

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Füüsika instituut

Märt-Erik Martens

**Fiibrilise želatiinmaterjali karakteriseerimine**

Bakalaureuse töö (12 EAP)

Juhendajad:

Martin Järvekülg, PhD

Mikk Antsov, MSc

Tartu 2017

## **Infoleht**

### **Fiibrilise želatiinmaterjali karakteriseerimine**

Käesolevas bakalaureusetöös on antud ülevaade erinevatest fiibrilistest ja nanofiibrilistest materjalidest ning erinevatest meetoditest materjalide mehaaniliste omaduste määramiseks üksikute nanofiibrite tasemel. Töö eksperimentaalses osas analüüsiti uudse meetodi abil valmistatud želatiini nanofiibreid. Uuriti kiudude morfoloogiat, diameetrilist jaotust ning paigutumistihedust. Aatomjõu mikroskoobi abil viidi läbi üksiku želatiinnanofiibri kolmepunktikatse ning arvutati materjali elastsusmoodul. Määrati želatiinmaterjali soojusjuhtivustegur.

Märksõnad: želatiin, glükoos, fiiber, nanofiiber, kolme punkti katse, elastsusmoodul, AFM, SEM

CERCS: T150 – materjalitehnoloogia

### **Characterization of fibrous gelatin-based material**

In this work, an overview of fibrous and nanofibrous materials was given and different techniques for measuring the mechanical properties of single nanofiber were overviewed. In the experimental part, gelatin-based nanofibers made by a novel method were analysed. Their morphology, size distribution of fibers and the density of obtained nonwovens were evaluated. Three-point bending experiment was carried out on a single gelatin nanofiber and corresponding elastic moduli were calculated. Thermal conductivity coefficient was measured.

Keywords: gelatin, glucose, fiber, nanofiber, three-point bending, elastic, modula, AFM, SEM

CERCS: T150 – Materials Technology

# Sisukord

Infoleht.....	2
Sissejuhatus.....	4
Töö eesmärgid .....	5
1. Kirjanduse ülevaade .....	7
1.1. Polümeerid ja fiibrid.....	7
1.2. Nanofiibrid ja nende rakendused .....	8
1.3. Nanoefektid fiibritel .....	9
1.4. Üksiku fiibri manipulatsioon .....	11
1.5. Soojusjuhtivustegur .....	13
2. Eksperimentaalne osa .....	15
2.1. Fiibri diameetri anallüüs .....	16
2.2. Üksiku fiibri elastsusmooduli leidmine .....	18
2.2.1. Proovi ettevalmistamine .....	18
2.2.2. Ühe punkti jõuspektroskoopia katse läbiviimine .....	20
2.2.4. Paindekatse tulemuste esitamine.....	22
2.3. Želatiinist mati soojusjuhtivustegur.....	23
2.3.1. Soojusjuhtivusteguri leidmine .....	24
3. Järeldused ja arutelu.....	25
Kokkuvõte .....	26
Summary .....	27
Kasutatud kirjandus .....	28
Tänuavaldused .....	30
Lisa 1 .....	31

## Sissejuhatus

Inimkonna suurenenud huvi jätkusuutlikkuse vastu ja valitsuste kehtestatud regulatsioonid üle maailma on viinud muutusteni tekstiilmaterjalide tootmistehnoloogias. Tekstiilitööstuses on suurteks probleemideks jäätmete hulk, värvimisel tekkiv heitvesi, samuti nafta ja muude ohtlike materjalide kasutamine [1]. Need on globaalselt kriitilise tähtsusega probleemid.

Seetõttu on materjaliteaduse üheks oluliseks suunaks kujunenud jätkusuutlike materjalide, mille lähteaineks oleksid madala väärtusega toorained, välja arendamine eesmärgiga leida samaväärseid ja isegi paremaid alternatiive naftapõhiste materjalidele. Üks võimalus on kasutada selleks loomseid jäätmeid.

Aminohapetest koosnev želatiin on üks levinuim biopolümeerimaterjal, mida saadakse tööstuslikult peamiselt sea ja veise nahast, kuid ka nende kontidest [2].

On teada, et glükoosiga ristsidestatud želatiinkangas parandab materjali mehaanilisi omadusi. Samuti on glükoos ka biosobiv ja odav aine ristsidestamiseks. Želatiini ja glükoosi vahel toimub Maillard'i reaktsioon, kus redutseerivad suhkrud reageerivad želatiini aminohapetega. See muudab materjali küll tugevamaks ja vees lahustumatuks, kuid mehaaniliste omaduste poolest ei konkureeri želatiinmaterjalid veel sünteetiliste polümeerimaterjalidega. [3]

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks on uurida uudsel ketrusmeetodil (edaspidi: Gelatex meetod) valmistatud želatiinfiibreid, mis on glükoosilisandi abil ristsidestatud. Kuna meetod on eeldatavasti uudne, siis töö eesmärk oli Gelatex meetodi tulemusel tekkiva materjali esmane karakteriseerimine, kuid mitte meetodi optimeerimine. Analüüsiiti fiibrите diameetreid ja materjali mikro- ja nanostruktuuri. Samuti määrati üksiku nanofiibri mehaanilised omadused kolmepunkti paindekatses.

Eelnevalt on Kaido Siimon uurinud oma doktoritöös sama keemilise koostisega nanofiibrilise materjali mehaanilisi omadusi tõmbekatses. See meetod annab informatsiooni kanga või fiibermati kohta tervikuna [4], kuid täpsemaks analüüsiks ja edasiseks arenduseks oleks vaja tulemusi üksiku fiibri tasandil. Siimon kasutas oma töös materjali tegeliku elastsusmooduli leidmiseks mudelit, mis kasutas sisendina matil läbiviidud tõmbekatset ning pole oma olemuselt otsene materjali omaduse määramise meetod [4].

Käesolevas bakalaureusetöös koostas autor kirjanduse ülevaate, analüüsis fiibrите diameetreid skaneeriva elektronmikroskoobiga, teostas soojusjuhtivusteguri leidmiseks vajalikud mõõtmised ning arvutused. Elastsusmooduli leidmiseks valmistas proovi ette töö autor,

mõõtmised teostas juhendaja Mikk Antsov töö autori juuresolekul. Kõik vajalikud arvutused ning analüüs on läbi viidud käesoleva töö autori poolt.

### **Töö eesmärgid**

- Kirjeldada fiibrilisi ja nanofiibrilisi materjale ning erinevaid meetodeid üksiku fiibri mehaaniliste omaduste määramiseks.
- Uurida Gelatex meetodiga valmistatud fiibrite diameetri jaotust.
- Leida üksikute želatiinfiibrite elastsusmoodulid.
- Määrata želatiinipõhise laus-fiibrilise materjali soojusjuhtivustegur.

## **Töös kasutatvad lühendid**

**AFM** – aatomjõu mikroskoop

**SEM** – skaneeriv elektronmikroskoop

**PAN** – polüakrüülnitriil

**WAXD** – suurte nurkade röntgendifraktsioon

**HFP** – 1,1,1,3,3,3-heksafluoro-2-propanool

**PE** – polüetüleen

**PET** – polüetüleentereftalaadi

**PP** – polüpropüleen

**PVA** - polüvinüülalkohol

## 1. Kirjanduse ülevaade

### 1.1. Polümeerid ja fiibrid

Materjalide struktuuri ja omaduste vaheliste seoste tundmine aitab materjaliteadlastel ja inseneridel luua innovaatilisi materjale võimalikult väikese energia ja toormaterjali kuluga. Kõige noorema struktuurmaterjalide klassi liige, polümeerid, on alati olnud toormaterjaliks kerge-tööstuse harudes, nagu näiteks tekstiili-, paberi-, puidu- ja nahatööstuses. Peale 1930. aastaid muutusid teaduse ja tööstuse jaoks oluliseks sünteetilised polümeerid. [5] Nanofiibrid ja nendel põhinevad makromaterjalid omavad suurt potentsiaali nii arvukates tööstuslikes kui ka meditsiinilistes rakendustes [6]. Fiibrilistel materjalidel on paljudel juhtudel võrreldes lausmaterjalidega paremad mehaanilised, termilised ja elektrilised omadused [7]. Fiibri tootmine geelketruse „*gel spinning*“ meetodil leiutati 1970. aastatel ja geelist välja tõmbamise meetod avastati 1980. aastal. Neil meetoditel valmistatud fiibrid on suuremate tõmbetugevuste ja elastsusmoodulitega tänu molekulide lineaarsele orienteeritusele. Näiteks „*gel-spun*“ PE fiibri tõmbetugevus ja elastsusmoodul võib olla vastavalt kuni 7 GPa ja 200 GPa. Need meetodid tekitasid võimaluse hakata tootma kõrge tõmbetugevuse ja elastsusmooduliga elastseid fiibreid. Kõige suurem orienteerituse efekt tuli ilmsiks just sünteetiliste polümeeridega nagu näiteks nailon, PE, PET, PP ja PVA. [7]

Aminohapetest koosnev želatiin on üks levinuim biopolümeermaterjal, mida saadakse tööstuslikult peamiselt sea ja veise nahast, kuid ka nende kontidest [2]. Želatiini on võimalik saada ka kaladest. [2] Koorikloomade jäätmeid, mis sisaldavad muuhulgas kitosaani, valku ning rasvu, tekib igal aastal 6-8 miljonit tonni. Kitosaan on biopolümeeride hulka kuuluv polüsahhariid. [8]

## **1.2. Nanofiibrid ja nende rakendused**

Fibriilistel materjalidel on mitmeid väga erinevaid kasutusvaldkondi, filtersüsteemid, funktsionaalsed tekstiilid, komposiidid, katalüsaatorid, ravimite annustamine, haavaravi ja koetehnoloogiad on vaid mõned näited võimalikest rakendustest. [6]

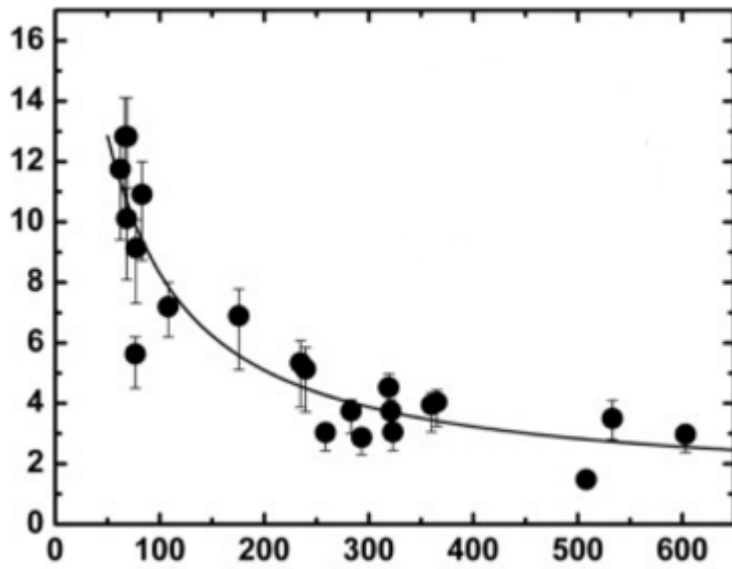
Nanofiibrilisi funktsionaalseid kihte kasutatakse tekstiilitööstuses põhiliselt eriliste omaduste saavutamiseks koos paksemate tekstiilidega. Õhuke kiht nanofiibrilist materjali on võimalik kanda tekstiilile, saavutades sellega näiteks täiendava tuulepidavuse, antibakteriaalsuse või soojapidavuse. Tuulepidavus saavutatakse pooride suuruse vähendamisega fiibri diameetri vähendamise kaudu tavapäraselt, umbes 10 mikromeetrilt, 100 nanomeetrini. Teine suund nanofiibriliste materjalide rakenduseks võib olla isepuhastuvad materjalid, mis on rakendustes vahetus kokkupuutes toidu või joogiga. [6]

