

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Füüsika Instituut

Anett Sandberg

**Biolagunevate ja bioühilduvate polümeeride süntees ja
karakteriseerimine**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja:
Martin Timusk, PhD

Tartu 2023

Infoleht

Biolagunevate ja bioühilduvate polümeeride süntees ja karakteriseerimine

Käesoleva töö eesmärgiks oli erinevate polüestrite sünteesimine ja karakteriseerimine infrapunaspetspektroskoopia meetodil, sünteesitud polümeeridest kilede valmistamine vurrkatmise ja pihustamise meetodil, polümeeri ristsidestamine kilede kujul ning kilede pindade karakteriseerimine aatomjõumikroskoobiga. Sünteesitud polümeeride keemilist struktuuri ja füüsikalisi omadusi optimeeriti eesmärgiga saavutada võimalikult head omadused nende polümeerkilede kasutamiseks triboelektrilistes nanogeneraatorites. Töö eesmärgiks oli ka edukalt sünteesitud polümeeride triboelektrilise laadumise efektiivsuse hindamine. Mõned sünteesitud polümeerid olid kõrge triboelektrilise laadumise efektiivusega, kusjuures maksimaalne saavutatud pinnalaengu tihedus oli $-1,002 \text{ nC/cm}^2$.

Märksõnad: biolagunevad polümeerid, bioühilduvad polümeerid, triboelektrilised nanogeneraatorid.

CERCS klassifikatsioon: T390 Polümeeride tehnoloogia, biopolümeerid, T150 Materjalitehnoloogia

Synthesis and characterization of biodegradable and biocompatible polymers

The purpose of this research was to synthesize and characterize various polyesters by infrared spectroscopy method, the production of films from the synthesized polymers by the spin coating and spray coating methods, cross-linking of the polymer in the form of films and the characterization of the film surfaces with an atomic force microscope. The chemical structures and physical properties of the synthesized polymers were optimized with the aim of achieving the best possible properties for the use of these polymer films in triboelectric nanogenerators. The aim of the work was also to evaluate the triboelectric charging efficiency. A few of the polymers obtained during synthesis had high triboelectric charging efficiency, whereas the maximum surface charge density achieved was -1.002 nC/cm^2 .

Keywords: biodegradable polymers, biocompatible polymers, triboelectric nanogenerators.

CERCS classification: T390 Polymer technology, biopolymers, T150 Material technology

Sisukord

Infoleht	2
1 Sissejuhatus.....	4
1.1 Autori osa töös.....	5
2 Kirjanduse ülevaade.....	6
2.1 Biolagunevad ja bioühilduvad elastomeerid.....	6
2.2 Kilede valmistamine vurrkatmise ja pihustamise meetodil.....	9
2.2.1 Vurrkatmine	9
2.2.2 Pihustusmeetod.....	10
2.3 Triboelektrilised nanogeneraatorid.....	10
2.4 Infrapunaspetskoopia	11
2.5 Aatomjõumikroskoopia	12
3 Eksperimentaalne osa.....	13
3.1 Kasutatud reagentid ja seadmed	13
3.2 Polümeeride süntees	14
3.2.1 Polüestrite süntees polükondensatsiooni meetodil.....	14
3.2.2 Hüdrogeelide süntees ja elastomeeride valmistamine hüdrogeelide kuivatamisel ..	15
3.3 Polümerkilede valmistamine.....	17
3.4 Polümeeride karakteriseerimine	19
3.4.1 Polümeeride infrapunaspetskrite mõõtmine	19
3.4.2 Kilede pinna karakteriseerimine aatomjõumikroskoobiga.....	19
3.4.3 Polümeeride triboelektriliste omaduste mõõtmine.....	20
4 Tulemused ja analüüs.....	21
4.1 Sünteeside analüüs.....	21
4.2 Polümeeride infrapunaspetsktrid.....	26
4.3 Kilede pinnamorfoloogia.....	28
4.4 Polümeeride triboelektrilised omadused	30
4.5 Polümeeride tsütotoksilisus	36
5 Kokkuvõte ja järeldused	38
6 Summary	39
7 Kasutatud kirjandus	41
8 Tänuavaldused	44

1 Sissejuhatus

Triboelektriliste nanogeneraatorite (TENG) uurimine ja arendamine on suhteliselt uus uurimisvaldkond, mis on viimastel aastatel märkimisväärselt kasvanud. TENG seadmete tööpõhimõte baseerub erinevast materjalist pindade laadumisel mehaanilisel kokkupuutel ning selle elektrilaengu kasutamisel väikese energiatarbimisega seadmete, näiteks sensorite, energiaga varustamiseks. Senimaani puudub suures osas teaduslik konsensus, milline on dielektriliste materjalide pindade laadumise mehhanism ja puudub usaldusväärne teoreetiline alus ennustamiseks, millise keemilise struktuuri ja omadustega polümeeride triboelektrilise laadumise efektiivsus on suurim. [1,2] Seetõttu baseerub vastavate materjalide arendustöö valdavas osas suuremahulistel eksperimentidel. Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi materjalitehnoloogiate töörühm arendab koostöös Riia Tehnikaülikooli (Läti) ja *Rhein-Waal University of Applied Sciences* (Saksamaa) TENG seadmeid ja uusim suund selles arendustöös on siirdatavate ja bioühilduvate TENG seadmete väljatöötamine. Antud bakalaureusetöö raames sünteesitud polümeerid on selle teadustöö üheks sisendiks. Siirdatavate ja bioühilduvate TENG seadmete üheks rakenduseks võib kujuneda südamestimulaatori energia varustamine [3]. Teise potentsiaalse rakendusena võib välja tuua biolaguneva TENG seadme, mis kiirendab luumurru paranemist elektrilise stimulatsiooni abil [4]. Käesoleva töö eesmärgiks on erinevate polüestrite sünteesimine ja karakteriseerimine infrapunaskoopia meetodil, sünteesitud polümeeridest kilede valmistamine vurrkatmise ja pihustamise meetodil, polümeeri ristsidestamine kilede kujul ning kilede pindade karakteriseerimine aatomjõumikroskoobiga. Sünteesitud polümeeride keemilist struktuuri ja füüsikalisi omadusi optimeeritakse eesmärgiga saavutada võimalikult head omadused nende polümeerkilede kasutamiseks triboelektrilistes nanogeneraatorites. Seega on töö eesmärgiks ka edukalt sünteesitud polümeeride triboelektrilise laadumise efektiivsuse hindamine.

Töö käigus sünteesiti polü(glütserool sebatfaat) (PGS) glütserooli ja sebatshappe vahelise polükondensatsiooni teel ning elastomeere valmistati ka hüdrogeelide kuivatamisel, kusjuures selleks sünteesiti hüdrogeele erinevate ristsidestajate baasil. Töös sünteesimiseks valitud konkreetsed polümeerid valiti eeldatavate mehaaniliste omaduste põhjal ning keemilise funktsionaalsuse põhjal, mis uurimisrühma pikaajalise uurimistöö kogemuse põhjal võiks eeldatavalt anda head triboelektrilised omadused. Antud töö raames sünteesitud materjalide triboelektrilisi omadusi varem mõõdetud ei ole. Tekkivate polümeeride struktuur kinnitati infrapunaskoopia mõõtmiste abil. PGSist valmistati kiled vurrkatmise ja pihustamise teel ja

pihustusmeetodil valmistatud kilede paksus määrati mikromeeterkraviku abil. Vurrkatmisel valmistatud kilede paksus jäi nähtava valguse lainepikkuse suurusjärku ja pihustamisel saadud kilede paksus oli mikromeetrite suurusjärgus. Pihustusmeetodil valmistatud PGS kilede pindasid karakteriseeriti aatomjõumikroskoobiga, mille tulemusena selgus, et valmistatud kilede pind oli väga sile (ruutkeskmiste kareduste väärtused jäid vahemikku 0,2–0,4 nm). Hüdrogeelidest valmistatud elastomeeride pinna karakteriseerimisel aatomjõumikroskoobiga (AFM) selgus, et nende pinnakaredus oli tunduvalt suurem PGS kilede pinnast, mistõttu saadi nendest kujutised ka optilise mikroskoobi abil. Hüdrogeelidest valmistatud elastomeeride paksused mõõdeti nihikuga ning lisaks määrati ka hüdrogeelide veesisaldus, kaaludes hüdrogeele enne ja pärast kuivatamist. Elastomeeride paksus jäi millimeetrite suurusjärku. Triboelektrilistel mõõtmistel selgus, et hüdrogeelidest valmistatud elastomeeride triboelektrilise laadumise efektiivsus oli suurem kui PGSil, kusjuures kõige suuremaks pinnalaengu tiheduseks saadi $-1,002 \text{ nC/cm}^2$. Samas tsütotoksilisuse uuringutest tuli välja, et PGS tsütotoksilisus oli madalam kui hüdrogeelidest valmistatud elastomeeridel.

1.1 Autori osa töös

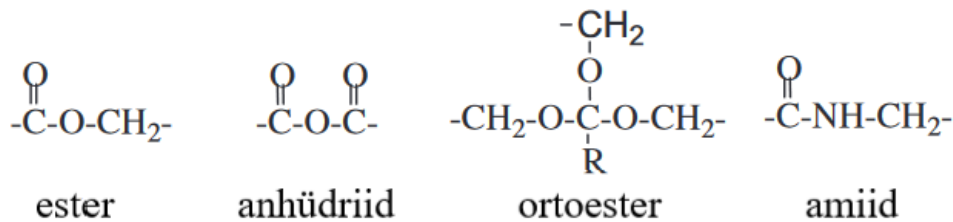
Autor ei viinud ise läbi hüdrogeelidest valmistatud elastomeeride triboelektrilisi mõõtmisi ega viinud läbi materjalide tsütotoksilisuse uuringuid.

2 Kirjanduse ülevaade

2.1 Biolagunevad ja bioühilduvad elastomeerid

Biolagunevus ja bioühilduvus

Biolagunevaid ja bioühilduvaid elastomeere kasutatakse eelkõige meditsiinilistes rakendustes. Meditsiinis tähendab biolagunevus polümeeri keemilist lagunemist, kus polümeeriahela lagunemine toimub vee (hüdrolüütiliselt) või ensüümide (ensümaatilisel) mõjul. Hüdrolüütiliselt lagunevad polümeerid, mis sisaldavad oma struktuuris vee suhtes ebapüsivaid sidemeid, ehk polümeerid, mis sisaldavad ester-, ortoester-, anhüdriid- ja amiidühmasid (näiteks polülaktiidhape (PLA, poli(α -estrid)), [6] Neid rühmasid on näha Joonisel 1. Ensümaatiline lagunemine tähendab ensüüm-katalüüsitud hüdrolüüsi ning ensümaatilisel lagunevad enamasti looduslikku päritolu polümeere nagu proteiinid (näiteks kollageen ja elastiin) ja polüsahhariidid (näiteks hüaluroonhape ja kitosaan). [6,7]



Joonis 1. Veele või ensüümidele tundlikud keemiliste struktuuride rühmad. [6]

Biolagunemine võib toimuda elusa organismi sees või katseklaasis ning kas ainult materjali pinnal või nii materjali pinnal kui ka sisemuses. Kui biolagunemine toimub elusorganismis, siis polümeeriahela lagunemisest alles jäänud fragmendid eemaldatakse toimekohast, aga neid ei pruugita eemaldada organismist. [5,8] Biolagunevus laiendab oluliselt polümeeride meditsiinilisi kasutusvaldkondi, kuna mittebiolagunevate polümeeride puhul võivad pikema aja jooksul hakata tekkima probleemid bioühilduvusega [6]. See võib tuleneda asjaolust, et polümeerist võib pidevalt pika aja jooksul eralduda väike kogus toksilisi ühendeid.

Bioühilduvus tähendab, et materjal täidab sõltuvalt olukorrast võimalikult hästi meditsiinilises ravis oma funktsiooni, aga ei tekita patsiendis mingeid soovimatuid toimeid [9]. See, kuidas mitte tekitada soovimatuid toimeid ja tagada meditsiiniliselt võimalikult hea efektiivsus, sõltub aga otseselt materjali rakendusest. Bioühilduvaid ja biolagunevaid polümeere tahetakse kasutada

näiteks implantaatidena, koetehnoloogias 3-dimensionaalsete karkassidena ja ravimite transpordivahendina ning sõltuvalt rakendusest, peavad neil kõigil olema erinevad spetsiifilised füüsilised, keemilised, meditsiinilised ja bioloogilised omadused. [6] Kõikide bioühilduvate ja biolagunevate materjalide kohta võib aga kokkuvõtvalt välja tuua järgnevad omadused [6,10]:

- Materjal ei tohiks kehasse siirdamisel esile kutsuda põletikku või olla mürgine.
- Materjali lagunemisaeg peaks vastama paranemis- või regenereerimisprotsessile.
- Laguproduktid peaksid olema mittetoksilised ning metaboliseeruvad ja organismist eemaldatavad.
- Materjalil peavad olema rakenduse jaoks sobivad mehaanilised omadused ja lagunemisel esinev mehaaniliste omaduste muutumine peaks ühilduma paranemis- või regenereerimisprotsessiga.
- Materjalil peab olema soovitud rakenduse jaoks sobiv ravimi vabastamise võime, kui materjal on kasutuses aeglaselt vabaneva ravimi kapslina.

Seega on bioühilduva ja biolaguneva polümeeri puhul muuhulgas olulised ka polümeeri mehaanilised omadused. See tähendab, et sõltuvalt sellest, millisesse kohta kehas implantaat pannakse ja milliste mehaaniliste omadustega koed implantaati ümbritsevad, võib polümeer olla elastomeer. [11]

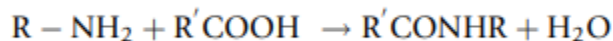
Biolagunevaid ja bioühilduvaid elastomeere kasutataksegi biomeditsiinis eelkõige koetehnoloogias ja nii suuremate kui ka väiksemate implantaatidena. Lisaks arendatakse biolagunevaid polümeerseid materjale, et kasutada neid näiteks ravimite transpordivahendina kehasse. [6,12] Koetehnoloogias luuakse biolagunevast ja bioühilduvast elastomeerist kolmedimensionaalne karkass, kus rakud saavad kasvada. See asendab pehmeid kudesid nagu kõhresid, veresooni ja silelihaseid nii kaua, kuni kasvab uus kude, kusjuures lagunemise kiirus valitakse selline, et koormus saaks sujuvalt üle kanduda uuele koele. Biolagunevaid ja bioühilduvaid elastomeere kasutatakse ka osmootse rõhu abil vabanevate ravimite transpordiks. Kui mittelagunevate polümeeride korral tuleb peale ravimi organismi transportimist polümeer kirurgiliselt eemaldada, siis biolagunevaid ja bioimenduvaid elastomeere eemaldada ei tule. [13]

Bioühilduvate ja hüdrolüütiliselt biolagunevate polümeeride valmistamine

Hüdrolüütiliselt biolagunevaid polümeere valmistatakse peamiselt kahel viisil: polüliitumise (ingl *k addition (chain) polymerization*), sh tsükli avanemise ning ja polükondensatsiooni teel (ingl *k step (condensation) polymerization*) [6].

Polüliitumisel tekib polümeeriahel keemiliste sidemete ümber paiknemisel. Polüliitumisel kõrvalsaadusi ei teki, ühtegi molekuli ei elimineerita ja sünteesitava polümeeri molaarmass vastab monomeeride molaarmasside summale. Polüliitumise käivitamiseks on vaja katalüsaatorit, rõhku, kõrget temperatuuri või UV-valgust. [14] Polüliitumise üks alaliik on tsükli avanemise polümerisatsioon ja sellega polümerisatsiooniga sünteesitakse polü(α -estereid), millest tuntuimad on polüpiimhape ja polüglükoolhape [6].

