

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Tehnoloogiainstituut

Bioühilduvatest materjalidest täitur

Bakalaureusetöö
Materjaliteadus
12 EAP
Herman Klas Ratas

Juhendajad:
Kaija Põhako Esko, PhD
Pille Rinne, MSc

Tartu 2018

Bioühilduvatest materjalidest täitur

Antud töö eesmärgiks oli bioühilduvatest materjalidest (kitosaan, želatiin, madala toksilisusega ioonsed vedelikud) ioonse elektroaktiivse polümeerse täituri valmistamine ja nende mõju uurimine täituri omadustele. Selleks oli vajalik mitte-bioühilduvatest (näiteks polüvinülideenfluoriid) materjalidest valmistatud täituri retsepti ja valmistamismetoodika edasiarendamine, kirjanduse abil valitud materjalidest katsekehade ettevalmistamine, katsekehade karakteriseerimine ning analüüs.

Katsete käigus töötati välja bioühilduvatest materjalidest täitur ja uuriti erinevate parameetrite mõju. Leiti, et täituri paindenurk suurenes elektrolüüdi koguse suurendamisel (uuritud elektrolüüdi koguste vahemikus). Lisaks sõltus paindenurk veel elektrolüüdist, karbiidse süsiniku algmaterjalist ja sünteesitingimustest ning želatiinist, mis madalatel kontsentratsioonidel parandas täituri tööd, kuid kõrgetel muutis selle liiga elastseks. Lisaks paindenurga mõõtmisele analüüsiti täituri elektrokeemilisi ja mehaanilisi omadusi.

Märksõnad: ioonsed vedelikud, biopolümeerid, elektroaktiivsetest polümeeridest täituriid, koliin, kitosaan

CERCS: T150 Materjalitehnoloogia

Actuator made from biocompatible materials

The goal of this work was the production of an ionic electroactive polymer actuator from biocompatible materials (chitosan, gelatin, low toxicity ionic liquids) and observation of the effects caused by those materials to the actuators' performance. To achieve this, it was necessary to further develop the recipe and production methodology of a non-biocompatible actuator, produce test specimens with biocompatible materials known from literature, specimen characterization and analysis.

An actuator from biocompatible materials was developed and the effects of different parameters on the actuators were studied. It was discovered that the bending angle of the actuator increases with the added amount of the electrolyte within the studied quantities. Moreover, the bending angle depends also on the used electrolyte itself, origin and the synthesis of carbide derived carbon and gelatin, which at lower concentrations improves, but at higher concentrations lowers the bending angle. Besides the measurement of bending angle, analysis was done on the electrochemical and mechanical properties of the actuator.

Keywords: ionic liquids, biopolymers, electroactive polymer actuator, choline, chitosan

CERCS: T150 Materials Technology

Sisukord

Bioühilduvatest materjalidest täitur	2
Actuator made from biocompatible materials.....	2
Sisukord	3
1. Sissejuhatus.....	4
2. Kirjanduse ülevaade.....	6
2.1 Elektroaktiivsed polümeerid	6
2.2 Ioonsete EAP-dega täituriid	6
2.3 Ioonised vedelikud	10
2.4 Biopolümeerid.....	14
3. Metoodika, seadmed, kasutatud kemikaalid	18
3.1 Kasutatud kemikaalid.....	18
3.2 Kasutatud seadmed	19
3.3 Koliinatsetaadi süntees.....	19
3.4 Täituri valmistamine	20
3.5 Indekseerimine	22
3.6 Täituri karakteriseerimine	24
4. Tulemuste arutelu.....	26
4.1 Täituri valmistamismeetodi arendamine	26
4.2 Täituri retsepti väljatöötamine	27
4.3 Täituri delamineerumise ja struktuuri uurimine.....	27
4.4 Paindenurga sõltuvus ioonse vedeliku hulgast.....	28
4.5 Paindenurga sõltuvus želatiini sisaldusest	29
4.6 Paindenurga sõltuvus ioonset vedelikust.....	31
4.7 Paindenurga sõltuvus süsinikust	33
4.8 Paindenurga sõltuvus täituri jäikusest.....	35
5. Kokkuvõte.....	37
Edasised uuringud	38
Kasutatud kirjandus	39
Lisa 1 – Ohu- ja hoiatavate teadete tähendused	45
Lisa 2 - Täituriite CV mõõtmiste graafikud	46
Lisa 3 - [Ch][Ac] FT-IR ja NMR spektrid	51
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks	52

Töös kasutatud lühendid

BET – Brunauer-Emmett-Teller

B₄C - boorkarbiid

[BF₄]⁻ - tetrafluoroboraat

CDC-B₄C – boorkarbiidist sünteesitud karbiidne süsinik

CDC-SiC – ränikarbiidist sünteesitud karbiidne süsinik

[Ch][Ac] – koliinatsetaat

CV – tsükliline voltamperomeetria

EAP – elektroaktiivne polümeer

[EMIM][Ac] – 1-etüül-3-metüülimidasoolium atsetaat

FT-IR – Fourier' teisendusega infrapunaspektroskoopia

GHS – Globally Harmonized System of Classification and Labelling

IEAP – ioonne elektroaktiivne polümeer

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

IL – ioonne vedelik

K_t - keemistemperatuur

LD₅₀ – surmav doos (ingl. k. – *lethal dose*) 50% katses osalenud organismidele

Mo₂C - molübdeenkarbiid

OECD – Organisation for Economic Co-operation and Development

[OTf]⁻ - trifluorometaansulfonaat

[PF₆]⁻ - heksafluorofosfaat

PVA - polüvinüülalkohol

PVdF - polüvinülideenfluoriid

SEM – skaneeriv elektronmikroskoop

SiC - ränikarbiid

St - sulamistemperatuur

TiC - titaankarbiid

1. Sissejuhatus

Robootika on saanud alguse ideest teha inimeste elu lihtsamaks – kuidas tõsta raskemaid esemeid, kuidas tegutseda efektiivsemalt, kuidas teha asju, mis on ohtlikud jne. Robotite näol on tehtud inimestele abimehed, mis teevad meie eest ära need ülesanded, mida me ise teha ei soovi või ei suuda¹. Masinate disainimisel on otseselt ideid võetud bioloogiast – inimestelt, loomadelt, taimedelt ja muudelt elusorganismidelt ning seda kutsutakse biomimeetikaks. Biomimeetika on definitsiooni järgi uurimisharu, mis tegeleb bioloogiliselt tekkinud ühendite, materjalide ja bioloogiliste mehhanismide tekkimise, struktuuri ja funktsioonide uurimise ning jäljendamisega².

Loodus on väga hea inspiratsiooniallikas, sest seal esinevad mehhanismid peavad töötama efektiivselt – ebaefektiivsemad organismid surevad lihtsalt välja. Pehmerobootikas üritatakse eelkõige jäljendada bioloogiliste süsteemide mehaanilisi omadusi, sest pehmemad süsteemid on üldiselt ka ohutumad. Lisaks sellele on need töökindlad ja kohanemisvõimelised, mistõttu on neid lihtsam integreerida inimestega sümbioosis töötamiseks. Lõpuni pole seda aga saavutatud, sest tööstuslike robotite ja töötavate inimeste tööalad on ikka veel tihtipeale üksteisest eraldatud, sest robotid ei ole veel piisavalt osavad kohendamaks oma käitumist muutavas olukorras³, mis tekitab suuri riske nende juures töötavatele inimestele.

Pehmerobootika eesmärgiks on valmistada tarkadest materjalidest roboteid, mis oleksid lihtsad, samas suudaksid asendada kõva kerega roboteid ning töötada suurema kohanemisvajadusega keskkondades. Lisaks sellele käiakse kaasas ka üldiselt maailmas toimuvate arengutega, kus kasutatakse üha enam elusorganismidele ohutuid ja taastuvaid ressursse. Ohutute materjalide kasutamine on seejuures tingitud eelkõige rakenduste poolt esitavatest tingimustest, sest paljude puhul on need nii lähedalt elusorganismidega seotud, et on vaja arvestada potentsiaalseid reaktsioone organismides. Seetõttu on laia kasutust leidnud biopolümeerid (näiteks tselluloos, kitosaan, želatiin), mis täidavad kõiki neile esitatud nõudeid ehk on ohutud ja taastuvad. Praeguseks hetkeks on pehmerobootikas valmistatud mitmeid eriotstarbelisi roboteid – putukat meenutav täitur⁴, valgusega kontrollitav hüdrogeelist täitur⁵, puudutust detekteeriv sensor⁶ ja deformatsiooni detekteeriv fiibersensor⁷. Antud töö eesmärgiks oli bioühilduvatest materjalidest täituri valmistamine ja erinevate parameetrite mõju uurimine täituri omadustele.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1 Elektroaktiivsed polümeerid

Elektroaktiivseteks polümeerideks nimetatakse polümeere või polümeerseid komposiite, mis on võimelised elektrilise stimulatsiooni peale muutma oma mõõtmeid ja/või kuju⁸ ehk elektriline energia muundatakse mehaaniliseks tööks. EAP-sid jagatakse kahte erinevasse klassi nende juhtivusmehhanismi alusel – elektronjuhtivad EAP-d (ferroelektrilised polümeerid, dielektrilised elastomeerid)⁹ jaioonjuhtivad EAP-d (elektrolüüdiga)⁸. Antud töös käsitletakse ainult ioonseid EAP-sid (IEAP). IEAP-de puhul toimub täituri liikumine stiimuli poolt algatatud ionide liikumise abil. Liigutuse esilekutsumiseks ei pea ilmingimata rakendama elektrilist potentsiaali, vaid seda saab esile kutsuda ka keemiliste reaktsioonide, elektromagnet-kiirguse või temperatuuri muutuse abil⁸, mis tekitavad detekteeritava elektrilise signaali. Seetõttu saab selliseid tarkasid materjale kasutada täiturite asemel ka keskkonna muutuste detekteerijate ehk sensoritena⁸.

Kuna polümeere on palju uuritud ja nende struktuuri saab muuta vastavalt vajadusele, siis on nende kasutusvaldkond väga lai. Tänu võimele elektriline impulss mehaaniliseks tööks muuta on EAP-d väga sarnased elusorganismides leiduvatele lihastele ning seetõttu kutsutakse neid vahel ka tehislhasteks. Tänu oma lihast meenutavatele omadustele uuritakse neid biomimeetika kontekstis, et neid kasutada loomade või putukate liikumist imiteerivates süsteemides⁴.

2.2 Ioonsete EAP-dega täituriid

Tüüpiline IEAP koosneb kolmest põhilisest osast – süsteemis peavad olema elektroodid, neid eraldav membraan ja elektrolüüt (kusjuures elektrolüüt võib olla nii lahuses, milles paikneb EAP, kui ka komposiitmaterjalis endas, et seda saaks kasutada ka õhu käes). Tabelis 1 on välja toodud mõned ioonsete EAP-de eelised ja puudused:

Tabel 1: Ioonsetest EAP-dest tehtud täiturite eelised ja puudused⁸.

Eelised	Puudused
• Eelkõige paindedeformatsioon (võimalik ka lineaarne) • Suur paindedeformatsioon • Liigutuse esilekutsumiseks vajalik madal pinge (1-7 V) • Pöörduv kahesuunaline liikumine	• Genereerib vähe jõudu ja pöördemomenti • Vesilahustes tekib kõrgemal pingel kui 1,23 V hüdroliiis • Vajab elektrolüüdi lahust (kui ilma ioonse vedelikuta)

Suurimateks eelisteks IEAP-de puhul on kahesuunaline liikumine, mis on tingitud täiturite ehitusest (mõlemal pool membraani on elektrod) ning liigutuse esilekutsumiseks vajalik madal pinge (1-7 V)¹⁰, mis mõnel juhul võimaldab nende kasutamist vesikeskkondades. Suurimateks puudusteks on nende võime täituri tipu juures genereerida vähe jõudu ja pöördemomenti. Lisaks on neil ka aeglane reaktsioon, mistõttu jäävad need veel tugevalt alla klassikalistele tööstusrobotitele.

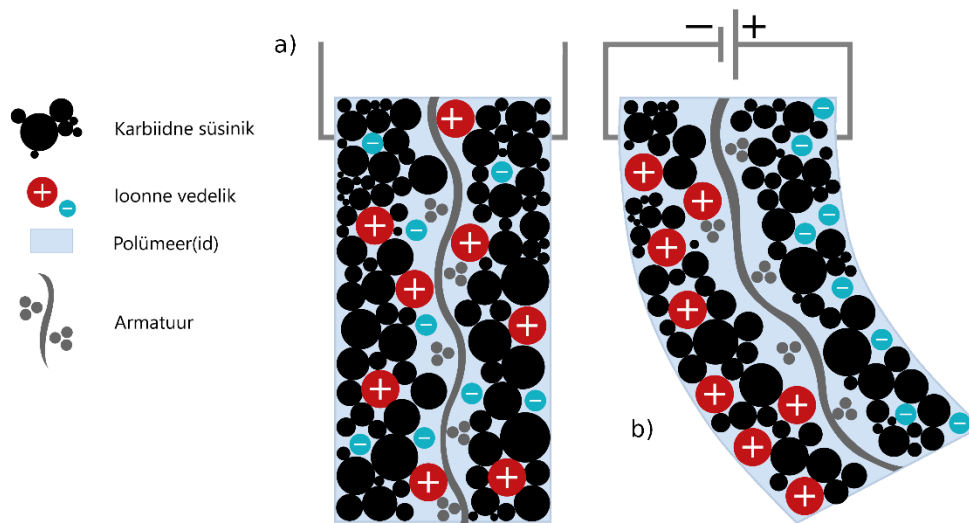
Tavalise, laminaarse IEAP täituri valmistamiseks on mitmeid erinevaid võimalusi: kuumpressimine^{4,10}, pihustamine¹¹ ja mikroprintimine¹².

Käesolevas töös keskendutakse IEAP-dest valmistatud täituritele, mis on konstrueeritud vastavalt standardsele ehitusele, kus on kasutatud erinevaid bioühilduvaid materjale, et võimaldada nende kasutust näiteks meditsiinis ja biotehnoloogias (juhitav kateeter, ravimipump, südame stimulaator)¹³, kus on oluline eelkõige materjalide madal toksilisus. Järgnevalt tutvustatakse IEAP-de erinevaid osi ja neis kasutatavaid materjale.

2.2.1 Liigutusmehhanism

EAP-dega täituri puhul peab liikumise toimumiseks olema süsteemis ioone, mida on võimalik potentsiaali rakendades liigutada. Kui algselt kasutati selliste EAP-de puhul lahustes olevaid elektrolüüte ehk liigutamine toimus lahustes potentsiaali rakendamisel toimuva ionide liikumise abil⁹, siis praegusel ajal on kasutuses ka täituriid, mida on võimalik liigutada väljaspool lahust (näiteks õhus või vaakumis), membraanis või terves materjalis leiduva elektrolüüdi abil¹¹. Just komposiitmaterjali lisatava elektrolüüdiga täituriid on antud töös kasutuses. Rakendades täiturile potentsiaali, toimub elektrolüüdis mõningane ionide ümberpaiknemine vastavalt rakendatud potentsiaalile nagu on näidatud joonisel 1. Erinevalt

laetud osakeste erineva suuruse ja potentsiaalset tugevalt eelistatud asendi tõttu üks täituri pool paisub ning teine tõmbub kokku, mille tulemuseks on paindedeformatsioon.



Joonis 1: IEAP täituri skeem pingestamata (a) ja pingestatud (b) olekus.

2.2.2 Armatuur

Varasemalt on valmistatud IEAP-d olnud geelid⁹ või kokku pressitud laminaadid^{14,15}, kuid kasutusele on võetud ka uus meetod, kus materjali keskseks osaks on armatuur, mille olemasolu ionide liikumist märkimisväärselt ei mõjuta. Armatuuri kasutamise eelisteks eelnevalt mainitud IEAP-de ees on see, et armatuuri abil muutus materjal tugevamaks, kui seda on geel ja tänu valmistamismetoodikale ei toimu delamineerumist. Peale selle on armatuuri abil võimalik seda materjali lihtsamalt ja tööstuslikult toota¹¹.

2.2.3 Membraan

Membraanide eesmärgiks on süsteemi kahe elektroodi vahel lubada ionset juhtivust ja takistada lühise teket (st elektronjuhtivust) ning sellised membraanid on kasutusel näiteks kütuseelementides ja täiturites. Mõned membraanides kasutatavad materjalid on grafeen-oksiid koos kitosaaniga¹⁶, polüvinüülalkohol (PVA) koos kitosaaniga¹⁷, polüvinülideenfluoriid (PVdF)¹⁸, Nafion¹⁹ ja Flemion²⁰.

IEAP-del on membraan ettenähtud ionide liikumiseks sobiva keskkonna loomiseks, kas siis poorse struktuuri või ionogeelina, mis peaks võimalikult vähe takistama ionide liikumist läbi membraani. Kui poorse struktuuri korral on polümeer ainult isolaator, siis ionogeeli puhul on tegu geelistunud polümeermaatriksiga, mis sisaldab endas ioone. Ionogeelide kaheks põhiliseks valmistamise viisiks on polümeeri pundumine ioonse vedeliku (IL) abil või IL-i

polümerisatsioon¹⁴. Poorse struktuuriga membraanides on enamasti kasutusel vedelad elektrolüüdid ehk neid kasutatakse lahustes, kuid madala aururõhuga IL-is immutades on IEAP-sid võimalik kasutada ka lahusest väljaspool²¹.

Antud töös on kasutatud polümeeri ja IL-i geeljat membraani, kus elektrolüüt viiakse membraani juba materjali valmistamisel¹¹. Membraani valmistamisel peab leidma optimaalse tasakaalu jäikuse ja suurema elektrolüüdi koguse vahel – kuigi paksema membraani korral on süsteemis elektrolüüti rohkem ja paindenurk võiks olla suurem, siis võib täitur oma paksuse tõttu hoopiski liiga jäigaks või raskeks muutuda.

2.2.2 Süsinikelektrood

Täituri liigutamiseks on vaja ümber orienteerida membraanis olevad elektrolüüdi ioonid, mis saavutatakse elektrodide paari sobivalt pingestades. Rakendades elektrodidele vastassuunalise potentsiaali, liiguvad elektrolüüdis ühed osakesed positiivse elektroodi ja teised negatiivse elektroodi suunas.

Elektroode on võimalik valmistada mitmetest materjalidest, näiteks metallidest (kuld, plaatina)²², juhtivatest polümeeridest (polüpürrool, polütiofeen)⁹ või süsinikust (karbiidne süsinik, süsiniknanotorud)^{9,11}. Käesolevas töös käsitletakse karbiidsest süsinikest valmistatud elektroode, sest süsiniknanotorude puhul on täheldatud kantserogeenseid omadusi²³. Karbiidse süsiniku all on mõeldud süsinikku, mille sünteesi lähteaineks on metalli ja süsiniku ühend, näiteks titaankarbiid (TiC), boorkarbiid (B₄C) või molübdeenkarbiid (Mo₂C)¹⁴.

