohjautuvassa maalinpoistossa on tärkeää, että maalipinnoite absorboi laserenergiaa tehokkaasti. Kun lasersäde osuu maalipintaan, osa säteilyn energiasta heijastuu pois, osa absorboituu pinnoitteeseen ja osa läpäisee pinnoitteen siirtyen substraatille. Myös maaleissa käytetyt pigmentit vaikuttavat siihen, minkä aallonpituista säteilyä ne absorboivat itseensä.²⁴ Menetelmä on herättänyt paljon kiinnostusta sen korkean tehokkuuden, vähäisten ympäristöhaittojen ja hyvän kontrolloitavuuden takia.²⁵ Erilaisia

laserpoistomenetelmiä löytyy kirjallisuudesta useita, ja useimmat niistä perustuvat pulssilasersysteemiin, jossa hyödynnetään fotoakustisia- ja fotodissosiaatioefektejä.³ Muutamia jatkuvaan laserlähteeseen perustuvia systeemejä on myös tutkittu, ja niiden käytössä tähdätään usein maalinpoiston tuottavuuden ja tehon parantamiseen.^{3,26}

Laserin avulla tehtävän maalinpoiston etuna muihin menetelmiin verrattuna on, että se ei kontrolloitavuutensa takia aiheuta samankaltaisia vaurioita substraatin pinnalle kuin jotkin perinteisemmät menetelmät, kuten kemikaalien avulla tehtävä maalinpoisto, voivat aiheuttaa.²⁴ Pienet muutokset substraatin pinnassa ovat kuitenkin mahdollisia. Esimerkiksi Shamsujjoha tutkimusryhmineen tutkivat laserin aiheuttamia vaurioita terässubstraatille, ja havaitsivat pieniä mikroskooppisia muutoksia pinnassa, kuten teräksen sulamisen ja uudelleen kiinteytymisen 5 µm syvyyteen asti. Toisaalta esimerkiksi pinnan karkeudessa ja väsymislujuudessa ei havaittu merkittäviä muutoksia.^{27,28}

Kun maalia poistetaan laserilla, näytteen pintaan saattaa jäädä tuhkaa, jonka poistaminen vaatii jälkikäsitteilyä, kuten kevyen harjauksen. Sen lisäksi on kehitetty menetelmiä, jotka puhdistavat pinnan laserilla tehtävän maalinpoiston yhteydessä korkeapaineisen kaasun avulla. On myös kehitetty vesisuihkuavusteinen lasermaalinpoistomenetelmä, jonka avulla laserkäsitteystä jäävä tuhka voidaan poistaa näytteiden pinnalta tehokkaasti maalinpoiston yhteydessä. Toisaalta menetelmä saattaa häiritä laserenergian absorptiota pinnoitteeseen, ja verrattuna pinnan puhdistamiseen kaasun avulla, vesisuihkuavusteinen menetelmä vaatii enemmän energiaa, jotta maali saadaan poistettua.^{24,29}

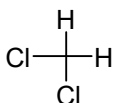
Erilaisilla vaihtoehtoisilla menetelmillä on omat haittapuolensa. Laserin avulla tehtävä maalinpoisto vaatii laserilta suojautumisen, ja se on kalliimpi menetelmä kuin liuotinpohjaiset poistomenetelmät.¹¹ Kiinteiden partikkeleiden avulla tehtävä maalinpoisto hiovalla puhallusmenetelmällä voi aiheuttaa haitallista pölyä ja melua.^{8,11} Sen lisäksi menetelmää käyttäessä saattaa syntyä prosessijätettä sekä muita sekundäärisiä jätteitä, joiden käsittely voi aiheuttaa haasteita sekä taloudellisesti että ympäristön kannalta.³⁰ Kemiallisiin aineisiin tai kiinteillä partikkeleilla tehtävään hiovaan puhallukseen perustuvat menetelmät saattavat aiheuttaa huokosiin materiaaleihin vahinkoa niin, että maali tunkeutuu syvemmälle materiaaliin maalinpoistoon käytetyn yhdisteen tai aineen kanssa.⁷ Kemialliset menetelmät aiheuttavat myös liuotinjätettä.^{4,7}

3.2 Maalinpoisto kemikaalien avulla

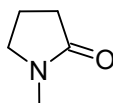
Maalinpoistoaineet ovat tärkeä tuoteluokka sekä ammatti- että kuluttajakäytössä. Niitä käyttävät urakoitsijat, ja pienet sekä isommat yritykset. Tämän lisäksi myös yksityiset ja kunnalliset tahot voivat käyttää samankaltaisia yhdisteitä graffitien poistoon. Ongelmana nykyisissä maalinpoistoaineissa on niiden myrkylliset aineosat, jotka ovat usein karsinogeenisiä tai lisääntymisriskille haitallisia.¹⁰ Terveysten ja ympäristöön liittyvät huolet ovat johtaneet siihen, että nykyisille maalinpoistoaineille on pyritty löytämään vaihtoehtoja sekä mekaanisten että kemiallisten menetelmien kautta.¹¹ Haitallisten yhdisteiden korvaaminen turvallisemmilla vaihtoehdoilla vaatii kuitenkin parempaa ymmärrystä nykyisten materiaalien toimintamekanismeista maalinpoiston yhteydessä.^{10,12}

3.2.1 Maalinpoistoon käytettäviä kemikaaleja

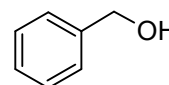
Yleisimmät maalinpoistoon käytettävät yhdisteet sisältävät usein metyleenikloridia (**17**), joka on mahdollisesti karsinogeeninen aine, sekä N-metyyli pyrrolidonia (NMP, engl. N-methylpyrrolidone) (**18**), joka on lisääntymisriskille vaarallinen yhdiste. Sen lisäksi kirjallisuudesta löytyy muita vaihtoehtoisia liuottimia ja yhdisteitä, joita käytetään maalinpoistoon, kuten bentsyylialkoholipohjaisia (**19**) yhdisteitä sekä kaksiemäksisiä estereitä, joista esimerkkeinä dimetyyliadipaatti (**20**) ja dimetyyyliglutaraatti (**21**).¹⁰ Kaksiemäksiset esterit ovat tietyn tyyppisiä diestereitä, joiden kemiallinen kaava on $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$, jossa n on kokonaisluku ja m on joko nolla dimetyyliestereille tai yksi dietyyliestereille.³¹ Hiljattain esiteltiin uusi maalinpoistoaine, joka sisältää metyyliasetaattia (**22**) ja 1,3-dioksolaania (**23**), mutta 1,3-dioksolaanin käytöstä ei löydy vielä paljonkaan julkista tutkimuskirjallisuutta.¹⁰



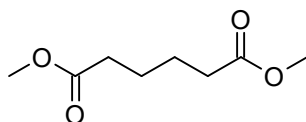
17



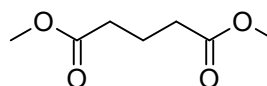
18



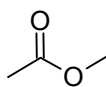
19



20



21

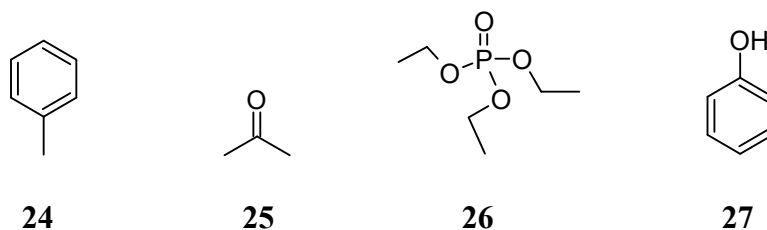


22

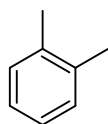


23

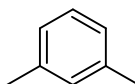
Myös monia muita yhdisteitä käytetään maalinpoistoaineissa joko mahdollisena korvaavana aineena haitallisille yhdisteille tai yhdessä metyleenikloridin tai NMP:n kanssa, kuten tolueenia (**24**). Tolueenia käytetään muun muassa maalinohentajana, ja sen lisäksi sitä on yleensä maalinpoistoaineissa 5–20 % kemikaalin koostumuksesta, metyleenikloridin ollessa yleensä pääasiallisena yhdisteenä kemikaalissa. Muita maalinpoistokemikaaleissa käytettäviä yhdisteitä ovat muun muassa asetonin (**25**), jota käytetään yleisesti liuottimena myös maaleissa, ja trietyylifosfaatti (**26**).¹⁰ Myös ionisten nesteiden (IL, engl. ionic liquids) käyttöä ja toimintamekanismeja maalinpoiston käyttötarkoituksiin on tutkittu alkydipolymeerimaalilla.³² Fenoli (**27**) on yleisesti käytetty yhdiste metyleenikloridin kanssa maalinpoistoaineissa. Se on suhteellisen pienikokoinen yhdiste, joka on liukoinen muun muassa veteen ja etanoliin, ja sillä on joitain hyödyllisiä ominaisuuksia maalinpoistoa ajatellen. Sen on esimerkiksi havaittu läpäisevän orgaanisia pinnoitteita ja materiaaleja hyvin, ja se toimii myös heikkona happona.¹³



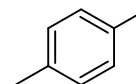
Ksyleenit, jotka voidaan luokitella isomeereittain *o*-ksyleeniksi (**28**), *m*-ksyleeniksi (**29**) ja *p*-ksyleeniksi (**30**), ovat myös maalien ohenteena sekä maalinpoistossa käytettyjä yhdisteitä. Metyylietyyliketonia (**31**) (2-butanoni) tuotetaan paljon teollisesti laajoihin käyttötarkoituksiin, ja sitä käytetään teollisena liuottimena useissa pinnoitesysteemeissä, kuten vinyyleissä, sideaineissa ja akryylipinnoitteissa. Sen lisäksi sitä käytetään myös siivousaineissa, polymeroinnissa sekä maalinpoistoaineissa. Isopropanoli (**32**) on väritön kirkas alkoholi, jota voidaan käyttää muun muassa asetonin valmistamiseen. Sen lisäksi isopropanolia käytetään maaleissa, maalin ohentamisessa, maalinpoistoaineissa sekä muutenkin erilaisissa pinnoitteissa.³³



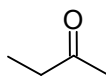
28



29



30



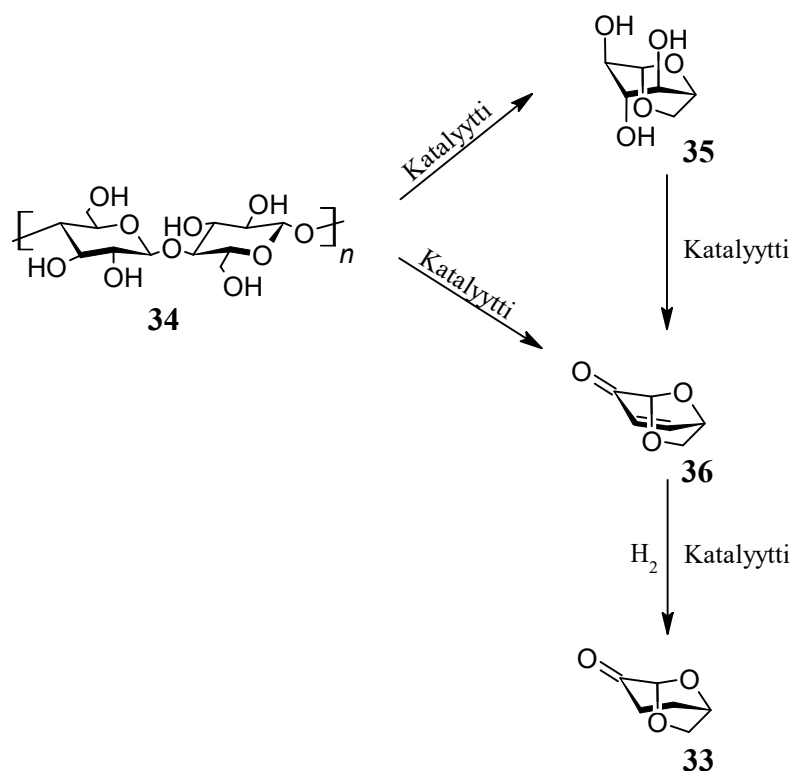
31



32

NMP on yksi yleinen maalinpoistossa käytettävä aine. Se on kirkas väritön neste, ja sen moolimassa on 99,131 g/mol, kiehumispiste t_{bp} 204,2 °C ja taitekerroin n_D 1,4684.^{10,34} NMP on yhdisteenä kemiallisesti stabiili, sillä on matala höyrynpaine ja se on veteen sekoittuva. Sitä käytetään usein erityisesti halogenoitujen, otsonikerrosta heikentävien yhdisteiden korvaajana. Se on teollisuudessa laajasti käytetty yhdiste, ja muun muassa siivous- ja pinnoiteteollisuus käyttävät sitä liuottimena käyttötarkoituksiinsa.³³ Ennen yhdistettä pidettiin potentiaalisena korvaajana metyleenikloridille, mutta tutkimuksissa on noussut esiin huoli yhdisteen negatiivisesta vaikutuksesta lisääntymisterveydelle. Nykyään NMP on yhdiste, joka metyleenikloridin tapaan pyritään korvaamaan.¹⁰

Yksi uusi mahdollinen korvaava aine NMP:lle on (1*S*,5*R*)-6,8-dioksabisyklo[3.2.1] 4-oktaani (**33**), jonka yleinen nimi on dihydrolevoglukosenoni, ja josta käytetään myös nimeä Cyrene.^{35,36} Yhdisteen kemiallinen kaava on C₆H₈O₃, kiehumispiste t_{bp} on 203 °C, ja se on kirkas väritön, viskoosinen neste. Yhdistettä on ehdotettu tavanomaisten liuottimien, kuten NMP:n korvaajaksi, ja tutkimuksissa on saatu lupaavia tuloksia useammassa sovellutuksessa monilla eri aloilla.³⁵ Cyrenellä on samankaltaisia poolisia ominaisuuksia kuin NMP:lla, mutta sillä ei ole NMP:n N-alkyyliamidiryhmää, jonka epäillään aiheuttavan häiriöitä lisääntymisterveydelle, DNA-mutaatioita ja biologisia häiriöitä.³⁷ Cyrene on voimakas liuotin, joka liuottaa helposti polymeerimateriaaleja, ja se voidaan pestä pois vedellä. Yhdistettä voidaan tuottaa selluloosaa (**34**) sisältävistä biomassista, kuten lignoselluloosasta. Kaksivaiheisessa prosessissa pyrolyysin kautta selluloosasta tuotetaan ensin joko suoraan tai levoglukosaanin (**35**) kautta levoglukosenonia (**36**). Toisessa vaiheessa levoglukosenonista tuotetaan katalyyttisen hydrogenoinnin kautta dihydrolevoglukosenonia.³⁵



Metyleenikloridin ja muiden maalinpoistoaineiden vaikutusta polymeeripinnoitteisiin on tutkittu esimerkiksi erilaisten spektroskooppisten menetelmien avulla. Tutkimusten tuloksista on päätelty, että liuotinpohjaiset maalinpoistoaineet kastelevat pinnoitteen, ja läpäisevät pinnoitteen sen alla olevalle substraatille diffuusion avulla. Moolitilavuudeltaan pienet yhdisteet, kuten vesi ja metyleenikloridi oletettavasti läpäisevät pinnoitteen helpommin, esimerkiksi polymeerimaalipinnoitteissa, pääsemällä polymeeriketjujen väliin helpommin, jolloin diffuusio pinnoitteen kautta on helpompaa.¹¹ Metyleenikloridin ja muiden vastaavien liuottimien tehtävä on turvottaa ja mahdollisesti hajottaa polymeeriverkkoa. Tämän jälkeen maalinpoistoaineen muut aggressiivisemmin toimivat yhdisteet, kuten hapot, emäkset ja fenolit pääsevät hyökkäämään polymeerien kemiallisiin sidoksiin.¹²

Perinteinen maalinpoistoaine sisältää yleensä moolitilavuudeltaan pieniä liuottimia, joilla on kohtalainen haihtumiskyky, kuten metyleenikloridia. Aine vaikuttaa yleensä vain polymeeripinnoitteeseen, eikä substraattiin pinnoitteen alla. Sen lisäksi maalinpoistoaineet saattavat sisältää muita yhdisteitä, kuten muita lisäliuottimia kontrolloimaan haihtumista sekä laajentamaan erilaisia pinnoitevaihtoehtoja, joihin maalinpoistoaine voi vaikuttaa.¹² Lisäliuottimia on maalinpoistoaineissa yleensä 5–10 % niiden koostumuksesta, ja yleisimmin kaupallisissa maalinpoistoaineissa lisäliuottimina käytetään alkoholeja, asetonia, ja aromaattisia sekä alifaattisia hiilivetyjä.³⁸

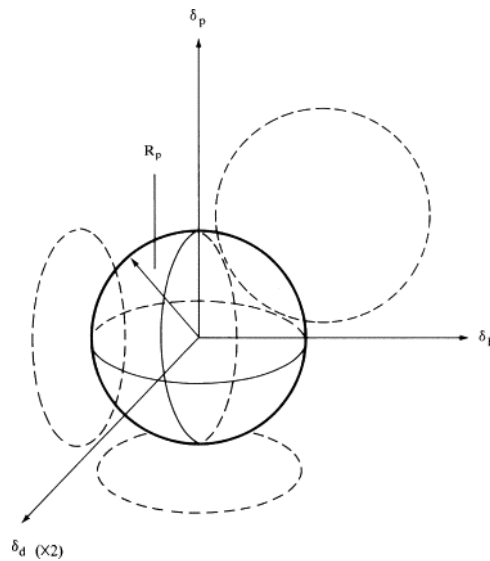
Maalipoistoaineisiin lisätään usein myös aktivaattoreita, jotka nopeuttavat maalipoistoprosessia. Aktivaattoreina toimivat muun muassa hapot ja emäkset kuten amiinit, ja ne auttavat hydrolysoinnin kautta hajottamaan maalipinnoitteen sidoksia, ja usein ne valitaan maalipinnoitemateriaalikohtaisesti. Myös esimerkiksi vesi voi toimia aktivaattorina, ja nopeuttaa metyleenikloridipohjaisella maalipoistoaineella tehtävää maalipoistoa huomattavasti.³⁸ Maalipoistoaineisiin saatetaan lisätä myös muita aineosia, kuten vahaa hidastamaan haihtumista, sekä esimerkiksi selluloosapohjaisia sakeuttamisaineita. Jos maalipoistoajäte on tarkoitus pestä pois maalipoiston jälkeen poistopinnalta, myös pintaaktiiviset aineet ovat mahdollinen lisäaine maalipoistoaineissa. Vaikka erilaisille maalipoistoaineiden koostumuksille on olemassa useita patentoituja koostumuksia, avointa kirjallisuutta maalipoistoaineiden toimintamekanismeihin liittyen on vielä vähän.¹²