Polükondensatsiooni puhul moodustub polümeeriahel monomeeride funktsionaalrühmade vaheliste reaktsioonide teel. Kõrvalsaadusena eraldub madalamolekulaarne ühend, näiteks vesi. Omavahel võivad reageerida ühte või mitut tüüpi monomeerid, kusjuures iga monomeer peab sisaldama vähemalt kahte polükondensatsiooni reaktsioonis osalevat funktsionaalrühma. [14] Tüüpilisteks polükondensatsiooni funktsionaalrühmadeks on hüdroksüül-, amino- ja karboksüülrühmad [15]. Joonisel 2 on näha näide polükondensatsiooni reaktsioonist amiini ja karboksüülhappe vahel amiidi valmistamiseks. Kui nendel molekulidel on vähemalt kaks funktsionaalrühma, siis saab nendest sünteesida polüamiidi. [14]



Joonis 2. Polükondensatsiooni reaktsioon amiidi valmistamiseks. [14]

Polükondensatsiooni kasutatakse ka polüanhüdriide ja polüortoestrite sünteesiks ning tsükli avanemist kasutatakse näiteks alifaatsete polüestrite valmistamiseks. Samas saab alifaatseid polüestereid valmistada ka polükondensatsiooni teel. [6] Selle jaoks pannakse dioolid reageerima dikarboksüülhapetega [16]. Polüestereid saab sünteesida ka läbi dikarboksüülhapete ja diepoksiidide nukleofiilse liitumisreaktsiooni [17,18].

Radikaalpolümerisatsioonil sünteesitavad polümeerid pole tavaliselt biolagunevad, aga hiljutised teadustööd on näidanud ka vastupidise võimalikkust [6]. Lisaks on võimalik saada biolagunevaid polümeere ka mikroobsel polümerisatsioonil [6,19].

Ristsidemed ja nende tähtsus

Elastomeeride jaoks on olulisel kohal ahelatevahelised ristsidemed, kuna need tagavad objekti kuju säilitamise võime. Ristsidemed mõjutavad nii elastomeeri mehaanilisi kui ka füüsikalis-keemilisi omadusi, näiteks kristallilisust, sulamistemperatuuri, lahustuvust, klaasistumistemperatuuri, tugevust, biolagunemise kiirust ja mehaaniliste omaduste halvenemise kiirust. Ristsidestumine võib olla füüsikaline või keemiline ja selle abil saadakse vastavalt termoplastsed polümeerid või reaktoplastid. [5,13]

Füüsikalisel ristsidestamisel saadakse termoplastsed polümeerid, mis on termiliselt ja solventide abil töödeldavad ning sobivas solvendis kuumutamisel on füüsikaline ristsidestamine pöörduv protsess. Füüsikalise ristsidestumise korral on ristsidemeteks vesiniksidemed või neid põhjustavad van der Waalsi jõud. Füüsikaliselt ristsidestatakse näiteks plokk-kopolümeere, mis on saadud polükondensatsiooni või tsükli avanemise teel. Tavaliselt on füüsikalise ristsidestumise korral elastomeeris kristallilised või kõrge klaasistumistemperatuuriga piirkonnad, mis annavad elastomeerile tugevust, samal ajal kui madala klaasistumistemperatuuriga piirkonnad parandavad elastomeeri elastsus- ja painduvusomadusi. Samas kõrge klaasistumistemperatuuriga piirkonnad takistavad polümeeri lagunemist, mistõttu lagunevad termoplastsed polümeerid heterogeenselt. Heterogeenne lagunemine toob kaasa mittelineaarse mehaaniliste omaduste halvenemise ajas, mis võib kaasa tuua materjali mehaanilise purunemise enne, kui suur osa materjalist on lagunenud. Seetõttu biomeditsiinilistes rakendustes termoplaste eriti ei kasutata. [5,13]

Keemilisel ristsidestamisel saadakse reaktoplastid, kus ahelatevahelisteks ristsidemeteks on kovalentsed sidemed. Kuna keemiline ristsidestumine on pöördumatu protsess, siis on reaktoplaste peale ristsidestumist väga keeruline töödelda. Keemilise ristsidestamise tüübid on termiline ristsidestamine ja vaba-radikaal ristsidestamine. Reaktoplastide mehaanilised omadused halvenevad ajas lineaarselt ja lisaks hoiavad need ka lagunemisel hästi oma kuju, tänu millele kasutakse reaktoplaste nii ravimite transpordil kui ka koetehnoloogias. [5,13]

2.2 Kilede valmistamine vurrkatmise ja pihustamise meetodil

2.2.1 Vurrkatmine

Vurrkatmine (ingl k *spin coating*) on meetod ühtlaste õhukeste kilede valmistamiseks tasasele pinnale [20]. Polümeerkilede valmistamiseks lahustatakse tavaliselt polümeer kõigepealt

solvendis. Lahus kantakse kas seisvale sadestusalusele ja alus pannakse seejärel pöörlema või kantakse lahus otse pöörlevale sadestusalusele. Pöörlemise käigus solvent aurustub ja moodustub kile. Sadestusaluse pöörlemise ajal mõjub vedelikule radiaalselt välja suunatud tsentrifugaaljõud, mistõttu üleliigne lahuse kogus sadestusaluselt eemaldatakse. Tänu vedeliku viskoossusele ja pindpinevusjõule jääb siiski sadestusalusele õhuke kile, mille tasakaaluline paksus sõltub pöörlemiskiirusest ning lahuse viskoossusest ja kontsentratsioonist. [22]

Vurrkatmist kasutatakse tihti oksiidkilede valmistamiseks sool-geel meetodil, kus vurrkatmisele järgneb lõõmutamine [23]. Levinud on ka erinevate polümeerkilede valmistamine vurrkatmise teel [24].

2.2.2 Pihustusmeetod

Polümeerkilesid valmistatakse ka pihustusmeetodil (ingl k *spray coating*). Pihustusmeetodi puhul surutakse lahus läbi düüsi ja selle käigus moodustub peen aerosool, mille juga suunatakse sadestusalusele [25]. Pihustusmeetodil saadava kile paksust ja morfoloogiat mõjutab peamiselt pihustusaeg, lahuse kontsentratsioon, sadestusaluse temperatuur, kasutatud solvendi aurustumise kiirus, mis tuleneb solvendi aururõhust/keemistemperatuurist, kandegaasi rõhk, aine pealevoolu kiirus ja konkreetse pihusti ehitus, sh kasutaud düüsi suurus [26]. Pihustusmeetodi eeliseks võrreldes vurrkatmisega on väiksem materjali kadu [27].

2.3 Triboelektrilised nanogeneraatorid

Triboelektriliste nanogeneraatoritega (TENG, ingl k *triboelectric nanogenerators*) muundatakse mehaanilist energiat elektriliseks energiaks. Triboelektriline efekt on nähtus, kus kahe materjali hõõrdumisel toimub pindade laadumine, nii et need materjalid omandavad vastasmärgilise laengu. Laengud tekivad ainult materjalide pindadel ja need ei rekombineeru, vaid püsivad pikka aega. Selleks, et laengute eraldumisel tekkivad energiat kasulikult ära kasutada või salvestada, ei piisa ainult triboelektrilisest efektist, kuna triboelektrilised laengud on liikumatud ja neid on keeruline juhtida. Seetõttu on vaja konstrueerida seade, mis seda võimaldab. Seade konstrueeritakse nii, et oleks võimalik kasutada elektrostaatilist induksiooni. Triboelektriline seade koosneb elektroodidest ja nende peal asetsevast kahest erinevast triboelektrilise materjali kihist. Elektroodid on omakorda ühendatud nii, et tekiks vooluring. Kui triboelektrilised kihid peale kokkupuudet lahku viia, siis indutseerib triboelektrilisel materjalikihi pinnal olev laeng omakorda laengu elektroodis

ja vooluringis tekib elektrivoolu impulss. Seega on võimalik TENG seadme abil muundada mehaanilist energiat elektriliseks. [1]

Triboelektriliste nanogeneraatorite puhul eristatakse kahte töörežiimi. Kontaktses režiimis on materjalide liikumissuund risti laetud pindadega ja materjalid puutuvad kokku vajutamise, löögi, vibreerimise vms tulemusena. [1] Georgia Tehnoloogiainstituudi teadlased töötasid välja näiteks triboelektrilise nanogeneraatori, kus inimese jalalöögist saadava energia abil süüdati koheselt kuni 600 LED-lampi [28]. Teise töörežiimina kasutatakse libisemisrežiimi, kus materjalide liikumissuund on laetud pindadega paralleelne ehk materjalid hõõrduvad üksteisega. [1]

Triboelektriliste nanogeneraatorite väljundpinge on võrdelises sõltuvuses materjalide pinnal tekkivate triboelektriliste laengute tihedusest, mis omakorda sõltub materjalist. Valida tuleks materjalid, millest üks omandab positiivse laengu ehk kaldub loovutama elektrone ja teine omandab negatiivse laengu ehk kaldub liitma elektrone. Üldiselt kasutatakse triboelektrilistes nanogeneraatorites positiivset laengut omandavate materjalidena polüamiide ja metalle ning negatiivset laengut omandavateks materjalideks on peamiselt fluori sisaldavad polümeerid. [1]

Võrreldes olemasolevate elektritootmistehnoloogiatega, on triboelektriliste nanogeneraatorite eelisteks nende väiksed mõõtmed ja kergus. Tänu väikesele materjalikulule ja skaleeritavale tootmisprotsessile võib ka hind kujuneda suhteliselt madalaks. Lisaks on materjalide valik lai, mis laiendab triboelektriliste nanogeneraatorite potentsiaalseid kasutusvaldkondi. [1] Seega on triboelektrilised nanogeneraatorid sobivad väikese energiatarbega juhtmevabade seadmete, näiteks sensorite, toitmiseks. Nendel ei ole mingit potentsiaali pakkuda lahendust energiakriisile, kuid sellest hoolimata saab neil olema suur hulk võimalikke rakendusi. [2] Puudusena tuleb aga välja tuua, et kuigi triboelektriliste nanogeneraatorite väljundpinge on kõrge, siis nende voolugevus on madal, aga kaasaegsed elektroonikaseadmeid vajavad kõrget voolugevust. Teiseks nõrgaks küljeks on nanogeneraatorites kasutatavate polümeersete materjalide kulumine, sest kulumise jääkosakesed takistavad materjalide kokkupuudet, mistõttu triboelektriliste nanogeneraatorite väljundvõimsus kahaneb. [1]

2.4 Infrapunaspetskoopia

Infrapunaspetskoopia (IP-spetskoopia, ingl k *infrared spectroscopy*) võimaldab mõõta infrapunaikiirguse neeldumist aines. Funktsionaalrühmad neelavad oma võnkesagedusele vastava

sagedusega kiirgust, seega on IP-spektroskoopia abil võimalik teada saada informatsiooni aine keemilise struktuuri kohta. [29]

IP-kiirgus neeldub vaid juhul, kui tema sagedus on võrdne molekuli keemilise sideme võnkesagedusega. IP-kiirguse neeldumise käigus ergastatakse molekul kõrgemale võnkeenergia nivoole ehk suureneb molekuli keemiliste sidemete võnkeamplituud. Lihtsamad võnketüübid on valentsvõnkumised (ingl k *stretching*), mille käigus muutub sideme pikkus, ja deformatsioonvõnkumised (ingl k *bending*), mille käigus muutub sidemete vaheline nurk. IP-neeldumine on kvantiseeritud protsess, sest neelduda saab vaid sellise sagedusega kiirgus, mille energia on võrdne kahe energiataseme vahega. [30]

Neeldumisspekter näitab proovi läbinud kiirguse intensiivsust sõltuvalt lainepikkusest või lainearvust, seega on sealt näha, millise sagedusega kiirgused on aines neeldunud. Igal molekulil on oma iseloomulik spekter. [30]

2.5 Aatomjõumikroskoopia

Aatomjõumikroskoopia (AFM, ingl k *atomic force microscopy*) on meetod pindade topograafia uurimiseks, skaneerides teravikku üle huvipakkuva pinna. Teravik on ühendatud vedrukonsooli külge, mis paindub sõltuvalt jõust proovi pinna ja teraviku otsa vahel. Jõud omakorda sõltub teraviku ja pinna vahelisest kaugusest. Teraviku painde jälgimiseks suunatakse vedrukonsoolile laserkiir ja fotodiodi abil vaadatakse, kuhu see peegeldub. Proovihoidja asub piesoskanneril, mida on võimalik elektrilist pinget rakendades pikendada või mille pikkuse muutumist on võimalik jälgida, registreerides piesoskanneri pikkust reguleerivat pinget. Piesoskannerile on sisendinfo tagasiside vedrukonsooli võnkeamplituudi või -sageduse muutumisest ning nende andmete põhjal on võimalik välja joonistada pinnatopograafia pilt. Skaneerimisel salvestatakse vedrukonsooli paine või piesoskanneri z-teljeline asukoht sõltuvalt teraviku asukohast. [31,32]

Aatomjõumikroskoobi abil on pinnatopograafiast võimalik arvutada uuritava objekti pinnakaredust. Seda iseloomustatakse näiteks ruutkeskmise karedusega (ingl k *root mean square roughness, RMS*), mis näitab uuritava pinna keskmist hälvet skaneeritava ala keskmisest tasapinnast. [33]

3 Eksperimentaalne osa

3.1 Kasutatud reagensid ja seadmed

Reagensid

- 1,2-etaandiooli ehk etüleenglükool (Lach-Ner, 99,95%)
- 1,3-propaandiool (FERAK BERLIN, 96%)
- Glütserool (Lach-Ner, 99,9%)
- 1,6-heksaandiool (Alfa Aesar, 97%)
- Prepolümeer Thiocure ETTMP 1300 (Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH & Co. KG.)
- Sebatshape (Sigma-Aldrich, 99%)
- Maleiinhüdriid (Alfa Aesar, >98%)
- Butüülamiin (Sigma-Aldrich, 99,5%)
- N,N-diisopropüületüülamiin (DIPEA) (Sigma-Aldrich, ≥99,0%)
- Atsetoon (Sigma-Aldrich, ≥99,5%)
- Deioniseeritud vesi (Milli-Q, eritakistus 18,2 MΩ*cm)

Seadmed

- Ahi (Nabertherm)
- Magnetsegajapliit (IKA RCT Basic)
- Pihusti (MicroLux HS116C)
- Kaal (KERN ABS)
- Infrapunaspektromeeter (Bruker Vertex 70)
- Aatomjõumikroskoop (Veeco Dimension Edge)
- Elektromeeter (Keithley 6514)
- Ostsilloskoop (Picoscope 5444B)
- Mehaanilise liigutamise seade (INSTRON E1000 All-Electric Dynamic Test Instrument)

3.2 Polümeeride süntees

3.2.1 Polüestri süntees polükondensatsiooni meetodil

Polü(glütserool sebatsaat) (PGS)

Polü(glütserool sebatsaat) sünteesiti analoogselt nagu on kirjeldanud Loh *et al.* [34]. Kuna töörühmas oli varasemalt kindlaks tehtud, et Lohi *et al.* poolt kirjeldatud meetod ei tööta hästi, tehti sünteesiprotsessis muudatusi. Polü(glütserool sebatsaad)i valmistamiseks segati kokku glütserool ja sebatshape. PGSi sünteesiti kaks korda, nii nagu näha Tabelis 1. Kuna tegemist on termoreaktiivse polümeeriga, siis sünteesiti esmalt prepolümeer, mis oli nõrgalt ristsidestatud kuni selle piirini, et polümeer oleks veel vaevu lahustuv ning seejärel valmistati kiled ning ristsidestati polümeer lõpuni kilede kujul.