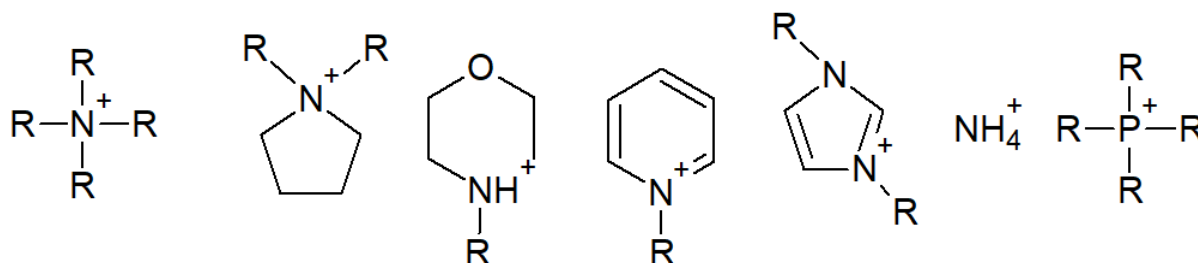
Käesolevas töös valmistatav täitur on oma ehituselt ja olemuselt väga sarnane elektrilise kaksikkihi kondensaatoriga, kus on üldiselt kasutuses kõrge eripinnaga süsinikelektroodid, mida eraldabioonjuhtiv membraan. Kondensaatori polariseerimisel toimub laadumine, kus ioonid adsorbeeruvad elektroostaatiliselt (ilma pinnaga keemiliselt reageerimata) kõrge eripinnaga süsinikule ehk toimub laengu salvestamine, mis on pöörduv protsess. Sarnaselt elektrilise kaksikkihi kondensaatoritele on ka täiturites eelistatud elektrodimaterjalid, kuhu võimalikult palju elektrolüüdi ioone adsorbeeruda saab, mis tagab omakorda suurema mahtuvuse. Samas on täiturites eelistatud sellised elektrolüüdid, milles katiooni ja aniooni suurused on üksteisest võimalikult erinevad, et saavutada maksimaalselt liigutusulatust, mis kondensaatoris on pigem soovimatu nähtus. Elektroodis kasutatava süsiniku headeks omadusteks on suur üldine poorsus ning suur mesopoorsuse osakaal, mis annavad vastavalt maksimaalse painde ning suurema reageerimiskiiruse¹⁴, mille saavutamiseks on äärmiselt

oluline süsiniku valmistamisprotsess ning selle karbiidne lähtematerjal, mis kõik suurel määral mõjutavad lõpp-produktina saadava süsiniku omadusi.

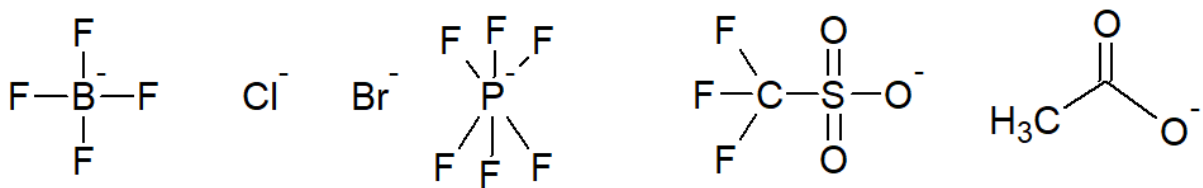
Mesopoorideks loetakse IUPAC-i liigituse järgi poore, mille läbimõõt on vahemikus 2-50 nm, sellest väiksema laiusega on mikropoorid ja mesopooridest suurema laiusega on makropoorid²⁴. Soovitud omadustega süsiniku saamiseks tuleb kontrollida sünteesiprotsessi, sest selgub, et näiteks TiC eripind ja poorsus on sõltuv sünteesi temperatuurist, kus kõrgemal temperatuuril saavutatakse suurem eripind ning suurem keskmine pooride suurus¹⁴. Peale reaktsioonitingimuste mõjutab süsiniku omadusi ka lähtematerjal, sest samal temperatuuril toimunud sünteesil kasvavad süsiniku eripind ja poori diameeter järgnevas järjekorras - $TiC \rightarrow B_4C \rightarrow Mo_2C$, mis on tingitud TiC-i kitsast ja ülejäänud kahe lähteaine laiemast pooride jaotusest, millest viimane tagab ka suurema mesopooride osakaalu süsinikus¹⁴. Elektroodides kasutatavate süsinike algmaterjalina kasutatakse veel ka ränikarbiidi (SiC), millest valmistatud süsinik jääb oma poori diameetrilt ja materjali eripinnalt alla eelnevalt kirjeldatud päritoluga süsinikele. Siiski on SiC-st valmistatud süsinik kasutusel madala hinna tõttu²⁵.

2.3 Ioonsed vedelikud

Ioonsed vedelikud (IL) on levinud elektrolüüdid EAP-des ning nendeks loetakse orgaanilise katiooniga soolasid, mille sulamistemperatuur on $\leq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ²¹. Katioonide ja anioonide varieerimise teel on võimalik luua IL-e spetsiaalselt rakenduseks vajalike keemiliste ja füüsikaliste omadustega, mis tagab nendele laia kasutusala. Mõned tuntumad IL-des kasutatavad katioonid on imidasoolium, püridiinium, kvaternaarne ammoonium ja – fosfoonium (kõik joonisel 2) ning mõned enim kasutatavamad anioonid, millega neid kombineeritakse on halogeenid, tetrafluoroboraat ($[BF_4]^-$), heksafluorofosfaat ($[PF_6]^-$)²⁶ ja trifluorometaansulfonaat ($[OTf]^-$)²⁷ (kõik joonisel 3).



Joonis 2: Mõned enimlevinud IL-de katioonid. Järjekorras vasakult paremale: kvaternaarne ammoonium, pürrolidiinium, morfoliinium, püridiinium, imidasoolium, ammoonium ja fosfoonium.



Joonis 3: Mõned enimlevinud IL-de anioonid. Järjekorras vasakult paremale: tetrafluoroboraat, kloor, broom, heksafluorofosfaat, trifluorometaansulfonaat ja atsetaat.

Tänu paljudele erinevatele katioonide-anioonide variatsioonidele on IL-del väga lai kasutusvaldkond, mis lubab neid kasutada näiteks reaktsioonikeskkonnana, termilise vedelikuna, määrdeainena, elektrolüüdina, plastifikaatorite ja antimikrobiaalsete ainetena²⁶. Samuti on uuritud nende sobivust mikroobse korrosioonivastase ainenä²⁷, biokatalüsaatoritena, ensüümide kinnihoidjana ja gaasikromatograafia statsionaarse faasina²⁶.

Kuigi esimene IL-ile sarnaneva aine publikatsioon avaldati 1888. aastal²⁸ ei saa öelda, et tegemist oleks pikalt uurimise all oleva teemaga, sest suurem IL-de alane teadusartiklite avaldamine algas veidi enne sajandivahetust, kui saadi aru, et IL-e on võimalik muuta sobivaks vastavalt rakendusele²⁸. Algselt arvati, et neil on vähene aururõhk, hea termiline stabiilsus ja nad on mitte-süttivad²⁹ ning isegi biosobivad²⁸. Siiski tuli lähemal uurimisel välja, et kuigi on võimalik luua biosobivaid IL-e, siis enamus neist seda ei ole, mõned on hoopiski väga toksilised (näiteks fosfoonium ja ammoonium katioonid ning $[\text{BF}_4]^-$ ja $[\text{PF}_6]^-$ anioonid)²⁹ ning teised isegi plahvatusohtlikud (näiteks tetrasoolium katioonil põhinevad)²¹, kuid hea termiline stabiilsus ja ioonjuhtivus ning madal aururõhk on omadused, mispärast neid kasutatakse.

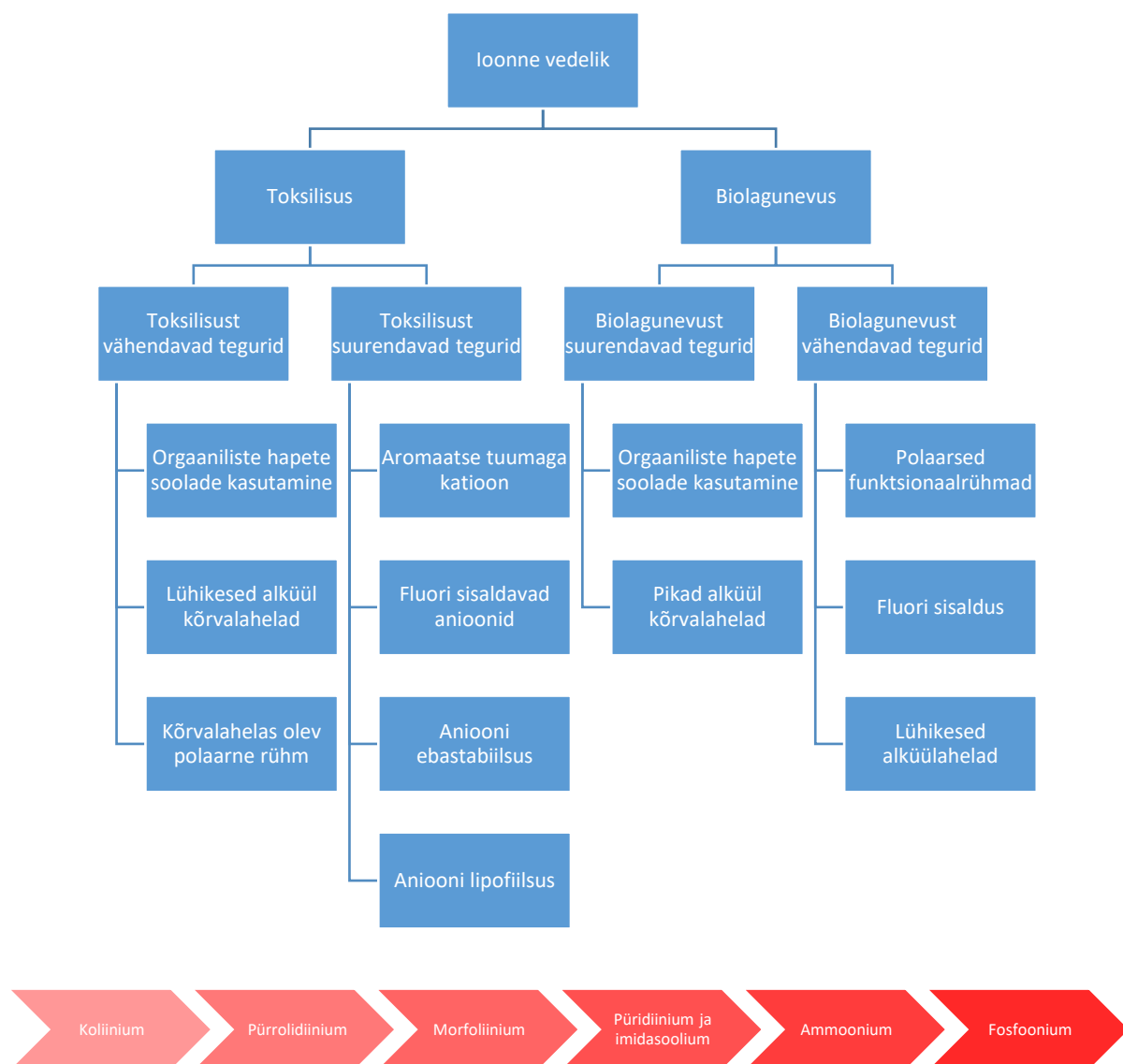
2.3.1 Bioühilduvus ja biolagunevus

IL-de ja teiste ainete puhul ei ole bioühilduvuse uurimiseks ühest kindlat viisi, millega sobivust defineeritakse. On mitmeid erinevaid uurimisviise, mille abil uuritakse IL-de sobivust kindlaksmääratud rakenduse jaoks, millest põhiliselt uuritakse kahte faktorit – toksilisust erinevate elusorganismide suhtes ja biolagunevust.

Toksilisust uuritakse tihti aine kontsentratsiooni järgi, mis on vajalik mingi kindla hulga bakterite, rakkude, algloomade või muude katsealuste hukkumiseks (näiteks 50% bakterite hukkumiseks). Käesolevas töös vaadeldakse ainete puhul eelkõige oraalset akuutset toksilisust, mida kirjeldatakse ühikuga grammi (uuritava aine kogust) kilogrammi (katsekeha massi) kohta, mille tähisteks on lühend LD50. Ainet või ühendit loetakse seda toksilisemaks, mida väiksem on manustatav kogus kilogrammi kohta – GHS (Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals) liigituse järgi jaotatakse toksilisus 5 kategooriaks,

kus 1. kategoorias on kõige toksilisemad ained ja 5. kategoorias kõige vähem toksilised³⁰. 5. kategooriasse kuuluvad ained võivad oraalset manustamisel olla ohtlikud ning sinna kuuluvad ained, mille LD50 on 2-5 g/kg, sellest suuremate LD50 väärtusega ained on üldiselt ohutud³¹ ja GHS-i järgi kategoriseerimata.

Biolagunemist uuritakse mikroorganismide abil, mille keskkonda IL-id pannakse ja jälgitakse, kui palju on mingi aja jooksul mikroorganismid IL-i lagundanud. Majandusliku Koostöö ja Arengu Organisatsiooni (OECD) standardi järgi loetakse biolagunevaks ühendit, mis on mikroorganismide poolt $\geq 60\%$ lagundatud 28 päeva jooksul²⁹.



Joonis 4: Toksisust ja biolagunevust mõjutavad parameetrid ning levinumate katioonide toksilisused vasakult paremale suurenevas järjekorras²⁹.

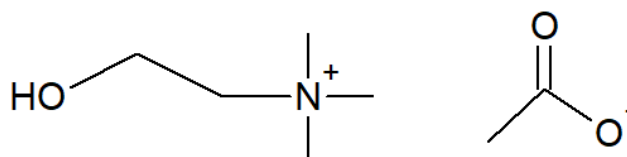
Jooniselt 4 on näha, et alati ei ole väga kerge saavutada madala toksilisuse ja kõrge biolagunevusega IL-e, sest kui lühikesed kõrvalahelad vähendavad ühendi toksilisust ja ka

biolagunevust, siis pikemad ahelad hoopiski suurendavad biolagunevust. Samamoodi on ka polaarsete funktsionaalrühmadega, mis vähendavad küll toksilisust, kuid samas vähendavad ka biolagunevust. Joonise alumises osas on välja toodud levinumate katioonide toksilisuse suurenemise järjekord, mis kinnitab joonise esimest osa – ammoonium, millel on küljes neli vesinikku ja alküülahelad puuduvad, on toksilisem, kui kvaternaarsel ammooniumil, millel on lämmastiku ümber neli alküülahelat.

2.3.2 Koliinatsetaat

Koliinatsetaat ([Ch][Ac]) on IL, mis koosneb koliini katioonist ja atsetaadi anioonist ning selle struktuur on välja toodud joonisel 5. Võrreldes paljude teiste IL-dega teeb [Ch][Ac] eriliseks asjaolu, et tegemist on väga madala toksilisusega ja biolaguneva IL-ga, mis võimaldab aine kasutamise elusorganismidega seotud rakenduste juures ilma kahjulike efektideta ning keskkonda reostamata. [Ch][Ac] madal toksilisus on tingitud eelkõige katioonist, mille puhul on leitud seos lühemate kõrvalahelate ja madala toksilisuse vahel²⁹, samuti on suudetud IL-i toksilisust vähendada lühikese kõrvalahela funktsionaliseerimisega³².

[Ch][Ac] biosobivus on tingitud suuresti koliinist, mida kasutatakse asorühmade lagundamisalusena³³ ning mis on looduslikult esinev toitaine, mida leidub nii munades kui ka lihas³⁴. Samas ei saa alahinnata ka [Ac]⁻ efekti bioühilduvusele, sest on uuritud selle mõju biolagunevusele ja on leitud, et koliini katiooniga koos kasutades saavutatakse väga heade biolagunemise omadustega IL³⁵. [Ac]⁻ soosivat mõju biolagunevusele kirjeldab ka Jordan *et al.*³⁵, kus leiti, et karboksülaatidega IL-idel täheldati suuremat biolagunevust. Peale biolagunevuse määra suurendamise on sellel anioonil veel ka omadus anda vesiniksidemeid biopolümeeridega, mis suurendab polümeeride lahustuvust IL-is, mistõttu saaks IL-i kasutada polümeeride lahustes uurimiseks, sest seniste uuringute tulemused on kannatanud biopolümeeride nõrga lahustatavuse pärast neutraalsetes või aluselistes lahustes³⁶. Leiti, et lahustuvus on hea tänu [Ac]⁻ omadusele paremini anda vesiniksidemeid -OH ja -NH₂ funktsionaalrühmadega võrreldes näiteks klooriga, mistõttu on atsetaadiga IL-des kitosaani lahustuvus parem³⁶. Kuigi IL-id on toatemperatuuril sageli vedelad, siis [Ch][Ac]-i sulamistemperatuur on veidi kõrgem, 80-85°C³⁷, kuid juba väikeses kontsentratsioonis veelisand alandab sulamistemperatuuri kuni toatemperatuurini.

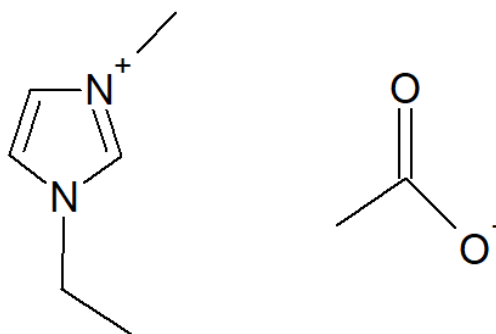


Joonis 5: Koliinatsetaadi struktuur.

2.3.3 1-etüül-3-metüülimidasoolium atsetaat

1-etüül-3-metüülimidasoolium atsetaat ([EMIM][Ac]) (joonis 6) on IL, mille aluseks on üks kõige enam uuritud IL-i katioon – imidasoolium. Seni on [EMIM][Ac]-d palju uuritud biomassi lahustamise seisukohast ning on leitud, et selle IL-i abil on võimalik tõsta kitosaani töödeldavust tänu atsetaadi poolt tekitavatele vesiniksidemetele biopolümeeriga³⁸.

[EMIM][Ac] puhul on suurimaks küsimärgiks olnud selle IL-i toksilisus ja biolagunevus. Seda seetõttu, et imidasoolium valmistatakse imidasoolist, mis võib tekitada raskeid nahapõletusi, silmakahjustusi ja võimalik, et ka viljakusprobleeme³⁸. Siiski ei ole [EMIM][Ac] kirjas ohtliku aina ei Ameerika Ühendriikides ega Euroopas (viidatud on ainult naha ja silma ärritusele)³⁸, samuti väidab Amde *et al.*²⁹, et katioonis leiduvad lühemad alküülahelad vähendavad IL-i toksilisust, millele viitab ka Ostjadoo *et al.*³⁸. Antud IL-i aniooniks on [Ac]⁻, mis on hea biolagunevusega ning tuntud madala toksilisuse poolest³⁸. GHS-i järgi kuulub [EMIM][Ac] 4. kategooriasse³¹ (oraalne akuutne toksilisus 2 g/kg)³⁸.



Joonis 6: 1-etüül-3-metüül imidasoolium atsetaadi struktuur.