### 1.3. Nanoefektid fiibritel

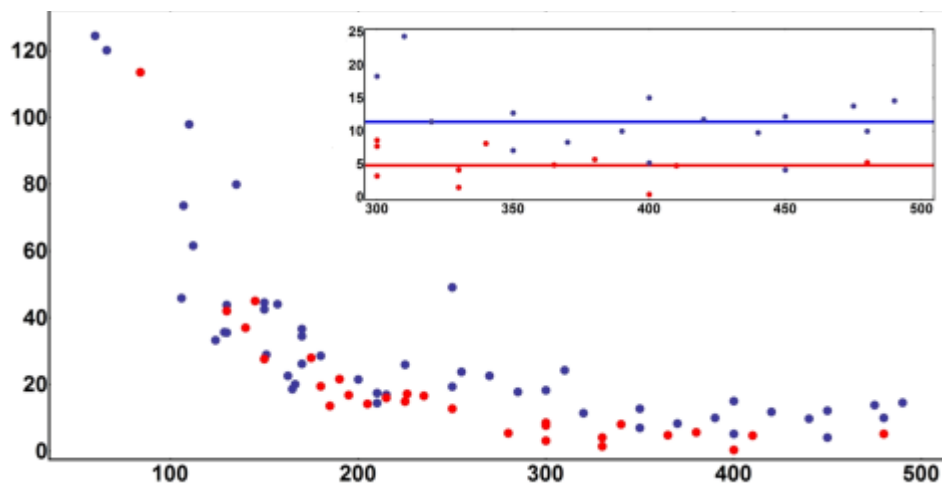
Nano-objektid, mis on valmistatud näiteks metallidest, oksiidmaterjalidest, anorgaanilistest komponentidest või isegi puhtast süsinikust, võivad omada omadusi, mis erinevad makroskoopiliste mõõtmetega sama materjali omadustest. Selliste spetsiifiliste omaduste ilmnemisel ei mängi rolli ainult nanoosakeste karakterseid mõõtmed, vaid nanotraatide, nanotorude ja nanokilede puhul ka nende kuju. [6]

Ühes olulisimas polümeersete nanofiibrite mehaaniliste omaduste suurusõltuvust käsitlevas töös näitas Stachewicz [9] PVA fiibrite elastsusmooduli suurt suurusõltuvust (Joonis 1, a). Kõige suurem efekt tuleb ilmsiks fiibritel diameetriga alla 300 nm, sama on tähele pandud ka teiste elektrospinnitud fiibriliste materjalide puhul. Autorite püstitatud teooria kohaselt koosneb fiiber isotroopsest tuumast ja orienteeritud kestast. Selle mudeli järgi on fiibri kest konstantse paksusega, kusjuures fiibri diameetri kasvuga suureneb vaid tuuma osakaal. Kuna kest on orienteeritud ja tuum mitte, siis sellest järeldebki elastsusmooduli suurenemine fiibri diameetri kahanedes. [9]

Fiibri mehaanilisi omadusi saab parandada polümerimolekulide ristsidestamise abil, kuid on ka teisi võimalusi. Tartu Ülikooli Füüsika instituudi nanostruktuuride füüsika laboris läbi viidud katses muudeti elektrospinnitud PVA fiibrid tugevamaks, viies sinna sisse naturaalseid lignotselluloosseid nanofiibri (LCNF) fragmente. LCNF osakeste läbimõõt oli  $25\pm 15$  nm ja pikkus  $220\pm 90$  nm. Fiibrite elastsusmoodulid mõõdeti kolmepunktikatses AFM teravikuga painutamise teel. 10 % LCNF lisamine massi järgi suurendas fiibri elastsusmoodulit 7 korda, võrreldes tavalise PVA fiibriga. Samuti täheldati nii PVA kui ka PVA/LCNF komposiidi fiibrite elastsusmooduli sõltuvust diameetrist alla 300 nm (joonis 10, b). Kovalentset sidet, mille olemasolu uuriti FT-IR-ATR ja NMR meetoditega, lignotselluloosete nanofiibrite ja PVA vahel ei täheldatud. [10]



(a)



(b)

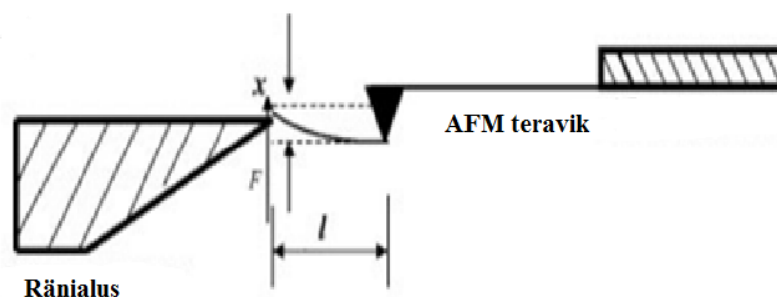
Joonis 1 (a) PVA fiibrite elastsusmooduli sõltuvus diameetrist [9], (b) PVA, PVA/LCNF fiibrite elastsusmoodulite sõltuvus diameetrist [10]

#### 1.4. Üksiku fiibri manipulatsioon

Tänapäeva teaduses ja inseneerias kontrollitakse ja disainitakse materjali omadusi molekuli- ja aatomtasemel. Nanotehnoloogia edukus on võimalikuks saanud tänu multidistsiplinaarsusele ja koostööle erinevate valdkondade vahel, mis on ajendatud vajadusest mõista piiranguid mikrotasemelt atomaarse tasemeni.

Nanomanipulatsioon võimaldab nanotasemel osakeste omadusi mõõta, samuti üksikuid elemente kontrollida ja isegi struktuure ehitada. Üks põhilisi uurimissuundasid nanomanipulatsiooni valdkonnas on nanoosakeste omavaheliste interaktsioonide uurimine. Näiteks on Mekid 2016. aastal oma töös välja toodud mitmeid patenteeritud lahendusi nanoobjektide haaramiseks ja liigutamiseks, mis erinevad nii tööpõhimõttelt kui ka ehituselt traditsioonilistest aktuaatoritest. [11]

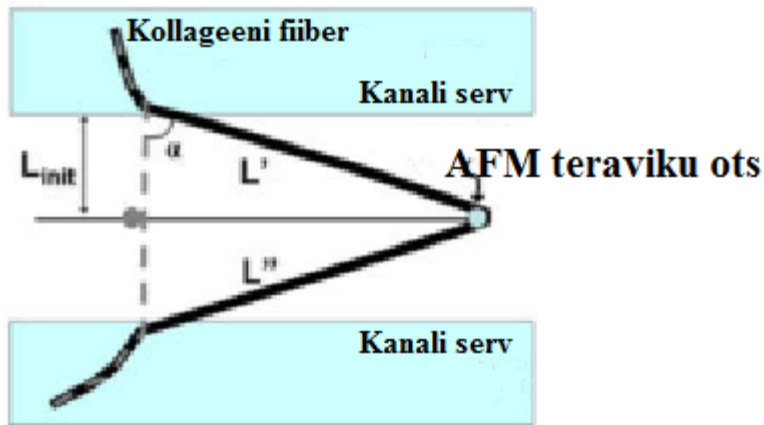
Mitmete rakenduste, näiteks ravimite manustamise, filtrite ja koekultuurirakenduste tarvis on oluline teada üksiku fiibri mehaanilisi omadusi. Üksikute fiibrite mehaaniliste omaduste määramist on rakendatud üksiku PANi puhul. Elektroketruse teel valmistatud fiiber kinnitati AFM teraviku külge epoksü liimiga ning teostati painutamist vastu ränialust (Joonis 2).



**Joonis 2** Fiibri painutamise tõlgitud skeem. Artiklist [11]

Katse tulemusena saadi jõu/nihke graafik, millest oli võimalik leida fiibri elastsusmoodul. Töö tulemusena järeldus, et kõrgemas elektriväljas elektroketruse tulemusel saadavad fiibrid olid suurema elastsusmooduliga. Tõenäoliselt tulenes see makromolekulide suuremast orienteeritusest fiibrites, mida kinnitasid ka WAXD mõõtmised fiibritest. [12]

Analoogset meetodit (Carlisle 2010) rakendati kollageenifiibritega, mis olid saadud HFP lahusest elektrospeinnimise teel. Fiibrid püüti otse spetsiaalselt selleks otstarbeks valmistatud kanalitega võrele. Seejärel viidi läbi fiibrite manipulatsioon, kus üle kanali paiknevat fiibrit tõmmati AFM teravikuga pikki kanalit (Joonis 3).



**Joonis 3** Fiibri manipuleerimise skeem. Tõlgitud artiklist [12]

Kirjeldatud meetodiga on võimalik lisaks elastsusmoodulile leida ka fiibri tõmbetugevus. Määrati erinevate diameetritega fiibrite tõmbetugevused ja elastsusmoodulid ning koostati vastavad graafikud. Leiti, et mõlemad suurused sõltuvad raadiusest. [13]

### 1.5. Soojusjuhtivustegur

Soojusjuhtivustegur on materjali soojuslikke omadusi ja soojustusisolatsiooni võimet iseloomustav suurus, mille ühik on  $W/m \cdot K$ . See suurus näitab materjali läbivat soojushulka ajaühikus läbi ühikulise pindala. Mida suurem on soojusjuhtivustegur, seda parem soojusjuht.

Kui proov asetada kahe vasksilindri vahele, millest ühte kuumutada kindla temperatuurini ning teise temperatuuri muutust mõõta ajas, on võimalik arvutada materjali läbinud soojushulk  $dq$  ajaühikus  $dt$ . [14]

Vastav soojushulk avaldub:

$$dq = \lambda \cdot S \cdot \frac{T_1 - T}{d} \cdot dt, \quad (1)$$

kus  $\lambda$  on soojusjuhtivustegur,  $S$  on soojusvoo ristlõikepindala,  $d$  on materjali paksus ning  $T_1$  ja  $T$  on vastavalt soojust andva ja soojust vastu võtva silindri temperatuur. Oluline on, et uuritav proov oleks suurema pinnaga kui alumise ploki ristlõikepindala. [14]

Vase hea soojusjuhtivuse tõttu võib eeldada, et proovi ülemise ja alumise pinna temperatuurid on võrdsed vasest silindrite temperatuuridega. Tähistame alumise vaseploki temperatuuri muutust  $dT$ -ga ning eeldame, et kogu proovi läbinud soojushulk läks hästi isoleeritud alumise vaseploki temperatuuri tõstmiseks. [14]

$$dq = c \cdot m \cdot dT, \quad (2)$$

kus  $c$  on vase erisoojus ja  $m$  on vaseploki mass. Arvestades, et  $T_1$  on konstantne, saame kirjutada  $d(T_1 - T) = -dT$  ning kombineerides valemid (1) ja (2), saame

$$-c \cdot m \cdot d(T_1 - T) = \frac{\lambda \cdot S \cdot (T_1 - T) \cdot dt}{d}, \quad (3)$$

ehk

$$\frac{d(T_1 - T)}{T_1 - T} = -\frac{\lambda \cdot S}{d \cdot c \cdot m} \cdot dt, \text{ millest integreerides saame}$$

$$\ln\left(\frac{T_1 - T}{T_1 - T_0}\right) = -\frac{\lambda \cdot S}{d \cdot c \cdot m} \cdot t \quad (4)$$

kus  $T_0$  on alumise ploki algtemperatuur. Seos (4) on sisuliselt alumise ja ülemise ploki temperatuuride vahe logaritm, mis on ajaga  $t$  lineaarses sõltuvuse

$$\ln(T_1 - T) = \ln(T_1 - T_0) + k \cdot t \quad (5)$$

kus aja kordaja

$$k = -\frac{\lambda \cdot S}{d \cdot c \cdot m} \quad (6)$$

Valemeid (5) ja (6) kasutades on võimalik graafiliselt määrata soojusjuhtivustegur  $\lambda$ . Tegur  $k$  on võimalik leida graafikult, millele on kantud plokkide temperatuuride vahe ajaline sõltuvus. Soojusjuhtivusteguri saame avaldada

$$\lambda = -\frac{k \cdot d \cdot c \cdot m}{S} \quad (7)$$

## 2. Eksperimentaalne osa

Käesolevas bakalaureusetöös uuritud fiibrid on keemilise koostise poolest identsed Kaido Siimoni doktori töös kirjeldatud fiibritega, sisaldades 90% želatiini ja 10% glükoosi, et hiljem oleks lihtsam tulemusi võrrelda. Meetod fiibrite valmistamiseks on erinev elektroketrusest. Kuna Gelatex meetod on potentsiaalselt patenteeritav ja on seotud ettevõtte ja Tartu Ülikooli võimalike majandushuvidega, siis käesolevas töös ei anta täpsemaid kirjeldusi meetodi kohta. Gelatex meetodi tulemusel tekkiv materjal (Joonis 4) on sarnaselt elektroketruse teel saadud fiibrile pidev ning moodustab sadestununa hõreda mati, kuid on õhulisem ning fiibrid ei ole nii suurel määral tasandis orienteeritud.

