

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
Tehnoloogiainstituut

Fred Elhi

SÜSINIKAEROGEEELI SUSPENSIOONIDE
MIKROPRINTIMISEKS SOBIVATE ALUSPINDADE
TUVASTAMINE

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: teadur Anna-Liisa Peikolainen

doktorant Inga Põldsalu

Tartu 2013

Sisukord

1	Sissejuhatus.....	3
2	Kirjanduse ülevaade.....	5
2.1	Süsinik-polümeer komposiitmaterjalidel põhineva aktuaatori ehitus ja tööpõhimõte	5
2.1.1	Süsinikaerogeelist elektroodid	6
2.1.2	Membraan.....	6
2.2	Mikroprintimine.....	7
2.3	Märgumine.....	9
2.3.2	Pinnaenergia ja märgumisnurk.....	9
2.3.3	Märgumisnurga mõõtmine	11
3.	Eksperimentaalne osa.....	13
3.1	Kasutatud aparatuur, materjalid ja kemikaalid	13
3.1.1	Aparatuur.....	13
3.1.2	Kemikaalid	13
3.1.3	Testitavad aluspinnad	14
3.2	Metoodika.....	22
3.2.1	Süsinikaerogeeli suspensiooni valmistamine	22
3.2.2	PVdF(HFP)-membraani valmistamine.....	22
3.2.3	Nafionmembraani ettevalmistus.....	22
3.2.4	Suspensiooni pipeteerimine ja märgumisnurga mõõtmine	23
3.2.5	Mikroprintimine	23
4.	Tulemused.....	25
4.1	Suspensiooni pipeteerimine ja märgumisnurga mõõtmine.....	25
4.2	Mikroprintimine.....	27
5.	Tulemuste analüüs	31
6	Järeldused.....	34
7.	Kokkuvõte.....	35
8.	Kasutatud kirjandus	36
9.	Summary	40
10.	Tänuavaldused.....	42
11.	Lisad.....	43

1 Sissejuhatus

Süsinikaerogeel on suure eripinnaga poorne monoliitne süsinikmaterjal ning on leitud, et süsinikaerogeel sobib ioonsetele elektromehaaniliselt aktiivsetele mehhanismidele elektrodmaterjaliks [1]. Süsinik-polümeerkomposiidist ioonsete elektromehaaniliselt aktiivsete mehhanismide näol on tegemist õhukese ioonjuhtivast polümeerist kilega, mille mõlemal küljel on süsiniku baasil valmistatud elektrodid. Polümeermembraan ja elektrodid on reservuaariks elektrolüüdile. Rakendades elektrodidele pinget, hakkavad elektrolüüdi ioonid laengule vastava elektroodi suunas liikuma ja komposiidi kuju muutub.

Selline elektroaktiivne komposiitmaterjal toimib nii täituri (aktuaatori) kui sensorina: rakendades elektrodidele pinget, täituri kuju muutub, ja teistpidi, materjali deformeerimine genereerib sensoris elektrivoolu [1]. Suur liigutusulatus annab eelise mootorite ees, väikeste mõõtmetega seadme ehitamiseks. Täituri eeliseks on ka nende madal tööpinge, umbes 3 V, ning nende töötamine müravabalt.

Näitena täituri ja sensori rakendusvaldkondadest võib välja tuua robotika ja biomeditsiini. Mikrotäituriid ja -sensorid ning pehmed manipulaatorid leiavad rakenduse mikrokiipanalüsaatorites (*lab-on-a-chip*). [1]

Senimaani on süsinikaerogeelist elektrodidega täitureid ehitatud nn. otsekoostemeetodil [1]. Süsinikaerogeeli suspensiooni on ioonjuhtivale membraanile kantud ka pihustusmeetodi abil, mis võimaldab sobivate maskide abil saada lihtsamaid elektrodiskeeme [2], mis lubab täituriid kasutada üheaegselt nii aktuaatori kui sensorina. Aktuaatoritele võib anda mistahes kuju, ent keerukate ja miniatursete süsinikaerogeelist elektrodiskeemide valmistamiseks tuleb välja töötada aktuaatorite mikroprintimistehnoloogia. See tooks kaasa ka parema kontrolli sünteesiparameetrite üle ja valmistamiskulude alandamise. Erinevalt otsekoostemeetodist on printimisel elektroodi kiht ühtlase paksusega ja võrreldes pihustusmeetodiga on alusele kantava tilga suurus ja sellest tulenevalt elektroodikihi paksus määratud seatud piesoelektriliste impulssidega.

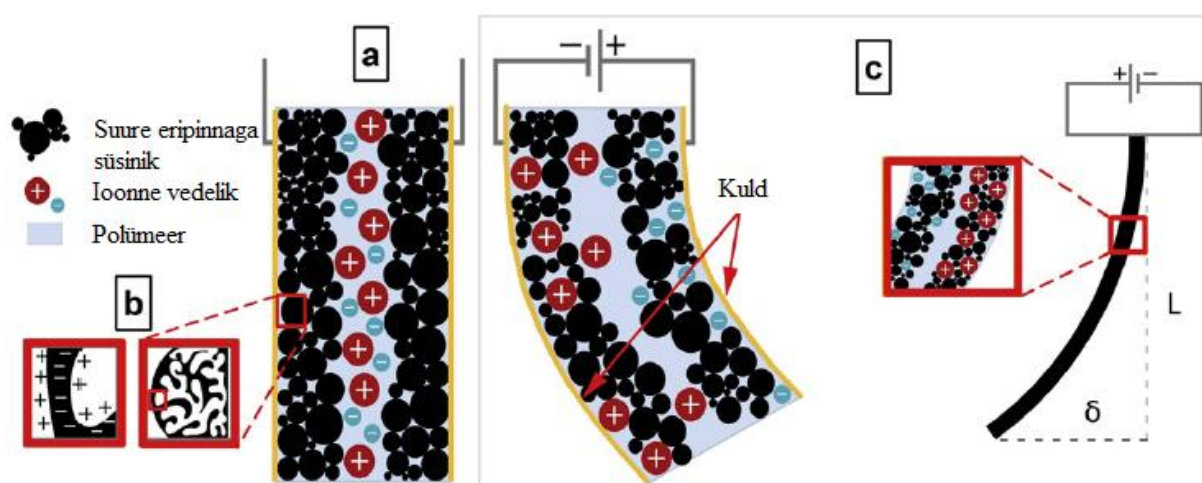
Käesoleva töö eesmärgiks oli leida seni pihustus- ja otsekoostemeetodil elektrodide valmistamiseks välja töötatud süsinikaerogeeli suspensiooni õhu käes mikroprintimiseks sobiva pinnaenergiaga aluspinnad. Mikroprintimise meetodikaga on fikseeritud kasutatava suspensiooni viskoossusvahemik. Töö eksperimentaalse osa esimeses pooles hinnati suspensiooni märgamisomadusi valitud pindadel. Seda tehti suspensiooni pinnale kandmisel tekkinud märgumisnurga mõõtmise kaudu. Töö eksperimentaalse osa teises pooles kanti

valitud alusmaterjalidele süsinikaerogeelisuspensioon mikroprintimise teel ja hinnati saadud tulemuste põhjal alusmaterjalide sobivust elektrodide printimiseks.

2 Kirjanduse ülevaade

2.1 Süsinik-polümeer komposiitmaterjalidel põhineva aktuaatori ehitus ja tööpõhimõte

Täitur koosneb ioonjuhtivast membraanist ja seda mõlemalt poolt katvast elektrodidist (Joonis 1). Membraani ülesandeks on eraldada teineteisest elektronjuhtivad elektrodid ja anda aktuaatorile tema paindumus. Rakendades elektrodidele pinget, hakkavad elektrolüüdi positiivsed ioonid liikuma negatiivselt laetud elektroodi (katoodi) suunas ning negatiivselt laetud ioonid positiivselt laetud elektroodi (anoodi) suunas ja täituri kuju muutub. Kuna kationide ja anioonide suurus erinevad, siis aktuaator paindub.



Joonis 1: a) Nanoporsel süsinikul põhinevate elektrodidega ja kullaga kaetud aktuaatori skemaatiline kujutis. (Karbiidset päritolu süsiniku näitel.) b) Porses süsinikus tekkiva elektrilise kaksikkihi lihtsustatud kujutis. c) Aktuaatori deformatsioon pinge rakendamisel elektrodidele; δ -kõrvalekalle algasendist. [3]

Normaalrõhul õhu käes töötavate täiturite valmistamisel kasutatakse elektrolüüdina toatemperatuuril vedelaid ionvedelikke. Ioonvedelikud koosnevad ionidest. Madala aururõhu tõttu ionvedelikud ei lendu ning on termiliselt stabiilsed, kuni lagunemistemperatuurini. Ioonvedelikud lahustavad paljusid orgaanilisi ja anorgaanilisi ühendeid, seal hulgas mitmeid polümeere ja mineraale. Ioonvedelikud ei ole tuleohtlikud ja neid iseloomustab kõrge elektrokeemiline stabiilsus. [4] Elektrolüüdiks olev aine ei tohi aurustada ega olla liiga viskoosne. Liigne viskoosus takistaks aktuaatorite liigutusi.

Ioonvedeliku kationide ja anioonide mõõtmed on erinevad. Kasutades sellist ionvedelikku, kus kationid on suuremad kui anioonid, paindub täitur anoodi suunas, sest anoodile kogunevate ionide mõõtmed on väiksemad kui katoodile kogunevate kationide mõõtmed (Joonis 1). [1]

2.1.1 Süsinikaerogeelist elektroodid

Süsinikaerogeel on elektronjuhtiv materjal. Poorse süsiniku eeliseks suurepärasest juhtivust omavate metallide (kulla ja plaatina) ees on süsiniku suur eripind, mis on täituri mahtvuslike omaduste saavutamiseks väga oluline, madal hind ja saadavus [1]. Selliste süsinikmaterjalide hulka kuulub töös kasutatud süsinikaerogeel, mis on valmistatud Eesti põlevkivi töötlemisel tekkivast kõrvalsaadusest 5-metüülbenseen-1,3-dioolist ja mille eripinnaks on mõõdetud kuni 1600 m²/g [5]. Elektroodi valmistamiseks tuleb monoliitne poorne süsinikaerogeel jahvatada pulbriks. Sellele järgnevalt tehakse süsinikaerogeeli suspensioon vastavalt otsekoostemeetodi juhiste [1]. Otsekoostemeetod seisneb aktuaatori elektroodide suspensioonist ja membraani lahusest vastavate kilede valmistamises ning täituri saamiseks nende kiht-kihi haaval kokkupressimises.

Süsinikaerogeeli suspensioon on valmistatud N,N-dimetüülsetamiidis ehk DMAc-is, ehk solvendis, milles lahustub süsinikupulbrit siduv polü-(vinülideendifluoriid-koheksafluoropropüleen) ehk PVdF(HFP). Süsiniku, ionvedeliku ja polümeeri omavaheline suhe on vastavalt 30 %, 35 % ja 35 %, kusjuures süsiniku kontsentratsioonid solvendis on 37 mg/ml.

Antud töös uuritakse süsinikaerogeeli suspensiooni printimisvõimalusi.

Täiturite elektroode on valmistatud ka karbiidset päritolu süsinikust [1] ja süsiniknanotorudest [6]. Karbiidset päritolu süsinikuga aktuaatori elektroodid koosnesid 20 % karbiidset päritolu süsinikust, 48 % 1-etüül-3-metüülimidiasoolium tetrafluoroboraadist ehk EMIBF₄-ist, 32 % PVdF(HFP)-st DMAc-s [1]. Süsiniknanotorudest valmistatud aktuaatoritel oli elektroodide suspensioonides nanotorude sisaldus 0,1-5 % (tüüpiliselt 0,3 %) [6].

Antud töös on elektroodide suspensioonide valmistamiseks kasutatud solventideks N,N-dimetüülsetamiidi ja 4-metüül-2-okso-1,3-dioksolaani ehk propüleenkarbonaati. Mõlemad solvendid lahustavad süsinikuosakesi siduvat polümeeri PVdF(HFP).

2.1.2 Membraan

Aktuaatorites kasutatavad membraanid peavad olema ioone läbilaskvad. Nii on süsinikelektroodidega täiturite membraaniks kasutatud näiteks PVdF(HFP)-d ning katioonselektiivset ioonjuhtivat tetrafluoroetüleen-perfluoro-3,6-dioksa-4-metüül-7-okteensulfoonhappe kopolümeeri, mis on tuntud ka kui Nafion. [1] PVdF(HFP) on ioonjuhtiv membraan, kuid ei ole selektiivne. Nafion on struktuurilt sarnane PVdF(HFP)-iga, kuid

Nafioni monomeer omab lisaks hüdrofiilset kõrvallüli. See on üks põhjuseid, miks Nafion kergesti vett imab.

Võrreldes Nafioniga tema analooge, Aciplexi ja Flemioni, omab Nafion kõige paremat ioonjuhtivust. Selle pärast eelistatakse nende hulgas just seda polümeeri [1].

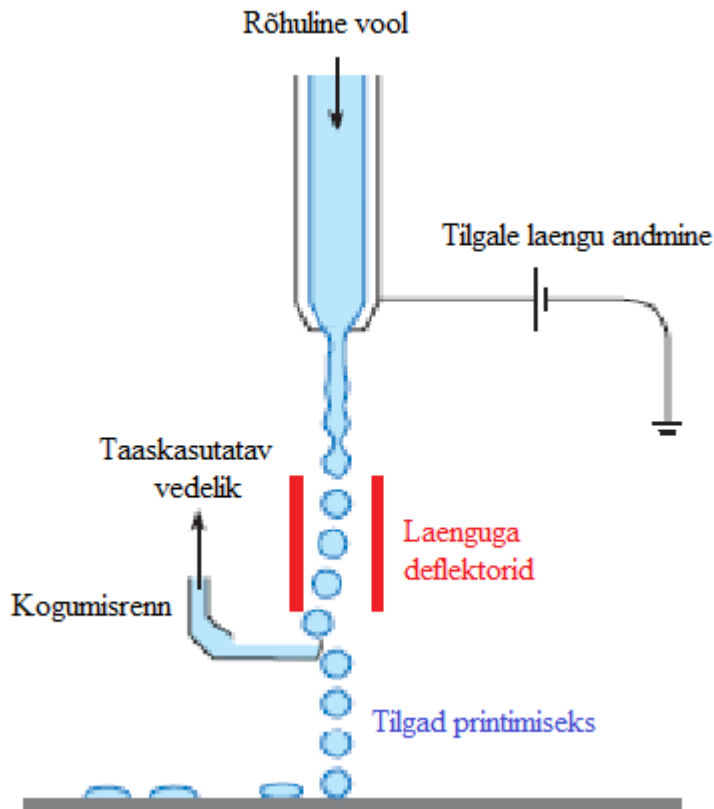
Elektroodide printimisel oleks mugav printida süsinikelektroodid otse membraanmaterjalile. Kui membraan on süsiniksuspensioonis kasutatavas solvendis lahustuv, siis alternatiivina tuleb sobivaid alusmaterjale otsida ka selliste seast, mis ei ole membraanmaterjal, kuid millelt on lihtne elektroodi hiljem eemaldada või kus aluspind ioonvedelik-süsinik-polümeer komposiidi funktsioneerimist ei sega – nagu näiteks sensori puhul.

