

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Keemia instituut
Rakenduselektrokeemia õppetool

Hanna Bulgarin

**Antiviraalsete õhu filtermaterjalide valmistamine ja
karakteriseerimine**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Keemia

Juhendaja: Thomas Thomberg, PhD

Tartu 2023

Antiviraalsete õhu filtermaterjalide valmistamine ja karakteriseerimine

Töö eesmärkideks oli elektroformeerimise meetodil valmistada antiviraalsete Cu nanoosakestega rikastatud filtermaterjalid, optimeerida nende valmistamise tingimusi ja valmistatud materjale igakülgsest karakteriseerida, et selgitada välja materjalide valmistamise tingimuste mõju antiviraalsete filtermaterjalide omadustele. Elektroformeeritud filtermaterjalide fiibrise pinnastruktuur ja jaotus muutus ühtlasemaks Cu lisandiga materjalides. Lisandita filtermaterjalides olid enamik poore suuremad kui Cu lisandiga materjalides, aga poorsused olid kõigil valmistatud materjalidel ligilähedased. Filtreerimise efektiivsus oli kõigil $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ lisandiga lahusest valmistatud filtermaterjalidel kõrged kuni 100 nm osakeste filtreerimisel ning mida paksem oli filtermaterjal seda madalam oli selle hingatavus. Märkimisväärsete antiviraalsete omadustega olid üle 2% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ sisaldusega lahusest valmistatud filtermaterjalid.

Märksõnad: antiviraalsed filtermaterjalid, elektroformeerimise meetod, Cu nanoosakesed
CERCS klassifikatsioon: P400 füüsikaline keemia, T150 materjalitehnoloogia, B230 mikrobioloogia, bakterioloogia, viroloogia, mükoloogia

Preparation and characterisation of antiviral filter materials

The aim of this thesis was to fabricate electrospun antiviral filter materials enriched with Cu nanoparticles, optimise the electrospinning process parameters, and characterisation of the materials' physical, filtration and antiviral properties to establish the effect of electrospinning conditions to the antiviral activity. The surface structure and fibre size distribution of the electrospun filter materials became more uniform in materials with Cu nanoparticles. In the filter materials without a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ in the spinning solution, most of the pores were larger than in the materials with the copper salt addition, while the porosities were similar to all prepared materials. The filtration efficiency was high for all filter materials with the Cu addition when filtering particles up to 100 nm, and increase in filter material thickness led to a decrease of their breathability. Electrospun filter materials prepared from a solution with a content of more than 2wt% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ had significant antiviral properties.

Keywords: antiviral filter materials, electrospinning, Cu nanoparticles
CERCS classification: P400 Physical Chemistry, T150 Material Technology, B230 Microbiology, Bacteriology, Virology, Mycology

SISUKORD

SISUKORD.....	3
KASUTATUD LÜHENDID.....	5
SISSEJUHATUS.....	6
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	7
1.1. Elektroformeerimise meetod	7
1.1.1. Fiibrilist struktuuri mõjutavad parameetrid.....	8
1.1.2. Polümeerilahuse omaduste mõju filtermaterjalide fiibrilisele struktuurile	8
1.1.3. Elektroformeerimise parameetrite mõju filtermaterjalide fiibrilisele struktuurile	10
1.1.4. Keskkonna tingimuste mõju filtermaterjalide fiibrilisele struktuurile	11
1.2. Skaneeriv elektronmikroskoopia.....	12
1.3. Energia hajutamise spektroskoopia.....	12
1.4. Mikrolaine plasma aatomemissioonspektroskoopia.....	13
1.5. Röntgendifraktsiooni meetod	14
1.6. Termogravimeetria	14
1.7. Märkumisolmadused	15
1.8. Poorsus	16
1.8.1. Elavhõbeda porosimeetria	16
1.9. Filtermaterjalide filtreerimise omadused	18
1.10. Filtermaterjalide antiviraalsed omadused.....	18
2. EKSPERIMENTAALNE OSA.....	20
3. TULEMUSED JA ARUTELU.....	24
3.1. Filtermaterjalide füüsikaline karakteriseerimine.....	24
3.1.1. Skaneeriva elektronmikroskoopia ja energia hajutamise spektroskoopia tulemused	24
3.1.2. Röntgendifraktsioonanalüüsi tulemused	26
3.1.3. Termogravimeetria tulemused.....	27

3.1.4.	Märgumisomaduste analüüsi tulemused	28
3.1.5.	Filtermaterjalide poorsuse analüüsi tulemused	29
3.2.	Filtermaterjalide filtreerimise efektiivsuse analüüsi tulemused.....	30
3.3.	Filtermaterjalide antiviraalsete omaduste analüüsi tulemused.....	31
KOKKUVÕTE.....		32
SUMMARY		34
TÄNUAVALDUSED		36
KASUTATUD KIRJANDUS		37
LIHTLITSENTS		40

KASUTATUD LÜHENDID

COVID-19	koroonaviirushaigus 2019 (ingl <i>coronavirus disease 2019</i>)
d_{kesk}	keskmine fiibri diameeter üle kõigi pingete
$d_{\text{kesk},U}$	keskmine fiibri diameeter konstantsel pingel
DMA	N,N-dimetüülacetamiid (ingl <i>N,N-dimethylacetamide</i>)
DNA	desoksüribonukleiinhape (ingl <i>deoxyribonucleic acid</i>)
E	filtreerimise efektiivsus
EDS	energia hajutamise spektroskoopia (ingl <i>energy dispersive spectroscopy</i>)
FMPS	kiire mobiilsusega osakeste spektromeeter (ingl <i>fast mobility particle spectrometer</i>)
IUPAC	Rahvusvaheline Puhta Keemia ja Rakenduskeemia Liit (ingl <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
MP-AES	mikrolaine plasma aatomemissioonspektroskoopia (ingl <i>microwave plasma atomic emission spectroscopy</i>)
OPS	optiline osakeste loendur (ingl <i>optical particle counter</i>)
PFA	perfluoroalkoksü alkaan (ingl <i>perfluoroalkoxy alkane</i>)
PVC	polüvinüülkloriid (ingl <i>polyvinyl chloride</i>)
PVDF	polüvinülideendifluoriid (ingl <i>polyvinylidene difluoride</i>)
RNA	ribonukleiinhape (ingl <i>ribonucleic acid</i>)
rpm	pööret minutis (ingl <i>revolutions per minute</i>)
SARS-CoV-2	äge raskekujulise respiratoorse sündroomiga koroonaviirus 2 (ingl <i>severe acute respiratory syndrome coronavirus 2</i>)
SEM	skaneeriv elektronmikroskoopia (ingl <i>scanning electron microscopy</i>)
S_{Hg}	elavhõbeda porosimeetriast leitud materjali eripind
V_{Hg}	materjali tunginud elavhõbeda ruumala
XRD	röntgendifraktsioon (ingl <i>x-ray diffraction</i>)

SISSEJUHATUS

Seoses hiljutise COVID-19 pandeemiaga on suurenenud isikukaitsevahendite, eriti ühekordsete meditsiiniliste maskide kasutus viiruse leviku takistamiseks. Piisknakkuste nagu COVID-19 levik toimub 5-10 µm suuruste piiskade kaudu, mis sisaldavad nakatavat viirust. Ühekordsete meditsiiniliste maskide ja muude filtermaterjalide kasutamine aitab seetõttu vähendada õhus levivate viiruste levikut. Samas on aga ühekordsete meditsiiniliste maskide kandmisest paratamatult kujunemas keskkonnaoht, eriti vee-elustikule, sest need sisaldavad materjale, mis ei ole biolagunevad. Järelikult on vajalik arendada selliseid viiruste leviku vähendamise vahendeid, mis on kas biodegradeeruvad, taaskasutatavad või mitte üksikindiviidile kasutamiseks mõeldud vahendeid, et vähendada koormust keskkonnale. Üheks selliseks variandiks oleks siseruumide õhu filtreerimise seadmete jaoks antiviraalsete omadustega filtermaterjalide arendamine, mis neutraliseeriks viiruseid koos nende ja muude osakeste filtreerimisega ning seeläbi kestaksid kauem ja vähendaksid ühekordsete maskide kasutust. [1–3]

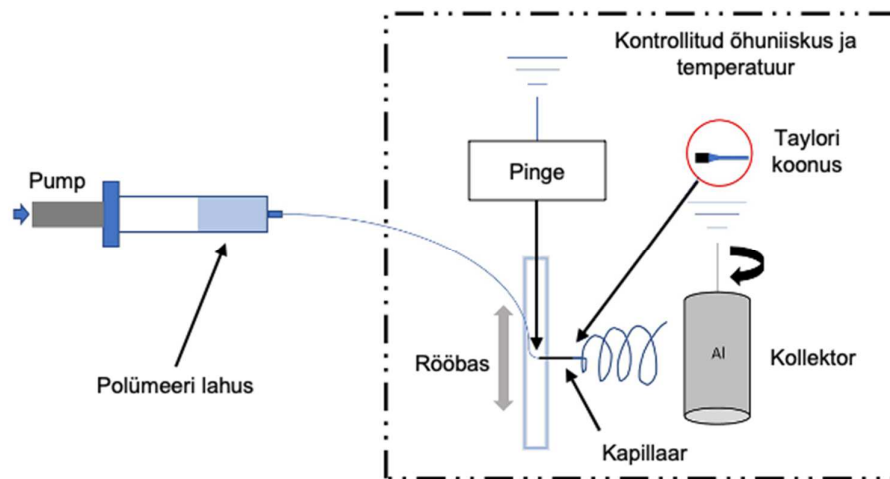
Kõrge filtreerimise efektiivsusega filtermaterjalide üheks võimalikuks valmistamise variandiks on elektroformeerimise meetod, mis on paindlik viis nanofiibriliste polümeermaterjalide valmistamiseks. Selliste materjalide poorsed omadused (suur eripind ja poorsus) on olulised filtermaterjalide kasutustes, kusjuures elektroformeerimise protsessi parameetrite (nt kollektori ja nõela vaheline kaugus, lahuse etteandmise kiirus, pinge jm) optimeerimisel on võimalik muuta valmistatavate materjalide omadusi. Lisaks on elektroformeerimise meetodiga võimalik materjalide valmistamise käigus nendesse viia erinevaid lisandeid, mis annavad materjalidele soovitud omadused ning näiteks on võimalik Cu ja muude metallide või nende ühendite lisanditega valmistada antiviraalsete omadustega materjale. [3–5]

Käesoleva töö eesmärkideks olid elektroformeerimise meetodil valmistada antiviraalsete Cu nanoosakestega rikastatud filtermaterjalid, optimeerida nende valmistamise tingimusi ja valmistatud materjale igakülgsest karakteriseerida, et selgitada välja materjalide valmistamise tingimuste mõju antiviraalsetele filtermaterjalidele olulistele omadustele.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1. Elektroformeerimise meetod

Elektroformeerimine on meetod, millega valmistatakse nanokiudpolümeere rakendades polümeerilahusele elektrivälja. Esimesed ametlikud patendid elektroformeerimise meetodile on pärit 20. sajandi algusest. Varasem teadaolev elektroformeeritud materjalide kasutus on pärit Nõukogude Liidust 1938. aastast, kus materjale kasutati õhufiltrites aerosooli osakeste filtreerimiseks. Vaatamata elektroformeerimise meetodi suurele potentsiaalile, ei pööratud sellele meetodile olulist tähelepanu kuni 1990. aastate alguseni, sest puudusid võimalused alla mikromeetrilise läbimõõduga fiibrite diameetrite täpsemaks määramiseks, mis oleks võimaldanud täpsemalt uurida elektroformeerimise parameetrite mõju fiibrite diameetritele. Praeguseks on elektroformeerimine saanud eriti populaarseks tänu tõusnud huvile nanokiudpolümeeride vastu ja nende kasutusvaldkondade suurele haardele elektrokeemilistest rakendustest (päikesepaneelid, superkondensaatorid) filtermaterjalideni (meditsiinilised maskid, õhufiltrid) ja tehiskudedeni haavade ravis. [5,6]



Joonis 1. Elektroformeerimise aparatuuri põhimõtteskeem.

Elektroformeerimise aparaat (joonis 1) on võrdlemisi lihtne ning koosneb tüüpiliselt kõrgepingeallikast, süstalpumbast ja süstlast, mis on täidetud polümeeri lahusega, kapillaarist ning elektrit juhtivast kollektorist. Enamasti ühendatakse vooluallika positiivne elektrood kapillaariga ning negatiivne elektrood maandatud kollektoriga. Kapillaarile ja kollektorile rakendatakse pinget, mille tulemusena tekib nende vahele elektriväli. Polümeerilahus pumbatakse läbi kapillaari, mille otsa tekib lahusetilk, mida hoiavad koos pindpinevusjõud.