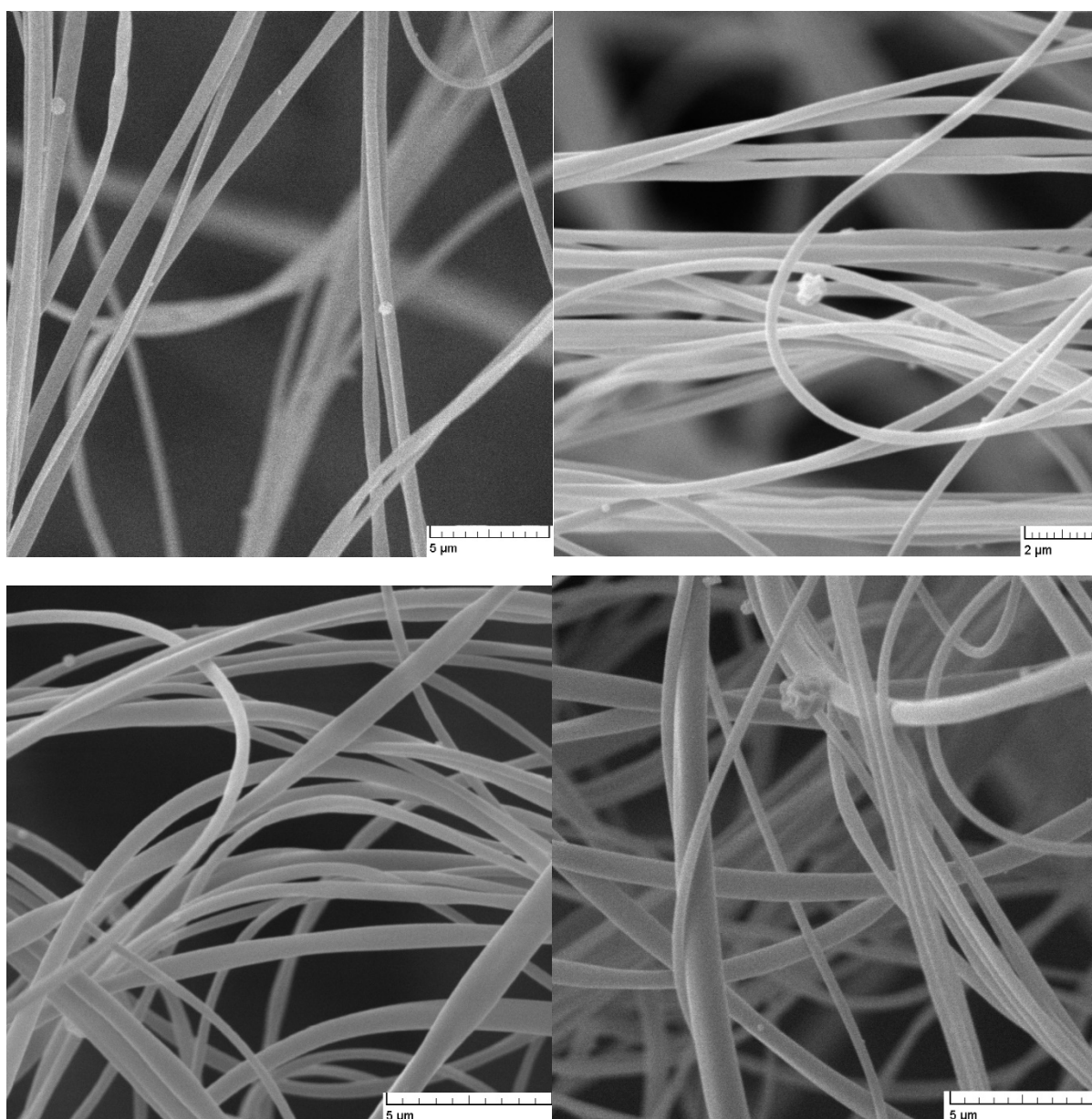


### Joonis 4 Gelatex meetodil valmistatud materjal

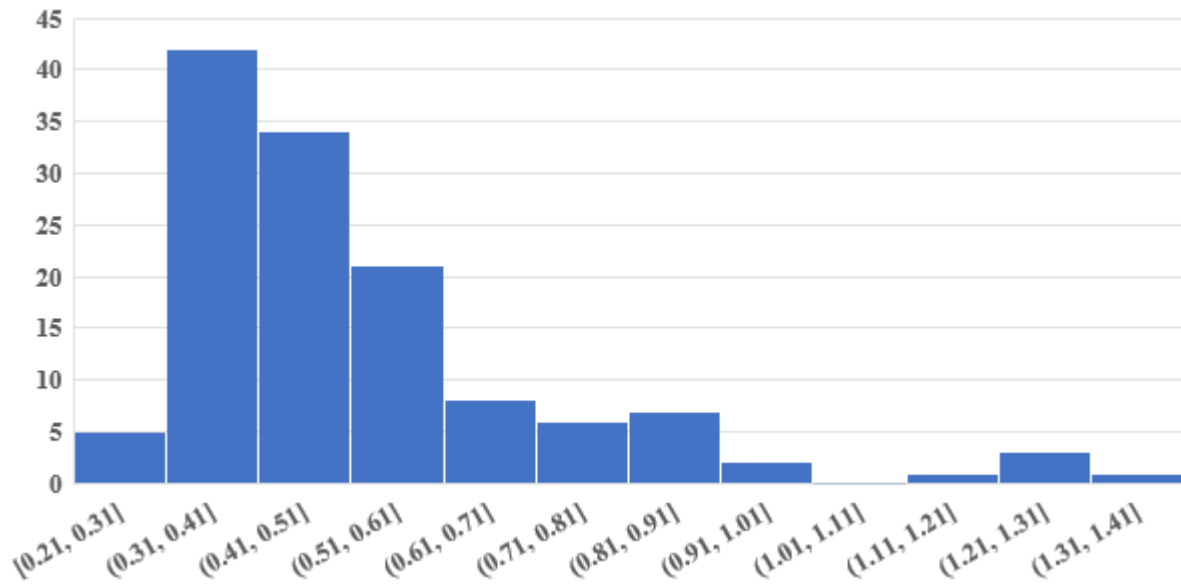
Käesoleva töö eksperimetaalse osa eesmärk on Gelatex meetodi tulemusel tekkiva fiibrilise materjali esmane karakteriseerimine. Uuriti fiibrite diameetrilist jaotust, üksiku fiibri elastsusmoodulit ning materjali soojusjuhtivustegurit.

## 2.1. Fiibri diameetri analüüs

Fiibri diameetri analüüsiks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM). Proovi ettevalmistamiseks eraldati piisav kogus fiibreid ning asetati need süsinikeibile. See kinnitati omakorda SEMi-alusele. Kuna želatiinfiiber on mittejuhtiv, siis kanti fiibrite pinnale 5 nm pallaadiumi ja kulla sulami kile. Peale proovi katmist juhtiva kilega, asetati proov SEMi kambrisse. Elektrone kiirendati elektriväljas 10 kV pingega. Saadud kujutistelt (Joonis 5) määrati kokku 130 fiibrilõigu diameetrid (Lisa 1). Saadud fiibrite diameetrite jaotus on esitatud all graafikul (Joonis 6).



Joonis 5 Skaneeriva elektronmikroskoobi pildid želatiinnanofiibritest



**Joonis 6** Fiibrite diameetrite jaotus.

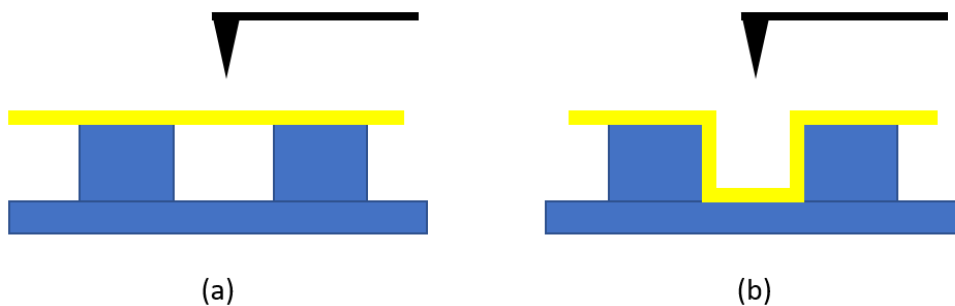
Mõõdetud fiibritest oli suurim fiiber diameeriga 1350 nm ja vähim diameeter oli 210 nm. Keskmise diameeter oli 530 nm ning mediaan oli 470 nm.

## 2.2. Üksiku fiibri elastsusmooduli leidmine

### 2.2.1. Proovi ettevalmistamine

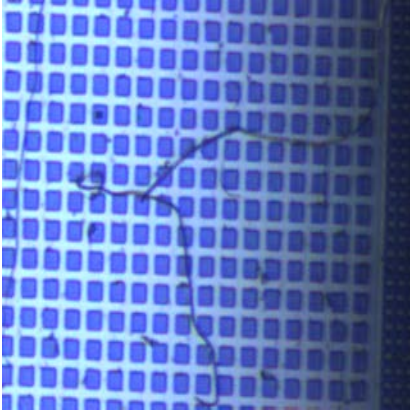
Fiibri elastsusmooduli mõõtmiseks oli vajalik eraldada vatile või vildile sarnase struktuuriga materjalist üksikuid fiibreid ja kanda need alusele. Aluseks kasutati AFM kalibreerimisvõret. Kalibreerimisvõre kasutamise eelis on võremõõtmete sama suurusjärg fiibriga. Võre koosneb erinevatest perioodilistest geomeetrilistest elementidest. Et viia läbi fiibriga kolmepunktikatset, kasutati kahte tüüpi geomeetrilisi elemente: auke, mille sügavused olid 500 nm ning risttahukaid, mille kõrgused olid 500 nm.

Üksiku fiibri eraldamiseks prooviti erinevaid meetodeid. Oluline antud katse juures on see, et fiiber positioneeruks üle augu või üle kahe risttahuka (Joonis 7, a).



### Joonis 7 Võimalikud fiibri paiknemise võimalused alusel (külgvaade)

Üksik fiiber on seega äärtelt fikseeritud ning fiibri painutamine toimub keskelt AFM teravikuga. Fiibrite kandmine suspensioonist osutus kasutuks, sest pindpinevuse mõjul adheerusid fiibrid tühimike põhja (Joonis 7, b). Katsetati erinevate solventide ja nii ristsidestatud kui ka ristsidestamata fiibritega. Tulemuslikuks osutus lihtne kontaktmeetod, kus fiibrikogumik ning kalibreerimisvõre viidi kontakti ning seejärel eemaldati üksteisest. Valgusmikroskoobi abil veenduti, et fiibrid asuvad alusel (joonis 8). Valgusmikroskoobiga vaatlemisel kasutati sajakordset suurendust.



### **Joonis 8 Valgusmikroskoobi pilt želatiini fiibrist alusel**

Kalibreerimisvõre koos üksikute fiibritega asetati AFM seadmesse. Selleks eksperimendiks kasutati ränist teravikku (PPP-NCH, Nanosensors), mille otsa diameeter on ~20 nm. Tagasiside laser kalibreeriti manuaalselt kahe kalibreerimiskruvi abil teraviku pealmisele poolele nii, et CCD detektorile tekiks ovaalse kujuga teravikult peegeldunud laseri täpp.

Enne paindekatsset kasutati fiibri visualiseerimiseks puute-kontaktset tööviisi. Sellele eelnes omakorda fiibri umbkaudne asukoha selgitamine valgusmikroskoobi abil.