2.2 Mikroprintimine

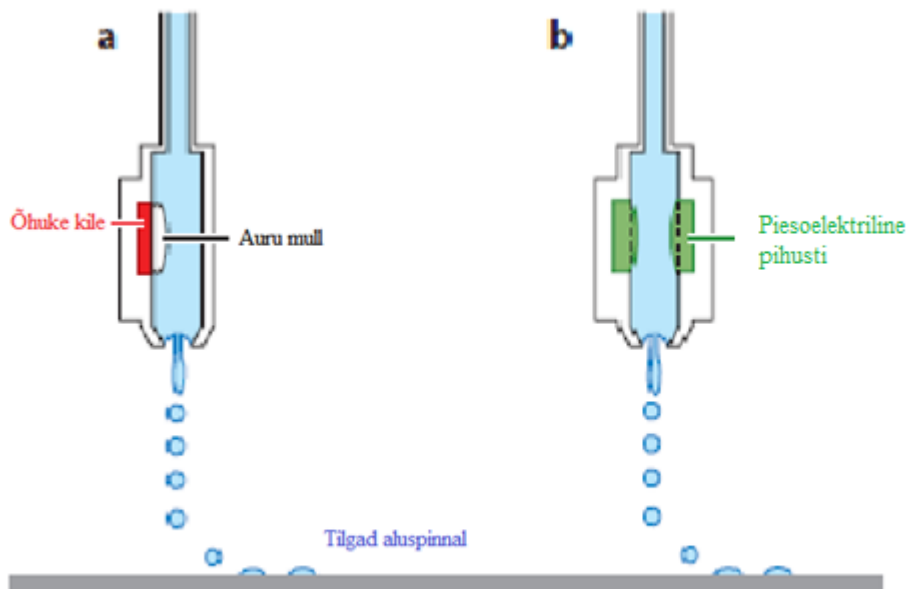
Süsiniknanotorudel põhinevate elektroodide printimist on varasemalt demonstreeritud printides polümeerist alusele ja ka aktuaatorite printimist ruumiliste kujunditena [6], [7]. Keerulised ruumilised kujundid saab teoks teha lihtsamatest tasapinnalistest kujunditest. See võimaldaks toota ükskõik millise kujuga roboteid [6].

Mikroprintimine loob kasutatavale suspensioonile nõuded. Tähtis on sobiv süsinikaerogeeli pulbri osakese suurus ja dispergeeritus, et suspensioon printeri düüse ei ummistaks, ning printitava elektroodilahuse märgamisomadused, mis võimaldaksid suspensiooni kanda aluspinnale diskreetsete tilkadena.

Tänapäevases mikroprintimises tuntakse kahte printimise tüüpi: pideva tindijoana ja diskreetsete tilkadena printimine. Mõlema meetodiga genereeritakse vedeliku tilku diameetriga 10 - 150 µm sõltuvalt mikroprinteri düüsi läbimõõdust. Pideva tindijoa puhul genereeritakse pidev tilkadest nire, kus mittevajalikud tilgad eemaldatakse enne alusele jõudmist elektrilise välja abil spetsiaalsesse renni. Pideva tindijoaga töötamine on iseenesest suurema tindikuluga kui diskreetsete tilkadega töötamine. Diskreetsete tilkade meetodi puhul viiakse printeri pea soovitud koordinaadile aluse kohal ja väljastatakse tilk. [8] Pideva tindijoaga ja diskreetsete tilkadega printimist on demontsreeritud joonistel (Joonis 2, Joonis 3).



Joonis 2: Pideva tindijoaga printimine. [8]



Joonis 3: Diskreetsete tilkadega printimine. Tilgad väljastatakse rõhupulssidega vedelikuga täidetud düüsid. Selle rõhupulsi saab realiseerida, kas a) rõhutühimiku või gaasimulliga, mis on tekitatud soojendi (õhukene kile) poolt (termaalne pihustus), või b) mehaaniliste vahenditega, s.o. piesoelektrilise pihustiga. [8]

2.3 Märgumine

Printimiseks on oluline teada, kuidas tint aluspinda märgab ehk kuidas aluspind märgub. Märgumine on pinnanähtus, mis toob kaasa faaside piirpinnal vabaenergia vähenemise. Seda tööd, mida on vaja kulutada pinna suurendamiseks 1 cm^2 võrra nimetatakse pinna vabaenergiaks ehk pindpinevuseks. Märgumise ulatus sõltub adhesiooni- ja kohesioonijõu vastastikuseist suhteist. [9] Antud töös uuriti vedeliku laialivalgumist tahkel pinnal.

Eristatakse kolme tüüpi märgumist gaas-vedelik-tahkis süsteemi korral. Leviva märgumise korral on vedelik eelnevalt kontaktis tahkisega. Selle käigus gaas-vedelik piirpind ja vedelik-tahkis piirpind suurenevad ning gaas-tahkis piirpind väheneb. Adhesioonilise märgumise korral ei ole vedelik eelnevalt kontaktis tahke alusega. Selle käigus gaas-vedelik piirpind väheneb. Sukelduva märgumise korral ei ole tahkis eelnevalt kontaktis vedelikuga ja tahkis sukeldub täielikult vedelikku. Gaas-vedelik piirpind jääb seega muutumatuks. [10]

Märgumise ja pinnajõudude toimel esineb ka teisi nähtusi, nagu kleepumine ja kapillaarnähtused.

Vedela faasi märgamisel tahket pinda põhjustavad vedelikutilga levimist üle pinna adhesioonijõud. Kohesioonijõud toimivad vedelikutilga sees ja töötavad adhesioonijõududele vastu, põhjustades vedelikutilga kerakujuliseks muutumist ja pinnaga kontakti hoidmast. Kohesioonijõud vähendavad vedelikutilga kontakti alusega.

Märgumist iseloomustab märgumisnurk. Märgumisnurk on nurk, mille all on vedeliku ja gaasi piirpind kontaktis tahkise ja vedeliku piirpinnaga. Kuna tilga kalduvusel mööda pinda laiali valguda märgumisnurk väheneb, on märgumine ja märgumisnurk pöördvõrdelises seoses. Märgumisnurk sõltub adhesiooni ja kohesioonijõududest. Märgumisnurka, mis on väiksem kui täisnurk, loetakse väikeseks, ja suuremat kui täisnurk, suureks. Hoolimata sellest, kui palju vedelik pinda märgab, on vedelikutilk tahkel pinnal kera segmenti kujuga. [9]

2.3.2 Pinnaenergia ja märgumisnurk

Märgumisnurk on seotud materjali pinnaenergiaga.

Olgu meil aine üldine energia tagavara E . See suurus koosneb kahest liidetavast: 1) massi (ruumala) energiast ja 2) pinnaenergiast. Seega

$$E = E_V V + E_S S \quad (1)$$

kus E_V – energia ruumalaühiku kohta,

E_S – energia pinnauhiku kohta.

Võrrandist 1 (Võrrand 1) saame

$$\frac{E}{V} = E_V + \frac{S}{V} E_S = E_V + S_0 E_S \quad (2)$$

kus S_0 on eripind ehk pindala osa, mis vastab ruumala ühikule, s.o. pindala suhe ruumalasse

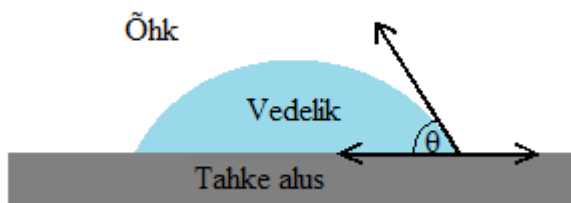
$$S_0 = \frac{S}{V} \quad (3)$$

Võrrand 2 (Võrrand 2) annab üldise energia ruumala ühiku kohta. Võrrandist järeldub, et eripinna suurenedes on suurema tähtsusega see osa üldisest energiast, mis tuleb pinnaenergia arvelt. Seega molekulidel, mis asetsevad faasidevahelises piirkihis, peab olema teatud energia tagavara, mida nimetatakse pinnaenergiaks. [11]

Vabaenergia pinnauhiku kohta on võrdne rakendatud jõuga pikkusühiku kohta ning see jõud on suunatud tangentsiaalselt ehk piki pinda. Seda jõudu nimetatakse pindpinevuseks ja on ühikulise pinna vabaenergia mõõduks. Pindpinevus pole iseseisev jõud, vaid siserõhutoime resultaat. Tema ühikuks on N/m. Pindpinevust võime vaadelda kui tööd (J/m^2), mida on tarvis kulutada molekulide toomiseks faasi sisemusest piirpinnale. See töö kulutatakse peamiselt molekulidevaheliste sidemete katkestamiseks. Sellest järeldub, et mida tugevamad on molekulidevahelised sidemed, seda suurem on pindpinevus. [12]

Tahkised, milles esinevad tugevad sidemed (nt kovalentsed ja metallilised), on kõrge energiaga pinnad. Vedelikud märgavad neid pindu ulatuslikult. Kõrge energiaga pindade puhul on energeetiliselt soodsam vähendada tahkise ja gaasi vahelist piirpinda vedeliku ja gaasi piirpinna arvelt. Tahkised, mille osakeste vahel esinevad nõrgad sidemed (nt vesiniksidemed ja van der Waalsi jõud), on madala energiaga pinnad. Vedelikud neid pindu ulatuslikult ei märga. Madala energiaga pindade puhul on energeetiliselt soodsam suurendada tahkise ja gaasi vahelist piirpinda vedeliku ja gaasi piirpinna arvelt. [11]

Joonisel (Joonis 4) on näidatud märgumisnurk kolme faasi vahel. Kuidas on seotud tahkise pinnaenergia märgumisnurgaga, kirjeldab Youngi võrrand (Võrrand 4).



Joonis 4: Tahke aluse märgamine. Nurk θ tähistab märgumisnurka.

Märgumisnurk θ mõõdetakse küllastunud gaasifaasis.

$$\gamma_{TG} = \gamma_{TV} + \gamma_{VG} \cos \theta, \text{ kus} \quad (4)$$

γ_{TG} – pinnaenergia tahkise ja gaasifaasi vahel,

γ_{TV} – pinnaenergia tahkise ja vedelfaasi vahel,

γ_{VG} – pinnaenergia vedel- ja gaasifaasi vahel.

See kehtib ka olukorras, kus gaasi asemel on teine vedelik, milles esimene, tilga kujul esinev vedelik, ei lahustu.

Mida suurem märgumisnurk, seda madalam pinnaenergia.

Printimiseks peab märgumisnurk olema väiksem kui täisnurk, sest siis on mikroprinterist väljastatav tilk stabiilne [13]. Käesolevas töös sobiva pinnaenergiaga aluspinda Youngi võrrandi abil ei otsita, kuna süsinikususpensioon on heterogeenne süsteem, ja printimine toimub õhu käes ümbritseva atmosfääri tingimustes. Sobiv aluspind printimiseks valitakse erinevate pinnaenergiatega aluspindade seast märgumisnurga mõõtmise kaudu.

2.3.3 Märgumisnurga mõõtmine

Märgumisnurga mõõtmine on üsna probleemitu tegevus. Nurga mõõtmisel esinevad komplikatsioonid tulenevad süsteemist endast ja need on loetletud allpool:

1. Vaadeldava vedeliku saastatus.
2. Tahked pinnad omavad võrreldes vedelate pindadega suuremat heterogeensust. Isegi pärast hoolikat poleerimist parimate optiliste tulemusteni, on tahked pinnad lainelised, võrreldes vedelate pindadega. Täiesti puhast pinda, mis on saastest vaba, on väga keeruline saada. Seega võib öelda, et tahke pinna mõõdetud omadused alluvad

juhuslikele muutusele, mis on tingitud konkreetsete juhtude vältimatutest erinevustest.

3. Heterogeensete pindade puhul esinevad erinevad märgumisnurgad kõrgema energiaga pinnaosade ja madalama energiaga pinnaosade jaoks. Seda nimetatakse märgumisnurga hüstereesiks. Sellest on näiteks tingitud vihmapiiskade liikumine mustal tasasel pinnal või elavhõbeda tilga liikumine tasasel pinnal.
4. Vedelad tilgad anisotroopsetel tahketel pindadel kalduvad pikenema suurema energiaga pinnaosa suunas ja märgumisnurk võib seega varieeruda sõltuvalt asukohast.

Märgumisnurka mõõdetakse otse tahkel pinnal asuva tilga projektsioonilt. Lisaks on olemas ka kallutusmeetod ja Langmuiri ja Schaefferi valguse peegelduse meetod. [10] Antud töös mõõdeti märgumisnurki otse. Töö eesmärk ei ole välja selgitada valitud aluspindade pinnaenergia numbrilisi väärtusi, sest kasutatud materjalidel on need teada, kuid vajalik on prinditava suspensiooni ja aluspinna kokkusobivuse hindamine märgumisnurga alusel. Märgumisnurga alusel aluspinna hindamine on põhjendatud ja oluline printimisel kasutatava metoodika tõttu. Alusele prinditud mustris oleneb piksli suurus aluspinna märgumisest.

3. Eksperimentaalne osa

3.1 Kasutatud aparatuur, materjalid ja kemikaalid

3.1.1 Aparatuur

- Kuumpress, HillsBorough (B 70175), USA
- Analüütiline kaal, Mettler Toledo, AB 204-S/PH, USA
- Pliidiga integreeritud magnetsegaja, Arex, Velp Scientifica (49130), Itaalia
- Digitaalne termoregulaator, VTF, Velp Scientifica, Itaalia
- Infrapunlamp, Philips, 150 W, Hiina
- Fotoaparaat, Canon EOS 60D, Jaapan
- Ultrahelisond, Hielscher UP200S, 200 W, 24 kHz, USA
- Optiline mikroskoop, Nikon SMZ 745T, Jaapan
- Vaakumahi, Memmert, VO200, Saksamaa

3.1.2 Kemikaalid

Kasutatud kemikaalid on analüütiliselt puhtad ja neid kasutati ilma täiendava puhastamiseta. P on kemikaalide puhtuseaste ja M_n polümeeri arvkeskmise molaarmass.

- 1-etüül-3-metüülimidiasoolium tetrafluoroboraat ehk EMIBF₄, Fluka, Saksamaa, $P \geq 99\%$
- 1-etüül-3-metüülimidiasoolium trifluorometaansulfonaat ehk EMITf, Sigma-Aldrich, Saksamaa, $P \geq 98\%$
- polü-(vinülideendifluoriid-ko-heksafluoropropüleen) ehk PVdF(HFP), $M_n \sim 130000$, Sigma-Aldrich, Saksamaa
- N,N-dimetüülacetamiid (DMAc), Sigma-Aldrich, Saksamaa, $H_2O < 0,01\%$
- 4-metüül-2-pentanoon, Fluka, Saksamaa, $P \geq 99\%$
- polüetüleenglükool, $M_n \sim 400$, Sigma-Aldrich, USA
- 4-metüül-2-okso-1,3-dioksolaan ehk propüleenkarbonaat, Fluka, USA, $P \geq 99\%$

- aktiveeritud süsinikaerogeel, Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituut, Eesti; pürolüüsitud 900°C juures, eripind 760 m²/g, osakeste diameeter pulbris alla 3,27 µm (möötmiseks kasutatud Bluewave S5325)
- liitumperkloraat ehk LiClO₄, Fluka, Saksamaa, P ≥ 98,0 %
- tehniline etanool, Mayer Industries AS, Eesti, P ≥ 95 %
- vesinikkloriidhape ehk HCl, Sigma-Aldrich, Saksamaa, P ≥ 37 %
- deioniseeritud vesi (MilliQ), Eesti

3.1.3 Testitavad aluspinnad

Alusmaterjalide valikul saab lähtuda kahest aspektist: kas printida elektrood membraanile või printida elektrood mõnele muule alusmaterjalile, millelt prinditud elektroodi saab eemaldada, kui see on valmis ja seejärel kuumpressida selle membraanile. On olemas ka teoreetiline võimalus printida alusele elektrood, seejärel elektroodile membraan ja membraanile omakorda elektrood.