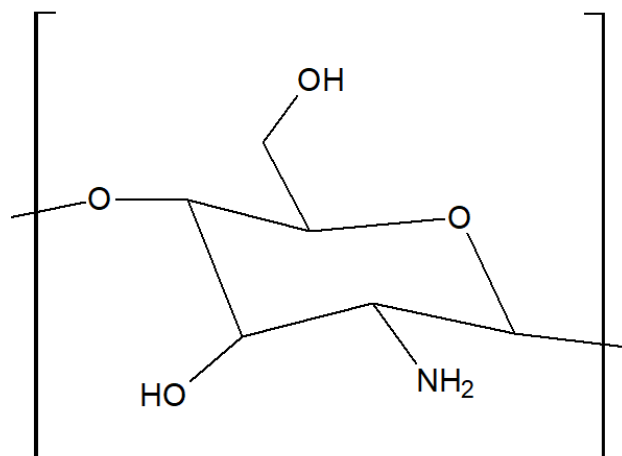
2.4 Biopolümeerid

Polümeere on võimalik liigitada nende valmistamisviisi järgi: sünteetilised- ja biopolümeerid. Nagu nimigi ütleb, on sünteetilised polümeerid sellised, mis on inimkonna poolt loodud ja valmistatud, aga biopolümeerid, näiteks polüsahhariidid või -peptiidid, on looduses esinevad

ning bioloogilised süsteemid suudavad neid ise juurde sünteesida. Kuna biopolümeerid on bioloogiliste süsteemide poolt loodud, siis on need ka biosobivad, mis teeb biopolümeerid ideaalseks algmaterjaliks bioühilduvate täiturite valmistamisel, sest tegemist on taastuva loodusliku ressursiga, mille kasutamine on kooskõlas rohelise keemia põhimõtetega³⁹.

2.4.1 Kitosaan

Tselluloosi järel on kõige levinumaks biopolümeeriks looduses kitosaan⁴⁰, mis saadakse koorikloomade (krevetid, vähid) kestades leiduva kitiini osalisel deatsetüülimisel tugevate alustega⁴¹, mistõttu võiks kitosaani laiem kasutamine aidata kaasa loomsete jääkide vähenemisele. Selle protsessi tulemusel saadav kitosaani molekul (joonis 7) koosneb paljudest monomeeri molekulidest – 2000-4000 primaarühikut⁴¹ ja selle Young'i moodul on ~ 7 MPa⁴².



Joonis 7: Kitosaani monomeeri struktuurvalem.

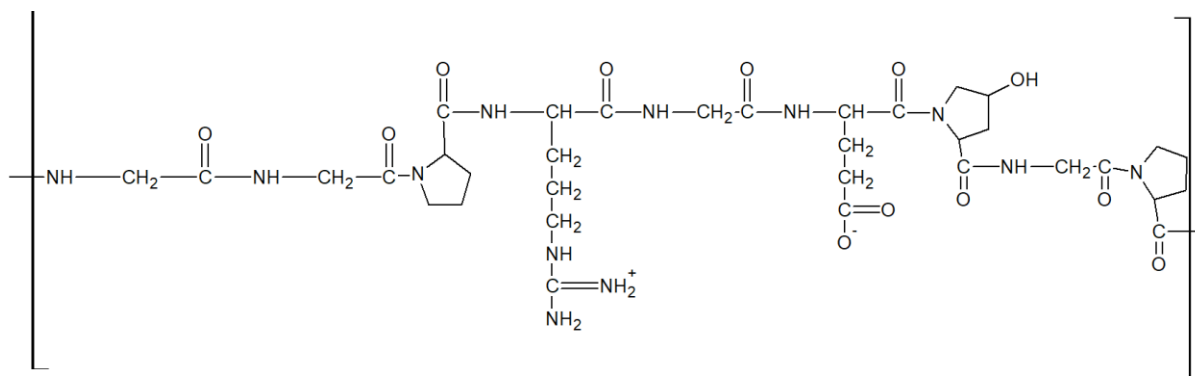
Kitosaani puhul tuleb arvestada, et antud polümeer ei lahustu keskkonnas, mille pH on suurem, kui 6,5, mistõttu ei ole võimalik teha kitosaani lahust vees ega aluselistes keskkondades. See-eest on kitosaan lahustatav mitmetes lahjendatud orgaanilistes hapetes nagu metaan-, äädik-, viin- ja sidrunhape⁴¹. Meditsiinis ongi kitosaani palju uuritud võime poolest geelistuda aluselistes keskkondades asemel happelistes, mille tõttu saaks kitosaani kasutada ravimite transpordil inimkehasse⁴³. Tänu kitosaani^{41,44,45} geeli tekkimist võimaldavatele omadustele ja biopolümeeride lahustumisele IL-ides tekib homogeenne geeljas struktuur, mis ei ole liiga kõva ega jäik.

Lisaks on kitosaanil ka antibakteriaalsed omadused, mis esinevad eelkõige happelises keskkonnas, kuid on sõltuvad ka molekulaarmassist ja deatsetüleerimise astmest⁴⁵. Ravimiuringute tarbeks on kontrollitud kitosaani akuutset toksilisust ning leitud, et kitosaani toksilised toimed on väga madalad – oraalne akuutne toksilisus kitosaanil on 16 g/kg⁴³,

võrdluseks on C-vitamiini ja etanooli toksilisused vastavalt 11,9 g/kg⁴⁶ ja 10,47 g/kg⁴⁷. Kuna kitosaani LD50 väärtus on niivõrd kõrge, siis ei kuulu see ühtegi kategooriasse ning on klassifitseerimata.

2.4.2 Želatiin

Želatiin (joonis 8) on madala Young'i mooduliga (~175 kPa)⁴⁸ ja suure molekulmassiga levinud biopolümeer toiduainetööstuses, meditsiinis ja vähesel määral ka fotograafias⁴⁹. Želatiini valmistatakse kollageeni fiibritest osalisel hüdrolüüsil aluselises või happelises keskkonnas.



Joonis 8: Želatiini monomeeri struktuurvalem.

Kollageeni fiibrid koosnevad erinevatest proteiinidest (näiteks proliin, glütsiin jne) ja nad on funktsioonide poolest enamasti kudede struktuuri osaks⁴⁹. Kõikidest proteiinidest on kollageeni fiibrites esindatud umbes 30%. Želatiin koosneb erinevate aminohapete korduvatest kombinatsioonidest, mille hulgas võivad olla ka želatiini sulamistemperatuuri tõstvad imiinrühmad ($R_2C=NR$)⁴⁹.

Kollageen, želatiini lähtematerjal, on laialt levinud imetajates, seega on võimalik želatiini valmistada sea nahast, veise nahast ja luudest⁴⁹ ning kalade ja krevettide jääkidest⁵⁰. Kuna loomseid jääke tekib palju, siis aitab nendest želatiini tootmine kaasa loomsete jääkide vähendamisele looduses. Sõltuvalt eeltöötlusel kasutatud kemikaalidest jagatakse želatiini A- ja B-tüüpi želatiiniks⁴⁹, millest esimene on töödeldud happega (ingl. k. *acid*) ja teine alusega (ingl. k. *base*). See, kui suur osa kollageenist muundub želatiiniks ja millised on lõpp-produkti omadused, sõltub eeltöötlukest ning kuum-ekstraheerimise tingimustest (pH, ekstraheerimise kestus, temperatuur)⁴⁹.

Erinevalt kitosaanist on želatiin vees lahustuv, kuid üks põhilisi omadusi, mille abil erinevaid želatiine võrreldakse, on lahuse viskoossus, mis on seotud molaarmassi jaotusega molekulis.

Peale selle on veel viskoossus suuresti sõltuv peaahela fraktsioonist molekulis, mis suurema osa puhul mõjub viskoossusele suurenevalt⁴⁹. Kuna želatiini algmaterjal kollageen on väga laialdaselt levinud elusorganismides, siis ei ole želatiin väga toksiline – oraalseks toksilisuseks on 3,75g/kg, mis langeb GHS-i 5. kategooriasse ning see lubab seda kasutada elusorganismide juures, mida kinnitab ka želatiini kasutamine meditsiinis⁴⁹. Nagu ka kitosaanil, on želatiinil⁵⁰ geeli tekkimist võimaldavad omadused, mistõttu IL-is lahustudes tekib homogeenne geel.

3. Metoodika, seadmed, kasutatud kemikaalid

3.1 Kasutatud kemikaalid

Tabel 2: Kasutatud kemikaalide tabel tähtsamate karakteristikutega. Ohutuse H- ja P- laused on välja toodud lisas.

Aine	St [°C]	Kt [°C]	Lahustuvus	Ohutus
Kitosaan (75%-85%, Aldrich)	-	-	-	-
Želatiin (valmistatud sea nahast, Sigma)	-	-	50 mg/mL vees	-
[EMIM][Ac] (98%, Solvionic)	<-20	-	Lahustuv vees, atsetonitriilis, atsetoonis ja diklorometaanis. Mittelahustuv dietüületris	-
Koliin- bikarbonaat (~80%, Sigma)	-	-	-	H315; H319; H335; P261; P305 + P351 + P336
Äädikhape (≥99.8%, Sigma- Aldrich)	16.2	117-118	Veega täielikult segunev	H266; H290; H314; P210; P260; P280; P303 + P361 + P353; P305 + P351 + P336; P370 + P378
Etüülatsetaat (99.8%, Sigma Aldrich)	-84	76.5-77-5	Vees vähelahustuv	H225; H319; H336; P210; P233; P261; P280; P303 + P361 + P353; P370 + P378

3.1.1 Süsinik

Käesolevas töös kasutati elektroodimaterjalina karbiidse päritoluga süsinikke, millest esimene oli CDC-B4C (Y Carbon) ja teine CDC-SiC (TÜ Keemia instituut). Esimese puhul oli tegu karbiidset päritolu süsinikuga, mis on valmistatud 800°C juures boorkarbiidist. CDC-B4C eripinnaks oli mõõdetud Brunauer-Emmett-Teller (BET) teooria järgi 1534,3385 m²/g ja adsorptsioonil saadud keskmine poori läbimõõt 2,55796 nm. Teine süsinik on samuti karbiidset

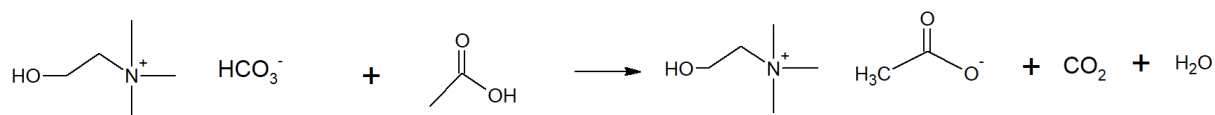
päritolu, kuid valmistatud ränikarbiidist ning töödeldud Cl₂-ga 1100 °C juures ning puhastatud H₂ keskkonnas kuumutades 900 °C juures²⁵. BET teooria järgi mõõdetud eripind oli 1200,7887 m²/g ja adsorptsioonil saadud keskmine poori läbimõõt 1,98430 nm.

3.2 Kasutatud seadmed

- Hielscher UP200S ultraheli homogeniseerija
 - Seadet kasutati 30% võimsusega ja 0,5-se tsükliga (ehk seade vibreeris pool tsükli)
- Bruker Alpha Platinum-ATR FTIR-spektromeeter
 - Resolutsioon: 4 cm⁻¹
 - Ühe analüüsi mõõtmiste arv: 24
 - Spektrivahemik: 4000-400 cm⁻¹
 - Neeldumisspekter
- Princeton Applied Research PARSTAT 2273 elektrokeemiline analüsaator
 - Potentsiaali muutumise kiirus 50 mV/s, pingetel ±2 V, viis tsükli (160 s/tsükel)
- Bruker Avance II 400 Hz tuumamagnetresonantsspektroskoop
- Hitachi Tabletop Microscope TM3000 skaneeriv elektronmikroskoop
 - Elektrone kiirendav pinge 15 kV
- IMAGINGSOURCE CCD-kaamera
- Mettler Toledo DL32 kulonomeetriline Karl-Fischer titraator

3.3 Koliinatsetaadi süntees

Koliinatsetaadi sünteesimiseks viidi läbi asendusreaktsioon, kus omavahel reageerisid koliinbikarbonaat ja äädikhape joonisel 9 näidatud reaktsioonivõrrandi järgi:



Joonis 9: [Ch][Ac]-i sünteesi käigus toimuv reaktsioon.

Koliinbikarbonaati lisati 31,4982 g ja äädikhapet 9,4389 g (mõlema aine moolide arv 0,1534). Äädikhapet lahjendati umbes 1:1-le veega ning seejärel lisati aeglaselt koliinbikarbonaadile

samal ajal lahust segades. Saadud segu jäeti 12 tunniks segama pärast mida ekstraheeriti segu kolm korda 10 ml etüülatsetaadiga. Järgneva paari päeva jooksul eemaldati lõpp-produkti lahusest vaakumis vett ning hilisemal kaalumisel saadi reaktsiooni saagiseks 92% ja Karl Fischeri tiitrimisel veesisalduseks 10,8%.

FT-IR (Lisa 3): 3192 cm^{-1} (-OH), 3029 ja 2858 cm^{-1} (C-H), 1567 cm^{-1} (C=O), 1385 cm^{-1} (C-H), 1330 cm^{-1} (-OH), 1087 cm^{-1} (C-O), 1137 ja 1056 cm^{-1} (C-N)⁵¹

¹H NMR (Lisa 3): ¹H NMR (400 MHz, D₂O): δ (ppm) = 3,99 (m, 2H, NCH₂), 3,46 (t, 2H, CH₂OH), 3,14 (s, 9H, N(CH₃)₃), 1,86 (s, 3H, CH₃). Tuumamagnetresonantsspektroskoopia viidi läbi ja interpreteeriti Kaija Põhako-Esko poolt.

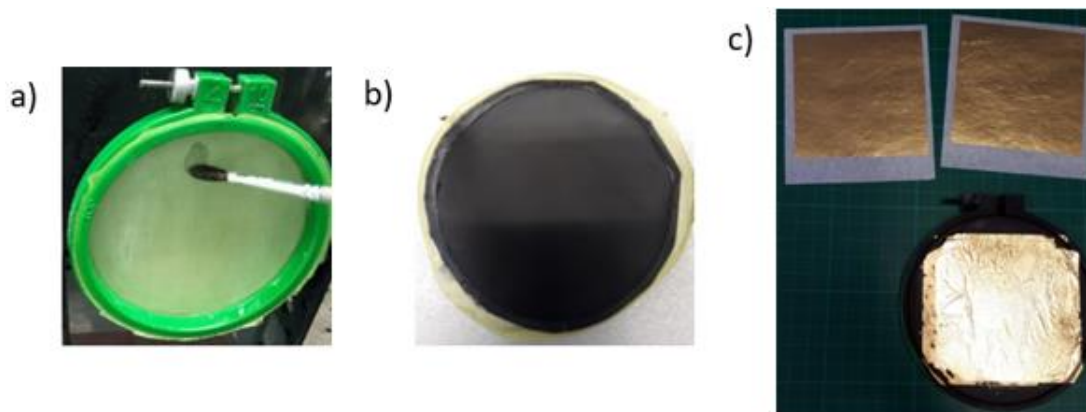
3.4 Täituri valmistamine

Käesoleva töö esimese täituri puhul kasutusel olnud retsepti, mille järgi on varasemalt valmistatud mitte-bioühilduvatest materjalidest (PVdF baasil membraan, imidasooliumi baasil IL, solvendina dimetüülatsetamiid, 4-metüül-2-pentanoon)¹¹ koosnevaid täitureid. Kui algselt oli biopolümeerina kasutusel ainult kitosaan ja IL-na ainult [Ch][Ac], siis hilisemate katsete käigus katsetati kitosaani ja želatiini erinevaid segusid ning [Ch][Ac] asemel [EMIM][Ac]-d. Peale polümeeride ja IL-i kasutati veel ka kahte erinevat süsinikku (CDC-B4C, CDC-SiC) ning ohutumat solventi (10% äädikhappe vesilahus). Kuna uus solvent on vesilahuses, siis on täiturit lihtsam valmistada ja samuti ühildub roheline keemia põhimõtetega³⁹.

3.4.1 Valmistamismeetod

Täituri valmistamisel võeti aluseks Kaasik, *et al.*¹¹ artiklis välja toodud metoodika, mida käesolevas töös arendati bioühilduvate ainetega töötamise jaoks. Esmalt valmistati ette membraani ja elektroodi lahused, mis sisaldasid polümeeri või polümeeride segu, IL-i ja solventi ning elektroodi lahuse puhul oli veel lisatud ka süsinikku. Katsekehad valmistati komponente ja nende omavahelisi suhteid varieerides.

Membraan kanti tikkimisraamile pingestatud siidist armatuurile pintseldades (joonis 10a). Armatuurile kanti pintsliga membraan peale ühe kihi haaval, esimesed kaks kihti lisati samale poole armatuuri, et tekitada siidi peale esimene ühtlane kiht, mille peale saaks membraani edasi kanda¹¹.



Joonis 10: a) Membraani peale kandmine; b) Kuivanud elektroodiga täitur; c) Kulla lehed ja kullaga kaetud elektrood.

Iga lisatud kihi järel kuivatati membraan kuumaõhupuhuriga ja pärast teist kihti lisati membraani mõlemale poole kordamööda. Ühtlase membraani ning piisava elektrolüüdi koguse saavutamiseks lisati ühele poole raami kuus ja teisele poole viis kihti (paksus $\sim 50 \mu\text{m}$), misjärel jäeti membraan 12 tunniks kuivama.

Enne elektroodi pihustamist segati elektroodi lahust 15 minutit ultraheli homogeniseerijaga. Elektroodi lahust pihustati aereograafiga membraanile ja kuivatati kuumaõhupuhuriga peale igat kihti. Kihte pihustati kordamööda mõlemale poole raami soovitud paksuse saavutamiseni (ligikaudu $150 \mu\text{m}$), misjärel jäeti elektroodiga täitur 12 tunniks kuivama. Valminud komposiit (membraan ja sellele pihustatud elektroodid) on välja toodud joonisel 10b.

Süsinikelektroodiga täituriid vajavad töötamiseks laengukollektoreid (joonis 10c), milleks kasutati kullast lehti (paksusega ligikaudu 150 nm). Laengukollektorid liimiti elektroodide peale lahjendatud membraani-lahuse abil, pärast mida jäeti täitur 12 tunniks kuivama. Käesolevas töös kasutati laengukollektorite pealekandmiseks kolme erinevat meetodit: rullimine, pressimine ja raamil pressimine. Täpsem meetodite võrdlus on antud töö osas 3.4.2. Pärast laengukollektorite pealekandmist ja viimast kuivatamist lõigati valmistatud materjalist skalpelliga armatuuri kiududega paralleelselt välja $4 \times 20 \text{ mm}$ suurused täituriid (katsekehad).

3.4.2 Laengukollektorite pealekandmise meetodid

Kuigi süsinikelektrood on elektrit juhtiv, siis ainult süsiniku kasutamisel on takistus piki elektroodi liialt suur ja paindumine toimuks ainult kontaktide vahetus läheduses. Seda põhjusel, et poorsuse tõttu ei pruugi olla süsiniku terad kõige optimaalsemas kontaktis ja terad asuvad polümeerist maatriksis, mis mõlemad suurendavad süsinikust elektroodikihi elektrilist takistust. Takistuse vähendamiseks liimitakse elektroodide pinnale kullast laengukollektorid, mille abil vähendatakse täituri elektroodi piki-takistust ning suurendatakse liigutuse kiirust¹⁴.

Laengukollektorid lisati elektroodi külge liimiga, milleks kasutati lahjendatud membraani lahust¹¹.

