

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Füüsika Instituut

Mart Salumäe

**ŽELATIINIL PÕHINEVAD BIOPLASTKILED**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendaja: Martin Järvekülg, PhD

Tartu 2017

# Infoleht/Abstract

## Želatiinil põhinevad bioplastkiled

Pakenditööstus ei ole praegusel kujul jätkusuutlik ning keskkonnateadlikkuse tõus ja kliimamuutustega silmitsi seismine on üha aktuaalsemaks muutnud naftaproduktidele alternatiivide leidmise, ressursside efektiivsema kasutamise ja jäätmeprobleemidega tegelemise. Käesoleva töö eesmärgiks oli želatiinipõhiste kilematerjalide omaduste modifitseerimine ning karakteriseerimine ja rakendatavuse hindamine pakenditööstuses. Mehaaniliste omaduste parandamiseks kasutati lisandina glütserooli ning veega interaktsioonide vähendamiseks kaeti materjal õhukese PLA kihiga. Katseseeria käigus valmistati materjaliproovid glütserooli sisaldusega vahemikus 0-50% ning valmistati PLA kihiga kaetud katsekehi. Mehaanilisi omadusi määrati tõmbe- ja rebimiskatsete abil ning vee mõju materjalile hinnati pundumise ning vee kontaktnurga ajalise sõltuvuse abil.

**CERCS:** T150 – materjalitehnoloogia

**Märksõnad:** želatiin, glütserool, PLA, bioplastik, kilematerjalid

## Gelatin based bioplastic films

Packaging industry in its current form is not sustainable. The rise of environmental awareness and facing climate change have accelerated the look for alternatives to petroleum products, more efficient usage of resources and dealing with waste issues. The aim of this work was to develop and characterize gelatin based bioplastic films, as well as evaluate their potential in the packaging industry. Glycerol was used to improve the material's mechanical properties and PLA coating was used for reducing the material's apparent affinity to water. As a part of the research, samples of gelatin based bioplastic films were produced with glycerol content in the range of 0-50% and some specimens were coated with PLA. For characterization of the mechanical properties tensile and tearing tests were carried out. The interactions with water were evaluated by observing the dynamics of local swelling and the time dependency of water contact angle.

**CERCS:** T150 – Materials Technology

**Keywords:** gelatin, glycerol, PLA, bioplastic, film

# SISUKORD

1	Sissejuhatus.....	5
2	Valdkonna ülevaade.....	6
2.1	Bioplastid.....	6
2.2	Želatiin.....	7
2.3	Glütserool .....	9
2.4	Mehaanilised omadused .....	11
2.5	Interaktsioonid veega.....	14
3	Eksperimentaalne osa.....	15
3.1	Kasutatud reagentid, lahustid ja seadmed.....	15
3.2	Kasutatud seadmed ja tarkvarad.....	16
3.3	Želatiinipõhised kilematerjalid .....	17
3.4	Materjalide valmistamine .....	18
3.5	Materjalide veesisaldus.....	21
3.6	Mehaaniliste omaduste määramine .....	22
3.6.1	Tõmbekatse .....	22
3.6.2	Rebimiskatse .....	23
3.7	Vee kontaktnurga määramine ja veeimavuse hindamine .....	24
4	Tulemused.....	25
4.1	Mehaanilised omadused .....	25
4.1.1	Tõmbekatse .....	25
4.1.2	Rebimiskatse .....	27
4.2	Vee kontaktnurga määramine ja veeimavuse hindamine .....	29
4.3	Uuringud elektronmikroskoopia abil.....	32
5	Arutelu .....	33
5.1	Võrdlus teiste kilematerjalidega .....	33
5.1.1	Mehaanilised omadused .....	33
5.1.2	Vee kontaktnurk ja veeimavus .....	34
5.1.3	Keskkonnasõbralikkus .....	35
5.1.4	Majanduslik tasuvus.....	36
5.2	Rakendused.....	37
6	Kokkuvõte.....	38

7	Summary .....	39
8	Viited.....	40
9	Tänuavaldused .....	42
10	Lisad.....	43

# 1 SISSEJUHATUS

Pakendamine ja selleks kasutatavad kilematerjalid on tänapäeva ühiskonna lahutamatud osad ning Maa rahvastiku ja seeläbi tarbimise suurenemine kasvatab seda tööstussektorit üha enam. Praegusel kujul ei ole aga pakenditööstus jätkusuutlik ning keskkonnateadlikkuse tõus ja kliimamuutustega silmitsi seismine on üha aktuaalsemaks muutnud naftaproduktidele alternatiivide leidmise, ressursside efektiivsema kasutamise ja jäätmeprobleemidega tegelemise.

Kuigi plastitööstus on saanud alguse just bioplastidest, siis naftatööstuse areng on jätnud alternatiivsed kilematerjalid tahaplaanile. Selle põhjusteks on olnud eelkõige naftapõhiste kilematerjalide paremad mehaanilised omadused ja vastupidavus välistele tingimustele, hoolimata sellest, et mitmetes pakenditööstuse laiatarberakendustes ei ole vastavate omaduste väga kõrged näitajad olulised. Muutused ühiskonnas ning Maa ökosüsteemis on aga taas elustanud uuringud alternatiivsete kilematerjalide väljatöötamiseks.

Üheks potentsiaalseks bioplastkilematerjali tooraineks on želatiin, mida on võimalik saada väheväärtuslikest loomsetest jäätmetest, aidates seega kaasa ressursside efektiivsele kasutamisele. Želatiin on proteiin, millest valmistatud materjalid on täielikult kõdunevad ega kujuta keskkonnale ega inimeste tervisele ohtu. Siiski on ebapiisavad mehaanilised omadused ning vastupidavus veega interaktsioonidele takistanud materjali senist kasutuselevõtmist pakendimaterjalina.

Käesolev töö on osa uuringust, mille käigus uuritakse läbipaistvaid želatiinipõhiseid kilematerjale eesmärgiga leida rakendusi pakenditööstuses. Uurimistöö eesmärgiks on želatiinipõhise kilematerjali modifitseerimine ning mehaaniliste omaduste ja veega interaktsioonide karakteriseerimine. Tulemuste põhjal saab hinnata materjalide sobivust pakendimaterjalidena ning jätkata teadus- ja arendustööd materjalide tööstuslikuks tootmiseks.

## 2 VALDKONNA ÜLEVAADE

### 2.1 Bioplastid

Bioplastik on väga lai ning mitmetähenduslik termin, mis võib vastata ühele või mitmele järgnevatest tingimustest:

- Plastik, mis on toodetud bioloogilisest toorainest
- Plastik, mis on biolagunev
- Plastik, mis sisaldab looduslikke fiibreid

Vaid viimasele tingimusele vastavaid materjale nimetatakse tihti ka biokomposiitideks. Käesolev töö ei uuri lähemalt valdkondi, mis hõlmavad vaid teist või vaid kolmandat tingimust täitvaid plastikuide. Plastikute puhul tuleb aga silmas pidada, et mitte kõik bioloogilisest toorainest plastikud ei ole biolagunevad ning kõik biolagunevad plastikud ei ole valmistatud bioloogilisest toorainest. [1].

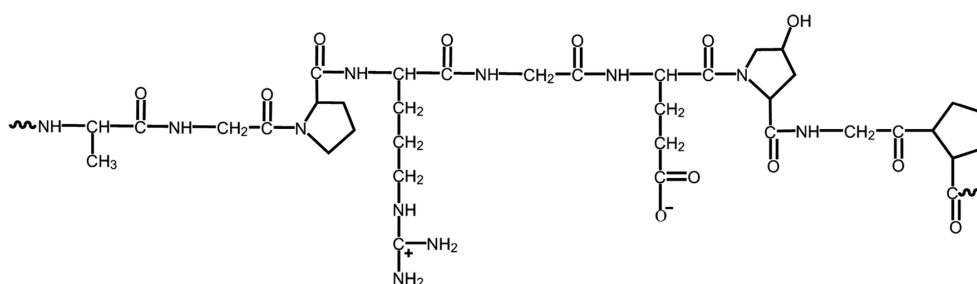
Bioloogilisel toorainel põhinevaid plastikuide saab toota looduses esinevatest polümeeridest, bioloogilise tooraine töötlusel ja mikroorganismide poolt. Nende seas on enamlevinud polüsahhariididel (tähtselt, tselluloos jne), bioalkoholidel ja proteiinidel põhinevad bioplastid. Biomassist saadud metanoolist ja etanoolist valmistatakse vähesel määral ka mitmeid üldiselt naftast toodetavaid plastikuide nagu polüetüleen (PE), polüvinüülkloriid (PVC) jne. Tähtselt põhinevatest bioplastidest on kõige tuntum polüpiimhape (PLA), tselluloosil põhinevatest bioplastidest tselluloos atsetaat (CA) ja nitrotselluloos, proteiinidest on paljulubavad kaseiin, gluteen, keratiin, želatiin jne. Tõeliselt biolagunevad on nendest bioplastikutest aga vaid mõned tähtselt ning proteiinidel põhinevad bioplastid. [1].

Käesolevas töös uuritavad želatiinil põhinevad kilematerjalid vastavad seega nii bioloogilise tooraine kui biolagunemise tingimustele.

## 2.2 Želatiin

Želatiin on proteiinmaterjal, mida saadakse kollageeni osalisel hüdrolüüsimisel. Kollageeni saadakse väheväärtuslikest loomsetest jäätmetest – eelkõige nahast, luudest ja sidekoest, kus tegu on kõige levinuma proteiini vormiga. Põhiliselt kasutatakse sigade ja veiste, vähem kanade, kalade jt loomade jäätmeid. Kollageen on vees lahustumatu, sest molekulid on organiseeritud kolmekordsesse heeliksisse, mis organiseeruvad nende loomulikus looduslikus keskkonnas omakorda iseeneslikult nanofiibriteks. Vees lahustumatust kollageenist toodetakse pöördumatult vees lahustuvat želatiini aluselisel, happelisel või ensümaatilisel töötlusel. Selle käigus lõhutakse kollageeni inter- ja intramolekulaarsed sidemed ning heeliksit stabiliseerivad vesiniksidemed ja molekuli sekundaar- ning tertsiaarstruktuur ei taastu enam samamoodi. [2, 3, 4].

Želatiin ei ole kindla koostisega keemiline ühend, vaid sisaldab suurt hulka erinevaid polüpeptiide, mis koosnevad samadest aminohapetest, millest koosneb töötlemata kollageen. Töötlusviisist ja kvaliteedist sõltuvalt on želatiini keskmine molaarmass vahemikus 20 000 – 250 000. Kokku leidub želatiinis 18 erinevat aminohapet. Kõige levinumad on glütsiin (26,4-30,5%), proliin (14,8-18%), hüdroksüproliin (13,3-14,5%), glutamiinhape (11,1-11,7%) jaalaniin (8,6-11,3%). Ülejäänud aminohapped vähenevas järjekorras on arginiin, asparagiinhape, lüsiin, seriin, leutsiin, valiin, fenüülalaniin, treoniin, isoleutsiin, hüdroksülüsiin, histidiin, metioniin ja türosiin. Joonisel 1 on välja toodud tüüpiline želatiini struktuuriüksus. [2].



Joonis 1. Tüüpiline želatiini struktuuriüksus, mille aminohapete järjestus onalaniin, glütsiin, proliin, arginiin, glütsiin, glutamiinhape, hüdroksüproliin, glütsiin, proliin. [5].

Želatiinilahustel on omadus moodustada termopöörduvaid geele. Vähemalt 0,5% želatiini vesilahuse jahutamisel temperatuurini ~35°C muutub lahus viskoossemaks ja moodustub geel. Želatiini geelistumisel toimub kolm järjestikust protsessi. Esmalt keerduvad molekulaarahelad korrapäraselt heeliksiteks. Seejärel moodustuvad teist ja kolmandat järku osadest kristalliidid

ning lõpuks stabiliseerub struktuur lateraalsete ahelatevaheliste vesiniksidemete tekkimise läbi. Geeli jäikus sõltub kasutatud želatiinist, kontsentratsioonist, pH-st, temperatuurist, lisanditest jne. [2].

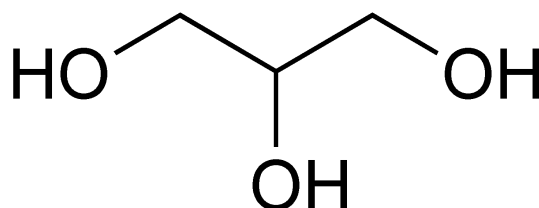
Želatiin lahustub polaarsetes lahustites, nagu vesi, äädikhape, trifloroetanool ja formamiid. Kasutatakse ka lahustamist mitmealuseliste alkoholide vesilahustes. Erinevalt kollageenist on želatiin vees lahustuv, sest želatiini polüpeptiidahelad on palju vähemal määral põimunud ning vesiniksidemete loomine on palju rohkem soodustatud. [2].