Printimise aluspinnana testitavad materjalid valiti pinnaenergia vahemikust 19,2 - 44,0 mJ/m² (Tabel 1) Et kasutatavad lahendid, N,N-dimetüülsetamiid ja propüleenkarbonaat on polaarsed lahendid, võib eeldada, et polaarsete rühmadega pindu märgavad nendes valmistatud suspensioonid rohkem kui apolaarseid rühmi sisaldavaid aluspindu.

Tabel 1: Uuritud alusmaterjalide omadused.

	Aine	Pinnaenergia, mJ/m ²	Sulamistäpp, °C	Klaasistumis-temperatuur, °C	Päritolu
Membraan-materjalid	Nafion®	19,2 [14]	230 [15]	110 ... 115 [16]	DuPont, USA
	PVdF(HFP)	- *	112,9 [17]	-31,2 [17]	Sigma-Aldrich, Saksamaa
Muud aluspinnad	polütetrafluoroetüleen	21,8 †	327 ‡	-125 ... -130 ‡	Guarniflon S.p.A, Itaalia
	Parafilm M®	28,85 §	60 [18]	- *	Pechiney Plastic Packaging Company, USA
	polüetüleen	33,5 †	100 ... 137 ‡	-130 ... -80 ‡	Borealis AG, Austria
	DuraSeal™	33,5 † ¶	100 [19]	-130 ... -80 ‡ ¶	Divirsified Biotech, USA
	polüvinüülatsetaat	38,5 †	30 ... 60 [20]	30 ‡	FILA, Itaalia
	naatriumsilikaat	40,1 [21]	1710 [22]	1202 [23]	VWR, Saksamaa
	polüimiid	43,8 †	> 380 **	> 122 [24]	Saint Gobain, Belgia
	polüetüleentereftalaat	44 †	265 ‡	74 ‡	Nordic Office, Šveits

* Andmed puuduvad.

† [25]

‡ [26]

§ Parafilm koosneb põhiliselt parafiinivahast [27], [19]. Kuna Parafilmi täpset koostist ei ole tootja poolt avalikustatud ja puuduvad andmed Parafilmi pinnaenergia kohta, võetakse siin töös Parafilmi pinnaenergiaks parafiini keskmine pinnaenergia, teadaolevatest parafiini pinnaenergiatest (23,0 - 34,7 mJ/m²). [25]

¶ DuraSeal põhineb polüetüleenil [28], [29], kuid selle täpset koostist ei ole tootja poolt avalikustatud. Andmed DuraSeali pinnaenergia kohta puuduvad. Selle tõttu on välja toodud polüetüleeni iseloomustavad suurused. [25], [26]

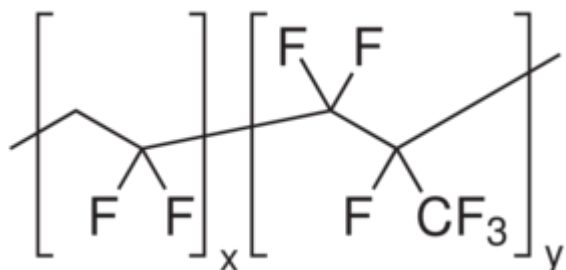
|| Välja toodud ränidioksiidi iseloomustavad suurused.

** Polüimiid ei sula. Kuna polüimiide on mitmeid eri tüüpe, on siin ära toodud minimaalne lagunemistemperatuur. [24]

3.1.3.1 Polü-(vinülideendifluoriid-ko-heksafluoropropüleen)

Polü-(vinülideendifluoriid-ko-heksafluoropropüleen) ehk PVdF(HFP) on kristalliline termoplastne kopolümeer. Seda kasutatakse juhtmete ja kaablite katetena, painduva ja korrosioonivastase torustikumaterjalina ja torustike ning mahutite sisekatetena.

PVdF(HFP)-l on väga hea termiline stabiilsus. Materjal on UV-kindel ja säilitab vananemisel omadused. Võrreldes PVdF-ga on kopolümeer PVdF(HFP) miinuskraadide juures parema painduvusega, vastupidavam pragude tekkimisele ja venitusele. [19]

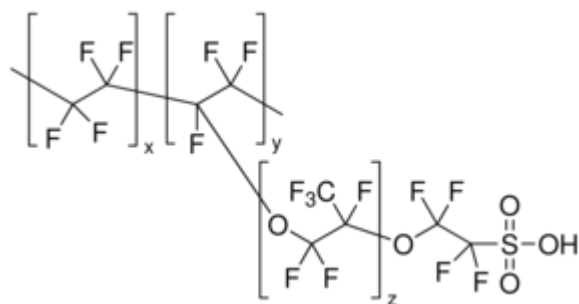


Joonis 5: PVdF(HFP) elementaarüli. [19]

3.1.3.2 *Tetrafluoroetüleen-perfluoro-3,6-dioksa-4-metüül-7-okteensulfoonhappe kopolümeer*

Tetrafluoroetüleen-perfluoro-3,6-dioksa-4-metüül-7-okteensulfoonhappe kopolümeer ehk Nafion on polü(tetrafluoroetüleen) perfluorovinüül külghelatega, mis lõpevad $-SO_3H$ rühmadega. Neid rühmi kasutatakse sageli prootonvahetus membraanides metanooli kasutavates kütuseelementides. Polü(tetrafluoroetüleen)-osa tagab keemilise stabiilsuse. Polümeeril on hüdrofoobne põhilüli ja hüdrofiilne lõpplüli kõrvalahela otsas, kus sulfonaadi rühmad seovad ennast anioonidena vee molekulidega. Nafion imab kergesti vett. [30]

Nafion ionomeere valmistatakse kopolümeeriseerides perfluoreeritud vinüüleeter komonomeeri tetrafluoroetüleeniga. Tugevad interaktsioonid ionsete gruppide vahel on takistuseks sulatamisprotsessil, mida kasutatakse Nafioni valmistamisel. [31]



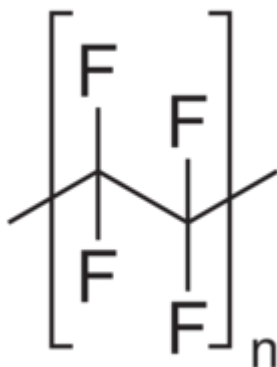
Joonis 6: Nafioni struktuur. [19]

3.1.3.3 *Polütetrafluoroetüleen*

Polütetrafluoroetüleen (PTFE), paremini tuntud kui Teflon™, on valge vinüülpolümeer, mille kristalsus on 75 - 95%, klaasistumistemperatuur -125 kuni $-130^{\circ}C$ ja sulamistemperatuur

327°C. Polümeeri kristalsus võib karastamisel langeda 45%-ni. Teflonit saadakse tetraflouroetüleenil ehk tetraflouroeteeni radikaalsel ahelpolümeerisatsioonil.

PTFE on keemiliselt äärmiselt inertne (toatemperatuuril võrreldav väärismetallidega) ja väga laia kasutustemperatuuride vahemikuga polümeer, mida saab kasutada temperatuuride vahemikus -200 kuni 250°C ning mis kannatab lühiajalist kuumutamist kuni 300°C. Selle polümeeri tihedus on 2,2 - 2,3 g/cm³, mis on suurim tihedus orgaaniliste polümeeride hulgas. Teflon ei lahustu üheski lahustis, sellele on iseloomulik madal hõõrdetegur ning materjal on väga halbade adhesiivsete omadustega, st Teflon tõrjub oma pinnalt eemale kõik ained. Teflon laguneb radioaktiivse kiirguse toimetel ning reageerib sulade leelismetallidega. Tefloni keemilised omadused on tingitud C-F-sideme tugevusest, fluoriaatomite keemilisest jäikusest ning materjali kristalsusest. PTFE ei ole eriti kõva. PTFE on mõnevõrra elastne. Lisaks on PTFE heade dielektriliste omadustega. PTFE puuduseks on kõrge hind ja halb töödeldavus, sest voolavat olekut ei teki ka lagunemistemperatuuril (415°C). Puuduseks on ka mõningane külmvoolamine kestvadel koormustel. Teflonit kasutatakse keemiliselt agressiivses keskkonnas töötavate keemiatööstuse ja laboratoorsetes seadmetes ning mittekleepuva pinnakattena näiteks teflonpannidel, kangaste vee- ja määrdumiskindlaks muutmiseks, määrdevabade laagrite valmistamisel ning kuumakindlates elektriisolaatorites ja tihendites. PTFE-st ja selle kopolümeeridest on võimalik toota ka kiudu ja kilet. [26]



Joonis 7: Polütetrafluoroetüleenil elementaarlüli. [19]

3.1.3.4 *Parafilm M*®

Parafilm on lüüfoobne, termoplastne, elastne polümeer mitmesuguste kliiniliste ja tööstuslike rakenduste jaoks. [32] Kile ei sisalda liimaineid ja koosneb põhiliselt polüolefiinidest ja parafiini vahadest. [19] Parafilmi kasutatakse katseklaaside, kolbide ja muude nõude gaasi- ja vedelikukindlaks sulgemiseks. Parafilm on poolläbipaistev ja keemiliselt inertne ja hapnikku, süsinikdioksiidi ja veeauru mitteläbilaskev. Lisaks ei avalda esimese 24 tunni jooksul

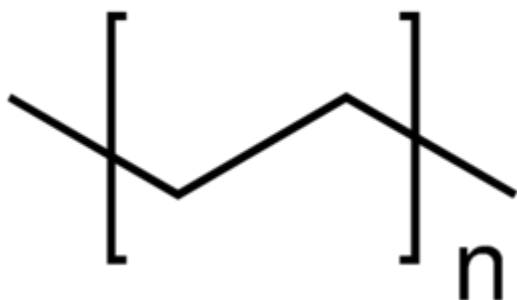
kokkupuutest Parafilmiga silmaga nähtavat efekti järgmised kontsentreeritud ained: vesinikkloriidhape, väävelhape, lämmastikhape, naatriumhüdroksiid ja kuni 20% naatriumkloriidi lahus. Esimese 18 tunni jooksul kokkupuutest Parafilmiga ei oma silmaga nähtavat mõju näiteks kuni 5% kaaliumpermanganaadi lahus. [30] Ohutuse tõttu ei tohi Parafilmi kasutada avatud leekide läheduses, kuna materjal on parafiini sisalduse tõttu kergesti süttiv. [28]

Parafilm on kuni 48 tundi tõrjuv mitmete polaarsete ainete, näiteks erinevate soolalahuste, anorgaaniliste hapete ja leeliselahuste suhtes [19]. Pärast kahte ööpäeva võivad tekkida praod. Parafilm ei ole mürgine, omab sulamistemperatuuri 60°C juures ja on pideva kasutamise juures stabiilne temperatuurivahemikus -45°C kuni 50°C. Parafilm võib venida kuni kahekordsete mõõtmeteni ja seda säilitada kuni kolm aastat ilma, et see oma omadusi kaotaks, eeldades, et säilitamistingimused on 7°C ja 32°C vahel ja suhteline niiskus on 50%. [18]

3.1.3.5 Polüetüleen

Polüetüleen (PE) (kui elementaarlülina vaadeldakse metüleen, siis polümetüleen) on praegu vaieldamatult enimtoodetud sünteetiline polümeer, moodustades umbes 1/5 polümeeride kogutoodangust. Sellest valmistatakse kilekotte, kattekilesid, mitmesuguseid nõusid ja pudeleid, mänguasju, juhtmete isolatsioonikatteid ja seadmete detaile. Monomeeriks on eteen, mis ahelpolümeeritakse radikaalselt, ioonselt või Ziegleri-Natta ja metallotseenkatalüsaatorite abil. Vaatamata asjaolule, et see on oma ahela ehituselt lihtsaim sünteetiline polümeer, on PE-st võimalik saada mitmesuguste omadustega polümeere, mis erinevad keskmise molekulmassi, hargnemise ja polüdisperssuse poolest. Sulamistemperatuur on sõltuvalt lamellide suurusest ja korrapärast vahemikus 100 kuni 135°C, suurte korrapäraste lamellide tasakaaluline sulamistemperatuur on 137°C ja klaasistumistemperatuur -130 kuni -80°C. Tihedus sõltub kristalsusest ja on vahemikus 0,852 g/cm³ (täielikult amorfse polümeeri jaoks), kuni 1,010 g/cm³ (monokristalli jaoks). PE on keemiliselt vastupidav, kerge, hästi kuumtõeldav, väga heade elektriisolatsiooniomadustega materjal, mida saab lahustada kuumas benseenis, klorobenseenis ja muudes lahustites. Külma lahustites PE praktiliselt ei lahustu.

Hargnemise arvu ja külghelate pikkuse põhjal jaotatakse polüetüleenid kolme põhilisse rühma: väikse tihedusega polüetüleen (LDPE), lineaarne väikse tihedusega polüetüleen (LLDPE) ja suure tihedusega polüetüleen (HDPE). Tuntakse ka väga väikse tihedusega polüetüleen (VLDPE). [26] Antud töös kasutatakse LDPE.



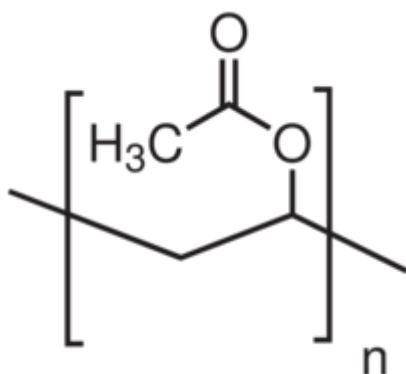
Joonis 8: Polüetüleeni elementaarlüli. [19]

3.1.3.6 *DuraSeal™*

DuraSeal põhineb polüetüleeni, on läbipaistev ja ei sisalda kleepaineid. DuraSeal on keemiliselt vastupidav peaaegu kõikidele solventidele ja söövitavatele reagentidele, seal hulgas alifaatsetele, aromaatsetele ja klooritud solventidele ning lisaks ka tugevatele hapetele ja alustele. DuraSeal on vastupidav ka kuni 100°C, st ka keevale veele. Lisaks sellele on DuraSeali võimalik venitada viis kuni kaheksa korda ja kleepida iseendaga. [18], [29] Võrreldes Parafilmiga on DuraSeal kile väga vastupidav rebenemise suhtes [19].