Esimeseks lanegukollektorite pealekandmise viisiks oli rullimine. Peale elektroodi kihtide kuivamist võeti materjal tikkimisraami pealt maha ning ning lõigati välja 8 x 4,5 cm tükk, mis kleebiti servadest metalltoru külge. Liim kanti pihustades elektroodile ja toruga rulliti ühe sujuva liigutusega kuld elektroodi peale, misjärel materjali kuivatati 10-15 minutit naatriumlambi all. Selliselt lisati mõlemale elektroodile kaks kihti kulda.

Teiseks meetodiks oli pressimine, mille puhul võeti kuivanud elektroodiga materjal tikkimisraamilt ära ja eemaldati elektroodiga katmata alad äärtes. Seejärel kaeti mõlemad elektroodid liimiga ja asetati kõva pinna peal olevale kulla-lehele. Teisele poole asetati samuti kullaga leht ja pandi peale raskus, mis kulla elektroodi külge pressiks. Raskust hoiti peal 5 minutit, pärast mida eemaldati paberlehed, mille peal kuld oli ja kuivatati täiturit 10-15 minutit naatriumlambi all. Selliselt lisati mõlemale elektroodile kaks kihti kulda.

Kolmandaks meetodiks oli tikkimisraami peal oleva materjali pressimine. Ühele elektroodile pihustati peale liimi ja teine elektrood paigutati kõva pinna peale ning kuld asetati liimi peale. Kullale asetati peale raskus, mis eemaldati 5 minutit hiljem, pärast mida eemaldati kulda kandnud leht ja kuivatati materjali naatriumlambi all 10-15 minutit. Selliselt lisati mõlemale elektroodile kaks kihti kulda.

3.4.3 Täiturite kuivatamine

Täituri valmistamise iga etapi vahel jäeti materjal 12 tunniks kuivama õhu kätte. Kuigi kuivatamisel vaakumis ja kõrgemal temperatuuril oleks eemaldatud suurem kogus vett, siis arvestades valmistatud täituri rakendust (õhu käes liigutamine) ei olnud see vajalik, sest vaakumis kuivatatud materjal oleks ikkagi õhust vett sidunud ja saavutanud tasakaaluoleku. Veesisalduse mõju täituri omadustele antud töö käigus ei uuritud.

3.5 Indekseerimine

Antud töö käigus valmistati mitmeid katsekehasid, mis on indekseeritud H-tähega, millele järgneb katsekeha valmistamise järjekorra number (H1-H15). Katsekehade retseptid on välja toodud tabelis 3 ja varieeritud parameetrid, koos saavutatud paindenurkadega tabelis 4 (paindenurga mõõtmine on kirjeldatud punktis 2.6.1).

Tabel 3: Katsekehade retseptid, kus on värvidega välja toodud, millist IL-i ja süsinikku valmistamiseks kasutati.

Nimetus	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12	H13	H14	H15
Membraan															
IL [g]	0.9994	0.9994	0.9994	0.4987	0.4987	0.3012	0.3012	0.3012	0.3075	0.5039	0.5512	0.5512	0.583	0.5512	0.5512
Kitosaan [g]	1.0002	1.0002	1.0002	0.3334	0.3334	0.1503	0.1503	0.1503	0.1004	0.2328	0.2559	0.2559	0.314	0.2559	0.2559
Želatiin [g]	0	0	0	0	0	0.05	0.05	0.05	0.0995	0.1037	0.0961	0.0961	0.0965	0.0961	0.0961
Solvent [ml]	50	50	50	16.67	16.67	10	10	10	10	16.66	16.66	16.66	19.5	16.66	16.66
Elektrood															
IL [g]	0.4982	0.4939	0.4938	0.6473	0.8585	0.1	0.387	0.387	0.1033	0.2539	0.2574	0.2723	0.3125	0.27	0.2534
Kitosaan [g]	0.522	0.4993	0.4972	0.4564	0.5768	0.0754	0.1878	0.1878	0.0494	0.1143	0.074	0.075	0.157	0.1247	0.13
Želatiin [g]	0	0	0	0	0	0.0266	0.0687	0.0687	0.0501	0.0517	0.0421	0.0428	0.0511	0.0412	0.0456
Süsinik [g]	0.4991	0.5012	0.5043	0.4661	0.5728	0.1025	0.2537	0.2537	0.2497	0.1679	0.1708	0.1686	0.2057	0.1648	0.1731
Solvent [ml]	25	43.25	43.25	40	43.25	8.65	21.625	21.625	21.625	21.625	14.5	14.5	18	14.5	14.5
	[Ch][Ac]			[EMIM][Ac]				CDC-B4C				CDC-SiC			

Tabel 4: Katsekehade parameetrid.

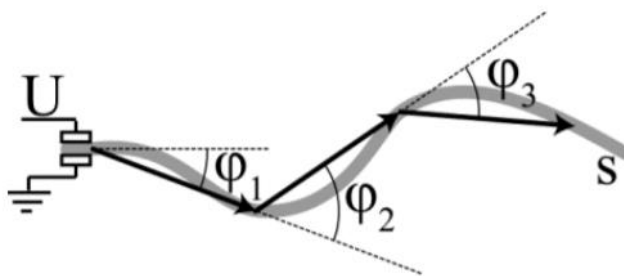
	IL	Süsinik	Polümeer(id)	Polümeer ide massisuh e	Kuldamisviis	Maksimaalne paindenurk [°]
H1	[Ch][Ac]	CDC-B4C	Kitosaan	-	Rullitud	2,3
H2	[Ch][Ac]	CDC-B4C	Kitosaan	-	Rullitud	1,6
H3	[Ch][Ac]	CDC-B4C	Kitosaan	-	Raamil pressitud	1,7
H4	[Ch][Ac]	CDC-B4C	Kitosaan	-	Raamil pressitud	36,8
H5	[Ch][Ac]	CDC-SiC	Kitosaan	-	Pressitud	1,3
H6	[Ch][Ac]	CDC-SiC	Kitosaan/Želatiin	75/25	Pressitud	0
H7	[Ch][Ac]	CDC-SiC	Kitosaan/Želatiin	75/25	Pressitud	1,4
H8	[Ch][Ac]	CDC-SiC	Kitosaan/Želatiin	75/25	Pressitud	2,2
H9	[Ch][Ac]	CDC-SiC	Kitosaan/Želatiin	50/50	Pressitud	0,2
H10	[Ch][Ac]	CDC-SiC	Kitosaan/Želatiin	70/30	Pressitud	0,2

H11	[EMIM] [Ac]	CDC-SiC	Kitosaan/Želatiin	75/25	Pressitud	3,7
H12	[EMIM] [Ac]	CDC-B4C	Kitosaan/Želatiin	75/25	Pressitud	1,5
H13	[Ch][Ac]	CDC-B4C	Kitosaan/Želatiin	75/25	Pressitud	1,8
H14	[EMIM] [Ac]	CDC-B4C	Kitosaan/Želatiin	75/25	Pressitud	5,1
H15	[EMIM] [Ac]	CDC-SiC	Kitosaan/Želatiin	75/25	Pressitud	10,6

3.6 Täituri karakteriseerimine

3.6.1 Paindenurga mõõtmine

Täituri esmasel karakteriseerimisel mõõdeti täituri maksimaalset paindenurka. Selleks kasutati süsteemi, kus täitur asetati kullast kontaktide vahele ja rakendati kolmnurkse signaalikujuga potentsiaali, mille amplituud erinevate sageduste (0.01; 0.1; 1 ja 5 Hz) korral oli $\pm 2V$. Liikumist filmiti kaameraga ning LabView programmi abil jagati täitur võrdse pikkusega vektoriteks. Programmi abil mõõdeti vektorite ja samast punktist tõmmatud puutujate vahelisi nurkasid, mis lõpuks summeeriti⁵² (joonis 11). Nurkade graafikule kandmisel tekkis sinusoidaalne joon, kust leiti kahe maksimumi vahe ja jagades seda kahega saadigi paindenurk, mille võrra täitur end liigutab ühele poole. Kirjeldatud mõõtmisi viidi iga täituri juures läbi kaks korda ja kirjeldatud paindenurgad on keskmised nendest mõõtmistest.



Joonis 11: Täituri peal olevad vektorid, mille vaheliste nurkade muutust arvutiprogramm jälgib⁵³.

3.6.2 Skaneeriva elektronmikroskoobiga murdepinna uurimine

Täituri puhul uuriti, kas liigutuse tagajärjel toimub täituri delamineerimist. Ettevalmistusena rakendati täiturile samasugune pingestamise tsükkel nagu eelnevalt kirjeldatud ning seejärel

külmutati täitur vedelas lämmastikus ja murti pooleks, et mitte täituri sisu deformeerida. Saadud tükke uuriti Hitachi TM3000 skaneeriva elektronmikroskoobi all.

3.6.3 Tsükliline voltamperomeetria

Tsükliline voltamperomeetria (CV) on levinud analüüsimeetod elektrokeemias, mille käigus rakendatakse tööelektroodile ajas lineaarselt muutuvat pinget (kolmnurksignaali) ning mõõdetakse voolu. Kuna käesolevas töös valmistatud materjal on oma olemuselt väga sarnane elektrilise kaksikkihi kondensaatoriga (vt osa 2.2.2), siis oli selle eksperimendi peamiseks eesmärgiks valmistatud täituri mahtuvuslike omaduste uurimine.

CV tulemusi kujutatakse graafiliselt selliselt, et x-teljel on potentsiaal ja y-teljel vool (või voolutiheduse) väärtused. Ideaalse kondensaatori (ideaalse mahtuvusliku käitumise) korral on voolu ja potentsiaali sõltuvuse graafikul kujutatud ristküliku kujuga. See tähendab, et vool on rakendatud potentsiaalivahemikus potentsiaalst sõltumatu ning potentsiaali ümberlülitamisel muutub kohe voolu märk⁵⁴. Varasemalt on mitte-bioühilduvate IEAP täituri korral näidatud ideaalsele mahtuvuslikule käitumisele lähenevat käitumist¹¹. Kõik käesolevas töös kirjeldatud CV-d on tehtud kaheelektroodses süsteemis toatemperatuuril õhu käes kuldsete kontaktide vahel. Kõikide täituri CV-d on eraldi välja toodud töö lisas (lisa 2).

3.6.4 Jäikuse mõõtmine

Täituri jäikuse iseloomustamiseks viidi läbi katse, mille käigus kinnitati täitur laserkaugusmõõdiku ette, pandi võnkuma ning mõõdeti täituri omavõnkesagedust. Kiesewetter *et al.*⁵⁵ järgi mõõdeti omavõnkesagedust kasutades täituri elastsusomadusi. Mõõdetud omavõnke sageduse abil arvutati valemi 1 järgi täituri paindemoodul:

$$E = 48\pi^2 \cdot \rho \cdot f_r^2 \cdot l^4 \cdot \lambda_t^{-4} \cdot h^{-2} \quad (1)$$

Valemis tähistab E paindemoodulit, ρ täituri tihedust, f_r täituri omavõnkesagedust, l täituri vaba pikkust, λ_t ($=1,875$ m) konstanti ja h täituri paksust. Mõõtmised viidi läbi kolmel erineval täituri vabal pikkusel, millest saadud tulemustest võeti keskmine.

4. Tulemuste arutelu

4.1 Täituri valmistamise meetodi arendamine

4.1.1 Elektroodi lahuse homogeniseerimine

Elektroodis katsetati kahte tüüpi süsinikke – CDC-B4C ja CDC-SiC. Kuigi viimase puhul pole tegu omadustelt parema süsinikuga, siis on see odavam ja kättesaadavam. Pärast elektroodis CDC-SiC süsiniku kasutusele võtmist tõusis pihustatavate kihtide arv membraanile järsult (18→25). Analüüsimisel selgus, et süsinik oli lahuses pärast segamist aglomeerunud, mis tekitas lahusesse süsiniku kontsentratsioonigradiendi, mille tõttu pihustati iga kihiga korraga membraanile väiksem kogus süsinikku. Süsiniku aglomeerumise vältimiseks segati edaspidi elektroodi lahust enne pihustamist ultraheli homogeniseerijaga 15 minutit, et lahuses oleksid kontsentratsioonid ühtlasemad.

4.1.2 Laengukollektorite kinnitamine

Esimesed täituriid (H1 ja H2) valmistati sarnaselt varem kasutusel olnud täituriite valmistamismetoodikale¹¹, kus kulla lehed rulliti torule kinnitatud täituriile. Kui PVdF-süsinik¹¹ täituriite puhul oli antud meetod kõige efektiivsem, siis käesolevas töös valmistatud täituriite puhul lahusega üle pihustamine paisutas seda niivõrd palju, et kulla defektideta pealekandmine muutus võimatuks. Defektideks loeti siinkohal pinna ebaühtlust ja auke, kuhu kuld polnud kinni jäänud. Paisumise elimineerimiseks katsetati rullimist ka selliselt, et lõigatud täitur oli toru küljes kinni ainult ühest servast, kuid tulemusena defektide hulk ei vähenenud.

Järgmiste katsete ajal (H3 ja H4) kinnitati kuld ajal, mil täitur oli veel tikkimisraami küljes kinni, sest sellisel juhul oli armatuur pingestatud, mis andis vähem ruumi materjalile paisumiseks. Pihustades lahjendatud membraani lahust pingestatud armatuurile toimus paisumine ainult vähesel määral, mis vähendas defektide hulka märgatavalt. Siiski oli täituri pinnal veel defekte, mistõttu katsetati veel ka täituri raamilt maha võtmist ja seejärel pressides, rullimata, kullaga katmist. Viimase meetodiga olid saavutatud tulemused kõige paremad, sest pind oli sile ja kõik täituri osad olid kullaga kaetud, mistõttu valmistati ülejäänud katsekehad (H5-H15) just sellel meetodil. Selliselt ei paranenud mitte ainult pinnakvaliteet, vaid vähenes ka ajakulu, sest ülejäänud meetodite puhul toimus kullaga katmine ühe kihi kaupa.

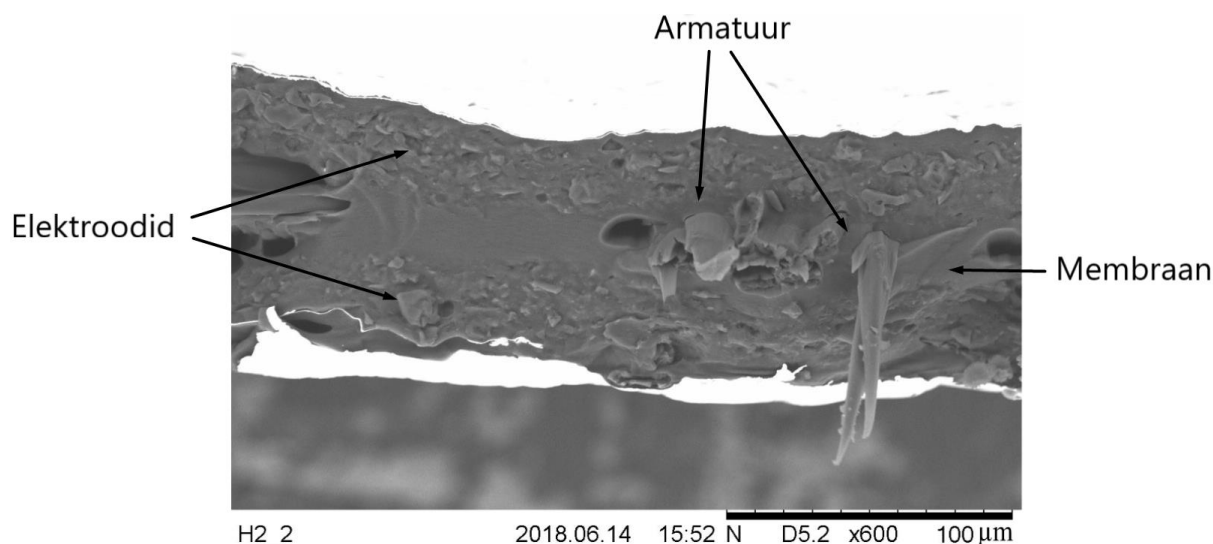
Järgnevalt paindenurka käsitlevates tulemuste arutelu osades on tulemused välja toodud sagedusel 0,01 Hz, et täituriite saavutatavad nurgad oleksid võimalikud suured, mistõttu tulevad täituriite paindenurkade erinevused paremini välja.

4.2 Täituri retsepti väljatöötamine

Algses retseptis olnud polümeerid, IL-id ja solvent asendati järgnevate bioühilduvate materjalidega: kitosaan, želatiin, [Ch][Ac], [EMIM][Ac] ja äädikhappe vesilahus. Kuna bioühilduvatele materjalidele üle minnes olid lahused liialt viskoossed, siis suurendati seal solvendi kogust. Siiski jäi elektroodi lahus liiga viskoosne, et seda aerograafi abil ühtlaselt pihustada, mistõttu oli vaja solventi juurde lisada suhtes 1:2, kus esimesse osasse on juba sisse arvestatud lahuses olnud solvent. Kuna esimeste täituri puhul oli probleemiks väike liigutus ja suur jäikus, siis lisati süsteemi juurde IL-i, mille mõju kirjeldatakse peatükis 4.4. Lisaks sellele otsiti optimaalset želatiini kogust materjalis (peatükk 4.5), mis suurendaks ainult kitosaaniga täituri liikumist. Katsekehade retseptid on välja toodud tabelis 3 ja polümeeride massisuhted tabelis 4.

4.3 Täituri delamineerumise ja struktuuri uurimine

Kuigi täituriid koosnevad erinevatest kihtidest, siis puudub membraani või elektroodi siseselt kihtide vaheline piirpind tänu lahuse pealekandmisel toimuvale lokaalsele lahustumisele, mis võimaldab kihtidel homogeniseeruda. Täpselt samamoodi toimub lahustumine ka täituri membraani ja elektroodi vahel, kus ei ole üheselt nähtavat piirpinda.



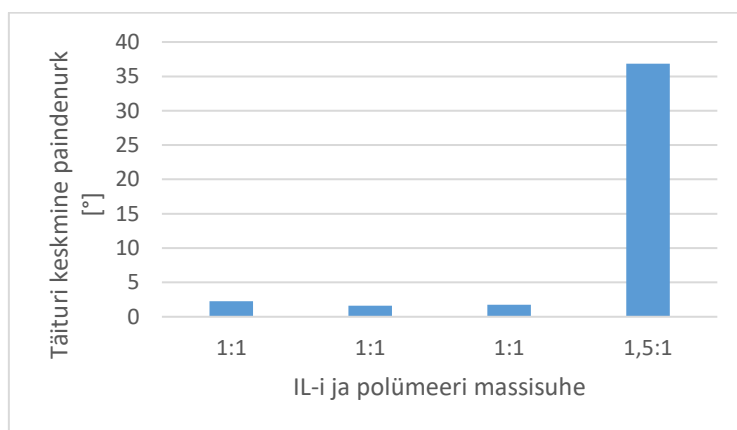
Joonis 12: SEM-i pilt, pärast täituri liigutamist kus on välja toodud armatuur, membraan ja elektroodid.

Kihi muutumisest annavad SEM-i pildi peal (joonise 12) ainsana märku elektroodis olevad süsiniku osakesed, sest ülejäänud ainete suhted on membraani ja elektroodi lahustes võrdsed. Samuti ei ole pildil näha märke delamineerumisest, mis piiraks kõvasti täituri eluiga. Homogeense materjali valmistamine teeb täituri mehaaniliselt tugevamaks ja võimaldab ioone

potentsiaali rakendamisel suuremas ulatuses ümber orienteerida, sest elektrolüüti on materjalis igal pool, mistõttu toimubki täituri paindumine.