Želatiin on tööstuses laia kasutust leidnud aine ning on eelkõige kasutuses toiduaine- ja kosmeetikatööstuses paksendajana ja farmaatsiatööstuses ravimikapslite valmistamisel. Mitmetes traditsioonilistes rakendustes, nagu fotograafia, liimid jne, on želatiini tähtsus oluliselt vähenenud. [6].

Käesolevas töös uuritakse želatiinil põhinevaid kilematerjale. Selles rakenduses ei ole želatiin siiani laia kasutust leidnud. Ainult želatiinist koosnevad kilematerjalid on väga rabedad ning see piirab nende rakendusvõimalusi. [7]. Paljude rakenduste jaoks on puuduseks ka suur veemavus ja vees lahustuvus. Eelnimetatud puudusi on üritatud parandada erinevate lisandite abil, nagu glükoos [8], polüalkoholid [9] jne. Üheks potentsiaalseks lisandiks on glütserool, mille mõju želatiinil põhinevatele kilematerjalidele uurib ka käesolev töö.

## 2.3 Glütserool

Glütserool ehk propaan-1,2,3-triool on laialt kasutatav polüool, mille keemiline valem on  $C_3H_8O_3$ . Joonisel 2 on kujutatud glütserooli struktuurivalem. Seda toodetakse taimsetest ja loomsetest rasvadest, kus ta esineb triglütseriidide selgroona. Toorainena kasutatakse sojaubasid, palmiõli ja veise- ning lambarasva. Samas on glütserool kõrvalsaaduseks nii seebi- kui biodiisli tootmisel. Esimesel juhul saadakse glütserool aluselisel hüdrolyüsil ning teisel juhul reaktsioonil metanooliga aluselise katalüsaatori juuresolekul. [10].

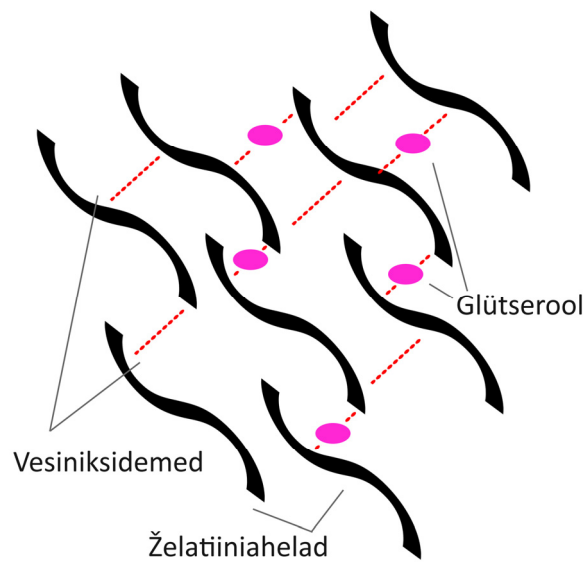


Joonis 2. Glütserooli struktuurivalem. [11].

Glütserool lahustub täielikult vees ja alkoholides, on osaliselt lahustuv mitmetes levinud lahustites nagu eetrid ja dioksaan ning ei lahustu mittepolaarsetes lahustites nagu süsivesinikud.

Glütserool on väga stabiilne ühend, sobitub paljude teiste ühenditega, on tervisele ohutu ning keskkonnale kahjutu. Seetõttu on glütseroolil rohkelt rakendusi. Seda kasutatakse pehmendaja, plastifikaatori, niiskusesäilitaja, lahusti ja libestina farmaatsia-, toiduaine-, kosmeetika-, hügieeni-, tubakatööstuses jne. Lisaks on tegu lähteainega lõhkeaine nitroglütseriini tootmisel. Apteekides müügil olev toode glütseriin on glütserooli vesilahus. Želatiini ja glütserooli koos kasutatakse farmaatsiatööstuses ravimikapslite materjalina. [12].

Želatiini molekulist oluliselt väiksem glütserooli molekul toimib želatiiniahelate vahel plastifikaatorina ja laseb želatiini molekulidel vabamalt üksteise suhtes liikuda. Vesiniksidemed esinevad materjalis nii želatiiniahelate vahel kui ka glütserooli ja želatiini vahel. Želatiiniahelate ja glütserooli komposiidi struktuuri on kujutatud joonisel 3.

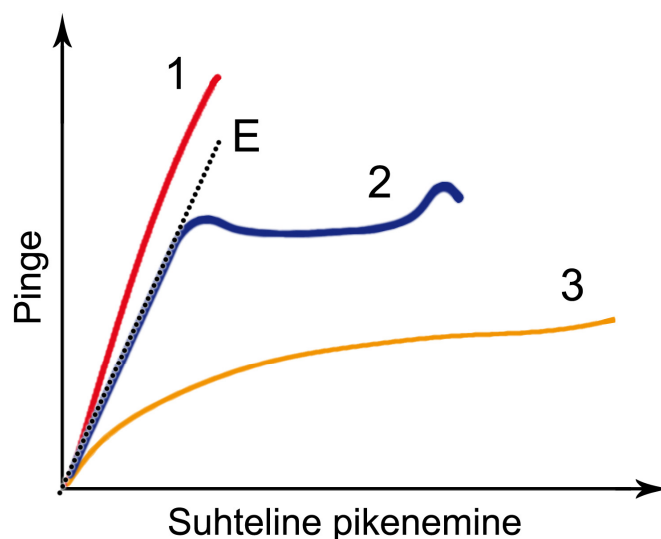


Joonis 3. Želatiiniahelate ja glütserooli komposiidi struktuur.  
Joonis reprodutseeritud allika [13] põhjal modifitseeritud kujul.

## 2.4 Mehaanilised omadused

Paljude materjalide, sealhulgas kilematerjalide, mehaaniliste omaduste kirjeldamiseks ja hindamiseks on laialt kasutusel suurused tõmbetugevus ning elastsusmoodul. Käesoleva töö kontekstis saab neid suurusi kõige paremini määrata tõmbekatse abil. Tõmbetugevus on suurim materjalile mõjuv pinge, mille puhul materjal veel ei purune. Elastsusmoodul iseloomustab materjali jäikust. [14].

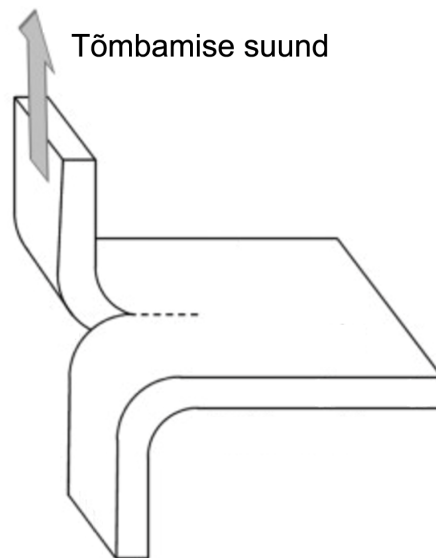
Tõmbekatse tulemusel saadakse tõmbava jõu ja katsekeha pikenemise sõltuvus. Teades katsekeha pindala ja paksust, saab leida katsekehale mõjuva pinge ning katsekeha suhtelise pikenemise väärtused. Nende tulemuste graafikule kandmisel saab eristada elastsuspiirkonda ning plastsuspiirkonda. Graafikul kujutab elastsusmoodulit lineaarse osa ehk elastse pikenemise tõus. Elastsusmoodul on seda suurem ja materjal on seda elastsem, mida laugem on tõus. Erineva elastsusega materjalide tõmbekatse graafikute tüüpilised kujud on esitatud joonisel 4.



Joonis 4. Tõmbekatse graafikud erinevate materjalide jaoks: 1) habras materjal; 2) plastne, sitke materjal; 3) kõrgelastne materjal; punktiirjoon E – elastse pikenemise lineaarse osa pikendus.

Materjalide käsitlemise ja tõmbekatse tulemuste analüüsimisel selgus, et lisaks tõmbetugevusele ja elastsusmoodulile oleks materjali iseloomustamiseks vaja hinnata ka rebitavust. Nimelt on plastifikaatorita želatiinkilede üheks suurimaks puuduseks nende liiga kerge rebenemine. Üheks lihtsamaks ja kilematerjalide puhul kasutatavaks rebitavuse

hindamise katseks on pükstetest (*trouser test*). Ristküliku kujulise katsekeha keskele tõmmatakse pikema küljega paralleelne, mitte tervet katsekeha läbiv sälk ning katse nimetus tuleneb seega katsekeha pükse meenutavast kujust. Katsekeha kumbki haar kinnitatakse teineteisega vastupidises suunas, mis on kumbki katsekeha pinnaga risti. Katsekeha hakatakse ühest haarast tõmbama ning mõõdetakse katsekehale rebimisel mõjuvat jõudu. Pükstetesti katsekeha näidis on kujutatud joonisel 5.



Joonis 5. Pükstetesti katsekeha näidis ning katse skemaatiline selgitus.

Pükstetesti eeliseks on võimalus hinnata materjali rebitavust kriitilise rebenemisenergia (*critical tearing energy*) kaudu, teades vaid katsekeha paksust ning katsekehale mõjuvat keskmist jõudu.

Kriitiline rebenemisenergia avaldub kujul:

$$T_c = \frac{\Delta W}{B\Delta c}, \quad (1)$$

kus  $\Delta W$  tähistab rebimise käigus tehtud tööd,  $B$  tähistab katsekeha paksust ning  $\Delta c$  tähistab rebitud ala pikkus.

Samas on teada, et rebimise käigus tehtud töö avaldub järgmiselt:

$$\Delta W = 2F\Delta c, \quad (2)$$

kus  $F$  on katsekehale mõjuv jõud.

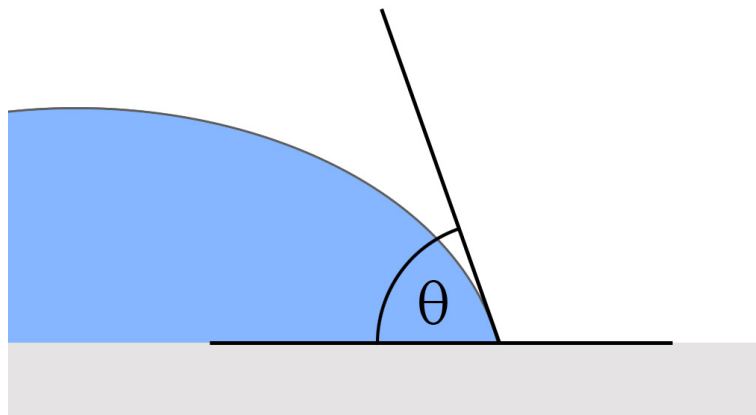
Kombineerides kahte eelnevat avaldist, saame:

$$T_c = \frac{2F}{B} \quad (3)$$

Võrrandist (3) järeldubki, et rebenemisenergia on sõltumatu katsekeha algsest geometriast ja rebitava ala pikkusest ning sõltub vaid katsekeha paksusest. Mida suurem on rebenemisenergia väärtus, seda vastupidavam on materjal rebimisele. [15].

## 2.5 Interaktsioonid veega

Märgumine on omadus, mille puhul vedelik moodustab tahkisega piirpinna ning selle ulatust saab hinnata kontaktnurga abil. Kontaktnurk on nurk materjali pinna ja vedelikutilga puutuja vahel kolme faasi (tahke-vedel-gaas) kokkupuutepunktis. Kontaktnurka kirjeldab joonis 6. Märgumise ulatust ja kontaktnurga suurust mõjutavad nii vedeliku pindpinevus kui aluspinna keemilised ja füüsikalised omadused. Mida väiksem on vedeliku pindpinevus ja mida siledam on aluspind, seda suurem on üldjuhul märgumise ulatus. [16].



Joonis 6. Kontaktnurk  $\Theta$ .