3.2.2 Hansenin liukoisuusparametri

Polymeerien ja liuottimien välistä vuorovaikutusta voidaan tutkia ja ennustaa esimerkiksi erilaisten liukoisuusparametrien, sekä Flory-Rehnerin yhtälön avulla.^{12,36,39,40} Hansenin liukoisuusparametrit ovat laajennus Hildebrandin liukoisuusparametrin (δ^2),³⁶ joiden avulla voidaan ennustaa, ovatko kaksi yhdistettä keskenään sekoittuvia. Samankaltaiset liukoisuusparametrien arvot indikoivat yhdisteiden olevan keskenään sekoittuvia.⁴¹ Hildebrandin parametrit eivät ota huomioon vetysidosten syntymistä ja dipolaarisia vuorovaikutuksia. Kyseiset parametrit eivät ole siis niin hyödyllisiä tutkittaessa sellaisia molekyyliä, jotka kykenevät näihin vuorovaikutuksiin.³⁶ Esimerkiksi metyleenikloridin ja polyuretaanipolymeerien vuorovaikutuksia tutkittaessa tulee käyttää Hansenin liukoisuusparametreja Hildebrandin liukoisuusparametrin sijaan.¹¹ Hildebrandin liukoisuusparametri voidaan laajentaa Hansenin liukoisuusparametriksi yhtälön (1) mukaan. Hansenin liukoisuusparametreissa δ_d^2 kuvaa poolittomia dispersiovoimia, δ_p^2 kuvaa poolisia voimia ja δ_h^2 kuvaa vetysidosten vaikutusta ja kapasiteettia.⁴²

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (1)$$

Hildebrandin parametrin jakaminen kolmeen osaan Hansenin liukoisuusparametriksi mahdollistaa molekyylien välisten vuorovaikutusten paremman vertailun.³⁶ Hansenin liukoisuusparametrit voidaan kuvata kolmiulotteisena mallina, jossa parametrit sijoitetaan koordinaatistoon kuvan 3 mukaisesti.^{36,39,43} Dispersiovoimien arvo on kerrottu kahdella, jolloin mallista on saatu enemmän ympyrän, kuin pyörähdysellipsoidin muotoinen.³⁹ R_p , tai joissain lähteissä esitettyä R_0 , kuvaa pallon sädettä.^{36,43} Jos liuottimen koordinaatisto, eli Hansenin liukoisuusparametrien arvot osuvat polymeerin liukoisuusalueen, eli pallon sisälle, polymeeri on todennäköisesti liukoinen liuottimeen.⁴³



Kuva 3. Diagrammikuva polymeerin liukoisuusalueesta pohjautuen Hansenin liukoisuusparametreihin.⁴³

Polymeerin ja liuottimen Hansenin liukoisuusparametrien avulla voidaan laskea kahden pisteen välinen etäisyys R_a yhtälön (2) avulla, jossa pisteet 1 ja 2 kuvaavat liuotinta ja polymeeria.^{39,42} Jotta polymeeri on liukoinen liuottimeen, tulee arvon R_a olla pienempi kuin ympyrän säteen R_0 . R_a/R_0 -suhdelukua kutsutaan RED-numeroksi, jota kuvataan yhtälön (3) mukaisesti. Jos RED-numeron arvo on 0, energiaeroja ei ole ja jos arvo on alle 1, indikoi se silloin sitä, että polymeeri liukenee todennäköisesti liuottimeen. Jos RED-numeron arvo on lähellä 1, tai tasan 1, kyseessä on rajaehto³⁹, ja esimerkiksi arvon ollessa vain hieman alle 1, polymeeri saattaa olla vain juuri ja juuri liuottimeen liukeneva.⁴³ Sitä epätodennäköisempää polymeerin liukeneminen liuottimeen on, mitä enemmän RED-numeron arvo on yli 1.³⁹

$$(R_a)^2 = 4 \times (\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2 \quad (2)$$

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (3)$$

Hansenin liukoisuusparametreja käytetään laajasti pinnoite- ja maalliteollisuudessa, kun halutaan löytää yhteensopivin liuotin maaleissa käytetyille polymeereille.⁴² Esimerkiksi maalinpoistossa liuottimen molekyylien kykyä läpäistä polymeeri voidaan ennustaa Hansenin liukoisuusparametrien avulla.¹¹ Yleisimmille polymeereille Hansenin liukoisuusparametrit tiedetään ennestään, ja uusille polymeereille parametrit voidaan määrittää kokeellisesti. Liuottimille liukoisuusparametrit voidaan määrittää myös laskennallisesti.³⁶ Taulukosta 1 on nähtävissä joillekin maalinpoistoaineissakin käytettäville liuottimille Hansenin sekä Hildebrandin liukoisuusparametreja^{44,45}, ja taulukosta 2 on nähtävissä joillekin kaupallisille polymeereille Hansenin liukoisuusparametreja sekä R_0 -arvoja.⁴⁰

Taulukko 1. Liuottimien Hansenin ja Hildebrandin liukoisuusparametrejä.^{44,45}

Liuotin	δ_d (MPa ^{0,5})	δ_p (MPa ^{0,5})	δ_h (MPa ^{0,5})	$\delta_{\text{Hildebrand}}$ (MPa ^{0,5})
Metyleenikloridi ⁴⁴	18,2	6,3	6,1	20,2
Ksyleeni ⁴⁴	17,6	1,0	3,1	17,9
NMP ⁴⁵	18,00	12,30	7,20	22,96
Tolueeni ⁴⁵	18,00	1,43	2,05	18,17
Heksaani ⁴⁴	14,9	0,0	0,0	14,9
Metyylietyyliketoni ⁴⁴	16,0	9,0	5,1	19,1
Cyrene ³⁵	18,8	10,6	6,9	22,66

Taulukko 2. Kaupallisten polymeerien Hansenin liukoisuusparametreja ja R_0 -arvoja.⁴⁰

Polymeeri	Kaupallinen nimi ja toimittaja	δ_d (MPa ^{0,5})	δ_p (MPa ^{0,5})	δ_h (MPa ^{0,5})	R_0 (MPa ^{0,5})
Polyvinyylikloridi (PVC)	Vilpa® KR, k=50, Montecatini	18,2	7,5	8,3	3,5
Tyydyttynyt polyesteri	Desmophen® 850, Bayer	21,5	14,9	12,3	16,8
Epoksi	Epikote® 1001, Shell	20,4	12,0	11,5	12,7
Polystyreeni	Polystyrene LG, BASF	21,3	5,8	4,3	12,7

Esimerkiksi tutkittaessa taulukon 2 mukaisen polystyreenin sekä heksaani/metyylietyyliketoni-liuotinsysteemin yhteensopivuutta, voidaan hyödyntää Hansenin liukoisuusparametreja ja polymeerin R_0 -arvoa, ja ennustaa polymeerien ja liuottimien käyttäytymistä. Jos liuotinsysteemissä on 40:60 v/v (tilavuuspitoisuus, engl. volume per volume) heksaania ja metyylietyyliketonia, voidaan liuotinsysteemille laskea Hansenin liukoisuusparametrit taulukon 1 mukaisista arvoista seuraavasti:⁴⁰

$$\delta_d = 0,6 \times 16,0 \text{ MPa}^{0,5} + 0,4 \times 14,9 \text{ MPa}^{0,5} = 15,6 \text{ MPa}^{0,5}$$

$$\delta_p = 0,6 \times 9,0 \text{ MPa}^{0,5} + 0,4 \times 0,0 \text{ MPa}^{0,5} = 5,4 \text{ MPa}^{0,5}$$

$$\delta_h = 0,6 \times 5,1 \text{ MPa}^{0,5} + 0,4 \times 0,0 \text{ MPa}^{0,5} = 3,1 \text{ MPa}^{0,5}$$

Liuotinsysteemin sekä polystyreenin Hansenin liukoisuusparametrien arvojen avulla voidaan ratkaista R_a yhtälön (2) avulla seuraavasti:⁴⁰

$$R_a = \sqrt{4 \times (21,3 - 15,6)^2 + (5,8 - 5,4)^2 + (4,3 - 3,1)^2} = 11,5 \text{ MPa}^{0,5}$$

Taulukosta 2 nähdään, että polystyreenin liukoisuusympyrän säteen arvo R_0 arvo on 12,7 $\text{MPa}^{0,5}$, joka on suurempi kuin laskettu R_a arvo. Tällöin polystyreenin odotettaisiin olevan liukoinen 40:60 v/v heksaanin ja metyylietyyliketoniin liuotinsysteemiin. Kokeellisesti näin on havaittu olevan polystyreenin osuuden ollessa 10 % w/w (massaosuus, engl. weight for weight) heksaanin ja metyylietyyliketoniin liuotinsysteemeissä.⁴⁰

Hansenin liukoisuusparametreissa on puutteita, jotka liittyvät suurimmilta osin reaktiokinetiikkaan. Kinetiikan huomioon ottaminen on erityisen tärkeää polymeerejä liuotettaessa, sillä diffuusion määrä riippuu muun muassa polymeeriketjujen pituudesta. Liuotin, jonka Hansenin liukoisuusparametrit ovat yhteensopivat polymeerin liukoisuusparametreihin, voi liuottaa polymeerin minuuteissa, viikoissa tai kuukausissa. Liuottimien ja polymeerien molekyyli-tilavuus voi vaikuttaa myös paljon reaktiokinetiikkaan. Pienimolekyyliset yhdisteet saattavat toimia parametreilla ennustettua paremmin, ja isot molekyylit taas ennustettua huonommin. Tästä huolimatta Hansenin liukoisuusparametreilla voidaan ennustaa liuottimien ja polymeerien vuorovaikutusta keskenään, ja ne ovat hyvä lähtökohta sopivan liuottimen etsimiselle.³⁶

3.2.3 Flory-Hugginsin parametri

Hansenin liukoisuusparametrit ovat hyödyllisiä esimerkiksi silloin, kun tavoitteena on löytää nopeasti sopiva liuotin polymeerille. Polymeerien liukeneminen on kuitenkin monimutkainen

prosessi, johon vaikuttaa esimerkiksi polymeeriketjujen pituuksien eroavaisuudet. Nämä pituuserot vaikuttavat muun muassa sekoittamisesta syntyvän termodynaamisen entropian määrään. Flory-Hugginsin teorian sekä muiden vastaavien matemaattisen mallien avulla voidaan paremmin selittää näitä eroavaisuuksia.³⁶ Flory-Hugginsin teoria ottaa huomioon entropian, sekä molekyylin koon ja polymerisaatioasteen, jotka ovat kaikki tärkeää tietoa maalinpoistossa käytettävien, keskenään vuorovaikuttavien yhdisteiden ominaisuuksista.¹² Hildebrandin liukoisuusparametriin perustuva Flory-Hugginsin vuorovaikutusparametri voidaan laskea yhtälön (4) mukaisesti.^{40,42}

$$\chi_{12} = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4)$$

Jossa χ_{12} on Flory-Hugginsin parametri, R on kaasuvakio, T on absoluuttinen lämpötila, V_1 on liuottimen molaarinen tilavuus, δ_1 on Hildebrandin liukoisuusparametri liuottimelle ja δ_2 polymeerille.^{39,40} Flory-Hugginsin parametrin arvon tulee olla mahdollisimman pieni, jotta polymeerien ja liuottimen sekoittuminen on mahdollista, ja tällöin liukoisuusparametrien tulee olla arvoiltaan mahdollisimman lähellä toisiaan.⁴⁰ Eli mitä enemmän parametrien arvot vastaavat toisiaan, sitä todennäköisemmin liuotin ja polymeeri ovat yhteensopivat.¹¹ Mitä pienempi Flory-Hugginsin parametrin arvo on, sitä yhteensopivammat liuotin ja polymeeri keskenään ovat. Käytännössä parametrin arvon tulisi olla pienempi kuin 0,5, jotta liuotin ja polymeeri ovat täysin keskenään sekoittuvia.^{40,46} Yhtälö (4) pätee käytännössä vain poolittomille systeemeille³⁹, ja jos halutaan ottaa huomioon seokset, joissa yhdisteet voivat olla myös poolisia ja muodostaa vetysidoksia, teoria tulisi laajentaa niin, että se perustuu Hansenin liukoisuusparametreihin yhtälön (5) mukaisesti.^{39,42}

$$\chi_{12} = \alpha \frac{V_1}{RT} ((\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + 0,25(\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + 0,25(\delta_{h2} - \delta_{h1})^2) \quad (5)$$

Systeemeille, joissa dispersiovoimat ovat hallitsevia poolisiin voimiin ja vetysidoksiin nähden, vakion α arvo voidaan merkitä olevan 1. Viimeaikaisten tutkimusten mukaan tämä ei kuitenkaan päde kaikille polymeereille, kuten polyakrylaatteja, metakrylaatteja tai polyvinyylisetaatteja sisältäville systeemeille, ja alemmilla vakion α arvoilla saatettaisiin saada todellisuutta paremmin vastaavia tuloksia. Muun muassa Lindvig tutkimusryhmineen määrittivät vakiolle α laskennallisesti arvon 0,6, käyttäen apunaan kirjallisuudesta löytyviä parametrien arvoja liuottimille sekä polymeereille. Kirjallisuudesta löytyvien Hansenin liukoisuusparametrien arvot voivat kuitenkin poiketa toisistaan jonkin verran, joten

tutkimuksen tulokset ovat osittain riippuvaisia siitä, mistä lähteistä parametrien arvot laskuihin otetaan.⁴²

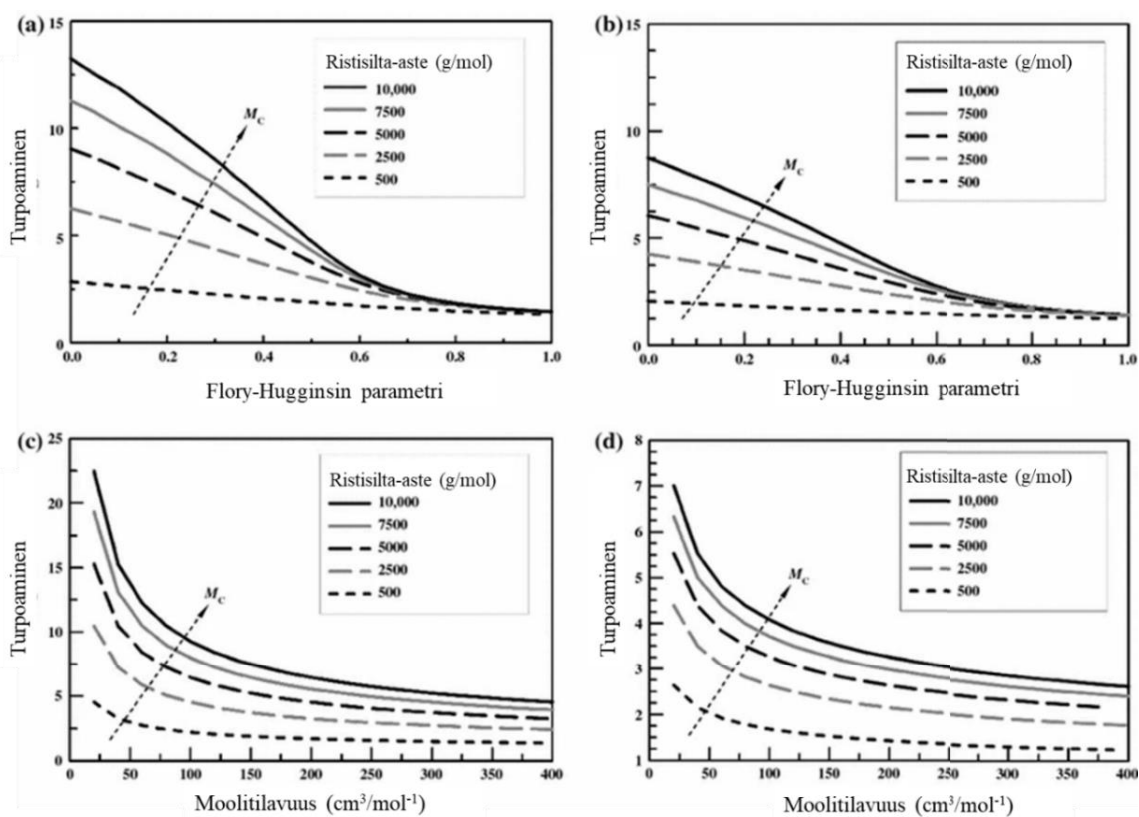
3.2.4 Flory-Rehnerin yhtälö

Liuotinpohjaisten maalinpoistoaineiden tulee käyttäytyä tietyllä tavalla toimiakseen polymeeripohjaisilla maaleilla. Liuottimen tulee turvottaa polymeeriketjuja huomattavasti sen lisäksi, että sen tulee heikentää adheesiota substraattiin ja diffundoitua polymeeriin. Polymeerin turpoamista voidaan kuvata Flory-Rehnerin mallin avulla yhtälön (6) mukaisesti, jossa ϕ on polymeerin tilavuusosuus turvonneessa systeemissä, jolloin tilavuusturpoamissuhde $S = 1/\phi$, v on polymeeriverkon silloitustiheys (moolia/tilavuus), V on liuottimen molaarinen tilavuus ja χ on Flory-Hugginsin parametri. Yhtälön avulla voidaan myös arvioida polymeerien silloitustiheyttä tutkimalla polymeerien turpoamista gravimetrian tai optisen mikroskopian kautta.¹²

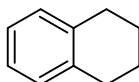
$$\ln(1 - \phi) + \phi + \chi\phi + vV \left(\phi^{\frac{1}{3}} - \frac{\phi}{2} \right) = 0 \quad (6)$$

Croll tutki laskennallisesti Flory-Rehnerin yhtälön soveltamista maalinpoistoon. Hän ratkaisi polymeeriverkon turpoamisen laskennallisesti yhtälön (6) avulla. Polymeeriverkon suhteellisena tiheytenä laskuissa käytettiin arvoa 1,2. Muuttuvana tekijänä laskuissa käytettiin polymeerien ristosilta-astetta, joka vaikuttaa polymeeriverkon silloitustiheyteen v , sekä tutkittiin Flory-Hugginsin parametrin ja liuottimien moolitilavuuden vaikutusta turpoamiseen. Liuottimien moolitilavuuden ollessa vakio, Flory-Hugginsin parametrin arvoa vaihdeltiin välillä 0–1, joista arvo 0 vastaa täydellistä liuottimen ja polymeerin yhteensopivuutta, eli liukoisuusparametrit ovat samantarvoiset. Arvo 1 vastaa taas systeemiä, jossa liuotin ja polymeeri eivät ole todennäköisesti enää kovin hyvin yhteensopivia. Ristosilta-asteen arvoa vaihdeltiin myös arvoltaan korkeammaksi, kuin mitä useimpien polymeeriverkkojen ristosilta-asteiden arvot yleensä ovat.¹²