Elektrivälja toimetel indutseeritakse lahuse tilgas laengud ja kui laengute arv kasvab kriitilise väärtuseni, kus samanimeliste laengute tõukumise jõud on suurem kui tilga pindpinevus, deformeerub tilk Taylori koonuseks, millest väljub laetud lahuse juga. Viimane hakkab liikuma madalama potentsiaali suunas, milleks tüüpiliselt on maandatud kollektor. Lahuse juga liigub esialgu peenemaks venides ühtlaselt ja sirgjooneliselt kollektori suunas, aga sellele lähenedes põhjustab pinnalaengute vastastikune tõukumine lahuse joas selle liikumises ebastabiilsuse, mille tulemusena liigub juga spiraalilaadset trajektoori mööda kollektorile. Enne kollektorile jõudmist aurustub polümeerilahuse joast solvent ning kollektorile koguneb tahketest ebaühtlase orientatsiooniga polümeeri fiibritest koosnev materjal. [5–7]

1.1.1. Fiibrilist struktuuri mõjutavad parameetrid

Elektroformeeritud materjalide fiibrilist struktuuri mõjutavad peamiselt polümeeri lahuse omadused (viskoossus, elektrijuhtivus jm), elektroformeerimise protsessi parameetrid (rakendatav pinge, lahuse etteandmise kiirus jm) ja keskkonna tingimused (õhuniiskus, temperatuur jm). [6]

1.1.2. Polümeerilahuse omaduste mõju filtermaterjalide fiibrilisele struktuurile

Polümeerilahuse omadustel on suurim mõju elektroformeerimise meetodi protsessi kulgemisele ja valmistatud materjalide fiibrilisele struktuurile. Peamised sellised omadused on polümeerilahuse viskoossus, pindpinevus ja elektrijuhtivus. [6]

Üks olulisimaid polümeerilahuse viskoossust mõjutavaks teguriks on polümeeri molekulmass. Enamasti on lahuse viskoossus seda suurem, mida kõrgem on polümeeri molekulmass, sest pikemate polümeerahelate korral on need lahuses rohkem põimunud. Lisaks polümeeri ahela pikkuse suurendamisele, saab nende põimumise ulatust lahuses ja seeläbi ka lahuse viskoossust tõsta polümeeri kontsentratsiooni suurendades. Elektroformeerimise meetodil fiibritest koosneva materjali valmistamiseks on tarvis piisavalt suure viskoossusega lahust. Vastasel juhul võib lahuse joa venitamise käigus see tilkadeks laguneda või kollektorile kogunevatele tahketele fiibritele sõlmed tekkida, sest polümeeri ahelad ei olnud piisavalt suures ulatuses põimunud. Seega on ühtlaste fiibritega materjali valmistamiseks vaja piisavalt kõrge molekulmassiga polümeeri või piisavalt kõrget polümeeri kontsentratsiooni solventis. Liiga viskoosse lahuse puhul on seda raskem väikese diameetriga kapillaarist läbi pumbata, kusjuures võib polümeerilahus veel kapillaari otsas kiiresti ära kuivada ja ummistuse tekitada. Lahuse viskoossuse kasvades suureneb ka fiibri diameeter, mis on põhjustatud lahuse suuremast vastupanust elektriväljast põhjustatud venitamisele. [5,6]

Pindpinevus mõjutab elektroformeeritud materjalide fiibrite pinna taset. Suure pindpinevuse korral on soodustatud lahuse joa kollektorini liikumise ajal joas ümarate sõlmede teke, sest lahuse molekulid kogunevad võimalikult väikese pinna tekitamiseks kokku ehk energeetiliselt soodsaimasse paigutusse. Sõlmede tekkimist on võimalik vähendada lahuse viskoossust suurendades, mille tulemusel lahuse ja polümeeri molekulide vaheliste interaktsioonide arv kasvab ning lahuse molekulide vaheline interaktsioonide arv väheneb. See tähendab, et ümaratesse sõlmedesse kogunemise asemel valguvad suurema viskoossusega lahuse joa venitamisel lahuse molekulid mööda põimunud polümeeri molekule laiali. Lisaks on võimalik fiibrite pinna ühtlustamiseks lisada polümeerilahusesse madala pindpinevusega lahuse või pindaktiivseid aineid, sest mõlemad vähendavad lahuse pindpinevust. [6]

Elektroformeerimise meetodi puhul on tarvis, et polümeerilahus oleks elektrit juhtiv. Täielikult isoleeriva omadustega polümeerilahust on keeruline elektroformeerimiseks kasutada, sest laengud ei kandu lahuse sisemusest selle pinnale üle. Samuti on aga liialt suure elektrijuhtivusega polümeerilahusega keeruline elektroformeerimist läbi viia. Sellisel juhul ei jää lahusele laengud või -joa pinnale korraga piisavalt laenguid ning Taylori koonuse moodustumine ja lahuse joa venitamine on seepärast raskendatud. Defektideta fiibrite moodustumiseks lahuse joa venitamisel on aga vajalik, et pinnapealsed samanimelised laengud omavahel tõukuksid. Polümeerilahuse elektrijuhtivust suurendades väheneb seetõttu fiibri diameeter, sest lahuse joas tõukuvate laengute hulk kasvab. Fiibri diameeter ei saa lõpmatult väheneda, sest mida rohkem lahuse joa elektrostaatiline tõukumine tõttu venib, seda suurem on lahuse viskoossusest põhjustatud tõukumisele vastupidine jõud. Lisaks suureneb polümeerilahuse elektrijuhtivusega koos fiibrite ladestumise ala joa spiraalilaadse liikumise piirkonna suurenemise tõttu. Polümeerilahuse elektrijuhtivuse tõstmiseks lisatakse lahusesse ioone soolade või mineraalsete hapete kujul või kasutatakse suurema elektrijuhtivusega lahuse. Võimalik on kasutada ka iooneid pindaktiivseid aineid, mis suurendavad elektrijuhtivust ja vähendavad lahuse viskoossust samaaegselt. Mõningal juhul võib soola lisamine lahuse viskoossust tõsta, mistõttu fiibri diameeter võib hoopis suurenedada. [5,6]

Lahuse valmistamiseks kasutatud lahuse omadustest on oluline polümeeri ja muude lisandite lahustuvus lahuses, lahuse lenduvus ja dielektriline konstant. Elektroformeerimiseks on vaja homogeenet lahust, mistõttu on oluline, et lahuse komponendid lahuses lahustuks. Lahuse lenduvust mõjutavad peamiselt selle aururõhk, kusjuures mida kõrgem see on, seda kergemini lenduv on lahuse. Vajalik on, et lahuse ei aurustuks lahuse joast liiga vara, millisel juhul tahkub fiiber enne kollektorini jõudmist, aga ka liiga hilja, mistõttu ei oleks lahuse joa kollektorile jõudes veel fiibriks tahkunud. Alles jäänud lahuse

jäägid võivad põhjustada juba tahkunud fiibrile uuesti lahustumist, mis viib fiibrile kokku sulamiseni. Kõrgema dielektrilise konstandiga lahusti kasutamine vähendab fiibrile diametrit ja fiibrile olevaid defekte. [5,6]

1.1.3. Elektroformeerimise parameetrite mõju filtermaterjalide fiibrilisele struktuurile

Elektroformeerimise protsessi parameetrid mõjutavad valmistatud materjalide fiibrilist struktuuri ehk fiibrile morfoloogiat, kuid mitte sama suurel määral kui polümeerilahuse omadused. Need parameetrid on rakendatav pinget, lahuse etteandmise kiirus, kapillaari sisediameter, kapillaari ja kollektori vaheline kaugus ja kollektori tüüp.

Rakendatav pinget on elektroformeerimise meetodi puhul oluline parameeter, sest see mõjutab lahustilgas ja -joas olevate laengute arvu. See omakorda mõjutab samanimeliste laengute elektrostaatilisest tõukumise intensiivsust, mis peab elektroformeerimise algatamiseks olema suurem, kui lahustilga pindpinevus. Kõrgema pinget korral tekib lahuses rohkem laenguid, mis põhjustab rohkem tõukumist ja seega ka lahuse joa kiiremat venitamist. Selle tulemusel tõmmatakse kapillaarist välja ka suurem ruumala lahust. Kui lahuse väljatõmbamise kiirus on suurem kui lahuse etteandmise kiirus võib Tayloriga koonus kapillaari sisse taanduda. Olenevalt lahuse etteandmise kiirusest võib olla vajalik rakendada kõrgemat pinget, et tekitada stabiilsem Tayloriga koonus. Tüüpiliselt väheneb fiibrile diameter kõrgema pinget rakendamisel, sest suurema elektrostaatilisest tõukumise tõttu venitatakse lahuse joa rohkem. Samas suureneb pinget tõustes lahuse joa kollektorini liikumise kiirus – mida kiiremini jõuab lahuse joa kollektorini, seda vähem aega see venib, seega tekkinud fiibrile on suurem diametriga.

Lahuse etteandmise kiirus mõjutab fiibrile diametrit ja Tayloriga koonuse stabiilsust. Fiibrile diameter suureneb lahuse etteandmise kiiruse tõustes, sest kapillaarist väljub suurem ruumala lahust. Suurema koguse polümeerilahuse puhul on aga tarvis kõrgema pinget rakendamine, et hoida tekkinud Tayloriga koonust stabiilsena. Seega on fiibrile diametri suurenemine võimalik vaid teatud väärtuseni, kuna kõrgemal pingel venib lahuse joa suuremal määral, mis toimib vastupidiselt kõrgema lahuse etteandmise kiiruse mõjule. Veel läheb suurema etteandmise kiiruse ehk lahuse koguse puhul lahustil aurustumiseks rohkem aega, sest lahusti kogus on samuti suurem. See võib põhjustada olukorra, kus tahkumata fiibrile kollektorile jõudes sulavad need kokku juba tahkunud fiibrilega. [5,6]

Kasutatava kapillaari sisediameter mõjutab mõningal määral elektroformeerimise meetodi protsessi. Väiksema kapillaari sisediametri puhul väheneb fiibrile olevate defektide (sõlmede) hulk ning ka ummistuste teke, kusjuures viimane võib olla põhjustatud sellest, et väiksema sisediametriga kapillaari puhul puutub polümeerilahus vähem väliskeskkonnaga

kokku. Veel väheneb kapillaari sisediaameetriga fiibrите diameeter, sest kapillaari otsa tekkiv polümeerilahuse tilk on väiksem, mistõttu tilga pindpinevus on suurem ning sellest suurema elektrostaatilisest tõukumise tekitamiseks on tarvis tilgas indutseerida rohkem laenguid, jättes pinge muutumatuks. Selle tulemusena lahuse joa kiirendus väheneb ning enne kollektorini jõudmist on rohkem aega lahuse juga venitada. Liiga väikese kapillaari sisediaometri puhul võib olla võimatu polümeerilahust läbi kapillaari pumbata ja sinna otsa tilka tekitada. [6]

Elektroformeerimise meetodi puhul on üheks materjalide fiibrilise struktuuri mõjutavaks parameetrikaks kapillaari otsa ja kollektori vaheline kaugus. See mõjutab nii lahuse joa kollektorini jõudmise aega kui ka kapillaari ja kollektori vahelise elektrivälja tugevust. Mida väiksem on kapillaari otsa ja kollektori vaheline kaugus, seda vähem aega liigub lahuse juga kollektorini. Lisaks on sellisel juhul ka elektrivälja tugevus suurem, mille tulemusel lahuse joa kiirendus kollektorini suureneb. Need faktorid võivad põhjustada kollektoril fiibrите kokku sulamist, sest kogu solvent ei ole lahuse joast kollektorini jõudes ära aurustunud. Üldiselt väheneb fiibrите diameeter kapillaari otsa ja kollektori vahelise kauguse suurenedes, sest lahuse joal on rohkem aega kollektorini liikudes venida. [5,6]

Kollektori tüüp mõjutab elektroformeerimise meetodi puhul fiibrите morfoloogiat. Tüüpiliselt kasutatakse elektrit juhtivat, kuid maandatud tahket kollektorit. Maandamine on vajalik selleks, et säiliks stabiilne potentsiaalide vahe kapillaari ja kollektori vahel. Kollektorite puhul, mis ei ole elektrit juhtivad, kogunevad sellele lahuse joast tulenevad laengud, mille tulemusel koguneb kollektorile vähem fiibreid, mis on väiksema pakketihedusega elektrostaatilisest tõukumise tõttu. Sarnane nähtus võib tekkida ka suurte lahuste ruumalade elektroformeerimisel, sest kollektorile tekib paksem kiht polümeeri fiibrитеst materjali, mis üldiselt on madala elektrijuhtivusega. Lisaks mõjutab fiibrите morfoloogiat ka see, kas kasutatakse staatilist või liikuvat kollektorit. Näiteks pöörleva kollektori puhul on kogutud fiibrите enamasti sarnaselt joondunud, samas kui staatilise kollektoriga kogutud fiibrите moodustavad suvaliselt asetunud nn fiibermati.

1.1.4. Keskkonna tingimuste mõju filtermaterjalide fiibrilisele struktuurile

Ümbritseva keskkonna tingimused mõjutavad elektroformeeritud materjalide fiibrilise struktuuri. Peamised sellised tingimused on elektroformeerimise keskkonna õhuniiskus ja temperatuur. [6]

Õhuniiskus mõjutab elektroformeerimise käigus peamiselt fiibrите pinnastruktuuri ja ka morfoloogiat. Kõrgema õhuniiskuse juures kondenseerub vesi suurema tõenäosusega fiibrитеle või tungib lahuse joasse, põhjustades tahkunud fiibrите pinnal pooride teket. Madalamal

õhuniiskusel moodustuvad enamasti väiksema diameetriga ja kuivema pinnaga fiibrid, sest madalam õhuniiskus kiirendab lahuse joast solvendi aurustumist. Samas võib liiga madal õhuniiskus põhjustada liiga kiiret solvendi aurustumist, mille tulemusel fiiber tahkub enne kollektorini jõudmist ning seda ei ole võimalik enam venitada. Lisaks võib varajane lahuse tahkumine toimuda kapillaari otsas, põhjustades ummistusi. [5,6]

Polümeerilahuse kui ka ümbritseva keskkonna temperatuur mõjutavad peamiselt solvendi aurustumise kiirust ning lahuse viskoossust, kusjuures temperatuuri tõustes solvendi aurustumise kiirus tõuseb ning lahuse viskoossus väheneb. Madalama viskoossusega polümeerilahust on kergem elektrostaatilise tõukumise abil venitada, sest viskoossusest põhjustatud vastupidine jõud on väiksem. Seega temperatuuri tõustes fiibrите diameeter väheneb. [6]

1.2. Skaneeriv elektronmikroskoopia

Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM, ingl *scanning electron microscopy*) on kõrgresolutsiooniline meetod, mille abil on võimalik uurida visuaalselt proovi materjalide pinnastruktuuri. SEMi tööpõhimõte seisneb vaakumis genereeritud elektronide voos, mis suunatakse elektromagnetiliste läätsede abil proovi pinnale, mis on eelnevalt kaetud õhukese kihi elektrit juhtiva materjaliga. Juhul kui proov on ise elektrit juhtiv, ei ole sellist katmist vaja teha. Elektronivoo ja proovi vahel toimuvate interaktsioonide tulemusel võivad proovi aatomid ioniseeruda, mis põhjustab sekundaarsete elektronide teket. Elektronide voog võib proovi pinna pealt ka tagasi peegelduda. Nende peegeldunud või sekundaarsete elektronide hulka on võimalik detektoritega määrata. Selle informatsiooni põhjal kujuneb proovi pinnast kujutis, kusjuures elektronide voogu on võimalik kitsalt fokusseerida, mis võimaldab SEMi meetodil teha kõrgete suurendustega (kuni 100 000x) pilte proovi pinnast. [8,9]