3.1.3.7 *Polüvinüülatsetaat*

Polüvinüülatsetaat (PVA) ehk polü(1-atsetoksüetüleen) on amorfne värvitu ja mehaaniliselt nõrk ataktiline polümeer. Tema klaasistumistemperatuur on 30°C. PVA saadakse vinüülatsetaadi ehk atsetoksüetüleeni radikaalsel ahelpolümeerimisel. PVA on hästi nakkuv mitmete materjalidega ja suhteliselt ilmastikukindel, mistõttu seda kasutatakse emulsioonina paberi- ja puiduliimide ning veepõhiste värvide koostises, samuti paberpinna ja kangaste pinna töötlemiseks. Väiksema molekulmassiga PVA sisaldub kummialusena närimiskummides. Vinüülatsetaati kasutatakse ka mitmete kopolümeeride valmistamisel. [26]



Joonis 9: Polüvinüülatsetaadi elementaarlüli. [19]

3.1.3.8 Silikaatklaas

Klaas üldmõistena tähistab kõiki atomaarsel tasandil struktuurselt korrastamata (amorfseid) tahkiseid, sõltumata konkreetsest koostisest ja keemiliste sidemete iseloomust (kovalentsed, ioon-, molekulaar- ja polümeerklaasid, metallklaasid), mis eristuvad sellistena kristallilistest tahkistes, kus ainet moodustavad osakesed paiknevad regulaarses kristallvõres. Praktikas tähistab termin “klaas” eelkõige silikaatklaase – materjale, kus ränidioksiidi SiO_2 “supermolekuli” modifitseerivad mitmesugused lisandid (nt. Na^+ ja Ca^- ioonid). [33]

Klaasid on erilised materjalid, mis moodustuvad sobivate termodünaamiliste tingimuste juures; need tingimused võivad olla nii tehnilikud kui ka looduslikud. Enamik kaubanduslikul eesmärgil loodud klaastooteid, valmistatakse sulatusahjust pärit oksiidide karastamisel.

Klaasid on väga universaalsed insenerimaterjalid. Kompositsiooni varieeruvus põhjustab laia mitmekesisuse tüüpides, alajaotustes ja neile vastavates omadustes. Tähtsaimad inseneriklaasid on oksiidide segud.

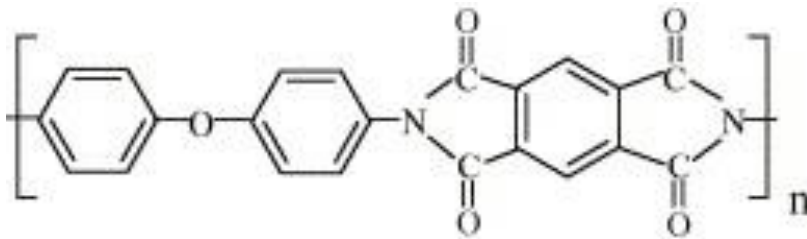
Peaeagu kõik kaubanduslikult tähtsad klaasid põhinevad ränidioksiidil. Lihtsuse mõttes jagatakse need viide rühma: laiatarbeklaasid, tehnilised klaasid, optilised klaasid, puhas klaasjas ränidioksiid, klaas-keramika. [34]

3.1.3.9 Polüimiid

Polüimiidide (PI) hulka kuuluvad mitmed väga heade mehaaniliste ja termiliste omadustega polümeerid, mille ahelas on monomeerülid omavahel seotud imiidsidemega.

Tavaliselt on tegemist aromaatsete heterotsükliiliste polüimiididega, mida saadakse dianhüdriidide ja diamiinide omavahelisel reageerimisel. Tuntuim PI esindaja on polümeer nimega Kapton™. Seda polümeeri saadakse benseen-1,2,4,5-tetrakarboksüülhappe dianhüdriidi ja 4,4'-diaminodifenüüleetri polümerisatsioonil temperatuuril kuni 40°C ja saadud vaheprodukti järgneval polükondenseerimisel temperatuuril kuni 250°C. Polümeeris olev eeterside on vajalik ahelale painduvuse andmiseks. Polüimiidide jäiksid poolredel struktuuriga ahelaid hoitakse tugevalt koos tänu fenüülrühmadevahelistele vastastikmõjudele ning amido- ja karboksüülrühmade vahelisele doonor-akseptorsidemele. Tänu neile tugevatele ahelatevahelistele toimetele ja arüülimiidide stabiilsusele on polüarüülimiidid väga kõrge klaasistumistemperatuuriga polümeerid, mis omakorda määrab ka laia kasutustemperatuuride vahemiku alates -200°C kuni 400°C. Need polümeerid süttivad raskesti ja on isekustuvad tänu põlemisel nende pinnale tekkivale tihedale söestunud kihile. Mehaaniliste omaduste poolest

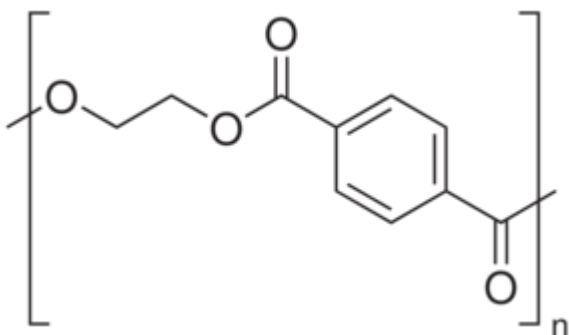
kuuluvad polüimiidid tugevate ja kõvade polümeeride hulka ning nad on inertsed mitmesuguste õlide ja lahustite suhtes. Samas on nad suhteliselt kergesti hüdrolüüsuvad ning lagunevad isegi kuuma veeauru pikaajalisel toimel. Polüimiide kasutatakse mitmel viisil klaasi ja metalli asendamiseks, näiteks auto šassiide ja keredetailide valmistamiseks, kodumasinate osade ja mikrolaineahju nõude tootmiseks, samuti kiudude, komposiitmaterjalide ja liimide valmistamiseks. [26]



Joonis 10: Kaptoni elementaarühki. [35]

3.1.3.10 Polüetüleentereftalaat

Polüetüleentereftalaat (PET) on tuntum polüester, mis on üks suurema tootmismahuga plaste. Sellest valmistatakse peamiselt läbipaistvaid pudeleid, polüesterkiudu ja kilet. Levinum valmistamismeetod lähtub bis(2-hüdroksüetüül)tereftalaadist. Esmalt sünteesitakse bis(2-hüdroksüetüül)tereftalaat, mida saadakse dimetüülfalaadi ümberesterdamisel etaandiooliga temperatuuril 210°C. Seejärel tekib 270°C juures PET. Reaktsiooni toimumiseks tuleb vabanev etaandiool eraldada reaktsioonisegust. Tekkiv PET on sõltuvalt tingimustest amorfne või semikristalne aine (kristalsus 25 - 45%, klaasistumistemperatuur 74°C ja sulamistäpp 265°C), mehaaniliselt tugev, kõva ja sitke materjal, mis ei lahustu tavalistes orgaanilistes lahustites, kuid laguneb leelise toimel. Amorfset kujul või kiledes ja pudelites kahesuunaliselt orienteeritult on see materjal hea läbipaistvusega. [26] Antud töös kasutatakse koopiakilet.



Joonis 11: Polüetüleentereftalaadi elementaarühki. [19]

3.2 Metoodika

Valmistatakse süsinikaerogeeli suspensioon ioonvedeliku ja polümeeriga N,N-dimetüülsetamiidis ja propüleenkarbonaadis. Töö esimeses etapis uuriti valmistatud suspensiooni märgamisomadusi erinevatel aluspindadel kasutades printimise imiteerimiseks pipeteerimist. Töö teises osas kanti suspensioon aluspindadele mikroprintimise teel, kasutades kommertsiaalset mikroprintimise seadet.

3.2.1 Süsinikaerogeeli suspensiooni valmistamine

Süsinikaerogeeli suspensioon valmistati sarnaselt suspensioonile, mida on kasutatud süsinikaerogeel-polümeerikomposiit aktuaatorite valmistamiseks otsekoostemeedodil [1]. Elektroodi koostises on 35% PVdF(HFP), 35% EMIBF₄ ja 30% süsinikaerogeeli.

Süsiniku suspensiooni valmistamiseks kaaluti 0,15 g PVdF(HFP) klaasviaali. Järgnevate koostisosade ruumalad ja massid arvutati PVdF(HFP) massi järgi jälgides, et suhted ainete vahel säiliks. Polümeerile lisati 1,5 ml solventi. Suspensioonid, valmistati DMAc-s ja propüleenkarbonaadis. PVdF(HFP) asetati tõmbekappi solventi punduma. DMAc-s pundub polümeer toatemperatuuril (22°C) 24h jooksul. Propüleenkarbonaadi puhul peab segu kuumutama umbes 24 tundi pidevalt segades 70°C juures.

Teise klaasviaali kaaluti polümeerile vastav kogus süsinikaerogeeli pulbrit ja ioonvedelik. Sellele segule lisati 1,5 ml solventi ja suspendeeriti ultrahelisondi abil. Töötlust teostati 50% võimsusega, kus tsükli pikkuseks on 0,5 s ja töötuse kestuseks 5 minutit.

Seejärel lisati süsinik-ioonvedelik suspensioonile pundunud polümeeri lahus. Polümeeri lahuse viaal loputati 0,5 ml solvendiga ning lisati ülejäänud segule. Saadud segu töödeldi ultraheliga 50% võimsuse ja 0,5 s tsüklitega, 5 minutit.

3.2.2 PVdF(HFP)-membraani valmistamine

Membraan koosneb PVdF(HFP)-st ja EMIBF₄-st, suhetega 50% ja 50%. Membraani valmistamiseks kaaluti klaasviaali võrdselt polümeeri ja ioonvedeliku. Seejärel lisati propüleenkarbonaati ja 4-metüül-2-pentanooni. Segu segati magnetsegaja abil 70°C juures 24 tundi. Pärast segamist valati segu teflonvormi. Kui membraan oli kuivanud, töödeldi seda kuumpressi abil, et membraani pind oleks võimalikult sile.

3.2.3 Nafionmembraani ettevalmistus

Valmistati 1 M HCl ja 1 M LiClO₄ lahused. Nafioni lehest lõigati sobiva suurusega tükid, mida karestati mõlemalt poolt liivapaberiga, kuni need läikivast matiks olid muutunud.

Karestatud lehed loputati MilliQ veega, misjärel asetati need keeduklaasi ja neile valati peale 1 M HCl lahust. Nafionilehe tükke keedeti selles lahuses 45 minutit ja siis loputati uuesti MilliQ veega. Töödeldud Nafioni keedeti seejärel MilliQ vees pool tundi. Peale keetmist tõsteti Nafionitükid valmistatud LiClO₄ lahusesse 24 tunniks seisma.

LiClO₄ lahuses seisnud tükid pesti MilliQ veega ja kuivatati infrapunalambi all. Nafion asetati vaakumahju 140°C juurde, rõhul 10 mbar, 12 tunniks.

Viimase etapina kuumutati Nafioni 1-etüül-3-metüülimidasoolium trifluorometaansulfonaadis 145°C juures etüleenglükoolivannis 4,5 tundi.

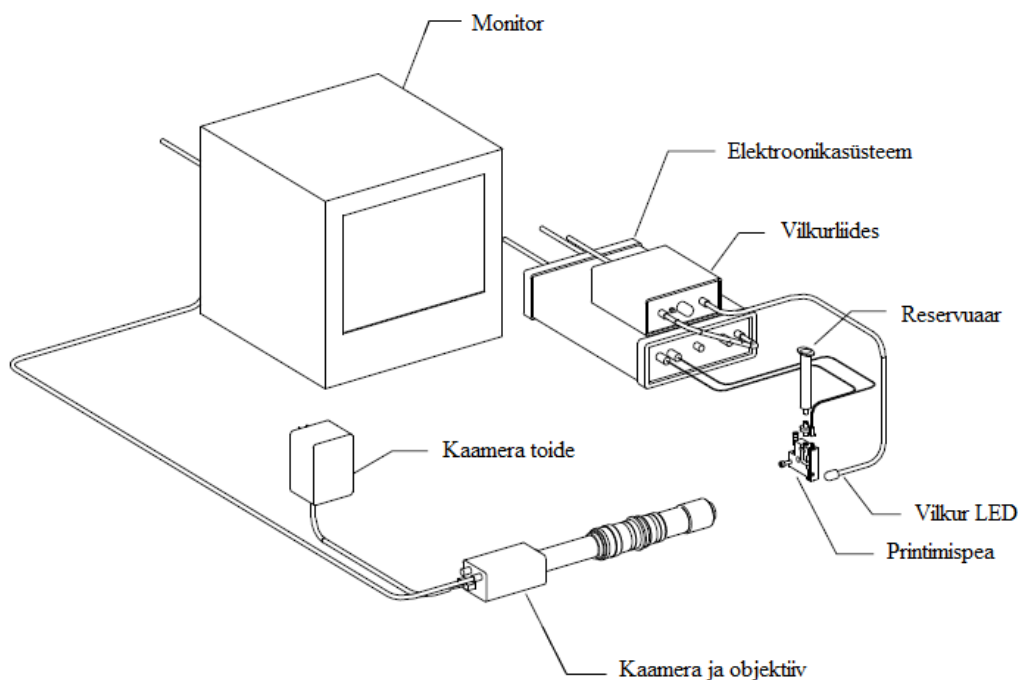
3.2.4 Suspensiooni pipeteerimine ja märgumisnurga mõõtmine

Märgumisnurga mõõtmiseks pipeteeriti suspensiooni tilk aluspindadele ja 5 s jooksul peale tilga pinnale kandmist jäädvustati tilk risti olevana uuritava aluspinnaga fotole. Fotolt mõõdeti märgumisnurk tarkvaraprogrammiga GIMP.

3.2.5 Mikroprintimine

Antud töös kasutati kommertsiaalset mikroprinterit Jetlab II (MicroFab Ltd., USA). See seade on mõeldud selleks, et väljastada diskreetseid tilku solvente, lahuseid, suspensioone. Seade võimaldab printida vedelikke, mille viskoossus on madalam kui 20 mPa·s ja mille pindpinevus jääb vahemikku 0,02 - 0,07 N/m. Vedelikke, mille omadused ei vasta toatemperatuuril nendele nõuetele, kuid on soov neid printida, võib olla võimalik vedelike omadusi mõjutada solvendi või lisandite lisamisega ja temperatuuri muutmisega. Töös kasutatud solvendi DMAc viskoossus on 2,14 mPa·s ja pindpinevus 32,43 mN/m [36]. Propüleenkarbonaadi viskoossus on 2,50 mPa·s ja pindpinevus 41,93 mN/m [36].

Joonisel (Joonis 12) on kujutatud mikroprinteri põhiskeem. Reservuaar kujutab endast ühe, kuni paari milliliitrist viaali, milles asub printitav vedelik. Eemaldatava printimispea pihustusdüüsist pihustatakse printitav vedelik soovitavale pinnale. Printimispea düüsid, mida antud töös kasutati, olid läbimõõduga 50 µm ja 80 µm. Pihustusdüüsi avaust on printimise ajal võimalik jälgida. Selleks kasutatakse stroboskoopprežiimiga kaamerat ja vilkur LED-i. Vilkur LED-i sagedust muutes on võimalik jälgida tilga moodustumist erinevates staadiumites. [37]



Joonis 12: Mikroprinteri põhiskeem. [37]

Leheküljel 8 oli ära toodud pideva tindijoaga (Joonis 2) ja diskreetsete tilkadega printimise (Joonis 3) skeemid.

Eksperimendis kasutatava mikroprinteri düüs töötab piezoelektrilise pihustiga. Kasutatakse diskreetsete tilkade printimise (Joonis 3) pausideta, n.ö. käigurežiimi (i.k. *on-the-fly*). Prinditakse risküliku kujulist mustrit. Töötemperatuuriks on toatemperatuur.

Kasutatav printer on kinnitatud alusele Jetlab®II Precision Printing Platform. Printeri pead on võimalik kontrollida X-Y sihis ja printida, kuni 200x200 mm² suurusele pinnale. Z-telg kontrollib printeri pea kõrgust. Lisaks on võimalik ka aluse kuumutamine. [38] See on selles töös vajalik solvendi kiiremaks aurumiseks.