Kuvasta 4 on nähtävissä Croll:n laskennallisesti määrittämä polymeerin turpoaminen kuvaajista a) ja b) Flory-Hugginsin parametrin arvon funktiona. Kuvaaja a) on laskettu metyleenikloridin moolitilavuuden arvolla $64,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$, ja kuvaaja b) tetraliinin (**37**) moolitilavuuden arvolla $136,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Kuvaajissa c) ja d) on vaihdeltu liuottimien moolitilavuuden arvoa. Kuvaaja c) on laskettu Flory-Hugginsin arvolla $\chi = 0,1$, joka on suhteellisen hyvä arvo liuottimen ja polymeerin yhteensopivuudelle, ja kuvaaja b) on laskettu Flory-Hugginsin arvolla $\chi = 0,5$.¹²



Kuva 4. Flory-Rehnerin yhtälön avulla ratkaistu polymeeriverkon turpoaminen a) Flory-Hugginsin parametrin funktiona liuottimelle, jonka moolitilavuus on $64 \text{ cm}^3/\text{mol}$, b) Flory-Hugginsin parametrin funktiona liuottimelle, jonka moolitilavuus on $136,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$, c) liuottimen moolitilavuuden funktiona Flory-Hugginsin parametrin ollessa 0,1 ja d) liuottimen moolitilavuuden funktiona Flory-Hugginsin parametrin ollessa 0,5. Muokattu lähteestä.¹²



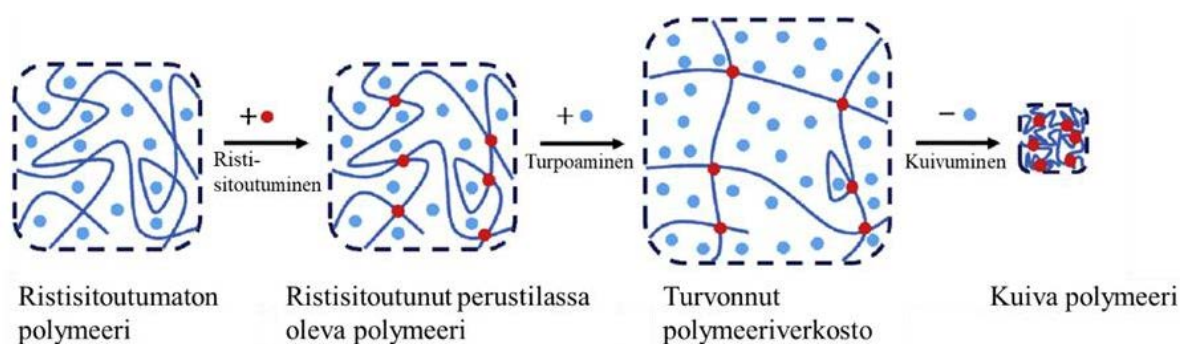
37

Croll havaitsi, että polymeerin turpoaminen vaihteli suuresti Flory-Hugginsin parametrin mukaan, joten liuottimen ja polymeerin yhteensopivuudella on suuri vaikutus polymeeriverkon käyttäytymiseen. Pienemmillä Flory-Hugginsin arvoilla polymeeriverkko vaikutti turpoavan enemmän, kuvan 4 kuvaajien a) ja b) mukaan. Myös liuottimen molekyylitulavuudella havaittiin olevan suuri vaikutus polymeeriverkon turpoamiseen, ja tilavuudeltaan pienemmät molekyylit kykenisivät odotetusti turvottamaan polymeeriverkkoa enemmän, kuvan 4 kuvaajien c) ja d) mukaisesti. Croll tutki ristosilta-asteen vaikutusta polymeeriverkon turpoamiseen, ja havaitsi että yhdiste, joka kykenee vähentämään polymeeriverkon tiheyttä, eli kasvattamaan ristosilta-astetta, mahdollistaa huomattavamman turpoamisen. Flory-Rehnerin yhtälön laskennallisen tutkimisen avulla Croll totesi, että maalinpoistoaineella on huomattavasti parempi mahdollisuus turvottaa maalien polymeerejä, jos maalinpoistoaineessa on yhdisteitä, jotka kykenevät niin sanotusti hyökkäämään polymeeriverkkoihin ja madaltamaan niiden tiheyttä.¹²

Flory-Rehnerin yhtälöä käytettäessä saattaa olla tarpeen ottaa huomioon, onko polymeeripinnoite kiinni substraatin pinnassa, sillä se voi vaikuttaa ohuiden polymeeripinnoitteiden turpoamiseen huomattavasti. Esimerkiksi joillain polymeerigeleillä on havaittu, että niiden ollessa ohuena kalvona kiinni substraattissa, ne ovat turvonneet 15-kertaisiksi, kun taas vastaavalla geelimassalla turpoaminen on saattanut olla 100-kertaista. Ollessaan kemiallisesti kiinni substraatin pinnassa, pinnoitteen turpoaminen rajoittuu, ja turpoamista voi tapahtua vain yhteen suuntaan.⁴⁷ Maalit ovat kiinni substraatin pinnassa adheesiolla, esimerkiksi vetysidosten tai kovalenttisten sidosten avulla.^{1,14} Teollisuudessa saatetaan lisätä maaleihin adheesiota parantavia aineita, ja adheesio substraattiin on kriittinen ominaisuus maalipinnoitteiden toimivuuden kannalta.¹ Maalien polymeerien turvotessa aiheutuu painetta, joka voi purkautua vain substraatista pois päin. Tämä ilmenee usein maalipinnan kuplimisena ja rypistymisenä.³⁸

Turpoamisen ollessa rajoittunutta, odotetaan Flory-Rehnerin yhtälössä käytettävän silloitustiheyden merkityksen pienenevän. Esimerkiksi Toomey tutkimusryhmineen sovittivat tutkimuksessaan substraattiin kiinnitettyjen ohuiden, hydrogeeleissä käytettyjen kopolymeerikerrosten turpoamista Flory-Rehnerin yhtälöön. Substraattiin kiinnittyneiden polymeerien turpoaminen veden vaikutuksesta oli noin 5/9 siitä määrästä, jonka substraattiin kiinnittymättömät polymeerit turposivat, ja tutkimuksesta saadut tulokset vastasivat hyvin tutkimuksessa määritettyä, yksiulotteiselle turpoamiselle laajennettua Flory-Rehnerin mallia.⁴⁷

Richbourg tutkimusryhmineen sovelsivat Flory-Rehnerin yhtälöä erilaisiin polymeeriverkkojen turpoamishypoteeseihin, ja kuvasivat kuvan 5 mukaisesti hydrogeeleissä käytettävien polymeerien avulla ristositoutuneiden polymeeriverkostojen turpoamista. Ensimmäisessä vaiheessa esitetään ristositoutumaton polymeeri. Kuvan teoreettinen tilanne perustuu kumimaisen elastisuuden turpoamishypoteesiin, jossa polymeerien ristositoutumisessa polymeerin tilavuusosuus pysyy ristositoutumisesta huolimatta samana, jolloin syntyy toisessa vaiheessa esitetty ristositoutunut perustilassa oleva polymeeri. Tällöin polymeerit eivät veny eivätkä kerrytä energiaa ristositoutumisvaiheessa. Kolmannessa vaiheessa kuvataan ristositoutuneen polymeeriverkoston turpoaminen liuottimen vaikutuksesta, ja neljännessä vaiheessa kuvataan kuivunutta ristositoutunutta polymeeriverkosta.⁴⁸



Kuva 5. Polymeeriverkon ristositoutumista ja turpoamista havainnollistava kuva perustuen kumimaisen elastisuuden turpoamisteoriaan. Muokattu lähteestä.⁴⁸

3.2.5 Metyleenikloridi maalinpoistossa

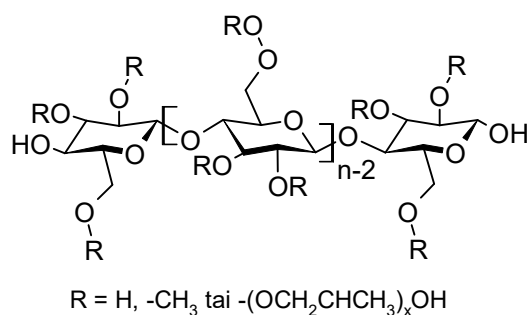
Metyleenikloridi (CH_2Cl_2), jota kutsutaan myös dikloorimetaaniksi, on väritön neste, jolla on mieto ja makea, hieman eetterimäinen tuoksu.⁴⁹ Sen moolimassa on 84,933 g/mol, kiehumispiste t_{bp} on 39,81 °C³⁴, hajukynnys 250 ppm⁴⁹, ja taitekerroin n_D 1,4242³⁴. Metyleenikloridi on niukkaliukoinen veteen, liukoinen hiilitetrakloridiin ja se on sekoittuva etanoliin ja dietyylieetteriin.³⁴ Se on usein merkittävä ainesosa maalin- ja lakanpoistoaineissa, ja sen lisäksi sitä käytetään ainesosana liima-aineissa, vaahdotusaineena polyuretaanivaahdoissa sekä metallipinnoille rasvanpoistoaineena.¹⁰

Liuottimen molekyylien kyky läpäistä polymeeriverkko on tärkeässä roolissa maalinpoistoprosessin onnistumisen kannalta.^{11,12} Jotta molekyyli pääsee läpäisemään polymeeriverkon, se edellyttää, että polymeeriverkossa on niin kutsuttua ”vapaata tilaa”. Esimerkiksi polypropeenin polymeeriverkkojen aukkojen halkaisijoiden mitat ovat pienempiä

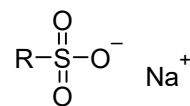
kuin metyleenikloridin molekyylin koko. Joten vaikka metyleenikloridi on pieni molekyyli, se ei silti ole tarpeeksi pieni mahtuakseen suoraan polymeeripinnoitteiden silloitettujen polymeeriverkkojen väleihin.¹¹ Tämän takia käytetyn maalinpoistoaineen yhdisteiden tulee turvottaa polymeeriä,^{11,12} jotta molekyyille syntyy enemmän tilaa läpäistä polymeeriverkko.¹¹

Polymeerin ja liuottimen vuorovaikutusta keskenään voidaan arvioida Hansenin liukoisuusparametrien avulla, ja mitä lähempänä arvot ovat toisiaan, sitä todennäköisemmin polymeeri ja liuotin ovat yhteensopivia. Hansenin liukoisuusparametrit metyleenikloridilla ja polyuretaanilla ovat hyvin lähellä toisiaan, mikä on odotettua siihen nähden, kuinka tehokas maalinpoistoaine metyleenikloridi on. Metyleenikloridin Hansenin liukoisuusparametrit ovat δ_d : 18,2 MPa^{0,5}, δ_p : 6,3 MPa^{0,5} ja δ_h : 6,1 MPa^{0,511,44}, ja polyuretaanin Hansenin liukoisuusparametrit ovat δ_d : 18,0 MPa^{0,5}, δ_p : 6,3 MPa^{0,5} ja δ_h : 6,3 MPa^{0,5}.¹¹

Tutkimuksessaan Young tutkimusryhmineen halusivat selvittää, mitä molekyyllitasolla tapahtuu liuottimen ja polymeeripinnoitteiden välillä. Tutkimuksessa käytettiin kahta erilaista polyuretaanipinnoitetta, jotka perustuivat asevoimien laatuvaatimukseen MIL-DTL-53039 (PU-1) ja MIL-PRF-85285 (PU-2), sekä neljää erilaista maalinpoistoainetta. Kaupallinen maalinpoistoaine sisälsi metyleenikloridia, fenolia, etanolia, vettä¹¹ ja hydroksipropyylimetyyliselluloosaa (**38**)^{11,50}, sekä toluenia, natriumpetrolisulfonaattia (**39**) ja parafiinivahaa. Sen lisäksi tutkimuksessa käytettiin maalinpoistoon pelkkää metyleenikloridia, metyleenikloridin ja etanolin sekä metyleenikloridin, veden ja etanolin sekoitusta. Maalipinnoitetut näytteet peitettiin kokonaan liuottimella, ja riippuen analyysimenetelmästä näytteitä pidettiin liuottimissa viidestä minuutista kahteen päivään.¹¹



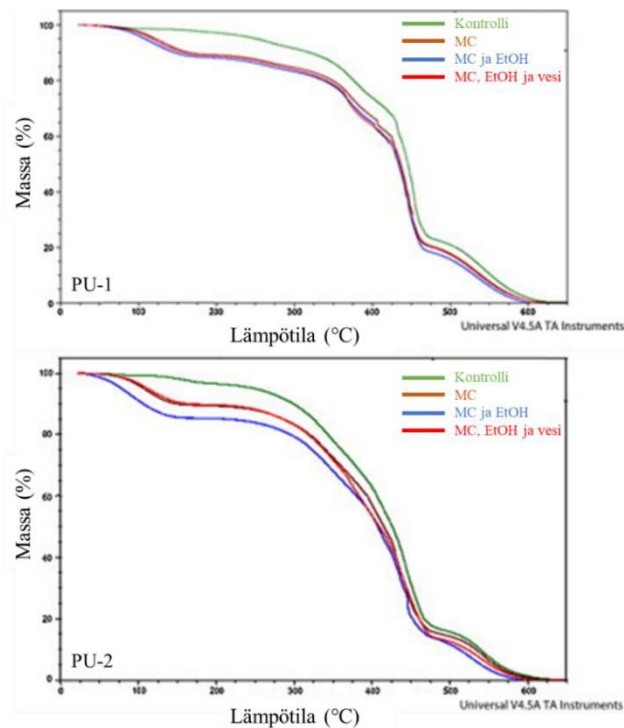
38



39

Tutkimusryhmä tutki näytteitä differentiaalisen pyyhkäisykalorimetrian (DSC, engl. Differential Scanning Calorimetry), termogravimetrinen analyysin (TGA, engl. thermogravimetric analysis) ja ydinmagneettisen resonanssispektroskopian (NMR, engl. Nuclear Magnetic Resonance) avulla. Sen lisäksi tutkimusryhmä käytti näytteiden tutkimiseen fotoelektronispektroskopiaa (XPS, engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy), sekä Raman ja Fourier-muunnosinfrapunaspektroskopiaa (FTIR, engl. Fourier-transform Infrared Spectroscopy), joiden avulla tutkittiin turpoamisesta johtuvia muutoksia polymeereissa.¹¹

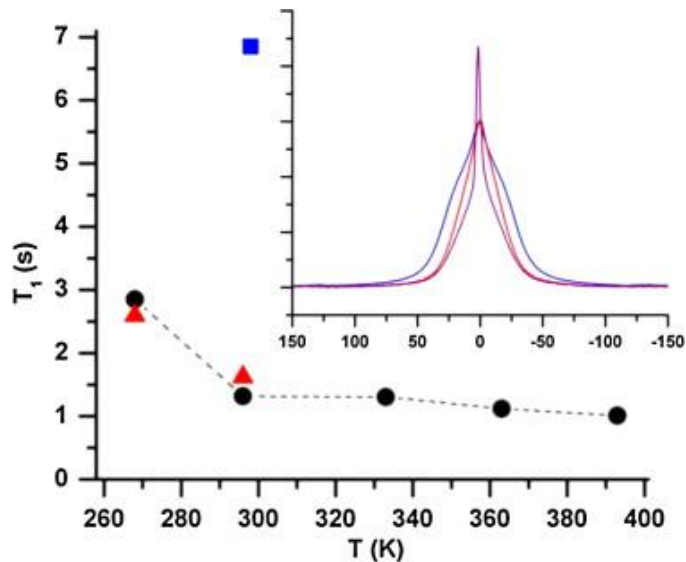
Tutkimusryhmä tutki TGA:n avulla polymeerin ja liuottimien mahdollista vuorovaikutusta ja liuottimen pysyvyyttä maalipinnoitteessa. Kuvassa 6 on nähtävissä tutkimuksessa käytettyjen kahden eri polyuretaanipinnoitteen (PU-1 ja PU-2) TGA kuvaajat, joissa vihreä käyrä kuvaa pinnoitetta, jota ei altistettu maalinpoistoliuottimille, ja kolme muuta käyrää kuvaavat erilaisille liuotinsysteemeille altistettuja pinnoitteita. Tutkimusryhmä havaitsi kuvan 6 mukaisesti, että liuottimille altistettujen pinnoitteiden käyrät jäljittelivät altistamattoman pinnoitteen käyrää, lukuun ottamatta voimakkaampaa massaprosentin laskua 150 °C:ssa. Metyleenikloridin kiehumispiste on kuitenkin kyseistä lämpötilaa huomattavasti alhaisempi, joten Youngin tutkimusryhmineen päättelivät, että massaprosentin lasku voisi viitata polymeeripinnoitteen ja liuottimien välisiin vuorovaikutuksiin.¹¹



Kuva 6. Youngin tutkimusryhmän tutkimuksessa käytettyjen, kolmelle erilaiselle liuotinsysteemille altistettujen polyuretaanipinnoitteiden (PU-1 ja PU-2) sekä kontrollinäytteen TGA kuvaajat. Muokattu lähteestä.¹¹