Tabel 1. PGS prepolümeeride süntees.

Süntees 1 – PGS-1	Süntees 2 – PGS-2
Glütserool + sebatshape (moolsuhtes 1 : 1)	
24 h @140 °C 40 mbar (õlivann)	31 h @140 °C 40 mbar (õlivann)
24 h @140 °C (ahi)	

Süntees 1 – PGS-1

Esimeses etapis reageerisid 12,29 g glütserooli ja 27,00 g sebatshapet (moolsuhtes 1 : 1) magnetsegajal õlivannis 140 °C juures rõhul 40 millibaari 24 tundi. Saadi prepolümeer, mis oli toatemperatuuril suhteliselt viskoosne, veniv ja atsetoonis hästi lahustuv. Kuna kilede valmistamisel selgus, et prepolümeer polnud veel piisavalt viskoosne, et saada stabiilseid kihte, mis saarekesteks ei koguneks, siis teise etapina kuumutati seda ahjus 140 °C juures veel 24 tundi. Sellest saadi kiled, mis enam saarekesteks ei kogunenud. Ülejäänud PGSil lasti kolvist välja valguda Petri tassile. Paksema elastomeeri kihi saamiseks ristsidestati Petri tassil olevat prepolümeeri 140 °C juures ahjus 48 tundi.

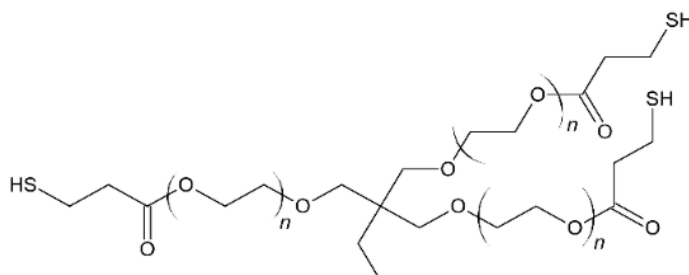
Süntees 2 – PGS-2

Teisel sünteesil ühendati esimese sünteesi kaks esimest etappi, nii et samu lähteaineid segati magnetsegajal õlivannis 140 °C juures rõhul 40 millibaari 31 tundi. Saadud prepolümeerist valmistati kiled. Kilede valmistamist ja ristsidestamist käsitletakse alapeatükis nr 3.3. Ülejäänud

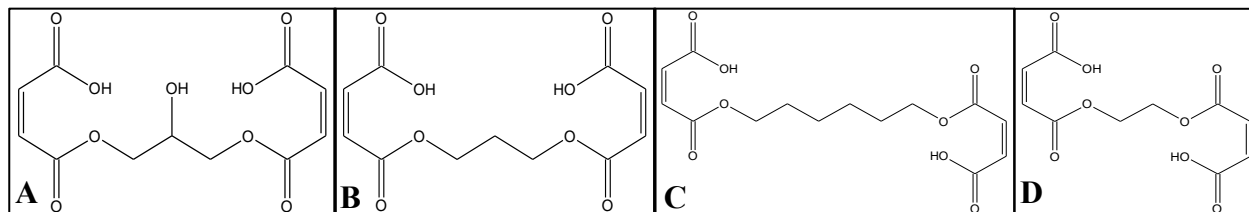
PGSil lasti kolvist välja valguda kahele Petri tassile ja elastomeeri saamiseks ristsidestati ühte 140 °C juures ahjus 6 tundi ja teist 9 tundi. Saadud suure paksusega elastomeeri kihte kasutati tsütotoksilisuse uuringutes.

3.2.2 Hüdrogeelide süntees ja elastomeeride valmistamine hüdrogeelide kuivatamisel

Erinevaid elastomeere valmistati ka hüdrogeelide kuivatamise meetodil. Sünteesidel kasutati lähteainetena polüetüleenglükoolil baseeruvat ostetud prepolümeeri, mille keemilist struktuuri on näha Joonisel 3, ja ise sünteesitud erinevaid ristsidestajaid, mille keemilised struktuurid on toodud Joonisel 4. Neid sünteesi viidi läbi kahe seeriana.



Joonis 3. Polüetüleenglükoolil baseeruva prepolümeeri keemiline struktuur.



Joonis 4. Ristsidestajate keemilised struktuurid erinevate lähteainete baasil, kus A – glütserooli baasil, B – 1,3-propaandiooli baasil, C – 1,6-heksaandiooli baasil, D – 1,2-etaandiooli baasil.

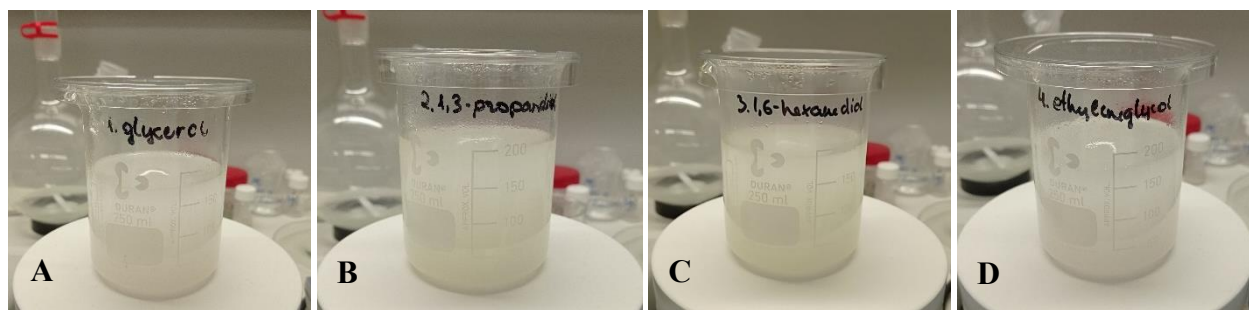
Esimese sünteeside seeria

Esimese sünteeside seeria eesmärgiks oli kindlaks teha, milliste ristsidestajatega sünteesid õnnestuvad ja teises sünteeside seerias korrati neid, mis välja tulid.

Ristsidestajate sünteesiks lahustati magnetsegajapliidil 55 °C juures maleiinhüdriid (4,14 g) atsetoonis (9,73 ml). Sünteesiti 4 erinevat ristsidestajat glütserooli ja kolme erineva diooli (1,3-propaandiool (1,61 g), 1,6-heksaandiool (2,50 g) ja 1,2-etaandiool (1,31 g)) baasil. Selle jaoks viidi läbi nende reaktsioon maleiinhüdriidiga, nii et maleiinhüdriidi ja lisatava aine moolsuhe oli vastavalt 2 : 1. Kõikidele lisati ka katalüsaatorina 1,95 ml 1 M N,N-diisopropüületüülamiini

(DIPEA) lahustatuna atsetoonis. Kuna elastomeeri, kus ristsidestaja baseerus glütseroolil, oli tööühmas varem edukalt sünteesitud, siis sünteesiti seda kohe neli korda rohkem ehk selle ristsidestaja valmistamiseks lahustati 16,56 g maleiinhüdriidi 38,90 ml atsetoonis, see pandi reageerima 7,78 g glütserooliga ning sinna lisati 7,78 ml 1 M DIPEA lahust atsetoonis. Ristsidestaja saamiseks kuumutati reaktsioonisegu esimese sünteeside seeria puhul ahjus 55 °C juures 24 tundi.

Hüdrogeelide sünteesi teise etapina viidi kolbi 16,60 ml prepolümeeri, 140 ml Milli-Q vett ja 120 µl butüülamiini ning lasti neil magnetsegajapliidil seguneda vähemalt 3 päeva. Selliseid segusid valmistati neli tükki ja kolmanda etapina lisati neile kõigile erinev varem valmistatud ristsidestaja lahus, nii et ristsidestaja ja prepolümeeri moolsuhe oli 3 : 2. Ristsidestaja lahuse lisamisel tekkisid emulsioonid ja lahused muutusid piimjaks nagu näha Joonisel 5. Emulsiooni tekkimine oli oodatav ning see on antud protsessi eripära. Soovitud hüdrogeel tekib emulsiooni sadenemise tulemusena. Saadud emulsioone segati umbes 20 minutit.



Joonis 5. Erinevatel ristsidestajatel baseeruvate emulsioonide tekkimine hüdrogeelide sünteesis, kus A – ristsidestaja glütserooliga, B – ristsidestaja 1,3-propaandiooliga, C – ristsidestaja 1,6-heksaandiooliga ja D – ristsidestaja 1,2-etaandiooliga.

Osa saadud emulsioonidest viidi keeduklaasidesse ja osa anumatesse, kuhu põhja oli asetatud indium-tinaoksiidkilega kaetud klaas. Lahustel lasti suletud anumates vähemalt 6 päeva seista, mille jooksul sadenes hüdrogeel anumate põhja. See aeg oli vajalik ristsidestumiseks, mis toimus pärast emulsiooni sadenemist. Emulsioon ise sadenes umbes 24 tunniga ja ristsidestumine lõppes sisuliselt 2–3 päevaga. Seejärel võeti saadud hüdrogeelid skalpelli abil anumate põhjast välja ja klaasile sadestatud hüdrogeelidest lõigati üleliigne ümbritsev osa ära.

Saadud hüdrogeelid ja klaasid hüdrogeeli kiledega loputati üle Milli-Q veega ja seejärel jäeti need Milli-Q vette seisma, et pesta välja katalüsaator. Hüdrogeelid olid 4 päeva umbes 400 ml Milli-Q vees.

Elastomeeride saamiseks kuivatati sünteesitud hüdrogeelid ahjus 70 °C juures.

Teine sünteeside seeria

Esimeses sünteeside seerias selgus, et elastomeerid, mis olid sünteesitud 1,3-propaandioolil ja 1,2-etaandioolil baseeruvate ristsidestajate baasil, ei ristsidestunud piisavalt. Nende pind jäi kleepuvaks ja viskoosseks ning tuli pesemisel maha, mistõttu neid uuesti ei sünteesitud. Uuesti sünteesiti ainult elastomeerid, milles ristsidestajad baseerusid glütseroolil ja 1,6-heksaandioolil.

Kuni emulsioonide saamiseni oli kogu sünteesiprotsess identne esimese sünteesi seeriaga, ainult et 1,6-heksaandioolil baseeruva ristsidestaja sünteesil reageeris segu 55 °C juures 72 tundi, millest esimesed 24 tundi lahust ka segati.

Teises sünteeside seerias viidi saadud emulsioon automaatpipeti abil väikestesse plastikkarpidesse. Sadeneva hüdrogeeli paksus sõltub lahuse kogusest, seega paksuse seeria valmistamiseks viidi erinevatesse karpidesse erinev kogus lahust, kusjuures kummastki eri lahusest valmistati viie erineva paksusega hüdrogeelid. Kõige õhema hüdrogeeli saamiseks viidi 14,1 cm² põhjapindalaga karpi 4,625 ml saadud emulsiooni, järgmise paksuse saamiseks viidi samasugusesse karpi kahekordne kogus emulsiooni, kolmekordse paksuse saamiseks kolmekordne kogus jne.

Järgnev sünteesiprotsess ühtis esimese sünteeside seeriaga, aga hüdrogeelidel lasti umbes 400 ml Milli-Q vees seista 9 päeva ja vesi vahetati neljandal päeval uuesti puhta Milli-Q vee vastu välja.

Teise sünteeside seeria puhul kaaluti lisaks ka hüdrogeelide mass enne kuivatamist ja elastomeeride mass pärast kuivatamist, et määrata hüdrogeelide veesisaldus. Valmistatud elastomeeride paksused mõõdeti nihikuga.

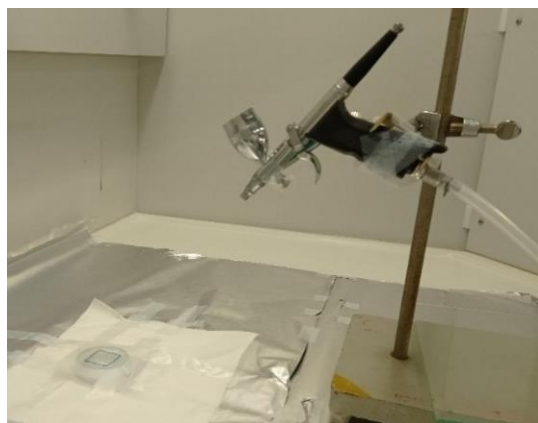
3.3 Polümeerkilede valmistamine

Kilede valmistamiseks kasutati kahte erinevat meetodit: vurrkatmist ja pihustamist. Kiled valmistati indium-tinaoksiidkilega (ITO) kaetud klaasidele. Indium-tinaoksiidi kihid olid vajalikud elektroodidena hilisemates triboelektriliste omaduste mõõtmistes.

Kilede valmistamise jaoks vurrkatmise meetodil lahustati PGS-1 prepolümeer, mida oli sünteesiprotsessis 24 tundi õlivannis kuumutatud, atsetoonis. Lahuse kontsentratsiooni optimeeriti ja visuaalse homogeensuse mõttes olid optimaalsed lahused, kus PGS sisaldus oli massi järgi vahemikus 26%–31%. Paksuse mõttes oli optimaalne 31% PGS sisaldusega lahus, kuna sellega moodustub paksem kile. 80 µl saadud lahuseid kanti pipeti abil kiirusega 1800 pööret/minutis pöörlevatele sadestusalustele ja sadestusalustel lasti pöörelda 10 sekundit. Seejärel viidi klaasid polümeeri ristsidestamiseks 2 tunniks 150 °C ahju.

PGS kiled valmistati ka PGS-1 prepolümeerist, mida oli prepolümeeri sünteesil lisaks õlivannis vaakumi all kuumutamisele ahjus 24 tundi ristsidestatud. PGS prepolümeer lahustati kuumalt atsetoonis, saades lahused, kus PGSi oli massi järgi 5% ja 9%. Mõlemast lahusest valmistati kaks kilet vurrkatmise teel, kasutades täpselt samu parameetreid nagu eelnevalt. Ühtedel neist lasti atsetoonil aurustuda õhu käes ja teised viidi 24 tunniks ja 20 minutiks 140 °C ahju.

PGS-2st valmistati kiled pihustusmeetodil. Selleks lahustati PGS-2 prepolümeer esmalt atsetoonis, kusjuures lahuse kontsentratsiooni optimeeriti ja optimaalne oli lahus, kus PGS sisaldus oli massi järgi 5%. Seejärel pihustati saadud lahus ITO kihiga kaetud klaasidele, kasutades kandegaasina suruõhku. Suruõhu rõhk oli 1,4 baari ning pihusti ja ITO klaasi pinna vaheline kaugus oli 21,8 cm, nagu on näha Joonisel 6. Ühe kihi saamiseks pihustati 2,5 ml lahust ning selleks kulus umbes 8 sekundit. Kiledest valmistati paksuseseria, pihustades klaasile 1–5 kihti lahust ja lastes igal kihil vahepeal kuivada vähemalt 5 minutit. Saadud kiledel lasti seista vähemalt 24 tundi, et atsetoon saaks aurustuda. Kilesid valmistati kaks seeriat. Ühe seeria kiled pandi 6 tunniks ja teise seeria kiled 9 tunniks 140 °C juurde ahju kuivama ja ristsidestuma.



Joonis 6. Polümeerkilede valmistamine pihustusmeetodil.

3.4 Polümeeride karakteriseerimine

Hüdrogeelide kuivatamisel saadud elastomeeride paksused mõõdeti nihikuga. Indium-tinaoksiidkilega kaetud klaasidele pihustusmeetodil valmistatud PGS kilede paksused mõõdeti mikromeeterkruvikuga. Vurrkatmise meetodil valmistatud kilede väike paksus oli näha interferentsist ning nende paksust ei mõõdetud.