1.3. Energia hajutamise spektroskoopia

Energia hajutamise spektroskoopia (EDS, ingl *energy dispersive spectroscopy*) võimaldab kiiret elementide analüüsi olulise proovi ettevalmistuseta või proovi pinda kahjustamata [10]. Tüüpiliselt kasutatakse energia hajutamise spektroskoopiaal põhinevaid detektoreid koos SEMiga, et teostada proovi pinna elementanalüüsi. Proovile langev elektronivoo põhjustab proovis olevate aatomite ioniseerumist, mille tulemusena eraldub aatomist elektron. Juhul, kui eraldunud elektron on aatomi sisemisest elektronihist, täidab vastava tekkinud tühimiku sama aatomi välimisest elektronihist pärit elektron. Antud elektronülemineku käigus tekib röntgenkiirgus, kusjuures iga element kiirgab endale omase

energiaga röntgenkiirguse footoneid. Selle energia mõõtmisel on võimalik määrata, mis elemente proovis sisaldub. Lisaks on võimalik leida ka elementide jaotus materjalis nende vastavate footonite jaotuse põhjal. Kogutud andmete põhjal koostatakse EDS spekter. Kuna leidub elemente, mille kiirgunud footonite energia on sarnane, võib nende elementide olemasolul EDS spektril esineda kattuvaid jooni, mis segavad korrektset elementide tuvastamist. [8]

1.4. Mikrolaine plasma aatomemissioonspektroskoopia

Mikrolaine plasma aatomemissioonspektroskoopia (MP-AES, ingl *microwave plasma atomic emission spectroscopy*) on populaarsust koguv meetod elementanalüüsiks, mida saab kasutada võrdlemisi madalate analüüdi kontsentratsioonide määramiseks. MP-AES võimaldab määrata paljusid elemente, kusjuures ka mitut elementi korraga. Analüüsiks otse instrumenti sisestades sobivad vedelad ja gaasilised ained, kusjuures tahked ained tuleb enne sisestamist lahustada ning lahuseana analüüsida. Kvantitatiivseks analüüsiks kasutatakse peamiselt kalibreerimisgraafiku meetodit, kuid on levinud ka sisestandardi meetod. MP-AES on tuntud majanduslikult säästlikuma alternatiivina induktiivsidestatud plasmat (plasma genereerimiseks kasutatakse argooni) kasutatavatele elementanalüüsi meetoditele, sest MP-AES kasutab plasma genereerimiseks argooni asemel lämmastikku, mis on tunduvalt odavam. Lisaks saab plasma genereerimiseks vajaliku lämmastiku soovi korral eraldiseisva seadme abil eraldada otse õhust. [11]

MP-AES aparatuur koosneb enamasti proovi sisestussüsteemist, mikrolaine plasma allikast, monokromaatorist ja detektorist. Proovi sisestamisel tekitatakse proovi lahusest pihusti abil aerosool, millest osa juhitakse edasi plasma kambrisse, kus proovi komponendid plasma mõjul atomiseeruvad või ioniseeruvad. Mikrolaine plasma allika puhul on plasma temperatuur ligikaudu 5000 K, mis on madalam levinuma indutseeritud plasma allika temperatuurist (kuni 10 000 K), mille tõttu on ergastunud osakesed peamiselt aatomid. Aatomite relakseerudes kiirgub toimunud elektronüleminekule omase energiaga foton, kusjuures elektronüleminekute arv ja energia sõltub elemendi elektronstruktuurist, mistõttu tekib antud elemendile iseloomulik emissioonspekter. Tekkinud kiirgus juhitakse monokromaatorisse, mis filtreerib välja kõrvalise kiirguse ning detektorisse jõuab vaid ette nähtud lainepikkus(t)ega kiirgus. Mõõtes huvi pakkuva elemendi emissioonspektrist valitud sobiva lainepikkusega kiirguse intensiivsust on võimalik määrata selle elemendi kontsentratsioon proovis, sest tekkinud kiirguse intensiivsus on võrdeline aatomite arvuga, millega see üleminek toimub. [11,12]

1.5. Röntgendifraktsiooni meetod

Röntgendifraktsiooni (XRD, ingl *x-ray diffraction*) meetod on kristallilist struktuuri sisaldavate ainete analüüsiks kasutatav meetod, millega on võimalik koguda informatsiooni proovi ruumilise struktuuri, faasilise koostise ja muude struktuuri iseloomustavate parameetrite kohta. Igal kristallilise struktuuriga ainel on omapärane korduv ruumiline aatomite asetus ja seetõttu tekib ka omapärane difraktsioonipilt, mille alusel on võimalik identifitseerida erinevaid kristallilisi aineid ja nende faase. [13]

Röntgendifraktsioonanalüüsi käigus juhitakse röntgenkiirgus proovi pinnale, kus röntgenkiirguse ja proovi interaktsioonil toimub röntgenkiirguse difraktsioon aatomtasanditelt. Difraktsiooni käigus hävivad destruktiivse interferentsi tõttu röntgenkiired, mille interferentsi nurk 2θ ei rahulda järgneva Braggi seaduse tingimusi:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

kus n on täisarvuline difraktsiooni järk, λ on kiirguse lainepikkus, d on aatomtasandite vahekaugus ja θ on kiirguse langemisnurk ($^{\circ}$). Mõõdetakse nende röntgenkiirte intensiivsust ja difraktsiooni nurka 2θ , millega toimub konstruktiivne interferents ja mis seetõttu ei hävine. Analüüsitavates proovides on mitu aatomtasandit, mis tähendab, et on mitu langemisnurka, mis rahuldavad Braggi seaduse tingimust. Igale sellisele nurgale vastab ka difraktsiooni maksimum difraktogrammil, mis kirjeldab röntgenkiirguse intensiivsuse sõltuvust difraktsiooni nurgast 2θ . Difraktsiooni maksimumidest moodustub igale materjalile omapärane difraktsioonipilt, mille alusel on võimalik seda andmebaasis olevate difraktogrammidega võrreldes identifitseerida. [13]

Röntgendifraktsiooni analüüsi aparatuur koosneb enamasti röntgenkiirguse allikast, proovi hoidjast ning röntgenkiirguse detektorist. Röntgenkiirgus tekitatakse elektronide kiirendamisel metallist materjali pommitades. Selle tulemusena lüüakse välja materjali aatomi sisemisest elektronihist elektron, mille asendab elektron sama aatomi välimisest kihist ning antud ülemineku käigus kiirgub röntgenkiirgus. Tekkinud röntgenkiirgus juhitakse proovi pinnale, kusjuures proovialust ja detektorit pööratakse, et muuta langemisnurka. [14]

1.6. Termogravimeetria

Termogravimeetria on levinud võrdlemisi odav ja kiire meetod, millega uuritakse temperatuuri mõju proovi komponentidele. Analüüsi käigus mõõdetakse kindlatel keskkonna tingimustel proovi massi muutust ajas temperatuuri programmi vältel ning tulemused esitatakse massi sõltuvusena ajast või temperatuurist. Massi muutuseid proovis põhjustavad erinevad

protsessid nagu veest tuleneva niiskuse või muu üleliigse solventi eraldumine, toimuvate keemiliste reaktsioonide produktide teke jne. Enamasti toimub proovi massi vähenemine, mis on põhjustatud madalatel temperatuuridel niiskuse või muude lenduvate komponentide eraldumise tõttu ning kõrgematel temperatuuridel toimuvatest võimalikest lagunemise reaktsioonidest, kus vähemalt üheks produktiks on eralduv gaasilises olekus aine. Tüüpiliselt kasutatakse termogravimeetriat proovi termilise stabiilsuse või koostise määramiseks. [15,16]

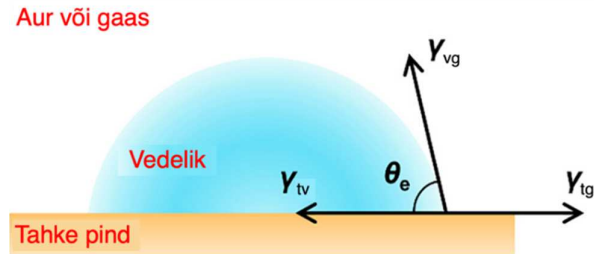
Termogravimeetrilise analüüsi aparatuur koosneb enamasti ahjust, mille sees asub proovi hoidja koos ülitäpse kaalumiseseadmega, mis võimaldab proove kaaluda mikrogrammi täpsusega. Ahju temperatuuri on võimalik seadistada temperatuuri programmi abil, mis määrab ette analüüsiks vajalikud temperatuuri tõusud, hoidmised või langused. Proovist juhitakse üle gaasivool, mis tagab soovitud keskkonna tingimused. Termilise stabiilsuse analüüsiks kasutatakse tüüpiliselt inertset keskkonda, sest inertsed gaasid üldiselt ei reageeri prooviga. [17]

1.7. Märjumisomadused

Pindade märjumisomadusi iseloomustatakse märjumisnurga abil. Märjumisnurgaks nimetatakse kolme faasi puutepunktist tõmmatud vedeliku tilga puutuja ning pinna vahelist nurka (joonis 2). Kui mingi vedeliku ja pinna märjumisnurga θ väärtus jääb vahemikku $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ on pind kasutatud vedeliku poolt märjav, samas kui märjumisnurga väärtus jääb vahemikku $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$, on tegemist antud vedeliku poolt mittemärjava pinnaga. Tahkete pindade hüdrofoobsust või -fiilsust hinnatakse veetilga märjumisnurga mõõtmise abil. Hüdrofiilsel pinnal on veega alla 90° märjumisnurk, mis viitab asjaolule, et tahke pinna ja vee osakeste vahelised vastastikmõjud on võrdlemisi tugevad ning toimub märjumine või täielik märjumine ($\theta \approx 0^\circ$), kusjuures viimasel juhul on vastastikmõjud tahke pinna ja vee molekulide vahel tugevamad kui vee molekulidel omavahel. Märjumisnurka sileda deformeerimatu puhta tahke pinna ning vedeliku vahel kirjeldab järgnev Youngi valem [18–20]:

$$\gamma_{tg} - \gamma_{tv} = \gamma_{vg} \cos \theta_e \quad (2)$$

kus γ_{tg} on tahke ja gaasilise faasi vaheline pinevus, γ_{tv} on tahke ja vedela faasi vaheline pinevus, γ_{vg} on vedela ja gaasilise faasi vaheline pinevus ning θ_e on märjumisnurk. Tahke ja vedela faasi vahelist pinevust nimetatakse ka selle vedeliku pindpinevuseks.



Joonis 2. Märjumisnurk θ_e tahkis-vedelik-gaas süsteemis. [20]

1.8. Poorsus

Materjalide pooride iseloomustamiseks on suuruste järgi defineeritud nimetused IUPACi (ingl *International Union of Pure and Applied Chemistry*) kohaselt järgmised [21]:

- makropoorid on laiusega > 50 nm
- mesopoorid on laiusega $2\text{--}50$ nm
- mikropoorid on laiusega < 2 nm

1.8.1. Elavhõbeda porosimeetria

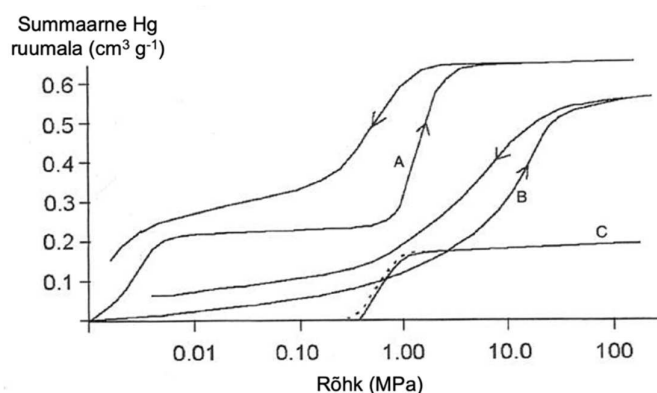
Elavhõbeda porosimeetria on võrdlemisi kiire meetod materjalide poorse struktuuri analüüsimiseks, millega on võimalik määrata makro- ja mesopooride diameetreid, ruumala, proovi üldist poorsust jne. Meetodi põhimõte seisneb rõhu mõjul elavhõbeda surumisel proovi pooridesse ning sinna tunginud elavhõbeda ruumala põhjal on võimalik karakteriseerida materjali poorset struktuuri. Elavhõbedale on omapärane selle suur pindpinevus vedelas faasis, mille tõttu see enamikke pindasid ei märga ning iseeneslikult pooridesse ei tungi. Elavhõbeda pooridesse tungimist on võimalik esile kutsuda rõhu mõjul, kusjuures mida suuremat rõhku avaldada, seda väiksema diameetriga pooridesse see tungib. Materjali poorse struktuuri karakteriseerimise lihtsustamiseks eeldatakse arvutustes tüüpiliselt, et poorid on silindrilise kujuga. Poori diameetri D ja elavhõbedale rakendatud rõhu P vahelist seost saab kirjeldada silindrilise kujuga pooride korral Washburni valemiga [22]:

$$D = \frac{-4\gamma \cos \theta}{P} \quad (3)$$

kus γ on elavhõbeda pindpinevus ja θ on elavhõbeda ja proovi pinna vaheline märjumisnurk.