Märgumist saab kirjeldada ka adhesiooni ja kohesiooni suhte kaudu. Mida väiksemad on kohesioonijõud vedeliku molekulide vahel ja mida suuremad on adhesioonijõud pinna ning vedeliku vahel, seda suurem on nendevaheline kontaktpindala. Kui kontaktnurk on väiksem kui  $90^\circ$ , on märgumine ülekaalus ning alusmaterjali nimetatakse kasutatud vedeliku suhtes märguvaks. Kui kontaktnurk on suurem kui  $90^\circ$ , siis mitte-märguvaks. Juhul kui kasutatud vedelikuks on vesi, kasutatakse eelnevatel tingimustel termineid vastavalt hüdrofiilne ja hüdrofoobne. Kontaktnurkade puhul, mis ületavad  $150^\circ$  on veega interaktsiooni puhul kasutusel termin superhüdrofoobsus. [16, 17].

Hügrooskoopsus on materjali võime imada endasse vett ümbritsevast keskkonnast. Veeimavus on materjali võime imeda endasse vett materjali ja vee vahetus kokkupuutes. Nii hügrooskoopsuse kui veeimavuse ulatust mõjutavad nii materjali füüsikalised ja keemilised omadused kui ka ümbritseva keskkonna tingimused. Kehtib ka vastupidine seos ehk materjali füüsikalised ja keemilised omadused võivad tihti olulisel määral materjali vee- ja niiskusesisaldusest sõltuda. [18].

## 3 EKSPERIMENTAALNE OSA

### 3.1 Kasutatud reagensid, lahustid ja seadmed

- Želatiin (Type A, vahendaja OÜ Rhumveld Baltic)
- Glütseriin (98% glütserooli sisaldus, Jaroslavli Farmaatsiatehas)
- Polüpiimhape (PLA) (graanulid, 120 000 g/mol, NatureWorks LLC)
- Kloroform ( $\geq 99,5\%$ , Sigma-Aldrich)
- Etanool (BioTop, 99,9%, Naxo OÜ)
- Väävelhape (95-97%, Sigma-Aldrich)
- Oleiinhape ( $>70\%$ , Lach-Ner)
- Sebatshape (99%, Sigma-Aldrich)

### **3.2 Kasutatud seadmed ja tarkvarad**

Želatiinilahuste valmistamiseks kasutati kodukasutuseks mõeldud mikrolaineahju Zanussi ZM21M1S ning magnetsegajat IKA C-MAG HS7. Katsekehade massi määramiseks kasutati laborikaalu Radwag XA 60/220.

Materjalide termiliseks töötamiseks kasutati kliimakambrit Welltech JTH-G-408J (Lisa 1).

SEM-i pildid tehti skaneeriva elektronmikroskoobiga Tescan Vega II (Lisa 1). Objektide katmiseks juhtiva kihiga kasutati katmismasinat Quorum Technologies SC7640 Auto/Manual High Resolution Sputter Coater (Lisa 1).

Materjalide veesisalduse määramiseks teostati vaakumkuivatamine rotaatoraurustiga Büchi Rotavapor R-210 (Lisa 1).

Mehaaniliste omaduste uurimine teostati elektromehaanilisel testpingil Instron 5866 (Lisa 1), kasutades tarkvara Instron Bluehill.

Kilede paksus määrati elektroonilise paksusmõõtja Insize 2871-101 abil (Lisa 1).

Tõmbekatse jaoks vajalikud katsekehad lõigati valmis spetsiaalse žiletirakise abil (Lisa 1).

Kontaktnurga mõõtmiseks ning veeimavuse hindamiseks kasutati digipeegelkaamerat Canon EOS 650D, makroobjektiivi Canon MP-E 65mm F2.8 1-5X Macro ning nende jaoks sobivat rakist (Lisa 1). Tehtud fotosid analüüsiti programmi Adobe Photoshop CS5.1 abil.

### **3.3 Želatiinipõhised kilematerjalid**

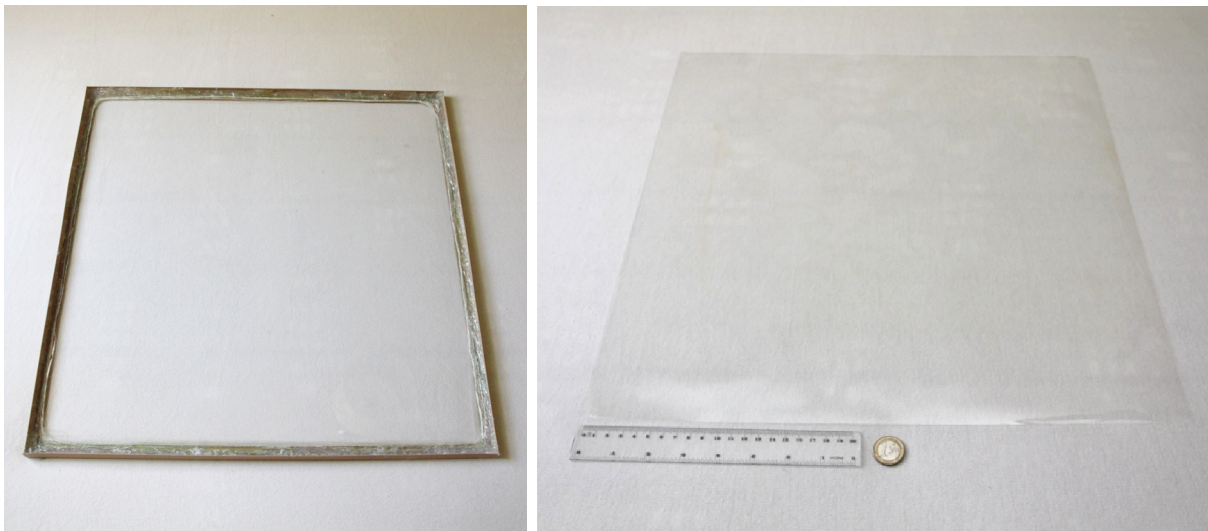
Käesolevas uurimuses valmistati želatiinipõhiseid kilematerjale, millele lisati glütserooli ning uuriti selle mõju materjali mehaanilistele omadustele, veega interakteerumisele ning rakendusvõimalustele. Lisaks modifitseeriti pinda keemiliselt, termiliselt, kaeti pinnakatetega ja katsetati lisandeid. Mõõtmiste läbiviimiseks valmistati järgnevate glütserooli sisaldustega kilematerjalide katsekehad: 0% glütserooli, 10% glütserooli, 20% glütserooli, 30% glütserooli, 40% glütserooli, 50% glütserooli. Samuti valmistati õhukese PLA kihiga kaetud proove. Kõik protsentuaalsed sisaldused tähistavad käesolevas töös massiprotsendilist sisaldust.

### 3.4 Materjalide valmistamine

Katsekehade valmistamisel lisati esmalt mõõtekolbi ~100 ml sooja vett ning magnetsegajapulk ja asetati magnetsegajale. Seejärel kaaluti 20 g želatiini ja lisati see järkjärgult segatavasse lahusesse, et vältida klimpide tekkimist. Lahustumise kiirendamiseks kuumutati lahust mikrolaineahjus. Lahus asetati tagasi magnetsegajale 110°C juurde ning lisati soovitava kogusele glütseroolile vastav kogus glütseriini. Lahusele lisati vaheldumisi vett ja eemaldati vahtu kuni vaht oli täielikult eemaldatud ja lahuse kogu maht oli 400 ml. Lahust segati 110°C ja maksimaalse segamiskiiruse juures 35 minutit, seejärel poole segamiskiiruse juures 10 minutit ning lõpuks lasti lahusel ilma segamata seista 2 minutit, et õhumullid tõuseksid pinnale. Süstlaga eemaldati veel pinnale kogunenud vaht ning valati lahus vormile geelistuma ja kuivama.

Katsekehadel lasti kuivada ruudu-kujulises vormis, mille küljepikkuseks on 50 cm. Vorm valmistati 5 mm paksusest akrüülklaasist, mille ümber kinnitati liimiga liistud. Kuna varasemad katsed näitasid, et klaasi külge jäävad katsekehad liiga kõvasti kinni, valiti alusmaterjaliks suurema hüdrofoobsuse ja madalama pinnaenergia tõttu akrüülklaas.

Iga katsekeha tahkestus ja kuivas toatingimustel 24 kuni 36 tundi ning lõigati seejärel noaga vormist välja. Katsete läbiviimiseks kasutatud vorm ning tahkestunud katsekeha on kujutatud joonisel 7. Rohkem fotosid valminud kilematerjalist on kujutatud lisas 2.



Joonis 7. Katsete läbiviimisel kasutatud vorm ning materjaliproov koos mõõtkavaks oleva 20cm joonlaua ning 1€ mündiga.

Materjali veega interaktsioonidele vastupidavamaks tegemiseks viidi läbi mitmeid testkatseid, et anda esialgne hinnang nende meetodite rakendatavusele. Katsetati nii pinnakatteid, lisandeid kui ka termilist ja keemilist järeltöötlust. Esmase hinnangu veele vastupidamise andmiseks anti kahte tüüpi vaatluste põhjal. Esimeseks meetodiks oli materjali vette kastmine ja selle katsumine. Kui materjal oli pärast vette kastmist kleepuv, sai järeldada, et toimub materjali rehüdreerumine ning osaline lahustumine ja katse ei täitnud oma eesmärki. Teiseks meetodiks oli veetilga tilgutamine materjalile, selle kuivatamine mõne aja möödudes ning materjali pinna uurimine. Kui materjalile jäi veetilga laik, toimus järelkult materjali rehüdreerumine.

Lisanditest katsetati erinevaid rasvhappeid, nagu oleiinhape, sebatshape jt. Eesmärgiks oli rasvhappe karboksüülrühmade reageerimine želatiini aminohapete aminorühmadega, mille tagajärjel jääksid materjali pikad hüdrofoobsed süsinikuaahelad. Paraku ei takistanud kasutatud lisandid materjali rehüdreerumist ning need muutsid ka materjalid läbipaistvast läbipaistmatuks.

Termilist töötlust katsetati esialgu materjali kuumutamisega ahjus. Selle tagajärjel muutus materjal rabedaks ning nõnda sai selgeks, et teatav veesisaldus materjalis on vajalik, kuna vesi käitub plastifikaatorina. Seetõttu katsetati materjali kuumutamist kliimakapis. Katse aluseks võeti kirjandusest varem läbiviidud katsed, kus kirjeldati, et kuiva želatiini kuumutamisel kõrge õhuniiskuse juures kaotab materjal järk-järgult võimekuse punduda ja lahustuda. [2]. Materjale hoiti 1 nädala jooksul 80°C ja 70% suhtelise õhuniiskuse tingimustel. Lisaks katsekehadele hoiti kapis ka želatiinipulbrit. Katse järel võis küll väita, et želatiinipulbri vees lahustamine oli raskendatum, kuid kilematerjalide katsekehadele jäid siiski veetilkadest laigud ning seega ei täitnud katse oma eesmärki. Lisaks olid katsekehad kliimakapis osaliselt sulanud ja oluliselt jäigemaks muutunud.

Keemilist töötlust viidi läbi materjalide hoidmise teel veevabas etanoolis ning selle järjepidevas vahetuses 1 nädala jooksul. Samuti viidi analoogne katse läbi katalüsaatori H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> juuresolekul soojendamisel 60°C juures 1 tunni jooksul. Eesmärgiks oli esile kutsuda pinnareaktsioonid, mille tagajärjel etanool reageerib želatiini aminohapete karboksüülrühmadega ja moodustuvad estrid. Mõlemal juhul see ka toimis, kuid reaktsioon on pöörduv ja seetõttu materjali vastupidavus veele ei paranenud. Lisaks muutus materjali pind läbipaistmatuks ning materjal muutus jäigemaks ja rabedamaks, kuna veesisaldus materjalis vähenes.

Pinnakatetest katsetati akrüüllakki ja PLA-d. Materjali akrüüllakiga katmine pihustamise teel täitis täielikult oma eesmärgi. Materjal muutus veekindlaks, nii et materjal võis pikka aega olla vee sees ning materjal ei muutunud kleepuvaks ega pundunud. Samuti ei muutunud materjali läbipaistvus. Paraku on akrüüllakkide näol tegemist naftaproduktidega ning seetõttu ei sobi need kasutamiseks kui eesmärk on leida alternatiiv naftapõhiste kilematerjalidele. Analoogselt võiks muidu kasutada ka õhukest katmist naftapõhiste kilematerjalidega, näiteks polüetüleeniga, nagu kaetakse kasvõi papist piimapakke. Lisaks sellele ei ole akrüüllakid keskkonna- ega tervisesõbralikud nii kasutamisel kui keskkonda sattumisel. PLA-ga katmine viidi läbi sukeldusmeetodil (*dip coating*). Valmistati PLA lahus kloroformis, kus PLA-sisaldus massi järgi oli 3%. Katsekeha hoiti mõnda aega lahuses ning võeti seejärel lahusest välja kuivama. Kuna PLA puhul on tegemist biopolümeeriga, siis on sellel antud uurimuse raames eelis naftaproduktide ees. Kuigi pikemate lahuses hoitud aegade korral muutus materjal läbipaistmatumaks, andsid esialgsed katsed lootust, et materjal on muutunud veekindlamaks ning otsustati jätkata PLA mõju uurimist.