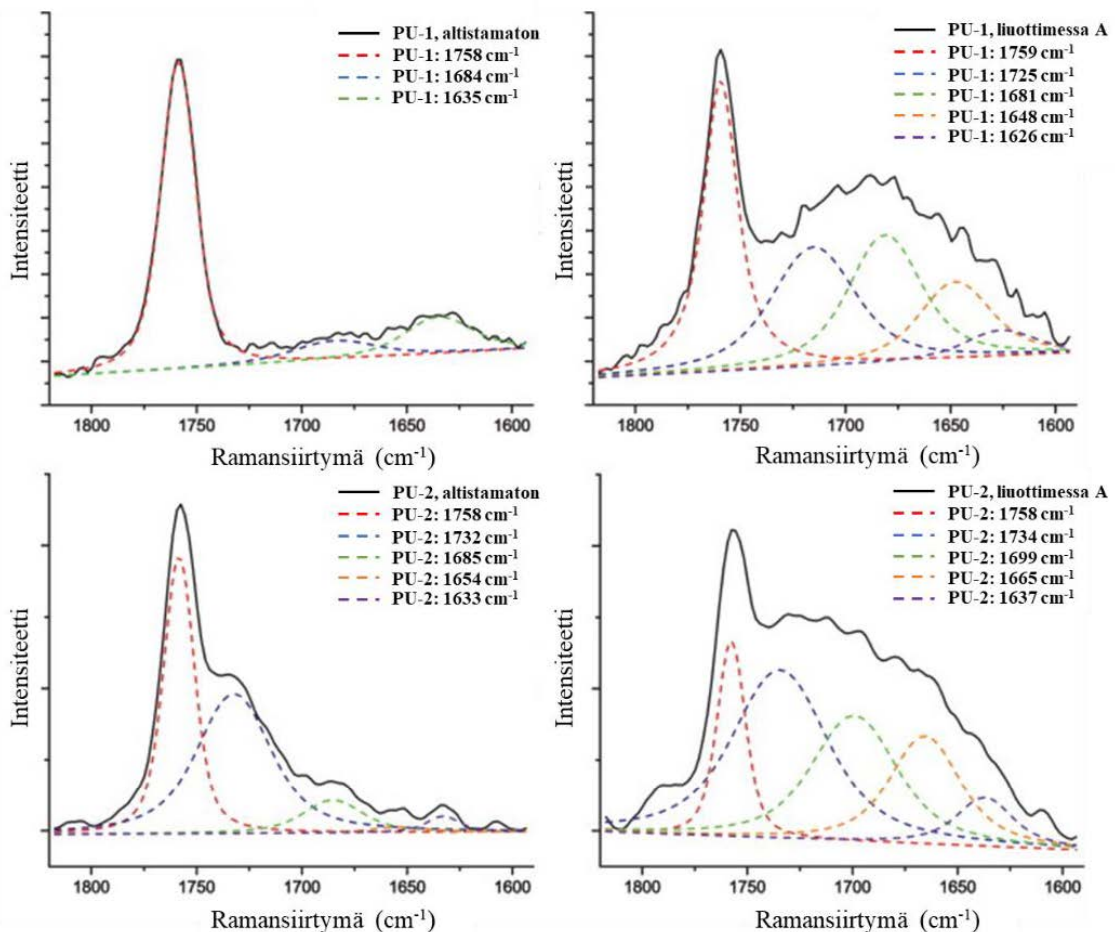
Young tutkimusryhmineen havaitsivat DSC:n avulla, että polymeeripinnoitteen altistuminen maalinpoistoaineille aiheuttaa pienen madaltumisen lasittumislämpötilassa, ja he päättelivät, että metyleenikloridi olisi pääasiallinen lasittumislämpötilan madaltumisen aiheuttaja. Liuottimen turvottaessa polymeeriä, yksi tapahtuvista muutoksista on se, että lasimainen polymeeri muuttuu elastomeeriksi, eli kumimaiseksi polymeeriksi. Polymeeriverkon turvotessa liuottimen vaikutuksesta sen lasittumislämpötilaan T_g tapahtuu pieniä irreversiibeileitä muutoksia.¹¹

Tutkimusryhmä selvitti NMR:n avulla polymeerin ja metyleenikloridin välistä vuorovaikutusta. He havaitsivat, että metyleenikloridille altistettujen ja altistamattomien näytteiden protonien relaksaatioajat T_1 olivat miltei identtiset kuvasta 7 katsottuna, mikä voisi viitata polymeerin ja metyleenikloridin atomimittakaavan kontaktiin keskenään. Tämä kontakti aiheuttaa metyleenikloridin ja polyuretaanipolymeerin protonien välistä dipolaarista kytkentää, johtaen T_1 arvojen samankaltaisuuteen. Tutkimusryhmä ei myöskään havainnut terävää metyleenikloridin protonipiikkiä metyleenikloridille altistetun PU-1 pinnoitteen ^1H NMR-spektrissä kuvasta 7 katsottuna, mikä viittaisi siihen, että metyleenikloridia ei ollut jäänyt näytteisiin nestemäisiksi kertymiksi.¹¹



Kuva 7. Protonin relaksaatioaika T_1 polymeeripinnoitteen PU-1 lämpötilan T funktiona, ennen (mustat ympyrät) ja jälkeen (punaiset kolmiot) metyleenikloridille (5 min) altistamista 20 °C:ssä, sekä ^1H NMR-spektri pinnoitteelle PU-1, 296 K:ssä (23 °C, sininen viiva), 363 K:ssä (90 °C, punainen viiva) ja metyleenikloridille altistetusta PU-1 pinnoitteesta 296 K:ssä (23 °C, purppura viiva).¹¹

Tutkimusryhmä tutki myös polymeeri-liuotinvuorovaikutuksia Raman spektroskopian avulla, ja he havaitsivat, että metyleenikloridipohjaisilla liuottimilla kyllästettyjen näytteiden karbonyyliryhmän signaaleissa oli havaittavissa muutoksia kuvan 8 mukaisesti. Liuottimille altistamattomien polyuretaaninäytteiden karbonyyliryhmien signaalit ovat havaittavissa aaltoluvun 1758 cm^{-1} kohdalla. Pinnoitteella PU-2 on havaittavissa myös niin sanottu ”olkapää” aaltoluvun 1735 cm^{-1} kohdalla, mikä tutkimusryhmän mukaan viittaisi siihen, että ristisitoutuminen tapahtuu pinnoitteen karbonyyliryhmästä. Kun näytteitä oli altistettu metyleenikloridille kahden tunnin ajan, nämä signaalit kehittyivät leveämmiksi, ja ne olivat keskittyneet suunnilleen aaltolukujen 1680 cm^{-1} (PU-1) ja 1700 cm^{-1} (PU-2) kohdille. Tutkimusryhmä päätteli, että muutokset spektreissä viittaavat pinnoitteessa tapahtuneisiin kemiallisiin muutoksiin sekä metyleenikloridin ja polyuretaanin välisiin vuorovaikutuksiin.¹¹



Kuva 8. Polyuretaanipinnoitteiden PU-1 ja PU-2 Raman spektrit ennen metyleenikloridille altistamista ja metyleenikloridille altistamisen (2 h) jälkeen. Muokattu lähteestä.¹¹

Raman spektreistä sekä muista saamista tuloksista Young tutkimusryhmineen päättelivät, että metyleenikloridi vaikuttaisi pehmentävän polyuretaanipintaa diffundoitumalla pinnoitteeseen, ja vaikuttaen polyuretaanipinnoitteen karbonyyliryhmään häiriten tällöin polymeeriketjujen välisiä vetysidoksia, jotka ovat vastuussa polymeerien ristisitoutumisesta. Tämä mahdollistaa pinnoitteen turpoamisen, mikä mahdollistaa edelleen muiden liuottimien diffundoitumisen maalipinnoitteeseen. Tällöin myös maalipoistoaineen muut aineosat pääsevät vaikuttamaan polymeeripinnoitteeseen.¹¹

Metyleenikloridi on luokiteltu mahdolliseksi karsinogeeniksi, ja sen lisäksi se aiheuttaa myös iho-, silmä- ja hengitystieärsytystä. Metyleenikloridipitoisten yhdisteiden käyttö maalipoistossa on johtanut keskushermostollisiin oireisiin, kuten pitkittyneeseen päänsärkyyn ja joissain tapauksissa jopa kuolemantapauksiin.⁴⁹ Metyleenikloridia sisältävien maalipoistoaineiden tuominen markkinoille kuluttajille yleiseen käyttöön on ollut kiellettyä 6.12.2011 alkaen EU:n lainsäädännön mukaan.⁵¹ Tiukentuneet rajoitukset ja metyleenikloridin haitallisuus ovat johtaneet siihen, että tarve korvaavalle tehokkaalle maalipoistomenetelmälle on kasvanut huomattavasti.¹³

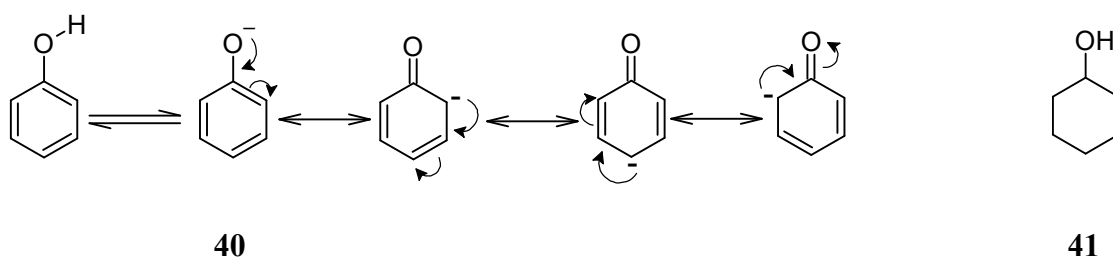
Usein korvaavat liuotinsysteemit, kuten happopohjaiset seokset, ovat vähemmän tehokkaita kuin metyleenikloridipohjaiset maalipoistoaineet, ja niiden vaikuttamisaika voi olla useita tunteja muutaman minuutin sijasta.^{11,13} Jotta sopiva korvaava vaihtoehto olisi mahdollista löytää, tulee ymmärtää paremmin poistettavan pinnoitteen ja mahdollisen maalipoistoaineen välillä tapahtuvaa mekanismia.¹³ Sen lisäksi, että korvaavan maalipoistoaineen tulisi olla riittävän tehokas ja helppo käyttää, tulee myös huomioida henkilöturvallisuuteen sekä ympäristöön liittyvät tekijät, kuten herkästi haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC, engl. volatile organic compound).¹⁰

3.2.6 Fenoli maalipoistossa

Fenoli (C₆H₆O) on haalea tai vaaleanpunainen kiinteä aine, sekä nestemäisessä muodossa tiheä neste, jolla on makea tervamainen haju.³³ Sen moolimassa on 94,111 g/mol, kiehumispiste t_{bp} 181,8 °C ja taitekerroin n_D 1,5408. Se on liukeneva etanoliin ja veteen³⁴ (87 g/l, 25 °C)³³, erittäin liukeneva dietyylieetteriin, sekä sekoittuva asetoniin ja bentseeniin.³⁴ Sitä tuotetaan laajasti teollisuuden tarpeisiin raakaöljystä, ja se on tunnettu prekursori monien materiaalien ja yhdisteiden, kuten fenolihartsien ja muovien valmistamisessa. Fenolia käytetään maaleissa³³, ja sen lisäksi metyleenikloridi- ja fenolipohjaiset maalipoistoaineet ovat tehokkaita ja käytettyjä kemikaaleja. Niissä on kuitenkin omat ympäristölle ja terveydelle haitalliset

puolensa¹², ja fenoli on esimerkiksi vahva iho- ja silmä-ärsyke. Sen lisäksi se on vahva hermostomyrkky, ja voi vakavimmillaan aiheuttaa esimerkiksi keuhkovaurioita tai kuoleman.³³

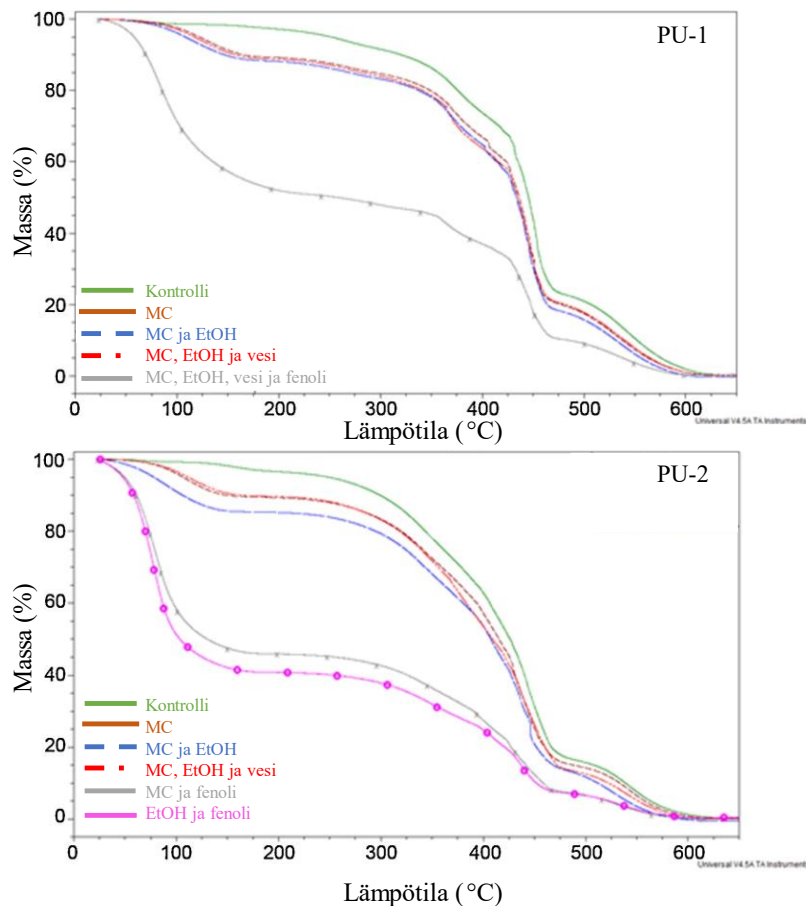
Maalinpoistoaineissa fenoli voi toimia liuottimena, mutta sen lisäksi se voi esimerkiksi hyökätä metallisubstraatin oksidikalvoon vähentäen maalipinnan adheesiota substraattiin, ja täten parantaa pääasiallisen liuottimen polymeerin läpäisykykyä. Onkin päätelty, että fenoli toimii lisäliuottimena maalinpoistoaineissa, tehostaen samalla esimerkiksi metyleenikloridin toimintaa maalinpoistossa.³⁸ Fenolin elektronit kykenevät delokalisoitumaan, tehden fenolista heikon hapon.¹³ Delokalisaatio vahvistaa hapon voimakkuutta, ja elektronit voivat delokalisoitua deprotonoidun fenolin eli fenolaatin (**40**) hapelta bentseenirenkaaseen. Fenolin pK_a arvo on 10, kun taas sykloheksanolin (**41**), jonka elektronit eivät kykene delokalisoitumaan, pK_a arvo on 16. Mitä pienempi pK_a arvo on, sitä happamampi yhdiste on.²⁰ Vaikka fenoli on heikko happo, maalipinnoitteen alla olevissa substraateissa ei ole havaittu fenolista johtuvia syövyttäviä vaikutuksia. Se mahdollistaa fenolipitoisten maalinpoistoaineiden käytön esimerkiksi lentokoneteollisuudessa.¹³



Young tutkimusryhmineen tutkivat fenolipitoisten maalinpoistoaineiden vaikutusta kahteen polyuretaanipinnoitteeseen, jotka perustuivat asevoimien laatuvaatimukseen MIL-DTL-53039 (PU-1) ja MIL-PRF-85285 (PU-2). Tutkimuksessa käytettiin kirkkaita maalipinnoitteita, eli niissä ei ollut pigmenttejä tai niihin liittyviä dispergoivia aineita tai kostutusaineita, sekä sen lisäksi täysin formuloituja maalipinnoitteita. He tutkivat neljää erilaista maalinpoistoainetta, joista yksi oli kaupallinen, sisältäen metyleenikloridia, etanolia, vettä, fenolia, hydroksipropyylimetyyliselluloosaa, toluenia, parafiinia ja natriumpetrolisulfonaattia. Liuotinsysteemi D sisälsi metyleenikloridia, vettä, etanolia, fenolia ja hydroksipropyylimetyyliselluloosaa, liuotinsysteemi E etanolia ja fenolia, sekä liuotinsysteemi F metyleenikloridia ja fenolia. Maalipinnoitettuja näytteitä pidettiin liuottimissa kaksi tuntia, lukuun ottamatta DSC:lla käsiteltäviä näytteitä, jotka altistettiin liuottimille kahden päivän ajan. Näytteitä tutkittiin TGA:n, DSC:n, FTIR:n, Raman spektroskopian, XPS:n,

pyyhkäisyelektronimikroskoopin (SEM, engl. scanning electron microscope) ja kaasukromatografia-massaspektrometrian avulla.¹³

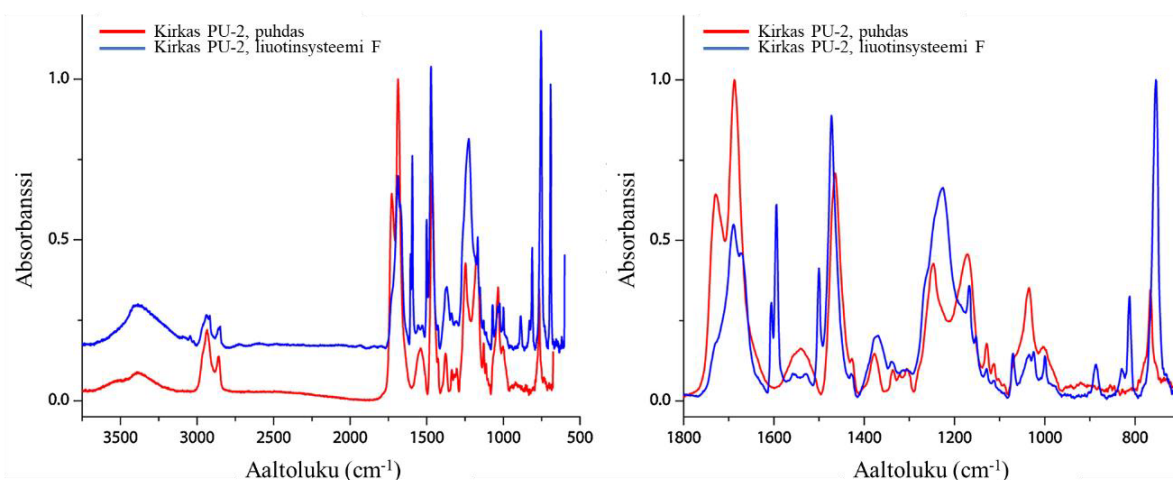
Tutkimusryhmä tutki TGA:n avulla fenolin vaikutusta polyuretaanipinnoitteisiin, ja vertasivat tuloksia metyleenikloridipitoisille liuottimille altistetuista näytteistä saatuihin vastaaviin tuloksiin kuvan 9 mukaisesti. Kuvaajista havaittiin, että fenolipitoisille liuotinsysteemeille D, E ja F altistettujen näytteiden kuvaajat eroavat huomattavasti muille liuottimille altistettujen näytteiden kuvaajista sekä pinnoitteella PU-1 että pinnoitteella PU-2. Fenolipitoisille liuottimille altistettujen näytteiden massa pieneni lämpötilassa 125 °C huomattavasti. Fenolin kiehumispiste on kuitenkin huomattavasti korkeampi, joten tutkimusryhmä päätteli, että fenoli aiheuttaisi huomattavaa polymeeriketjujen katkeamista. Molekyylipainoltaan matalat hajoamistuotteet poistuisivat kaasuna 125 °C:ssa, eikä massan pieneneminen johtuisi esimerkiksi liuottimen tai veden kiehumisesta. TGA-kuvaajat viittasivat siis, että fenoli aiheuttaisi huomattavaa maalipinnoitteen rakenteen hajoamista.¹³