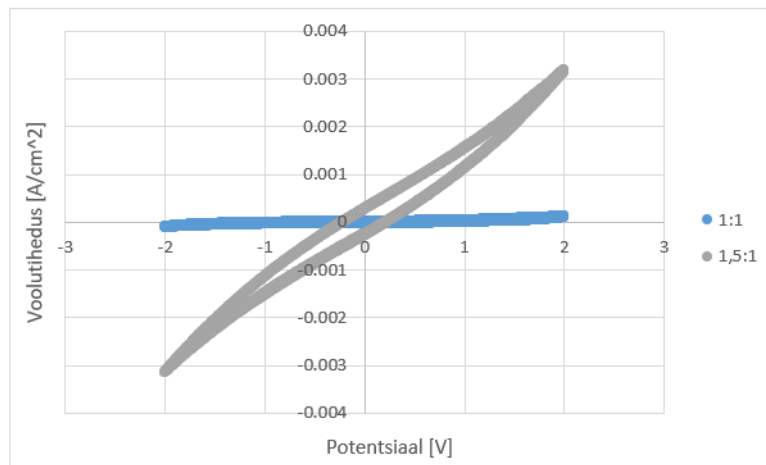
4.4 Paindenurga sõltuvus ioonse vedeliku hulgast

Esimesed täituriid (H1-H3) näitasid testimisel väga väikseid paindenurkasid, mida oli silmaga keeruline jälgida – umbes 1,5 kraadi ning olid niivõrd jäigad, et mehaaniliselt deformeerides praksusid. Samas ei toimunud praksumise järel delamineerumist ega täituri purunemist, mida kontrolliti SEM-i piltide abil. Liikumise võimendamiseks suurendati süsteemis IL-i kogust 50 massi% võrra (H4), mille peale liigutas uus täitur ennast elektrilise potentsiaali rakendamisel mitukümmend korda rohkem.



Joonis 13: IL-i hulga mõju täituri paindenurgale, graafikudel vastavalt H1; H2; H3 ja H4.

Nagu on näha ka joonisel 13, siis toimus paindenurga umbes 20-kordne tõus, mis tähendab, et varasem elektrolüüdi kogus süsteemis ei olnud piisav, et testimiseks kasutatava potentsiaali muutumise kiiruse juures saavutada isegi silmaga nähtavat paindenurka. Kui algselt oli probleemiks ka täituri küllaltki suur jäikus, siis IL-i lisamisega muutus täitur kokkuvõttes elastsemaks, mis muutis mehaanilise takistuse väiksemaks ja võimaldas suuremat paindenurka. Seda järeldust kinnitab ka joonis 14, kus on välja toodud H3 ja H4 CV tulemused. Sealt on näha, et H4-ja läbivad voolutihedused on kordades suuremad, kui H3-l, mis viitab parematele juhtivuslikele omadustele, kuigi CV kuju viitab pigem takistuslikele, kui mahtuvuslikele omadustele.



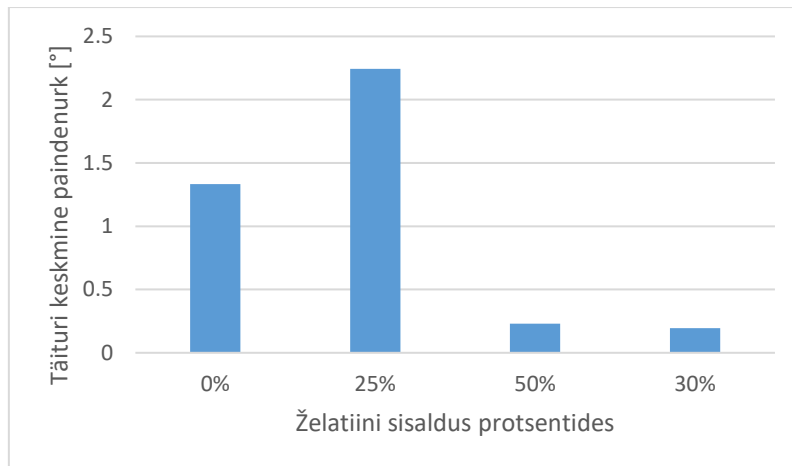
Joonis 14: H3 ja H4 CV mõõtmiste tulemused.

Kuigi esimeste katsete juures (H1 ja H2 rullitud vs H3 raamil pressitud) oli kasutatud erinevaid viise kulla peale kandmiseks ja suur erinevus oli ka pinnakvaliteedis, siis graafiku 1 põhjal saab väita, et need faktorid on võrreldes IL-i kogusega palju väiksemad paindenurga mõjutajad, sest maksimaalne erinevus kahe katsekeha vahel on umbes 0,7 kraadi.

4.5 Paindenurga sõltuvus želatiini sisaldusest

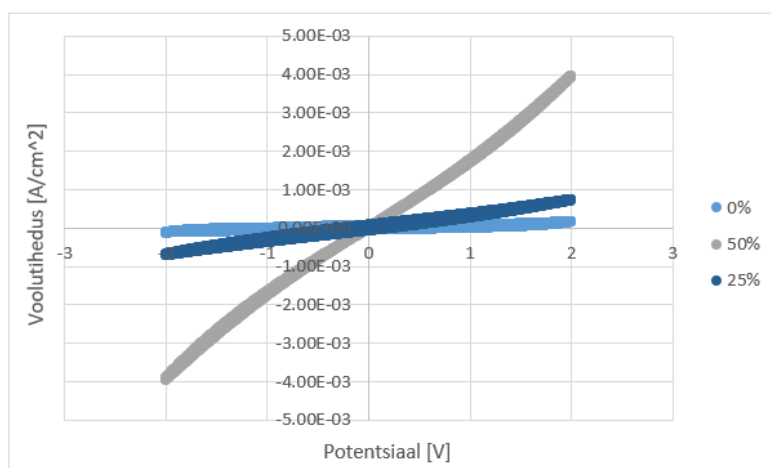
Kuna kitosaani Young'i moodul on suurem kui želatiini oma, siis võis eeldada, et ainult kitosaaniga valmistatud täiturid on jäigemad. Seda kinnitas ka see, et esimesed lihased praksusid mehaanilisel deformeerimisel, mis viitas materjali jäikusele. Täituri elastsemaks muutmiseks lisati süsteemi peale kitosaani veel ka želatiini, mis oma olemuselt on elastsem. Järgnevate katsete jooksul otsiti optimaalset kitosaani ja želatiini suhet, mis muudaks täiturit elastsemaks ning samuti suurendaks ka paindenurka. Joonisel 15 on välja toodud täituri paindenurgad erinevate kitosaani/želatiini suhete juures.

Seda, et želatiini sisaldusega täiturid oli elastsemad oli võimalik märgata juba täituri käes hoides. Tulemused kinnitasid hüpoteesi, et želatiini lisamine süsteemi suurendab täituri paindenurka ning seda põhjustas täituri jäikuse vähenemine, mis võimaldas kasutada vähem energiat sisepingete ületamiseks. Samas jäi želatiini 25% sisalduse juures paindenurga tõus oodatust väiksemaks. Tõstes želatiini koguse materjalis 30% peale toimus paindenurga järsk langus ja sama tase püsis veel ka 50% sisalduse juures.



Joonis 15: Želatiini sisalduse mõju täituri paindenurgale, graafikul vastavalt H5; H8; H9 ja H10.

See viitab sellele, et želatiini liigsel lisamisel muutus materjal liiga elastseks või tekkisid ebasoodsad interaktsioonid. Sellised interaktsioonid võivad põhjustada elektroodi struktuuri kompaktsemaks muutumist želatiini koguse suurenedes (see ilmnes asjaolust, et sama paksusega elektroodi saavutamiseks tuli pihustada rohkem kihte võrreldes ainult kitosaani sisaldava materjaliga) või interakteerub želatiin IL-ga selliselt, et see pärsib täituri liikumist.



Joonis 16: Erinevate želatiini sisaldustega täiturite CV-d, ülevalt alla vastavalt H5, H9 ja H8.

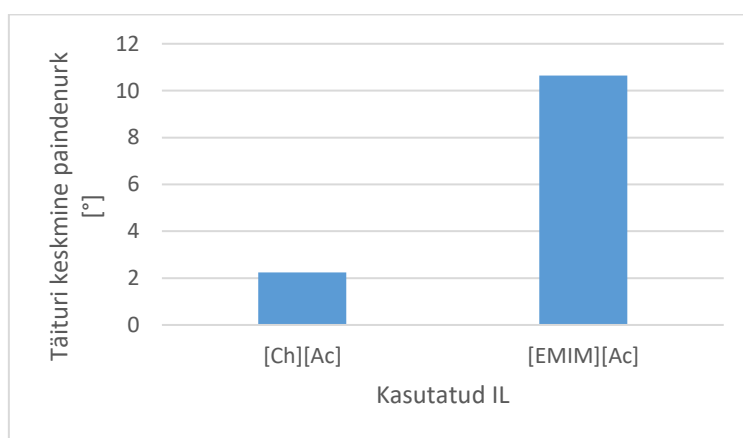
Jooniselt 16 on näha, et želatiini koguse suurenemisega suureneb ka voolutihedus, mis täiturit läbib, kuid väheneb täituri paindenurk. Kuigi üldiselt on tegu hea omadusega, siis ei teki ühegi täituri puhul graafikul ristikülilikulist potentsiaali-voolu sõltuvust, mis viitab halbadele mahtuvuslikele omadustele.

Kuigi 25% želatiini sisaldus näib olevat kõige optimaalsem polümeeride segu läbiviidud katsetest, siis analüüsides kõrgemate želatiini sisaldustega valmistatud täitureid jõuti järeldusele, et 25% sisaldus ei ole ilmtingimata süsteemi jaoks kõige optimaalsem. Seda seetõttu, et 25% kitosaani asendamisega saavutatud paindenurga suurenemine oli ootamatult

väike ja järsu paindenurga langusega liikudes 25% sisalduselt 30% peale. Edaspidi tuleks uurida veelgi madalamaid želatiini sisaldusi.

4.6 Paindenurga sõltuvus ioonsest vedelikust

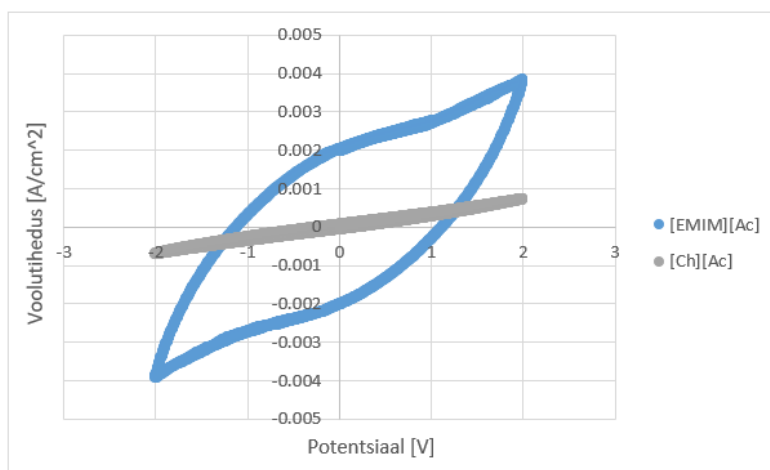
Kuigi [Ch][Ac] on oma olemuselt väga biosõbralik, siis kasutati käesolevas töös ka teistsuguste omadustega IL-i, [EMIM][Ac]-d, mis on küll toksilisem, kuid akuutse toksilisuse järgi langes suhteliselt madala toksilisusega ainete klassi. Olemuselt võiks [EMIM][Ac] olla parema juhtivusega, kui [Ch][Ac], sest selle aine katiooni aluseks on imidasoolium, mida sisaldavad IL-id on paremate juhtivustega⁵⁶.



Joonis 17: Paindenurga sõltuvus IL-st, graafikul vastavalt H8 ja H15.

Joonis 17 on näha, et [EMIM][Ac]-ga valmistatud täituri saavutatud paindenurk on pea 5 korda suurem kui täituril, mis valmistati [Ch][Ac]-ga. Kuigi oleks loogiline väita, et parema juhtivusega elektrolüüt peaks aitama saavutada ka suuremat paindenurka, siis võivad siin lisaks oma osa mängida ka polümeeri ja IL-i vahelised interaktsioonid. Seetõttu oleks vaja analüüsida ka CV andmeid.

Jooniselt 18 pole võrreldes H15 CV-ga näha H8 risküliku kujule lähenevat potentsiaali-voolu sõltuvust, sest H15 täituri voolutihedus on piisavalt nii palju suurem, et H8 ei paista välja. See, et voolutihedus on nii palju suurem [EMIM][Ac]-ga viitab sellele, et [EMIM][Ac] juhtivus on antud süsteemis parem, kui [Ch][Ac] oma.



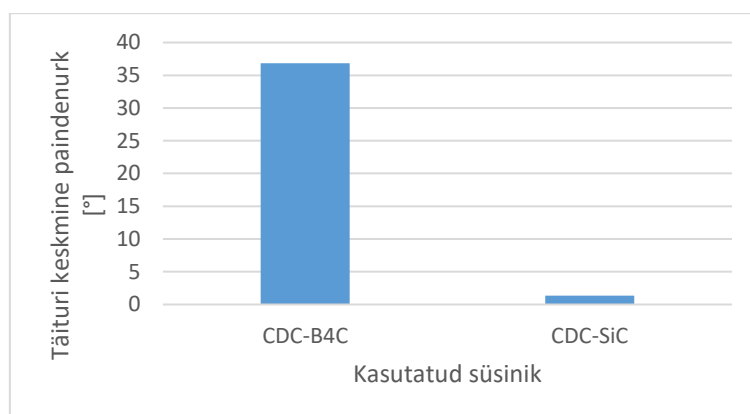
Joonis 18: Ülevalt alla vastavalt täituri H15 ja H8 CV tulemused.

Kui jälgida kõrvuti H8 ja H15 liikumist, siis tekkis erinevus täituri liikumissuuna vahel – [EMIM][Ac]-ga täitur liigutas end vastavalt joonisele 1, aga [Ch][Ac]-ga täitur vastupidi. Sama seaduspärasuse kehtib kõigi [EMIM][Ac] ja [Ch][Ac]-ga valmistatud täituri kohta. Kuna anioonid on mõlema IL-i puhul väiksemad, kui katioonid, siis aniooni toimel peaks elektrood mõlemal juhul vähem paisuma vähem ($[\text{Ch}]^+$ - $179 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $[\text{Ac}]^-$ - $71 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $[\text{EMIM}]^+$ - cm^3/mol)⁶⁰. Avastatud seaduspärasus võib tähendada, et kui [EMIM][Ac] puhul paisus pärast ionide ümberpaiknemist katioonid enda poole tõmmanud elektroodiga täituri pool, sest anioonid on selles IL-is väiksemad, siis [Ch][Ac] puhul paisus täitur ainult anioonide tõttu, mis viitab sellele, et koliiniioon liikus vähe või üldse mitte. See tähendab, et liikumine toimus enamjaolt positiivse potentsiaaliga elektroodi poole, mistõttu toimus täituri paisumine [EMIM][Ac]-ga valmistatud täituri suhtes teisel pool.

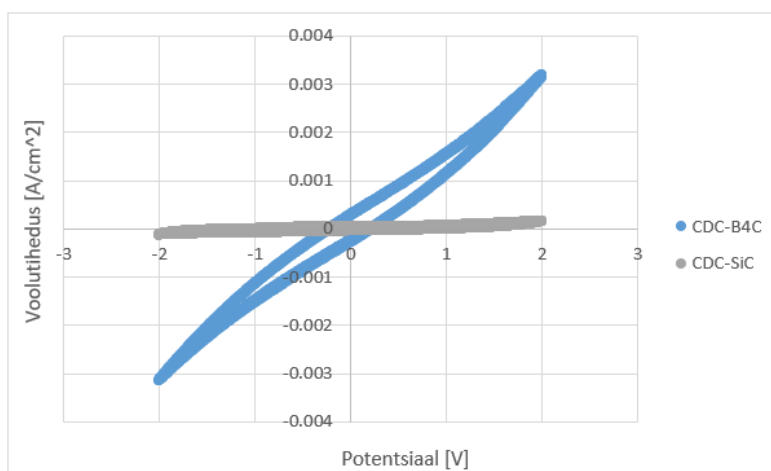
Kuna vaadeldavate täituri puhul on anioon sama, siis peab olema erinevus tingitud just katioonist. See viitab sellele, et H8 puhul kasutatud koliini katioon elektroodide pingestamisel liigub vähe või ei liigu üldse. Üheks tõenäolisemaks põhjuseks on [Ch][Ac] katiooni liikumist takistavad interaktsioonid polümeeriga, mis esinevad vesiniksidemete näol. Kuna koliini etüülahela küljes on -OH rühm ja polümeeridel on samuti palju vesiniksidemeid võimaldavaid funktsionaalrühmasid (-NH₂, =O, -OH jne), siis võivad nende vahel tekkida vesiniksidemed, mis takistavad koliini katiooni liikumist⁵⁷. Kuigi vesiniksidemed peaksid tekkima ka $[\text{Ac}]^-$ ja $[\text{EMIM}]^+$ ning biopolümeeride vahel, siis katsetest ei järeldu nende interaktsioonide takistavat mõju paindumisele. Lisaks on täheldatud vesiniksidemeid ka IL-i katioonide vahel^{58,59}, siis on $[\text{EMIM}]^+$ puhul katsetest näha, et selle katiooni liikumine pole antud süsteemis sedavõrd takistatud.

4.7 Paindenurga sõltuvus süsinikust

Uurimustöös kasutatud täiturite valmistamiseks kasutati kahte erinevat karbiidse päritoluga süsinikku, millest CDC-B4C oli täituri jaoks paremate omadustega, kui teine, CDC-SiC süsinik. CDC-B4C-ga valmistati H1-H4, H12-H14 ning ülejäänud, H5-H11 ja H15 valmistati CDC-SiC süsinikuga. Kahe süsiniku kasutamise eesmärgiks oli uurida polümeeride ja IL-ide käitumise erinevusi erinevat päritolu süsinikega.

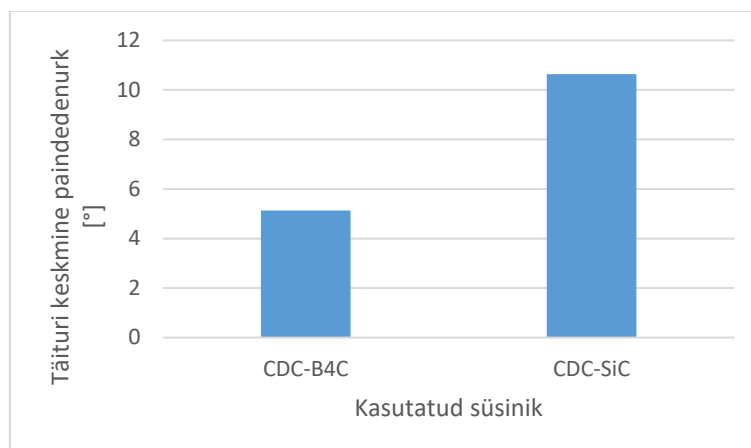


Joonis 19: Kitosaaniga valmistatud täitured, kus on kasutatud erinevat tüüpi süsinikku, graafikul vastavalt H4 ja H5.