Printeri düüside ummistumise vältimiseks töödeldi enne printimist suspensiooni ultraheliga 50% võimsusega 0,5 sekundiliste tsüklitega viis minutit ja filtreeriti läbi 5µm avadega filtri enne suspensiooni reservuaaridesse viimist.

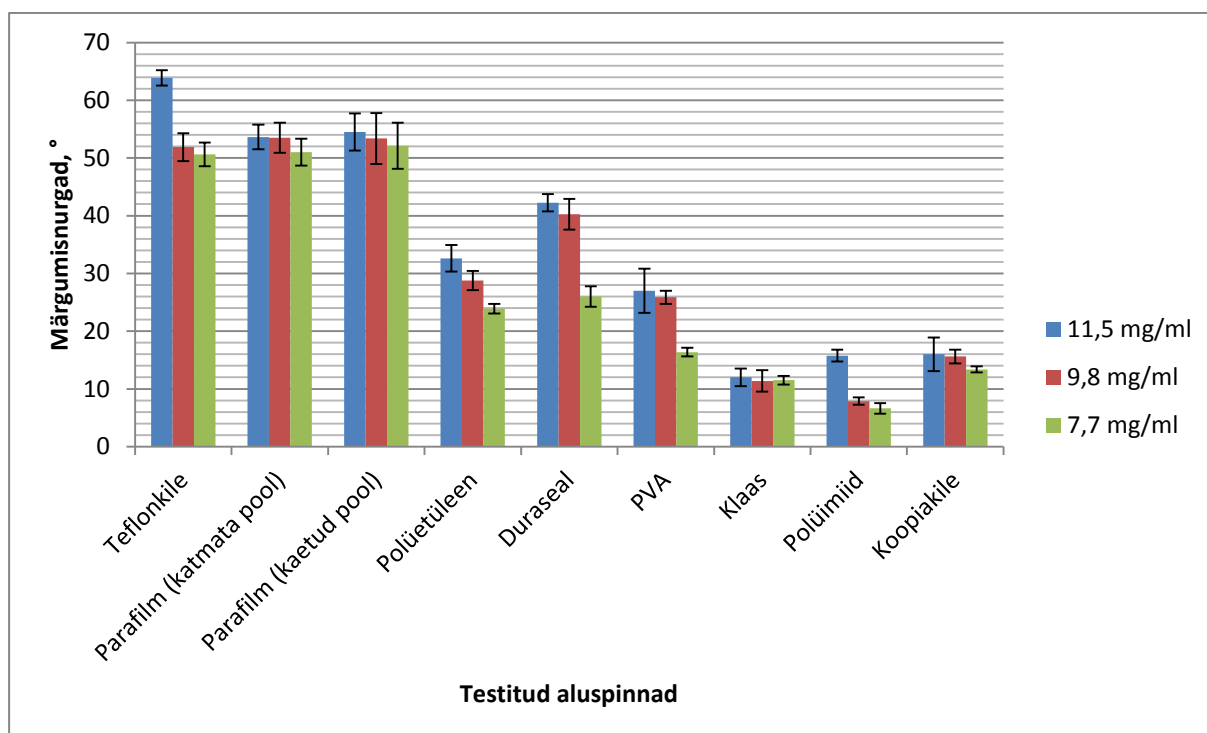
Printimistulemuse uurimiseks vaadeldi prinditud aluspinda läbi valgusmikroskoobi ning jäädvustati fotona.

4. Tulemused

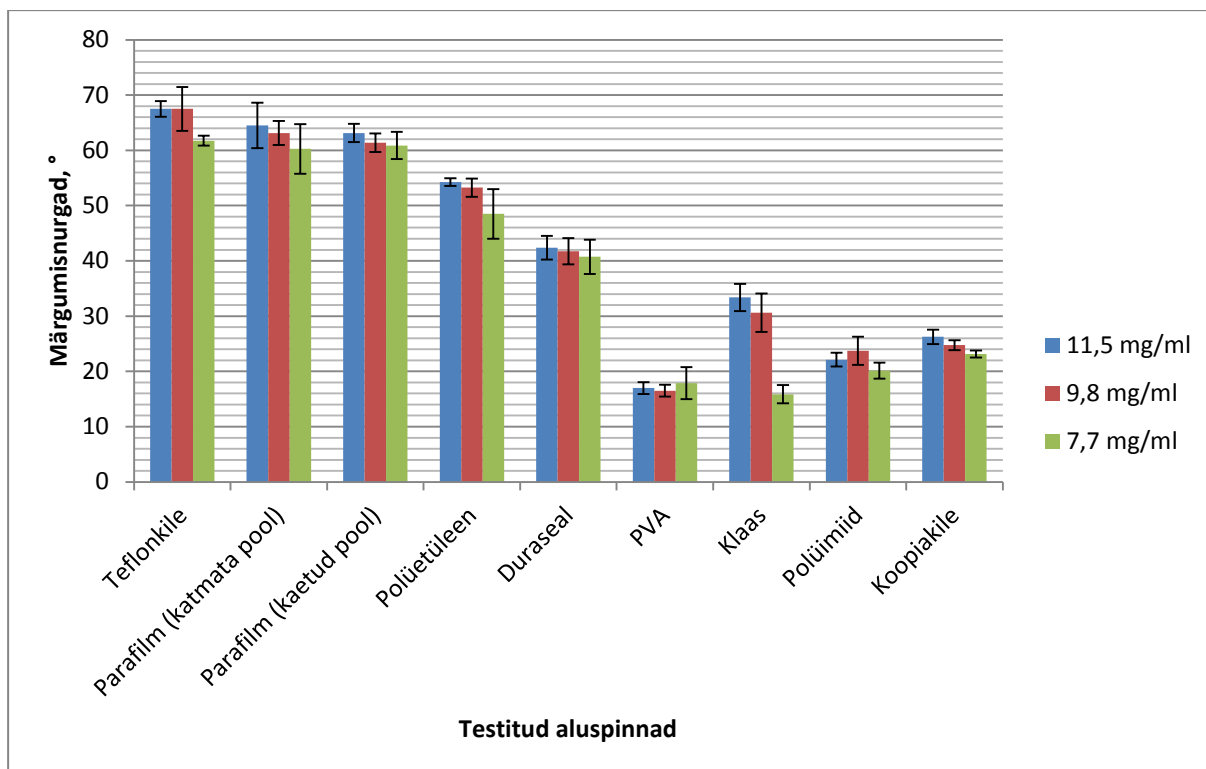
4.1 Suspensiooni pipeteerimine ja märgumisnurga mõõtmine

Töö eesmärgiks oli leida süsinikaerogeelil põhinevate elektroodide printimiseks sobiv alusmaterjal valitud alusmaterjalidest üle pinnenergiate vahemiku 19,2 - 44,0 mJ/m², mis võimaldaks printida diskreetsetest tilkadest koosnevaid mustreid vältides nii aluspinna ulatuslikku märgumist liiga kõrge pinnaenergia puhul kui tilkade kokkujooksmist (i.k. *dewetting*) liiga madala pinnaenergia korral. Esmalt uuriti pipeteeritud suspensioonitilga kaudu märguvuse sõltuvust suspensiooni kontsentratsioonist. Kontsentratsioonid on antud kui süsiniku mass lahendite ruumala kohta ja need on 11,5 mg/ml, 9,8 mg/ml ja 7,7 mg/ml.

Mõõdetud märgumisnurgad testitud aluspindadel mõlema lahendite, nii N,N-dimetüülsetamiidi kui propüleénkarbonaadi korral, on toodud vastavalt graafikutele 1 ja 2 (Graafik 1, Graafik 2). Lisaks on välja toodud ka täpsed mõõtmistulemused (Lisa 1, Lisa 2, Lisa 3, Lisa 4, Lisa 5, Lisa 6). Välja ei ole toodud andmeid Nafioni ja PVdF(HFP) kohta, sest pipeteerides suspensiooni neile kahele materjalile, tõmbusid need aluspinnad koheselt pärast suspensiooniga kokku puutumist laineliseks, pundusid ja rullusid aja möödudes torujaks. Mida suurem lahendite kontsentratsioon, seda kiirem oli efekt. Kõverdumine oli kiireim puhta lahendite korral.

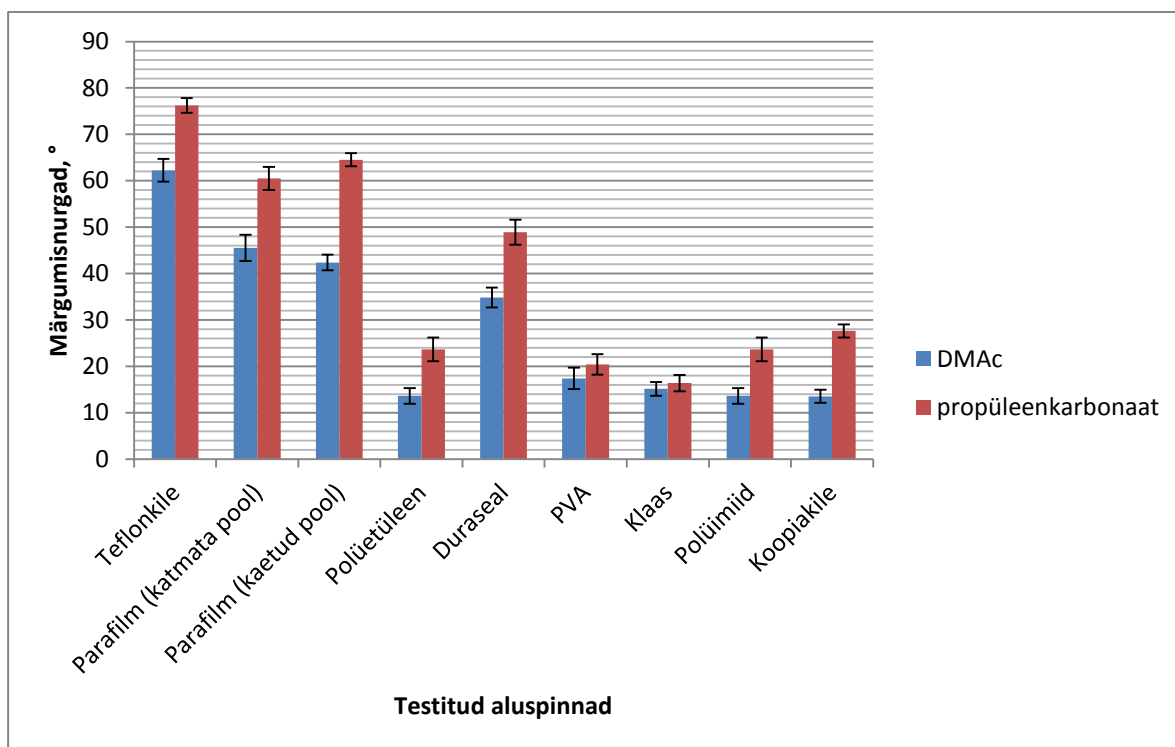


Graafik 1: Erinevate kontsentratsioonidega suspensioonide korral mõõdetud märgumisnurgad testitud pindadel. Lahendiks DMAc.



Graafik 2: Erinevate kontsentratsioonidega suspensioonide korral mõõdetud märgumisnurgad testitud pindadel. Solvendiks propüleenkarbonaat.

Mõõdeti ka puhaste solventide märgumisnurki kõikidel testitud pindadel. Tulemused on toodud graafikul 3 (Graafik 3). Lisaks on välja toodud ka täpsed mõõtmistulemused (Lisa 7, Lisa 8).



Graafik 3: DMAC-i ja propüleenkarbonaadi korral mõõdetud märgumisnurgad testitud pindadel.

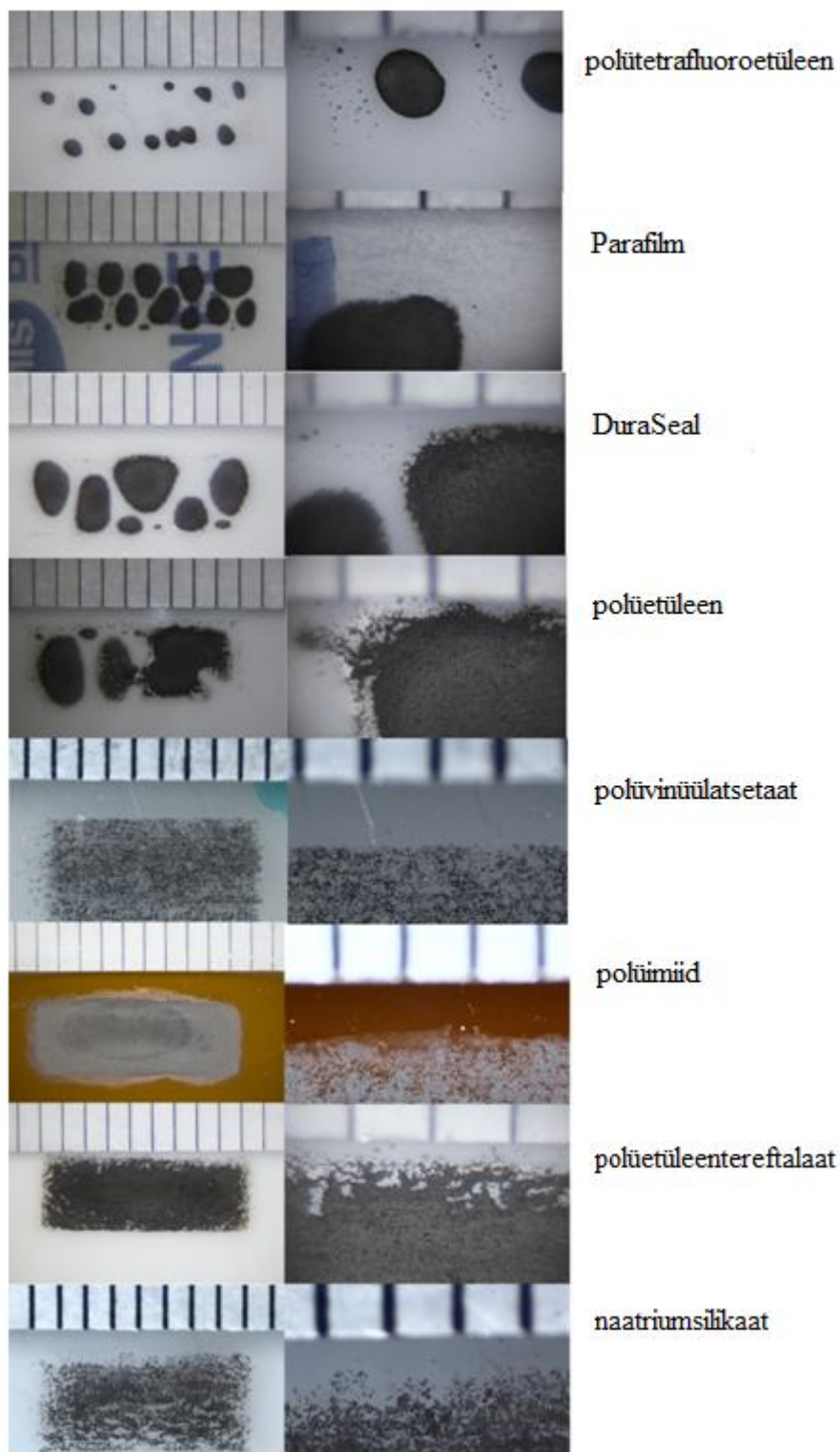
4.2 Mikroprintimine

Prinditi samadele alusmaterjalidele, millel viidi läbi pipeteerimise katsed, v.a. PVdF(HFP) ja Nafion. Printimiseks kasutati suspensioone DMAc-s ning propüleenkarbonaadis. Süsinikukontsentratsioon oli mõlemas 10,8 mg/ml. (Kontsentratsioon on antud kui süsiniku mass solventi ruumala kohta.).