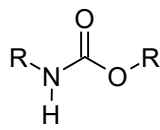
Kuva 9. TGA-kuvaajat maalipinnoitteille PU-1 (ylempi) ja PU-2 (alempi), jotka on altistettu liuotinsysteemeille D (metyleenikloridi, etanoli, vesi ja fenoli), E (etanoli ja fenoli) ja F (metyleenikloridi ja fenoli), sekä liuotinsysteemeille A (metyleenikloridi), B (metyleenikloridi ja etanoli) ja C (metyleenikloridi, etanoli ja vesi). Muokattu lähteestä.¹³

Tutkimusryhmä havaitsi DSC:n avulla muutoksia lasittumislämpötilassa. Altistamattomaan kontrollinäytteeseen verrattuna lasittumislämpötilassa tapahtui yli 50 °C aleneminen liuotinsysteemeille altistettaessa, mikä johti siihen, että maalipinnoite muuttui pehmeäksi ja helposti repeäväksi kalvoksi huoneenlämmössä. Suurin muutos lasittumislämpötilassa tapahtui kirkaalle PU-1 pinnoitteelle liuotinsysteemille D altistettaessa. Kirkas PU-2 pinnoite hajosi liuotinsysteemi D:n vaikutuksesta, ja se muuttui pehmeäksi ja turvonneeksi, toisin kuin täysin formuloitu maalipinnoite PU-2. Tutkimusryhmä spekuloi havainnon perusteella, että pigmentit ja muut lisäaineet maalipinnoitteissa aiheuttivat jonkin asteista joustavaa koheesiota, johon fenoli ei kyennyt vaikuttamaan.¹³

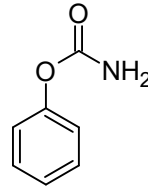
Tutkimusryhmä tutki polyuretaanipinnoitetta PU-2 ennen ja jälkeen liuotinsysteemille F altistamista FTIR:n avulla, vaikka liuotinsysteemi D arvioitiinkin kaikkein tehokkaimmaksi liuottimeksi sen lasittumislämpötiloihin T_g aiheuttamien muutoksien takia. Sen sisältämän hydroksipropyylimetyyliseluloosan signaali peittää kuitenkin alleen FTIR-spektrissä mahdollisesti pinnoitteessa tapahtuvista kemiallisista muutoksista, kuten hajoamisesta, johtuvat signaalit. Pinnoitteen PU-2 FTIR-spektrissä voitiin havaita selkeitä muutoksia verrattaessa spektrejä ennen ja jälkeen liuotinsysteemille F altistamisen (kuva 10). Tutkimusryhmä päätteli, että vetysidoksilla sitoutunutta uretaanikarbonyyliä (**42**) kuvaava signaali kohdassa 1684 cm^{-1} jakautuisi kahdeksi signaaliksi kohtiin 1670 ja 1687 cm^{-1} . Signaali kohdassa 1687 cm^{-1} kuvaa edelleen vetysidoksilla sitoutunutta uretaanikarbonyyliä, ja signaali kohdassa 1670 cm^{-1} vastaisi uretaanikarbonyylin värähtelyä ketjun päässä muodossa $\text{NR}_2\text{-CO-O-Ar}$, joka voisi viitata fenyylkarbamaattiin (**43**). Tästä tutkimusryhmä päätteli, että pinnoitteen hajoaminen tapahtuisi heikon hapon, fenolin, nukleofiilisen hyökkäyksen kautta.¹³



Kuva 10. Vasemmalla FTIR-spektri ja oikealla FTIR-spektri sormenjälkialueelta ennen ja jälkeen kirkkaan maalipinnoitteen altistamista liuotinsysteemille F. Muokattu lähteestä.¹³

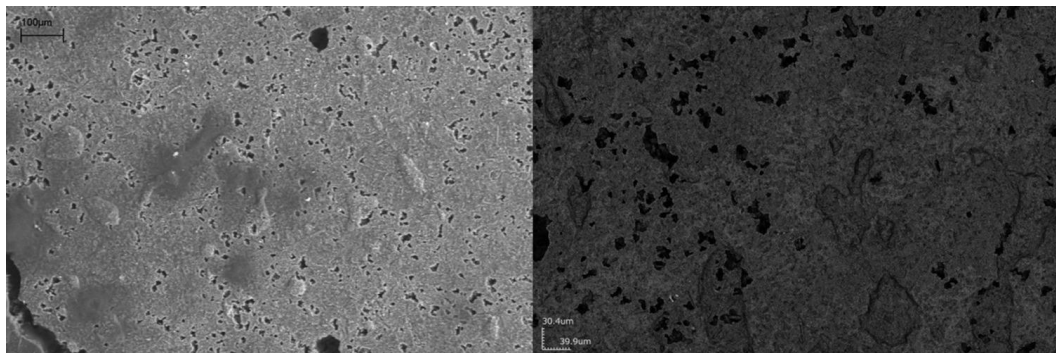


42



43

Tutkimusryhmä tutki näytteitä myös mikroskooppisten menetelmien avulla, ja esimerkiksi kuvan 11 SEM-kuvasta ja optisesta mikrokuvasta on mahdollista havaita maalipinnoitteen hajoamista.¹³ Huangin tutkimusryhmineen sekä Zhangin tutkimusryhmineen tekemissä tutkimuksissa SEM:n avulla analysoidut, polyuretaanipohjaisten vahingoittumattomien pinnoitteiden pinnat olivat tasaisia. Pinnoissa ei ollut havaittavissa SEM:n avulla tutkittuna halkeamia tai juuri muitakaan poikkeamia. Kun polyuretaanipinta altistettiin esimerkiksi kemikaaleille tai erilaisille ympäristöolosuhteille, pinnoitteissa oli havaittavissa selkeitä muutoksia SEM-kuvien avulla tutkittuna.^{52,53} Sen lisäksi Dutta tutkimusryhmineen tutkivat polyuretaanipohjaisten ohuiden pinnoitteiden biologista hajoamista SEM-kuvien avulla. Hajonneissa pinnoitteissa oli havaittavissa aukkoja, jotka näkyivät SEM-kuvissa mustina pilkkuina.⁵⁴ Näiden kaltaisia muutoksia on myös havaittavissa kuvassa 11.¹³



Kuva 11. SEM-kuva (vasemmalla) ja optinen mikrokuva (oikealla) PU-1 pinnoitteesta liuotinsysteemille D altistamisen jälkeen.¹³

Polyuretaanipinnoitteen altistaminen fenolipitoisille liuottimille aiheutti huomattavia muutoksia lasittumislämpötilassa T_g , ja tutkimusryhmä havaitsi muiden analyysimenetelmien avulla fenolin vaikutuksesta aiheutuvaa maalipinnoitteen irreversiibeliä heikkenemistä. FTIR-spektreissä voitiin myös havaita muutoksia verrattaessa ennen ja jälkeen liuottimelle altistamisen, mikä viittaa kemiallisiin muutoksiin pinnoitteessa. Fenolia havaittiin näytteissä

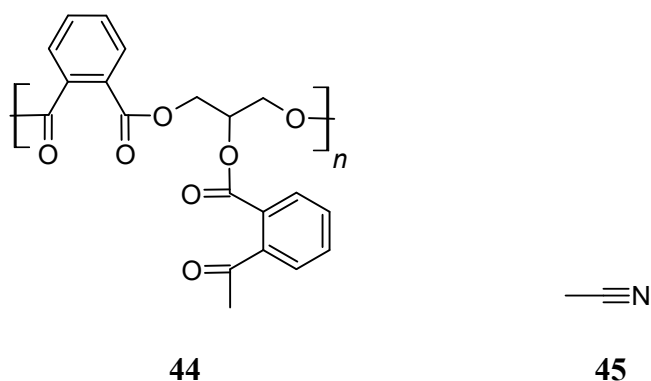
edelleen kuukausien jälkeen tutkimuksen tekemisestä. Fenoli vaikuttaisi edistävän polyuretaanipinnoitteen hajoamista¹³, mutta se on kuitenkin erityisesti terveydelle haitallinen yhdiste^{12,33}, ja sen tilalle on hyvä pyrkiä löytämään vaihtoehtoisia materiaaleja.¹²

3.2.7 Ioniset nesteet maalinpoistossa

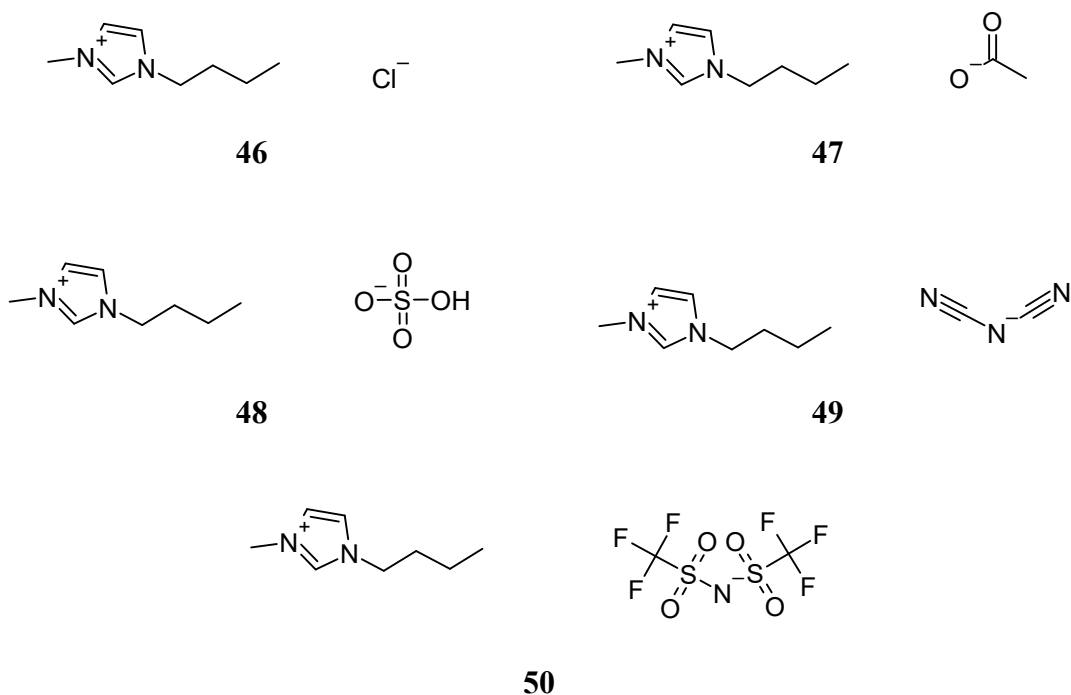
Ioniset nesteet ovat suoloja, jotka koostuvat orgaanisesta kationista, ja orgaanisesta tai epäorgaanisesta anionista. Ne on määritelty alhaisessa lämpötilassa sulaviksi yhdisteiksi, ja usein niiden sulamispiste on noin 100 °C tai sen alle. Kiinnostus IL:iin on noussut huomattavasti viimeisen parin vuosikymmenen aikana, sillä niillä on useita etuja esimerkiksi perinteisiin orgaanisiin liuottimiin verrattuna. IL:illä on matala höyrynpaine, mikä tekee niistä vähemmän herkästi syttyviä kuin useista orgaanisista liuottimista. Matalan höyrynpaineen vuoksi IL:t eivät myöskään haihdu niin voimakkaasti avoimissakaan astioissa tai tiloissa.⁵⁵

IL:iä voidaan käyttää kemian teollisuudessa ja tutkimuksessa useissa eri käyttökohteissa, kuten aromaattisten ja alifaattisten hiilivetyjen erottelussa, glukoosin ja biomassojen konversioreaktioissa, väriaineiden poistossa ja raskasmetallien erottelussa. IL:iä pidetään ympäristöystävällisempänä vaihtoehtona perinteisille orgaanisille liuottimille, ja niiden käyttöä siivoamisen ja lakkapinnoitteiden poistossa on tutkittu onnistunein tuloksien.³² Esimerkiksi Pacheco tutkimusryhmineen tutkivat ionisten nesteiden käyttöä maalausten lakkapintojen poistossa, ja saivat lupaavia tuloksia tutkimuksessaan polyvinyylisetaattihartsin poistosta.⁵⁶

Sarwono tutkimusryhmineen tutkivat erilaisten ionisten nesteiden kykyä poistaa alkydipolymeeri (44) maalipinta puunäytteiden päältä, ja vertasivat sitä VOC:n kykyyn poistaa alkydimaalipinnoitetta. VOC-liuottimina tutkimuksessa käytettiin tolueenia, etanolia ja asetonitriiliä (45). Tutkimuksessa kuivat puunäytteet päällystettiin alkydipolymeerimaalilla siten, että puu kastettiin maaliin viiden minuutin ajan, ja annettiin sitten kuivua viikon ajan. Maalinpoisto suoritettiin kastamalla pinnoitetut puupalat IL:een ja VOC-liuottimiin. Ionisten nesteiden viskositeetti mitattiin, ja tutkittiin sen mahdollista vaikutusta maalinpoistokykyyn.³²

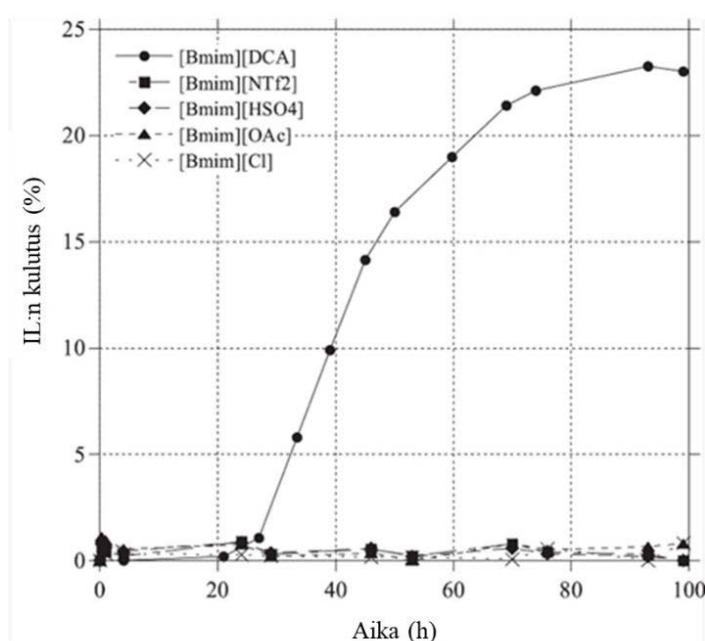


Tutkimusryhmä kokeili viittä erilaista IL:tä, 1-butyyli-3-metyyli-imidatsoliumkloridia ([Bmim][Cl]) (46), 1-butyyli-3-metyyli-imidatsoliumasettaattia ([Bmim][OAc]) (47), 1-butyyli-3-metyyli-imidatsoliumvetysulfaattia ([Bmim][HSO₄]) (48), 1-butyyli-3-metyyli-imidatsolium-disyanamidia ([Bmim][DCA]) (49) ja 1-butyyli-3-metyyli-imidatsoliumbis(trifluorimetyyli-sulfonyyli)imidia ([Bmim][NTf₂]) (50). Ionisten nesteiden viskositeetit mitattiin 25 °C:ssa. ([Bmim][DCA]):lla oli kaikista kokeilluista IL:stä matalin viskositeetti, 27 mPas. ([Bmim][HSO₄):n viskositeetiksi mitattiin 4,32 × 10³ mPas, ([Bmim][OAc]):n 554 mPas ja [Bmim][NTf₂):n 52 mPas.³²



Parhaat tulokset tutkimuksessa maalinpoistoon saavutettiin [Bmim][DCA]:lla, jolla oli käytetyistä ionisista nesteistä matalin viskositeetti. Muut IL:t eivät poistaneet maalipinnoitetta lainkaan, ja korkeamman viskositeetin onkin tutkittu vaikeuttavan esimerkiksi biopolymeerien turpoamista ja rajoittavan diffuusion määrää.^{32,57} [Bmim][NTf₂] ei kuitenkaan poistanut maalia siitä huolimatta, että sillä oli suhteellisen matala viskositeetti. Sarwono tutkimusryhmineen päättelivät, että tämä voisi johtua yhdisteen isosta anionikoosta, jolloin yhdiste ei välttämättä pääse tunkeutumaan polymeeriketjujen väliin kovin tehokkaasti ja että pienikokoisemmat anionit pääsevät tunkeutumaan nopeammin polymeeripinnoitteeseen.³²

Tutkimuksessa tarkasteltiin myös maalipinnoitteen turpoamista eri IL:ille altistettuna mikroskooppikuvien avulla, sekä mittaamalla kuinka paljon ionista nestettä sekä vertailuna käytettyjä VOC-liuottimia näyte otti itseensä. Maalipinnoitteen polymeerien turpoaminen toimii tietynlaisena indikaattorina siitä, että liuotin ja maalipinta reagoivat keskenään. Sarwono tutkimusryhmineen tutkivat pinnoitteen turpoamista punnitsemalla näytteet ennen ja jälkeen maalinpoistoaineelle altistamista vaikutusajan funktiona. Kuvasta 12 on nähtävissä, kuinka [Bmim][DCA]:n tulokset eroavat muiden ionisten nesteiden tuloksista huomattavasti. Muita ionisia nesteitä tutkittaessa näyte ei ole ottanut liuotinta juuri lainkaan, mikä viittaisi siihen, että maalipinnoitteen polymeerit eivät ole turvonneet.³²

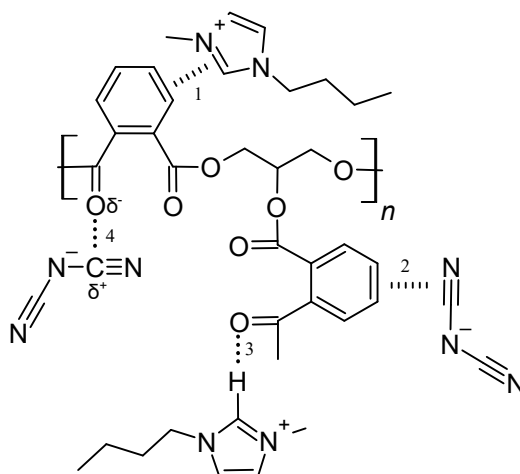


Kuva 12. Tutkimuksessa käytettyjen ionisten nesteiden vaikutus polymeeripinnoitteen turpoamiseen tutkittuna IL:n kulutuksena ajan funktiona. Muokattu lähteestä.³²

Mikroskooppikuvat näytteiden pinnasta vahvistivat, että [Bmim][DCA]:a käytettäessä pinnassa oli nähtävissä muutoksia, jotka viittasivat polymeerin turpoamiseen, kuten pigmentin himmentymistä ja maalipinnoitteen pehmentymistä. Muiden käytettyjen ionisten nesteiden kohdalla vastaavia muutoksia ei ollut havaittavissa. Sarwono tutkimusryhmineen päätteli, että maalinpoistoteho ei ole riippuvainen ainoastaan käytetyn IL:n viskositeetistä, vaan vaikuttavia tekijöitä on muitakin, kuten IL:n rakenteisiin liittyvät tekijät. Ionisten nesteiden anionin koko ei välttämättä ole rakenteellisesti ainoa vaikuttava tekijä maalinpoiston tehoon. Myös