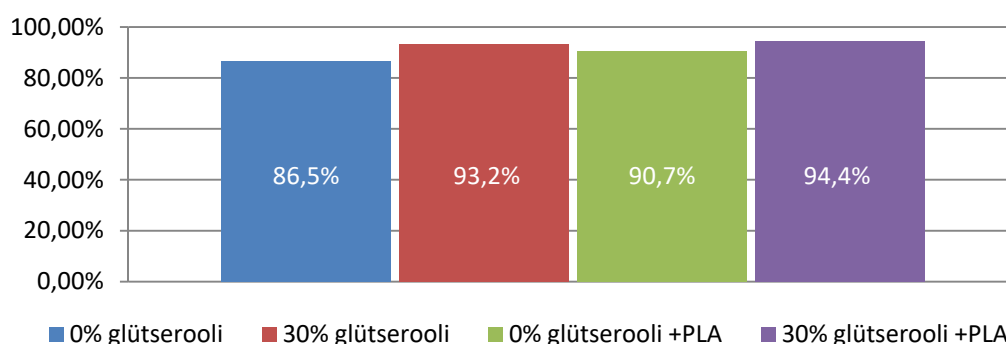
Et uurida täpsemalt PLA mõju materjali veele vastupidavuse suurendamiseks, leiti katmise tingimused, mille korral materjali läbipaistvus veel ei muutunud ning valmistati vastavad katsekehad. Katsekehadeks võeti väikesed materjaliribad, mida hoiti 10 minutit 3% PLA-sisaldusega kloroformilahuses. Läbi viidud kaalumiste tulemusel jääb PLA massiprotsendiline sisaldus sellisel juhul alla 3%.

Mehaaniliste omaduste ja veega interaktsioonide uurimiseks valiti välja suurte katsekehade ühtlase paksusega osad ning lõigati neist vajaliku suurusega katsekehad. Seda on täpsemalt kirjeldatud peatükkides „3.6. Mehaaniliste omaduste määramine“ ning „3.7. Vee kontaktnurga määramine ja veemavuse hindamine“.

Et uurida valmistatud katsekehi skaneeriva elektronmikroskoobiga, paigaldati uuritavad proovid süsinikteibiga objektialustele ning kaeti 2 nm kulla kihiga.

### 3.5 Materjalide veesisaldus

Materjalide kaalumise ning kuumutamisel esinev rabaduse suurenemine näitasid, et ka toatingimustel kuivanud kilematerjal sisaldab teatava hulga vett, mis toimib plastifikaatorina. Täpsema veesisalduse teada saamiseks viidi läbi termogravimeetriline uuring 0% glütserooli sisaldusega katsekeha, 30% glütserooli sisaldusega katsekeha ning mõlema protsentuaalse glütserooli sisalduse puhul ka katsekehade, mida oli hoitud 10 minutit 3% PLA-sisaldusega kloroformilahuses. Materjalide vaakumkuumutamine viidi läbi rotaatoraurustil, kus iga katsekeha hoiti 24 tundi 80°C juures, mis saavutati kuuma vee vannis. Katsekambris oli rõhk vahemikus 30-32 mbar. Kaaluti katsekehade massid enne ja pärast kuivatamist ning nende abil sai välja arvutada vaba vee sisalduse kuivatamata materjalides. Vabaks veeks nimetatakse käesolevas töös seda vett, mis kuivatamisel materjalist välja aurustub, kuivatamisel saadud materjale ei saa nimetada täielikult veevabaks. Joonisel 8 on kujutatud kuivatatud materjalide osakaalud kuivatamata materjalide suhtes.



Joonis 8. Vaakumkuivatatud želatiinipõhiste kilede osakaalud kuivatamata materjalide suhtes.

Tulemused näitavad, et glütserooli lisamise ning PLA-ga katmise tulemusel väheneb kuumutamisel želatiinipõhistest kilematerjalidest eralduva vee hulk. Glütserool moodustab sarnaselt veele želatiiniga vesiniksidemeid ning asendab materjalis osa veest. PLA-ga katmine vähendab veekadu kuivatamisel eeldatavasti seetõttu, et pinnakate toimib barjäärina, mis ei lase kogu veel aurustuda. Osa vett võis materjalist eemalduda ka kloroformilahuses PLA-ga katmise ajal.

### 3.6 Mehaaniliste omaduste määramine

Materjalide mehaaniliste omaduste hindamiseks viidi läbi tõmbe- ning rebimiskatsed. Kuna on teada, et želatiin ja glütserool on hügrooskoopsed ained, siis sõltuvad neist valmistatud kilematerjali mehaanilised omadused keskkonnatingimustest, eelkõige õhuniiskusest. Seda sõltuvust käesolev töö ei uuri, kuid ühtlaste tulemuste saavutamiseks viidi katse läbi reguleeritud tingimustega ruumis, kus õhutemperatuur oli 23°C ja suhteline õhuniiskus 30%.

#### 3.6.1 Tõmbekatse

Katse läbiviimise aluseks võeti standard ISO 527-3:1995 (*Plastics. Determination of Tensile Properties. Part 3: Test Conditions for Films and Sheets*). [19]. Katseks sobivad 1 cm laiused kileribad lõigati valmis spetsiaalse žiletirakise abil. Katsekehade klamberkinnituste vaheline ala oli iga mõõtmise puhul algselt 10 cm, seega kileribade pikkused pidid olema piisavad, et võimaldada nende ülekattega kinnitamine. Kinnitustena olid kasutusel spetsiaalselt polümeeride jaoks sobilikud klambrid, mis ei lase libedal kilel kinnituste vahelt ära libiseda ning seeläbi tulemuste õigsust mõjutada.

Katseseade venitas katsekehi kiirusega 50 mm/min. Seade registreeris katsekehadele mõjuvat jõudu ning sellele vastavat pikenemist. Nende andmete põhjal sai leida tõmbetugevuse ja elastsusmooduli. Tõmbekatse katseseade on kujutatud joonisel 9.

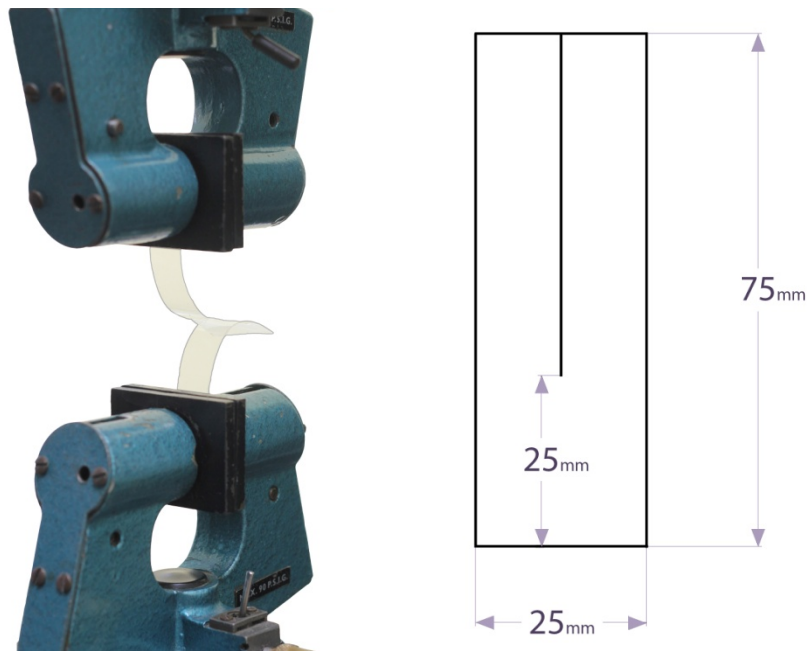


Joonis 9. Tõmbekatse katseseade

Katsekehade paksusteks võeti 5 mõõtmise keskmine. Iga glütserooli protsentuaalse sisalduse puhul viidi läbi piisavalt katseid, et saada 5 usaldusväärset tulemust.

### 3.6.2 Rebimiskatse

Rebimiskatse viidi läbi vastavalt standardile ASTM D1938-14 (*Standard Test Method for Tear-Propagation Resistance (Trouser Tear) of Plastic Film and Thin Sheeting by a Single-Tear Method*). [20]. Katseks sobivad kiletükid lõigati valmis joonlaua ja skalpelli abil. Katsekehade pikkus oli 75 mm, laius 25 mm ning sälgu pikkus 50 mm. Katsekehade paksuseks võeti kolme mõõtmise keskmine. Katsekeha haarasid kinni hoidvate kinnituste algne vahe oli iga mõõtmise korral 50 mm. Kinnitusteks olid suruõhu abil kokku pressitavad plaadid. Katseseade ning katsekeha näidis koos vajalike mõõtmetega on kujutatud joonisel 10.



Joonis 10. Rebimiskatse katseseade ning katsekeha mõõdud

Katseseade venitas katsekehi kiirusega 250 mm/min ning oluliseks mõõdetavaks näitajaks oli katsekehale mõjuv jõud. Jõu ning katsekeha paksuse abil sai leida rebenemisenergia.

0% glütserooli sisaldusega katsekeha rebimiskatsel esines habras murenemine, mille tagajärjel lendasid laiali väikesed kiletükid. Vastavalt kasutatud standardile ei ole antud katse tulemused sellisel juhul usaldusväärsed. Seetõttu viidi läbi katsed 10%, 30% ja 50% glütserooli sisaldusega katsekehadega. Iga protsentuaalse sisalduse jaoks viidi läbi 3 katset.

### **3.7 Vee kontaktnurga määramine ja veeimavuse hindamine**

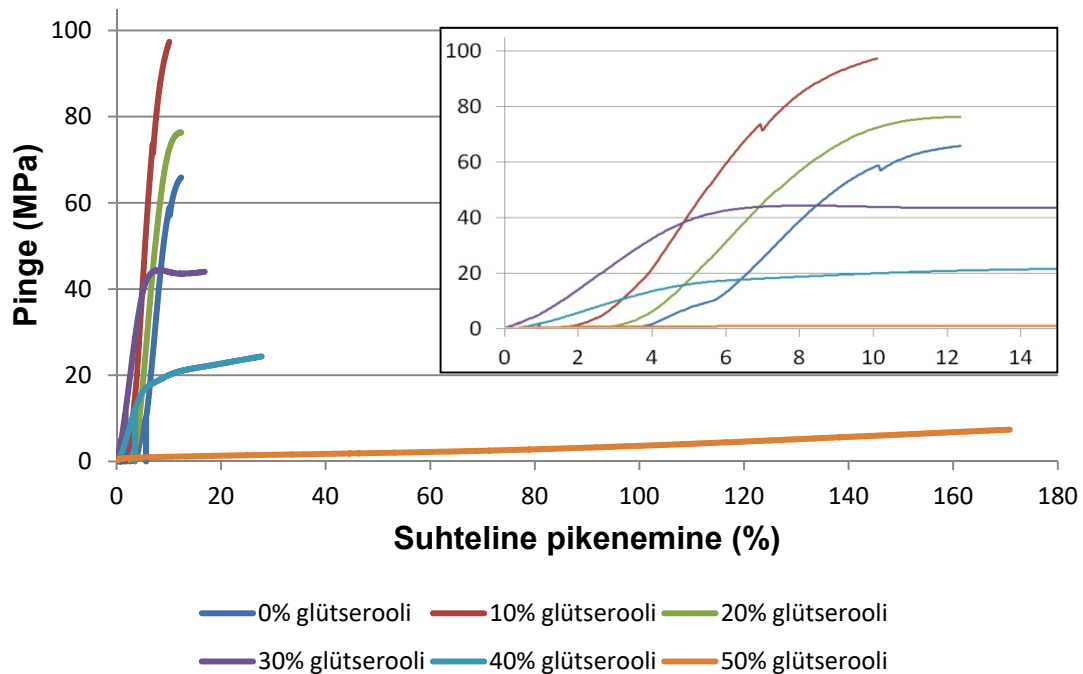
Hüdrofoobsuse ja veeimavuse hindamiseks viidi läbi vee kontaktnurga mõõtmine. Mõõtmised viidi läbi 0% glütserooli sisaldusega katsekehaga, 30% glütserooli sisaldusega katsekehaga ning 0% glütserooli sisaldusega katsekehaga, mida oli hoitud 10 minutit 3% PLA-sisaldusega kloroformilahuses. Mõõdetavale katsekehale tilgutati pipeti abil 10 µl vett ning tehti veetilgast foto. Vaatluslikud uurimised olid näidanud, et želatiinist kilematerjalide puhul vee kontaktnurk muutub ajas. Seetõttu viidi iga katsekeha puhul läbi mõõtmine 5-minutiliste intervallidega 75 minuti vältel. Fototöötuse abil leiti igale mõõtmisele vastav kontaktnurk. Nõnda saadi vee kontaktnurga sõltuvused ajast erinevate katsekehade jaoks. Materjalide pundumise põhjal sai teha järeldusi materjali veeimavuse kohta.