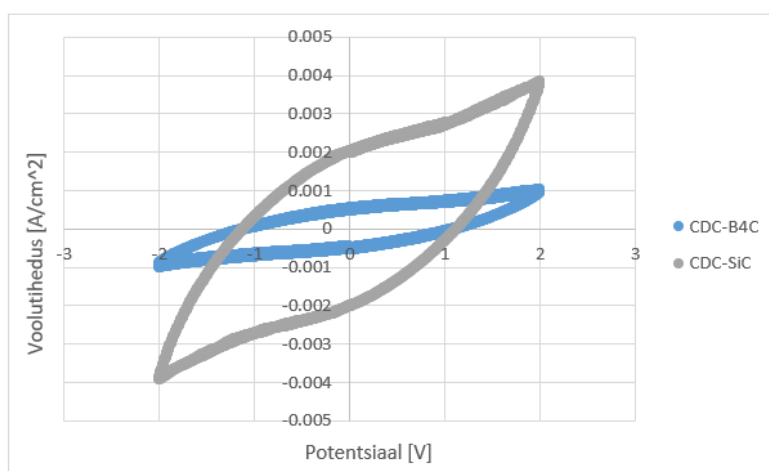


Joonis 20: Ülevaalt alla vastavalt täiturite H4 ja H5 CV tulemused.

Joonised 19 ja 20 kinnitavad teadmist, et CDC-B4C-l on liigutamiseks paremad omadused eripinna ja keskmise poori diameetri näol, sest kasutades kitosaani ja [Ch][Ac]-d on CDC-B4C-ga paindenurk ning täiturit läbiv voolutihedus suurem. Anomaalia tekkis aga hetkel, mil süsteemi lisati želatiini ning IL-na kasutati [EMIM][Ac]-d.



Joonis 21: Kitosaani ja želatiiniga valmistatud täituriid, kus on kasutatud erinevat tüüpi süsinikku, graafikul vastavalt H14 ja H15.



Joonis 22: Ülevalt alla vastavalt katsekeha H14 ja H15 CV tulemused.

Joonisel 21 välja toodud tulemustest selgub, et CDC-B4C süsinikuga tehtud täituri paindenurk on umbes kaks korda madalam, kui CDC-SiC-ga tehtud täituri. Vaadates süsinike omadusi võiks olukord aga olla vastupidine, mistõttu võrreldi ka CV analüüsi tulemusi.

Joonisel 22 on välja toodud täituri H14 ja H15 CV analüüsi tulemused, mille abil saab väita, et mõlemad täituriid polnud lühises, millele viitab mõlemale joonisele tekkinud ristküliku kujule lähenev potentsiaali-voolu sõltuvus. Siiski on graafikult näha, et katsekeha H15 puhul on voolutihedus ligikaudu kolm korda suurem, mis viitab paremale juhtivusele ja see väljendub ka H15-ne suuremas paindenurgas. Seetõttu võib järeldada, et graafikul 8 kirjeldatud olukord ei ole tingitud ühe täituri defektist vaid võib olla põhjustatud elektroodis kasutatavast CDC-SiC süsinikust.

Selline käitumine võib olla tingitud süsiniku kvaliteedist. Kuigi peatükis 2.1.1 toodi välja materjalide eripinnad ja keskmine pooride suurus, siis ei pruugi need materjali kõige paremini

kirjeldada. Kuna pooride suurus on antud keskmise väärtusena, siis ei ole teada, millise jaotusega poorid materjalis on, mis võib tähendada, et CDC-B4C reaalsed poorid on hoopiski palju suuremad või palju väiksemad, kui on keskmine. Sellisel juhul ei suuda IL kogu eripinda ära kasutada, sest suured katioonid ei pääse väiksematesse pooridesse ja paindenurk jääb väiksemaks. [Ch][Ac] puhul selgus, et paisumist põhjustavad seal eelkõige anioonid, mis on ligi kaks korda väiksemad, kui katioonid, siis on võimalik, et [Ac]⁻ pääseb CDC-B4C pooridele ligi, kuid [EMIM]⁺ ei saa, mistõttu jäi selle katiooni puhul CDC-B4C-ga täituris paindenurk väiksemaks, kui CDC-SiC korral, kus pooride keskmine läbimõõt võibki väljendada reaalselt olukorda.

4.8 Paindenurga sõltuvus täituri jäikusest

Enne katsete läbiviimist võis eeldada, et täituriid, milles on kasutatud ainult kitosaani polümeerina on jäigemad, kui täituriid, mille koostisele on lisatud ka želatiini. Raamilt maha võetud materjali puhul see seaduspärasus ka kehtis, sest materjalid, milles oli želatiini olid käsitlemisel elastsemad. Samas õhema katsekeha korral jäikust mõõtes olid tulemused vastuolulised (tabel 5):

Tabel 5: Täituriid parameetrid koos mõõdetud paindemooduliga.

Parameeter	H1	H2_1	H2_2	H3	H4	H5	H7	H8	H9	H10	H14	H15
IL-i kogus	1g - ChAc	1g - ChAc	1g - ChAc	1g - ChAc	1.5g - ChAc	1.5g - ChAc	1.5g - ChAc	1.5g - ChAc	1.5g - ChAc	1.5g - ChAc	1.5g - EMIMAc	1.5g - EMIMAc
Polümeer(id)	Chito	Chito	Chito	Chito	Chito	Chito	Chito/Gel	Chito/Gel	Chito/Gel	Chito/Gel	Chito/Gel	Chito/Gel
Polü. Suhe	-	-	-	-	-	-	75/25	75/25	50/50	70/30	75/25	75/25
Süsinik	CDC-B4C	CDC-B4C	CDC-B4C	CDC-B4C	CDC-B4C	C-TL-SiC	CDC-SiC	CDC-SiC	CDC-SiC	CDC-SiC	CDC-B4C	CDC-SiC
Max. liigutus [°]	2.3	1.6	1.6	1.7	36.8	1.3	1.3	2.2	0.2	0.2	5.1	10.6
Paindemoodul [MPa]	439.0	962.3	564.6	1068.0	502.7	724.7	713.2	1100.6	1969.2	1921.9	638.3	524.0
Paksus [µm]	171.8	96.8	138.4	104	177.8	119.8	149.4	132.8	130.4	109.5	96.4	88.2

Mõõtmistest järeldus, et põhiline materjali jäikus ei ole tingitud polümeerist vaid hoopiski süsinikust, sest CDC-SiC süsinikuga valmistatud täituriid olid palju jäigemad, kui CDC-B4C abil valmistatud täituriid. See on ilmselt tingitud kihtide peale kandmisel toimuvast lokaalsest lahustumisest, mis ei lase tekkida samasugusel koheval struktuuril nagu oli näidatud Kaasik *et al.*¹¹ töös. Seda põhjustab aga retsepti optimeerimine, sest algse retseptiga lahus osutus aerograafi abil pihustamiseks liiga viskoosseks, mistõttu lahus lahjendati. Kuna sellisel juhul on lahuses suurem osakaal solvendil, siis võib esineda elektroodis struktuuri kollapseeerumist, mistõttu struktuur ei jää niivõrd kohev, osakesed on üksteise suhtes palju tihedamalt pakitud ning mehaaniline takistus paindumisel on palju suurem.

Tulemustest on näha, et rolli mängib veel ka täituri paksus, sest võrreldes omavahel H1 ja H3 katsekehasid tuli välja, et paksem täitur (H1) oli elastsem. Sama tendentsi on märgata ka katsekehade H8-H10 ja H14-H15 puhul, samas on nende puhul keeruline öelda, kui suur mõju

on just paksusel, sest katsekehade koostis ei ole nimetatud gruppides ühesugune. Valmistamise käigus tehtud paksuse mõõtmistest selgus, et membraani paksus oli iga täituri puhul 45-50 μm , mis tähendab, et paksuse varieeruvus on tingitud eelkõige elektroodi pihustamisest. H8, H10 ja H9 puhul võib asi olla želatiini koguses, sest selle suurenemisega suurenes pihustatavate kihtide arv, kuid vähenes täituri paksus, mis viitab sellele, et struktuur muutus elektroodis želatiini koguse suurenedes palju kompaktsemaks, mis tõstis ka jäikust.

5. Kokkuvõte

Antud töö eesmärgiks oli bioühilduvatest materjalidest ioonse elektroaktiivse polümeerse täituri väljatöötamine ja erinevate parameetrite mõju uurimine täituri omadustele. Selleks valiti kirjanduse abil välja bioühilduvad lähtematerjalid (kitosaan, želatiin, [Ch][Ac], [EMIM][Ac] ja äädikhappe vesilahus), millega eelnevalt täiturites kasutusel olnud mitte-biosobivad materjalid välja vahetati ja töötati välja mitte-bioühilduvatest materjalidest valmistatud täituri retsept ning valmistamismetoodika. Samuti karakteriseeriti ja analüüsiti valmistatud katsekehasid, mille puhul uuriti põhiliselt täiturite paindenurka ja elektrokeemilisi omadusi.

Katsete käigus töötati välja biosõbralik valmistamismetoodika, mille käigus kasutati bioühilduvaid aineid ning valmistati töötav täitur bioühilduvatest materjalidest. SEM-ga tehtud piltide põhjal veenduti, et valmistatud täituritel oli läbi materjali homogeenne struktuur tänu geelja polümeermaatriksi esinemisele nii elektroodides, kui ka membraanis ja liigutamisel ei toimunud kihtide delamineerumist, mis vähendaks materjali kasutustsüklite arvu. Täituri koostisosade mõjude hindamiseks varieeriti retseptis biopolümeeride hulka ja omavahelist suhtelist kogust, bioühilduvaid ioonseid vedelikke ja erineva karbiidse päritoluga süsinikke. Lisaks katsetati erinevaid viise laengukollektorite kinnitamiseks täituri külge. Tulemustest selgus, et täiturid on väga tundlikud želatiini sisalduse suhtes süsteemis, kus liigne kogus vähendab drastiliselt täituri paindenurka elektroodi koheva struktuuri kollapseerumise tõttu, mis muudab täituri jäigaks. Lisaks on väga oluline ioonse vedeliku valik, sest selgus, et [Ch][Ac]-i puhul toimub katioonide liikumine piiratult. Seda põhjustasid interaktsioonid süsteemis leiduvate materjalidega, mille tõttu oli [Ch][Ac]-ga täituri paindenurk ligikaudu 5 korda väiksem, kui [EMIM][Ac]-ga täituri. Eraldi toimusid interaktsioonid ka [EMIM][Ac] ja CDC-B4C vahel, sest kuigi CDC-B4C puhul peaks tegu olema CDC-SiC-st sobilikuma süsinikuga (suurem eripind ja suurem poori läbimõõt), siis oli selle süsiniku puhul paindenurk hoopiski kaks korda väiksem. Süsiniku puhul kinnitati teadmist, et lähtematerjali valik süsiniku valmistamisel on väga oluliseks parameetriks saamaks suuremate pooride ja eripinnaga elektroodimaterjali.

Edasised uuringud

Selleks, et veenduda käesolevas töös valmistatud bioühilduvatest materjalidest täiturite biosobivuses, tuleks edasiste uuringute käigus uurida täituri kui süsteemi toksilisust ning biolagunevust. Tööd analüüsides selgus, et katsete käigus ei jõutud täituri kõige optimaalsema kitosaani/želatiini suhteni, IL-de liikuvus materjalis võib olla takistatud interaktsioonide tõttu biopolümeeridega ja CDC-B4C pooride jaotus ei pruugi reaalselt vastata keskmisele pooride läbimõõdule. Seetõttu tuleks läbi viia uuringud süsiniku pooride jaotuse täpsemaks väljaselgitamiseks ja IL-de ioonide interaktsioonidest biopolümeeridega. Samuti tuleks lõpule viia optimaalse kitosaani/želatiini segu leidmine, mis viiks bioühilduva täituri paindenurga suurenemiseni.

Kasutatud kirjandus

1. Pfeifer R, Lungarella M, Iida F. The challenges ahead for bio-inspired „soft“ robotics. *Commun ACM*. 2012;55(11):76–87. doi:10.1145/2366316.2366335
2. Vincent JF., Bogatyreva OA, Bogatyrev NR, Bowyer A, Pahl A-K. Biomimetics: its practice and theory. *J R Soc Interface*. 2006;3(9):471–482. doi:10.1098/rsif.2006.0127
3. Rus D, Tolley MT. Design, fabrication and control of soft robots. *Nature*. 2015;521(7553):467–475. doi:10.1038/nature14543
4. Must I, Kaasik F, Põldsalu I, et al. Ionic and capacitive artificial muscle for biomimetic soft robotics. *Adv Eng Mater*. 2015;17(1):84–94. doi:10.1002/adem.201400246
5. Larson C, Peele B, Li S, et al. Highly stretchable electroluminescent skin for optical signaling and tactile sensing. *Science (80-)*. 2016;351(6277):1071–1074. doi:10.1126/science.aac5082
6. Robinson SS, O'Brien KW, Zhao H, et al. Integrated soft sensors and elastomeric actuators for tactile machines with kinesthetic sense. *Extrem Mech Lett*. 2015;5:47–53. doi:10.1016/j.eml.2015.09.005
7. Frutiger A, Muth JT, Vogt DM, et al. Capacitive Soft Strain Sensors via Multicore-Shell Fiber Printing. *Adv Mater*. 2015;27(15):2440–2446. doi:10.1002/adma.201500072
8. Bar-Cohen Y. *Artificial Muscles using Electroactive Polymers(EAP): Capabilities, Challenges and Potential.*; 2005. papers2://publication/uuid/FCBAE0D5-FC44-48A3-B888-6F7B6560EC18. Vaadatud november 9, 2018.
9. Dalglish T, Williams JMG., Golden A-MJ, et al. *Electroactive Polymer(EAP) Actuators as Artificial Muscles*. 2. tr (Bar-Cohen Y, toim). Bellingham: SPIE - The International Society for Optical Engineering; 2007.
10. Kiefer R. *Artificial Muscles*. Tartu; 2013.
11. Kaasik F, Must I, Baranova I, et al. Scalable fabrication of ionic and capacitive laminate actuators for soft robotics. *Sensors Actuators B Chem*. 2017;246:154–163. doi:10.1016/j.snb.2017.02.065
12. Põldsalu I. Soft actuators with ink-jet printed electrodes. oktoober 2018. <http://dspace.ut.ee/handle/10062/62530>. Vaadatud märts 21, 2019.
13. Smela E, Carpi F. *Biomedical applications of electroactive polymer actuators.*; 2009. doi:10.1002/9780470744697
14. Torop J. Carbide-derived carbon-based electromechanical actuators. 2012.

- www.tyk.ee. Vaadatud detsember 4, 2018.
15. Kwon K-S, Ng TN. Improving electroactive polymer actuator by tuning ionic liquid concentration. *Org Electron*. 2014;15(1):294–298. doi:10.1016/j.orgel.2013.11.026
 16. Sharma PP, Kulshrestha V. Synthesis of highly stable and high water retentive functionalized biopolymer-graphene oxide modified cation exchange membranes. *RSC Adv*. 2015;5(70):56498–56506. doi:10.1039/C5RA08042H
 17. Feketefoldi B, Cermenek B et al. Chitosan-Based Anion Exchange Membranes for Direct Ethanol Fuel Cells. *J Membr Sci Technol*. 2016;06(01):145. doi:10.4172/2155-9589.1000145
 18. Bisio M, Ricci D. Multi-walled carbon nanotubes plastic actuator. *Phys status solidi*. 2009;246(11–12):2820–2823. doi:10.1002/pssb.200982282
 19. Nemat-Nasser S, Zamani S. Experimental study of Nafion- and Flemion-based ionic polymer metal composites (IPMCs) with ethylene glycol as solvent. Bar-Cohen Y, toim *Smart Structures and Materials 2003: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*. Kd 5051. ; 2003:233. doi:10.1117/12.488551
 20. Wang J, Xu C, Taya M, Kuga Y. A Flemion-based actuator with ionic liquid as solvent. *Smart Mater Struct*. 2007;16(2):S214–S219. doi:10.1088/0964-1726/16/2/S03
 21. Zhang Q, Shreeve JM. Energetic Ionic Liquids as Explosives and Propellant Fuels: A New Journey of Ionic Liquid Chemistry. *Chem Rev*. 2014;114(20):10527–10574. doi:10.1021/cr500364t
 22. Punning A, Johanson U, Anton M, Aabloo A, Kruusmaa M. A Distributed Model of Ionomeric Polymer Metal Composite. *J Intell Mater Syst Struct*. 2009;20(14):1711–1724. doi:10.1177/1045389X09337170
 23. Poland CA, Duffin R, Kinloch I, et al. Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study. *Nat Nanotechnol*. 2008;3(7):423–428. doi:10.1038/nnano.2008.111
 24. Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge CW, et al. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl Chem*. 1994;66(8):1739–1758. doi:10.1351/pac199466081739
 25. Tee E, Tallo I, Kurig H, Thomberg T, Jänes A, Lust E. Huge enhancement of energy storage capacity and power density of supercapacitors based on the carbon dioxide activated microporous SiC-CDC. *Electrochim Acta*. 2015;161:364–370. doi:10.1016/j.electacta.2015.02.106

26. Frade RF, Afonso CA. Impact of ionic liquids in environment and humans: An overview. *Hum Exp Toxicol*. 2010;29(12):1038–1054. doi:10.1177/0960327110371259
27. Egorova KS, Gordeev EG, Ananikov VP. Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceuticals and Medicine. *Chem Rev*. 2017;117(10):7132–7189. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00562
28. Deetlefs M, Faselow M, Seddon KR. Ionic liquids: the view from Mount Improbable. *RSC Adv*. 2016;6(6):4280–4288. doi:10.1039/C5RA05829E
29. Amde M, Liu J-F, Pang L. Environmental Application, Fate, Effects, and Concerns of Ionic Liquids: A Review. *Environ Sci Technol*. 2015;49(21):12611–12627. doi:10.1021/acs.est.5b03123
30. Little Pro. GHS Classification Criteria in A Single Page. ChemSafetyPRO. https://www.chemsafetypro.com/Topics/GHS/GHS_Classification_Criteria.html. Published 2016. Vaadatud november 28, 2018.
31. United Nations. *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS) Part 3 Health Hazards*. New York; 2007. http://www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev02/English/03e_part3.pdf. Vaadatud mai 12, 2019.
32. Stolte S, Matzke M, Arning J, et al. Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids. *Green Chem*. 2007;9(11):1170–1179. doi:10.1039/b711119c
33. Sekar S, Surianarayanan M, Ranganathan V, MacFarlane DR, Mandal AB. Choline-Based Ionic Liquids-Enhanced Biodegradation of Azo Dyes. *Environ Sci Technol*. 2012;46(9):4902–4908. doi:10.1021/es204489h
34. Zeisel SH, da Costa K-A. Choline: an essential nutrient for public health. *Nutr Rev*. 2009;67(11):615–623. doi:10.1111/j.1753-4887.2009.00246.x
35. Jordan A, Gathergood N. Biodegradation of ionic liquids – a critical review. *Chem Soc Rev*. 2015;44(22):8200–8237. doi:10.1039/C5CS00444F
36. Yang X, Qiao C, Li Y, Li T. Dissolution and resourcefulization of biopolymers in ionic liquids. *React Funct Polym*. 2016;100:181–190. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2016.01.017
37. Sigma Aldrich. MSDS - Choline Acetate. Sigma Aldrich. <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=EE&lan>

- guage=et&productNumber=670189&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F670189%3Flang%3Den. Published 2016. Vaadatud november 20, 2018.
38. Ostadjoo S, Berton P, Shamshina JL, Rogers RD. Scaling-Up Ionic Liquid-Based Technologies: How Much Do We Care About Their Toxicity? Prima Facie Information on 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Acetate. *Toxicol Sci.* 2018;161(2):249–265. doi:10.1093/toxsci/kfx172
 39. Biczak R, Pawłowska B, Bałczewski P, Rychter P. The role of the anion in the toxicity of imidazolium ionic liquids. *J Hazard Mater.* 2014;274:181–190. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.03.021
 40. Sarmad S, Yenici G, Gürkan K, Keçeli G, Gürdağ G. Electric field responsive chitosan–poly(N , N -dimethyl acrylamide) semi-IPN gel films and their dielectric, thermal and swelling characterization. *Smart Mater Struct.* 2013;22(5):055010. doi:10.1088/0964-1726/22/5/055010
 41. Peniston QP, Johnson EL. Process for the manufacture of chitosan. jaanuar 1978:1–5. <https://patents.google.com/patent/US4195175>. Vaadatud november 15, 2018.
 42. Le HR, Qu S, Mackay RE, Rothwell R. Fabrication and mechanical properties of chitosan composite membrane containing hydroxyapatite particles. *J Adv Ceram.* 2012(1):66–71. doi:10.1007/s40145-012-0007-z
 43. Illum L. *Chitosan and Its Use as a Pharmaceutical Excipient, Review.*; 1998. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1023%2FA%3A1011929016601.pdf>. Vaadatud november 15, 2018.
 44. Dutta PK, Duta J, Tripathi VS. Chitin and Chitosan: Chemistry, properties and applications. *J Sci Ind Res (India).* 2004;63(1):20–31. <https://pdfs.semanticscholar.org/af57/fa5a2b237174301b9b2740adbbe531a4a527.pdf>. Vaadatud november 27, 2018.
 45. Qin C, Li H, Xiao Q, Liu Y, Zhu J, Du Y. Water-solubility of chitosan and its antimicrobial activity. *Carbohydr Polym.* 2006;63(3):367–374. doi:10.1016/j.carbpol.2005.09.023
 46. Physical & Theoretical Chemistry Laboratory. Safety (MSDS) data for ascorbic acid. Physical & Theoretical Chemistry Laboratory. https://archive.is/20070209221915/http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/AS/ascorbic_acid.html. Published 2005. Vaadatud november 16, 2018.