Polümeeride keemilise struktuuri kohta saadi infot infrapunaspiktrite mõõtmistest ning kilede pinnastruktuurist saadi kujutised aatomjõumikroskoobiga.

Lisaks mõõdeti ka polümeeride triboelektrilist laadumist ja tsütotoksilisust.

Kuigi sünteesitud polümeeride molaarmass on oluline, siis selle mõõtmine ei olnud käesoleva töö osa. Seda seetõttu, et polümeer ristsidestati lõpuni kile kujul, seega oli kogu polümeerkile sisuliselt lõpuks üks molekul. Võimalik oleks olnud mõõta vurrkatmisel või pihustamisel kasutatava prepolümeeri molaarmassi, aga see ei annaks töö raames mingit kasulikku infot.

Ka polümeeride mehaaniliste omaduste mõõtmine ei olnud antud töö osa. See on küll oluline ja viiakse läbi, kuid partnerite poolt teistes ülikoolides.

3.4.1 Polümeeride infrapunaspiktrite mõõtmine

Polümeeride keemilise struktuuri uurimiseks mõõdeti infrapunaspiktrid hüdrogeelidest sünteesitud elastomeeridele. Polükondensatsioonil sünteesitud polümeeridest mõõdeti infrapunaspiktrid PGS-2 elastomeeridele, mida oli ahjus 6 ja 9 tundi ristsidestatud.

3.4.2 Kilede pinna karakteriseerimine aatomjõumikroskoobiga

Sünteesitud polümeeride pinnastruktuuri visualiseerimiseks ja pinnakareduse mõõtmiseks saadi aatomjõumikroskoobi abil kujutised teisel sünteesil valmistatud hüdrogeelidest sünteesitud elastomeeridest ja PGS-2 pihustusmeetodil valmistatud kiledest. Mõõtmised viidi läbi puutekontaktsetes režiimis.

3.4.3 Polümeeride triboelektriliste omaduste mõõtmine

Triboelektrilised mõõtmised viidi läbi Riia Tehnikaülikoolis mõõteskeemiga, mis sisaldab arvutiga ühendatud Keithley 6514 elektromeetrit, Picoscope 5444B PC ostsilloskoopi ja INSTRON E1000 mehaanilist testseadet (Joonis 7).



Joonis 7. A – seade materjalide triboelektriliste omaduste mõõtmiseks. B – suurendatud osa seadmest PGS polümeerkile kontakti viimisest indium-tinaoksiidkilega kaetud klaasi pinnaga.

Triboelektrilisi omadusi mõõdeti pihustusmeetodil valmistatud PGS kiledele ja hüdrogeelidest valmistatud elastomeeridele. Selleks viidi läbi mõõtmised kontaktsees režiimis, kus polümeeri kiht ja vastasmaterjalina puhas indium-tinaoksiidkilega kaetud klaasi pind viidi omavahel perioodiliselt kontakti sagedusega 1 Hz, jõuga 10 N ja kokkupuute vahel eraldati kauguseni 5 mm. Mõõtmiste käigus registreeriti tekkivad vooluimpulsid ning elektroodide vahel tekkiva pinge väärtused erinevate vooluringi ühendatud takistite (takistus väärtustega 10 G Ω , 550 M Ω , 100 M Ω ja 10 M Ω) korral. Mõõdetud voolutugevuse andmete põhjal arvutati polümeerkile pinnal tekkiva laengu pindtihedus ning elektroodide vahelise pinge andmetest arvutati energia- ja võimsustihedused.

4 Tulemused ja analüüs

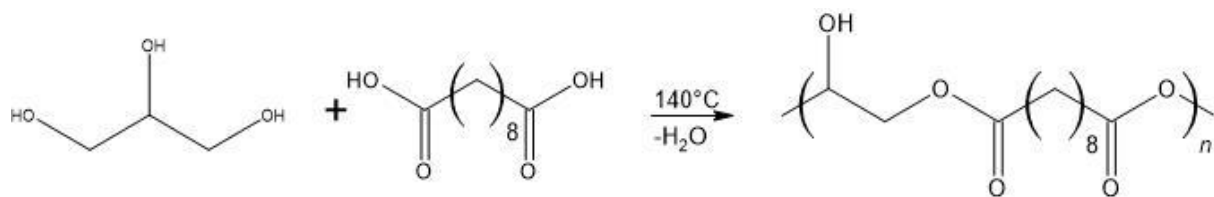
4.1 Sünteeside analüüs

Polükondensatsiooni meetod

PGS

Töö käigus otsustati sünteesida polü(glütserool sebatsaat), kuna kirjandusest on teada, et PGSil on head biolagunemise ja bioühildumise omadused, aga selle triboelektrilisi omadusi mõõdetud pole. Lisaks on PGSil erinevalt mitmetest teistest biolagunevatest polümeeridest ka head mehaanilised omadused, sh inimese pehmetele kudedele sarnased elastsusmoodul ja tõmbetugevus. Tänu sellele kasutatakse PGSi pehme koe tehnoloogias, aga ka mitmetes teistes biomeditsiinilistes rakendustes. [34]

Glütserooli ja sebatshape reageerimisel saadi polükondensatsiooni teel polü(glütserool sebatsaat) (Joonisel 8). Joonisel on kujutatud tekkiva polümeeri lihtsustatud struktuuriühikut, kui glütseroolis reageerib ära kaks hüdroksüülrühma. Reaalsuses reageerivad osades glütserooli molekulides kohe ära kolm OH-rühma, osades kaks OH-rühma ja mõnes üks OH-rühm. Järelkuumutamisel reageerivad veel reageerimata OH-rühmad ja COOH-rühmad, aga osa rühmasid jääb ka reageerimata, kuna viskoossus on suur ja polümeeriahelad ei liigu mehaaniliselt piisavalt palju, et reageerimata rühmad omavahel kokku puutuks.



Joonis 8. Polü(glütserool sebatsaad)i saamine glütserooli ja sebatshape vahelise reaktsiooni teel.

PGS-1 prepolümeer oli peale 24 tundi lähteainete kuumutamist toatemperatuuril suhteliselt viskoosne, veniv ja atsetoonis hästi lahustuv (Joonis 9A). Sellest kilede valmistamisel lahuse kontsentratsiooni optimeeriti. Valiti lahused, kus PGS sisaldus oli massi järgi 31% ja 26%, kuna suurema PGS kontsentratsiooniga lahused olid vurrkatmiseks liialt viskoossed. Samas valiti võimalikult kõrged kontsentratsioonid võimalikult paksude kilede saamiseks. Valmistatud kilede ahjus kuumutamisel selgus, et polümeeriahel polnud veel siiski piisavalt ristsidestunud, mistõttu kogunes lahus sadestusalusel saarekesteks nagu on näha Joonisel 9B.

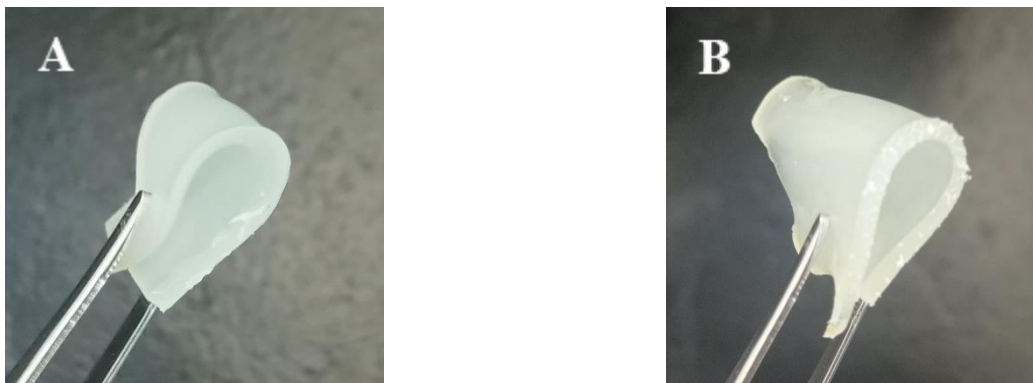


Joonis 9. PGS, kus A – PGS prepolümeer, B – PGS polümeerkile kogunemine saarekesteks.

Kiled, mis valmistati lisaks õlivannis vaakumi all kuumutamisele ahjus 24 tundi kuumutatud PGSist, enam saarekesteks ei kogunenud. Sellest võib järeldada, et ahjus kuumutamisel toimus piisav edasine ristsidestumine, tänu millele oli prepolümeer piisavalt viskoosne stabiilsete kilede valmistamiseks. Erinevate massiprotsentidega lahustest valmistatud kilede visuaalses homogeensuses ja vurrkatmise defektide hulgas olulist erinevust ei täheldatud. Küll aga sõltus kilede kvaliteet kilede kuivatusprotsessist, nii et kiledesse, millel lasti õhu käes atsetoonil aurustuda, tekkisid täkked, samas kui ahjus kuivatatud kiled olid ühtlased. Ahjus kuivatatud kiled olid ühtlased, sest ahjus hakkas kohe toimuma ristsidestumine. See protsess konkureerib ajaliseltselt märgumise pöördprotsessiga (ingl k *dewetting*). Ahjus saab polümeer enne ära ristsidestuda, kui märgumise pöördprotsess olulisel määral toimuda jõuab. Ahjus kuivatatud kiledel oli aga näha interferentsi, millest saab järeldada, et kilede paksus jäi nähtava valguse lainepikkuste suurusjärku, mistõttu olid need TENG mõõtmiste jaoks liialt õhukesed, sest õhukestel kiledel pole jäigal sadestusalusel piisavalt elastsust.

Pihustusmeetodil PGS-2st kilede valmistamisel varieeriti samuti PGS kontsentratsiooni pihustatavas lahuses. Valiti 5% lahus, kuna suurema kontsentratsiooniga lahuste puhul oli pihustuva aerosooli juga liiga väikese diameetriga. Lisaks optimeeriti ka kandegaasi rõhku, milleks valiti 1,4 baari, sest siis saadi kõige ühtlasemad kiled. Paksuse seeria valmistamisel saadi peale 6 tundi ahjus kuumutamist polümeerkilede paksusteks ühe kihi puhul 7 μm , kahe kihi puhul 24 μm ja edasi vastavalt 28 μm , 39 μm ja 48 μm . 9 tundi ahjus kuumutatud polümeerkilede paksused olid vastavalt 7 μm , 18 μm , 24 μm , 41 μm ja 56 μm . 6 tundi ja 9 tundi kuivatatud ja ristsidestatud kiled olid sama kihtide arvu korral erineva paksusega, sest pihustamisel esines varieeruvus ja lisaks esines ka teatav viga, mis tulenes mõõtmise ebatäpsusest. Mikromeeterkraviku määramatus on 1 mikromeeter ja lisaks varieerub mingil määral ka kile paksus, nii et kordusmõõtmiste põhjal võib määramatuseks lugeda 3 mikromeetrit.

PGSist Petri tassile valmistatud polümeerid olid elastsed, mida on näha ka Jooniselt 10.

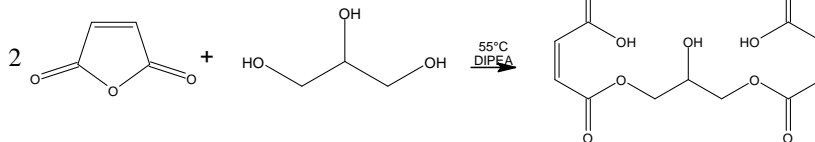


Joonis 10. Skalpelliga lõigatud tükid PGSist valmistatud elastomeeridest, kus A – 6 tundi 140 °C ahjus ristsidestatud elastomeer, B – 9 tundi 140 °C ahjus ristsidestatud elastomeer.

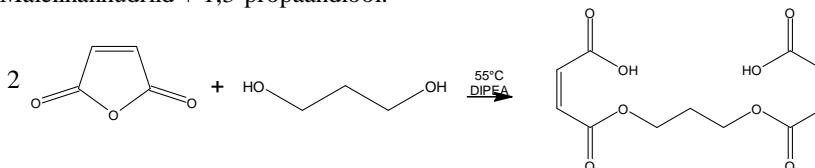
Hüdrokeeli meetod elastomeeride valmistamiseks

Elastomeere valmistati ka hüdrokeelide sünteesil ja nende kuivatamisel. Elastomeeride valmistamine läbi hüdrokeelide võimaldab valmistada elastomeere, mille valmistamine muul viisil oleks väga keeruline.

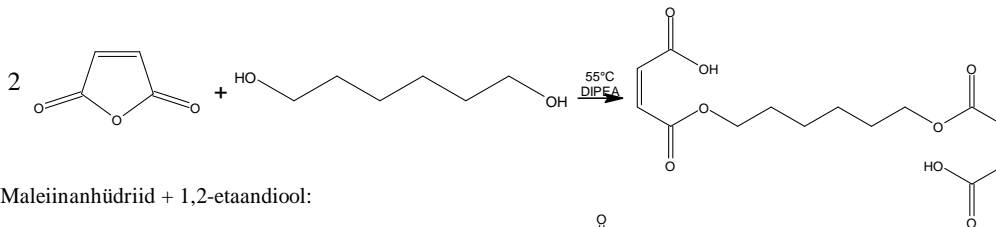
Maleiinanhüdriid + glütserool:



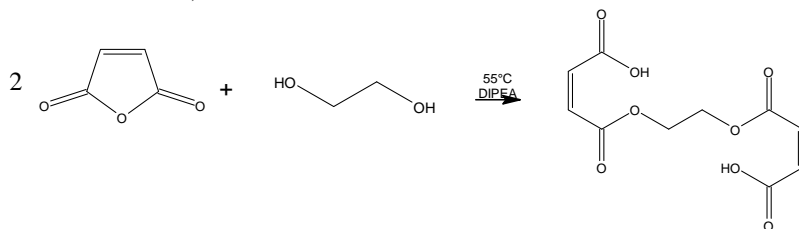
Maleiinanhüdriid + 1,3-propaandiool:



Maleiinanhüdriid + 1,6-heksaandiool:



Maleiinanhüdriid + 1,2-etaandiool:



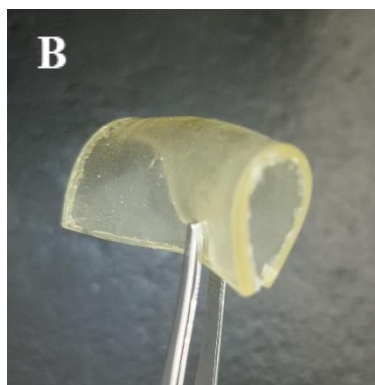
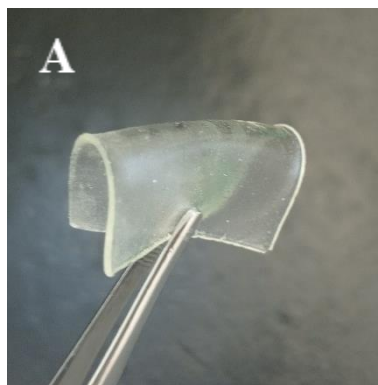
Joonis 11. Ristsidestajate süntees maleiinanhüdriidist ja erinevatest alkoholidest katalüsaator DIPEA abil.

Hüdrokeelide valmistamise esimese etapina sünteesiti ristsidestajad. Selleks pandi maleiinanhüdriid reageerima erinevate alkoholidega, sarnaselt nagu on kirjeldanud Evtushenko *et al.* [35]. Vastavaid reaktsioonivõrrandeid on näha Joonisel 11. Reaktsiooni käigus katkes anhüdriidis C-O side ja alkoholis O-H side. Hüdroksüülrühma vesinik liitus anhüdriidi hapniku aatomile, moodustades karboksüülrühma, ning ülejäänud alkohol liitus hapniku kaudu anhüdriidi positiivse osalaenguga süsinikule, moodustades estri. Sõltuvalt alkoholist saadi erinevad ristsidestajad. Reaktsiooni käivitas katalüsaator DIPEA, kuna selle lisamise tulemusena katkes anhüdriidis C-O side. Reaktsiooni käivitamisele viitas ka lahuse värvimuutus DIPEA lisamisel.