## 4 TULEMUSED

### 4.1 Mehaanilised omadused

#### 4.1.1 Tõmbekatsed

Katsekeha pindala ja paksust teades leiti katsekehale mõjuva pinge ja katsekeha suhtelise pikenemise väärtused ning nende omavaheline sõltuvus. Iga glütserooli protsentuaalse sisalduse kohta valiti välja üks katse eelpool nimetatud pinge ja suhtelise pikenemise sõltuvuse illustreerimiseks ning antud tulemused on esitatud joonisel 11.

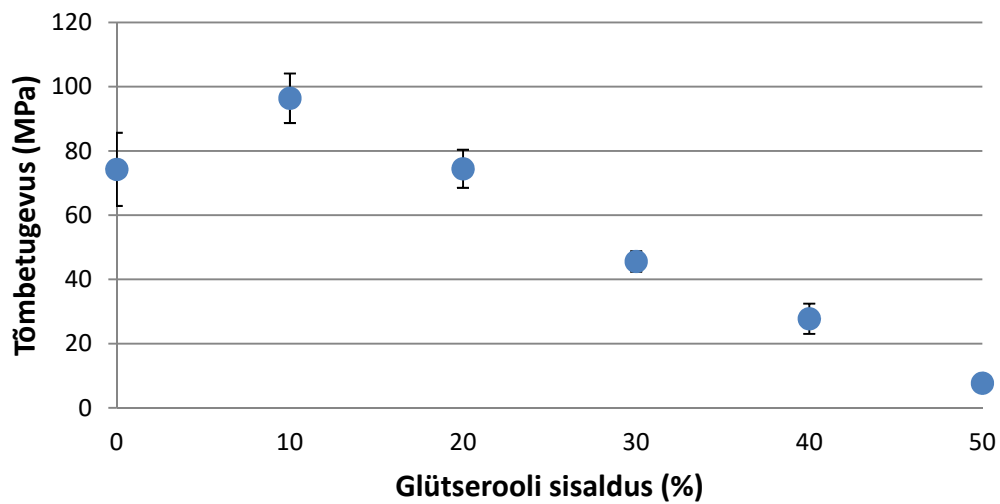


Joonis 11. Pinge ja suhtelise pikenemise sõltuvus želatiinipõhiste kilede tõmbekatsel erinevate glütserooli sisalduste korral.

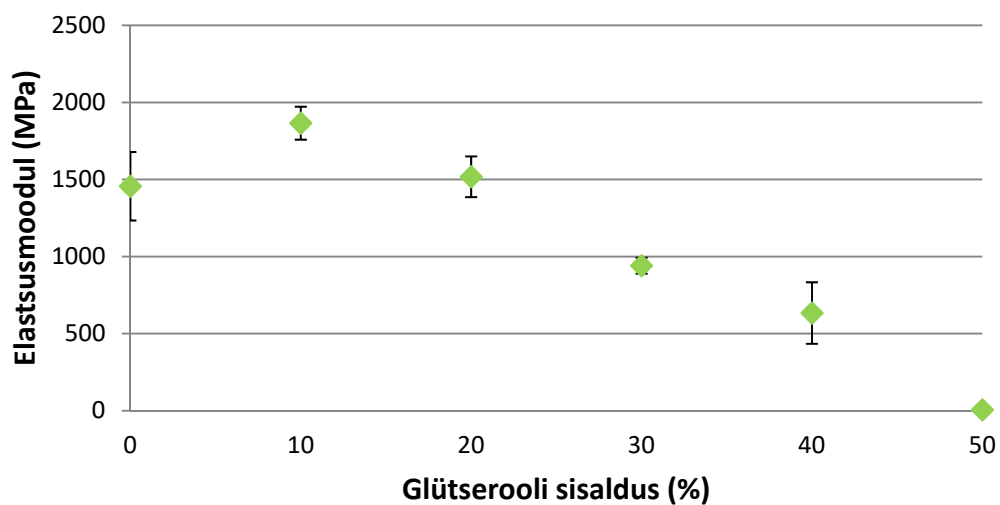
Tõmbetugevuste ning elastsusmoodulite väärtused leiti 5 katse tulemuste keskmistamisel. Tõmbetugevuste ja elastsusmoodulite sõltuvus glütserooli sisaldusest on esitatud tabelis 1 ning joonistel 12 ja 13.

Glütserooli sisaldus	Tõmbetugevus	Elastsusmoodul
0% glütserooli	74,3(11,4) MPa	1460(222) MPa
10% glütserooli	96,4(7,70) MPa	1870(107) MPa
20% glütserooli	74,5(5,92) MPa	1520(132) MPa
30% glütserooli	45,6(3,20) MPa	940(51,7) MPa
40% glütserooli	27,8(4,70) MPa	630(147) MPa
50% glütserooli	7,70(0,49) MPa	5,89(0,24) MPa

Tabel 1. Tõmbetugevuse ja elastsusmooduli sõltuvus glütserooli sisaldusest.



Joonis 12. Želatiinipõhiste kilematerjalide tõmbetugevuse sõltuvus glütserooli sisaldusest.



Joonis 13. Želatiinipõhiste kilede elastsusmooduli sõltuvus glütserooli sisaldusest.

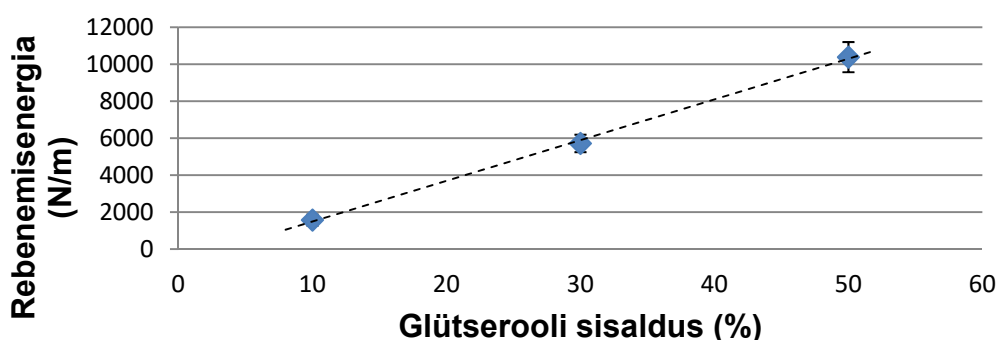
Tulemused näitavad, et uuritavas vahemikus on kõige suurem tõmbetugevus ja elastsusmoodul 10% glütserooli sisaldusega želatiinipõhistel kiledel. Suur tõmbetugevus on kilematerjalide vastupidavuse tagamiseks oluline, kuid suur elastsusmoodul näitab, et selline materjal on väga jäik. Kilematerjalid peavad aga olema elastsed ja painduvad. Glütserooli sisalduse suurenemisel vähenes elastsusmoodul, kuid samas vähenes ka tõmbetugevus. Selle põhjuseks on glütserooli käitumine plastifikaatorina, mis suurendab polümeeriahelate liikuvust. Leitud väärtuste hindamist ning uuritud materjalide sobivust kasutamiseks igapäevase kilematerjalina on täpsemalt arutatud peatükis „5.1. Võrdlus teiste kilematerjalidega“.

#### 4.1.2 Rebimiskatse

Katsekehadele mõjunud jõu ning katsekeha paksuse abil sai leida rebenemisenergia väärtused. Mõõdetud želatiinipõhiste kilematerjalide rebenemisenergia väärtused ja nende sõltuvus glütserooli sisaldusest on esitatud tabelis 2 ning joonisel 14.

Glütserooli sisaldus	Rebenemisenergia
10% glütserooli	1570(300) N/m
30% glütserooli	5720(471) N/M
50% glütserooli	10400(816) N/m

Tabel 2. Želatiinipõhiste kilematerjalide rebenemisenergia sõltuvus glütserooli sisaldusest



Joonis 14. Želatiinipõhiste kilematerjalide rebenemisenergia sõltuvus glütserooli sisaldusest ning lineaarse regressiooni abil saadud lähendus eksperimentaalselt määratud punktidele.

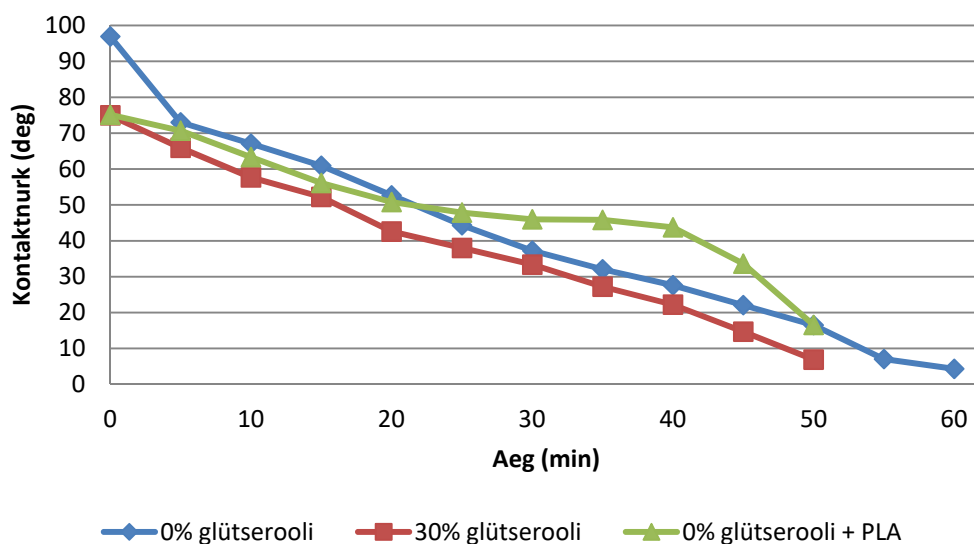
Tulemused näitavad, et glütserooli sisalduse suurenemine suurendab uuritavas vahemikus lineaarselt materjali rebenemisenergiat ning muudab seda seega rebenemisele

vastupidavamaks. Võib eeldada, et suuremate glütserooli sisalduste korral suureneks rebenemisenergia veelgi, kuid sellisel juhul on materjali tõmbetugevus liiga madal ning materjal ise liiga kleepuv ja seega ei oleks materjal soovitud rakendustes kasutatav.

Rebenemisenergia suureneb seetõttu, et plastifikaatorina toimiv glütserool suurendab polümeeriahelate liikuvust. Nõnda saavad rebenemisel tekkivad pinged molekulaarsel tasemel ümberpaiknemiste tõttu kiiremini relakseeruda.

## 4.2 Vee kontaktnurga määramine ja veemavuse hindamine

Veetilga kontaktnurga sõltuvust ajast uuriti fotode põhjal ning tulemused 0% glütserooli sisaldusega katsekeha, 30% glütserooli sisaldusega katsekeha ning 0% glütserooli sisaldusega katsekeha jaoks, mida on hoitud 10 minutit 3% PLA-sisaldusega kloroformilahuses, on esitatud joonisel 15.

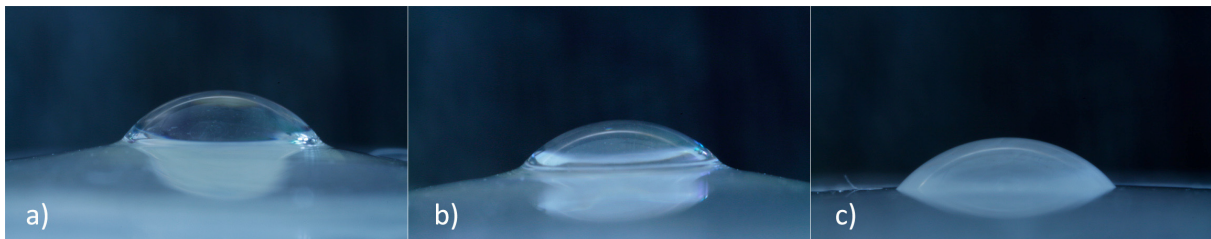


Joonis 15. Vee kontaktnurga sõltuvus ajast järgnevate želatiinipõhiste kilematerjalide puhul: a) 0% glütserooli sisaldus, b) 30% glütserooli sisaldus, c) 0% glütserooli sisaldus, hoitud 10 minutit 3% PLA-sisaldusega kloroformilahuses.