### **2.2.2. Ühe punkti jõuspektroskoopia katse läbiviimine**

Vaadeldav piirkond valiti nii, et fiiber asuks üle kahe kalibreerimisvõre eenduva risttahuka. Seejärel leiti teraviku võnkumise resonantssagedus ning teravik pandi sellel sagedusel võnkuma. Tagasiside lülitati sisse, teravik lähendati proovile ning alustati skaneerimist. Topograafilise pildi eesmärgiks oli kindlaks teha, kas uuritav fiiber on rippes. Proovi uurimise käigus täheldati, et mitmete teiste proovi ettevalmistamise meetoditega oli tulemuseks olukord, kus fiiber paistis selgelt valgusmikroskoobi pildil, kuid topograafiline pilt tõestas, et fiiber ei asu üle tühimiku, vaid on adheerunud tühimiku põhja. Viimase proovi ettevalmistamisemeetodiga seda probleemi ei tekkinud.

Peale topograafilise pildi saamist, liigutati teravik fiibri keskele ning viidi läbi ühe punkti jõuspektroskoopia. Kokku sooritati ühe fiibriga 5 paindekatset. Peale fiibri painutamist liigutati teravik räni aluse kohale ning viidi läbi teraviku tundlikkuse määramise katse, viies läbi jõuspektroskoopia mõõtmine vastu kõva räni alust.

### 2.2.3. Tulemuste arvutamine

Teraviku tundlikkuse määramise katsest saadi teraviku hoidja z-teljelise liikumise ja laseri kõrvalekalde sõltuvus detektoril (voltides), millest leiti teraviku painde ja laseri kõrvalekalde lineaarse ala sirge võrrand. Seejärel leiti fiibri paindekatses teraviku liikumine, kasutades selleks ülalmainitud teraviku jõu-kõrvalekalde sirge tõusu ning võttes muutujaks fiibri paindekatses laseri kõrvalekalde. Peale seda leiti fiibri paine, lahutades fiibri paindekatses saadud teraviku hoidja z-teljelise liikumise väärtusest teraviku liikumine. Fiibrile mõjuv jõud leiti kasutades Hook'i seadust, teades teraviku jäikust (40 N/m) ja teraviku painet igal hetkel. Olles leidnud fiibrile mõjuva jõu ning sellele vastava fiibri painde, konstrueeriti jõu/nihke graafik ja leiti vastava kõvera tõus (joonis 3.5).

Kõikide punkt-spektroskoopiate puhul hoiti lähendamiskiirus konstantsena, 25 nm/s. Teravikuhoidjat lähendati z-telje suunas ühele fiibrile viiel korral. Kõikide katsete puhul esines tugev lineaarne sõltuvus z-teljelise nihke ning laseri kõrvalekalde vahel.

Fiibri elastsusmooduli arvutamiseks kasutati Euler–Bernoulli vardateooriat:

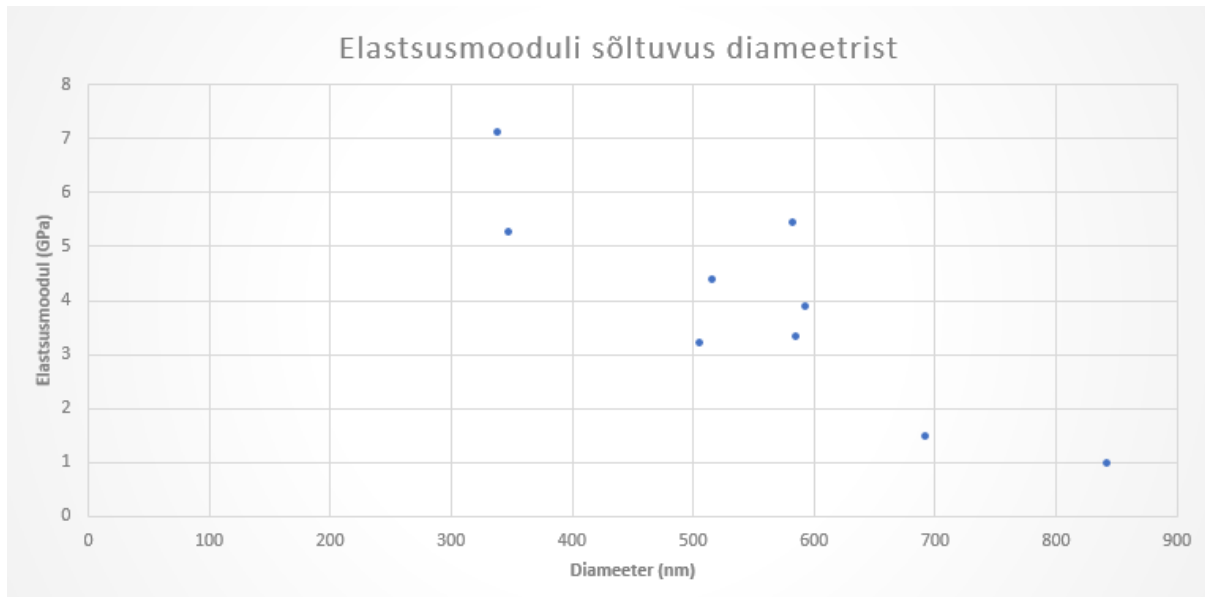
$$E_f = \frac{F L^3}{\delta 192I}$$

kus E on elastsusmoodul, F on fiibri keskele mõjuva jõu suurus, L on fiibri pikkus,  $\delta$  on jõule vastav paine ning  $I = \pi D_f^4/64$  on silindrikujulise keha inertsimoment. SEMi piltide analüüsist veenduti, et fiibri ristlõige on ringikujuline. Viimases valemis tähistab D fiibri diameetrit. Kirjeldatud mudel eeldab lineaarset sõltuvust rakendatud jõu ja nihke vahel. See kriteerium on antud katse puhul täidetud. Fiibri diameetri analüüsiks kasutati järeltöötlusprogrammi „Gwyddion“, millega leiti 3-5 erinevat fiibri z-teljelist profiili diameetri arvutamiseks (Joonis 4). Sarnaselt diameetri leidmisele, kasutati sama metoodikat ka fiibri efektiivse pikkuse leidmiseks (Joonis 5).

#### 2.2.4. Painekatse tulemuste esitamine

Kokku teostati painekatse kümne fiibriga. Nendest 9 fiibrit olid sellised, millest oli võimalik arvutada elastsusmoodul.

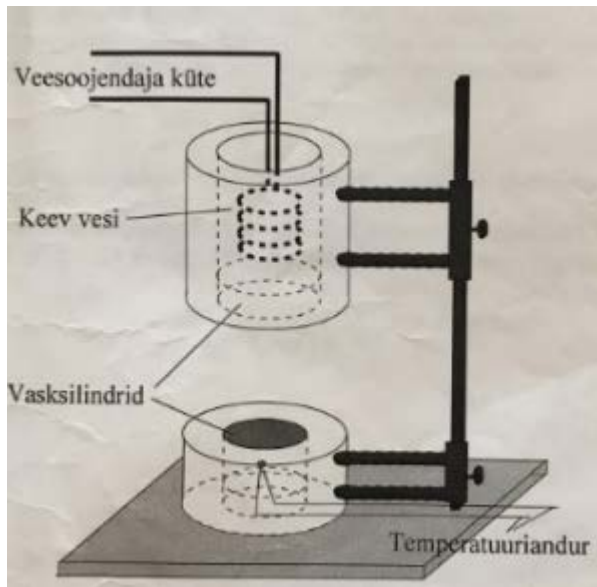
Tulemused on esitatud tabelis (Joonis 9), kus y-teljel on fiibri diameeter ning x-teljel vastava fiibri elastsusmoodul.



**Joonis 9** Fiibrite elastsusmoodulite sõltuvus diameetrist

### 2.3. Želatiinist mati soojusjuhtivustegur

Soojusjuhtivusteguri leidmiseks kasutati meetodit, kus materjal asetati kahe metallplaadi vahele ning mõõdeti soojushulka, mis läbis materjali ajaühikus läbi ühikulise pindala. Pildil olev seade (Joonis 10) on kasutusel õppeaines “LOFY.02.054 Aine mehhaanilised ja soojuslikud omadused”.

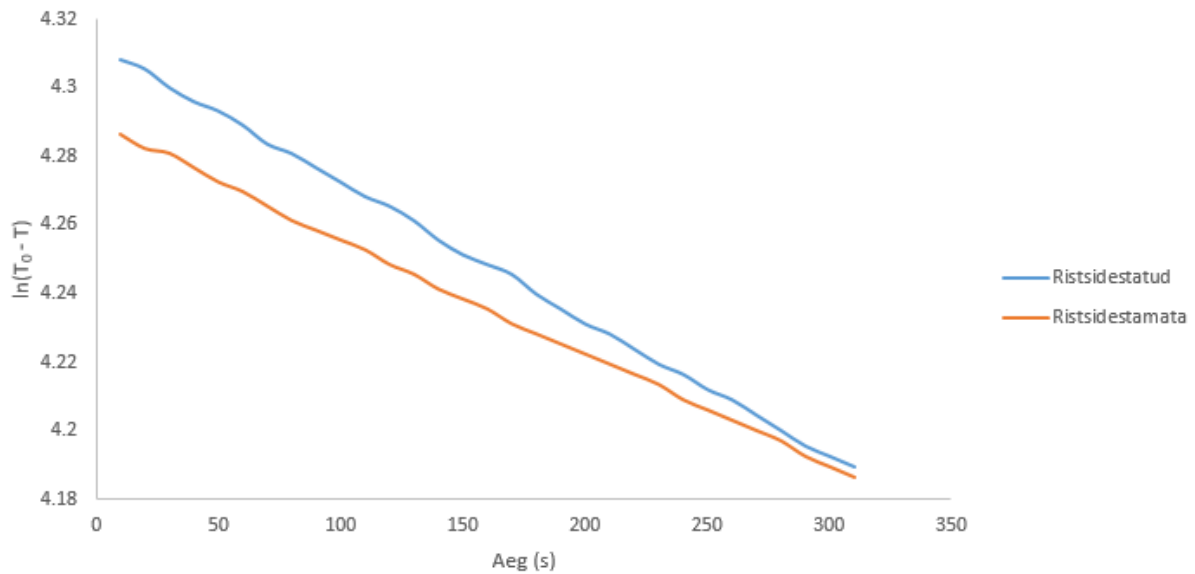


**Joonis 10** Pilt soojusjuhtivusteguri määramiseks vajaliku aparatuuri skeemist

Seadme ülemise vasest plaadi temperatuuri hoiti konstantselt 100°C juures. Selleks oli plaat viidud kontakti veemahutiga, milles oli keev vesi. Alumise vasest plaadi pindala ja mass olid teada ja selle külge oli kinnitatud termopaar. Plaadid olid suurmas osas külgedelt isoleeritud, et vältida soojuskadu. Kui proov koos alumise plaadiga viidi kontakti ülemise plaadiga, hakkas soojus läbi proovi ülemisest plaadist kanduma alumisse plaati.

### 2.3.1. Soojusjuhtivusteguri leidmine

Alumise plaadi temperatuur fikseeriti iga 10 sekundi järel 310 sekundi jooksul. Mõõdeti ristsidestatud ja ka ristsidestamata mati soojusjuhtivustegurid. Mattide paksused olid vastavalt 1,23 mm ja 1,464 mm. Graafikul (Joonis 11) on näha temperatuuride vahe naturaallogaritmi ajalise sõltuvust.



**Joonis 11 Katse käigus mõõdetud ülemise ja alumise plaadi temperatuuride vahe naturaallogaritmi ajaline sõltuvus**

Ristsidestatud ja ristsidestamata soojusjuhtivustegurid olid vastavalt 1,24 W/m\*K ja 1,22 W/m\*K, mis on sarnane loomanaha soojusjuhtivustegurile.

### 3. Järeldused ja arutelu

Fiibrite diameetrite jaotuse analüüsil täheldati suhteliselt laia diameetrilist jaotust, võrreldes elektroketrusel valminud fiibritega. Samuti täheldati, et materjalis esinevad üksikud suuremad fiibrid, mis ei allu normaaljaotusele. Osades rakendustes, näiteks filtersüsteemides, on oluline fiibrite ja sellest tulenevalt ka pooride ühtlane suurus. Laus-fiibriliste materjalide puhul, mida kasutatakse tekstiilitööstuses, pole fiibrite ühtlane suurus oluline.