Analüüsi käigus avaldatakse elavhõbedale järjest suuremat rõhku ning mõõdetakse materjali tunginud elavhõbeda ruumala, kuni ette seatud või instrumendi maksimaalse võimaliku rõhuni ning seejärel korratakse sama protsessi tagurpidi. Kogutud andmetest koostatakse graafik, millel on proovile iseloomulikud elavhõbeda sisse- ja väljatungi kõverad (joonis 3). Kõver A on iseloomulik materjalidele, millel on võrdlemisi palju osakestevahelist

ruumala, mida iseloomustab kõvera esialgne järsk tõus, kusjuures teine järsk tõus on põhjustatud elavhõbeda tungimisest materjali pooridesse. Kõver B iseloomustab materjali, milles puuduvad osakestevahelised tühimikud ning millel leidub erinevate suurustega poore. Kõver C on omapärane peamiselt mittepoorsetele materjalidele, mis on kõrge peensusastmega, seega kõveral olev tõus vastab elavhõbeda tungimisele uuritava proovi osakeste vahele. Elavhõbeda sisse- ja väljatungi kõverad ei kattu enamasti täielikult, mis on põhjustatud peamiselt nn pudelikaela kujuga pooride olemasolust, mille avaus on väiksema diameetriga kui nende sisemus. Sellisel juhul täitub esialgu rõhu suurenedes kogu poor elavhõbedaga, kuid uuesti rõhu langedes jääb elavhõbe poori laiemasse sisemusse kinni ning tungib sealt välja siis, kui avause ja sisemuse diameetrid ei ole suure erinevusega. [22]



Joonis 3. Tüüpilised elavhõbeda porosimeetria sisse- ja väljatungi kõverate kujud. [22]

Uuritavate materjalide summaarne pooride ruumala on otseselt seotud materjali tunginud elavhõbeda ruumalaga V_{Hg} ja seda saab otseselt materjali summaarse pooride ruumala iseloomustamiseks kasutada. Materjalide eripinna leidmiseks summeeritakse teatud rõhkude ehk poori diameetrite vahemikus leitud pooride pindalad. Selle jaoks arvutatakse esialgu valitud vahemiku keskmine poori diameeter ning seejärel arvutatakse valitud vahemiku pooride pindala järgmise valemi põhjal:

$$S_i = \frac{4V_i}{D_{m_i}} \quad (4)$$

kus S_i on silindrilise poori pindala, V_i on poori ruumala ning D_{m_i} on poori keskmine diameeter antud vahemikus. Seega avaldub kogu materjali eripind järgmiselt [22]:

$$S_{sum} = S_i + S_{i+1} + \dots + S_{i+n} \quad (5)$$

Materjalide protsendilise poorsuse leidmiseks tehakse esmalt kindlaks proovi üldine ruumala, kus pooride ruumala loetakse kogu proovi ruumala sisse, ning proovi absoluutne ruumala, kus pooride ruumala lahutatakse proovi üldisest ruumalast maha. Nende olemasolul

on võimalik vastavalt leida ka proovi üldine ($\rho_{\text{üld}}$) ja absoluutne tihedus (ρ_{abs}) ning arvutada materjali poorsus järgneva valemiga [22]:

$$Poorsus (\%) = \left(1 - \frac{\rho_{\text{üld}}}{\rho_{\text{abs}}}\right) \cdot 100\% \quad (6)$$

Elavhõbeda porosimeetria aparatuur koosneb enamasti vähemalt ühest madalarõhulisest ja kõrgrõhulisest anumast ja penetromeetrist, millel on suletava ja kindla ruumalaga proovi hoidja ning kindla ruumalaga elavhõbeda reservuaar. Enne analüüsi teostamist on vajalik proovide degaseerimine, sest vastasel juhul avaldaksid võimalikud kõrvalised gaasid materjali poorides vastupidist jõudu elavhõbeda sissetungimisele ning need poorid tunduksid mõõdetud andmete põhjal väiksemad kui need tegelikult on. [22]

1.9. Filtermaterjalide filtreerimise omadused

Filtermaterjalide kasutus õhu puhastamiseks tahketest (nt tolm) ja vedelatest osakestest (nt sudu, solventid jm) on leidnud kasutust kohtades, kus on vajalik tagada teatud õhu puhtuseaste (tehased, haiglad, kontorid jne) [6]. Seoses SARS-CoV-2 levikuga on kasutatud filtermaterjale viiruse leviku takistamiseks [23,24]. Filtrite efektiivseks töötamiseks on tarvis, et selle võrgustikus oleksid osakeste püüdmiseks piisavalt väikesed poorid või filter ise oleks suurema paksusega. Samas aga on väiksemate pooride või suurema paksusega filtermaterjalidest õhu läbi puhumiseks tarvis kasutada kõrgemaid rõhkusid, sest vastasel juhul oleksid filtermaterjalid madala hingatavusega. Hingatavus on seotud tekkiva rõhkude erinevusega ja madala hingatavusega filtermaterjalide korral on rõhk tüüpiliselt ühel pool madalam kui teisel pool. Seega on „hea“ filtermaterjali jaoks oluline kõrge filtreerimise efektiivsus aga ka madal rõhkude erinevus. [6]

Erineva otstarbega filtermaterjalide jaoks on kehtestatud standardid, mis kehtestavad nõuded nende tootmisele, koostisele ning ka analüüsimeetoditele. Näiteks on meditsiiniliste näomaskide valmistamiseks ning analüüsiks välja töötatud Euroopa Standard EN 14683:2019+AC:2019, mis käsitleb muu hulgas ka analüüsimeetodeid nagu hingatavuse kindlaks tegemine, bakteriaalse filtreerimise efektiivsuse määramine jne. [23,25]

1.10. Filtermaterjalide antiviraalsed omadused

Käesolevas töös valmistatud filtermaterjalide antiviraalsed omadused tulenevad metalli lisanditest. Teatud raskmetallidel ja nende ühenditel on täheldatud antimikroobseid omadusi. Metallid nagu hõbe, kuld või titaan on olnud tõhusad HI-viiruse, gripi ja teiste viiruste vastu,

mistõttu on hakatud uurima erinevate metallide ja nende ühendite potentsiaalseid rakendusi viiruse leviku takistamiseks. [26]

Erinevate raskmetallide antiviraalsed omadused tulenevad nendele omasest mõjust bioloogilistele protsessidele. Hõbeda nanoosakestel on leitud lisaks antiviraalsetele omadustele ka antibakteriaalseid, -septilisi jpm omadusi. Kuna varasemalt on Ag nanoosakesed olnud efektiivsed mitmete viiruste vastu (HI-viirus, gripp jne), on uuritud selle mõju ka SARS-CoV-2 viiruse vastu. Ag ühendid võivad vähendada oksüdatiivset stressi, inhibeerida viiruse RNA sünteesi või seondudes viirusele see inaktiveerida. Vase ühendite mõju SARS-CoV-2 viiruse vastu seisneb viiruse membraani, DNA ja RNA lõhkumises ja need osalevad reaktiivsete hapnikuühendite tekkes jm. Tsingi ühendid seonduvad SARS-CoV-2 viirusele ning lõhuvad selle ümbrise või käituvad inhibeerijatena viiruse ensüümidele, aga samas tsingi liigne tarbimine pikema perioodi jooksul võib mõjuda organismile negatiivselt. Soovitud metalliühendeid viiakse materjalidesse nanoosakeste või soola kujul. [26]

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

Katsetes kasutatav polümeerilahus valmistati päev enne filtermaterjalide valmistamist ja selleks, et polümeer lahustuks kiiremini ja täielikult, kasutati kuumutusplaadiga magnetsegajat (IKA C-MAG HS7), mille temperatuuri hoiti 55 °C juures. Polümeerina kasutati polüvinülideendifluoriidi (PVDF, keskmine molekulmass ~ 275 000 g mol⁻¹, Sigma-Aldrich), solventina N,N-dimetüülsetamiidi (DMA, veevaba, 99,8%, Sigma-Aldrich) ja antiviraalse lisandi allikana lisati lahusesse vase soola (Cu(NO₃)₂·2,5H₂O, ≥ 99,99%, Sigma-Aldrich). Polümeeri massiprotsent lahuses oli 28% ja soola massiprotsenti varieeriti polümeerilahuses vastavalt 0,25%, 0,75%, 2% ja 3,5%.

Antiviraalsete filtermaterjalide valmistamiseks kasutati elektroformeerimise meetodit, mille aparatuur koosnes kõrgepinge allikast, süstalpumbast, süstlast (5 cm³, Jiangsu Kanghua Medical Equipment Co., Ltd, Hiina), süstla nõelast (sisediametriga 0,4 mm), nõela horisontaalselt liigutavast süsteemist, silindriliselt pöörlevast kollektorist (diameeter 9 cm) ning temperatuuri ja õhuniiskust kontrollivast kliimaseadmest (IME Technologies, Holland). Kõikides seeriates fikseeriti temperatuur 23 ± 1 °C, õhuniiskus 60 ± 3%, lahuse etteandmise kiirus 1 cm³ h⁻¹, nõela liikumiskiirus 5 cm s⁻¹ (viivitusega 0,5 s otstes), kollektori pöörlemiskiirus 500 rpm (ingl *revolutions per minute*, pööret minutis) ja nõela kaugus kollektorist 9 cm [3] ning muudeti nõela ja kollektori vahel rakendatavat pinget astmeliselt vastavalt 11, 13, 15, 17, 19 ja 21 kV. Filtermaterjalide kogumiseks kaeti kollektor alumiiniumfooliumiga (20 µm, Pakendikeskus AS) ja nende valmistamiseks kasutati erinevaid lahuse ruumalasisid vastavalt vajadusele.

Valmistatud filtermaterjalide struktuuri, elementanalüüsi ja elementide jaotuse uurimiseks teostati mõõtmised skaneeriva elektronmikroskoobi süsteemiga Zeiss EVO MA15 koos Oxford X-MAX 80 energia hajutamise detektoriga. Enne SEM ja EDS analüüsi kaeti analüüsitavate filtermaterjalide pind vastavalt kas mõne nanomeetri paksuse plaatina (>99,9%, Leica Microsystems) või süsiniku kihiga (>99,9995%, Agar Scientific Ltd). Cu sisaldust filtermaterjalides analüüsiti ka MP-AES meetodil süsteemiga Agilent 4210. Analüüsimiseks kaaluti proov 25 cm³ perfluoroalkoksü alkaan (PFA) anumasse, lisati 10 cm³ 69% HNO₃ (Carl Roth Rotipuran Supra), suleti ning kuumutati 24 h 105 °C juures. Peale lahustamist lahjendati proove 2% HNO₃ lahusega eeldatava Cu sisalduseni 4 mg dm⁻³. Kvantifitseerimine toimus lainepikkusel Cu 327,395 nm, kolmes korduses ning signaali koguti igas korduses 10 s. Instrumendi kalibreerimiseks kasutati kalibratsioonigraafikut vahemikus 0,1-10 mg dm⁻³ ja kalibratsioonilahused valmistati 1 g dm⁻³ Cu induktiivsidadestatud plasma massispektromeetria mõõtmisteks vajaliku puhtusega standardist. Fiibrite diameetrid määrati SEM piltide alusel

vabavaralise tarkvara ImageJ abil ning koostati fiibrise suuruse jaotus kasutades 40 fiibri (või nii paljude kui SEMi pildil neid leitud) diameetreid igalt filtermaterjalilt [27]. Eksperimentide läbiviimisel olid abiks M.Sc. Marian Külaviir ja Ph.D Päärn Paiste.

Filtermaterjalide poorse struktuuri iseloomustamiseks kasutati elavhõbeda porosimeetria. Mõõtmised teostati AutoPore IV instrumendiga (Micromeritics, USA) ja mõõtmisel kasutati kolmekordselt destilleeritud elavhõbedat puhtusega 99,9995% [28,29]. Proovi hoidja ruumala oli 3 cm³ ja selle elavhõbeda reservuaari ruumala 0,412 cm³. Proove degaseeriti enne mõõtmisi vaakumis temperatuuril 100 °C vähemalt ühe tunni vältel. Elavhõbeda porosimeetria kõverad mõõdeti rõhkudel vahemikus 0,01–410 MPa registreerides proovi tunginud elavhõbeda kogus iga mõõdetud rõhu juures. Iga filtermaterjali mõõtmistulemustest lahutati tühiproovi andmed, mis võtsid arvesse temperatuuri ja proovi hoidja mõju analüüsi tulemustele ning filtermaterjalide vähemalt kolmest kordumõõtmisest leiti keskmised mõõtetulemused [3]. Eksperimentid teostas Ph.D Rasmus Palm (KTH Royal Institute of Technology, Department of Applied Physics, Stockholm, Sweden).

Filtermaterjalide termilise stabiilsuse analüüsimiseks kasutati termogravimeetrist analüüsi, mis viidi läbi NETZSCH STA 449 F3 instrumendil ja mõõtmisel kasutati Al₂O₃ proovi hoidjat. Analüüsi parameetrid olid järgmised: temperatuurivahemik 25 °C–1000 °C, kuumutuskiirus 10 °C min⁻¹ ja gaasi voolukiirus 50 cm³ min⁻¹. Materjalide stabiilsust määrati nii inertgaasi (lämmastik, Linde Gas, 99,999%) kui ka sünteetilise õhu keskkonnas, mis sisaldas ruumala järgi 20% hapnikku (Linde Gas, 99,999%) [3]. Eksperimentid teostas Ph.D Jaak Nerut.

Filtermaterjalide kristalse struktuuri analüüsiks kasutati XRD analüüsi. Mõõtmised teostati Bruker D8 instrumendil (Bruker Corporation) temperatuuril 25 ± 1 °C. Kasutati CuK α kiirgusallikat LynxEye positsiooni tundliku detektoriga, kus nurga sammuks oli 0,01° ning iga nurga mõõtmise ajaks oli 2 s (röntgentoru pingele 40 kV ja vool 40 mA) [30–32]. Eksperimentid teostas Jaan Aruväli.

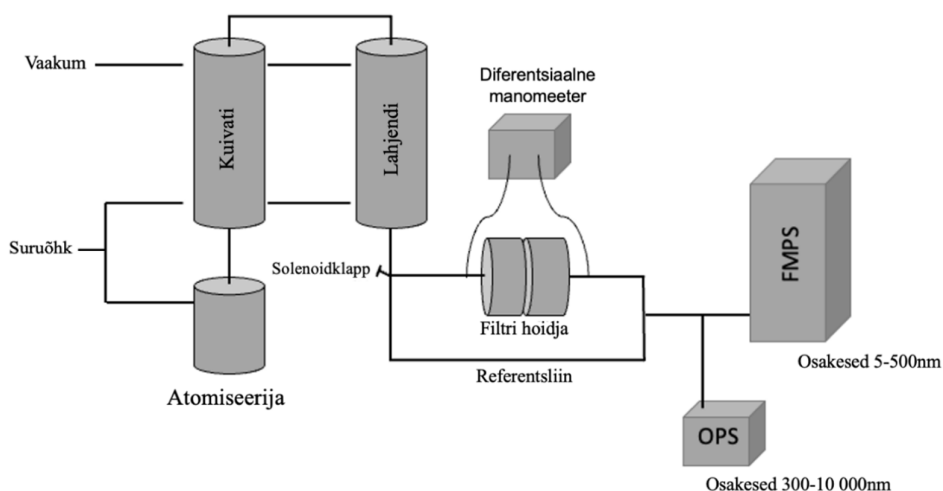
Filtermaterjalide hüdrofiilseid ja hüdrofoobseid omadusi analüüsiti materjali pinna ja vee tilga (Milli-Q⁺, eritaksitus 18,2 M Ω cm) vahelise äärenurga mõõtmise teel. Vesi pipeteeriti filtermaterjali pinnale ja pildistati Canon R5 kaameraga, mis oli varustatud Laowa 25mm f/2,8 2,5-5x Ultra Macro objektiiviga. Märgumisnurkade analüüsiks kasutati tarkvara MS Paint. Eksperimentid teostas Ph.D Tavo Romann.