Kõikide katsekehade puhul sõltus kontaktnurk ajast märgatavalt. Üllatuslikult oli 0% glütserooli sisaldusega katsekeha puhul veetilga tilgutamise hetkel vee kontaktnurk ligi 97°, liigitudes sel hetkel hüdrofoobse materjali alla. Siiski on materjal vett imav ning veega kokkupuutel želatiin rehüdreerub. Sellega kaasneb materjali hüdrofiilsemaks muutumine. 30% glütserooli sisaldusega katsekeha puhul oli vee kontaktnurk igal ajahetkel väiksem kui 0% glütserooli sisaldusega katsekeha puhul. PLA-ga kaetud katsekeha vee kontaktnurk oli algselt ligikaudu sama kui 30% glütserooli sisaldusega katsekeha puhul, kuid vähenes kõige aeglasemalt. Huvitaval kombel tekkis ajavahemikus 25 – 40 minutit kontaktnurga platoo, mille jooksul kontaktnurk muutus väga vähe. Seda fenomeni sai kontrollitud ka korduskatse abil, mis kinnitas esialgset tõdemust. Sellist käitumist võib kirjeldada nõnda, et enne platoo tekkimist toimub vee absorbeerumine PLA kihti ning selle küllastudes hakkab vesi kiirelt imenduma all olevasse želatiini-glütserooli kihti. Vesi imendub läbi PLA kihi pooride kaudu,

mis ilmnesid SEM-iga uurimise abil. Poorsust ning selle tagamaid on kirjeldatud peatükis „4.3 Uuringud elektronmikroskoopia abil“.

Želatiini rehüdreerumise tagajärjel toimub ka lokaalne pundumine. Selle põhjuseks võib olla vaba vee vähene difusioon materjali sees, mistõttu ei toimu vee märgatavat lateraalselt ümberjaotumist ka pikema aja jooksul. Pundumine väheneb seejärel eeldatavasti seetõttu, et toimub materjali kuivamine keskkonnas, mille õhuniiskus on suhteliselt madal. Kõige enam pundus 0% glütserooli sisaldusega katsekeha, seejärel 30% glütserooli sisaldusega katsekeha ning kõige vähem pundus 0% glütserooli sisaldusega katsekeha, mida oli hoitud 10 minutit 3% PLA-sisaldusega kloroformilahuses. Need tulemused tõestavad, et glütserooli lisamine želatiinipõhisele kilematerjalile vähendab materjali veeimavust ning PLA-ga katmine takistab vee ligipääsu želatiinile. Veetilga kuju ning materjali pundumine 30 minuti möödudes veetilga tilgutamise hetkest uuritud materjalidele on kujutatud joonisel 16.



Joonis 16. Veetilga kuju ja materjali pundumine 30 minuti möödudes veetilga tilgutamise hetkest katsekehale järgnevate želatiinipõhiste kilematerjalide puhul: a) 0% glütserooli sisaldus, b) 30% glütserooli sisaldus, c) 0% glütserooli sisaldus, hoitud 10 minutit 3% PLA-sisaldusega kloroformilahuses.

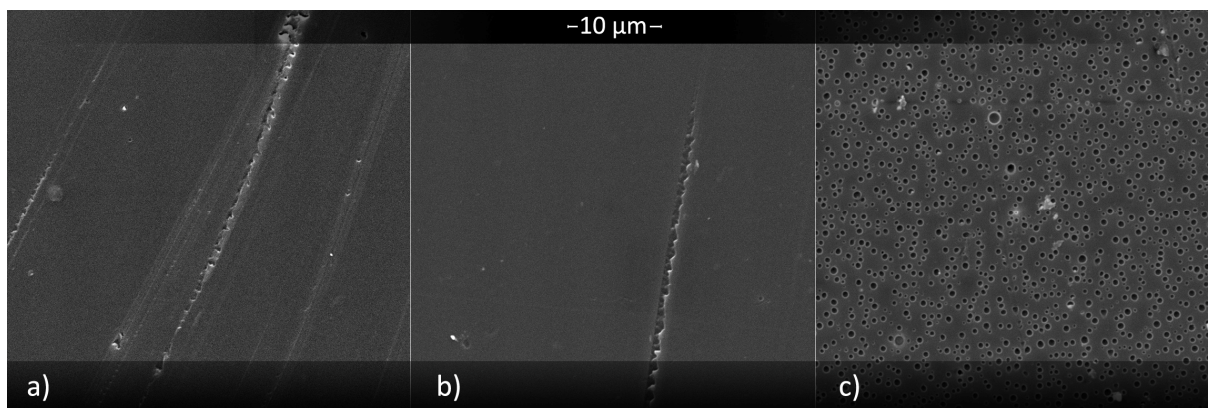
Arvuliselt mõõdetavate väärtuste juurde tuleb lisada ka vaatluslikud tähelepanekud materjalide kohta. Kõige rohkem on nimetamist väärt fakt, et PLA-ga kaetud katsekeha muutus veega kokkupuutel oluliselt vähem kleepuvaks kui katmata katsekehad. Lisaks haakusid veetilgad PLA-ga kaetud katsekehale oluliselt vähem ning erinevalt katmata katsekehadest valgusid veetilgad vähese aja möödudes puhudes või vertikaalselt asetatud katsekehalt ise maha. Pikaajasel veega kokkupuutel tekivad siiski iga katsekeha puhul laigud veega kokkupuutumise piirialadele, kuna vee toimel materjal rehüdreerub ning uuesti kuivades muutub materjali pinnamorfoloogia. PLA-ga katmist saaks eeldatavasti optimeerida katmistingimuste muutmise läbi või mõne teise katmismeetodi abil.

Ehkki käesolev töö ei uuri konkreetselt mehaaniliste omaduste sõltuvust niiskusesisaldusest, on teada, et želatiinmaterjalide mehaanilised omadused kilematerjalina rakendatavuse jaoks

kõrge õhuniiskuse korral halvenevad. [21]. Seega võib väita, et kuna glütserooli lisamine ning PLA-ga katmine vähendavad veega kokkupuutel materjali veeimavust ja želatiini rehüdreerumist, aitavad need meetodid parandada mehaanilisi omadusi kõrgema õhuniiskusega tingimustes.

### 4.3 Uuringud elektronmikroskoopia abil

SEM-iga uuriti 0% glütserooli sisaldusega katsekeha, 30% glütserooli sisaldusega katsekeha ning 0% glütserooli sisaldusega katsekeha, mida oli hoitud 10 minutit 3% PLA-sisaldusega kloroformilahuses. Neid iseloomustavad SEM-i pildid on kujutatud joonisel 17.



Joonis 17. SEM-i pildid järgnevate katsekehade pinnamorfoloogia kohta: a) 0% glütserooli sisaldus, b) 30% glütserooli sisaldus, c) 0% glütserooli sisaldus, hoitud 10 minutit 3% PLA-sisaldusega kloroformilahuses.

0% glütserooli sisaldusega katsekeha ja 30% glütserooli sisaldusega katsekehad on omavahel väga sarnased, pinnad on siledad. PLA-ga kaetud katsekeha on aga oluliselt erinev. Kogu pinda katavad poorid ning võib eeldada, et nende olemasolu tõttu säilib ka PLA-ga kaetud katsekehal materjali rehüdreerumise võime. Selline pinnastruktuur võib olla tingitud katmiseks kasutatud sukelduspindamise parameetrite valikust ning mõne teise meetodi või parameetrite optimeerimise korral ei pruugiks taoline poorsus tekkida. PLA kihi poorsuse vähendamise abil võiks saada suurendada materjali inertsust vee suhtes.

## 5 ARUTELU

### 5.1 Võrdlus teiste kilematerjalidega

#### 5.1.1 Mehaanilised omadused

Glütserooli lisamine želatiinipõhistele kilematerjalidele vähendas nende tõmbetugevust ja elastsusmoodulit, kuid suurendas rebenemisenergiat. Uurimuse käigus valmistatud materjalide ning kirjandusest leitud levinud läbipaistvate kilematerjalide mehaaniliste omaduste näitajad on välja toodud tabelis 3. Võrdluseks toodud materjalideks on polüpropüleen, madala tihedusega polüetüleen ning polüvinüülalkohol. Polüetüleen ja polüpropüleen on kõige enam kasutatavad polümeerid ning polüvinüülalkoholi peetakse oma vees lahustuvuse ja kiire lagunemise tõttu jätkusuutlikuks, kuid mida tööstuslikult toodetakse siiski naftast.

Materjal	Tõmbetugevus	Elastsusmoodul	Rebenemisenergia
Želatiinkile (10% glütserooli)	96,4 MPa	1870 MPa	1570 N/m
Želatiinkile (30% glütserooli)	45,6 MPa	940 MPa	5720 N/m
Želatiinkile (50% glütserooli)	7,70 MPa	5,89 MPa	10400 N/m
Polüpropüleen (PP)	26 MPa [22]	1200 MPa [23]	5430 N/m [15]
Madala tihedusega polüetüleen (LDPE)	10 MPa [22]	200 MPa [24]	138900 N/m [15]
Polüvinüülalkohol (PVOH)	8,6 MPa [25]	6,4 MPa [25]	-

Tabel 3. Valmistatud materjalide ning levinud läbipaistvate kilematerjalide mehaaniliste omaduste võrdlus.

Tulemusi võrreldes selgub, et 10% glütserooli sisaldusega želatiinipõhine kilematerjal on tõmbetugevuse poolest mitu korda tugevam kui mitmed levinud naftapõhised kilematerjalid. Samas on selle materjali rebenemisenergia oluliselt väiksem kui polüpropüleenil ning väga palju väiksem kui madala tihedusega polüetüleenil. Seega sobiks selline materjal kasutamiseks tingimustes, kus rebenemine ei ole probleemiks, kuid nõutakse suurt tõmbetugevust.

30% glütserooli sisaldusega želatiinipõhine kilematerjal on elastsusmooduli ja rebenemisenergia poolest polüpropüleeniga väga sarnaste näitajatega ning tõmbetugevus on

seejuures isegi suurem. Ka kleepuvuselt on materjal polüpropüleeniga sarnane ning seetõttu on just 30% glütserooli sisaldusega želatiinipõhine kilematerjal huvipakkuv mitmete reaalsete rakenduste jaoks.

50% glütserooli sisaldusega katsekeha on väga väikese elastsusmooduliga ning tõmbetugevus on ligilähedane LDPE tõmbetugevusele. Samas jääb materjali rebenemisenergia väärtus siiski tugevalt alla LDPE rebenemisenergiale. Lisaks on materjal käes katsudes väga kleepuv ning seega ei saa öelda, et materjali saaks kasutada alternatiivina LDPE-le. Mehaaniliste omaduste poolest on materjal aga sarnane samuti vees lahustuva polüvinüülalkoholiga. Kuigi 50% glütserooli sisaldusega želatiinipõhine kilematerjal on kleepuv, on seda veidi vähemal määral ka PVOH ning seega võib uuritud kilematerjali sobivaimaks võrdluseks pidada just polüvinüülalkoholi.

### 5.1.2 Vee kontaktnurk ja veeimavus

Uurimuse käigus valmistatud materjalide vee kontaktnurgad veega kokkupuute hetkel, 10 minuti ning 50 minuti möödudes ja kirjandusest leitud levinud kilematerjalide vee kontaktnurgad on välja toodud tabelites 4 ja 5.

Materjal	0 min	10 min	50 min
Želatiinkile (0% glütserooli)	96,9°	67°	16,5°
Želatiinkile (30% glütserooli)	75°	57,7°	6,9°
Želatiinkile (0% glütserooli), kaetud PLA-ga	75,1°	63,3°	16,6°

Tabel 4. Valmistatud želatiinipõhiste kilematerjalide vee kontaktnurgad veega kokkupuute hetkel, 10 minuti ja 50 minuti möödudes.

Materjal	Vee kontaktnurk
PP	86° [26]
LDPE	95° [27]
PLA	75° [28]

Tabel 5. Levinud kilematerjalide vee kontaktnurgad.