Hüdrokeelide sünteesi teises etapis valmistati prepolümeeri lahus, kus segati prepolümeer, vesi ja butüülamiin. Primaarne amiin käitub hüdrokeelide sünteesi järgmises etapis ristsidestaja ja prepolümeeri reaktsiooni jaoks katalüsaatorina. Järgmise etapina lisati prepolümeeri segule erinevad ristsidestajad ja moodustus emulsioon. Emulsioon sadenes anuma põhja ja toimus Michaeli liitumisreaktsioon, kus katkes ristsidestaja C=C side ja see reageeris prepolümeeri -SH rühmaga, moodustades polümeeriahelate vahele ristsidemed, mille tulemusena tekkis hüdrokeel. Michaeli liitumisreaktsioonis ongi vaja primaarset amiini (antud sünteesil kasutati butüülamiini), mis seob esmalt endaga prepolümeeri tiolrühma vesiniku. Tekkinud tiolaatanioon liitub ristsidestaja kaksiksidemele, nii et tekib karbanioon, mis seob vesiniku järgmisest tiolrühmast, käivitades uuesti sama reaktsioonimehhanismi. [36]

Sünteesitud hüdrokeelide pesemisel vabaneti suures osas ristsidestajate sünteesil kasutatud atsetoonist ja DIPEAst ning ristsidestamisel kasutatud butüülamiinist. Hüdrokeelide kuivatamisel vabaneti veest, mille tulemusena saadi elastomeerid.

Elastomeerid, mis olid sünteesitud 1,3-propaandioolil ja 1,2-etaandioolil baseeruvate ristsidestajate baasil, ei ristsidestunud piisavalt. Nende pind jäi kleepuvaks ja viskoosseks ning tuli pesemisel maha. Glütseroolil ja 1,6-heksaandioolil baseeruvate ristsidestajate abil sünteesitud elastomeerid (Joonis 12) ristsidestusid piisavalt ja nende pind polnud niivõrd kleepuv.



Joonis 12. Hüdrogeelide kuivatamisel valmistatud hüdrogeelid, kus A – elastomeer glütseroolil baseeruva ristsidestaja baasil valmistatud hüdrogeelist, B – elastomeer 1,6-heksaandioolil baseeruva ristsidestaja baasil valmistatud hüdrogeelist.

Edukaid sünteesi korraldusi ja nende puhul määrati hüdrogeelidele veesisaldus. Glütseroolil baseeruva ristsidestaja abil sünteesitud hüdrogeelide keskmiseks veesisalduseks saadi massi järgi 46% ja 1,6-heksaandioolil baseeruva ristsidestaja abil sünteesitud hüdrogeelide puhul saadi selleks 25%. Glütseroolil baseeruva ristsidestaja abil sünteesitud hüdrogeelide veesisaldus oli suurem, sest glütseroolil põhineva ristsidestajaga geelis on iga glütserooli molekuli kohta keskmiselt üks reageerimata OH-rühm, mistõttu on see oluliselt hüdrofiilsem.

Esimesel sünteesil prooviti hüdrogeeli sadestada otse indium-tinaoksiidkilega kaetud klaasidele, asetades indium-tinaoksiidkilega klaasi anum põhja, milles emulsiooni sadenemine ja hüdrogeeli valmistamine toimus. Sel viisil kilede valmistamisel selgus, et adhesioon indium-tinaoksiidkilega kaetud klaaside pinnal oli sünteesitud hüdrogeelide jaoks liiga nõrk. Lisaks ilmnes probleem, et indium-tinaoksiidkilega kaetud klaase polnud võimalik anumast nii kätte saada, et hüdrogeeli kiht oleks terveks jäänud.

Teisel sünteesil valmistati hüdrogeelid, viies emulsioonid väikestesse plastikkarpidesse ja lastes nendel seal sadeneda ja ristsidestuda, kusjuures hüdrogeelidest valmistati paksuseseria ja peale hüdrogeelide kuivatamist määrati nihikuga elastomeeride paksused. Kõige õhem glütseroolil baseeruva ristsidestaja abil sünteesitud elastomeer oli liiga õhuke, et seda ilma lõhkumata anum põhjast kätte saada. Teiste glütseroolil baseeruva ristsidestaja abil sünteesitud elastomeeride paksusteks saadi sadestatava emulsioonikoguse kasvades 0,37 mm, 0,59 mm, 0,84 mm ja 1,00 mm. 1,6-heksaandioolil baseeruva ristsidestaja abil sünteesitud elastomeeride paksusteks saadi 0,29 mm, 0,75 mm, 1,23 mm, 1,46 mm ja 1,94 mm. 1,6-heksaandioolil baseeruva ristsidestaja abil

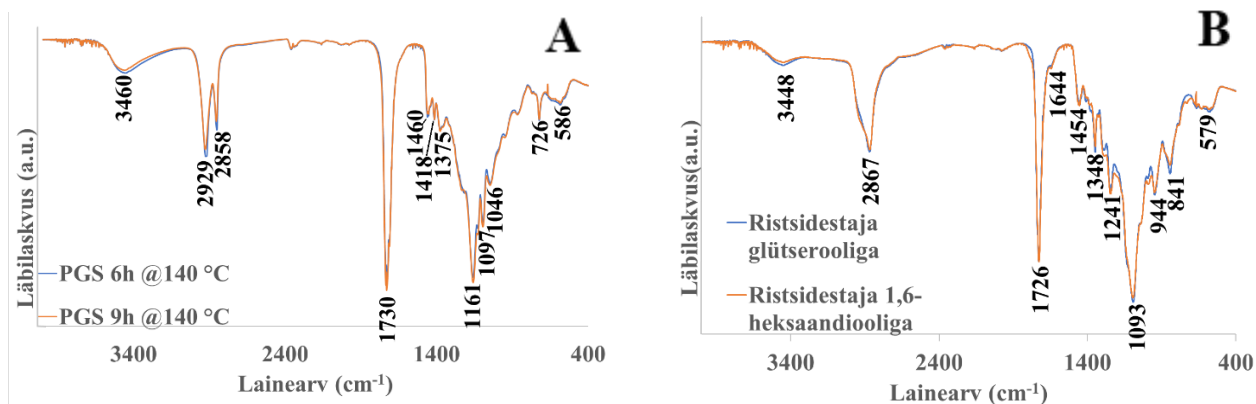
sünteesitud elastomeerid olid paksemad kui glütseroolil baseeruva ristsidestaja abil sünteesitud elastomeerid, sest 1,6-heksaandiooli puhul sadeneb lahusest emulsioonina välja oluliselt suurem kogus prepolümeeri ja ristsidestajat.

Ka polü(etüleen glükoolil) baseeruvad hüdrogeelid on juba laialdaselt biomeditsiinis kasutusel, mistõttu on ka neid juba varasemalt erinevatest aspektidest uuritud. Näiteks Luong *et al.* kuivatasid PEGdiakrülaadi baasil valmistatud hüdrogeele ja mõõtsid nende mehaanilisi omadusi sõltuvalt kuivatus- ja säilitusmeetoditest. Kuivatusmeetoditena kasutati vaakum- ja külmuivutamist (lüofiliseerimist) ja kuigi makroskoopilistes omadustes täheldati ajas muutust, siis kuivatatud hüdrogeelide füüsikalised omadused oluliselt peale töötlemist ei muutunud. [37]

4.2 Polümeeride infrapunaspektrid

PGS

Joonisel 13A on näha infrapunaspektrid 6 ja 9 tundi ahjus ristsidestatud PGS-2 elastomeeridele. Sigma-Aldrich andmebaasi põhjal vastab tugev neeldumisjoon lainearvuga 1730 cm^{-1} estris esinevale C=O kaksiksideme valentsvõnkumisele ja neeldumisjoon lainearvuga 1161 cm^{-1} vastab estris olevale C-O sideme valentsvõnkumisele, mis näitab, et glütserooli ja sebatshappe reaktsioonil tekkiski polüester. Lai neeldumisjoon 3460 cm^{-1} juures vastab O-H sideme valentsvõnkumisele ja neeldumisjoon 1418 cm^{-1} juures vastab O-H sideme deformatsioonvõnkumisele, mis näitab, et siiski on osa glütserooli hüdroksüülrühmadest reageerimata jäänud. See on ka oodatav, tulenevalt lähteainete moolsuhtest. [38] Samas ilmneb spektrite võrdlusest, et 6 tundi ahjus ristsidestatud elastomeeri puhul on 3460 cm^{-1} juures olev O-H neeldumisjoon on tugevama intensiivsusega, mis tähendab, et vähem glütserooli hüdroksüülrühmasid reageeris ära ja ristsidestumine toimus vähesemal määral. Neeldumisjooned lainearvudega 2929 cm^{-1} ja 2858 cm^{-1} vastavad alkaanides esinevate C-H sidemete valentsvõnkumistele, mis viitab sebatshapest tulnud süsivesinikahelale. Mitmed väiksemad neeldumisjooned vahemikus $1460\text{--}1046\text{ cm}^{-1}$ vastavad C-H sideme deformatsioonvõnkumistele. [38]



Joonis 13. Infrapunasppektrid edukalt sünteesitud elastomeeridele, kus A – 6 ja 9 tundi ahjus ristsidestatud PGS elastomeerid, B – IP-spektrid glütserooliga ristsidestaja baasil hüdrogeelist valmistatud elastomeerile ja 1,6-heksaandiooli ristsidestaja baasil hüdrogeelist valmistatud elastomeerile.

Hüdrogeelide kuivatamisel saadud elastomeerid

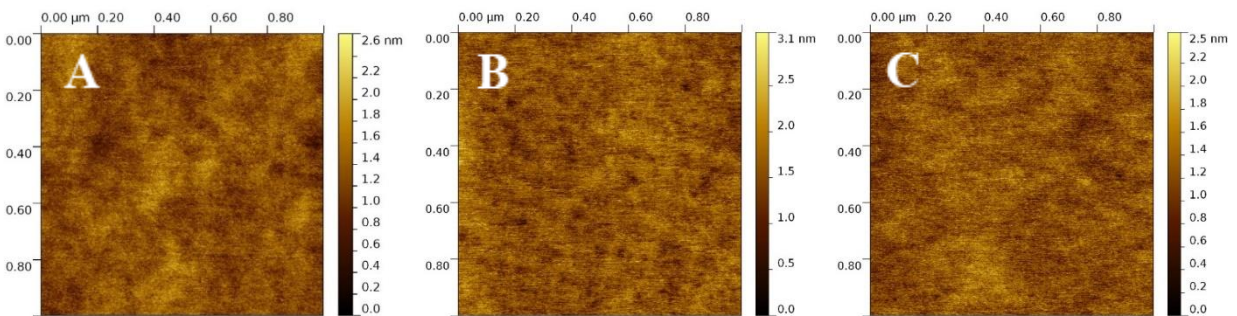
Joonisel 13B on näha erinevate kuivatatud hüdrogeelide infrapunasppektrid. Prepolümeeris sisalduva tiolrühma neeldumisjoon vastaks lainearvudele vahemikus $2550\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ ja kuna seal kummagi elastomeeri puhul neeldumisjoont ei esine, siis võib eeldada, et S-H side on katkenud ja sealt on toimunud ristsidestumine Michaeli liitumisreaktsiooni kaudu. Samas esineb mõlema elastomeeri korral siiski väikese intensiivsusega neeldumisjoon lainearvuga 1644 cm^{-1} , mis vastab C=C sideme valentsvõnkumisele, ning neeldumisjoon lainearvuga 841 cm^{-1} , mis vastab C=C sideme deformatsioonvõnkumisele, ja näitab, et osa ristsidestajate kaksiksidemetest on siiski reageerimata jäänud. Neeldumisjoon lainearvuga 3448 cm^{-1} vastab O-H sideme valentsvõnkumisele ja neeldumisjoon lainepikkusega 1348 cm^{-1} vastab O-H sideme deformatsioonvõnkumisele. Need hüdroksüülrühmad on pärit ristsidestajatest. Spektrite võrdlusest ilmneb, et glütserooliga ristsidestaja puhul on vastavad neeldumisjooned intensiivsemad kui 1,6-heksaandiooliga ristsidestaja puhul ja see on loogiline, kuna glütserooliga ristsidestaja sisaldab keskmiselt ühte hüdroksüülrühma, aga 1,6-heksaandiooliga ristsidestaja hüdroksüülrühma ei sisalda (Joonis 11). Neeldumisjoon lainepikkusega 1726 cm^{-1} vastab estri C=O sideme valentsvõnkumisele, kirjeldades esterrühmasid, mis tulenevad nii ristsidestajast kui prepolümeerist. Neeldumisjoon lainearvuga 1093 cm^{-1} vastab alifaatse eetri C-O sideme valentsvõnkumisele, mis tuleneb prepolümeeri struktuurist. Mitmed väiksemad neeldumisjooned vahemikus $1454\text{--}944\text{ cm}^{-1}$ vastavad C-H sideme deformatsioonvõnkumistele ja neeldumisjoon lainearvuga 2867 cm^{-1} vastab C-H sideme valentsvõnkumisele. [38] Kokkuvõttes kinnitab infrapunasppekter eeldatud elastomeeride struktuuri.

4.3 Kilede pinnamorfoloogia

Aatomjõumikroskoobiga selgete kujutiste saamiseks varieeriti skaneerimissagedust 0,500–1,300 Hz ja valiti sagedus, millega saadi kõige kvaliteetsemad kujutised. Aatomjõumikroskoobi abil leiti ka pindade ruutkeskmise karedused, mis näitavad uuritava pinna keskmist hälvet skaneeritava ala keskmisest tasapinnast.

PGS

PGS-2 pihustusmeetodil valmistatud polümeerkilede aatomjõumikroskoobi abil saadud andmete analüüsil selgus, et polümeerkilede ruutkeskmised karedused jäid vahemikku 0,200–0,350 nm. See tähendab, et pinnad olid niivõrd siledad, et töötati aatomjõumikroskoobi võimete piiril. Vastavaid kujutisi on näha Joonisel 14. Polümeerkiled olid siledad, kuna kilede ahjus ristsidestamisel ja kuivatamisel valgusid kiled ühtlaseks.

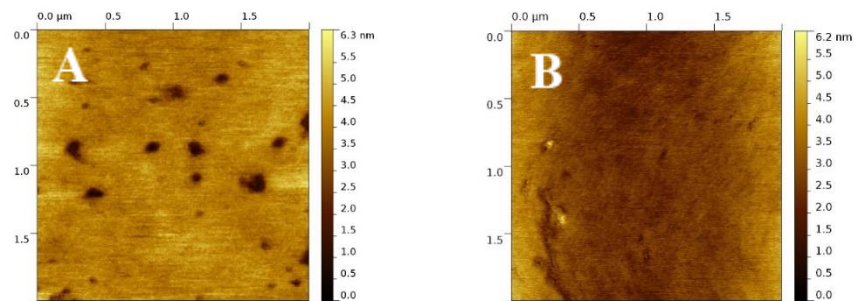


Joonis 14. Aatomjõumikroskoobi abil saadud kujutised pihustusmeetodil valmistatud PGS polümeerkilede pindadest, kus A – 9 h ahjus kuivatatud ja ristsidestatud 1-kihiline polümeerkile, skaneerimissagedus 0,700 Hz, B – 6 h ahjus kuivatatud ja ristsidestatud 2-kihiline polümeerkile, skaneerimissagedus 0,700 Hz, C – 6 h ahjus kuivatatud ja ristsidestatud 3-kihiline polümeerkile, skaneerimissagedus 0,700 Hz.