Filtermaterjalide filtreerimise efektiivsuse hindamiseks viidi läbi filtreerimiseksperimentid. Kalibreerimisaerosool genereeriti omavalmistatud atomiseerijaga ning selleks lisati destilleeritud vette polüstüreenist sfääre suurusega 3 μ m (Thermo Scientific,

Lot No. 212695(net) 3 µm). Aerosooli vool (m s⁻¹) mõõdeti nii enne kui ka pärast proovi mõõtmisi ja selle kuivatamiseks kasutati silikageeli. Kogu aerosooli osakeste suurusvahemiku mõõtmiseks kasutati kahte erinevat instrumenti: suurusvahemikus 5–500 nm mõõdeti kiire mobiilsusega osakeste spektromeetri (FMPS, ingl *fast mobility particle spectrometer*, TSI Incorporated) abil ning 300 nm – 10 µm mõõdeti optilise osakeste loenduri (OPS, ingl *optical particle counter*, TSI incorporated) abil. Õhuvoolu kiiruse mõõtmiseks kasutati gaasi voolu kiiruse mõõtjat (TSI, 4140) ja selle kontrollimiseks kahesuunalist Bürkert 2/2 solenoidklappi (Christian Bürkert GmbH, nr. 00234303). Õhuvoolu kiirus oli läbiviidud eksperimentides 1,8 dm³ min⁻¹ filtreerimispindala 4,9 cm² kohta ning aerosooli osakeste kontsentratsioon määrati nii enne kui ka pärast iga proovi mõõtmist, millest leiti keskmine kontsentratsioon. Iga mõõtmine kestis kolm minutit ja kokku mõõdeti kolme erinevat filtermaterjali kolmes paralleelkatses, mille alusel arvutati keskmine filtreerimise efektiivsus. Filtreerimiseksperimenti aparatuuri põhimõtteskeemi on kujutatud joonisel 4. Filtreerimise efektiivsus arvutati järgmise valemi alusel:

$$E (\%) = \frac{\left(\frac{B_b + B_a}{2}\right) - T_a}{\left(\frac{B_b + B_a}{2}\right)} 100\% \quad (7)$$

kus E on filtreerimise efektiivsus (%), B_b on aerosooli kontsentratsioon enne proovi mõõtmisi (osakest liitris), B_a on aerosooli kontsentratsioon pärast proovi mõõtmisi (osakest liitris) ning T_a on aerosooli osakeste kontsentratsioon, mis filtrist läbi tulevad.



Joonis 4. Filtreerimiseksperimenti aparatuuri põhimõtteskeem [3].

Materjali hingatavust (ingl *breathability*) hinnati läbi rõhu vähenemise, mida mõõdeti vastavalt EN 14683:2019+AC:2019 standardile [25]. Erinevalt 14683:2019+AC:2019 standardist ei teostatud mõõtmisi suhtelise õhuniiskuse 85% juures. Proov (filtermaterjal)

asetati metallist filtri hoidja vahele ning mõõdeti mõlemal pool filtermaterjali olevate rõhkude erinevus. Õhuvoolu mõõtmisel enne ja pärast prooviga mõõtmisi tehti kindlaks aparatuuri lekke suurus. Rõhku mõõdeti diferentsiaalse manomeetriga (CHY 886U, Chy firemate Co., LTD) õhuvoolu kiirusel $8 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$. Materjalide hingatavuse hindamiseks teostati kolm paralleelkatset, kus varieeriti mõõtmiste asukohta filtermaterjali peal. [3] Filtermaterjalide filtreerimise efektiivsuse ja filtermaterjalide hingatavuse eksperimente viisid läbi M.Sc Nieves Maria Flores March, Ph.D Marko Vana ja prof. Heikki Junninen.

Filtermaterjalide antiviraalsete omaduste uurimiseks kasutati rekombinantset SARS-CoV-2 viirust (Wuhan-Hu-1 tüvi), milles ogavalku kodeeriv geen asendati alfa variandi (SARS-CoV-2 alfa variant) omaga ja mille ORF7a valgu C otsa kinnitati NeonGreen marker, et hõlbustada nakatunud rakkude visualiseerimist (edaspidi SARS-CoV-2 NG). Viirust paljundati VeroE6 (Aafrika roheline ahvi epiteelneerurakk) rakkudes, mida kasvatati Dubelco modifitseeritud Eagle'i söötmes (DMEM, Corning, #10-013-CV), millele oli lisatud 0,2 mahuprotsenti BSA (ingl *bovine serum albumin*, pH 5,2, $\geq 96\%$, Sigma-Aldrich) ja 1 mahuprotsenti penitsilliini/streptomütsiini lahust (Gibco, #15070-063), edaspidi viiruse kasvusöödet (VGM, ingl *virus growth medium*). Viiruse tiiter määrati samadel rakkudel kasutades TCID₅₀ testi (ingl *median tissue culture infectious dose 50*) ja see arvutati Spearman-Kärberi algoritmi abil.

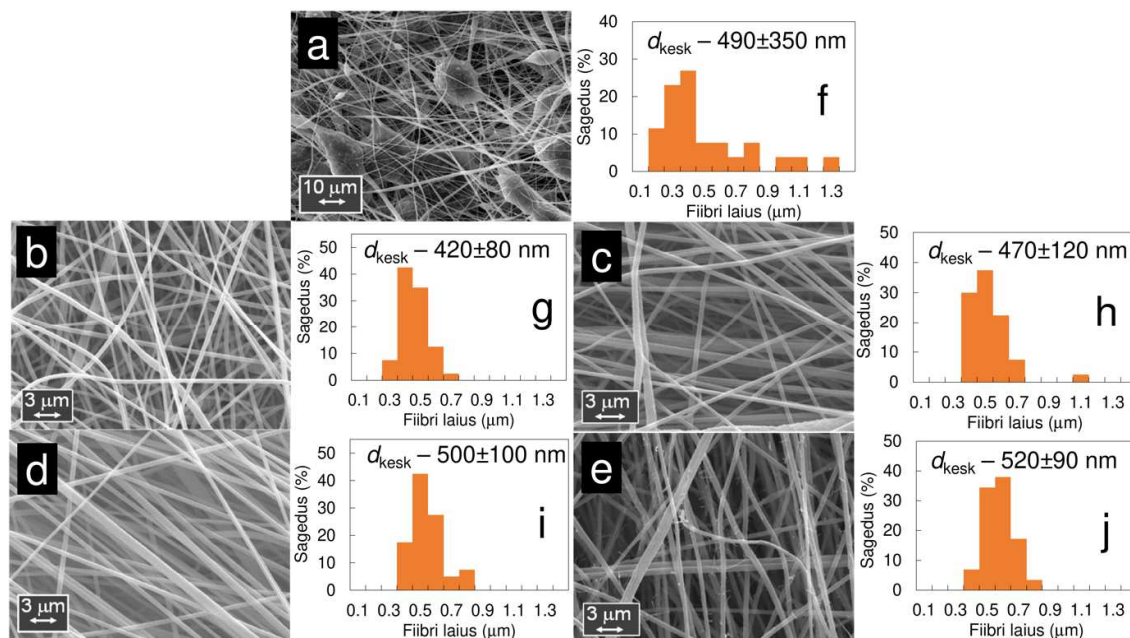
Filtermaterjalide antiviraalsete omaduste määramiseks kasutati modifikatsioonidega ISO 21702:2019 [33] standardile vastavat meetodit. Antiviraalsed omadused määrati PVDF filtermaterjalide korral, mille valmistamise lahusesse oli lisatud massi järgi 0,25%, 0,75%, 2% või 3,5% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Kontrollproovina kasutati soola lisandita võrdlusmaterjali (modifitseerimata PVDF fiibritest koosnev materjal). Kõiki proove töödeldi enne eksperimente UV-C kiirgusega, et neid puhastada võimalikust saastest. SARS-CoV-2 NG emalahust (kontsentratsioon $\sim 7 \times 10^7 \text{ TCID}_{50} \text{ ühikut cm}^{-3}$) lahjendati 10 korda NaCl lisandiga fosfaatpuhvri lahuses (PBS, ingl *phosphate buffered saline*, Corning). Proovid suurusega 30 mm x 30 mm ja kontrollproovi tükid nakatati $0,2 \text{ cm}^3$ viiruse suspensiooniga ning suspensiooni ühtlase jaotumise tagamiseks kaeti polüvinüülkloriidi (PVC, ingl *polyvinyl chloride*) tükiga (mõõtmed 20 mm x 20 mm). Proove inkubeeriti 0 h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h või 12 h temperatuuril $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, mille järel proove esmalt loputati 10 cm^3 VGM lahusega ja seejärel teostati järjestikused lahjendused, et määrata nakatava viiruse kogus loputusvedelikus, milleks kasutati TCID₅₀ analüüsi meetodit. Keskmised tiitrid arvutati iga materjali kolme korduskatse põhjal [3]. Antiviraalsete omaduste määramise eksperimentid teostasid M.Sc Marite Punapart ja Ph.D Liane Viru.

3. TULEMUSED JA ARUTELU

3.1. Filtermaterjalide füüsikaline karakteriseerimine

3.1.1. Skaneeriva elektronmikroskoopia ja energia hajutamise spektroskoopia tulemused

Elektroformeeritud filtermaterjalide fiibrilise struktuuri analüüsimiseks kasutati SEM analüüsi, millede põhjal (joonised 5a–e) selgus, et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ lahusest valmistatud materjalidel oli ühtlane ja defektideta fiibriline struktuur võrreldes lisandita polümeeri lahusest valmistatud materjaliga, kus oli fiibritel näha erinevas suuruses sõlmi. Vase soola kontsentratsiooni suurenemine fiibrile paiknemist ja materjalide struktuuri oluliselt ei mõjutanud. Fiibrile suurjaotuse graafikute (joonis 5f–j) põhjal selgus, et vase soola lisandita materjalis esines palju erineva lausega fiibreid, samas kui soola lisandiga materjalide puhul koondus fiibrile laius 0,3–0,9 μm vahemikku ehk fiibrile lauste varieeruvus vähenes. Pinge muutusel keskmisele fiibrile diameetritele $d_{\text{kesk},U}$ olulist mõju ei täheldatud (tabel 1), samas kui polümeeri lahuses $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kontsentratsiooni suurenedes tõusis ka fiibrile keskmine diameeter d_{kesk} . Fiibrile keskmise diameetri d_{kesk} kasv oli tõenäoliselt seotud elektroformeeritava lahuse viskoossuse kasvuga vase soola lisandi tõustes, sest lisatud vase sool sisaldas kristallvett, mis võis põhjustada polümeerilahuse osalist geelistumist [34].



Joonis 5. SEM pildid (a–e) ja fiibrile lauste suurjaotuste graafikud (f–j) elektroformeeritud antiviraalsetest filtermaterjalidest, mis valmistati 28% PVDF + DMA lahusest ilma soola lisandita pingel $U = 9$ kV (a, f) ning erineva koguse x% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ lisandiga: 0,25% (b, g), 0,75% (c, h), 2% (d, i) ja 3,5% (e, j) pingel $U = 17$ kV.

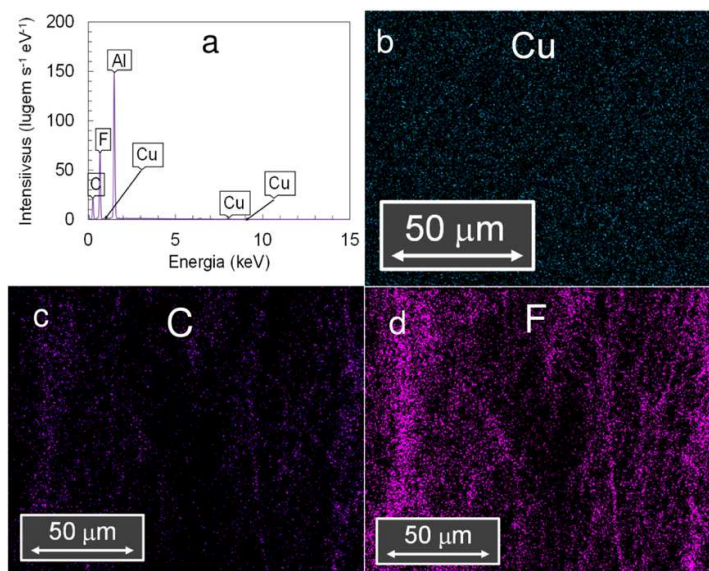
Valmistatud filtermaterjalide elementanalüüsiks teostati SEM-EDS ja ka MP-AES analüüsid. SEM-EDS elementanalüüsi graafikul (joonis 6a) esineb polümeeris (PVDF) sisalduvatest elementidest tulenevaid piike (C ja F) ja vase soola lisandi piigid (Cu). Esineb ka alumiiniumi piik, sest SEM-EDS analüüsiks ei võetud filtermaterjale nende kogumiseks kasutatud alumiiniumfooliumi pealt ära. Elementjaotuse piltidelt (joonised 6b-d) on näha, et filtermaterjalis sisalduvad vase osakesed olid seal ühtlaselt jaotunud ning seega võib järeldada, et elektroformeerimise meetod on sobiv filtermaterjalide vase osakestega rikastamiseks [35]. EDS analüüsi põhjal leitud filtermaterjalide vase sisalduste väärtused (tabel 2) olid lähedased nii MP-AES meetodil määratud Cu sisaldusele kui ka teoreetiliselt leitud väärtustele, mille arvutustes eeldati, et elektroformeerimise protsessi käigus kogu solvent aurustub lahusest täielikult ning alles jäävad vaid sool ja polümeer.