Tulemused näitavad, et veega kokkupuute hetkel on želatiinil põhinevate kilematerjalide vee kontaktnurk ligilähedane levinud kilematerjalide vee kontaktnurkadele. 0% glütserooli sisaldusega želatiinil põhineva kilematerjali vee kontaktnurk on veidi isegi suurem kui LDPE vee kontaktnurk. Nii 30% glütserooli sisaldusega kui ka 0% glütserooli sisaldusega PLA kihiga kaetud kilematerjalide vee kontaktnurk ühtib puhta PLA vee kontaktnurgaga. PP, LDPE ja PLA on aga väiksema veeimavusega ja ei rehüdreeru ning erinevalt nendest hakkab želatiinil põhinevate kilematerjalide vee kontaktnurk ajas kahanema. Sellega kaasneb ka materjalide kleepuvaks muutumine, mida PP, LDPE ja PLA puhul ei toimu.

Seega ei saa käesolevas töös valmistatud materjale pidada veega interaktsioonidele vastupidavateks, kuid vastavalt peatükis „4.3 Uuringud elektronmikroskoopia abil“ väljatoodud tõdemustele võib seda saada muuta kui suuta vähendada poorsust, mis tekkis kasutatud meetodi puhul PLA-ga katmisel.

### **5.1.3 Keskkonnasõbralikkus**

Võrreldes želatiinkiledel on keskkonnasõbralikkuse aspektist naftaproduktidel põhinevatel kilematerjalidel mitmed suured puudused. Naftavarud ei ole lõputud ning seega ei ole naftal põhinevad kilematerjalid pikas perspektiivis jätkusuutlikud. Naftal põhinevad kilematerjalid ei ole kõdunevad, põhjustavad jäätmeprobleeme ning võivad osutada otseseks ohuks elusloodusele. Želatiinkiled vähendavad neid probleeme. Lisaks on želatiinkiledel puhul oluline märkida, et toormena saab kasutada väheväärtuslikuks peetavat ainet, millele saab hävitamise asemel rakenduse anda.

Želatiinkiledel on keskkonna-alased eelised ka teiste bioplastide ees. Kuigi ka käesolevas töös on pinnakattena kasutusel PLA, siis on selle kogus väike. PLA peamiseks tooraineks on maisitärklis. See tähendab aga seda, et kilematerjalide saamiseks kasvatatakse toitu. Üha kasvava maailma rahvastiku ning kliimamuutustest tingitud viljaka maa vähenemise valguses on selline toidu kasutamine mõnevõrra ebaetiline. Lisaks sellele on PLA biolagunev vaid väga sobivates tingimustes ning isegi koduses kompostihunnikus ei pruugi PLA-st valmistatud objektid laguneda ega kõduneda. Tsellofaani puuduseks on sõltuvus naftaproduktidest, kuna need on kasutusel tootmisprotsessis. Lisaks on tsellofaani biolagunemine piiratud, tootmisel eraldub rohkesti süsihappegaasi ning tootmises kasutatakse ka mürgist süsinik disulfiidi. Käesolevas projektis arvestatakse nii lisandite kui

töötlusmeetodite puhul põhimõttega, et väljatöötatava materjali mõju keskkonnale oleks võimalikult väike.

#### 5.1.4 Majanduslik tasuvus

Majandusliku tasuvuse hindamiseks on vaja eristada tooraine- ning tootmisega seotud kulud. Peamisteks tooraineteks on väheväärtuslikest loomsetest jäätmetest saadav želatiin ning mitmete tööstuslike protsesside kõrvalsaadusena toodetav glütserool. Ligikaudsed toorainete hinnad uuriti välja Hiina hulгимүүги veebilehtedelt. [29]. Želatiini hind sõltub suuresti puhtusastmest. Toiduainetööstuses kasutatava želatiini kilogrammi hind on vahemikus 2,8-5 USD, tööstuslikuks otstarbeks mõeldud želatiini kilogrammi hind on vahemikus 0,8-3 USD. Biodiisli tootmiskaotuste kasvu tõttu on oluliselt alanenud glütserooli kui kõrvalprodukti hind. Kilogrammi hind jääb vahemikku 0,4-1 USD. Võrdluseks võib välja tuua levinud kilematerjalide graanulite hinnad, milleks LDPE puhul on 0,7-2 USD, PP puhul 0,9-3 USD, PLA puhul 1,6-5 USD. Seega võib väita, et želatiinkilede toorainete hinnad on samas hinnaklassis levinud kilematerjalide toorainete hindadega.

Lisaks tooraine maksumusele tuleb arvestada sellega, et želatiinkilede näol ei ole tegemist traditsiooniliste termoplastidega ning seega ei saa kasutada tootmiseks laialt levinud meetodeid nagu näiteks kile puhumine. Ka tööstuslikult tuleks sarnaselt teostatud katsetele tõenäoliselt kasutada lahusest valamise meetodit (*solution casting*), mida kasutati küll 20. sajandi alguses, kuid mis tänapäeva kiletööstuses on vähelevinud. Masstootmise võimalusi ja tingimusi tuleb täiendavalt uurida nii tehnoloogia kui materjali omaduste seisukohast. Tuleb arvestada želatiini geelistumisega ning peab uurima ka geelistumisaega, -tingimuste ja materjali omaduste sõltuvust. Kuna tööstuslikul tootmisel on aeg ja sellest tulenevad tootmiskaotuste määrava tähtsusega, tuleb leida meetodika ja tingimused, mille puhul saaks optimeerida tootmiskaotusi ning seeläbi ka kasumlikkust.

## 5.2 Rakendused

Valmistatud želatiinipõhiste kilematerjalide rakenduste kirjeldamiseks tuleb esmalt eristada olukorrad, kus materjali veega interakteerumine on eeliseks ning olukorrad, kus on vajalik materjali vähemalt mõningane veekindlus.

Esmasteks vees lahustuvate rakenduste näideteks võiksid olla pesuainete kapslid ning kalastuses kasutatavad vees lahustuvad söödakotid. Töö käigus valmistati ka 30% glütserooli sisaldusega želatiinkilest pesukapsleid, kus pesuainena kasutati Persil pesugeeli. Pesukapslite sulgemiseks kasutati termoplastide jaoks kasutatavat kilekeevitusseadet. Et katse õnnestus, võib väita, et valmistatud materjale on võimalik ka suurel skaalal keevitada tööstuses kasutuses oleva tehnikaga. Neid pesukapsleid katsetati ka pesumasinas ning tulemused olid edukad – kile oli lahustunud ning riided puhtad. Fotod näidisena valmistatud pesukapslist ja sellel olevast keemisest on kujutatud lisas 3. Potentsiaalseks rakenduseks võiks olla ka pakkekiled ja kilekaitsed, mis lagunevad pestes, vee all või vihma käes. Eriti sobiksid sellise rakenduse jaoks suuremate glütserooli sisaldustega želatiinkiled, mis on elastsemad ja kleepuvamad.

Kuigi käesolevas töös parandati materjali vastupidavust veele PLA-ga katmise abil, vajab see suund veel arendamist. Kui saavutada aga reaalse rakenduste jaoks sobiv ja piisav inertsus vee suhtes, saaks antud materjali kasutada väga laias ulatuses pakenditööstuses, alates pakkekiledest põllumajanduslike kilede ja toiduainetööstuseni välja. Väikese glütserooli sisaldusega (0-20%) želatiinkilesid saaks kasutada rakendustes, kus materjali rabedus ega kerge rebenemine ei ole probleemiks, kuid vaja on materjali suurt tõmbetugevust. Suure glütserooli sisaldusega (40-50%) želatiinkiled on elastsed ja kleepuvad. Kõige paljulubavam tundub želatiinkilede reaalse rakenduste jaoks nii mehaaniliste omaduste suuruste kui vaatluslike tõdemuste põhjal aga olevat glütserooli sisaldus vahemikus 20-40%.

## 6 KOKKUVÕTE

Käesoleva töö eesmärgiks oli želatiinipõhiste kilematerjalide omaduste modifitseerimine ning karakteriseerimine ja rakendatavuse hindamine pakenditööstuses. Mehaaniliste omaduste parandamiseks kasutati lisandina glütserooli ning veega interaktsioonide vähendamiseks kaeti materjal õhukese PLA kihiga. Katseseria käigus valmistati materjaliproovid glütserooli sisaldusega vahemikus 0-50% ning valmistati PLA kihiga kaetud katsekehi.

Mehaaniliste omaduste iseloomustamiseks teostati tõmbe- ja rebimiskatse ning vee mõju materjalile hinnati vee kontaktnurga ajalise sõltuvuse ja pundumise abil.

Tulemuste põhjal võib teha järgnevad tähelepanekud:

- Glütserooli lisamine 10% ulatuses maksimeerib kilematerjali tõmbetugevuse ning elastsusmooduli. Edasine glütserooli lisamine vähendab järk-järgult eelnimetatud väärtusi.
- Glütserooli lisamine muudab materjali elastsemaks ning muudab materjali rebenemisele vastupidavamaks.
- Vee kontaktnurk on kõikide valmistatud materjalide puhul ajast sõltuv, kuid veega kokkupuute hetkel on kõige suurem kontaktnurk 0% glütserooli sisaldusega želatiinil põhineval kilematerjalil. PLA kihi poorsuse vähendamine võiks aidata kaasa selle sõltuvuse ja seeläbi märgumise vähendamisele.
- Glütserooli lisamine vähendab kilematerjali veeimavust ja pundumist ning PLA kihiga katmine täidab sama eesmärgi veel märgatavalt efektiivsemalt.

Saab väita, et glütserooli lisamine ning PLA kihiga katmine täidavad mõlemad oma eesmärgi želatiinil põhinevate kilematerjalide rakendatavuse suurendamiseks. Vastavaid materjale võib saada kasutada erineva aja jooksul vee toimel lagunevate materjalidena pakenditööstuses. Tulemuste ning tähelepanekute põhjal saab jätkata teadus- ja arendustööga, et leida materjalide optimaalsed koostised ja sobivad tootmistehnoloogiad masstootmiseks.

## 7 SUMMARY

### GELATIN BASED BIOPLASTIC FILMS

The aim of this work was to develop and characterize gelatin based bioplastic films, as well as evaluate their potential in the packaging industry. Glycerol was used to improve the material's mechanical properties and PLA coating was used for reducing the material's apparent affinity to water. As a part of the research, samples of gelatin based bioplastic films were produced with glycerol content in the range of 0-50% and some specimens were coated with PLA.

For characterization of the mechanical properties tensile and tearing tests were carried out. The interactions with water were evaluated by observing the dynamics of local swelling and the time dependency of water contact angle.

Based on the results the following conclusions could be drawn:

- Glycerol content of 10% maximized the values of tensile strength and Young's modulus. Further increase of glycerol content gradually decreases the values of the aforementioned physical properties.
- Adding glycerol more than 10% makes the material more elastic and improves its ability to withstand tear.
- The water contact angle is time-dependent for all produced materials. However, at the time of contact the contact angle is the highest for the gelatin based bioplastic film with 0% glycerol content. Reducing the porosity of PLA coating layer could improve the reduction of wetting.
- Using glycerol as an additive reduces the material's water sorption ability and swelling. Coating the material with PLA helps to reach the same intention to an even greater extent.

It can be concluded that glycerol as an additive and PLA coating both fulfil their purpose for increasing the material's utilization. These materials could be used in the packaging industry as water-soluble materials with different degradation rates. The results and observations of this work help to continue with research and development for finding optimal compositions for the materials and suitable production technologies for mass production.