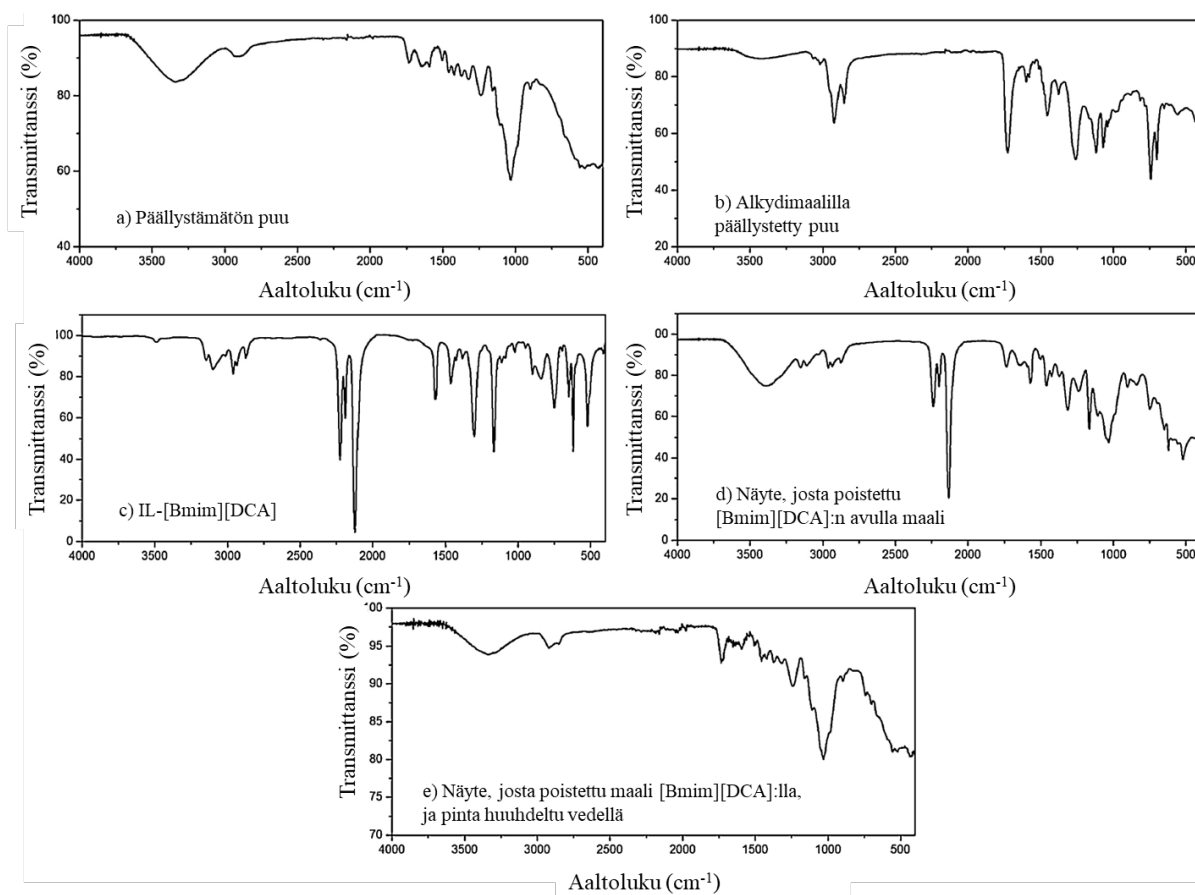
molekyyli-tason vuorovaikutus anionin ja polymeerien välillä voi vaikuttaa maalinpoistoon. Sen lisäksi ionisten nesteiden kationit ja polymeerit voivat vuorovaikuttaa keskenään.³²

Tutkimusryhmä vertaili parhaiten maalinpoistoon toimineen ionisen nesteen [Bmim][DCA]:n rakennetta muihin käytettyihin ionisiin nesteisiin. Kaikissa tutkituissa ionisissa nesteissä kationi oli sama, joten rakenteellisia eroja oli vain anioneissa. Tämän takia kuvassa 13 esitetyt kationin ja polymeerin väliset vuorovaikutukset eivät ole ionisten nesteiden maalinpoistotehon välillä esiintyviä eroja tutkittaessa yhtä oleellisia kuin anionin ja polymeerin väliset vuorovaikutukset. Verrattaessa parhaiten maalinpoistoon toimivaa [Bmim][DCA]:n anionin rakennetta muihin ionisissa nesteissä käytettyihin anioneihin, sen rakenne on tyydyttymättömin. Kuvassa 13 on esitetty tutkimusryhmän ehdottamia anionin ja alkydipolymeerin välisiä sähköstaattisia ja π - π vuorovaikutuksia. Esimerkiksi kuvan 13 mukainen mahdollinen π - π vuorovaikutus anionin tyydyttymättömän kohdan sekä alkydipolymeerin bentseenirenkaan välillä saattaisi tutkimusryhmän mukaan edistää maalinpoistoa.³²



Kuva 13. Sarwonon tutkimusryhmineen ehdottamat vuorovaikutukset alkydipolymeerin ja ionisen nesteen [Bmim][DCA]:n anionin ja kationin välillä, 1) kationi- π vuorovaikutus, 2) π - π vuorovaikutus, 3) vetysidosten muodostuminen ja 4) dipoli-dipoli vuorovaikutus. Uudelleenpiirretty lähteestä.³²

Tutkimusryhmä tutki näytteitä FTIR:n avulla ennen maalinpoistoa ja [Bmim][DCA]:lla tehdyn maalinpoiston jälkeen. Kuvan 14 spektristä a) voitiin havaita lignoselluloosaa sisältäville materiaaleille tyypillisiä funktionaalisten ryhmien signaaleja, kuten OH-ryhmän signaali kohdassa 3000 cm^{-1} , ja polysakkarideille ominainen C-O-C signaali kohdassa $1200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. Tutkimusryhmä havaitsi, että spektrissä d) ei ollut enää havaittavissa spektrin b) alkydimaalipinnalle tyypillisiä signaaleja, mikä viittaisi maalinpoiston olleen onnistunut. Sen sijaan spektrissä d) oli kuitenkin vielä havaittavissa $\text{C}\equiv\text{N}$ -ryhmälle tyypillinen absorptio kohdassa 2224 cm^{-1} , joka viittaisi siihen, että näytteen pinnalle oli jäänyt [Bmim][DCA]:ta. Spektrissä f) tätä signaalia ei kuitenkaan ollut enää havaittavissa sen jälkeen, kun näytteen pinta pyyhittiin vedellä, mikä viittaisi siihen, että ioninen neste on helposti poistettavissa veden avulla. Havainto tukee sitä, että IL:iä voitaisiin tulevaisuudessa käyttää ympäristöystävällisempänä vaihtoehtona esimerkiksi maalinpoistoon.³²



Kuva 14. FTIR-spektrit a) pinnoittamattomasta puunäytteestä, b) alkydimaalilla päällystetystä näytteestä, c) ionisesta nesteestä [Bmim][DCA]:sta, d) näytteestä, josta maali on poistettu [Bmim][DCA]:n avulla ja f) näytteestä, josta pinta puhdistettiin vedellä maalinpoiston jälkeen. Muokattu lähteestä.³²

Tutkimusryhmä arvioi ionisten nesteiden maalinpoistokykyä myös laskennallisesti Hansenin liukoisuusparametrien sekä Flory Hugginsin parametrin avulla. Ionisten nesteiden maalinpoistotehoa voidaan kuvata liuotin-polymeeri-vuorovaikutusparametrien avulla, sillä maalinpoiston toimintamekanismi on tyypillinen liukenemisreaktio liuottimen ja liuotettavan yhdisteen välillä. Tutkimuksessa käytettiin hyödyksi Hansenin liukoisuusparametreja ja niistä laskettuja Hildebrandin liukoisuusparametreja, sekä kirjallisuudesta saaduista IL:n komponenttien liukoisuusparametreista, yhtälön (7) avulla laskettuja kokonaisliukoisuusparametreja δ_{IL} (taulukko 3). Hildebrandin liukoisuusparametreja sekä δ_{IL} :n arvoja vertailtiin tutkimuksessa mikroskoopilla saatuihin tuloksiin, ja todettiin, että Hildebrandin liukoisuusparametrien avulla saatavat tulokset vastaavat paremmin kokeellisia tuloksia. Hildebrandin liukoisuusparametrien mukaan IL:n yhteensopivuus alkydipolymeerin kanssa on $[Bmim][DCA] > [Bmim][NTf2] > [Bmim][HSO4] > [Bmim][OAc] > [Bmim][Cl]$.³²

$$\delta_{IL} = \sqrt{0,6048(\delta_{kationi} \times \delta_{anioni}) - 0,1958\delta_{kationi}^2 - 0,1958\delta_{anioni}^2} \quad (7)$$

Taulukko 3. Kirjallisuusarvoista saadut Hansenin liukoisuusparametrit, sekä niiden avulla laskettu Hildebrandin liukoisuusparametri.³²

Yhdiste	δ_d (MPa ^{0,5})	δ_p (MPa ^{0,5})	δ_h (MPa ^{0,5})	$\delta_{Hildebrand}$ (MPa ^{0,5})	δ_{IL} (MPa ^{0,5})
Alkydipolymeeri	17,50	2,30	7,70	19,26	-
[Bmim][Cl]	19,10	20,70	20,70	35,00	28,56
[Bmim][NTf2]	18,07	14,84	11,45	26,04	26,55
[Bmim][HSO4]	18,42	13,50	12,70	26,13	25,90
[Bmim][OAc]	19,32	13,70	13,97	27,50	29,35
[Bmim][DCA]	17,26	14,71	11,57	25,46	21,21

Näistä liukoisuusparametreista Sarwono tutkimusryhmineen johtivat edelleen Flory Hugginsin vuorovaikutusparametrit IL:n ja polymeerin välille yhtälön (4) avulla. Taulukossa 4 on esitettyä Flory Hugginsin parametrit laskettuna Hildebrandin liukoisuusparametreista (χ_H) ja kokonaisliukoisuusparametrilla δ_{IL} (χ_{IL}), sekä laskuihin käytetyt moolitilavuudet IL:ille. Lasketuista arvoista voidaan havaita, että parametrien perusteella paras IL maalinpoistoon on [Bmim][DCA], joka on linjassa tutkimuksessa saatujen kokeellisten tulosten kanssa. Sarwono tutkimusryhmineen päätteli, että erilaisten parametrien avulla voidaan täten ennustaa IL:n tehoa poistaa alkydimaalia.³²

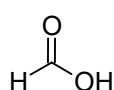
Taulukko 4. Tutkimuksessa lasketut Flory-Hugginsin parametrit sekä laskuihin käytetyt ionisten nesteiden moolitilavuuksien arvot.³²

IL	Moolitilavuus (mol/ml)	χ_H	χ_{IL}
[Bmim][Cl]	160,99	9,95	3,49
[Bmim][NTf2]	291,23	1,86	2,14
[Bmim][HSO4]	184,75	1,91	1,78
[Bmim][OAc]	154,16	2,74	4,10
[Bmim][DCA]	194,01	1,56	0,15

Sarwono tutkimusryhmineen vertasi saatuja tuloksia VOC-liuottimista saatuihin tuloksiin. Alkydimaalipinnoitettujen näytteiden paino kasvoi huomattavasti lyhyessä ajassa, mikä viittaa nopeaan turpoamisreaktioon. Alkydi-VOC-systeemeille lasketut Flory-Hugginsin parametrit olivat hyvin linjassa saatujen tutkimustulosten kanssa, joiden mukaan yhteensopivin liuotin alkydipolymeerin kanssa oli tolueeni. Maalipinta saatiin poistettua puusubstraatin pinnalta tunnissa tolueenilla. IL:t voisivat kuitenkin toimia ympäristöystävällisempänä vaihtoehtona VOC-liuottimille. Esimerkiksi yksi tutkimusryhmän havaitsema hyödyistä oli se, että [Bmim][DCA]:n jäänteiden puhdistaminen pinnalta maalinpoiston jälkeen onnistui lämpimällä vedellä.³²

3.2.8 Muurahaishappo maalinpoistossa

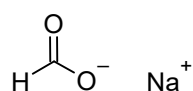
Muurahaishappo (**51**), eli metaanihappo (CH₂O₂) on kirkas väritön neste, jolla on pistävä haju^{10,34}, ja sen moolimassa on 46,026 g/mol, taitekerroin n_D 1,3714, pKa:n arvo 3,75 sekä kiehumispiste t_{bp} 101 °C.³⁴ Muurahaishappoa käytetään teollisuudessa moniin käyttötarkoituksiin, kuten pH:n säätöön hartsien valmistuksessa.³³ Sen lisäksi muurahaishappoa on alettu viimeaikoina käyttämään maalinpoistoaineiden ainesosana.^{10,53} Maalinpoistoaineissa olevien liuottimien on usein tarkoitus turvottaa polymeeripintaa, ja tällöin lisäaineet, kuten hapot, pääsevät paremmin hyökkäämään polymeerien kemiallisiin sidoksiin.¹² Hapot toimivat maalinpoistoaineissa aktivaattoreina, ja usein aktivaattorit valitaan sen mukaan, minkälaiseen maalipintaan niiden halutaan vaikuttavan. Esimerkiksi epoksipohjaisiin maaleihin valitaan usein happoja aktivaattoreiksi, sillä ne voivat hydrolysoida epoksien eetterisidoksia.³⁸



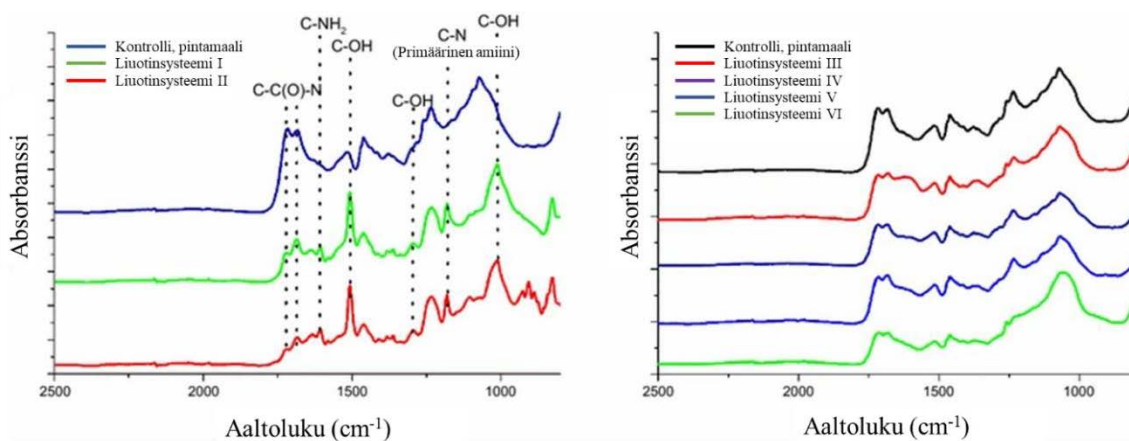
51

Maalinpoistoaineita, joihin on lisättyä happamia lisäaineita, kuten muurahaishappoa, käytetään nykyään laajasti polymeeripinnoitteiden poistoon. Yleensä nämä maalinpoistoaineet toimivat tehokkaammin verrattaessa niihin kemikaaleihin, joihin ei ole lisätty happoja.⁵³ Muurahaishappo on syövyttävä yhdiste¹⁰, mutta yleensä esimerkiksi alumiini- ja komposiittisubstraatit eivät kärsi suurista muutoksista, sillä happamat ainesosat edistävät pinnoitteen nopeaa hajoamista, ja tarvittaessa pinnat voidaan käsitellä ennen maalinpoistoa erilaisilla korroosionestotekniikoilla. Maalinpoistoaineiden happamien aineosien on todettu olevan tärkeä tekijä maalinpoistoprosessissa. Muurahaishappoa voidaan lisätä pienissä, kuten 1,5 % pitoisuuksissa liuotinsysteemeihin, jolloin syntyy neutraali tai lievästi hapan maalinpoistoaine. Lisättävän muurahaishapon määrä riippuu myös käytetystä liuottimesta. Jotta voitaisiin kehittää neutraali tai hieman hapan maalinpoistoaine, tulisi happamien aineosien toimintamekanismi maalinpoistoprosessissa ymmärtää paremmin. Tutkimuksissa on havaittu polyuretaani- ja epoksimateriaalien hajoamista, mutta tarkkaa mekanismia esimerkiksi protonien toiminnasta näissä tutkimuksissa ei ole selvitetty.⁵³

Huang tutkimusryhmineen tutkivat muurahaishapon vaikutusta maalinpoistoon ja polyuretaanin käyttäytymistä erilaisissa liuotinsysteemeissä. Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää, miten muurahaishappo edistää maalipinnan ja pohjamaalin hajoamista. Tutkimuksessa käytettiin kuutta erilaista liuotinsysteemiä sekä tutkittiin epoksipohjamaalia ja polyuretaanimaalia. Liuotinsysteemi I sisälsi vettä (12 m-%) ja muurahaishappoa (88 m-%), liuotinsysteemi II vettä (2,4 m-%), muurahaishappoa (17,6 m-%) ja metyleenikloridia (80 m-%) ja liuotinsysteemi III vettä (2,4 m-%), muurahaishappoa (17,6 m-%) sekä etanolia (80 m-%). Liuotinsysteemi IV sisälsi vettä (80 m-%) ja natriumformiaattia (20 m-%) (52), liuotinsysteemi V pelkkää metyleenikloridia ja liuotinsysteemi VI vettä (82,4 m-%) ja muurahaishappoa (17,6 m-%). Näytteitä tutkittiin FTIR:n, XPS:n ja SEM-kuvien avulla.⁵³