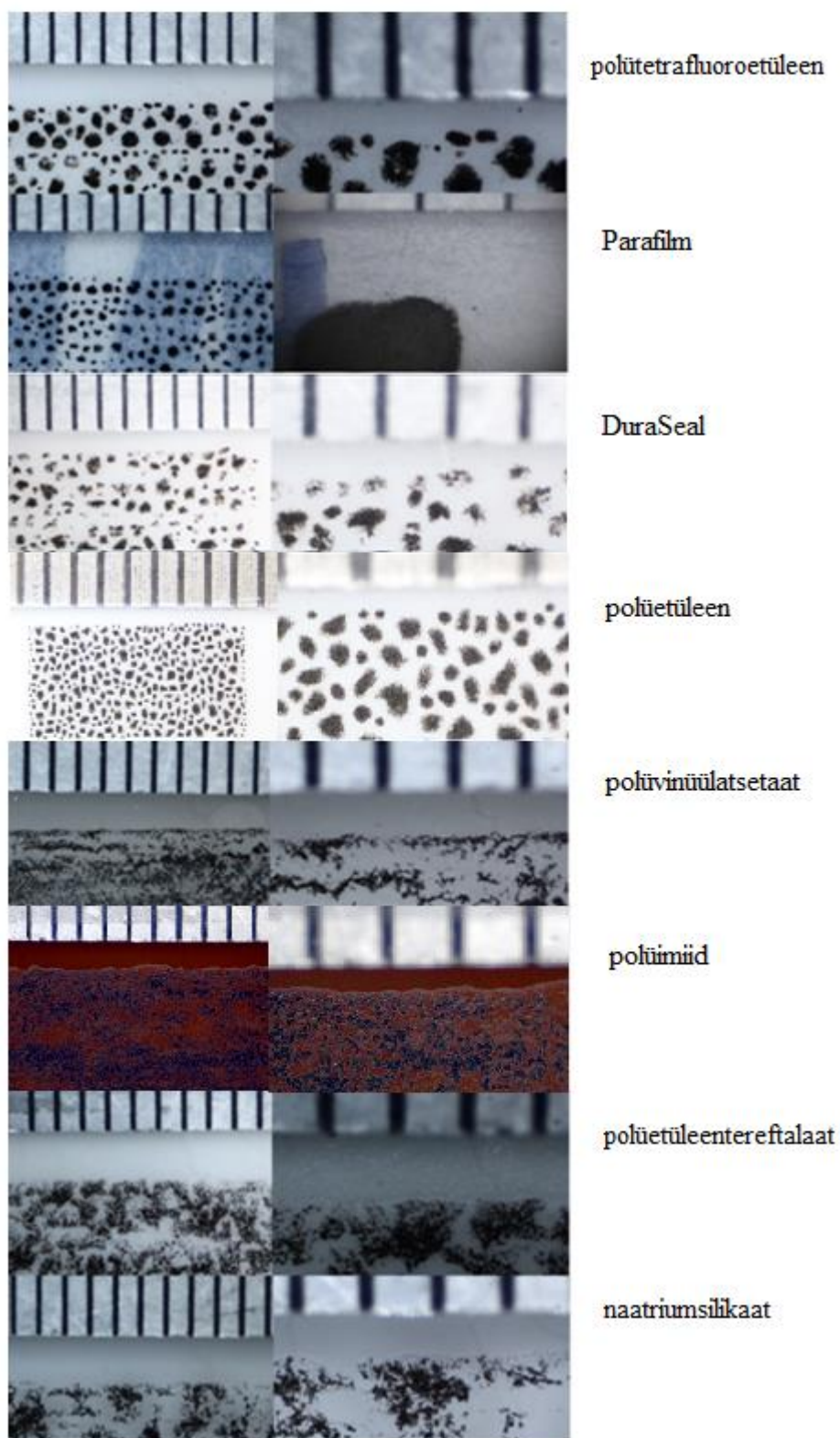
Parafilmi korral prinditi vaid kaetud poolele, sest kaetud ja katmata poole märgumises ei täheldatud erinevust.

Hoolimata printimisele eelnenud ultrahelitööstlusest suspensiooni dispergeerimiseks ja suspensiooni filtreerimisest, kaldus süsinik sagedasti printeri düüsis aglomeeruma ning düüse ummistama. Sellise ummistuse korral aitas düüsi etanooli või atsetooniga läbi uhtumine, või suure ummistuse korral peene traadiga ummistuse düüsis väiksemateks tükkidest tegemine ja selle järgne uhtumine. Lisaks tükkis ka suspensioonides lahustunud polümeer solventi aurustudes düüse ummistama. Selle likvideerimiseks jäeti printeri düüsid 24 tunniks DMAc-i, et polümeer lahustuks.

Pärast mikroprintimist lasti solventil auruda ja kuivanud süsinikaerogeel-ioonvedelik-polümeermustrist alusmaterjalidel jäädvustati foto. Fotod on toodud ära piltidel 1 (Pilt 1) ja 2 (Pilt 2).



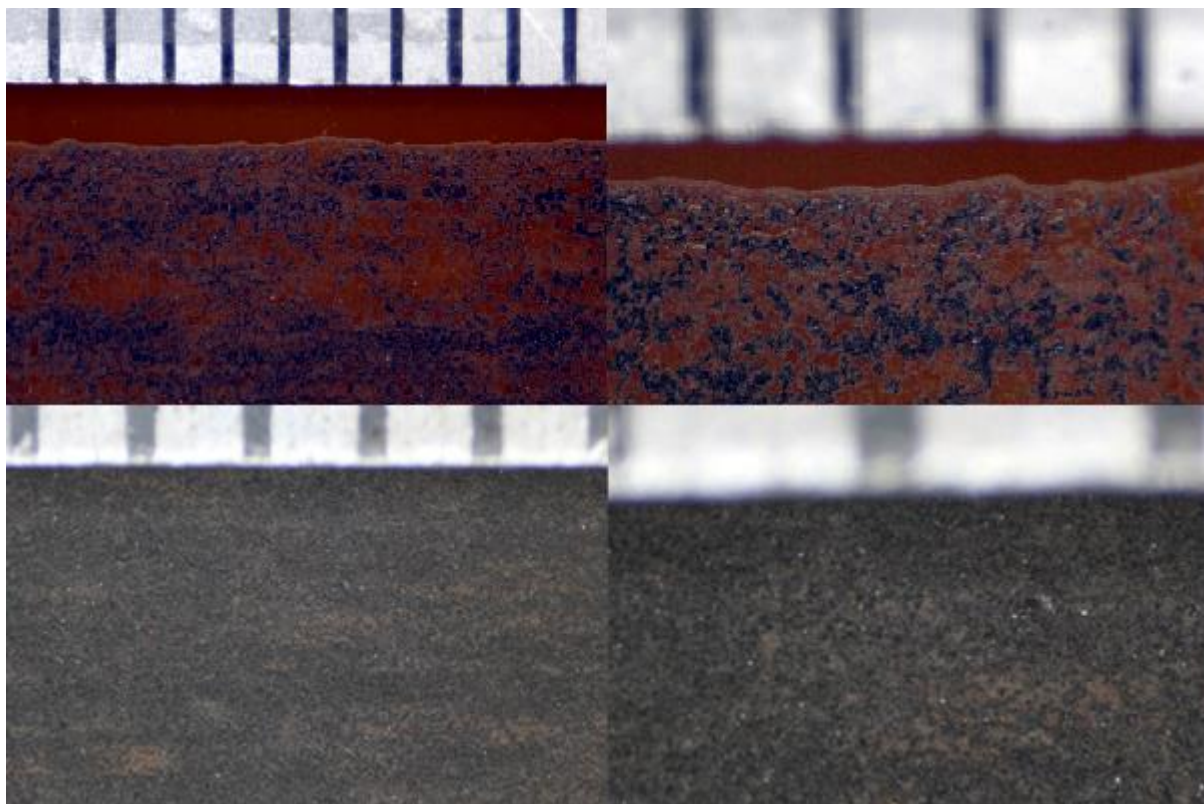
Pilt 1: Fotod süsinikaerogeel-iioonvedelik-polümeer komposiitkilest töös testitud aluspindadel. Suspensioon valmistati DMAc-s. Vasakul on toodud printitud osa kahekordses suurenduses. Keskel on toodud kujutise viiekordne suurendus. Paremal on kirjas vastava alusmaterjali nimetus. Igal fotol on ka millimeeterskaala.



Pilt 2: Fotod süsinikaerogeel-ioonvedelik-polümeer komposiitkilest testitud aluspindadel. Suspensioon valmistati propüleenkarbonaadis. Vasakul on toodud printitud osa kahekordses suurenduses. Keskul on kujutise viiekordne suurendus. Paremal on kirjas vastava alusmaterjali nimetus. Igal fotol on ka millimeeterskaala.

Testiti ka kahekordse kile printimist, kus polüimiidile printitud kihile prinditi veel üks elektroodikiht. Pärast esimese kihi pealekandmist, aurustati solvent infrapunalambi abil.

Seejärel kanti peale teine kiht. Prinditud mitmekihiline komposiitkile tuli ühtlane ja ilma suuremate tühimiketa. Pildid ühe- ja kahekordselt prinditud komposiitkilest on toodud fotodel (Pilt 3).

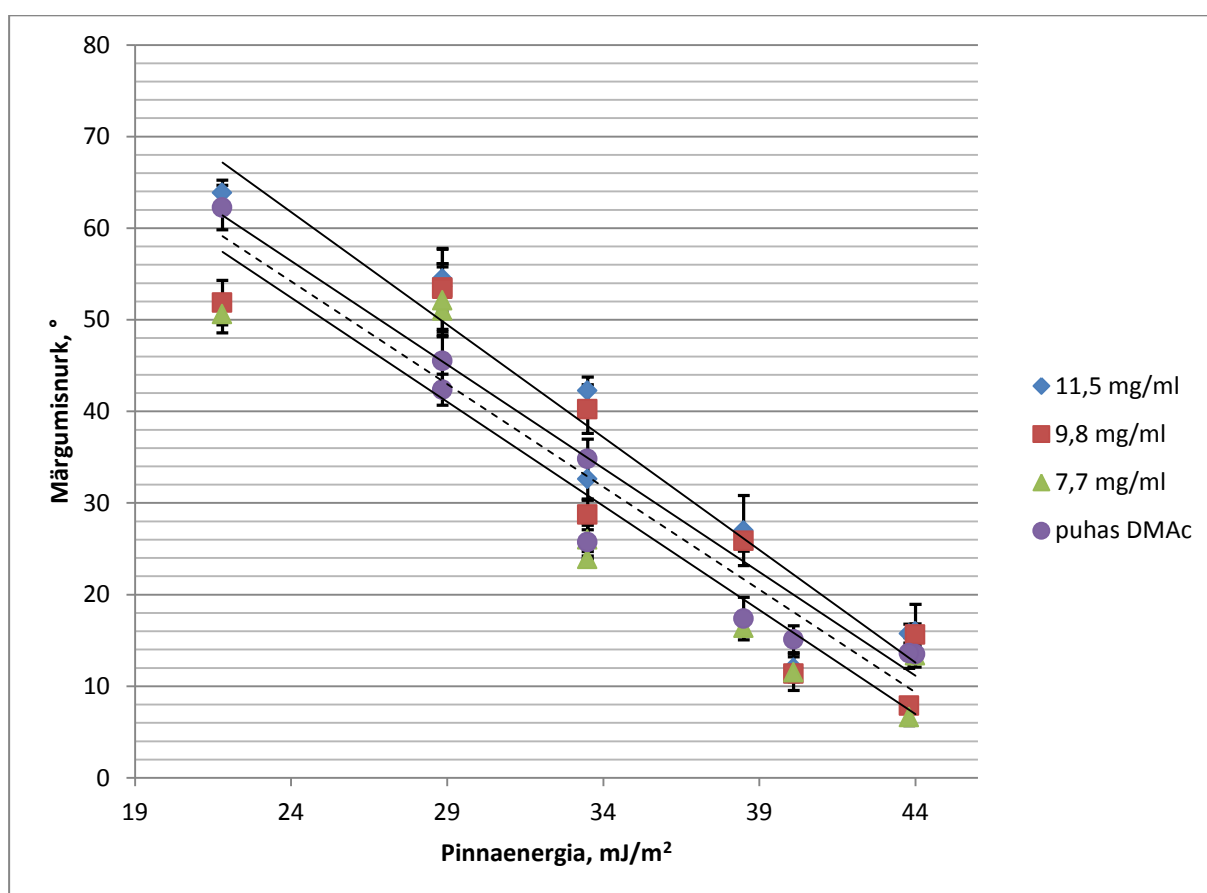


Pilt 3: Foto süsinikaerogeel-ioonvedelik-polümeer komposiitkilest polüümiidil. Suspensioon valmistati propüleenkarbonaadis. Ülemised kaks fotot on ühekordsest komposiitkilest, alumised kaks fotot on kahekordsest komposiitkilest. Fotodel on ka millimeeterskaala.

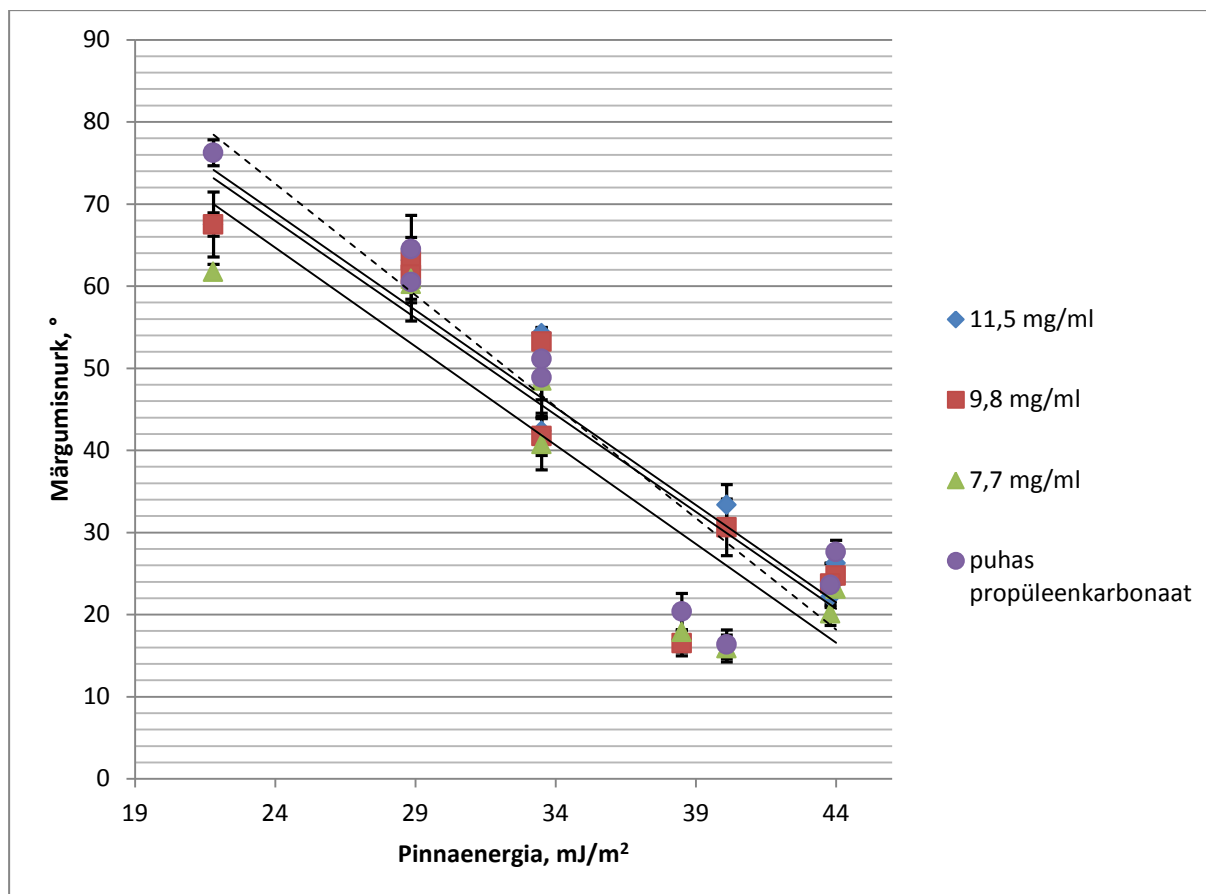
Üritades kilet aluspinnalt eemaldada, ei eemaldunud kile ühes tükis.