Tabel 1. Elektroformeeritud antiviraalsete filtermaterjalide valmistamise tingimused ja keskmised fiibri diameetrid ($d_{kesk,U}$ – keskmine fiibri diameeter konstantsel pingel, d_{kesk} – keskmine fiibri diameeter üle kõigi pingete).

Lahuse koostis	Pinge (kV)	$d_{kesk,U}$ (nm)	d_{kesk} (nm)
28% PVDF + DMA	9	490 ± 350	490 ± 350
	11	390 ± 100	
	13	420 ± 90	
	15	470 ± 90	420 ± 90
	17	420 ± 80	
28% PVDF + DMA + 0,25% Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O	19	420 ± 100	
	13	450 ± 100	
	15	500 ± 100	
	17	470 ± 120	460 ± 110
	19	460 ± 110	
28% PVDF + DMA + 0,75% Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O	21	410 ± 80	
	13	530 ± 220	
	15	480 ± 160	
	17	500 ± 100	500 ± 140
	19	520 ± 100	
28% PVDF + DMA + 2% Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O	21	500 ± 100	
	13	560 ± 170	
	15	670 ± 260	
	17	520 ± 90	580 ± 160
	19	600 ± 100	
28% PVDF + DMA + 3,5% Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O	21	550 ± 130	

Tabel 2. Vase sisaldus elektroformeeritud antiviraalsetes filtermaterjalides määratuna SEM-EDS ja MP-AES meetoditel võrreldes teoreetiliste sisaldustega.

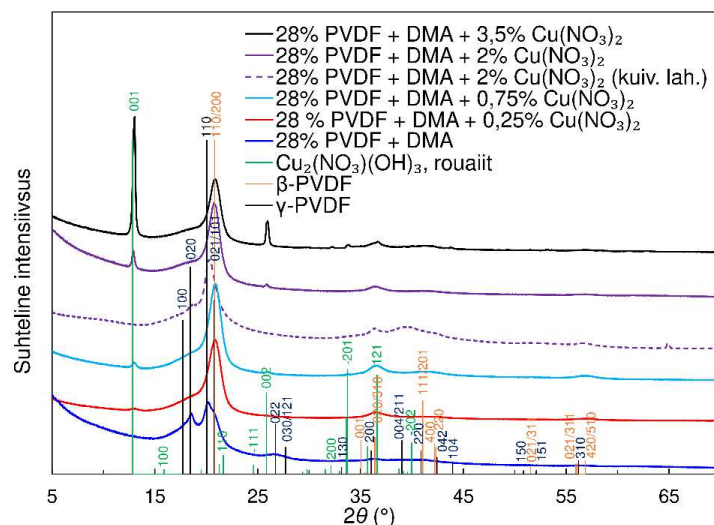
Lahuse koostis	Teoreetiline (%)	SEM-EDS (%)	MP-AES (%)
28% PVDF + DMA + 0,25% Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O	0,243	0,22 ± 0,05	0,242 ± 0,001
28% PVDF + DMA + 0,75% Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O	0,727	0,61 ± 0,08	0,695 ± 0,002
28% PVDF + DMA + 2% Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O	1,82	1,67 ± 0,29	1,750 ± 0,006
28% PVDF + DMA + 3,5% Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O	3,03	4,05 ± 0,06	2,916 ± 0,014



Joonis 6. SEM-EDS spekter (a) ja elementide jaotuse pildid (b-d) elektroformeeritud antiviraalsest filtermaterjalist, mis valmistati 28% PVDF + DMA + 2% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ lahusest pingel $U = 17$ kV.

3.1.2. Röntgendifraktsioonanalüüsi tulemused

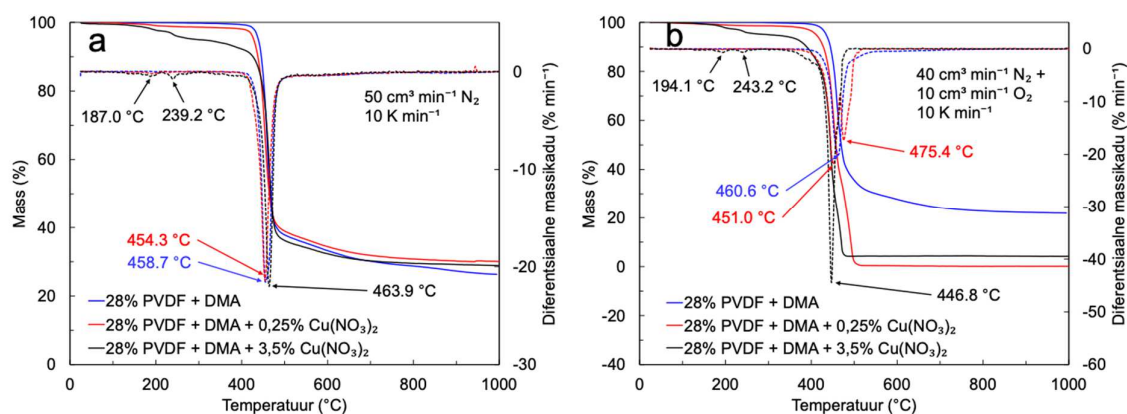
Elektroformeeritud filtermaterjalide kristalset struktuuri uuriti röntgendifraktsioonanalüüsiga (joonis 7). Analüüsi käigus selgus, et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ lisandita lahusest valmistatud filtermaterjal oli PVDF peamiselt γ -PVDF vormis (gamma vorm, monokliinne struktuur) samas kui soola lisandiga lahustes esines enamasti β -PVDF vorm (beeta vorm, ortorombiline struktuur), mis on vastavuses kirjandusega, kus on leitud, et metalli nanoosakeste lisanditega PVDF materjalides esineb PVDF beeta vormis [35–37]. Analüüsist selgus ka, et vase soola lisandiga materjalides ei esine vase sool $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kujul, vaid $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ ehk rouaiidi kujul, mille iseloomulikud XRD piigid on $2\theta \sim 12,9^\circ$ ja $2\theta \sim 25,8^\circ$ juures. Lisaks suurenes vastavate piikide intensiivsus polümeeri lahusesse lisatud soola kontsentratsiooni suurenedes. Rouaiidile vastavad piigid puuduvad lisandita filtermaterjali difraktsioonipildil, aga ka sellise materjali difraktsioonipildil, mis elektroformeerimise protsessi ei läbinud (joonisel tähistatud punktiirjoonega ja kirjaga 28% PVDF + DMA + 2% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (kuiv. lah.)). Selle materjali valmistamiseks jäeti osa 2% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ sisaldusega polümeeri lahust hilisema XRD analüüsi jaoks tõmbekapi alla kuivama. See viitab asjaolule, et $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$, mis on ligikaudu 80°C juures tekkiv $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ dehüdratatsiooni produkt, tekib elektroformeerimise protsessi käigus, mille põhjuseks oli tõenäoliselt filtermaterjalide valmistamise jooksul rakendatud tugev elektriväli [35,38–40].



Joonis 7. Röntgendifraksioonipildid elektroformeeritud antiviraalsetest filtermaterjalidest, mis valmistati 28% PVDF + DMA lahusest ilma soola lisandita pingel $U = 9$ kV või erineva koguse $x\%$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ lisandiga pingel $U = 17$ kV (kasutatud lahuse koostis näidatud joonisel).

3.1.3. Termogravimeetria tulemused

Termogravimeetrilise analüüsiga uuriti elektroformeeritud filtermaterjalide termilist stabiilsust. Lämmastiku ehk inertgaasi keskkonnas toimus kõigi analüüsitud filtermaterjalide peamine lagunemine ~ 460 °C juures (joonis 8a) ning sünteetilise õhu (ruumalaprotsendiliselt sisalduselt 20% O_2 ja 80% N_2) keskkonnas toimus lisandita ja 0,25% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ sisaldusega lahusest valmistatud filtermaterjalide peamine lagunemine ligikaudu samadel temperatuuridel (joonis 8b), kuid 3,5% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ sisaldusega filtermaterjali peamine lagunemine toimus sünteetilise õhu keskkonnas madalamal temperatuuril (~ 445 °C).

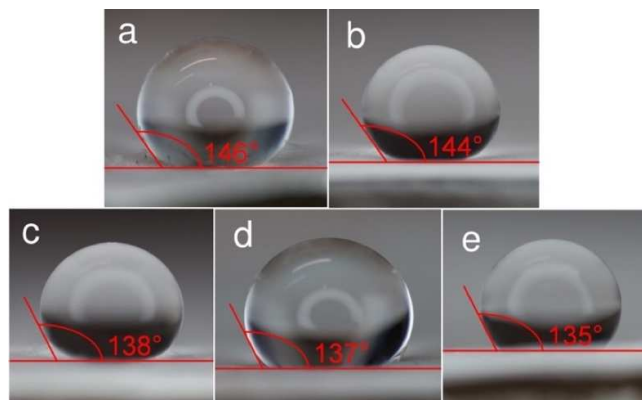


Joonis 8. Termogravimeetrilise analüüsi kõverad (pidev joon - massi kao kõverad, punktiirjoon - diferentsiaalse massi kao kõverad) lämmastiku (a) ja sünteetilise õhu (b) keskkonnas elektroformeeritud antiviraalsetest filtermaterjalidest, mis valmistati 28% PVDF + DMA lahusest ilma soola lisandita pingel $U = 9$ kV või erineva koguse $x\%$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ lisandiga pingel $U = 17$ kV (kasutatud lahuse koostis näidatud joonisel).

Lisaks esineb selle materjali puhul kõige intensiivsemalt mõlemas keskkonnas kaks väikest piiki ~190 °C ja ~240 °C juures, mis vastab tõenäoliselt $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ ehk rouaiidi lagunemisele CuO-ks [35,38,40]. Samuti on näha joonise 8b tulemustest, et vase soola lisand katalüüsib PVDF lagunemist, sest ilma lisandita materjali korral on jääkmass ~22%, aga $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ lisandiga lahusest materjalide korral oluliselt väiksem [40]. 3,5% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ lisandiga lahusest valmistatud materjali korral on jääkmass ~4,2% ja see on heas kooskõlas teoreetilise massi jäägiga kui eeldada, et materjalis sisaldub Cu sool muundub CuO-ks. Üldiselt on elektroformeeritud filtermaterjalid termogravimeetrilise analüüsi tulemuste põhjal laias temperatuuri vahemikus termiliselt stabiilsed ja sobivad seega erinevateks filtreerimise rakendusteks [35].

3.1.4. Märgumisomaduste analüüsi tulemused

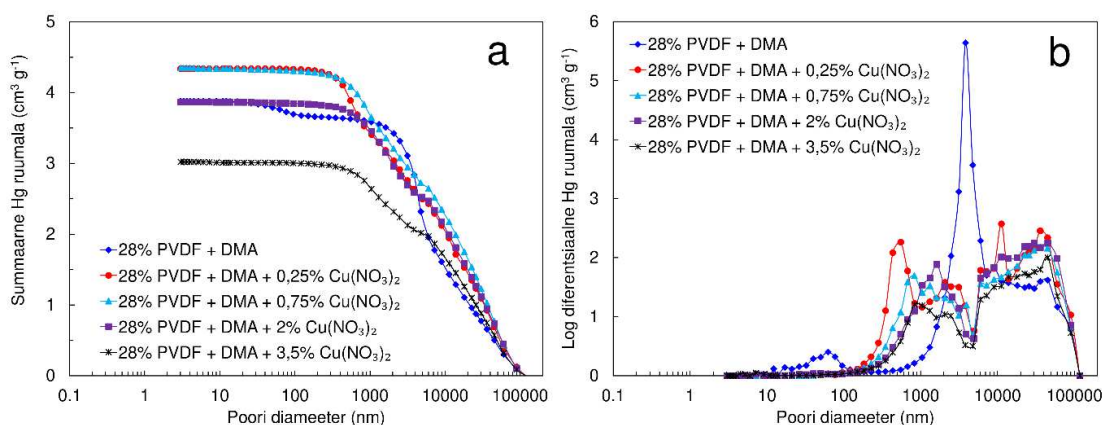
Elektroformeeritud filtermaterjalide hüdrofiilsete või -foobsete omaduste analüüsiks mõõdeti filtermaterjalide ja vee vahelisi märgumisnurkasid (joonis 9). Valmistatud materjalide hüdrofoobsed või -fiilsed omadused on olulised erinevate viiruste kinni pidamises, sest viirused levivad tihti õhus lenduvate 5–10 μm läbimõõduga piiskadena [2,35]. Kõik leitud märgumisnurgad olid suuremad kui 90°, seega olid analüüsitud materjalid hüdrofoobsete omadustega. Suurim märgumisnurk (146°) oli vase soola lisandita filtermaterjalil, kusjuures $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kontsentratsiooni suurenedes valmistamise lahuses vähenes mõnevõrra nende märgumisnurk (144°, 138°, 137° ja 135° vastavalt 0,25%, 0,75%, 2% ja 3,5% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ sisaldusega lahuse korral) ehk materjalide hüdrofoobsus vähenes.



Joonis 9. Märgumisnurgad elektroformeeritud antiviraalsetest filtermaterjalidest, mis valmistati 28% PVDF + DMA lahusest ilma soola lisandita pingel $U = 9$ kV (a) ning erineva koguse $x\%$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ lisandiga: 0,25% (b), 0,75% (c), 2% (d) ja 3,5% (e) pingel $U = 17$ kV .