## 8 VIITED

- [1]. U. Bruder, *User's guide to plastic* (Bruder Consulting, Karlskrona, 2014).
- [2]. A. J. Domb, J. Kost, D. M. Wiseman, *Handbook of Biodegradable Polymers* (CRC Press, Amsterdam, 1998).
- [3]. A. Imeson, *Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents* (Wiley-Blackwell, Singapore, 2010).
- [4]. A. Gennadios, *Protein-Based Films and Coatings* (CRC Press, Boca Raton, 2002).
- [5]. M. Qi, Y. Zhou, Y. Huang, L. Zhu, X. Xu, J. B. Z. Ren, „Interface-induced terahertz persistent photoconductance in rGO-gelatin flexible films,“ *Nanoscale*, 9, 637-646 (2017).
- [6]. Gelatin Manufacturers Institute of America, *Gelatin Handbook* (2012) [http://www.gelatin-gmia.com/images/GMIA\\_Gelatin\\_Manual\\_2012.pdf](http://www.gelatin-gmia.com/images/GMIA_Gelatin_Manual_2012.pdf)
- [7]. S. Dumitriu, V. Popa, *Polymeric Biomaterials: Structure and Function* (CRC Press, Boca Raton, 2013).
- [8]. K. Siimon. (2016). „Electrospun gelatin cross-linked by glucose“, doktoritöö, Tartu Ülikool.
- [9]. M. P. M. Garcia, M. C. Gomez-Guillen, M. E. Lopez-Caballero, G. V. Barbosa-Canovas, *Edible Films and Coatings* (CRC Press, Boca Raton, 2016).
- [10]. M. Pagliaro, *Glycerol: The Renewable Platform Chemical* (Elsevier, Amsterdam, 2017).
- [11]. *Wikidoc'i kodulehekülg*, „Glycerin chemical structure,“ Kasutatud 25.05.2017 [http://www.wikidoc.org/images/6/6c/Glycerine\\_chemical\\_structure.png](http://www.wikidoc.org/images/6/6c/Glycerine_chemical_structure.png)
- [12]. M. Pagliaro, M. Rossi, *The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material* (RSC Publishing, Cambridge, 2008).
- [13]. M. Ramos, A. Valdés, A. Beltran, M. C. Garrigós, „Gelatin-Based Films and Coatings for Food Packaging Applications,“ *Coatings*, 6, 41 (2016).
- [14]. H. Siimon, (2013), *Aine mehaanilised ja soojuslikud omadused*, Loengukonspekt. Kasutatud 25.05.2017.
- [15]. E. Andreasson, N. Mehmood, S. Kao, "Trouser tear tests of two thin polymer films," <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:831557/FULLTEXT01.pdf>

- [16]. J. A. von Fraunhofer, „Adhesion and Cohesion,“ doi:10.1155/2012/951324 (2012).
- [17]. G. Bracco ja B. Holst, *Surface Science Techniques* (Springer, Berliin, 2013).
- [18]. H. Pärnamägi, (2013), *Ehitusmaterjalid*, Öppematerjal, Tallinna Tehnika kõrgkool <https://www.innove.ee/UserFiles/Kutseharidus/Liina/%C3%95ppekavakeskus/EHITUSMATERJALID-04.11.13.pdf>
- [19]. International Organization for Standardization, „Plastics. Determination of Tensile Properties. Part 3: Test Conditions for Films and Sheets (ISO 527-3:1995),“ (2010).
- [20]. ASTM International, „Standard Test Method for Tear-Propagation Resistance (Trouser Tear) of Plastic Film and Thin Sheeting by a Single-Tear Method (ASTM D1938-14),“ (2014).
- [21]. S. Alvarado, G. Sandoval, I. Palos, S. Tellez, Y. Aguirre-Loredo, G. Velazquez, „The effect of relative humidity on tensile strength and water vapor permeability in chitosan, fish gelatin and transglutaminase edible films,“ *Food Science and Technology*, 35, 690-695 (2015).
- [22]. A. Barnetson, *Plastic Materials for Packaging* (Rapra, Shawbury, 1996).
- [23]. *INEOS kodulehekül*, „Typical Engineering Properties of Polypropylene,“ Kasutatud 25.05.2017  
<http://www.ineos.com/globalassets/ineos-group/businesses/ineos-olefins-and-polymers-usa/products/technical-information--patents/ineos-engineering-properties-of-pp.pdf>.
- [24]. D. D. L. Chung, *Composite Materials: Science and Applications (Second Edition)* (Springer, London, 2010).
- [25]. S. M. M. Dadfar, G. Kavooosi, S. M. A. Dadfar, „Investigation of Mechanical Properties, Antibacterial Features, and Water Vapor Permeability of Polyvinyl Alcohol Thin Films Reinforced by Glutaraldehyde and Multiwalled Carbon Nanotube,“ *Polymer Composites*, 35, 1736-1743 (2014).
- [26]. A. Viikna, *Tekstiilikeemia I: Ettevalmistusprotsessid* (TTÜ kirjastus, Tallinn, 2004).
- [27]. M. M. Clark, *Transport Modeling for Environmental Engineers and Scientists* (Wiley, New Jersey, 2009).
- [28]. S. D. Henry, *Materials and Coatings for Medical Devices: Cardiovascular* (ASM International, Ohio, 2009).
- [29]. *Alibaba kodulehekül*, Kasutatud 25.05.2017  
<https://www.alibaba.com/>.

## 9 TÄNUAVALDUSED

Soovin tänada kõiki, kes aitasid kaasa minu magistritöö valmimisele. Eelkõige avaldan tänu juhendajale Martin Järveküljele, kes aitas igati nii nõu kui jõuga. Lisaks tänan Andres Krummet Tallinna Tehnika Ülikooli Polümeermaterjalide Instituudist, kes võimaldas ligipääsu kilematerjalide karakteriseerimiseks mõeldud seadmetele ja abivahenditele. Samuti soovin tänada Triin Kangurit, Fredrik Pungat ja Madis Lobjakat, kelle käest sain mitmekülgset kasulikku teoreetilist teavet ja praktilisi näpunäiteid ning Kaido Siimonit, tänu kellele leidsin tee želatiinmaterjalide uurimise juurde.

## 10 LISAD

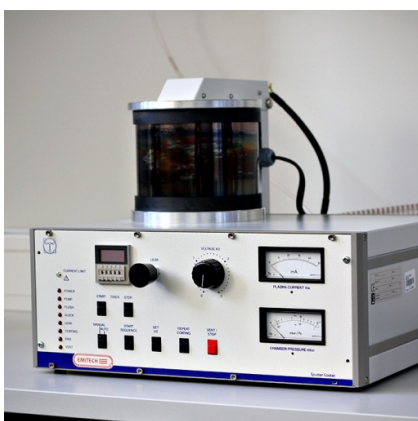
### Lisa 1. Fotod kasutatud seadmetest



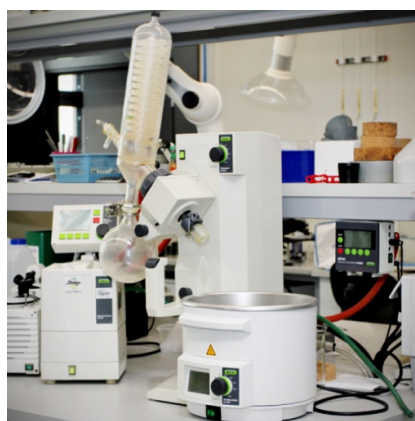
Kliimakamber Welltech  
JTH-G-408J.



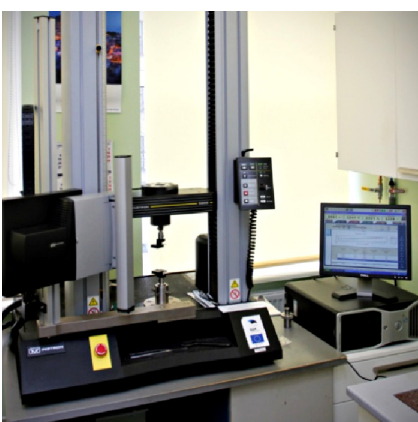
Skaneeriv elektronmikroskoop  
Tescan Vega II.



Katmismasin Quorum  
Technologies SC7640.



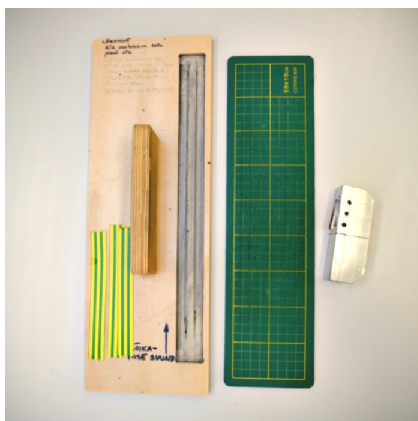
Rotaatoraurusti Büchi  
Rotavapor R-210.



Elektromehaaniline testpink  
Instron 5866.



Elektrooniline paksusmõõtja  
Insize 2871-101.

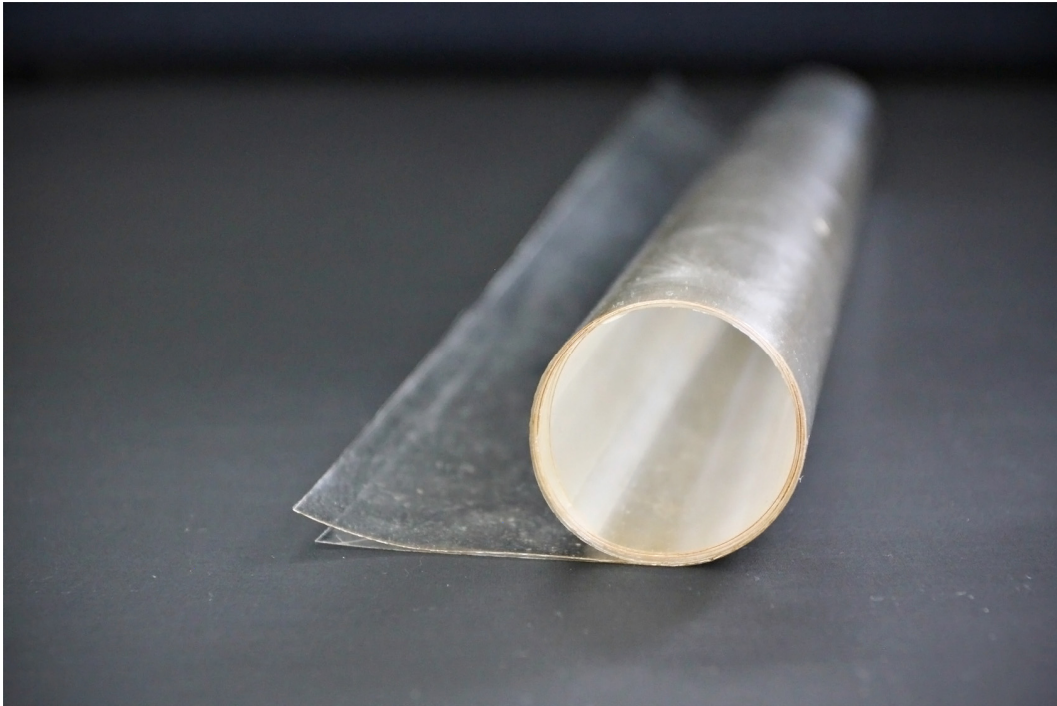


Tõmbekatse katsekehade  
žiletirakis.

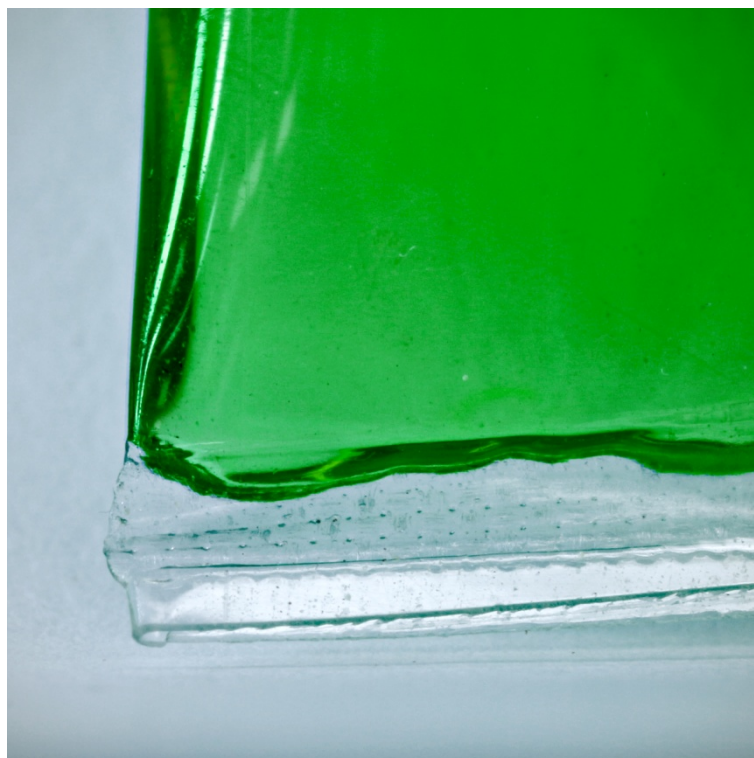


Canon EOS 650D + MP-E  
65mm F2.8 1-5X Macro.

**Lisa 2. Fotod uurimuse käigus valmistatud želatiinil põhinevate kilematerjalide näidistest**



**Lisa 3. Fotod näidiseena valmistatud pesukapslist ning sellel olevast keemisest**



## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Mart Salumäe,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Želatiinil põhinevad bioplastkiled“,

mille juhendaja on Martin Järvekülg,

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 alates **31.12.2020** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

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

Tartus **31.05.2017**