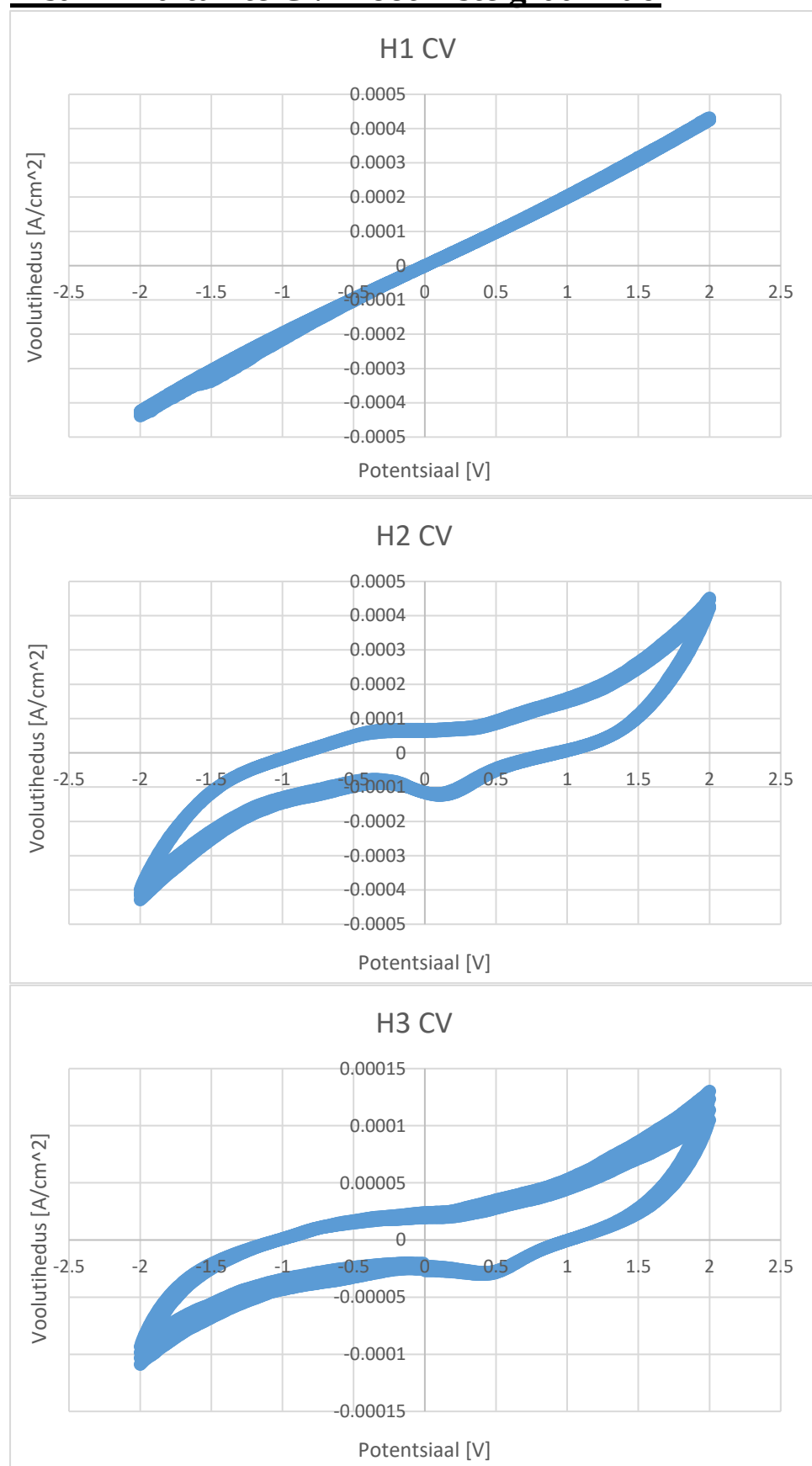
47. Merck. MSDS - Ethanol. Merck.
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=EE&language=et&productNumber=34852-M&brand=MM&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fmm%2F34852m%3Flang%3Den>. Published 2018. Vaadatud november 16, 2018.
48. Czerner M, Martucci J, Fasce LA, Ruseckaite R, Frontini PM. *Mechanical and Fracture Behavior of Gelatin Gels*.
<https://www.gruppofrattura.it/ocs/index.php/ICF/icf13/paper/viewFile/11503/10882>. Vaadatud mai 25, 2019.
49. Duthen S, Rochat C, Kleiber D, et al. Physicochemical characterization and study of molar mass of industrial gelatins by AsFIFFF-UV/MALS and chemometric approach. Elias A, toim. *PLoS One*. 2018;13(10):1–14. doi:10.1371/journal.pone.0203595
50. M AB, H C, A L, et al. Optimization and characterization of gelatin and chitosan extracted from fish and shrimp waste. Boukdir A, El Mabrouki M, toim. *E3S Web Conf*. 2018;37:02006. doi:10.1051/e3sconf/20183702006
51. Chemistry LibreTexts. Infrared Spectroscopy Absorption Table - Chemistry LibreTexts. Chemistry LibreTexts.
https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Parameters/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table. Published 2014. Vaadatud mai 25, 2019.
52. Rinne P, Põldsalu I, Johanson U, et al. Encapsulation of ionic electromechanically active polymer actuators. *Smart Mater Struct*. 2019;28(7):074002. doi:10.1088/1361-665X/ab18c0
53. Vunder V. Modeling and characterization of back-relaxation of ionic electroactive polymer actuators. 2016.
54. Frackowiak E, Béguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon N Y*. 2001;39(6):937–950. doi:10.1016/S0008-6223(00)00183-4
55. Kiesewetter L, Zhang J-M, Houdeau D, Steckenborn A. Determination of Young's moduli of micromechanical thin films using the resonance method. *Sensors Actuators A Phys*. 1992;35(2):153–159. doi:10.1016/0924-4247(92)80154-U
56. Galiński M, Lewandowski A, Stępnia I. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochim Acta*. 2006;51(26):5567–5580. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2006.03.016

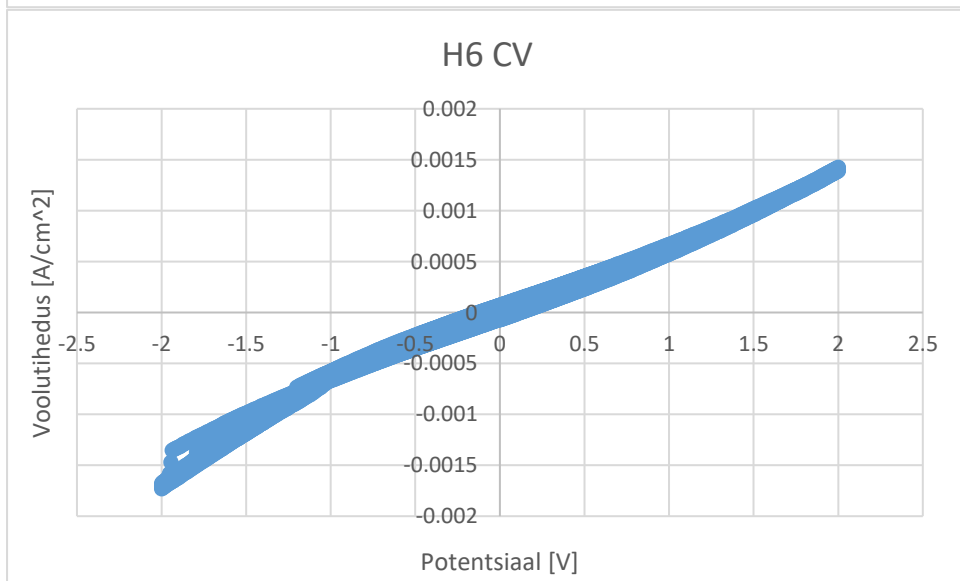
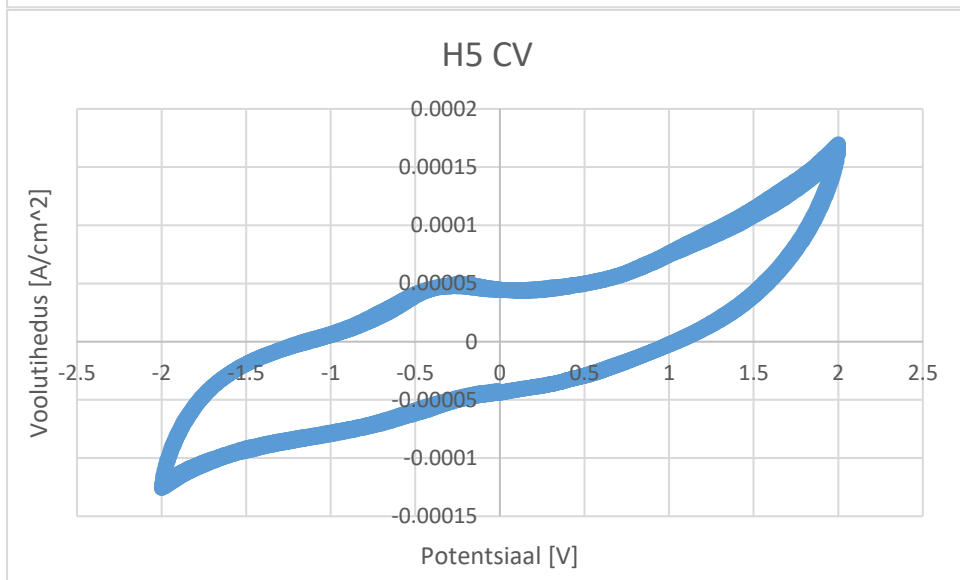
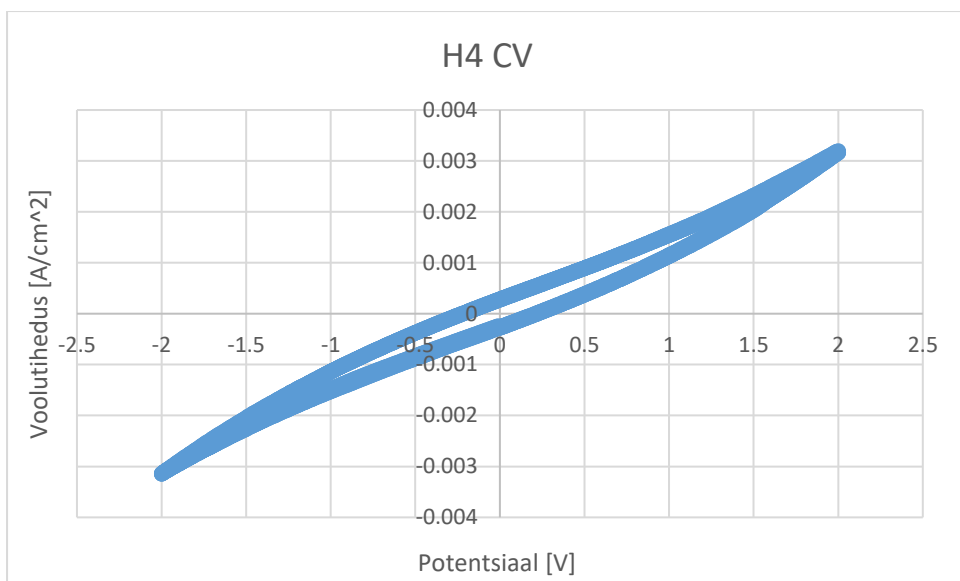
57. Lu B, Xu A, Wang J. Cation does matter: how cationic structure affects the dissolution of cellulose in ionic liquids. *Green Chem.* 2014;16(3):1326–1335. doi:10.1039/C3GC41733F
58. Knorr A, Ludwig R. Cation-cation clusters in ionic liquids: Cooperative hydrogen bonding overcomes like-charge repulsion OPEN. *Nat Publ Gr.* 2015. doi:10.1038/srep17505
59. Knorr A, Fumino K, Bónsa A-M, Ludwig R. Spectroscopic evidence of ‘jumping and pecking’ of cholinium and H-bond enhanced cation–cation interaction in ionic liquids. *Phys Chem Chem Phys.* 2015;17(46):30978–30982. doi:10.1039/C5CP03412D
60. Karl Karu avaldamata tulemused (Simuleeritud arvutuskeemia meetodite abil)

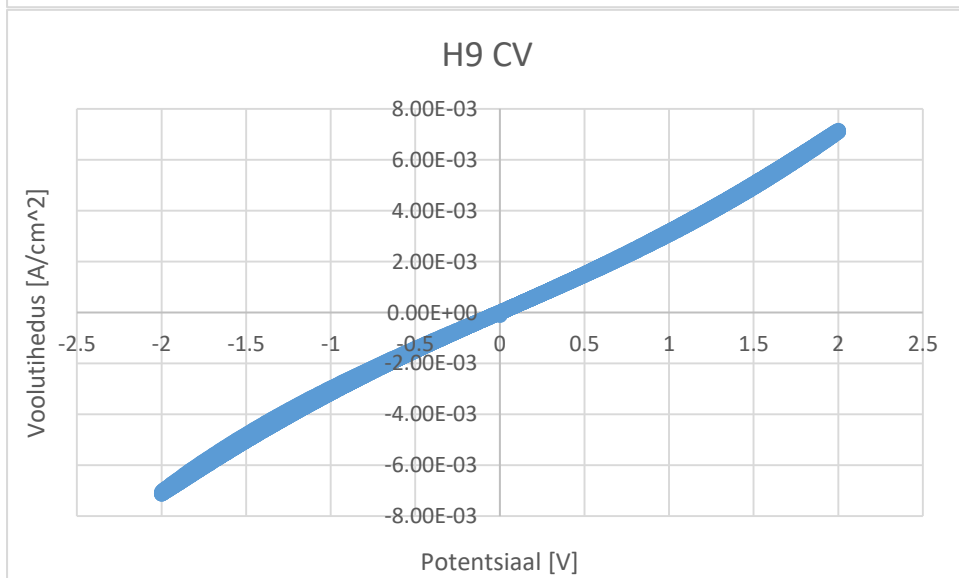
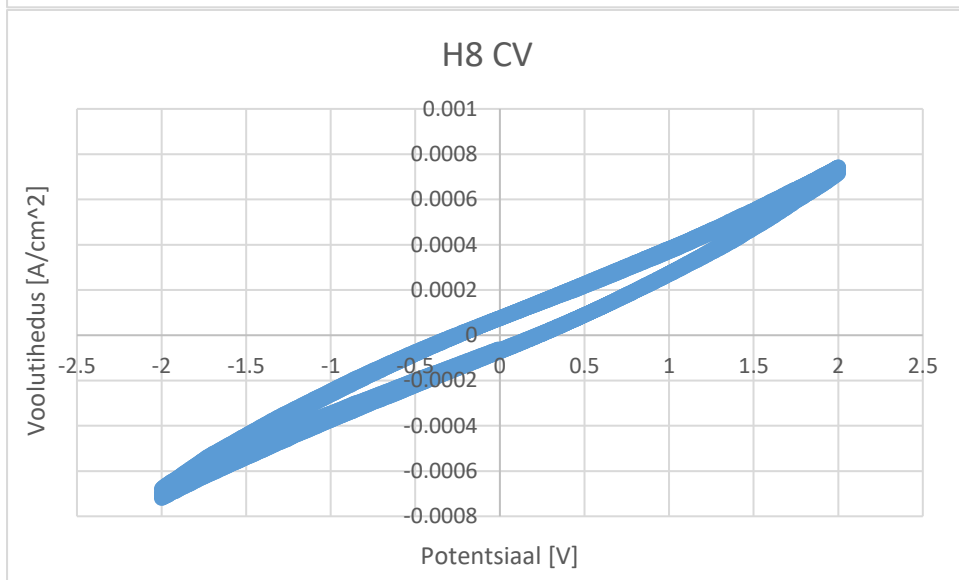
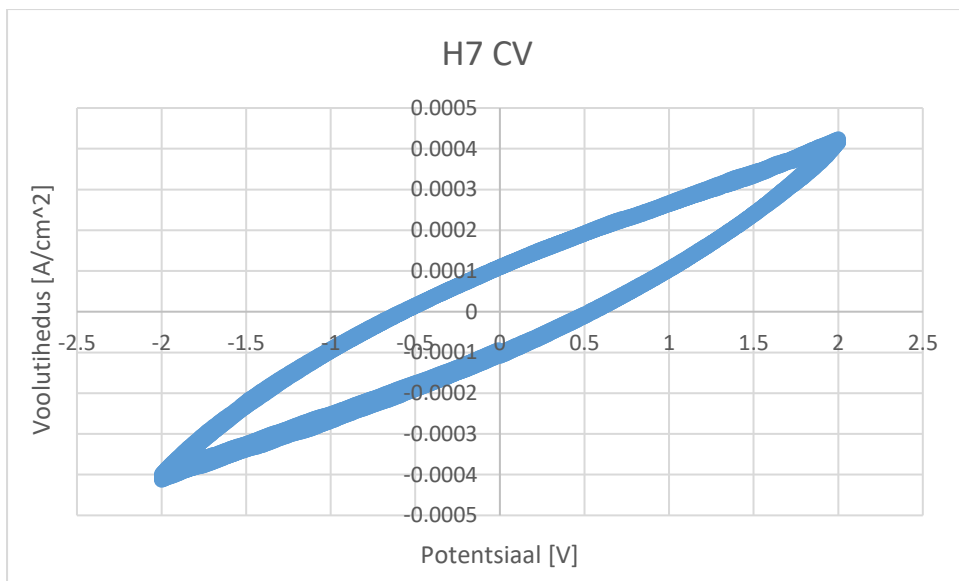
Lisa 1 – Ohu- ja hoiatavate teadete tähendused