3.1.5. Filtermaterjalide poorsuse analüüsi tulemused

Filtermaterjalide poorne struktuur on oluline erinevate suurustega osakeste kinni püüdmiseks [35]. Elektroformeeritud filtermaterjalide poorse struktuuri iseloomustamiseks viidi läbi elavhõbeda porosimeetria analüüs (joonis 10). Elavhõbeda porosimeetria kõveratel (joonis 10a) on näha mitu erineva tõusuga piirkonda, mis kirjeldavad erineva suurusega pooride astmelist täitumist. Madalatel Hg rõhkudel täitusid esmalt suuremad poorid $D \geq 10\,000$ nm, mis ei iseloomusta materjali tegelikku poorsust, vaid proovi pakkimisel tekkinud tühimikke. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ lisandiga valmistatud filtermaterjalide Hg porosimeetria kõveratel on näha teist tõusu pooride suuruste piirkonnas $200 \leq D \leq 5\,000$ nm, samas kui soola lisandita materjalil on see tõus piirkonnas $1000 \leq D \leq 10\,000$, millest järeldub, et soola lisandita materjal sisaldab suuremaid poore ja seda illustreerivad ka pooride suurusjaotuste sõltuvused (joonis 10b). Soola lisandita materjalil on näha ka kolmandat tõusu pooride suuruste piirkonnas $10 \leq D \leq 100$ nm (joonis 10a) ja sellest saab järeldada, et soola lisandita materjal sisaldab ka väiksemaid poore (joonis 10b). Elektroformeeritud materjalide eripinna S_{Hg} , pooride ruumala V_{Hg} ja üldise poorsuse tulemustest saab järeldada, et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ lisandiga valmistatud materjalid on väga sarnase poorsusega ning soola lisandita materjali eripind on mõnevõrra suurem, mis on kooskõlas SEMi piltidega (tabel 3).



Joonis 10. Elavhõbeda porosimeetria kõverad (a) ja elavhõbeda porosimeetria mõõtmistest arvatud pooride suurusjaotused (b) elektroformeeritud antiviraalsetest filtermaterjalidest, mis valmistati 28% PVDF + DMA lahusest ilma soola lisandita pingel $U = 9$ kV või erineva koguse $x\%$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ lisandiga pingel $U = 17$ kV (kasutatud lahuse koostis näidatud joonisel).

Tabel 3. Elektroformeeritud antiviraalsete filtermaterjalide poorsuse analüüsi tulemused elavhõbeda porosimeetria meetodil.

Lahuse koostis	S_{Hg} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{Hg} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Poorsus (%)
28% PVDF + DMA	23,5	3,88	28,2
28% PVDF + DMA + 0,25% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	10,3	4,34	25,9
28% PVDF + DMA + 0,75% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	7,5	3,82	28,6
28% PVDF + DMA + 2% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	8,1	3,87	27,1
28% PVDF + DMA + 3,5% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	10,9	3,02	31,5

3.2. Filtermaterjalide filtreerimise efektiivsuse analüüsi tulemused

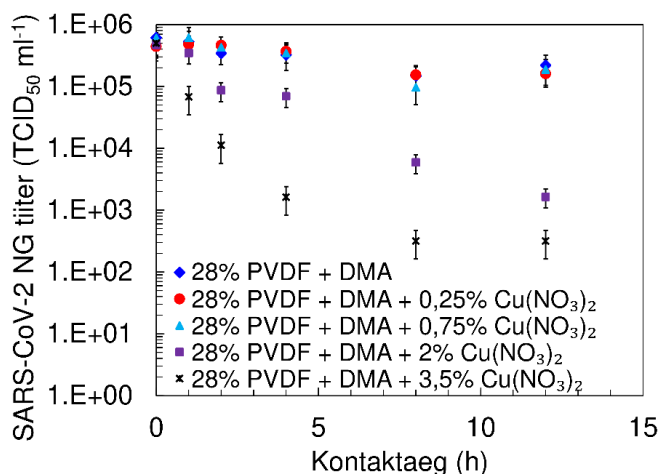
Elektroformeeritud filtermaterjalide filtreerimise efektiivsuse analüüsist selgus, et kõik $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ lisandiga valmistatud materjalid on erineva suurusega osakeste 100, 300 ja 3000 nm filtreerimises kõrge efektiivsusega ($E \geq 95\%$) olenemata nende paksusest (tabel 4) ja $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kontsentratsioonist valmistamise lahuses ning võrreldavad varasemalt saadud tulemustega [35,41]. Vase soola lisandita filtermaterjali puhul oli filtreerimise efektiivsus kõrge ($E > 99\%$) ainult 3000 nm suurusega osakeste filtreerimise puhul, samas kui 300 nm suurusega osakeste filtreerimise efektiivsus sõltus oluliselt materjali paksusest. Näiteks ~130 μm paksuse materjali korral oli $E \sim 99\%$ ja ~55 μm paksuse materjali korral oli $E \sim 78\%$. 100 nm osakeste puhul oli filtreerimise efektiivsus veelgi madalam ja see vähenes samade paksuste korral ~95%-lt ~65%-le. See on kooskõlas materjalide fiibrilise ja poorse struktuuri analüüsides tulemustega, millest selgus, et soola lisandiga filtermaterjalide fiibrid paiknevad tihedamalt (joonis 5) ja nendes on väiksemad poorid suuruste vahemikus $200 \leq D \leq 5\,000$ nm võrreldes soola lisandita materjaliga, mille põhilised poorid jäävad suuruste vahemikku $1000 \leq D \leq 10\,000$ nm (joonis 10b), mis tagab $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ lisandiga valmistatud materjalide parema filtreerimise efektiivsuse (tabel 4). Lisaks võib täheldada, et kõikide materjalide hingatavus, mida saab väljendada läbi tekkivate rõhkude erinevuste, sõltub oluliselt ja ligikaudu võrdeliselt materjali paksusest (tabel 4).

Tabel 4. Elektroformeeritud antiviraalsete filtermaterjalide filtreerimise efektiivsuste (E) ning rõhkude erinevuste sõltuvused filtermaterjalide paksustest.

Lahuse koostis	Paksus (μm)	E , 100 nm (%)	E , 300 nm (%)	E , 3000 nm (%)	Rõhkude erinevus (Pa cm^{-2})
28% PVDF + DMA	55±5	65,3±1,2	75,9±0,1	99,5±0,1	53,0±6,2
	85±5	83,9±4,1	92,39±1,8	99,9±0,1	51,3±5,2
	130±8	95,5±1,1	99,21±0,2	99,9±0,0	144±12
28% PVDF + DMA + 0,75% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	25±3	100±0,0	100±0,0	100±0,0	128±2
	100±10	100±0,0	100±0,0	100±0,0	456±10
	200±20	100±0,0	100±0,0	100±0,0	819±52
28% PVDF + DMA + 2% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	35±4	98,5±0,5	99,7±0,2	100±0,3	106±1,5
	90±8	100±0,0	100±0,1	100±0,0	387±86
	145±10	99,9±0,1	99,9±0,1	99,9±0,1	693±74
28% PVDF + DMA + 3,5% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	30±5	95,4±3,8	100±0,0	100±0,0	86±16
	110±15	100±0,0	100±0,0	100±0,0	143±12
	200±20	100±0,0	100±0,0	100±0,0	400±97

3.3. Filtermaterjalide antiviraalsete omaduste analüüsi tulemused

Elektroformeeritud filtermaterjalide antiviraalsete omaduste analüüsi tulemustest (joonis 11) selgus, et vase soola lisandita, 0,25% ja 0,75% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ lisandiga lahusest valmistatud filtermaterjalide antiviraalsed omadused olid omavahel väga sarnased. 12 tunnise kontaktajaga langes nende filtermaterjalide juuresolekul nakatava viiruse kogus kõige madalamale peale ligikaudu kaheksat tundi, kusjuures nakatava viiruse kogus langes umbes ühe suurusjärgu võrra. 2% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ sisaldusega polümeeri lahusest valmistatud filtermaterjali puhul langes 12 h jooksul nakatava viiruse kogus ligikaudu 3 suurusjärku ning kõige rohkem langes nakatava viiruse kogus (~4 suurusjärku) 3,5% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ sisaldusega lahusest valmistatud filtermaterjali puhul. Viimase materjali korral vähenes nakatava viiruse kogus ka kõige kiiremini olenemata kontaktaja pikkusest ja näiteks 2 h kontaktaja jooksul vähenes see ~100 korda. Sarnast vase ühendite efektiivset antiviraalset toimet SARS-CoV-2 suhtes täheldati ka hiljuti avaldatud uurimistöös, kus uuriti erinevate metallide nanoosakeste mõju SARS-CoV-2 viirusele [4].



Joonis 11. Antiviraalsete omaduste analüüsi tulemused elektroformeeritud filtermaterjalidest, mis valmistati 28% PVDF + DMA lahusest ilma soola lisandita pingel $U = 9$ kV või erineva koguse $x\%$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ lisandiga pingel $U = 17$ kV (kasutatud lahuse koostis näidatud joonisel).

KOKKUVÕTE

Käesoleva töö eesmärgiks oli elektroformeerimise meetodil antiviraalsete Cu nanoosakestega rikastatud filtermaterjalide valmistamine, valmistamise tingimuste optimeerimine ning valmistatud materjalide igakülgne füüsikaliste, filtreerimise kui ka antiviraalsete omaduste karakteriseerimine.

Valmistatud filtermaterjalide fiibrilise struktuuri analüüsiks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopiat, elemendilise koostise analüüsiks energia hajutamise spektroskoopiat ja mikrolaine plasma aatomemissioonspektroskoopiat, kristalse struktuuri uurimiseks röntgendifraktsioonanalüüsi, termilise stabiilsuse analüüsiks termogravimeetriat, mürgumisolmaduste analüüsiks mürgumisnurga mõõtmist ja poorse struktuuri analüüsiks elavhõbeda porosimeetriat. Valmistatud filtermaterjalide filtreerimise ja antiviraalseid omadusi analüüsiti filtreerimise efektiivsuste ja viiruse testide abil.

Võrreldes lisandita filtermaterjaliga olid Cu soola lisandiga materjalidel vähem defektseid fiibreid ja need olid ühtlasema jaotusega. Lisaks vähenes Cu lisandiga materjalidel fiibriliste laiuste varieeruvus. Leiti, et rakendataval pingel olulist mõju filtermaterjalide keskmisele fiibri diameetrile ei olnud, samas kui $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kontsentratsiooni tõustes suurenes filtermaterjalide keskmine fiibri diameeter, mis oli arvatavasti tingitud soolas sisalduva kristallvee tõttu, mis võis tõenäoliselt põhjustada polümeeri osalist geelistumist. Valmistatud filtermaterjalides leidis peamiselt süsinikku, fluori ning vase soola lisandiga materjalides ka vaske, mis olid kõik ühtlaselt filtermaterjalides jaotunud. Nii SEM-EDS kui ka MP-AES meetodil leitud Cu sisaldused filtermaterjalides olid lähedased teoreetilistele sisaldustele. Lisandita filtermaterjalis oli PVDF gamma vormis ning Cu lisandiga materjalis beeta vormis. Elektroformeeritud filtermaterjalides oli vask $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ kujul, mis on $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ dehüdratatsiooni produkt ja tekib tõenäoliselt elektroformeerimise protsessi käigus rakendatud tugeva elektrivälja tõttu. $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ sisaldus filtermaterjalides tõusis $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kontsentratsiooni suurenedes lahuses. Üldiselt olid valmistatud filtermaterjalid termiliselt stabiilsed ning nende peamine lagunemine leidis aset temperatuuride vahemikus $\sim 445\text{--}460$ °C. Kõrge vase soola sisalduse juures leidis sünteetilise õhu keskkonnas aset ka $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ kaheastmeline lagunemine CuO-ks ~ 190 °C ja ~ 240 °C juures. Kõik valmistatud filtermaterjalid olid väga hüdrofoobsed, kusjuures $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kontsentratsiooni kasvades lahuses muutusid materjalid vähem hüdrofoobseks. Vase soola lisandita lahusest valmistatud filtermaterjalides olid enamik poore suuremad ($1000 \leq D \leq 10\,000$ nm) kui lisandiga materjalides ($200 \leq D \leq 5\,000$ nm), kuid poorsused olid kõigil valmistatud materjalidel ligilähedased.

Kõik $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ lisandiga lahusest valmistatud materjalid näitasid kõrget filtreerimise efektiivsust erineva suurusega, st 100, 300 ja 3000 nm osakeste filtreerimiseks olenemata filtrite paksusest ja $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kontsentratsioonist lahuses. Vase soola lisandita materjalide puhul oli filtreerimise efektiivsus üldiselt madalam ning sõltus oluliselt filtri paksusest ja filtreeritavate osakeste suurustest. Kõikide materjalide hingatavus sõltus oluliselt ja ligikaudu võrdeliselt materjali paksusest, st mida paksem oli filtermaterjal seda madalam oli selle hingatavus.

Märkimisväärsete antiviraalsete omadustega olid 2% ja 3,5% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ lisandiga lahusest valmistatud filtermaterjalid, millede korral 12 h kontaktaja jooksul vähenes nakatava viiruse kogus vastavalt ~3 ja ~4 suurusjärku. Kõige kiiremini, olenemata kontaktaja pikkusest, vähenes nakatava viiruse kogus 3,5% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ lisandiga filtermaterjali korral.

Selleks, et valmistatud materjalid leiaksid kasutust õhu filtreerimise rakendustes tuleks uurida erinevaid vase ühendeid ja nende stabiilsust, st kui kaua nad oma antiviraalset toimet säilitavad ning neid aspekte kavatsetakse edaspidi uurida.

SUMMARY

The aim of this thesis was to fabricate electrospun antiviral filter materials enriched with Cu nanoparticles, optimise the electrospinning process parameters, and characterisation of the materials' physical, filtration, and antiviral properties to establish the effect of electrospinning conditions on the antiviral filter materials' properties.

Analysis of the electrospun filter materials' fibre morphology, elemental composition, crystal structure, thermal stability, wetting properties, and porosity were analysed using scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and microwave plasma atomic emission spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetry, measurement of wetting angle, and mercury porosimetry, respectively. The materials' filtration and antiviral properties were analysed using filtration efficiency and antiviral activity tests.