Üksikute fiibrite kolmepunkti paindekatses leiti 9 fiibri elastsusmoodul, kusjuures täheldati elastsusmooduli sõltuvust diameetrist. Elastsusmoodulid olid vahemikus 0,96 GPa – 7,1 GPa. Ka mitmetes käesolevas bakalaureusetöös kasutatud artiklites on sellesarnast sõltuvust täheldatud erinevate polümeeride puhul. Saadud tulemusi saab tõenäoliselt lähendada mudelile, kus fiibril eksisteerib orienteeritud kest ning isotroopne tuum. Selle mudeli kohaselt on fiibri kest konstantse paksusega ning diameetri kahanedes väheneb vaid tuuma osakaal, millest tuleneb ka elastsusmooduli kasv fiibri diameetri vähenedes. Eelnevalt on leitud, et elastsusmooduli kasv diameetri vähenedes on alates teatavast fiibri paksusest eksponentsiaalne, kusjuures märgatav elastsusmooduli kasv algab 300 nm paksustest fiibritest [9], [10]. Käesolevas bakalaureusetöös teostatud mõõtmistest järeldub, et elastsusmooduli suurenemine algas varem kui oodatud. Elastsusmooduli kasvu täheldati juba 600 nm paksuste fiibrite puhul. Võib arvata, et kuna vaadeldav želatiinsüsteem sisaldab samuti palju vesiniksidemeid, nagu ka PVA, siis ei oleks sarnane suurussõltuvus üllatav. Vaadeldes elastsusmooduli muutust diameetri muutuse kohta, võib järeldada, et satuti eksponentsiaalse sõtuvuse piirkonda.

Soojusjuhtivusteguri määramisel eeldati, et želatiinmaterjali soojusjuhtivustegur oleks samas suurusjärgus tekstiilitööstuses kasutatavate materjalidega, et tagada sarnast materjali tunnetust. Ristsidestatud ja ristsidestamata soojusjuhtivustegurid olid vastavalt 1,24 W/m\*K ja 1,22 W/m\*K. Kuna antud materjali eelistatud kasutusala oleks tekstiilitööstuses struktuurmaterjalina, siis antud tulemus on igati positiivne, kuna ei eeldata häid soojusisolatsioonomadusi. Leitud väärtused on samas suurusjärgus tekstiilitööstuses kasutatava nahaga. See tulemus võib kasulik olla nahasarnase laus-fiibrilise materjali rakenduses, kus soojusjuhtivustegur määratleb otseselt materjali tunnetuse naha vastas.

## **Kokkuvõte**

Käesolevas bakalaureusetöös anti ülevaade fiibrilistest ja nanofiibrilistest materjalidest. Kirjeldati erinevaid meetodeid üksiku fiibri elastsusmooduli leidmiseks. Samuti kirjeldati fiibrite mehaanilisi nanoefekte.

Eksperimentaalse osa esimeses segmendis kirjeldati uudse meetodiga (edaspidi Gelatex meetod) valmistatud želatiinipõhise materjali fiibrite diameetri jaotust. Selgus, et antud meetodiga valmistatud fiibrid on laiema diameetri jaotusega võrreldes elektroketrusel valmistatud fiibritega. Leiti, et Gelatex meetodi tulemusks on fiibrid, mille keskmine diameeter on 530 nm, mediaan 470 nm, väikeseim leitud diameeter oli 210 nm ning suurim 1350 nm.

Teises segmendis uuriti üksiku želatiinfiibri mehaanilisi omadusi kolmepunkti katses. Üksik fiiber eraldati, seda painutati aatomjõu mikroskoobi teravikuga ning arvutati elastsusmoodul. Kokku leiti 9 fiibri elastsusmoodul, kusjuures täheldati elastsusmooduli sõltuvust diameetrist. Elastsumoodulid olid vahemikus 0,96 GPa – 7,1 GPa.

Kolmandas osas mõõdeti želatiinkanga soojuslikke omadusi, täpsemalt määrati soojusjuhtivustegur. Ristsidestatud ja ristsidestamata soojusjuhtivustegurid olid vastavalt 1,24 W/m\*K ja 1,22 W/m\*K.

## Summary

In this work, an overview of fibrous and nanofibrous materials was given and different techniques for measuring the mechanical properties of single nanofiber were overviewed. Mechanical nanoeffects of fibers were described.

In the experimental part, gelatin-based nanofibers made by a novel method were analysed. Size distribution was found to be quite wide compared to electrospinning. Mean diameter was 350 nm, median was 470 nm, smallest measured fiber diameter was 210 nm and biggest fiber was 1350 nm.

Three-point bending experiments were carried out on single gelatin nanofibers. Fiber was separated, bent with atomic force microscopy and corresponding elastic moduli were calculated. 9 size-dependent elastic moduli were obtained, where values varied from 0.96 GPa to 7.1 GPa.

Thermal properties of gelatin non-vowens were mesured. Cross-linked and non-cross-linked thermal conductivity coefficient were 1.24 W/m\*K and 1.22 W/m\*K accordingly.

## Kasutatud kirjandus

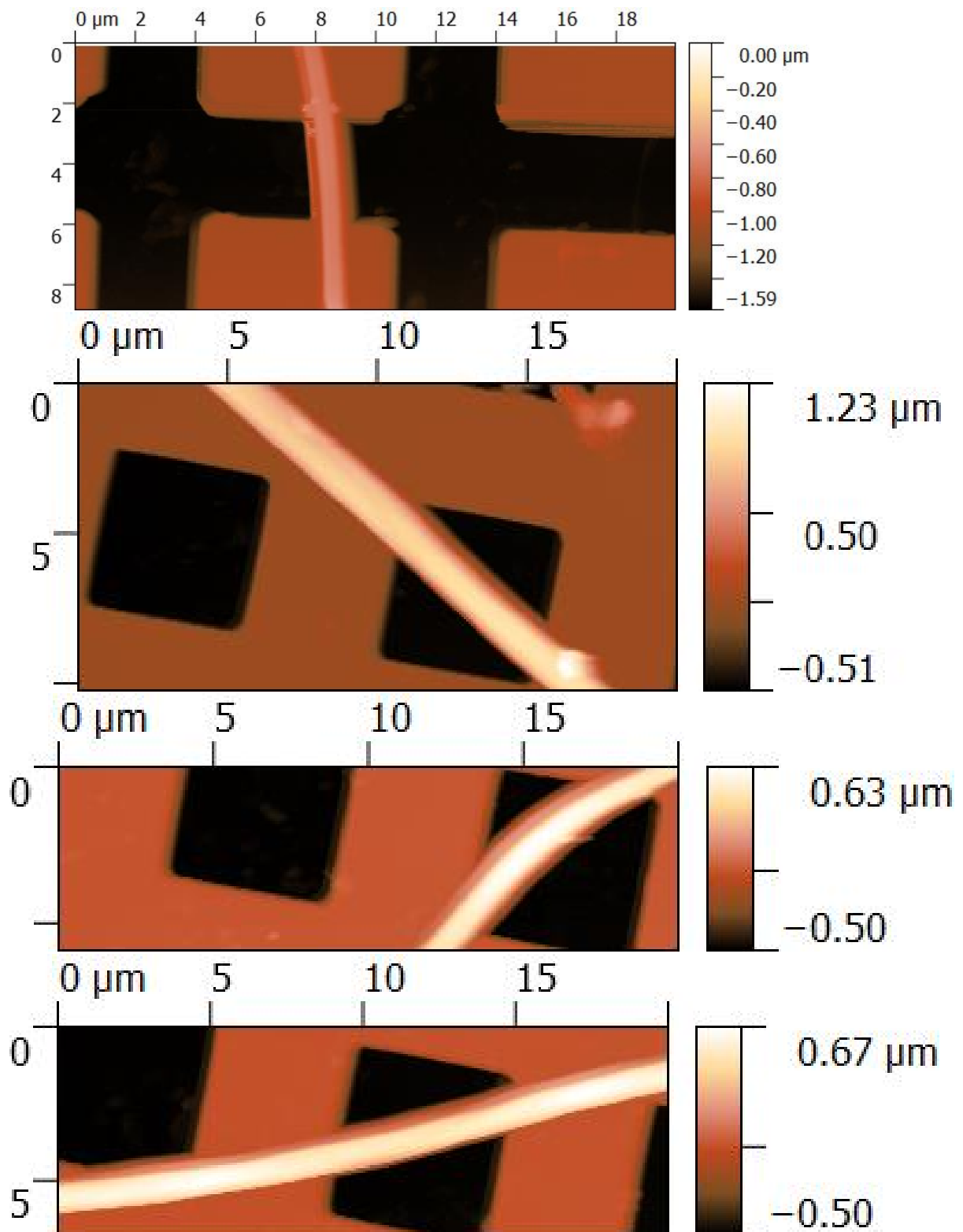
- [1] L. Tucker, „Interior Textiles“, 169–179, (Woodhead Publishing Series in Textiles, USA, 2009)
- [2] M.C. Gómez-Guillén, B. Giménez, M.E. López-Caballero, M.P. Montero, Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review, *FOOD HYDROCOLLOIDS*, 1813-1827, 25(8) (2011) DOI: 10.1016/j.foodhyd.2011.02.007
- [3] Kaido Siimon, Hele Siimon, Martin Järvekülg, Mechanical characterization of electrospun gelatin scaffolds cross-linked by glucose. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2015, DOI: 10.1007/s10856-014-5375-1
- [4] K. Siimon, „Electrospun gelatin cross-linked by glucose“, (Dokoritöö, Tartu Ülikool, 2016)
- [5] T. Czvikovszky, “POLYMER MATERIALS SCIENCE IN THE ENGINEERING CURRICULA” (1995) <https://pp.bme.hu/me/article/view/5525/4630>
- [6] J.H. Wendorff, S. Agarwal, A. Greiner, *Electrospinning: Materials, Processing and Applications*, (Wiley-VCH, Weinheim, 2012)
- [7] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, „Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment (Book 12)“, (Wiley-VCH, 1993).
- [8] M. Xiangzhao, G. Na, S. Jianan, X. Changhu, Comprehensive utilization of shrimp waste based on biotechnological methods: A review, *JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION*, 814-823, 143 (2017) DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.12.042
- [9] U. Stachewicz, R.J. Bailey, W. Wang, A.H. Barber, „Size dependent mechanical properties of electrospun polymer fibers from a composite structure“, *POLYMER*, 53(22), 5132-5137, (2012), DOI: 10.1016/j.polymer.2012.08.064
- [10] A. Šutka, M. Järvekülg, A. Šutka, I. Heinmaa, U. Mäeorg, K. Smits, M. Timusk, „Mechanical reinforcement of electrospun poly(vinyl alcohol) by  $\alpha$ -FeOOH nanowires“, *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*, 134(2), 44361, (2017) DOI: 10.1002/app.44361