5. Tulemuste analüüs

Pipeteerimise tulemustest võib näha, et membraanmaterjalid PVdF(HFP) ja Nafion ei ole sobivad kandidaadid elektroodi printimiseks. Samuti võib näha, et pooltel kordadest on märgumismurkade erinevus erinevatel süsinikukontsentratsioonidel samas suurusjärgus standardhälbega. Sellest võib järeldada, et märgumismurk ei sõltu süsiniku kontsentratsioonist solvendis, vaid nii suure solvendi osakaalu puhul suuresti üksnes solvendist. Katsetulemustes, kus märgumismurkade erinevus erinevatel kontsentratsioonidel ei lange standardhälvete sisse, on näha märgumismurka vähenemist, kasutatava solvendi hulga kasvades. Seda on illustreeritud ka graafikutel 4 ja 5 (Graafik 4, Graafik 5).



Graafik 4: Märgumismurkade sõltuvus alusmaterjalide pinnaenergiast. Solvendiks DMAc. Puhta solvendi tilga korral märgumismurka sõltuvus alusmaterjali pinnaenergiast on toodud punktiirjoonena.



Graafik 5: Märgumisnurkade sõltuvus alusmaterjalide pinnaenergiatest. Solvendiks propüleenkarbonaat. Puhta solvendi tilga korral märgumisnurka sõltuvus alusmaterjali pinnaenergiast on toodud punktiirjoonena.

Märgumisnurki pildistati viis sekundit pärast suspensiooni aluspinnale kandmist. Väiksem solvendi hulk suspensioonis muudab suspensiooni viskoossemaks. Mõõtmisel arvestatud ajaga ei jõudnud kontsenteeritumad suspensioonid aluspinda samas ulatuses märjata kui madalama kontsentratsiooniga suspensioonid. Selle tõttu on süsiniku kontsentratsiooni ja märgumisnurka vahel võrdeline seos (Graafik 1, Graafik 2).

Suurimad märgumisnurgad katsetatud aluspindadest mõõdeti Teflonil ja Parafilmil, mis omavad testitud pindadest väiksemaid pinnaenergiad. Väiksemaid märgumisnurki omavad polüetüleentereftalaat, polüimiid ja klaas, millel on testitud pindade seas suurimad pinnaenergiad.

Kasutatud solventide märgumisnurkade tulemusi vaadates, on näha, et DMAc märgab pinda rohkem kui propüleenkarbonaat, mis on kooskõlas vastavate solventide pindpinevuse väärtustega.

Tulemustest võib järeldada, et paremaid tulemusi annaksid alusmaterjalid, mis sisaldaksid vähe polaarseid rühmi. Kuna DMAc ja propüleenkarbonaat on polaarsed solventid, märgavad

nad polaarseid rühmi sisaldavaid aluspindu ulatuslikult. DMAc omakorda märgab polaarseid pindu rohkem kui propüleenkarbonaat oma suurema polaarsuse tõttu [36].

Printimise tulemustest võib näha, et madalama pinnaenergiaga aluspindade puhul, koonduvad printitud tilgad suurematesse tilkadesse ning see ei võimalda pinda ühtlaselt vastavalt etteantud mustrile katta. Mida väiksem on aluspinna pinnaenergia, seda rohkem on suspensioonil kalduvus koguneda suurematesse tilkadesse, mis kuivades jätavad endast paksud süsinikukomposiidi laigud.

Kui arvestada tõsiasja, et tabelis 1 (Tabel 1) on toodud ära mitte kasutatava naatriumsilikaadi, vaid ränidioksiidi pinnaenergia, on printimise tulemused teoreetiliselt põhjendatavad: suuremate pinnaenergiate puhul on näha, pärast solvendi aurumist, süsiniku ühtlasemat paiknemist aluspinnal. Suuremate suspensiooni märgumisnurkade ja väiksemate aluspindade pinnaenergiate puhul ei püsi tilk etteantud koordinaadil ega võimalda detailseid mustreid printida.

Ühtlaseimat aluspinna katmist, süsinikaerogeeli suspensiooni poolt võimaldab polüimiidist aluspind. Süsinik on sel juhul jagunenud ilma suuremate tühimiketa üle aluspinna ja elektroodi ääred on, teiste testitud aluspindadega võrreldes, konkreetsemate piirjoontega. Rahuldavaid tulemusi andis ka DMAc-i suspensiooni ja PVA või polüetüleentereftalaadi kooslus.

Kuna kile aluspinnalt korralikult eemaldada ei saa, kõlbavad töös printitud komposiitkiled sensorrakendusteks, aga mitte liigutavateks aktuaatorrakendusteks. Aktuaatorite printimiseks tuleks otsida sobiv membraanmaterjal, millele saab elektroodid printida mõlemale poolele ja kus elektroodi eemaldamine alusmaterjalist ei ole vajalik.

Kui vaadata pipeteerimis- ja printimiskatseid koos, saab järeldada, et elektroodide printimisel annaks parimaid tulemusi pind, mida süsinikaerogeelsuspensioon märgaks sama ulatuslikult kui DMAc-s valmistatud süsinikaerogeeli suspensioon, andes märgumisnurgad vahemikus 8° - 18° (Lisa 1, Lisa 2, Lisa 3).

6 Järeldused

Süsinikaerogeelil põhinevate elektrootide printimiseks tuleks kasutada aluspindu, mille pinnaenergia on sarnane polüimidi omaga ($43,8 \text{ mJ/m}^2$). Lisaks tuleb arvestada aluspinna imavust.

7. Kokkuvõte

Antud töö eesmärgiks oli hinnata erinevate aluspindade sobivust neile süsinikelektroodide printimiseks.

Töö esimeses osas tutvuti sellega seotud teemasid käsitleva kirjandusega. Käsitleti aktuaatorite ehitust ja koostist. Täpsemalt peatuti elektroodide ja membraani ehitusel. Tutvuti süsinikelektroodide mikroprintimisega ja toodi välja varem sooritatud katseid selles vallas. Käsitleti ka märgumise mõistet ja sellega kaasnevaid füüsikalisi suurusid, nagu märgumisnurk ja pinnaenergia. Lisaks käsitleti tähelepanekuid ja probleeme märgumisnurga mõõtmisel.

Iseloomustati testitud alusmaterjale.

Töö eksperimentaalses osas valmistati süsinikaerogeeli suspensioonid. Suspensioonid koosnesid 35 % PVdF(HFP)-st, 35 % EMIBF₄-st ja 30 % süsinikaerogeelist. Valmistati kahte tüüpi suspensioone, kus ühes kasutati solvendina DMAc-i ja teises propüleenkarbonaati. Lisaks valmistati PVdF(HFP) membraan ja valmistati ette Nafionmembraan. Mõõdeti märgumisnurga suurust, pipeteerides süsinikaerogeeli suspensiooni valitud alumaterjalidele pinnaenergiatega vahemikus 19,2 - 44,0 mJ/m². Seejärel teostati mikroprintimine süsinikaerogeeli suspensiooniga valitud alumaterjalidele.

Märgumisnurga mõõtmise käigus saadud tulemused kinnitasid, et suspensioon märgas ulatuslikuimalt kõrge pinnaenergiaga alusmaterjale. Suspensioon, mis oli tehtud kasutades solvendina DMAc-i, märgas pindu rohkem kui suspensioon, milles oli solvendina kasutatud propüleenkarbonaati.

Membraanmaterjalid PVdF(HFP) ja Nafion osutusid mittesobivateks süsinikaerogeel suspensiooni printimiseks, sest tõmbusid solventidega kokkupuutes laineliseks. Mikroprintimise tulemustest võib järeldada, et aluspindadest kõige sobivam, mikroprintimisrakenduse jaoks, on aluspind, mille pinnaenergia on sarnane polüimiidi pinnaenergiaga (43,8 mJ/m²). Ühtlase struktuuriga kile annab mitme kihi üksteise peale printimine.

Süsinikaerogeeli suspensiooni printimist saab rakendada antud töö tulemustele tuginedes sensorite elektroodide valmistamiseks, aga pehmete aktuaatorite elektroodide printimiseks tuleb sobivamad aluspinnad leida.

8. Kasutatud kirjandus

- [1] F. Kaasik, J. Torop, A.-L. Peikolainen, M. Koel, A. Aabloo, Carbon aerogel based electrode material for EAP actuators. *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*, San-Diego, CA, 07-10 Mar.; *Proceedings of SPIE 7976* (2011), 7976O.
- [2] K. Kruusamäe, Deformation-dependent electrode impedance of ionic electrochemically active polymers. *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 2577.
- [3] J. Torop, T. Sugino, K. Asaka, A. Jänes, E. Lust, A. Aabloo, Nanoporous carbide-derived carbon based actuators modified with gold foil: Prospect for fast response and low voltage applications. *Sensor. Actuat. B-Chem.* 161 (2011) 629.
- [4] K. E. Johnson, What is Ionic Liquid? *The Electrochemical Society Interface* 16 (2007) 38.
- [5] F. Perez-Caballero, A.-L. Peikolainen, M. Uibu, Preparation of carbon aerogels from 5-methylresorcinol-formaldehyde gels, *Proc. 8th Conference on Supercritical Fluids and Applications*, Ischia, Italy, 28-31 May (2006).
- [6] C. Wang, T. Nosaka, B. Yost, B. Zimmerman, E. D. Sutton, E. Kincaid, K. Keberle, Q. A. Iqbal, R. Mendez, S. Markowitz, P. Liu, T. L. Alford, C. K. Chan, K. S. Chan, M. J. O'Connell, Printed Carbon Nanotubes on Polymer Films for Active Origami. *Materials Research Letters* 1 (2012) 13.
- [7] N. Kamamichi, T. Maeba, M. Yamakita, T. Mukai, Printing Fabrication of a Bucky Gel Actuator/Sensor and Its Application to Three-Dimensional Patterned Devices. *Adv. Robotics* 24 (2010) 1471.
- [8] B. Derby, Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. *Ann. Rev. Mater. Res.* 40 (2010) 395.
- [9] U. Palm, V. Past, *Füüsikaline keemia*, Tartu Riiklik Ülikool, Tartu, 1974.
- [10] D. J Shaw, *Introduction to colloid and Surface Chemistry*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2003.
- [11] V. Loodmaa, A. Koorits, *Füüsikalise keemia ja kolloidkeemia alused*, Tartu Riiklik Ülikool, Tartu, 1971.
- [12] T. Tenno, A. Koorits, *Pindnähtused ja adsorptsioon*, Tartu Riiklik Ülikool, Tartu, 1989.

- [13] S. Schiaffino, A. A. Sonin, Formation and Stability of Liquid and Molten Beads on a Solid Surface. *J. Fluid Mech.* Cambridge University Press. 343 (1997) 95-110.
- [14] J. Kawaji, S. Suzuki, T. Mizukami, K. Yamaga, Evaluation of Surface Energy Components of Binder for PEFC Electrode by Using Contact Angle Analysis. 7-1-1, Omika, Hitachi, Ibaraki, (2010) 319-1292.
- [15] Y. Kawano, Y. Wang, R. A. Palmer, S. R. Aubuchon, Stress-Strain Curves of Nafion Membranes in Acid and Salt Forms. *Polimeros* 12 2 (2002) São Carlos
- [16] J. B. Kerr, G. Liu, X. Sun, New Polyelectrolyte Materials for High-Temperature Fuel Cells, Membrane Electrode Assemblies and Enhanced Selectivity. DOE Hydrogen Program FY Progress Report, 2004
- [17] S. G. Lee, J.-W. Ha, I. J. Park, S.-B. Lee, J.-D. Lee, Synthesis of Poly(vinylidene fluoride-*co*-hexafluoropropylene). *Polymer (Korea)* 37 1 (2012) 74-79
- [18] Parafilm ® M.
http://www.brand.de/fileadmin/user/pdf/Leaflets/PARAFILM_EN.pdf viimati alla laetud 1.05.2013.
- [19] DuraSeal, PVdF(HFP), Nafion, Polytetrafluoroethylene, Parafilm M, Polyethylene, Polyvinyle acetate, Polyethylene terephtalate.
<http://www.sigmaaldrich.com> viimati alla laetud 21.03.2013.
- [20] Polyvinyl acetate.
<http://www.lookchem.com> viimati alla laetud 27.04.2013.
- [21] P. Miskiewicz, S. Kotarba, J. Jung, T. Marszalek, M. Mas-Torrent, E. Gomar-Nadal, D. B. Amarilino, C. Rovira, J. Veciana, W. Maniukewicz, J. Ulanski, Influence of SiO₂ surface energy on the performance of organic field effect transistors based on highly oriented, zone-cast layers of a tetrathiafulvalene derivative. *J. Appl. Phys.*, 104 5 (2008)
- [22] Silica.
<http://www.chemspider.com> viimati alla laetud 6.05.2013.
- [23] M. Ojovan, Glass Formation in Amorphous SiO₂ as a Percolation Phase Transition In a System of Network Defects, *Pis'ma v Zh. Èksper. Teoret. Fiz.*, 79:12 (2004) 769-771

- [24] C. Hulubei, D. Popovici, Novel Polyimides Containing Acrylic Units. Synthesis and Characterization. ACADEMIA ROMÂNĂ Revue Roumaine de Chimie 56(3) (2011) 209-215
- [25] Critical Surface Tension, Surface Free Energy, Contact Angles with Water, and Hansen Solubility Parameters for Various Polymers.
<http://www.accudynetest.com> viimati alla laetud 1.04.2013.
- [26] O. Loog, H. Timotheus, J. Järv, Orgaanilised polümeerid, Tartu Ülikooli Kirjastus, Tartu, 2012.
- [27] T. C. Kaufmann, A. Engel, H.-W. Rémy, A Novel Method for Detergent Concentration Determination. Biophysical Journal 90 (2006) 310-317
- [28] Parafilm® M and Dispenser.
<http://www.2spi.com> viimati alla laetud 26.02.2013.
- [29] DuraSeal.
<http://divbio.com/> viimati alla laetud 28.04.2013.
- [30] D. Brandell, A. Ainla, A. Liivat, A. Aabloo, Molecular Dynamics Simulations of Li- and Na-Nafion Membranes. Smart Structures and Materials 2006: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD). (2006)
- [31] K. A. Mauritz, R. B. Moore, State of Understanding Nafion. Chem. Rev. 104 (2004) 4535–4585
- [32] Medical.
<http://www.parafilm.com> viimati alla laetud 1.05.2013.
- [33] J. Kikas, Klaas.
<http://www.physic.ut.ee/materjalimaailm/> viimati uuendatud 24.06.2008
- [34] W. Martienssen, H. Warlimont (Eds.), Springer Handbook of condensed Matter and Materials Data, Springer Berlin Heidelberg, Saksamaa, 2005.
- [35] A. C. Lua, J. Su, Effects of carbonisation on pore evolution and gas permeation properties of carbon membranes from Kapton® polyimide. Carbon 44 14 (2006) 2964-2972
- [36] R. Stenutz, N,N-dimethylacetamide, 4-methyl-2-oxo-1,3-dioxolane
<http://www.stenutz.eu> viimati alla laetud 27.05.2013.