Electrospun filter materials' fibres with the addition of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ in the spinning solution had fewer defects and a more uniform distribution compared to the material without the addition of copper salt. It was also noted that the value of applied voltage during the electrospinning process had no significant effect on the average fibre diameter of electrospun materials. However, an increase of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ concentration in electrospinning solution resulted in an increase in average fibre diameter. This could be due to the presence of crystal water in $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, which may cause partial gelation of the polymer solution. Electrospun filter materials contained mainly carbon, fluor, and copper, which were evenly distributed across the materials. Both SEM-EDS and MP-AES measured Cu contents in the filter materials were close to theoretically calculated values. In filter materials fabricated from solution without the addition of the copper salt PVDF was mainly in the gamma form, whereas in filter materials with an addition of the copper salt beta form of PVDF was present. It was also noted that in the filter materials with copper salt additive, copper is present in the form of $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$, which is a dehydration product of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ and probably forms during the electrospinning process due to the high applied electric field strength. The content of $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ in the filter materials increased with the increase of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ concentration in the spinning solution. In general, the electrospun filter materials were thermally stable, and the main thermal decomposition took place at $\sim 445\text{--}460$ °C. In the material with a high content of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, a two-stage decomposition of $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ into CuO took place at ~ 190 °C and ~ 240 °C. All of the electrospun filter materials were very hydrophobic, and with the increase of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ concentration in the electrospinning solution, the materials became less hydrophobic. Most of the pore sizes ($1000 \leq D \leq 10\ 000$ nm) in fabricated filter materials without the addition of the copper salt

were larger than most of the pores ($200 \leq D \leq 5\,000$ nm) in materials without the copper salt addition. In contrast, porosity was similar in all fabricated materials.

All electrospun materials with an addition of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ in the spinning solution showed high filtration efficiency of particles in different sizes (100, 300, and 3000 nm) regardless of the thickness or added copper salt content. Materials without the addition of the copper salt in the spinning solution had generally lower filtration efficiency, which was strongly related to the material thickness, i.e., the thicker the filter material, the lower its breathability.

Electrospun filter materials that exhibited significant antiviral properties had $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ contents of 2 wt% and 3.5 wt% in spinning solutions. The amount of infectious virions decreased ~ 3 and ~ 4 orders of magnitude, respectively, during a contact time of 12 h. The fastest decrease of infectious virion amount independent of contact time took place with the material fabricated from a spinning solution containing 3.5 wt% of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$.

For the electrospun filter materials to be used in filtration applications, it is necessary to study different copper compounds and their antiviral activity and stability. All these aspects will be studied in the future.

TÄNUAVALDUSED

Töö autor tänab kõiki, kes on andnud oma panuse käesoleva töö valmimisse. Olulisim tänu läheb töö juhendajale Thomas Thombergile. Lisaks tänan SEMi analüüsidega abistamise eest M.Sc Marian Külaviirt ja MP-AES, elavhõbeda porosimeetria, termogravimeetria, XRD ning märgumisnurga mõõtmiste eksperimentide läbi viimise eest vastavalt Ph.D Päärn Paistet, Ph.D Rasmus Palmi (KTH Royal Institute of Technology, Department of Applied Physics, Stockholm, Sweden), Ph.D Jaak Nerutit ning Ph.D Taavo Romanni. Filtreerimise efektiivsuse ja hingatavuse eksperimentide läbi viimise eest tänan M.Sc Nieves Maria Flores Marchi, Ph.D Marko Vana ja prof. Heikki Junnineni. Antiviraalsuse eksperimentide läbi viimise eest tänan M.Sc Marite Punaparti ja Ph.D Liane Viru.

Antud uurimustöö on rahastatud järgmistest projektidest: Eesti haridus- ja teadusministeeriumi ja SA Archimedese tippkeskus TK141 „Uudsed materjalid ja kõrgtehnoloogilised seadmed energia salvestamise ja muundamise süsteemidele“ ning Sihtasutus Eesti Teadusagentuur projektid IUT 20–13, MOBTT42, PRG676, PRG714 ja COVSG36.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] V. Babaahmadi, H. Amid, M. Naeimirad, S. Ramakrishna, Biodegradable and multifunctional surgical face masks: A brief review on demands during COVID-19 pandemic, recent developments, and future perspectives, *Sci. Total Environ.* 798 (2021) 149233. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149233>.
- [2] K.A. Prather, C.C. Wang, R.T. Schooley, Reducing transmission of SARS-CoV-2, *Science.* 368 (2020) 1422–1424. <https://doi.org/10.1126/science.abc6197>.
- [3] T. Thomberg, P. Ramah, A. Lust, J. Nerut, M. Koppel, T. Romann, R. Palm, M. Månsson, N.M.F. March, H. Junninen, M. Külaviir, P. Paiste, K. Kirsimäe, M. Punapart, L. Viru, A. Merits, E. Lust, Preparation of nanofibrous materials activated with metal clusters for active and long-lasting air filters, *Sep. Purif. Technol.* 288 (2022) 120697. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120697>.
- [4] A.-L. Kubo, K. Rausalu, N. Savest, E. Žusinaite, G. Vasiliev, M. Viirsalu, T. Plamus, A. Krumme, A. Merits, O. Bondarenko, Antibacterial and Antiviral Effects of Ag, Cu and Zn Metals, Respective Nanoparticles and Filter Materials Thereof against Coronavirus SARS-CoV-2 and Influenza A Virus, *Pharmaceutics.* 14 (2022) 2549. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14122549>.
- [5] J. Xue, T. Wu, Y. Dai, Y. Xia, Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications, *Chem. Rev.* 119 (2019) 5298–5415. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>.
- [6] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.-E. Teo, T.-C. Lim, Z. Ma, *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, WORLD SCIENTIFIC, 2005. <https://doi.org/10.1142/5894>.
- [7] X.-X. Wang, G.-F. Yu, J. Zhang, M. Yu, S. Ramakrishna, Y.-Z. Long, Conductive polymer ultrafine fibers via electrospinning: Preparation, physical properties and applications, *Prog. Mater. Sci.* 115 (2021) 100704. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100704>.
- [8] 4.1. SEM-EDS, n.d. <https://sisu.ut.ee/heritage-analysis/book/41-sem-eds> (accessed April 15, 2023).
- [9] A. van der Ent, W.J. Przybyłowicz, M.D. de Jonge, H.H. Harris, C.G. Ryan, G. Tylko, D.J. Paterson, A.D. Barnabas, P.M. Kopittke, J. Mesjasz-Przybyłowicz, X-ray elemental mapping techniques for elucidating the ecophysiology of hyperaccumulator plants, *New Phytol.* 218 (2018) 432–452. <https://doi.org/10.1111/nph.14810>.
- [10] R. Chen, J. Lv, J. Feng, Characterization of Paint by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, Raman Microscopy, and Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, *Anal. Lett.* 48 (2015) 1502–1510. <https://doi.org/10.1080/00032719.2014.984190>.
- [11] V. Balaram, Microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) and its applications – A critical review, *Microchem. J.* 159 (2020) 105483. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105483>.
- [12] A.F. LAGALANTE, Atomic Emission Spectroscopy: A Tutorial Review*, *Appl. Spectrosc. Rev.* 34 (2004) 191–207. <https://doi.org/10.1081/ASR-100100845>.
- [13] 4.2. XRF and XRD, n.d. <https://sisu.ut.ee/heritage-analysis/book/42-xrf> (accessed April 25, 2023).
- [14] A.A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, H.Y. Aboul-Enein, X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 45 (2015) 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>.
- [15] R.B. Prime, H.E. Bair, S. Vyazovkin, P.K. Gallagher, A. Riga, Thermogravimetric Analysis (TGA), in: *Therm. Anal. Polym.*, John Wiley & Sons, Ltd, 2009: pp. 241–317. <https://doi.org/10.1002/9780470423837.ch3>.

- [16] S. Gerassimidou, C.A. Velis, P.T. Williams, D. Komilis, Characterisation and composition identification of waste-derived fuels obtained from municipal solid waste using thermogravimetry: A review, *Waste Manag. Res.* 38 (2020) 942–965. <https://doi.org/10.1177/0734242X20941085>.
- [17] N. Saadatkhan, A. Carillo Garcia, S. Ackermann, P. Leclerc, M. Latifi, S. Samih, G.S. Patience, J. Chaouki, Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA, *Can. J. Chem. Eng.* 98 (2020) 34–43. <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>.
- [18] T. Huhtamäki, X. Tian, J.T. Korhonen, R.H.A. Ras, Surface-wetting characterization using contact-angle measurements, *Nat. Protoc.* 13 (2018) 1521–1538. <https://doi.org/10.1038/s41596-018-0003-z>.
- [19] Y.C. Jung, B. Bhushan, Wetting Behavior of Water and Oil Droplets in Three-Phase Interfaces for Hydrophobicity/philicity and Oleophobicity/philicity, *Langmuir.* 25 (2009) 14165–14173. <https://doi.org/10.1021/la901906h>.
- [20] J.-W. Song, L.-W. Fan, Temperature dependence of the contact angle of water: A review of research progress, theoretical understanding, and implications for boiling heat transfer, *Adv. Colloid Interface Sci.* 288 (2021) 102339. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102339>.
- [21] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [22] P.A. Webb, C. Orr, M.I. Corporation, Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instrument Corporation, 1997.
- [23] H.E. Whyte, Y. Montigaud, E. Audoux, P. Verhoeven, A. Prier, L. Leclerc, G. Sarry, C. Laurent, L. Le Coq, A. Joubert, J. Pourchez, Comparison of bacterial filtration efficiency vs. particle filtration efficiency to assess the performance of non-medical face masks, *Sci. Rep.* 12 (2022) 1188. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05245-4>.
- [24] W.H. Organization, Advice on the use of masks in the context of COVID-19: interim guidance, 5 June 2020, (2020). <https://extranet.who.int/iris/restricted/handle/10665/332293> (accessed May 14, 2023).
- [25] EVS-EN 14683:2019, EVS. (n.d.). <https://www.evs.ee/et/evs-en-14683-2019> (accessed February 3, 2023).
- [26] A. Bahrami, M.R. Arabestani, M. Taheri, A. Farmany, F. Norozzadeh, S.M. Hosseini, H. Nozari, F. Nouri, Exploring the Role of Heavy Metals and Their Derivatives on the Pathophysiology of COVID-19, *Biol. Trace Elem. Res.* 200 (2022) 2639–2650. <https://doi.org/10.1007/s12011-021-02893-x>.
- [27] N.A. Hotaling, K. Bharti, H. Kriel, C.G. Simon, DiameterJ: A validated open source nanofiber diameter measurement tool, *Biomaterials.* 61 (2015) 327–338. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2015.05.015>.
- [28] A.B. Abell, K.L. Willis, D.A. Lange, Mercury Intrusion Porosimetry and Image Analysis of Cement-Based Materials, *J. Colloid Interface Sci.* 211 (1999) 39–44. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5986>.
- [29] S. Wang, P. Yang, D. Dai, K. Xue, D. Li, A Study on Micro-Pore Characteristics of Clay Due to Freeze-Thaw and Compression by Mercury Intrusion Porosimetry, *Front. Earth Sci.* 7 (2020) 344. <https://doi.org/10.3389/feart.2019.00344>.
- [30] T. Wu, B. Zhou, T. Zhu, J. Shi, Z. Xu, C. Hu, J. Wang, Facile and low-cost approach towards a PVDF ultrafiltration membrane with enhanced hydrophilicity and antifouling performance via graphene oxide/water-bath coagulation, *RSC Adv.* 5 (2015) 7880–7889. <https://doi.org/10.1039/C4RA13476A>.

- [31] X. Cai, T. Lei, D. Sun, L. Lin, A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR, *RSC Adv.* 7 (2017) 15382–15389. <https://doi.org/10.1039/C7RA01267E>.
- [32] C.F. Holder, R.E. Schaak, Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials, *ACS Nano.* 13 (2019) 7359–7365. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05157>.
- [33] ISO 21702:2019, EVS. (n.d.). <https://www.evs.ee/et/iso-21702-2019> (accessed February 3, 2023).
- [34] J.E. Marshall, A. Zhenova, S. Roberts, T. Petchey, P. Zhu, C.E.J. Dancer, C.R. McElroy, E. Kendrick, V. Goodship, On the Solubility and Stability of Polyvinylidene Fluoride, *Polymers.* 13 (2021) 1354. <https://doi.org/10.3390/polym13091354>.
- [35] T. Thomberg, H. Bulgarin, A. Lust, J. Nerut, M. Koppel, T. Romann, R. Palm, M. Månsson, N.M. Flores March, H. Junninen, M. Külaviir, P. Paiste, K. Kirsimäe, M. Punapart, L. Viru, A. Merits, E. Lust, The anti SARS-CoV-2 activity of nanofibrous filter materials activated with metal clusters, *Atmospheric Environ. X.* 17 (2023) 100212. <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2023.100212>.
- [36] W. Wang, S. Zhang, L. Srisombat, T.R. Lee, R.C. Advincula, Gold-Nanoparticle- and Gold-Nanoshell-Induced Polymorphism in Poly(vinylidene fluoride), *Macromol. Mater. Eng.* 296 (2011) 178–184. <https://doi.org/10.1002/mame.201000271>.
- [37] D. Mandal, K.J. Kim, J.S. Lee, Simple Synthesis of Palladium Nanoparticles, β -Phase Formation, and the Control of Chain and Dipole Orientations in Palladium-Doped Poly(vinylidene fluoride) Thin Films, *Langmuir.* 28 (2012) 10310–10317. <https://doi.org/10.1021/la300983x>.
- [38] T. Cseri, S. Békássy, G. Kenessey, G. Liptay, F. Figueras, Characterization of metal nitrates and clay supported metal nitrates by thermal analysis, *Thermochim. Acta.* 288 (1996) 137–154. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(96\)03037-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(96)03037-7).
- [39] H.W. Richardson, Copper Compounds, in: *Ullmanns Encycl. Ind. Chem.*, John Wiley & Sons, Ltd, 2000. https://doi.org/10.1002/14356007.a07_567.
- [40] L. Sumathirathne, W.B. Euler, Catalysis of the Thermal Decomposition of Transition Metal Nitrate Hydrates by Poly(vinylidene difluoride), *Polymers.* 13 (2021) 3112. <https://doi.org/10.3390/polym13183112>.
- [41] F.N.H. Karabulut, G. Höfler, N. Ashok Chand, G.W. Beckermann, Electrospun Nanofibre Filtration Media to Protect against Biological or Nonbiological Airborne Particles, *Polymers.* 13 (2021) 3257. <https://doi.org/10.3390/polym13193257>.

LIHTLITSENTS

Mina, Hanna Bulgarin,

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

Antiviraalsete õhu filtermaterjalide valmistamine ja karakteriseerimine,

mille juhendaja on Thomas Thomberg,

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

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **30.06.2025** 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.

Hanna Bulgarin

23.05.2023