1-kihilise 6 tundi ristsidestatud polümeerkile ruutkeskmiseks kareduseks saadi 0,245 nm, 2-kihilise polümeerkile puhul 0,321 nm ja edasi kihtide arvu kasvades vastavalt 0,271 nm, 0,241 nm ja 0,228 nm. 9 tundi ristsidestatud polümeerkilede puhul saadi kihtide arvu kasvades ruutkeskmisteks karedusteks 0,257 nm, 0,233 nm, 0,247 nm, 0,233 nm ja 0,231 nm. Seega olid erineva paksuse ja kuumutamisaajaga kiled määramatuse piires sama karedusega. Saadud ruutkeskmiste kareduste väärtused ei sõltunud sadestusalusele kantud polümeeri kihtide arvust ega kuumutamise ajast, mis on ka oodatav, sest kilede ühtlustumine toimus ahjus sama protsessi alusel.

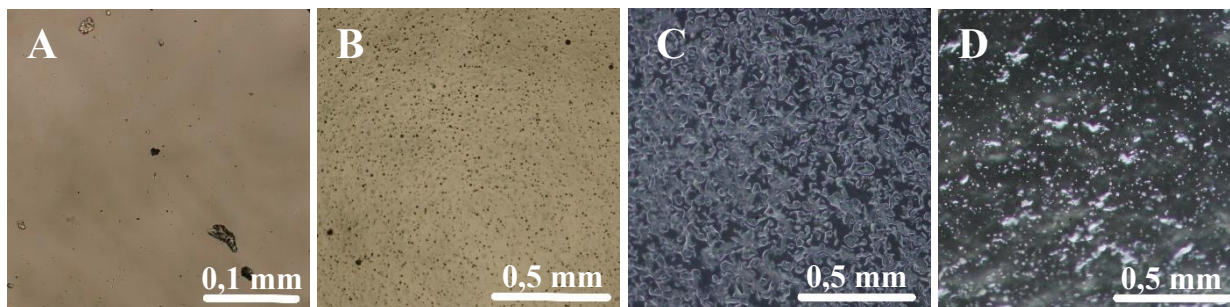
Hüdrogeelidest valmistatud elastomeerid

Hüdrogeelidest valmistatud elastomeerid olid PGS kiledest tunduvalt krobelisemad, mistõttu jäid AFMi kujutistele pinnakonaruste servad ja skaneerimiseks valiti siledamad alad. Neid on näha Joonisel 15. Valides skaneerimisala suuruseks 2 x 2 μm jäid elastomeeride ruutkeskmised pinnakaredused vahemikku 0,3–0,8 nm, aga see ei kirjeldanud tegelikku pinnakaredust, kuna nii skaneeriti vaid pinnakonaruste servasid. Kui skaneerimisala suuruseks valiti 30 x 30 μm , siis jäid ruutkeskmised pinnakaredused mitmekümnete nanomeetrite suurusjärku. Seega hüdrogeelidest valmistatud objektid osutusid nii karedaks, et AFM ei ole sobiv mõõteseade selle pinna mõõtmiseks suures skaalas. Hüdrogeelidest valmistatud objektide pinnakareduse mõõtmiseks tuleb edaspidi kasutada profilomeetrit.



Joonis 15. Aatomjõumikroskoobi abil saadud kujutised erinevate ristsidestajate baasil valmistatud elastomeeridest, kus A – glütserooli baasil valmistatud elastomeer, skaneerimissagedus 1 Hz, B – 1,6-heksaandiooliga baasil valmistatud elastomeer, skaneerimissagedus 1 Hz.

Kuna hüdrogeelidest valmistatud elastomeerid olid krobelisemad, siis uuriti nende pinda ka optilise mikroskoobi abil. Optilise mikroskoobi abil saadud kujutistelt on näha, et elastomeerid on globaalselt sileda pinnaga, aga pindadel on geeliosakesed, mis tekitavad suured lokaalsed pinnakaredused (Joonis 16 A ja B). Elastomeeride sisemus on poorse struktuuriga (Joonis 16 C ja D), mis tuleneb asjaolust, et emulsiooni moodustumisel hakkab polümeer ristsidestuma esmalt tilkadena ning alles siis sadeneb emulsioon anuma põhja, kus toimub edasine ristsidestumine. Erineva koostisega elastomeeride sisemuste kujutiste võrdlusel on näha, et glütserooliga ristsidestaja baasil valmistatud elastomeeri sisemus (Joonis 16 C) on homogeensem kui 1,6-heksaandiooliga ristsidestaja baasil valmistatud elastomeeri sisemus (Joonis 16 D), sest 1,6-heksaandiooliga ristsidestajaga toimub ristsidestumine kiiremini.



Joonis 16. Outilise mikroskoobi abil saadud kujutised erinevate ristsidestajate baasil valmistatud elastomeeridest, kus A – glütserooliga ristsidestaja baasil valmistatud elastomeeri pind, B – 1,6-heksaandiooliga ristsidestaja baasil valmistatud elastomeeri pind, C – glütserooliga ristsidestaja baasil valmistatud elastomeeri sisemus, D – 1,6-heksaandiooliga ristsidestaja baasil valmistatud elastomeeri sisemus.

4.4 Polümeeride triboelektrilised omadused

Polümeeride triboelektriliste omaduste mõõtmised viidi läbi polümeeridega, mille süntees oli edukas, ning mõõtmistel kasutati vastaspinnana puhas indium-tinaoksiidkilega kaetud klaasi. Mõõtmised viidi läbi arvutijuhitavalt ning igat mõõteobjekti viidi kontakti vastaspinnaga vähemalt 50 korda, sagedusega 1 Hz.

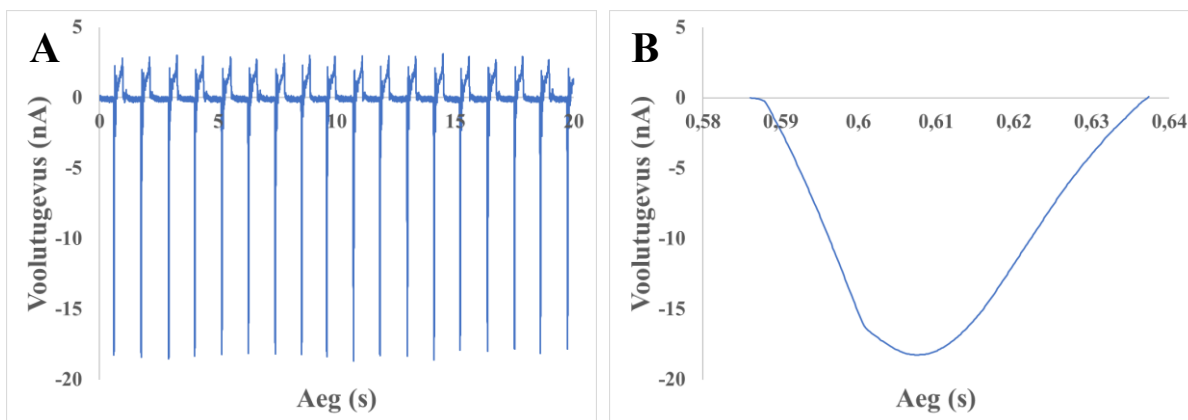
Laengutiheduse mõõtmiseks registreeriti avatud vooluringi korral voolutugevuse sõltuvus ajast (Joonised 17 ja 18). Sellise mõõterežiimi korral mitte ei teki vool läbi välise ahela, vaid elektrood maandatakse. See võimaldab vooluimpulsist arvutada laengu väärtuse, mis pinnal oli.

Triboelektriliste mõõtmiste käigus registreeriti ka elektroodide vahel tekkivate pingete väärtused erinevate vooluringi ühendatud takistite (takistused väärtustega 10 G Ω , 550 M Ω , 100 M Ω ja 10 M Ω) korral (Joonis 20A ja 23). Takistuste väärtusi varieeriti, kuna TENG seadme efektiivsus sõltub välisest ahela takistusest. Mõõdetud pinge andmetest arvutati energia- ja võimsustihedused.

PGS objektide laengutihedused

Joonisel 17 on paremate triboelektriliste omadustega PGS objekti vooluimpulsside mõõtmistel saadud graafik. Mõõtmine viidi läbi korduva tsükli ja voolutugevuse pideval registreerimisel oli näha, et igas tsüklis tekkis stabiilselt sarnase tugevusega vooluimpulss (Joonis 17A). Avatud vooluringi korral vastab voolutugevuse graafikul piigi alune pindala laengule, mis tekib polümeerkilele kontakt-eraldumise käigus. Seega polümeerkile pinnal tekkiva laengu arvutamiseks vaadeldi voolutugevuse graafikul ühte piiki (joonis 17B) ning arvutati

integreerimise teel piigialune pindala. Laengutiheduse arvutamiseks jagati saadud laeng polümeerkile pindalaga (5 cm^2). [39]

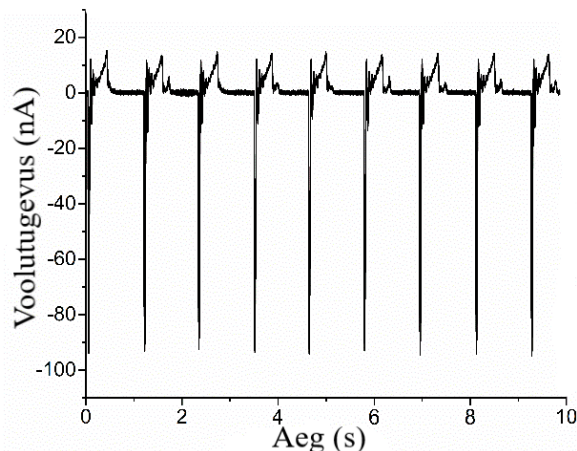


Joonis 17. Triboelektriliste omaduste mõõtmisel registreeritud voolutugevuste väärtused 6 h kuumutatud $28 \mu\text{m}$ paksusega PGS polümeerkile korral, kus A – voolutugevused polümeerkile indium-tinaoksiidkilega kaetud klaasiga kontakti viimise tsükli käigus, B – ühe kontakt-eraldumise käigus pindade eraldumisel tekkiv vooluimpulss.

PGS puhul võrreldi saadud laengutiheduste väärtusi omavahel sõltuvalt indium-tinaoksiidkilega kaetud klaasile pihustatud PGS kile paksusest ja PGS ahjus ristsidestamise ajast (Joonis 19A). 6 tundi ahjus kuumutatud PGS puhul saadi laengutiheduseks $7 \mu\text{m}$ kile puhul $-0,094 \text{ nC/cm}^2$, $24 \mu\text{m}$ kile puhul $-0,074 \text{ nC/cm}^2$ ja edasi vastavalt $-0,102 \text{ nC/cm}^2$ (kile paksus: $28 \mu\text{m}$), $-0,188 \text{ nC/cm}^2$ ($39 \mu\text{m}$) ja $-0,058 \text{ nC/cm}^2$ ($48 \mu\text{m}$). 9 tundi ahjus kuumutatud polümeerkilede laengutihedused olid vastavalt $-0,015 \text{ nC/cm}^2$ (kile paksus: $7 \mu\text{m}$), $-0,069 \text{ nC/cm}^2$ ($18 \mu\text{m}$), $-0,145 \text{ nC/cm}^2$ ($24 \mu\text{m}$), $-0,070 \text{ nC/cm}^2$ ($41 \mu\text{m}$) ja $-0,069 \text{ nC/cm}^2$ ($56 \mu\text{m}$). Võrdlusest selgus, et 6 tundi ristsidestatud PGS polümeerkilele tekkis absoluutväärtuselt suurem laeng kui 9 tundi ristsidestatud PGS polümeerkilele. See oli ka oodatav, kuna 6 tundi ristsidestatud PGS pind oli 9 tundi ristsidestatud PGS pinnast kleepuvam ja seega poleks edasisel ristsidestamisel mõtet olnud, kuna triboelektrilised omadused poleks paranenud. 6 tundi ristsidestatud PGS puhul pinnal tekkiv laeng esmalt kile paksuse kasvades suurenes, aga 5-kihilise polümeerkile laeng oli uuesti väiksem 4-kihilise kile laengust, seega oli optimaalne 4-kihiline polümeerkile paksusega $39 \mu\text{m}$. 9 tundi ristsidestatud PGS puhul oli optimaalne kile paksusega $24 \mu\text{m}$, kuna siis saadi suurimad laengutihedused.

Hüdrogeelidest valmistatud elastomeeride laengutihedused

Voolutugevuse mõõtmine ja laengutiheduste arvutamine viidi läbi analoogselt PGSigna. Paremate triboelektriliste omadustega hüdrogeelist valmistatud elastomeeri mõõtmisel saadud graafik on toodud Joonisel 18.

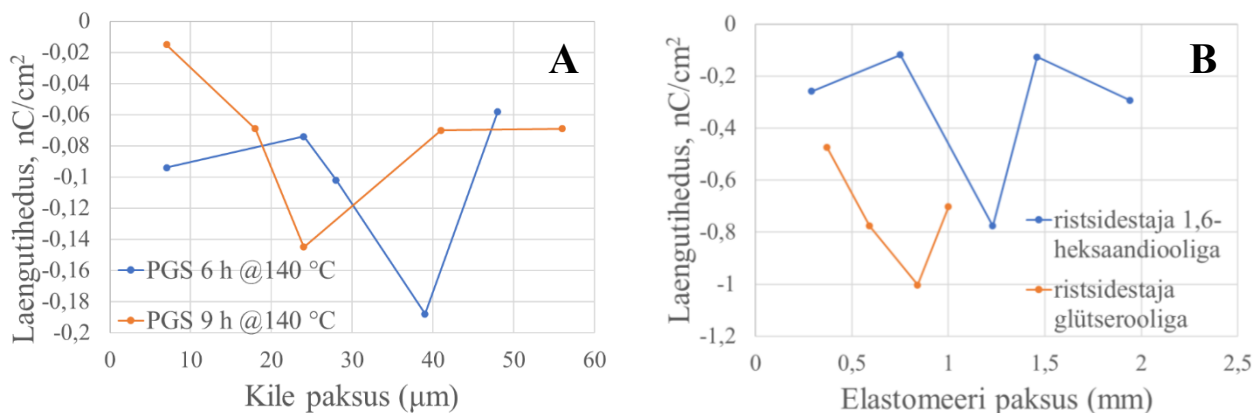


Joonis 18. Triboelektriliste omaduste mõõtmisel registreeritud voolutugevuste väärtused 0,37 mm paksusega glütserooli baasil valmistatud elastomeeri korral.

Hüdrogeelidest valmistatud elastomeeride puhul võrreldi tekkivaid laengutihedusi sõltuvalt elastomeeride koostisest (mis omakorda sõltus sellest, millist ristsidestajat oli hüdrogeeli sünteesil kasutatud) ja paksusest (Joonis 19B). Laengutiheduste väärtusteks saadi glütserooliga ristsidestaja baasil valmistatud elastomeeridele paksuse kasvades $-0,474 \text{ nC/cm}^2$ (elastomeeri paksus: 0,37 mm), $-0,776 \text{ nC/cm}^2$ (0,59 mm), $-1,002 \text{ nC/cm}^2$ (0,84 mm) ja $-0,702 \text{ nC/cm}^2$ (1,00 mm). 1,6-heksaandiooliga ristsidestaja baasil valmistatud elastomeeride puhul saadi laengutiheduste väärtusteks paksuse kasvades $-0,258 \text{ nC/cm}^2$ (elastomeeri paksus: 0,29 mm), $-0,118 \text{ nC/cm}^2$ (0,75 mm), $-0,776 \text{ nC/cm}^2$ (1,23 mm), $-0,126 \text{ nC/cm}^2$ (1,46 mm) ja $-0,293 \text{ nC/cm}^2$ (1,94 mm).