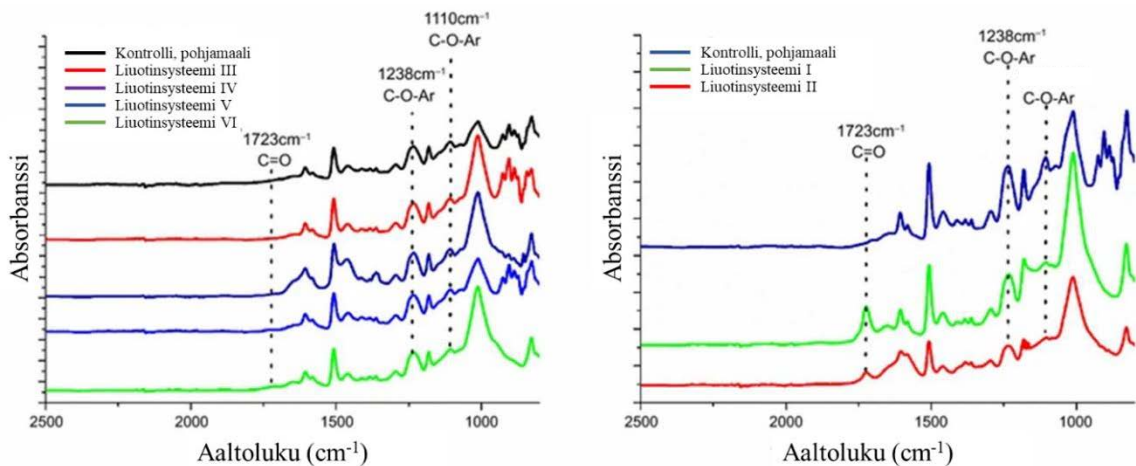
Liuotinsysteemeille I ja II altistettaessa polyuretaanimaali hajosi nopeasti irrotten epoksipohjamaalista. Liuotinsysteemeille I ja II altistettujen polyuretaanien FTIR-spektrit muistuttivat toisiaan, kuvan 15 mukaisesti. Spektreistä oli havaittavissa neljä uutta signaalia kontrollinäytteen spektriin verrattaessa, mikä viittaisi polymeerin esterisidosten hydrolysoitumiseen. Signaali kohdassa $1014,38\text{ cm}^{-1}$ viittaisi alifaattisen alkoholin C-OH-ryhmän venytysvärähtelyyn ja signaali kohdassa $1180,22\text{ cm}^{-1}$ primäärisen amiinin C-N-ryhmän venytysvärähtelyyn. Kolmas uusi signaali kohdassa $1291,11\text{ cm}^{-1}$ viittaisi karbamiinihapon C-OH-ryhmän venytysvärähtelyyn ja signaali kohdassa $1607,38\text{ cm}^{-1}$ primäärisen amiinin NH₂-ryhmän värähtelyyn. Molemmissa näytteissä oli havaittavissa myös signaalit esterikarbonyyliryhmän ($1721,32\text{ cm}^{-1}$) ja amidikarbonyyliryhmän ($1687,07\text{ cm}^{-1}$) kohdilla, mutta signaalien intensiteetti oli heikompi kuin kontrollinäytteessä. Havainto vahvistaa sitä, että polyuretaanimaali on hajonnut liuotinsysteemeille I ja II altistettaessa.⁵³



Kuva 15. Eri liuotinsysteemeille altistettujen polyuretaanipinnoitettujen näytteiden sekä kontrollinäytteen FTIR-spektrit. Muokattu lähteestä.⁵³

Liuotinsysteemeille III, IV, V ja VI altistetuissa polyuretaaninäytteiden FTIR-spektreissä ei ollut käytännössä havaittavissa muutoksia kontrollinäytteen FTIR-spektriin (kuva 15), mikä viittaisi siihen, että näytteissä ei tapahtunut minkäänlaisia kemiallisia muutoksia. Tutkimusryhmä ei havainnut myöskään visuaalisesti arvioiden, että kyseisistä näytteistä olisi lähtenyt maalia irti. Liuotinsysteemissä II, III ja VI oli saman verran muurahaishappoa, mutta vain liuottimella II maali lähti irti. Tämä vahvistaa valitun liuottimen tärkeyden maalinpoiston kannalta, sillä liuotinsysteemissä II käytetty metyleenikloridi turvottaa polymeeripinnoitetta, kun taas liuotinsysteemissä III käytetty etanoli ei. Pelkällä metyleenikloridilla maali ei kuitenkaan lähtenyt irti.⁵³

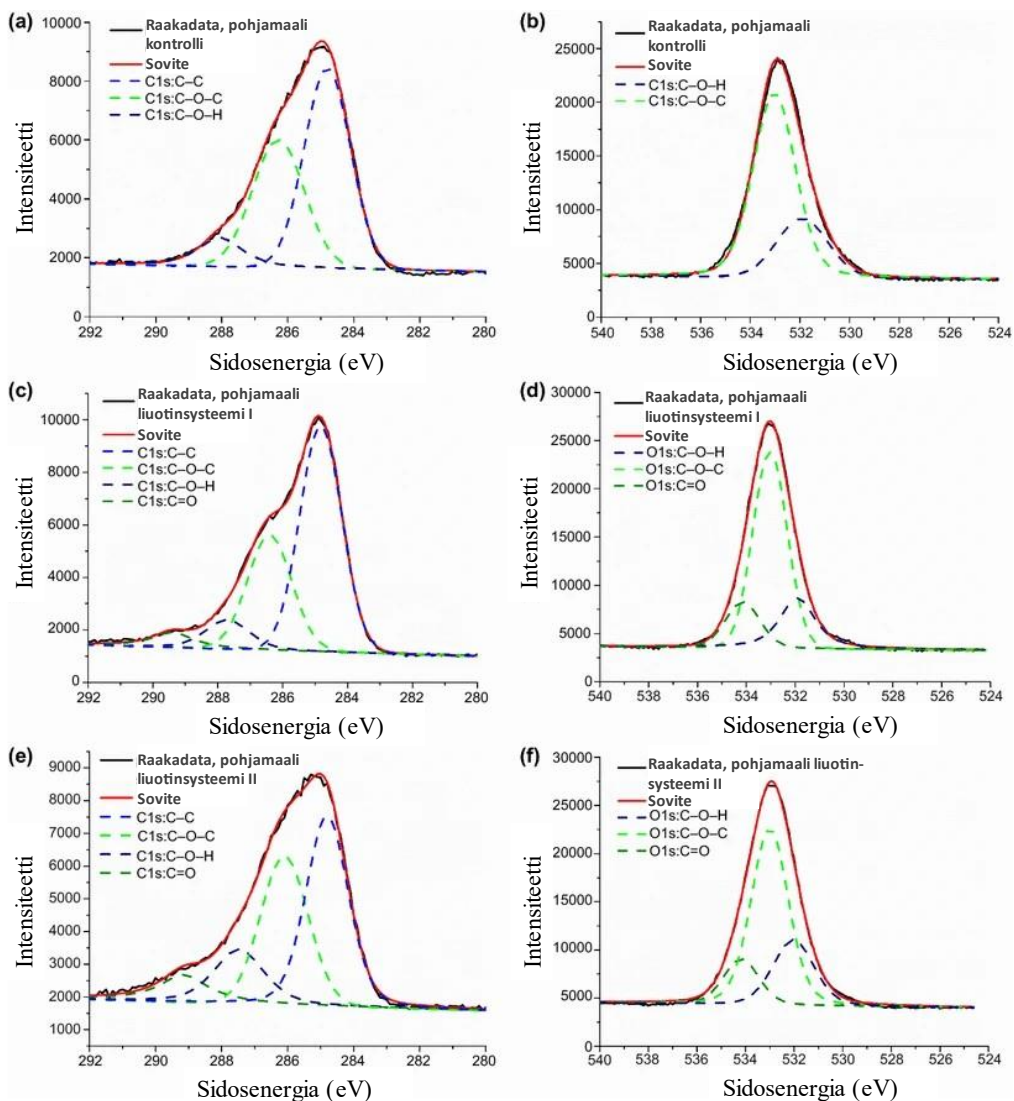
Tutkimusryhmä tutki muurahaishapon vaikutusta myös epoksipohjamaaliin. Epoksipohjamaalinäytteiden FTIR-spektreistä oli havaittavissa kuvasta 16 katsottuna, että liuotinsysteemeillä I ja II epoksipohjamaali vaikutti hajoavan, sillä uudet signaalit spektrissä viittaavat kemiallisiin muutoksiin epoksinnoitteessa. Esimerkiksi signaali kohdassa $1722,71\text{ cm}^{-1}$ viittasi siihen, että liuotinsysteemeille I ja II altistetut epoksipolymeerit sisälsivät karbonyyliryhmiä. Sen lisäksi signaalit kohdissa $1238,31$ ja $1110,01\text{ cm}^{-1}$ olivat intensiteetiltään pienemmät liuotinsysteemeille I ja II altistamisen jälkeen verrattuna kontrollinäytteeseen, mikä voisi viitata myös epoksimaalin hajoamiseen.⁵³



Kuva 16. Eri liuotinsysteemeille altistettujen epoksinnoitettujen näytteiden sekä kontrollinäytteen FTIR-spektrit. Muokattu lähteestä.⁵³

Tutkimusryhmä ei kuitenkaan havainnut merkittäviä muutoksia liuotinsysteemeille III, IV, V ja VI altistettujen näytteiden FTIR-spektrissä verrattuna kontrollinäytteen spektriin kuvan 16 mukaisesti. Vaikka visuaalisesti näytteiden pinnat muuttuivat pehmeiksi turpoamisen seurauksena myös liuotinsysteemeitä III, IV, V ja VI käytettäessä, epoksimaali pysyi kiinni tiukasti substraatissa, eikä FTIR-spektri viittaa epoksimaalissa tapahtuneen kemiallisia muutoksia. Pinnon hajoamista ja kemiallisia muutoksia voidaan arvioida myös SEM-kuvien avulla. Esimerkiksi, vaikka epoksimaali pysyi kiinni substraatissa liuotinsysteemille I altistettaessa, SEM-kuvien avulla voitiin havaita kuitenkin maalipinnan hajoamista, ja täten tukea FTIR-spektreistä saatuja tuloksia.⁵³

XPS on usein polymeerimateriaalien tutkimiseen käytetty menetelmä, ja FTIR-analyysit yhdistettynä XPS:n kanssa mahdollistavat tarkempien analyysien tekemisen. Tutkimusryhmä tutki maalipinnoitteiden hajoamisprosessia XPS:n avulla. Kuvasta 17 on nähtävissä epoksipohjamaalinäytteiden XPS-spektrit, joiden avulla tutkimusryhmä pystyi varmistamaan, että epoksimaaleissa tapahtui kemiallisia muutoksia liuotinsysteemien I ja II vaikutuksesta. Esimerkiksi C 1s spektristä c) on nähtävissä C=O signaali kohdassa 289,2 eV, joka voisi viitata karbonyyliryhmään, ja signaalia ei ole havaittavissa kontrollinäytteen spektrissä a). Sen lisäksi O 1s spektristä d) on havaittavissa myös karbonyyliryhmään viittaava C=O-signaali 534,1 eV. Samanlaisia muutoksia oli myös havaittavissa spektreissä e) ja f), mikä viittaa karbonyyliryhmien syntyyn, kun epoksimaali on altistettu myös liuotinsysteemille II.⁵³



Kuva 17. Epoksipohjamaalinäytteiden XPS-spektrit, joista a) ja b) spektrit kontrollinäytteelle, c) ja d) spektrit liuotinsysteemille I altistetulle näytteelle sekä e) ja f) spektrit liuotinsysteemille II altistetulle näytteelle. Muokattu lähteestä.⁵³

Tutkimusryhmä päätteli FTIR-spektreistä ja niistä löydetyistä hajoamistuotteiden signaaleista, että polyuretaanin hajotessa syntyy primääristä amiinia, kun taas epoksimaalin hajotessa muurahaishapon vaikutuksesta syntyy aldehydejä. Tutkimuksessa todettiin, että tarvittava muurahaishapon pitoisuus maalinpoistoaineessa riippui käytetyn liuottimen kyvystä turvottaa maalipintaa. Muurahaishappo vaikutti hajottavan epoksi- ja polyuretaanimaaleja sekä kiihdyttävän polymeerien turpoamisreaktiota. Sopivan liuottimen valinta vaikutti kiihdyttävän tätä prosessia entisestään.⁵³ Esimerkiksi metyleenikloridi sekä fenoli ovat usein maalinpoistoaineissa käytettäviä liuottimia, mutta ympäristö- ja turvallisuussyistä maalinpoistoaineiden haitallisia kemikaaleja on pyritty korvaamaan turvallisemmilla vaihtoehdoilla.^{11,13,38,53} Maalinpoistoaineiden kehittäminen turvallisempaan suuntaan on tärkeää. Esimerkiksi happopitoisilla maalinpoistoaineilla on saatu lupaavia tuloksia maalinpoistoprosessin kannalta, ja muun muassa muurahaishappo on maalinpoistoaineissa usein käytetty happoaktivaattori.⁵³

3.2.9 Yhteenvedo kemikaaleihin pohjautuvista maalinpoistomenetelmistä

Polymeeripohjaisten yhdisteiden, kuten maalipinnoitteiden ja liuottimien vuorovaikutusta sekä polymeerien liukenemista liuottimeen voidaan ennustaa erilaisten liukoisuusparametrien avulla.¹² Hansenin liukoisuusparametrit voidaan johtaa Hildebrandin liukoisuusparametrilla, ja ne ottavat huomioon yhdisteiden poolittomat dispersiovoimat, pooliset voimat sekä vetysidosten vaikutukset.⁴² Ne eivät kuitenkaan kerro välttämättä mitään polymeerien liukenemiseen liittyvästä reaktiokinetiikasta, johon esimerkiksi molekyylien koko saattaa vaikuttaa. Hansenin liukoisuusparametrit ovat tästä huolimatta hyvä lähtökohta polymeerin ja liuottimen yhteensopivuuden ennustamisessa.³⁶ Esimerkiksi metyleenikloridin Hansenin liukoisuusparametrit ovat samankaltaiset polyuretaanin kanssa, joten metyleenikloridin tehokkuus maalinpoistoprosessissa on odotettavaa.¹¹

Hansenin liukoisuusparametrien lisäksi voidaan hyödyntää sekä Flory-Hugginsin parametria, että Flory-Rehnerin yhtälöä. Flory-Hugginsin liukoisuusparametri ottaa huomioon entropian, sekä molekyylin koon ja polymerisaatioasteen, jotka ovat tärkeitä tekijöitä maalinpoistoprosessin kannalta. Flory-Rehnerin yhtälön avulla voidaan taas kuvata polymeeriverkoston turpoamista, ja yhtälöä voidaan soveltaa myös maalinpoistoprosessin mallintamiseen.¹² Substraattiin kiinnittyneiden ohuiden polymeeripinnoitteiden turpoamisen mallintamisessa tulee kuitenkin mahdollisesti ottaa huomioon se, että polymeeri pääsee turpoamaan vain yksiulotteisesti⁴⁷, ja turpoamisen rajoittuminen vain substraatista pois päin saattaa ilmetä maalipinnan kuplimisena ja rypistymisenä.³⁸

Liuottimien ja polymeerien välillä tapahtuvia kemiallisia reaktioita voidaan tutkia useilla eri menetelmillä. Esimerkiksi XPS ja FTIR ovat käytettyjä menetelmiä polymeerimateriaalien tutkimiseen.⁵³ Tämän lisäksi tutkimuksissa on käytetty muun muassa SEM-kuvia polymeeripinnoitteiden hajoamisen tutkimiseen, sekä hyödynnetty NMR:aa, DSC:aa, ja TGA:ta selittämään yhdisteiden ja polymeerien välillä tapahtuvia reaktioita. Taulukkoon 5 on koottu tarkastelluissa tutkimuksissa tutkitut yhdisteet, sekä ionisten nesteiden kannalta parhaiten maalinpoistoon toiminut yhdiste. Sen lisäksi taulukosta on nähtävissä tutkitut polymeerimaalipinnoitteet, ja niihin tapahtuneet merkittävimmät muutokset sekä tutkimusryhmien spekuloidut mahdolliset reaktiot yhdisteiden ja polymeerien välillä.^{11,13,32,53}

Taulukko 5. Työssä tarkastelluissa tutkimuksissa tutkitut yhdisteet ja polymeerimaalit, sekä yhdisteiden vaikutus polymeerimaaleihin.

Tutkittu yhdiste	Tutkitut polymeerimaalit	Yhdisteen vaikutus polymeerimaaliin
Metyleenikloridi ¹¹	Polyuretaani	<ul style="list-style-type: none"> Lasittumislämpötilan lasku Pinnoitteen pehmeneminen ja turpoaminen Polyuretaanin ja metyleenikloridin välisiä vuorovaikutuksia, jotka häiritsevät polyuretaanin karbonyyliryhmien vetysidosten muodostamia ristisidoksia
Fenoli ¹³	Polyuretaani	<ul style="list-style-type: none"> Lasittumislämpötilan huomattava lasku Maalipinnan irreversiibeli hajoaminen Toimii mahdollisesti heikkona happona mahdollistaen polymeerirakenteen hajoamisen nukleofiilisen hyökkäyksen kautta
IL- [Bmim][DCA] ³²	Alkydi	<ul style="list-style-type: none"> Maalipinnan turpoaminen Maalin adheesion väheneminen substraattiin Mahdollisia sähköstaattisia ja π-π-vuorovaikutuksia polymeerin ja ionisen nesteen anionin ja kationin välillä
Muurahaishappo ⁵³	Polyuretaani ja epoksi	<ul style="list-style-type: none"> Polyuretaanin hajoaminen muun muassa primääriseksi amiiniksi Epoksin hajoaminen muun muassa aldehydeiksi Polymeerien turpoamisreaktion kiihdyttäminen sopivan liuottimen läsnä ollessa

Taulukosta 5 katsottuna, tutkimuksissa on havaittu esimerkiksi perinteisesti maalinpoistoaineissa käytetyn pienikokoisen metyleenikloridin pehmentävän ja turvottavan polyuretaanimaalien pintaa, jonka jälkeen fenoli pääsee lisäliuottimena edistämään polyuretaanin hajoamisprosessia toimien samalla heikkona happona. Metyleenikloridin ja fenolin havaittiin vuorovaikuttavan polyuretaanien kanssa toisistaan poikkeavilla tavoilla. Metyleenikloridi vaikuttaisi häiritsevän karbonyyliryhmien välisten vetysidosten muodostamia ristsidoksia, kun taas fenoli vaikuttaisi toimivan heikkona happona hajottaen polymeerin rakennetta nukleofiilisen hyökkäyksen kautta. Tutkimukset suorittivat kokoonpanoiltaan miltei samat tutkimusryhmät, ja fenoliin liittyvä tutkimus toimi jatkotutkimuksena metyleenikloridiin liittyvälle tutkimukselle. Tutkimuksissa käytetyt polyuretaanipinnoitteet olivat samanlaisia.^{11,13}

Myös muurahaishapon vaikutusta maalinpoistoprosessiin aktivaattorina on tutkittu, ja sen on havaittu edistävän epoksi- ja polyuretaanimaalien hajoamisprosessia. Toimiakseen kunnolla se vaatii kuitenkin avukseen oikeanlaisen liuottimen, joka turvottaa polymeeriverkkoa.⁵³ Ionisiin nesteisiin liittyvässä tutkimuksessa hyödynnettiin myös Hansenin liukoisuusparametreja ja Flory-Hugginsin parametreja. Parhaiten IL:istä toimi [Bmim][DCA], jonka tehon epäiltiin johtuvan erityisesti anionin pienemmästä koosta sekä mahdollisista vuorovaikutuksista polymeerin kanssa. Maalinpoiston tulokset vastasivat parametrien avulla ennustettuja ionisten nesteiden ja alkydipolymeerin yhteensopivuuksia.³²

4. YHTEENVETO

Maalipinnoitteita käytetään usealla teollisuuden alalla, ja erilaisia maalipinnoitteita on kehitetty huomattavasti viime aikoina ympäristöystävällisemmiksi ja turvallisemmiksi. Maalipinnoitteet koostuvat usein kolmesta kerroksesta, primer-pinnoitteesta sekä pohja- ja pintamaalista. Polymeeripohjaisia maalipinnoitteita on lukuisia erilaisia, ja maalityyppi valitaan sen mukaan, mitä pinnoitteelta halutaan. Maalipinnoitteet voivat suojata substraattia esimerkiksi korroosiolta ja UV-valolta, sekä toimia suojana mekaanista rasitusta kuten naarmuuntumista vastaan. Maalipinnoitteisiin voidaan lisätä myös useita lisäaineita, kuten pinta-aktiivisia aineita ja UV-stabilointiaineita.