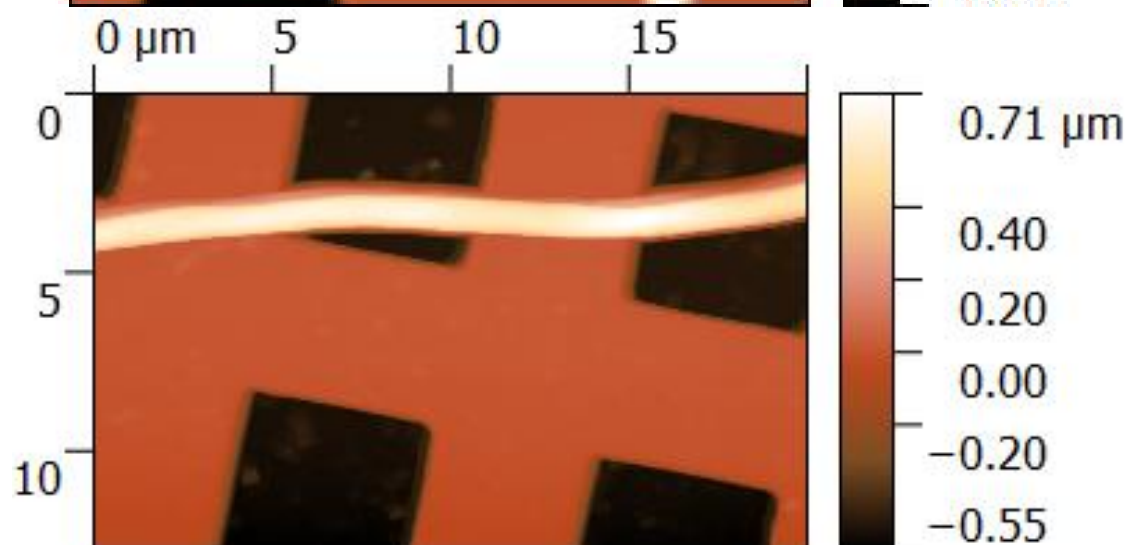
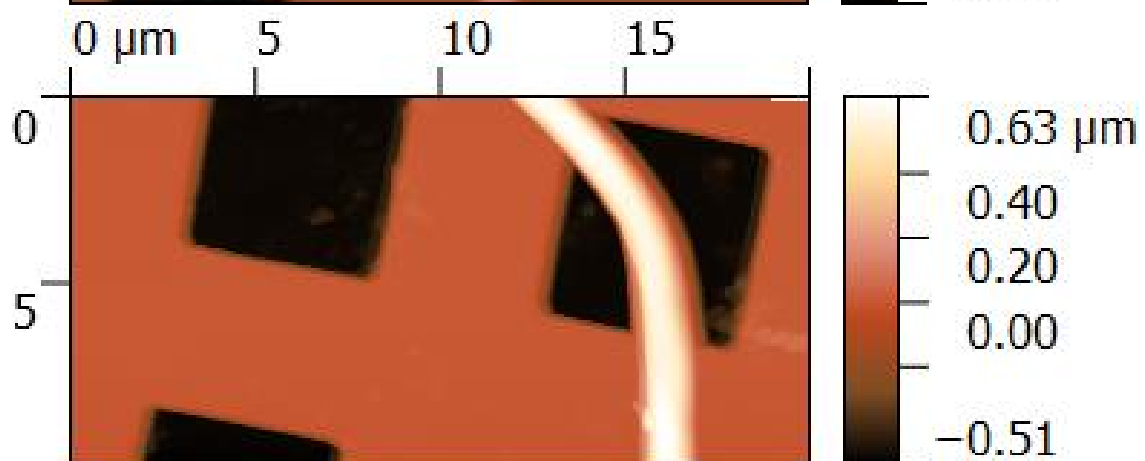
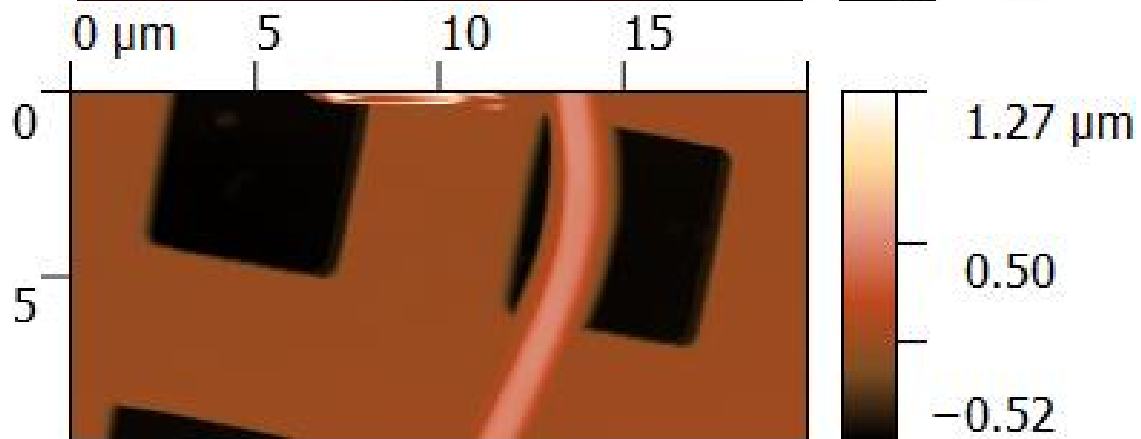
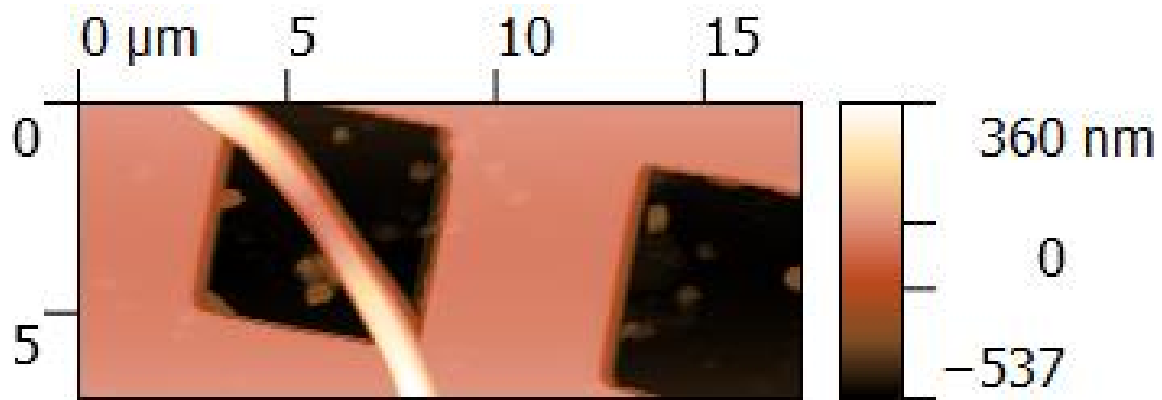
- [11] S. Mekid, S. Bashmal, H.M. Ouakad, "Nanoscale Manipulators: Review of Conceptual Designs Through Recent Patents", *Recent Pat Nanotechnol.*, 10(1), 44-58 (2016)
- [12] S.Y. Gu, Q.L. Wu, J. Ren, G.J. Vancso, „Mechanical Properties of a Single Electrospun Fiber and Its Structures“, *MACROMOLECULAR RAPID COMMUNICATIONS*, 26(9), 716-720 (2005) DOI: 10.1002/marc.200400667
- [13] C.R. Carlisle, C. Coulais, M. Guthold, „The mechanical stress–strain properties of single electrospun collagen type I nanofibers“, *Acta Biomaterialia*, 6(8), 2997-3003 (2010) DOI: 10.1016/j.actbio.2010.02.050
- [14] H. Siimon. (2013). Praktikumijuhend „Halbade soojusjuhtide soojusjuhtivuse mõõtmine“ aines Materjalifüüsika praktikum I. Mehaanika ja soojus. Kasutatud 26.05.2017.

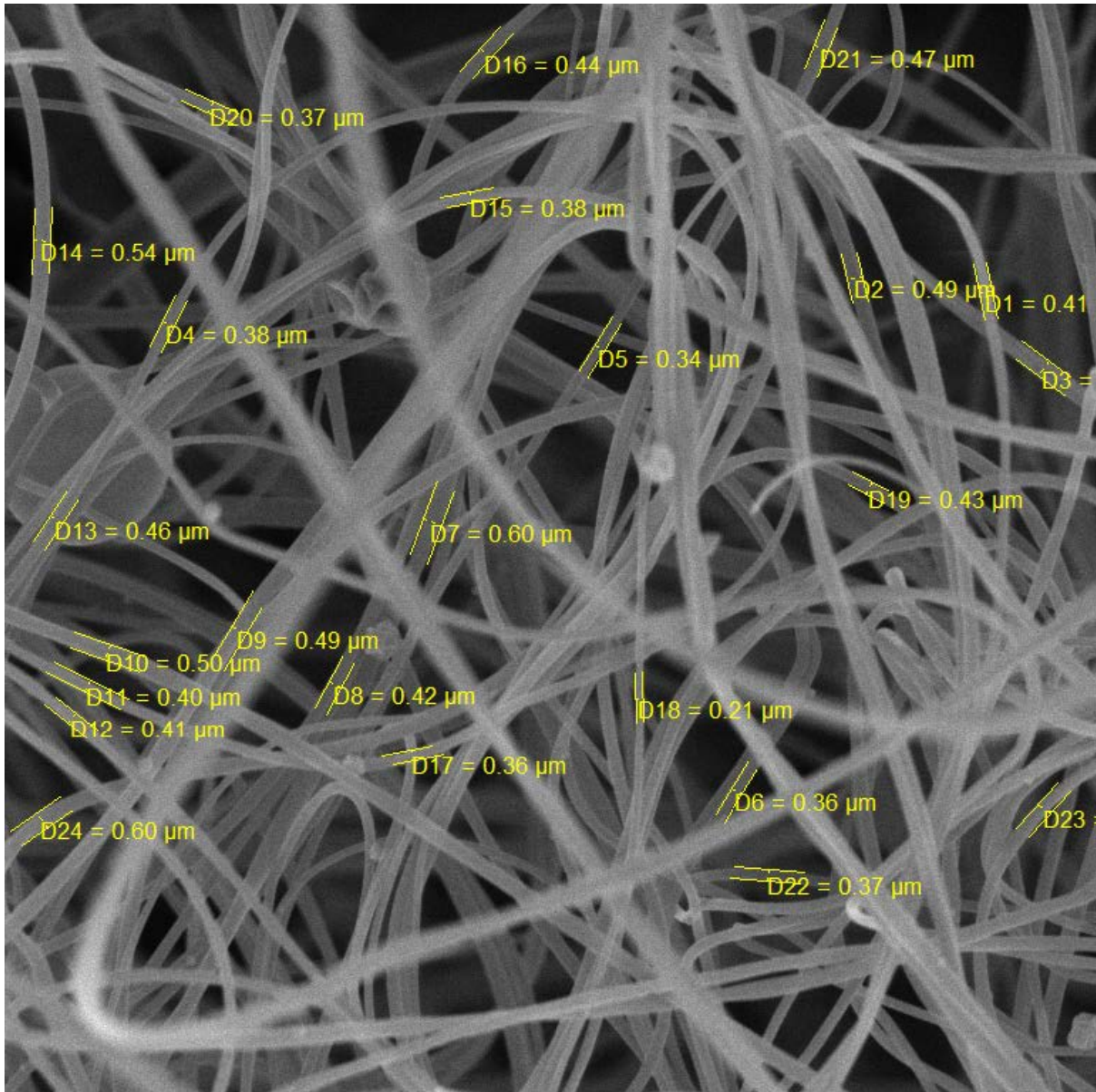
## **Tänuavaldused**

Sooviksin tänada kõiki, kes aitasid kaasa minu bakalaureusetöö valmismisele. Erilised tänud juhendajatele Martin Järvekülgile ja Mikk Antsovile. Tänan ka Kaido Siimonit eelneva želatiinipõhiste materjalide uurimise eest oma doktoriröös, samuti Frederik Pungat, Triin Kangurit ja Martin Timuskit nõuannete eest.