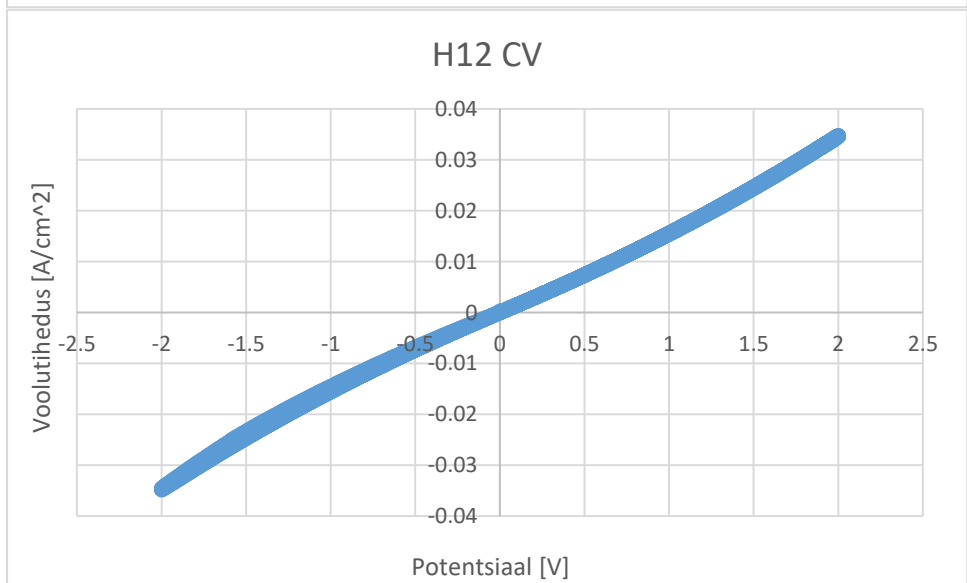
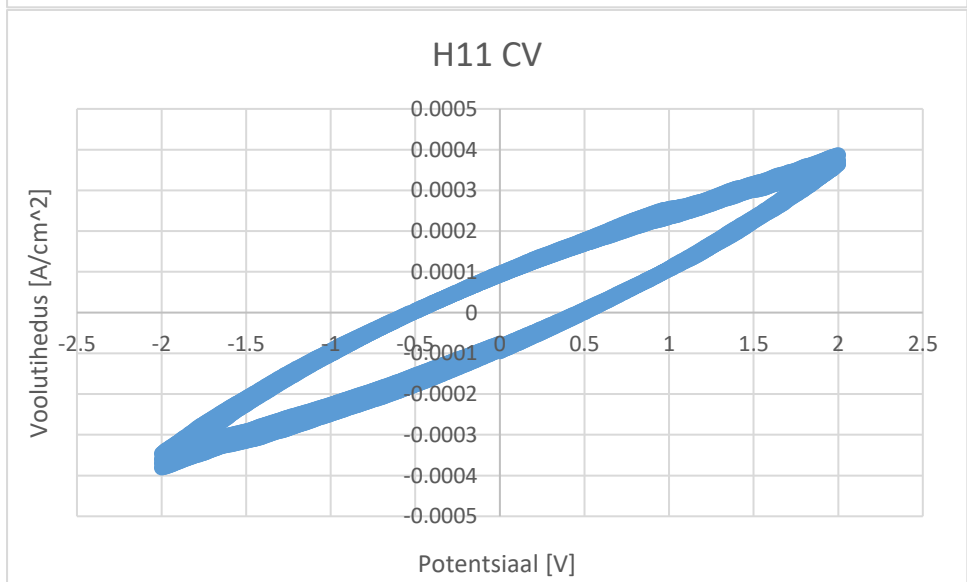
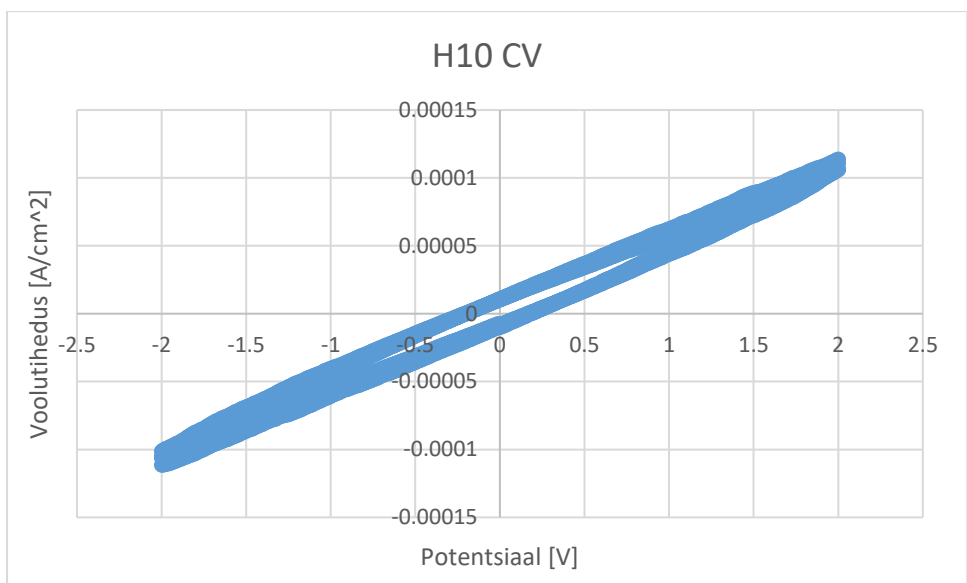
- H225 - Väga tuleohtlik vedelik ja aur.
- H226 - Tuleohtlik vedelik ja aur
- H290 - Võib söövitada metalle.
- H314 - Põhjustab rasket nahasöövitust ja silmakahjustusi.
- H315 - Põhjustab nahaärritust.
- H319 - Põhjustab tugevat silmade ärritust.
- H335 - Võib põhjustada hingamisteede ärritust.
- H336 - Võib põhjustada unisust või peapööritust
- P210 - Hoida eemal soojusallikast, kuumadest pindadest, sädemetest, leekidest ja muudest süüteallikatest. Mitte suitsetada.
- P233 - Hoida pakend tihedalt suletuna.
- P260 - Mitte hingata sisse tolmu/suitsu/gaasi/auru/pihustatud ainet.
- P261 - Vältida auru sissehingamist.
- P280 - Kanda kaitsekindaid/kaitserõivastust/kaitseprille/kaitsemaski.
- P303 + P361 + P353 - NAHALE (või juustele) SATTUMISE KORRAL: võtta viivitamata kõik saastunud rõivad seljast. Loputada nahka veega/loputada duši all.
- P305 + P351 + P338 - SILMA SATTUMISE KORRAL: loputada mitme minuti jooksul ettevaatlikult veega. Eemaldada kontaktläätsed, kui neid kasutatakse ja kui neid on kerge eemaldada. Loputada veel kord.
- P370 + P378 - Tulekahju korral: kasutada kustutamiseks kuiva pulbrit või liiva

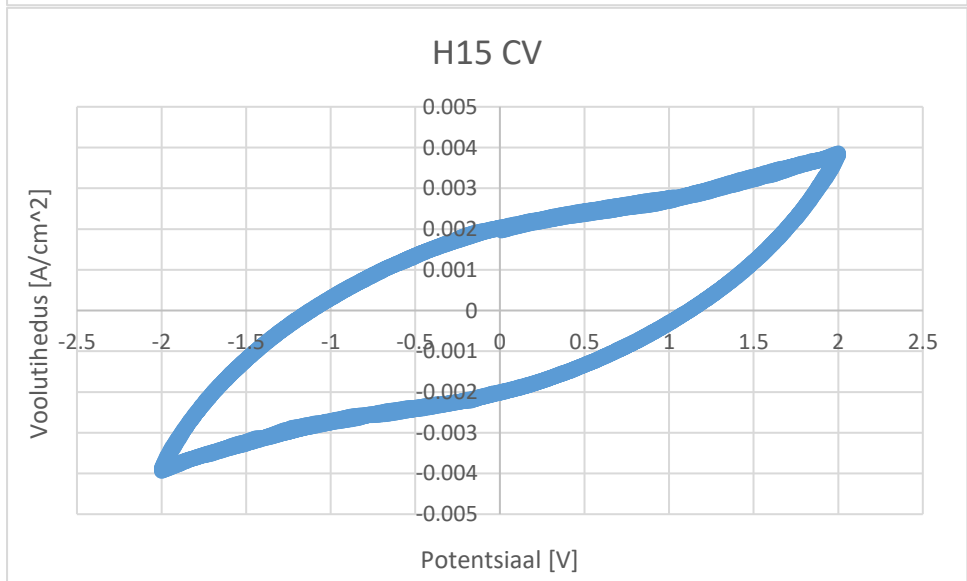
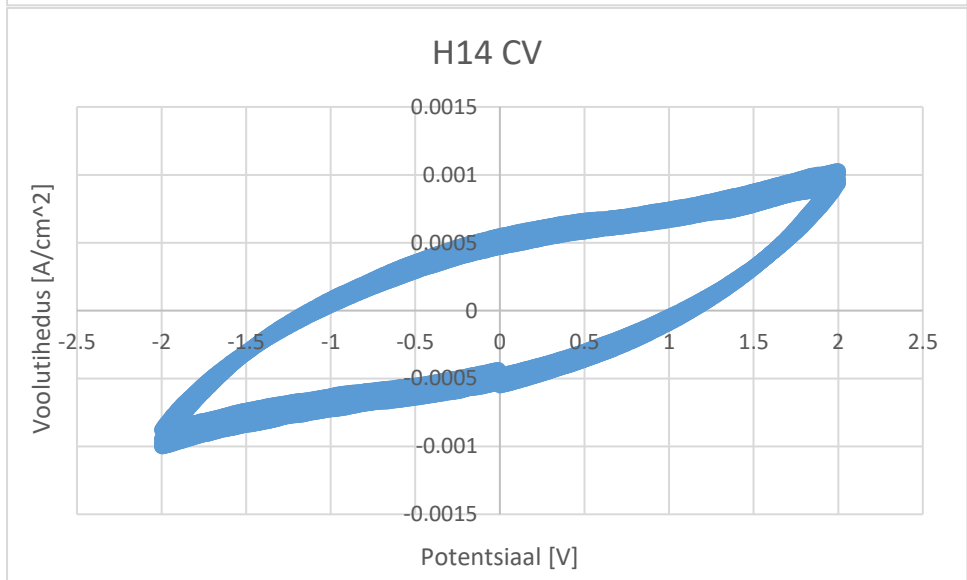
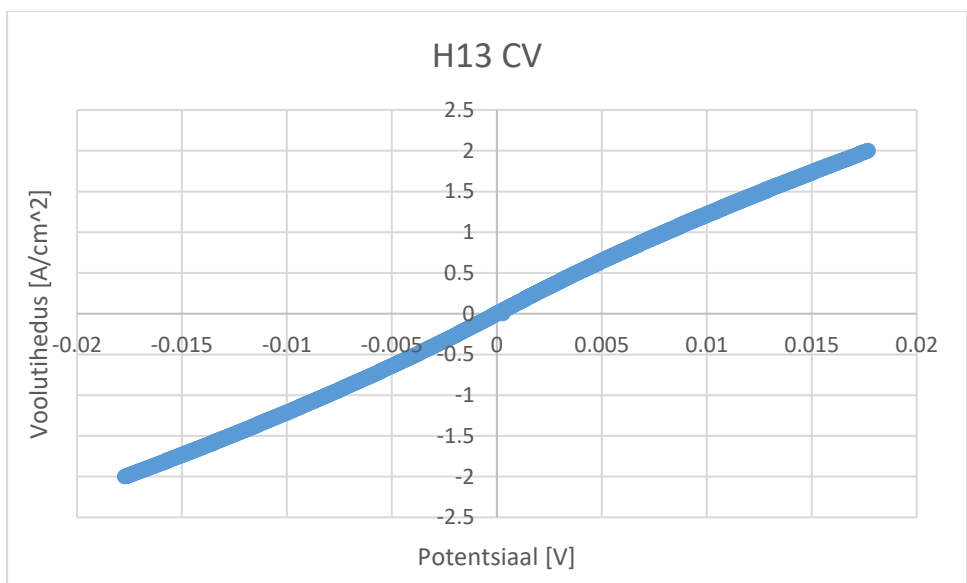
Lisa 2 - Täiturite CV mõõtmiste graafikud





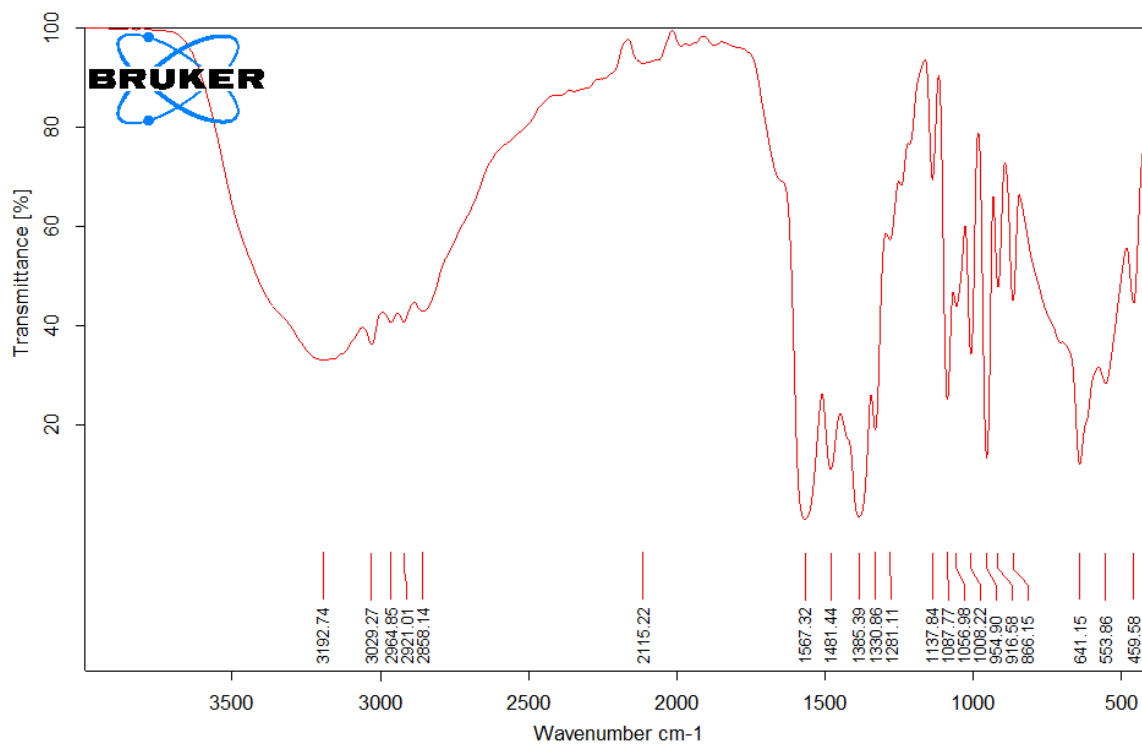






Lisa 3 - [Ch][Ac] FT-IR ja NMR spektrid

[Ch][Ac] FT-IR spekter:



C:\OPUS_7.2.139.1294\MEAS\ChAc_12.02.19

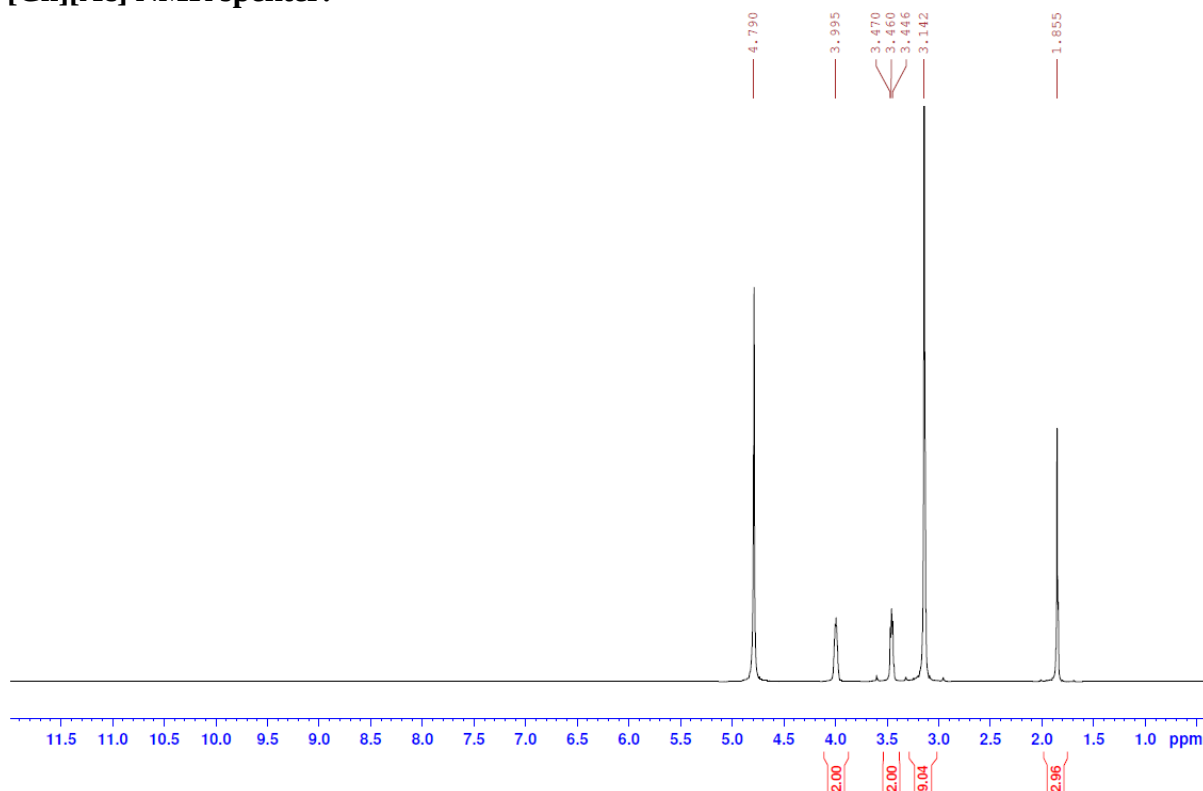
ChAc_12.02.19

Instrument type and / or accessory

13.02.2019

Page 1/1

[Ch][Ac] NMR spekter:



Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Herman Klas Ratas,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose
“Bioühilduvatest materjalidest täitur”, mille juhendajad on Kaija Põhako-Esko ja Pille Rinne, 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 Commonsi 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, alates **06.06.2022** kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Herman Klas Ratas

20.05.2019