Maalinpoisto substraatin pinnalta on tärkeää useissa teollisuuden sovellutuksissa. Erilaisia maalinpoistomenetelmiä on sekä kemiallisia että mekaanisia, kuten laser- ja ultraäänimaalinpoisto. Maalinpoistomenetelmät saattavat vaurioittaa substraattia maalipinnan alla, sekä aiheuttaa ympäristölle haitallista jätettä. Kemikaaleihin pohjautuva maalinpoisto on yleisesti käytetty menetelmä, mutta siinä käytetyt liuottimet ovat usein ympäristölle sekä käyttäjälleen vaarallisia, ja näitä haitallisia liuottimia on pyritty korvaamaan turvallisemmilla vaihtoehdoilla. Maalinpoistoaineisiin voidaan lisätä muun muassa lisäliuottimia, sekä aktivaattoreita, kuten happoja ja emäksiä tehostamaan maalinpoistoprosessia. Sen lisäksi maalinpoistoaineisiin voidaan lisätä myös pinta-aktiivisia aineita sekä sakeuttamisaineita. Liuottimiin perustuvien maalinpoistoaineiden toimintamekanismi perustuu molekyylikooltaan pienien liuottimien kykyyn läpäistä maalipinnoitteen ristisitoutunut polymeeriverkko ja turvottaa polymeeriä, jolloin maalinpoistoaineen muut aktiiviset aineet pääsevät edistämään maalinpoistoa entisestään.

Tässä työssä tarkasteltujen tutkimusten tulokset ovat linjassa maalinpoistoprosessien mekanismeista löytyvän muun kirjallisuuden kanssa. Tutkimusten avulla voitiin koota joidenkin yhdisteiden ja polymeeripinnoitteiden vuorovaikutusten toimintamekanismeja yhteen. Molekyylikooltaan pienet liuottimet, kuten tutkimuksissa tutkittu metyleenikloridi, vaikuttaisivat turvottavan polymeerejä. Myös aktivaattorien, kuten muurahaishapon rooli maalinpoistoprosesseissa voi olla merkittävä. Liukoisuusparametrien avulla voidaan ennustaa liuottimien ja polymeerien yhteensopivuutta, ja näin pyrkiä kehittämään tehokkaampia maalinpoistoaineita. Jotta tulevaisuudessa voitaisiin kehittää turvallisempia, mutta edelleen tehokkaita maalinpoistoaineita, tutkimusta tulisi laajentaa koskemaan useampia maalipinnoitteita ja keskittyä erityisesti turvallisempien liuottimien ja yhdisteiden maalinpoistomekanismien tutkimiseen.

5. KIRJALLISUUSVIITTEET

1. Marrion, A. *The Chemistry and Physics of Coatings*, 2. painos.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2004**.
2. Khanna, A. S. *High-Performance Organic Coatings*; Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering; Elsevier Science: Burlington, **2008**.
3. Barletta, M.; Gisario, A.; Tagliaferri, V. Advance in Paint Stripping from Aluminium Substrates. *J. Mater. Process. Technol.* **2006**, *173* (2), 232–239. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.11.029>.
4. Sover, A. Research on the Process of Paint Removal from Thermoplastic Materials by Laser. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*; **2019**; Vol. 564. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/564/1/012028>.
5. Zhao, H.; Qiao, Y.; Du, X.; Wang, S.; Zhang, Q.; Zang, Y.; Liu, X. Laser Cleaning Performance and Mechanism in Stripping of Polyacrylate Resin Paint. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process* **2020**, *126* (5), 360. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03551-0>.
6. Li, X.; Wang, H.; Yu, W.; Wang, L.; Wang, D.; Cheng, H.; Wang, L. Laser Paint Stripping Strategy in Engineering Application: A Systematic Review. *Optik (Stuttg)* **2021**, *241*, 167036. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167036>.
7. Kumar, M.; Bhargava, P.; Biswas, A. K.; Sahu, S.; Mandloi, V.; Ittoop, M. O.; Khattak, B. Q.; Tiwari, M. K.; Kukreja, L. M. Epoxy-Paint Stripping Using TEA CO₂ Laser: Determination of Threshold Fluence and the Process Parameters. *Opt. Laser. Technol.* **2013**, *46* (1), 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2012.04.021>.
8. Zhang, B.-C.; Jia, X.-J.; Li, F.-Y.; Sun, Y.-H. Research on the Effect of Molten Salt Ultrasonic Composite Cleaning for Paint Removal. *ACS Omega* **2019**, *4* (16), 17072–17082. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02880>.
9. Spur, G.; Uhlmann, E.; Elbing, F. Dry-Ice Blasting for Cleaning: Process, Optimization and Application. *Wear* **1999**, 233–235, 402–411. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00204-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00204-5).
10. Durrani, T.; Clapp, R.; Harrison, R.; Shusterman, D. Solvent-Based Paint and Varnish Removers: A Focused Toxicologic Review of Existing and Alternative Constituents. *J. Appl. Toxicol.* **2020**, *40* (10), 1325–1341. <https://doi.org/10.1002/jat.3979>.
11. Young, C. N.; Clayton, C. R.; Yesinowski, J. P.; Wynne, J. H.; Watson, K. E. Physicochemical Investigation of Chemical Paint Removers: Interactions of Methylene Chloride with Polyurethane Coatings. *Prog. Org. Coat.* **2014**, *77* (1), 232–241. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.09.005>.
12. Croll, S. G. Application of the Flory-Rehner Equation and the Griffith Fracture Criterion to Paint Stripping. *J. Coat. Technol. Res.* **2010**, *7* (1), 49–55. <https://doi.org/10.1007/s11998-009-9166-4>.
13. Young, C. N.; Clayton, C. R.; Wynne, J. H.; Yesinowski, J. P.; Daniels, G. C. Physicochemical Investigation of Chemical Paint Removers. II: Role and Mechanism of Phenol in the Removal of Polyurethane Coatings. *Prog. Org. Coat.* **2015**, *88*, 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.06.014>.

14. Sarrica, S. M. *Paints: Types, Components, and Applications*; Chemistry Research and Applications; Nova Science Publisher's: New York, **2011**.
15. Akindoyo, J. O.; Beg, M. D. H.; Ghazali, S.; Islam, M. R.; Jeyaratnam, N.; Yuvaraj, A. R. Polyurethane Types, Synthesis and Applications-a Review. *RSC Adv* **2016**, *6* (115), 114453–114482. <https://doi.org/10.1039/c6ra14525f>.
16. Abraham, T. W.; Höfer, R. 10.03 - Lipid-Based Polymer Building Blocks and Polymers. Teoksessa: *Polymer Science: A Comprehensive Reference*; Matyjaszewski, K., Möller, M., Toimittaja; Elsevier: Amsterdam, **2012**; s. 15–58.
17. Araujo, W. S.; Margarit, I. C. P.; Mattos, O. R.; Fragata, F. L.; De Lima-Neto, P. Corrosion Aspects of Alkyd Paints Modified with Linseed and Soy Oils. *Electrochim. Acta*. **2010**, *55* (21), 6204–6211. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.03.088>.
18. Das, P.; Sharma, N.; Puzari, A.; Kakati, D. K.; Devi, N. Synthesis and Characterization of Neem (*Azadirachta Indica*) Seed Oil-Based Alkyd Resins for Efficient Anticorrosive Coating Application. *Polym. Bull.* **2021**, *78* (1), 457–479.
19. Bora, M. M.; Gogoi, P.; Deka, D. C.; Kakati, D. K. Synthesis and Characterization of Yellow Oleander (*Thevetia Peruviana*) Seed Oil-Based Alkyd Resin. *Ind. Crops. Prod.* **2014**, *52*, 721–728. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.11.012>.
20. Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. *Organic Chemistry*; Oxford University Press: Oxford, **2012**.
21. Mattox, D. M. Chapter 13 - Cleaning. Teoksessa: *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Second Edition)*; Mattox, D. M., Toimittaja; William Andrew Publishing: Boston, **2010**; s. 475–527.
22. Mason, T. J. Ultrasonic Cleaning: An Historical Perspective. *Ultrason. Sonochem.* **2016**, *29*, 519–523. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.05.004>.
23. Martin, P. M. Chapter 3 - Surface Preparation for Film and Coating Deposition Processes. Teoksessa: *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (3. painos)*; Martin, P. M., Toimittaja; William Andrew Publishing: Boston, **2010**; s. 93–134.
24. Madhukar, Y. K.; Mullick, S.; Nath, A. K. Development of a Water-Jet Assisted Laser Paint Removal Process. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *286*, 192–205. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.046>.
25. Liu, W.; Wang, N.; Han, J.; Xu, J.; Li, Z.; Qin, W. Thermal Degradation Behaviors and Evolved Products Analysis of Polyester Paint and Waste Enameled Wires during Pyrolysis. *Waste Manag.* **2020**, *107*, 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.04.005>.
26. Jasim, H. A.; Demir, A. G.; Previtali, B.; Taha, Z. A. Process Development and Monitoring in Stripping of a Highly Transparent Polymeric Paint with Ns-Pulsed Fiber Laser. *Opt. Laser. Technol.* **2017**, *93*, 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.01.031>.
27. Shamsujjoha, M.; Agnew, S. R.; Brooks, J. R.; Tyler, T. J.; Fitz-Gerald, J. M. Effects of Laser Ablation Coating Removal (LACR) on a Steel Substrate: Part 2: Residual Stress and Fatigue. *Surf. Coat. Technol.* **2015**, *281*, 206–214. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.034>.

28. Shamsujjoha, M.; Agnew, S. R.; Melia, M. A.; Brooks, J. R.; Tyler, T. J.; Fitz-Gerald, J. M. Effects of Laser Ablation Coating Removal (LACR) on a Steel Substrate: Part 1: Surface Profile, Microstructure, Hardness, and Adhesion. *Surf. Coat. Technol.* **2015**, *281*, 193–205. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.01.071>.
29. Madhukar, Y. K.; Mullick, S.; Chakraborty, S. S.; Nath, A. K. Effect of Water-Jet on Laser Paint Removal Behaviour. *Procedia. Eng.* **2013**, *64*, 467–472. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.09.120>.
30. Chen, G. X.; Kwee, T. J.; Tan, K. P.; Choo, Y. S.; Hong, M. H. Laser Cleaning of Steel for Paint Removal. *Appl. Phys. A. Mater. Sci. Process.* **2010**, *101* (2), 249–253. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5811-0>.
31. Klossek, M. L.; Touraud, D.; Kunz, W. Highly and Fully Water Dilutable Sustainable Microemulsions with Dibasic Esters as Oil Phase. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, *1* (6), 603–610. <https://doi.org/10.1021/sc300132x>.
32. Sarwono, A.; Man, Z.; Idris, A.; Nee, T. H.; Muhammad, N.; Khan, A. S.; Ullah, Z. Alkyd Paint Removal: Ionic Liquid vs Volatile Organic Compound (VOC). *Prog. Org. Coat.* **2018**, *122*, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.05.005>.
33. Wexler, P.; Abdollahi, M.; De Peyster, A.; Gad, S. C.; Greim, H.; Harper, S.; Moser, V. C.; Ray, S.; Tarazona, J.; Wiegand, T. J. *Encyclopedia of Toxicology*, 3. painos.; Academic Press: London, **2014**.
34. Rumble Thomas J. Bruno ja Maria J. Doa., J. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 102. painos.; Chapman & Hall/CRC Press: Boca Raton, FL, **2021**; Internet-versio.
35. Kong, D.; Dolzhenko, A. V. Cyrene: A Bio-Based Sustainable Solvent for Organic Synthesis. *Sustain. Chem. Pharm.* **2022**, *25*, 100591. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100591>.
36. Zhenova, A. Challenges in the Development of New Green Solvents for Polymer Dissolution. *Polym. Int.* **2020**, *69* (10), 895–901. <https://doi.org/10.1002/pi.6072>.
37. Marino, T.; Galiano, F.; Molino, A.; Figoli, A. New Frontiers in Sustainable Membrane Preparation: Cyrene™ as Green Bioderived Solvent. *J. Memb. Sci.* **2019**, *580*, 224–234. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.034>.
38. Wollbrinck, T. The Composition of Proprietary Paint Strippers. *J. Am. Inst. Conserv.* **1993**, *32* (1), 43–57. <https://doi.org/10.1179/019713693806066474>.
39. Hansen, C. M. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook: 2. painos*; CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, **2007**.
40. Barton, A. F. M. *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, 2. painos*; CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida **2017**.
41. Roughton, B. C.; White, J.; Camarda, K. V; Gani, R. Simultaneous Design of Ionic Liquids and Azeotropic Separation Processes. Teoksessa: *Computer Aided Chemical Engineering*; Pistikopoulos, E. N., Georgiadis, M. C., Kokossis, A. C., Toimittaja.; Elsevier, **2011**; Vol. 29, s. 1578–1582.
42. Lindvig, T.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M. A Flory–Huggins Model Based on the Hansen Solubility Parameters. *Fluid. Phase. Equilib.* **2002**, *203* (1), 247–260. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(02\)00184-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-3812(02)00184-X).

43. Lambourne, R. 4 - Solvents, Thinners, and Diluents. Teoksessa: *Paint and Surface Coatings (2. painos)*; Lambourne, R., Strivens, T. A., Toimittaja; Woodhead Publishing, **1999**; s. 166–184. <https://doi.org/https://doi.org/10.1533/9781855737006.166>.
44. Durkee, J. B. *Cleaning with Solvents: Science and Technology*; William Andrew: Oxford, **2014**.
45. Huang, W.; Wang, H.; Li, C.; Wen, T.; Xu, J.; Ouyang, J.; Zhang, C. Measurement and Correlation of Solubility, Hansen Solubility Parameters and Thermodynamic Behavior of Clozapine in Eleven Mono-Solvents. *J. Mol. Liq.* **2021**, *333*, 115894. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115894>.
46. Ovejero, G.; Pérez, P.; Romero, M. D.; Guzmán, I.; Díez, E. Solubility and Flory Huggins Parameters of SBES, Poly(Styrene-*b*-Butene/Ethylene-*b*-Styrene) Triblock Copolymer, Determined by Intrinsic Viscosity. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43* (4), 1444–1449. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.01.007>.
47. Toomey, R.; Freidank, D.; Rühle, J. Swelling Behavior of Thin, Surface-Attached Polymer Networks. *Macromolecules* **2004**, *37* (3), 882–887. <https://doi.org/10.1021/ma034737v>.
48. Richbourg, N. R.; Peppas, N. A. The Swollen Polymer Network Hypothesis: Quantitative Models of Hydrogel Swelling, Stiffness, and Solute Transport. *Prog. Polym. Sci.* **2020**, *105*, 101243. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101243>.
49. McParland, M.; Bates, N. *Toxicology of Solvents*; Rapra Technology Ltd: Shawbury, U.K., **2002**.
50. Deshmukh, K.; Basheer Ahamed, M.; Deshmukh, R. R.; Khadheer Pasha, S. K.; Bhagat, P. R.; Chidambaram, K. 3 - Biopolymer Composites With High Dielectric Performance: Interface Engineering. Teoksessa: *Biopolymer Composites in Electronics*; Sadasivuni, K. K., Ponnamma, D., Kim, J., Cabibihan, J.-J., AlMaadeed, M. A., Toimittaja; Elsevier, **2017**; s. 27–128.
51. KOMISSIION ASETUS (EU) N:O 276/2010, Annettu 31 Päivänä Maaliskuuta 2010, Kemikaalien Rekisteröinnistä, Arvioinnista, Lupamenettelyistä Ja Rajoituksista Annetun Euroopan Parlamentin Ja Neuvoston Asetuksen (EY) N:O 1907/2006 (REACH) Liitteen XVII Muuttamisesta (Dikloorimetaani, Lamppuöljyt Ja Grillinsytytysnesteet Sekä Orgaaniset Tinayhdisteet). *Euroopan unionin virallinen lehti* **2010**, *53*, 7–12.
52. Zhang, H.; Dun, Y.; Tang, Y.; Zuo, Y.; Zhao, X. Correlation between Natural Exposure and Artificial Ageing Test for Typical Marine Coating Systems. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133* (36). <https://doi.org/10.1002/app.43893>.
53. Huang, Z.; Zhou, J.; Hu, C.; Fu, H.; Peng, X. Role and Mechanism of Formic Acid in Stripping of Paint Comprising Epoxy Primer and Polyurethane Topcoat. *J. Coat. Technol. Res.* **2018**, *15* (2), 385–394. <https://doi.org/10.1007/s11998-017-9993-7>.
54. Dutta, S.; Karak, N.; Saikia, J. P.; Konwar, B. K. Biodegradation of Epoxy and MF Modified Polyurethane Films Derived from a Sustainable Resource. *J. Polym. Environ.* **2010**, *18* (3), 167–176. <https://doi.org/10.1007/s10924-010-0161-8>.
55. Kuzmina, O.; Hallett, J. P. *Application, Purification, and Recovery of Ionic Liquids*; Elsevier: Amsterdam, **2016**.

56. Pacheco, M. F.; Pereira, A. I.; Branco, L. C.; Parola, A. J. Varnish Removal from Paintings Using Ionic Liquids. *J. Mater. Chem. A. Mater.* **2013**, *1* (24), 7016–7018. <https://doi.org/10.1039/c3ta10679a>.
57. el Seoud, O. A.; Koschella, A.; Fidale, L. C.; Dorn, S.; Heinze, T. Applications of Ionic Liquids in Carbohydrate Chemistry: A Window of Opportunities. *Biomacromolecules* **2007**, *8* (9), 2629–2647. <https://doi.org/10.1021/bm070062i>.