**Lisa 1**

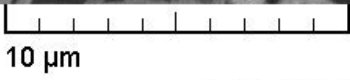






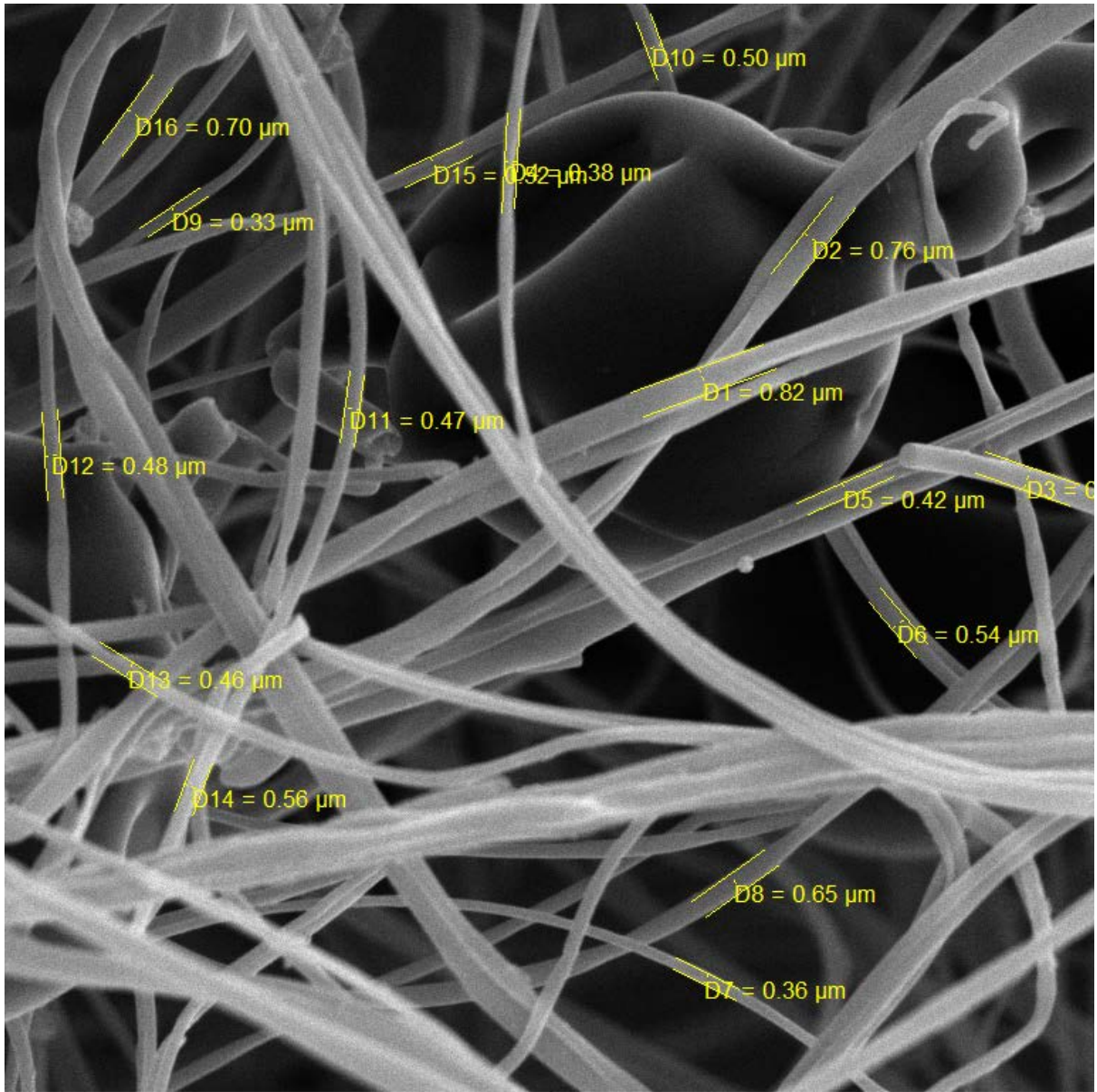
SEM HV: 10.00 kV  
View field: 35.04 μm  
Date(m/d/y): 01/09/17

WD: 14.5160 mm  
Det: SE  
guest



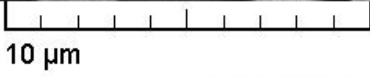
VEGA\\ TESCAN

Performance in nanospace 




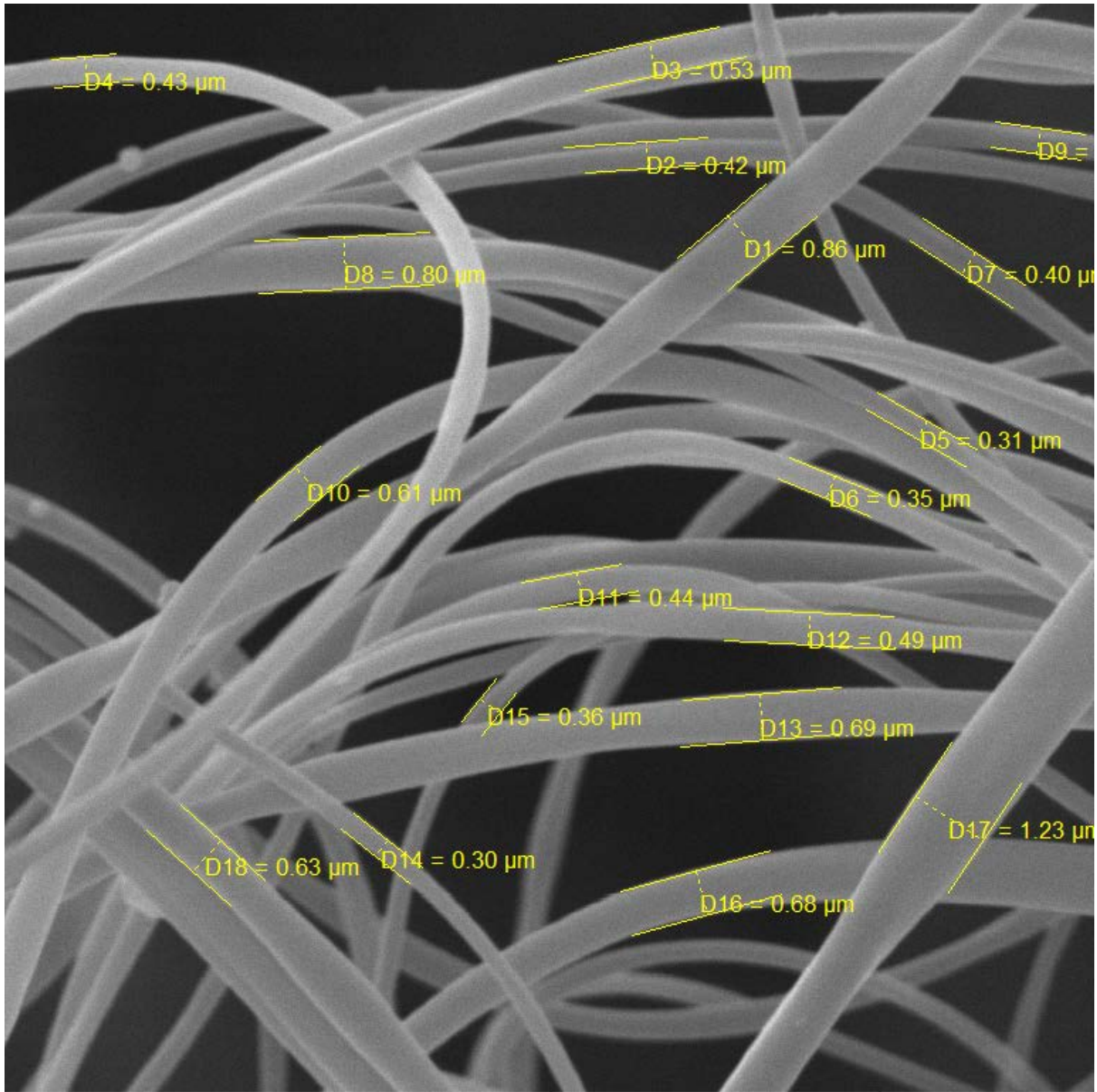
SEM HV: 10.00 kV  
View field: 32.99 μm  
Date(m/d/y): 01/09/17

WD: 15.4250 mm  
Det: SE  
guest



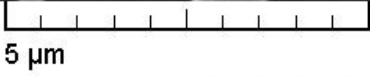
VEGA\\ TESCAN

Performance in nanospace 



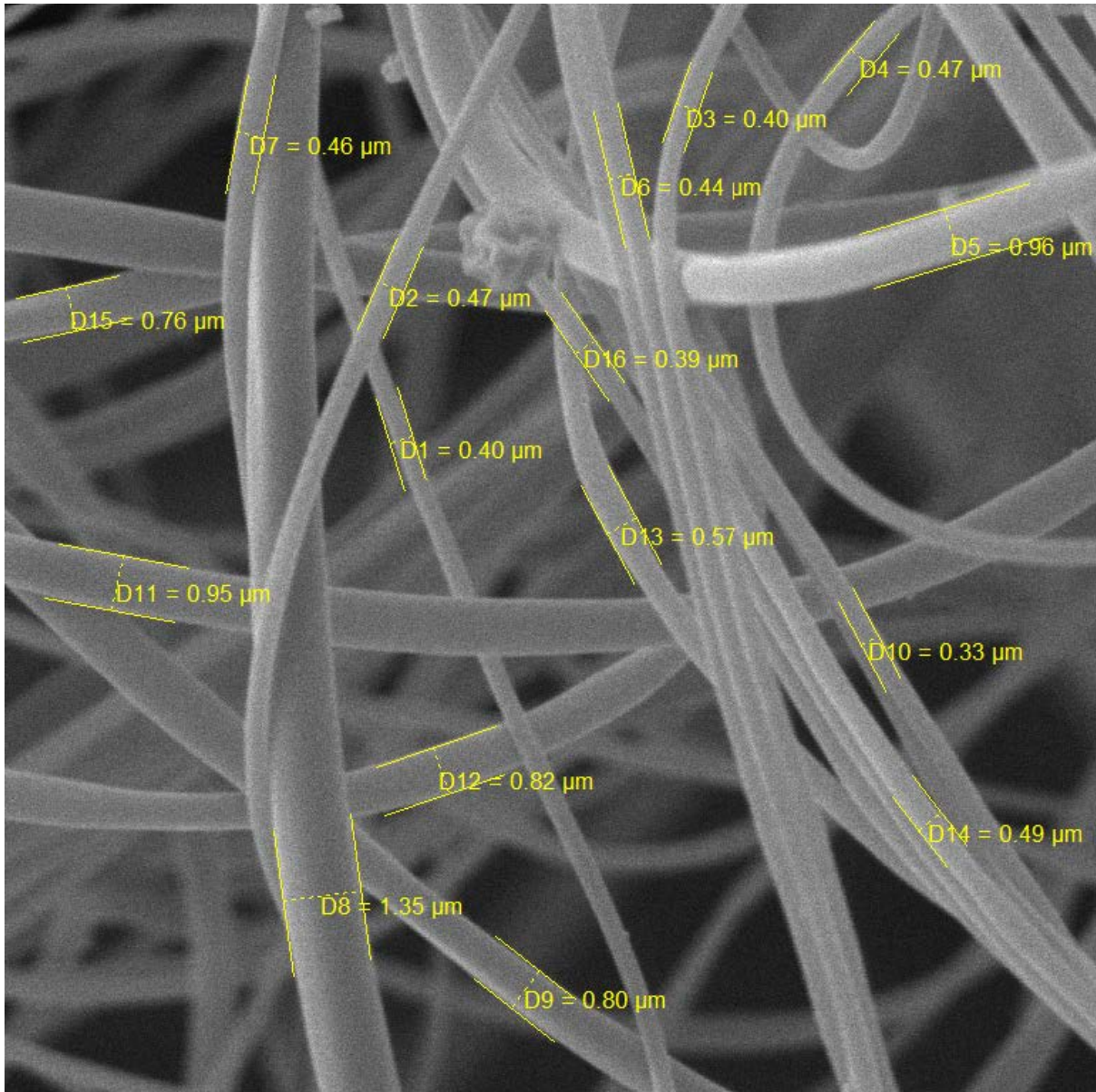
SEM HV: 10.00 kV  
View field: 16.56 μm  
Date(m/d/y): 01/09/17