[37] MicroFab Technologies. Inc, MJ-AT User's Manual.

[38] jetlab®II Precision Printing Platform.

<http://www.microfab.com> viimati alla laetud 1.05.13.

9. Summary

Identification of Compatible Substrates for Microprinting of Carbon Aerogel Suspensions

Fred Elhi

The aim of this thesis was the assessment of different substrates for microprinting of carbon aerogel electrodes and identify the substrates compatible with carbon aerogel suspensions used.

In the initial part of the work, the literature concerning this topic was thoroughly investigated. The construction and composition of actuators was disserted. The composition of the electrodes and membrane was expanded upon. Furthermore, the microprinting of carbon electrodes and experiments concerning it were described. Wetting and physical quantities like contact angle and surface energy, were described. Observations and problems concerning the measurement of a contact angle were also mentioned.

The substrates used in this thesis were described.

In the experimental part of the work carbon aerogel suspensions were made. The final electrodes consisted of 35 % PVdF(HFP), 35 % EMIBF₄ and 30 % carbon aerogel. Two types of suspensions were made. DMAc was used as a the solvent in the first type and propylene carbonate in the second. In addition to that, a PVdF(HFP)-membrane was synthesized and a Nafion-membrane was prepared. In order to assess the the compatibility between the suspension and the substrate, the carbon aerogel suspension was pipetted on the substrates and the contact angles of the formed drops were measured. After that the microprinting of the carbon aerogel suspension was carried out.

The results of contact angle measurements affirmed that the suspension wetted surfaces with a high surface energy more than those with lower surface energy. Suspension with DMAc as a solvent wetted surfaces more than the suspension prepared using propylene carbonate.

PVdF(HFP) and Nafion were found to be unsuitable substrates for microprinting carbon aerogel suspension, because they swelled and curled up when coming into contact with either of the solvents. From the results of microprinting it can be concluded that for the microprinting application, from the chosen substrates, the most suitable material is one with a similar surface energy to that of polyimide (43,8 mJ/m²). Several layers of electrodes can be printed giving the thin film a more uniform structure.

According to the results of this work the printing of carbon aerogel suspension can be applied to printing electrodes for sensors but the possibilities of printing soft actuator electrodes need further study.

10. Tänuavaldused

Sooviksin tänada TÜTI IMS labori kollektiivi näpunäidete eest töö sooritamisel. Erilised tänuavaldused lähevad minu juhendajatele Anna-Liisa Peikolainenile, tema teadmiste- ja kogemustepagasi jagamise eest ja Inga Põldsalule, mikroprintimiskatsetel abistamise eest. Lisaks sooviksin tänada Indrek Kivi, kes aitas süsinikaerogeelsuspensiooni tera suurust määrata. Tänuavaldused lähevad ka Tarmo Tammele ja Silver Jõemetsale tähelepanekute eest töö kirjutamisel.

11. Lisad

11,5 mg/ml										
Alusmaterjalid	Märgumisnurgad, °								Keskmine märgumisnurk, °	St hälve, °
naatriumsilikaat	13	12	13	12	9	14	11	12	12	1,5
polüetüleen	37	31	33	32	33	29	34	32	33	2,3
polüetüleentereftalaat	18	19	20	17	14	13	12	15	16	2,9
polütetrafluoroetüleen	63	64	67	63	64	63	64	63	64	1,4
polüvinüülatsetaat	30	29	18	29	28	26	28	28	27	3,8
polüimiid	14	16	16	15	15	17	16	17	16	1,0
DuraSeal	42	41	41	41	44	42	42	45	42	1,5
Parafilm (katmata pool)	53	52	53	55	55	54	50	57	54	2,1
Parafilm (kaetud pool)	55	55	47	55	58	55	56	55	55	3,2

Lisa 1: 11,5 mg/ml kontsentratsiooniga suspensiooni märgumisnurgad. Solvendiks DMAc.

9,8 mg/ml										
Alusmaterjalid	Märgumisnurgad, °								Keskmine märgumisnurk, °	St hälve, °
naatriumsilikaat	12	10	14	13	13	10	9	10	11	1,8
polüetüleen	31	27	30	28	28	27	31	28	29	1,7
polüetüleentereftalaat	17	16	17	15	16	14	14	16	16	1,2
polütetrafluoroetüleen	54	55	50	51	50	49	55	51	52	2,4
polüvinüülatsetaat	25	27	26	25	26	27	27	24	26	1,1
polüimiid	7	8	9	8	8	8	7	8	8	0,6
DuraSeal	37	40	41	37	41	39	45	42	40	2,7
Parafilm (katmata pool)	54	52	54	57	55	50	50	56	54	2,6
Parafilm (kaetud pool)	54	50	45	54	57	56	59	52	53	4,4

Lisa 2: 9,8 mg/ml kontsentratsiooniga suspensiooni märgumisnurgad. Solvendiks DMAc.

7,7 mg/ml										
Alusmaterjalid	Märgumisnurgad, °								Keskmine märgumisnurk, °	St hälve, °
naatriumsilikaat	11	11	11	12	11	13	11	12	12	0,8
polüetüleen	23	25	25	24	24	24	23	23	24	0,8
polüetüleentereftalaat	14	13	13	14	13	14	13	13	13	0,5
polütetrafluoroetüleen	51	47	51	49	52	54	51	50	51	2,1
polüvinüülatsetaat	16	17	15	16	17	16	17	17	16	0,7
polüimiid	5	6	7	7	6	8	7	7	7	0,9
DuraSeal	27	25	29	25	26	27	23	26	26	1,8
Parafilm (katmata pool)	49	50	52	50	50	49	52	56	51	2,3
Parafilm (kaetud pool)	58	48	58	53	50	48	51	51	52	4,0

Lisa 3: 7,7 mg/ml kontsentratsiooniga suspensiooni märgumisnurgad. Solvendiks DMAc.

11,5 mg/ml										
Alusmaterjalid	Märgumisnurgad, °								Keskmine märgumisnurk, °	St hälve, °
naatriumsilikaat	34	35	32	29	33	37	32	35	33	2,4
polüetüleen	55	55	54	54	55	54	53	54	54	0,7
polüetüleentereftalaat	25	26	26	26	25	26	27	29	26	1,3
polütetrafluoroetüleen	68	66	67	67	66	70	69	67	68	1,4
polüvinüülatsetaat	17	17	15	18	18	18	17	16	17	1,1
polüimiid	24	21	21	22	22	22	24	21	22	1,2
DuraSeal	42	42	40	40	45	42	46	42	42	2,1
Parafilm (katmata pool)	58	69	59	63	66	66	68	67	65	4,1
Parafilm (kaetud pool)	62	64	61	65	64	61	63	65	63	1,6

Lisa 4: 11,5 mg/ml kontsentratsiooniga suspensiooni märgumisnurgad. Solvendiks propüleenkarbonaat.

9,8 mg/ml										
Alusmaterjalid	Märgumisnurgad, °								Keskmine märgumisnurk, °	St hälve, °
naatriumsilikaat	27	26	29	31	35	29	33	35	31	3,5
polüetüleen	53	53	54	54	55	52	50	55	53	1,7
polüetüleentereftalaat	25	23	25	25	24	26	25	25	25	0,9
polütetrafluoroetüleen	70	72	71	71	65	63	62	66	68	4,0
polüvinüülatsetaat	15	17	15	17	16	18	17	17	17	1,1
polüimiid	25	27	26	26	21	23	21	21	24	2,5
DuraSeal	40	47	40	40	41	43	42	41	42	2,4
Parafilm (katmata pool)	61	62	62	65	66	65	60	64	63	2,2
Parafilm (kaetud pool)	59	61	62	62	60	60	64	63	61	1,7

Lisa 5: 9,8 mg/ml kontsentratsiooniga suspensiooni märgumisnurgad. Solvendiks propüleenkarbonaat.

7,7 mg/ml										
Alusmaterjalid	Märgumisnurgad, °								Keskmine märgumisnurk, °	St hälve, °
naatriumsilikaat	13	14	16	17	16	16	18	17	16	1,6
polüetüleen	47	50	53	55	42	43	50	48	49	4,5
polüetüleentereftalaat	22	24	23	23	24	23	23	23	23	0,6
polütetrafluoroetüleen	61	63	62	62	60	62	62	62	62	0,9
polüvinüülatsetaat	16	15	20	24	16	17	17	18	18	2,9
polüimiid	19	20	19	21	20	22	18	22	20	1,5
DuraSeal	41	39	40	48	41	38	40	39	41	3,1
Parafilm (katmata pool)	58	64	54	66	60	65	55	60	60	4,5
Parafilm (kaetud pool)	59	63	59	59	60	66	60	61	61	2,5

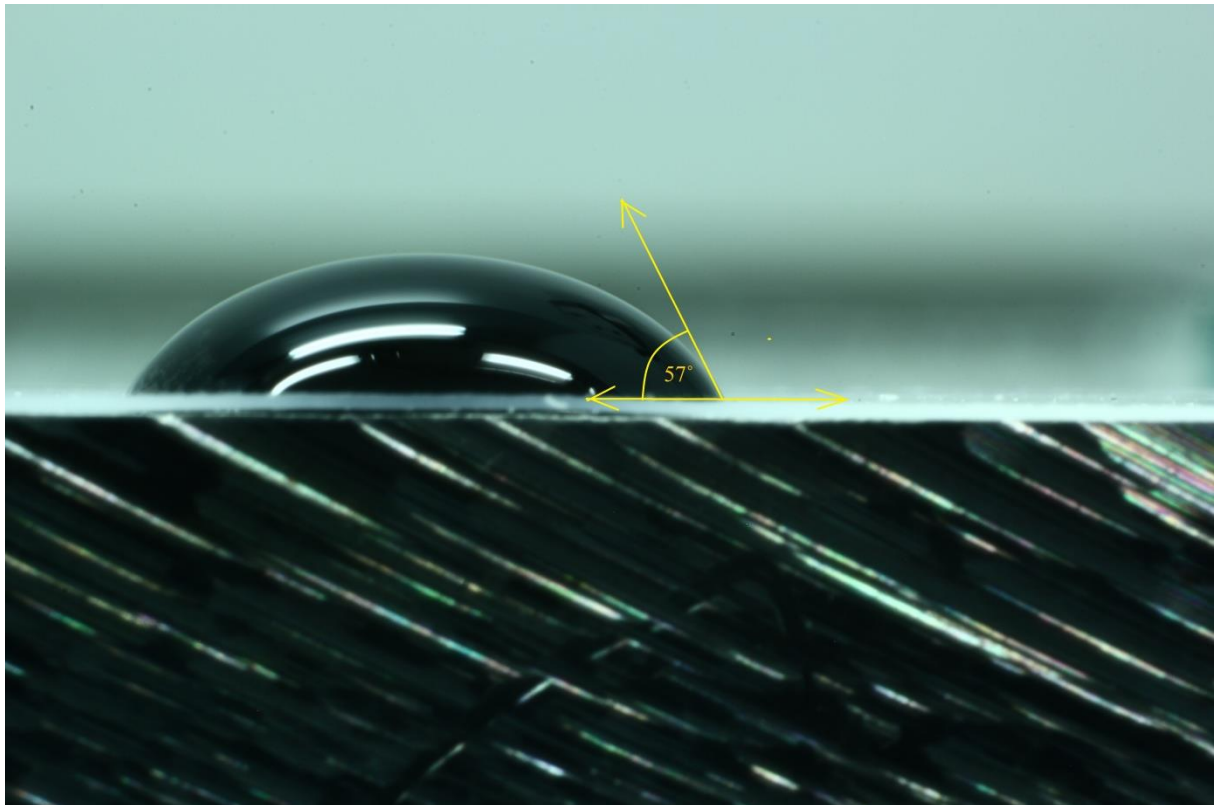
Lisa 6: 7,7 mg/ml kontsentratsiooniga suspensiooni märgumisnurgad. Solvendiks propüleenkarbonaat.

DMAc										
Alusmaterjalid	Märgumisnurgad, °								Keskmine märgumisnurk, °	St hälve, °
naatriumsilikaat	13	14	15	15	16	18	15	15	15	1,5
polüetüleen	24	25	28	24	25	26	29	25	26	1,8
polüetüleentereftalaat	16	15	14	13	12	13	13	12	14	1,4
polütetrafluoroetüleen	64	62	57	65	63	61	63	63	62	2,4
polüvinüülatsetaat	19	15	15	16	20	21	17	16	17	2,3
polüimiid	17	13	14	11	13	14	14	13	14	1,7
DuraSeal	32	35	39	35	36	32	34	35	35	2,2
Parafilm (katmata pool)	49	50	44	47	43	45	43	43	46	2,8
Parafilm (kaetud pool)	42	43	44	40	40	44	44	42	42	1,7

Lisa 7: DMAc-i märgumisnurgad.

propüleenkarbonaat										
Alusmaterjalid	Märgumisnurgad, °								Keskmine märgumisnurk, °	St hälve, °
naatriumsilikaat	14	18	14	15	18	17	18	17	16	1,8
polüetüleen	50	48	53	56	50	50	53	49	51	2,6
polüetüleentereftalaat	25	28	28	29	26	28	29	28	28	1,4
polütetrafluoroetüleen	75	76	74	76	76	79	78	76	76	1,6
polüvinüülatsetaat	23	18	19	20	24	21	20	18	20	2,2
polüimiid	25	25	26	25	22	18	24	24	24	2,6
DuraSeal	44	48	48	47	50	52	52	50	49	2,7
Parafilm (katmata pool)	62	55	62	60	63	60	62	60	61	2,5
Parafilm (kaetud pool)	65	65	66	62	66	65	63	64	65	1,4

Lisa 8: Propüleenkarbonaadi märgumisnurgad.



Lisa 9: Näide märgumisnurga mõõtmisest tarkvaraprogramm GIMP abil. DMAc-iga valmistatud 9,8 mg/ml suspensioon märgamas Parafilmi.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina

Fred Elhi

(sünnikuupäev: 20.10.1990)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Süsinikaerogeeli suspensioonide mikroprintimiseks sobivate aluspindade tuvastamine,

mille juhendajad on Anna-Liisa Peikolainen ja Inga Põldsalu

- 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus 29.05.2013