Nende võrdlusel selgus, et elastomeeri, mille ristsidestaja baseerus glütseroolil, pinnale tekkis suurem laeng kui 1,6-heksaandiooliga ristsidestaja baasil valmistatud elastomeeri pinnale, seega olid glütserooliga ristsidestaja baasil valmistatud elastomeeri triboelektrilised omadused paremad. See on tõenäoliselt põhjustatud suuremast OH-rühmade arvust elastomeeris. Glütserooliga ristsidestaja baasil valmistatud elastomeeri puhul osutus optimaalseks paksuseks 0,84 mm, sest siis oli elastomeeri pinnale tekkiva laengu tihedus maksimaalne ($-1,002 \text{ nC/cm}^2$) ning

1,6-heksaandiooliga ristsidestaja baasil valmistatud elastomeeri puhul oli optimaalne paksus 1,23 mm, mille korral kogunes elastomeeri pinnale laengutihedusega $-0,776 \text{ nC/cm}^2$.



Joonis 19. Voolutugevuse põhjal arvatud polümeeri pinnale tekkivad laengutihedused, kus A – pihustusmeetodil valmistatud PGS polümeerikiled, B – hüdrogeelidest valmistatud elastomeerid.

Kuna hüdrogeelidest valmistatud elastomeeride puhul olid laengutihedused suuremad PGS laengutihedustest, siis olid nende triboelektrilised omadused tunduvalt paremad. Tabelis 2 on näha maksimaalseid polümeerikiledele tekkinud laengute tihedusi erinevate polümeeride korral ja rohelistega on tähistatud suurim laengutihedus.

Varasemate andmetega võrreldes selgub, et PGSid on keskmiste ja hüdrogeelidest valmistatud elastomeerid on heade triboelektriliste omadustega. Polüstüreenil (PS) võib näiteks erinevate polümeeridega kontaktil tekkida laengutihedus $-0,034...0,132 \text{ nC/cm}^2$, polüpropüleenil – $0,087...0,579 \text{ nC/cm}^2$ ning madala tihedusega polüetüleenil (LDPE) $-0,016...0,632 \text{ nC/cm}^2$. [40]

Tabel 2. Erinevatele sünteesitud polümeeridele tekkinud maksimaalsed laengutihedused.

	PGS 6 h (paksus: 39 µm)	PGS 9 h (paksus: 24 µm)	Elastomeer glütserooli baasil (paksus: 0,844 mm)	Elastomeer 1,6-heksaandiooli baasil (paksus: 1,23 mm)
Laengutihedus (nC/cm ²)	-0,188	-0,145	-1,002	-0,776

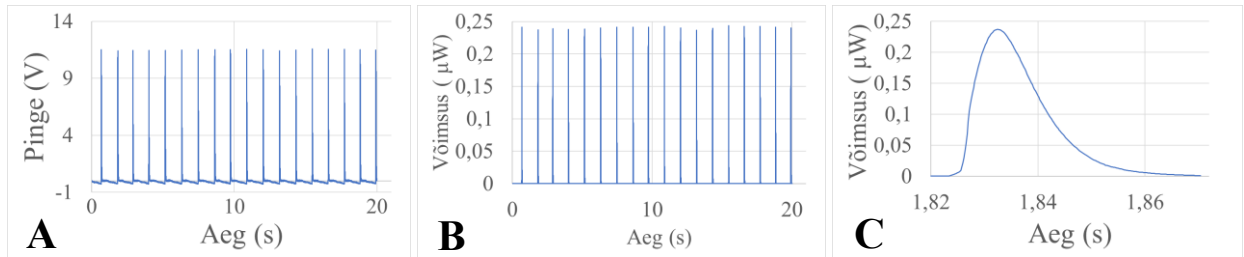
PGS objektide energia- ja võimsustihedused

Energia- ja võimsustiheduste arvutamiseks kasutati elektroodide vahel mõõdetud pingete väärtusi erinevate vooluringi ühendatud takistite korral. Mõõdetud pinge andmetest arvutati energia- ja

võimsustihedused. Selleks arvutati saadud pingete väärtustest (Joonis 20A) esmalt võimsuse sõltuvus ajast, kasutades valemit

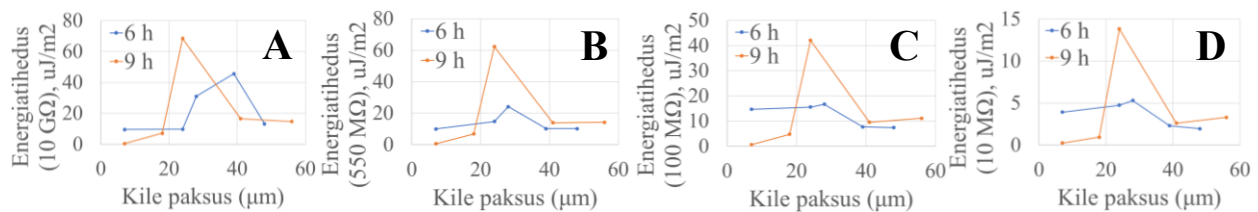
$$P = \frac{U^2}{R},$$

kus P – võimsus, U – mõõdetud pinge, R – voluringi ühendatud takisti takistus. Võimsuse ajast sõltuvuse graafikul (Joonis 20B) vastab ühe piigi alune pindala ühes tsüklis toodetavale energiale. Seega eraldati võimsuse ajast sõltuvuse graafikult üks piik (Joonis 20C) ning energia leidmiseks arvutati selle piigi alune pindala. Keskmise võimsuse arvutamiseks jagati saadud energia väärtus piigi ajalise kestvusega. Energia- ja võimsustiheduse leidmiseks jagati saadud energia ja võimsuse väärtused polümeerkile pindalaga (5 cm^2). [41] Ühele PGS objektile iseloomulikud pinge piigid ja sellest arvutatud võimsuse piigid on toodud joonisel 20.

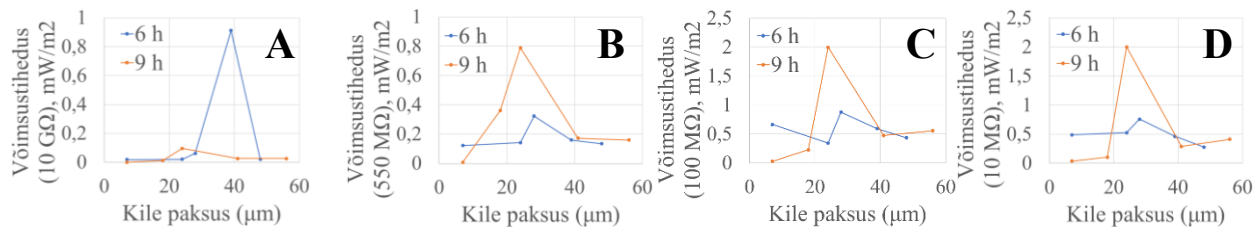


Joonis 20. Triboelektriliste omaduste mõõtmisel registreeritud pingete väärtused $550 \text{ M}\Omega$ takistusega voluringis 9 h kuumutatud $18 \text{ }\mu\text{m}$ paksusega PGS polümeerkile korral, kus A – pinge sõltuvus ajast polümeerkile indium-tinaoksiidkilega kaetud klaasiga kontakti viimise tsükli käigus, B – pinge järgi arvutatud võimsuse sõltuvus ajast, C – võimsuse piik.

PGS puhul võrreldi saadud energia- ja võimsustiheduse väärtusi omavahel sõltuvalt indium-tinaoksiidkilega kaetud klaasile pihustatud PGS kile paksusest ja PGS ahjus ristsidestamise ajast (Joonised 21 ja 22). 9 tundi ristsidestatud PGS puhul saadi suuremad energia- ja võimsustihedused kui 6 tundi ristsidestatud PGS puhul. 9 tundi ristsidestatud PGS puhul kinnitasid nii energia- kui ka võimsustiheduste väärtused, et polümeerkile paksusega $24 \text{ }\mu\text{m}$ oli optimaalne. Samas 6 tundi ristsidestatud PGS puhul olid erinevate voluringi ühendatud takistuste korral energia- ja võimsustiheduste maksimumid eri paksuste juures.



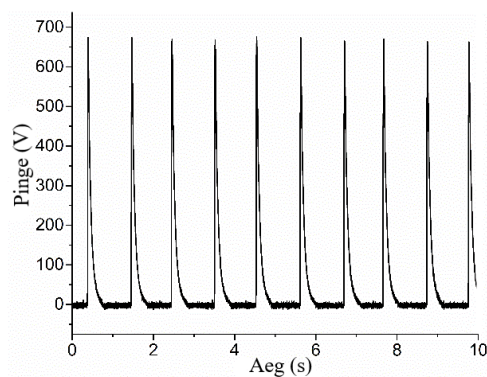
Joonis 21. PGS polümeerikile ühe piigi energiatihedused erinevate takistuste korral, kus A – 10 GΩ, B – 550 MΩ, C – 100 MΩ ja D – 10 MΩ.



Joonis 22. PGS polümeerikile ühe piigi võimsustihedused erinevate takistuste korral, kus A – 10 GΩ, B – 550 MΩ, C – 100 MΩ ja D – 10 MΩ.

Hüdrogeelidest valmistatud elastomeeride energia- ja võimsustihedused

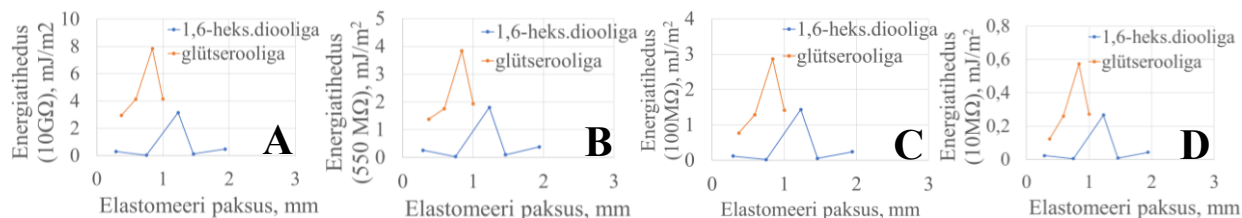
Hüdrogeelidest valmistatud elastomeeridele arvutati energia- ja võimsustihedused analoogselt PGSiga. Ühele paremate triboelektriliste omadustega hüdrogeelist valmistatud elastomeerile iseloomulikud pinged on toodud Joonisel 23.



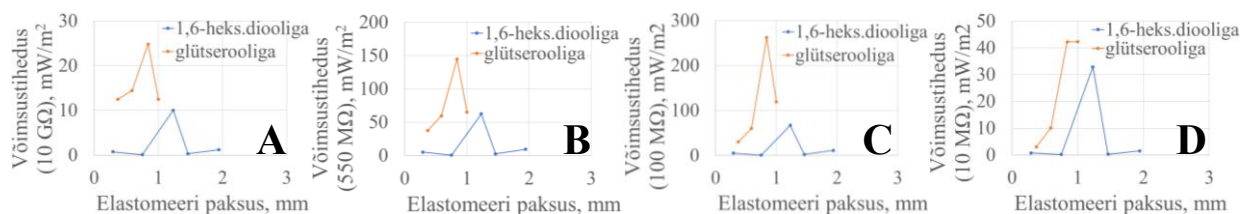
Joonis 23. Triboelektriliste omaduste mõõtmisel registreeritud pingete väärtused 10 GΩ takistusega vooluringis 0,59 mm paksuse glütserooliga ristsidestaja baasil hüdrogeelist valmistatud elastomeeri korral.

Hüdrogeelidest valmistatud elastomeeride puhul võrreldi tekkivaid energia- ja võimsustihedusi sõltuvalt elastomeeride koostisest (ehk sõltuvalt hüdrogeeli sünteesil kasutatud ristsidestajast) ja paksusest (Joonised 24 ja 25). Nii energia- kui võimsustiheduste andmed kinnitasid, et glütserooliga ristsidestaja baasil valmistatud elastomeerid olid paremate triboelektriliste omadustega kui 1,6-heksaandiooliga ristsidestaja baasil valmistatud elastomeerid. Suurimad

energia- ja võimsustiheduse väärtused saadi 0,84 mm paksuse glütserooliga ristsidestajal baseeruva elastomeeriga ning 1,23 mm paksuse 1,6-heksaandiooliga ristsidestajal baseeruva elastomeeriga. Seega ühtivad ka optimaalsed elastomeeride paksused laengutihedustest leitud optimaalsete paksustega.



Joonis 24. Hüdrogeelidest valmistatud elastomeeride ühe piigi energiaihedused erinevate takistuste korral, kus A – 10 GΩ, B – 550 MΩ, C – 100 MΩ ja D – 10 MΩ.



Joonis 25. Hüdrogeelidest valmistatud elastomeeride ühe piigi võimsustihedused erinevate takistuste korral, kus A – 10 GΩ, B – 550 MΩ, C – 100 MΩ ja D – 10 MΩ.

Maksimaalsed energiaiheduste ja võimsustiheduste väärtused edukalt sünteesitud polümeeride kohta on toodud Tabelis 3.

Tabel 3. Erinevate sünteesitud polümeeride maksimaalsed energia- ja võimsustihedused mõõdetuna erinevate vooluringi ühendatud takistite korral.

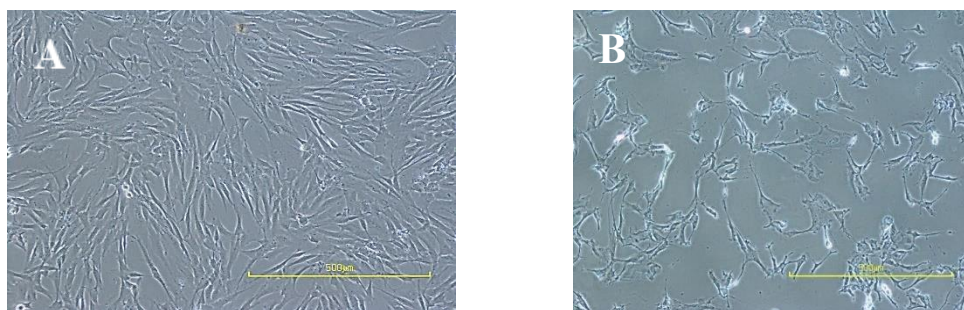
	PGS 6 h 4 x 2,5 mL	PGS 9 h 3 x 2,5 mL	Elastomeer glütserooli baasil (paksus: 0,844 mm)	Elastomeer 1,6-heksaandiooli baasil (paksus: 1,23 mm)
Energiaihedus (uJ/m ²)	45,61 (10 GΩ)	68,47 (10 GΩ)	7849 (10 GΩ)	3159 (10 GΩ)
Võimsustihedus (mW/m ²)	0,9123 (10 GΩ)	2,00 (100 MΩ, 10 MΩ)	262,1 (100 MΩ)	67,07 (100 MΩ)

Analoogselt laengutihedustega on ka energia- ja võimsustiheduste andmete põhjal hüdrogeelidest sünteesitud elastomeeride triboelektrilised omadused paremad PGS triboelektrilistest omadustest. Üks põhjus, miks hüdrogeelidest valmistatud objektide triboelektriline laadumise efektiivsus oli parem, võis olla suurem pinnakaredus ja sellest tulenev suur lokaalne hõõrdumine. Seda on

kirjeldanud Verners *et al.*, kes uurisid, kuidas suhteline pindade karedus mõjutab pinnalaenguid keemiliselt indentsete polümeeride kontakt-eraldamise korral ja jõudsid tulemuseni, et suurema pindade kareduse erinevuse korral tekib suurem pinnalaeng [42]. Sama järelduseni jõudsid ka Šutka *et al.* [39].