WD: 13.1690 mm  
Det: SE  
guest



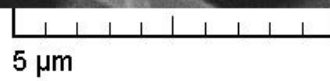
VEGA\\ TESCAN

Performance in nanospace 



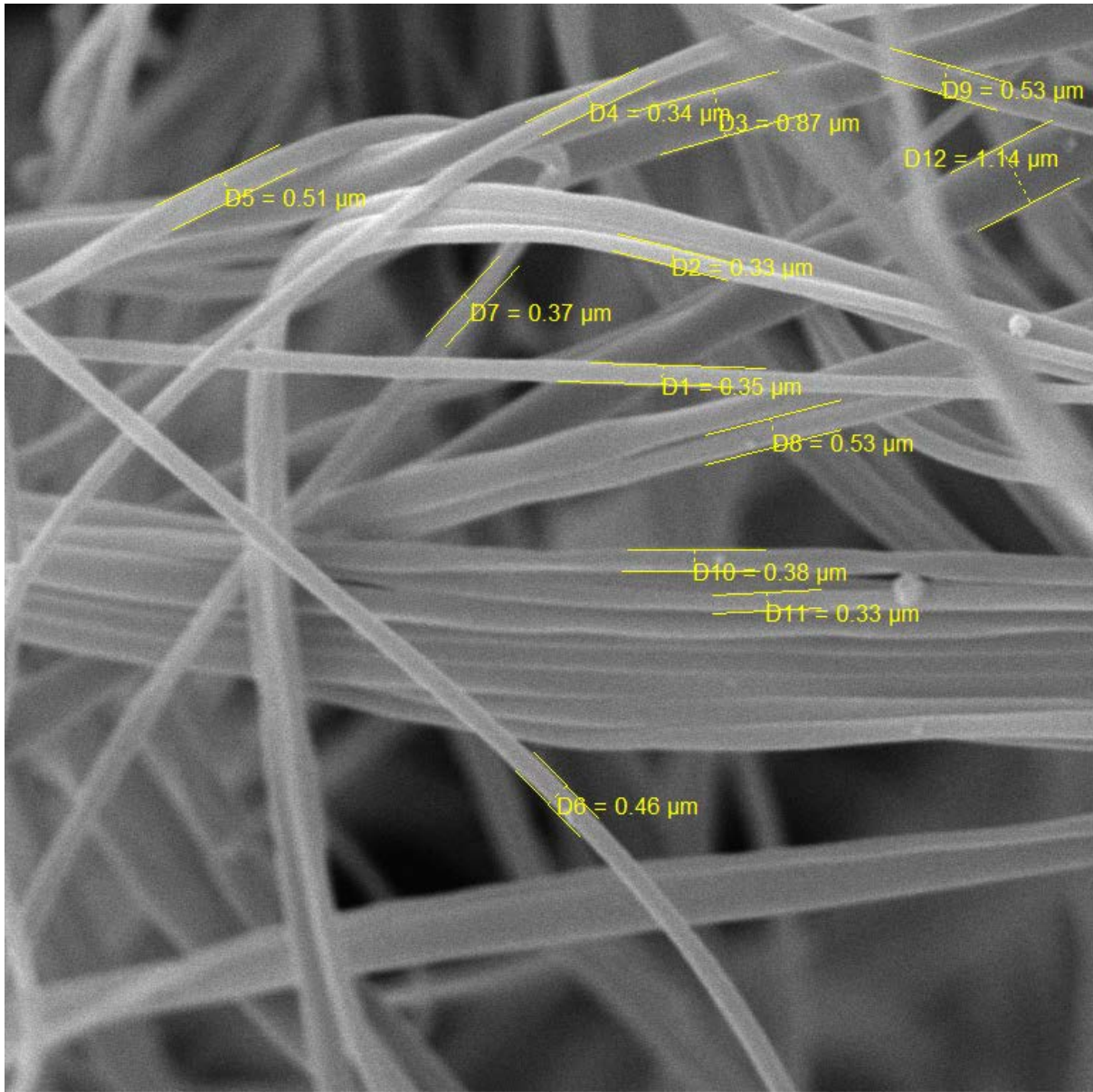
SEM HV: 10.00 kV  
View field: 18.77 μm  
Date(m/d/y): 01/09/17

WD: 13.2830 mm  
Det: SE  
guest



VEGA\\ TESCAN

Performance in nanospace 

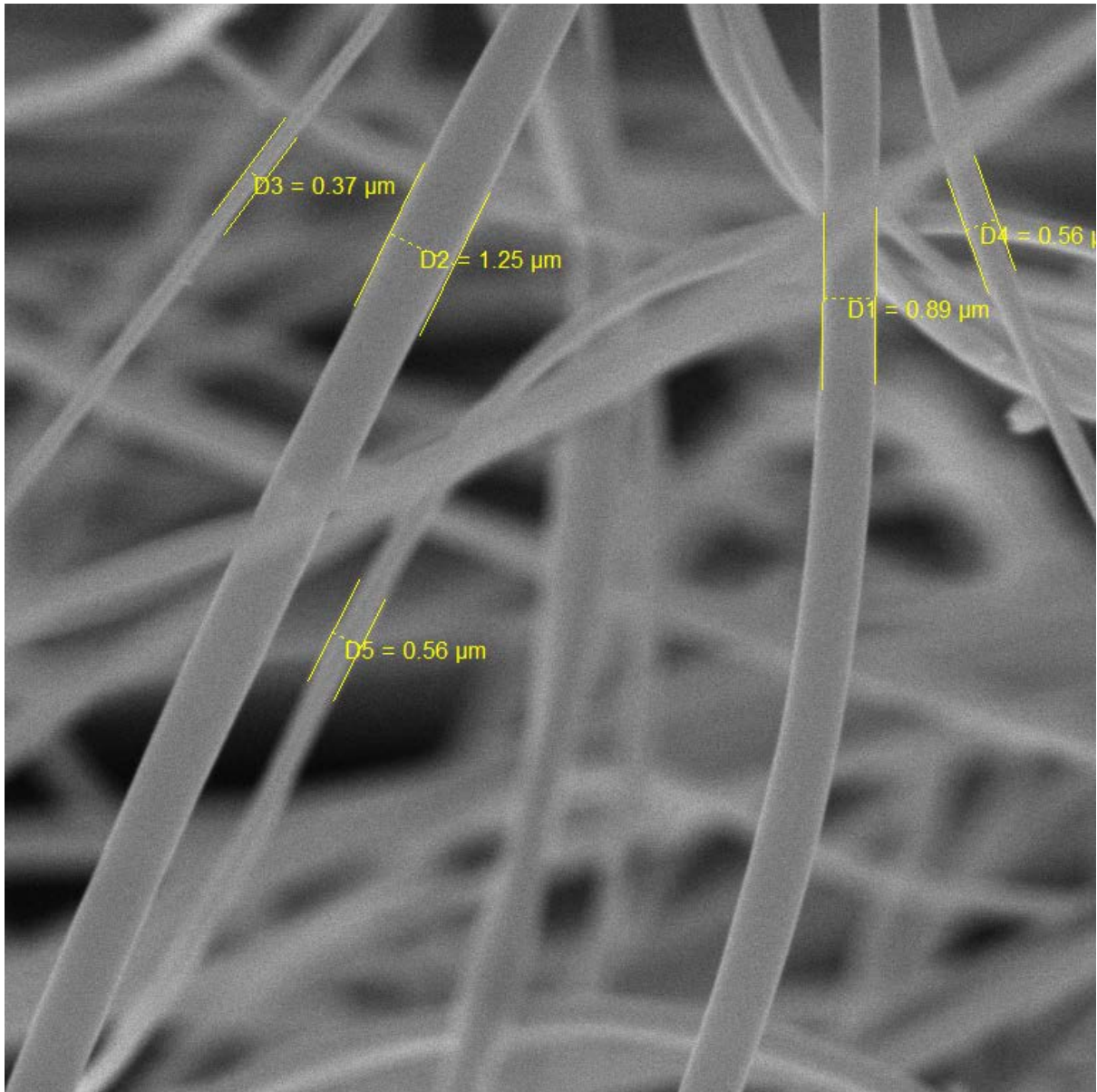


SEM HV: 10.00 kV WD: 13.3690 mm  
View field: 19.38 μm Det: SE  
Date(m/d/y): 01/09/17 guest



VEGA\\TESCAN

Performance in nanospace 



SEM HV: 10.00 kV

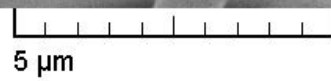
WD: 14.3490 mm

View field: 18.79 μm

Det: SE

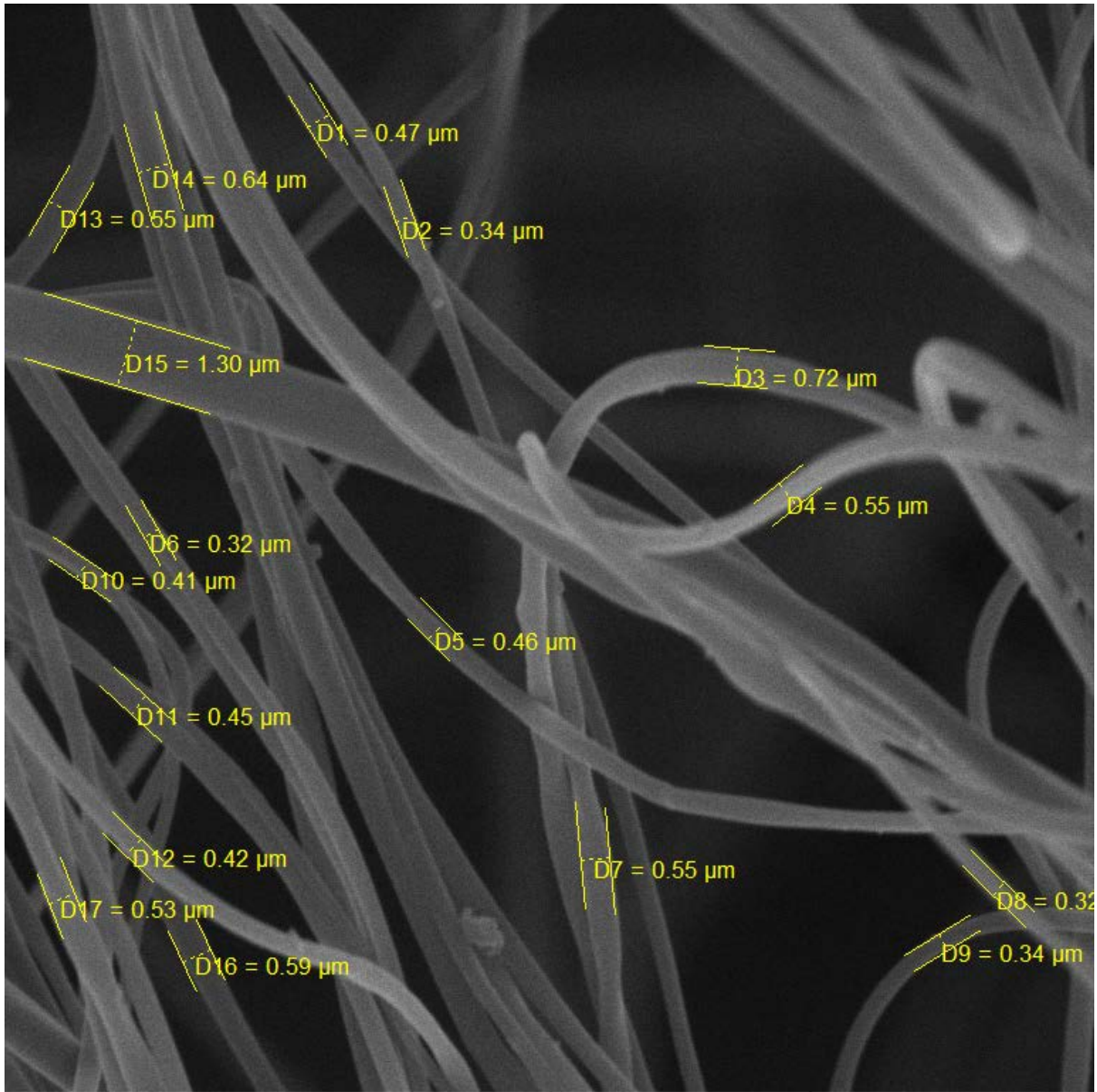
Date(m/d/y): 01/09/17

guest

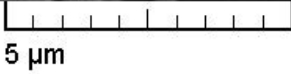


VEGA\\TESCAN


Performance in nanospace 



SEM HV: 10.00 kV    WD: 14.2770 mm  
View field: 20.95 μm    Det: SE  
Date(m/d/y): 01/09/17    guest



VEGA\\ TESCAN

Performance in nanospace 

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

Mina, Märt-Erik Martens

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

„Želatiini nanofiibrite analüüs ja karakteriseerimine“, mille juhendajad on Marin Järvekül ja Mikk Antsov

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

**Tartus, 31.05.2017**