4.5 Polümeeride tsütotoksilisus

Polümeeride tsütotoksilsuse hindamiseks viidi läbi standardne MTT raku proliferatsiooni test (Sigma-Aldrich), mille käigus kasutati inimese naha fibroblaste. 6 tundi ahjus kuivatatud ja ristsidestatud PGS puhul oli ellujäänud rakkude protsent 61,96% ($\pm 0,01\%$), 9 tundi kuivatatud ja ristsidestatud PGS puhul 78,01% ($\pm 0,02\%$), glütseroolil baseeruva hüdrogeelist valmistatud elastomeeri puhul 2,89% ($\pm 0,01\%$) ning 1,6-heksaandioolil baseeruva hüdrogeelist valmistatud elastomeeri puhul 12,20% ($\pm 0,01\%$). Seega olid hüdrogeelidest valmistatud elastomeerid rakkudele mürgisemad, mis aga tuleneb asjaolust, et polüestrid lagunevad dioolideks ja dikarboksüülhapeteks, mistõttu tekib happeline keskkond. 1,6-heksaandiooliga ristsidestaja baasil hüdrogeelist valmistatud elastomeeri mõju inimese naharakkudele on näha Joonisel 26.



Joonis 26. Inimese naha fibroplastid A - ilma elastomeerita, B – 1,6-heksaandiooliga ristsidestaja baasil hüdrogeeli kuivatamisel valmistatud elastomeeriga. Joonlaud – 500 μm .

5 Kokkuvõte ja järeldused

Käesoleva töö eesmärgiks oli erinevate polüestrite sünteesimine ja karakteriseerimine; sünteesitud polümeeridest kilede valmistamine, nende pindade karakteriseerimine ning edukalt sünteesitud polümeeride triboelektriliste omaduste mõõtmine. Töö käigus saavutati kõik seatud eesmärgid. Sünteesiti polü(glütserool sebatsaat) (PGS) polükondensatsiooni teel ja neli polüetüleenglükoolil baseeruvat elastomeeri kasutades erinevaid ristsidestajaid ning hüdrogeeli kuivatamise meetodit. Edukalt sünteesitud elastomeere karakteriseeriti infrapunaspektroskoopia meetodil. PGS prepolümeerist valmistati indium-tinaoksiidkilega kaetud klaasidele kiled vurrkatmise ja pihustamise teel ning polümeer ristsidestati lõpuni kilede kujul. Pihustusmeetodil valmistatud PGS kilede ja hüdrogeelidest valmistatud elastomeeride pinnast saadi kujutised aatomjõumikroskoobi abil. Lisaks mõõdeti nii PGS kilede kui ka hüdrogeelidest valmistatud elastomeeride triboelektrilised omadused ja hinnati nende tsütotoskilisust.

Saadud tulemuste põhjal saab teha järgnevad järeldused:

- Valmistades elastomeere hüdrogeelide kuivatamise meetodil, ei sobi ristsidestaja sünteesil maleiinanhüdriidiga kasutada 1,2-etaandiooli ega 1,3-propaandiooli, sest nende ristsidestajate abil ei toimu hüdrogeelide sünteesil piisav ristsidestumine ja elastomeeride pind jääb viskoosseks.
- PGSist vurrkatmise teel valmistavate kilede paksus jääb nähtava valguse lainepikkuse suurusjärku, mistõttu on see triboelektriliste omaduste mõõtmiseks liiga õhuke.
- Pihustusmeetodil on võimalik PGSist valmistada ühtlased ja siledad kiled, mille paksused jäävad mikromeetrite suurusjärku ja ruutkeskmised karedused nanomeetrite suurusjärku.
- Glütseroolil ja 1,6-heksaandioolil baseeruvate ristsidestajate abil hüdrogeelidest valmistatud elastomeerid olid krobelisemad kui PGS polümeerkiled ning nende ruutkeskmised pinnakaredused jäid mitmekümnete nanomeetrite suurusjärku.
- Hüdrogeelidest valmistatud elastomeerid olid paremate triboelektriliste omadustega kui PGS polümeerkiled, kusjuures triboelektrilise laadumise efektiivsus oli suurim glütserooliga ristsidestaja baasil hüdrogeelidest valmistatud elastomeeridel.
- Tsütotoksilisuse uuringutest selgus, et PGS oli rakkudele suhteliselt ohutu, aga hüdrogeelidest valmistatud elastomeeride mõjul enamus rakud elujõuliseks ei jäänud.

6 Summary

The purpose of this work was to synthesize and characterize different elastomeric biodegradable polymers; to prepare polymer films and thick polymer layers, to characterize their surface morphology and to measure triboelectric properties of the polymers that were successfully synthesized. In the course of the work, poly(glycerol sebacate) (PGS) was synthesized by polycondensation method and four polyethylene glycol-based elastomers were synthesized by the method of drying hydrogels, in which hydrogels were prepared using different crosslinkers. The synthesized elastomers were characterized by infrared spectroscopy. Films were prepared from PGS prepolymer on ITO-coated glass substrates by spin coating and spray coating methods, and the final crosslinking of the polymer was carried out in the film form. Images of the surface of PGS films prepared by spraying method and elastomers made from hydrogels were obtained using an atomic force microscope. In addition, the triboelectric properties of both PGS films and elastomers made from hydrogels were measured and their cytotoxicity was evaluated.

Based on the obtained results, the following conclusions can be made:

- When producing elastomers by the method of drying hydrogels, it is not suitable to use 1,2-ethanediol or 1,3-propanediol in the synthesis of the cross-linker, because with the help of these cross-linkers, sufficient cross-linking does not take place in the synthesis of hydrogels and the surface of the elastomers remains viscous.
- The thickness of PGS spin-coated films is in the range of the wavelength of visible light, which is too thin for measuring triboelectric properties.
- By using the spray coating method, it is possible to produce uniform and smooth films from PGS, the thickness of which is in the range of micrometers and the root mean square surface roughness in the nanometer scale.
- Surfaces of the elastomers made from hydrogels using crosslinkers based on glycerol and 1,6-hexanediol exhibited higher surface roughness than surfaces of the PGS polymer films, whereas their RMS roughness was more than 100 times larger than that of the PGS samples.

- Elastomers made from hydrogels had better triboelectric properties than PGS polymer films, whereas the triboelectric charging efficiency was highest for elastomers made from hydrogels prepared by using a glycerol-based crosslinker.
- Cytotoxicity studies revealed that PGS was relatively safe for cells, but the majority of cells did not remain viable in the studies with elastomers made from hydrogels.

7 Kasutatud kirjandus

1. "Triboelectric nanogenerators as a new energy technology: From fundamentals, devices, to applications," *Nano Energy* **14**, 126–138 (2015).
2. S. Wang, L. Lin, and Z. L. Wang, "Triboelectric nanogenerators as self-powered active sensors," *Nano Energy* **11**, 436–462 (2015).
3. C. Moerke, A. Wolff, H. Ince, J. Ortak, and A. Öner, "New strategies for energy supply of cardiac implantable devices," *Herzschr Elektrophys* **33**, 224–231 (2022).
4. G. Yao, L. Kang, C. Li, S. Chen, Q. Wang, J. Yang, Y. Long, J. Li, K. Zhao, W. Xu, W. Cai, Y. Lin, and X. Wang, "A self-powered implantable and bioresorbable electrostimulation device for biofeedback bone fracture healing," *Proceedings of the National Academy of Sciences* **118**, e2100772118 (2021).
5. L. S. Nair and C. T. Laurencin, "Biodegradable polymers as biomaterials," *Progress in Polymer Science* **32**, 762–798 (2007).
6. Q. Liu, L. Jiang, R. Shi, and L. Zhang, "Synthesis, preparation, in vitro degradation, and application of novel degradable bioelastomers—A review," *Progress in Polymer Science* **37**, 715–765 (2012).
7. R. Shi, D. Chen, Q. Liu, Y. Wu, X. Xu, L. Zhang, and W. Tian, "Recent Advances in Synthetic Bioelastomers," *International Journal of Molecular Sciences* **10**, 4223–4256 (2009).
8. M. Vert, S. M. Li, G. Spenlehauer, and P. Guerin, "Bioresorbability and biocompatibility of aliphatic polyesters," *J Mater Sci: Mater Med* **3**, 432–446 (1992).
9. D. F. Williams, "On the mechanisms of biocompatibility," *Biomaterials* **29**, 2941–2953 (2008).
10. A. Lloyd, "Interfacial bioengineering to enhance surface biocompatibility," *Medical device technology* **13**, 18–21 (2002).
11. P. A. Gunatillake, D. J. Martin, G. F. Meijs, S. J. McCarthy, and R. Adhikari, "Designing Biostable Polyurethane Elastomers for Biomedical Implants," *Aust. J. Chem.* **56**, 545–557 (2003).
12. M. Vert, "Aliphatic Polyesters: Great Degradable Polymers That Cannot Do Everything†," <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bm0494702>.
13. B. Amsden, "Curable, biodegradable elastomers: Emerging biomaterials for drug delivery and tissue engineering," *Soft Matter* **3**, (2007).
14. M. Wang, L. Guo, and H. Sun, "Manufacture of Biomaterials," in *Encyclopedia of Biomedical Engineering* (Elsevier, 2019), pp. 116–134.
15. J. Bergström, "1 - Introduction and Overview," in *Mechanics of Solid Polymers*, J. Bergström, ed. (William Andrew Publishing, 2015), pp. 1–17.
16. M. Okada, "Chemical syntheses of biodegradable polymers," *Progress in Polymer Science* **27**, 87–133 (2002).
17. A. Bukowska and W. Bukowski, "Reactivity of Some Carboxylic Acids in Reactions with Some Epoxides in the Presence Chromium (III) Ethanoate," *Org. Process Res. Dev.* **6**, 234–237 (2002).
18. F. I. Altuna, C. E. Hoppe, and R. J. J. Williams, "Epoxy Vitrimers: The Effect of Transesterification Reactions on the Network Structure," *Polymers (Basel)* **10**, 43 (2018).
19. M. Kunioka, "Biosynthesis and chemical reactions of poly(amino acid)s from microorganisms," *Applied Microbiology and Biotechnology* **47**, 469–475 (1997).

20. A. G. Emslie, F. T. Bonner, and L. G. Peck, "Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk," *Journal of Applied Physics* **29**, 858–862 (1958).
21. C. J. Lawrence and W. Zhou, "Spin coating of non-Newtonian fluids," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **39**, 137–187 (1991).
22. N. Sahu, B. Parija, and S. Panigrahi, "Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review," *Indian J Phys* **83**, 493–502 (2009).
23. S. A. Kamaruddin, K.-Y. Chan, H.-K. Yow, M. Zainizan Sahdan, H. Saim, and D. Knipp, "Zinc oxide films prepared by sol–gel spin coating technique," *Appl. Phys. A* **104**, 263–268 (2011).
24. K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, and N. B. Larsen, "6 Studies of spin-coated polymer films," *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* **101**, 174–201 (2005).
25. F. C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 394–412 (2009).
26. S. V. Roth, "A deep look into the spray coating process in real-time—the crucial role of x-rays," *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 403003 (2016).
27. F. Aziz and A. F. Ismail, "Spray coating methods for polymer solar cells fabrication: A review," *Materials Science in Semiconductor Processing* **39**, 416–425 (2015).
28. G. Zhu, Z.-H. Lin, Q. Jing, P. Bai, C. Pan, Y. Yang, Y. Zhou, and Z. L. Wang, "Toward large-scale energy harvesting by a nanoparticle-enhanced triboelectric nanogenerator," *Nano Lett* **13**, 847–853 (2013).
29. L. M. Ng and R. Simmons, "Infrared Spectroscopy," *Anal. Chem.* **71**, 343–350 (1999).
30. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, and J. R. Vyvyan, "Introduction to Spectroscopy," 786 (2013).
31. G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, "Atomic Force Microscope," *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930–933 (1986).
32. E. Meyer, "Atomic force microscopy," *Progress in Surface Science* **41**, 3–49 (1992).
33. S. Rajendran, "11 - Nanoparticle-based corrosion inhibitors and self-assembled monolayers," in *Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials*, V. S. Saji and R. Cook, eds., Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering (Woodhead Publishing, 2012), pp. 283–303.
34. X. J. Loh, A. A. Karim, and C. Owh, "Poly(glycerol sebacate) biomaterial: synthesis and biomedical applications," *J. Mater. Chem. B* **3**, 7641–7652 (2015).
35. Yu. M. Evtushenko, B. E. Zaitsev, and V. M. Ivanov, "Maleic anhydride as a reagent for the determination of hydroxyl groups in organic compounds," *J Anal Chem* **55**, 859–862 (2000).
36. P. Wadhwa, A. Kharbanda, and A. Sharma, "Thia-Michael Addition: An Emerging Strategy in Organic Synthesis," *Asian Journal of Organic Chemistry* **7**, 634–661 (2018).
37. P. T. Luong, M. B. Browning, R. S. Bixler, and E. Cosgriff-Hernandez, "Drying and Storage Effects on Poly(ethylene glycol) Hydrogel Mechanical Properties and Bioactivity," *J Biomed Mater Res A* **102**, 3066–3076 (2014).
38. "IR Spectrum Table," <https://www.sigmaaldrich.com/EE/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>.
39. A. Šutka, K. Mālnieks, L. Lapčinskis, M. Timusk, K. Kalniņš, A. Kovaļovs, J. Bitenieks, M. Knite, D. Stevens, and J. Grunlan, "Contact electrification between identical polymers as the basis for triboelectric/flexoelectric materials," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 13299–13305 (2020).

40. P. C. Sherrell, A. Sutka, N. A. Shepelin, L. Lapcinskis, O. Verners, L. Germane, M. Timusk, R. A. Fenati, K. Malnieks, and A. V. Ellis, "Probing Contact Electrification: A Cohesively Sticky Problem," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 44935–44947 (2021).
41. L. Lapčinskis, K. Mālnieks, J. Blūms, M. Knite, S. Oras, T. Käämbre, S. Vlassov, M. Antsov, M. Timusk, and A. Šutka, "The Adhesion-Enhanced Contact Electrification and Efficiency of Triboelectric Nanogenerators," *Macromolecular Materials and Engineering* **305**, 1900638 (2020).
42. O. Verners, L. Lapčinskis, L. Germane, A. Kasikov, M. Timusk, K. Pudzs, A. V. Ellis, P. C. Sherrell, and A. Šutka, "Smooth polymers charge negatively: Controlling contact electrification polarity in polymers," *Nano Energy* **104**, 107914 (2022).

8 Tänuavaldused

Soovin tänada kõiki, kes mu bakalaureusetöö valmimisele kaasa aitasid. Esmalt ja eelkõige soovin tänada oma juhendajat Martin Timuskit tõelise pühendumise ja toetuse eest. Lisaks soovin tänada Triin Kangurit infrapunaspetspektroskoopia meetodi õpetamise eest, Riia Tehnikaülikooli teadlasi Linards Lapčinskisit ja Andris Šutkat koostöö eest triboelektriliste mõõtmistega seoses ning ka Annika Treid Tartu Ülikooli molekulaar- ja rakubioloogia instituudist tsütotoksilisuse uuringute eest.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Anett Sandberg

(sünnikuupäev: 12.04.2001),

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

„Bioguneevate ja bioühilduvate polümeeride süntees ja karakteriseerimine“,

mille juhendaja on Martin Timusk, PhD,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

3. olen teadlik, et punktis 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

4. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Anett Sandberg

Tartu, 1. juuni 2023. a.