

**Tartu Ülikool**  
**Loodus- ja täppisteaduste valdkond**  
**Füüsika Instituut**

**Sander Õun**  
**Götiit – želatiin nanokomposiitfiibrid**  
**Bakalaureusetöö (12 EAP)**  
Materjaliteadus

Juhendaja: Martin Järvekülg,  
materjaliteaduse teadur

**Tartu 2018**

## **Infoleht**

### **Götiit – želatiin nanokomposiitfiibrid**

Käesolevas lõputöös uuriti želatiinist götiidi nanoosakestega nanokomposiitfiibrite valmistamist elektroketruse meetodil ning komponentidevahelise interaktsiooni mõju materjali omadustele. Iseloomustati valmistatud fiibermattide struktuuri, mehaanilisi omadusi ning vastupidavust veekeskkonnas. Tulemusi võrreldi puhtast želatiinist fiibrite ning glükoosilisandiga fiibrite omadustega. Töö tulemusena selgus, et götiidi lisand muudab vähesel määral fiibrite mehaanilisi omadusi ning see parandab oluliselt fiibrite vastupidavust veekeskkonnas.

Märksõnad: nanokomposiit, nanofiiber, götiit, želatiin, elektroketrus, SEM, tõmbekatse, elastsusmoodul, tõmbetugevus, DLS

CERCS: Materjalitehnoloogia (T150)

### **Goethite – gelatin nanocomposite fibres**

In the current work, goethite nanoparticles were studied as an additive in electrospun gelatin nanofibers. The structure, mechanical properties and durability of obtained nanocomposite materials in water environment were characterized. The results were compared to neat gelatin fibers and fibers with glucose additive. The results showed that goethite addition to gelatin fibers causes small changes in mechanical properties of the material and enhances stability in aqueous environment.

Keywords: nanocomposite, nanofiber, goethite, gelatin, electrospinning, SEM, tensile test, elastic modulus, tensile strength, DLS

CERCS: Material Technology (T150)

# Sisukord

<b>Infoleht</b> .....	<b>2</b>
<b>Lühendid</b> .....	<b>4</b>
<b>Sissejuhatus</b> .....	<b>5</b>
<b>1. Ülevaade kirjandusest</b> .....	<b>6</b>
1.1 Nanokomposiidid .....	6
1.2 Götiit .....	7
1.3 Želatiin .....	8
1.4 Elektroketrus .....	9
1.5 Iseloomustamine .....	11
1.5.1 Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM).....	11
1.5.2 Mehaaniliste omaduste määramine .....	12
1.5.3 Dünaamiline valguse hajumine (DLS).....	13
<b>2. Eksperimentaalne töö</b> .....	<b>14</b>
2.1 Lahuste valmistamine .....	14
2.2 DLS mõõtmised .....	15
2.3 Želatiinfiibermattide valmistamine .....	16
2.4 SEM analüüs .....	17
2.5 Mehaaniliste omaduste määramine.....	18
2.6 Lahustuvuskatsed .....	19
<b>3. Tulemused</b> .....	<b>20</b>
3.1 DLS mõõtmised .....	20
3.2 Želatiinfiibermattide valmistamine .....	21
3.3 SEM analüüs .....	22
3.4 Mehaaniliste omaduste määramine.....	24
3.5 Lahustuvuskatsed .....	26
<b>4. Arutelu</b> .....	<b>27</b>
<b>5. Järeldused</b> .....	<b>30</b>
<b>Kokkuvõte</b> .....	<b>31</b>
<b>Summary</b> .....	<b>32</b>
<b>Tänuavaldused</b> .....	<b>33</b>
<b>Kasutatud kirjandus</b> .....	<b>34</b>
<b>Lisad</b> .....	<b>36</b>

## Lühendid

PVA – polüvinüül alkohol

$\alpha$  - FeOOH – götiit, raudoksühüdrosiid

Fe<sup>3+</sup> – raud (III) ioon

O<sup>2-</sup> – hapniku ioon

OH<sup>-</sup> – hüdroksiidioon

SEM – skaneeriv elektronmikroskoopia

DLS – dünaamiline valguse hajumine

## Sissejuhatus

Materjalitehnoloogiate valdkonnas on järjest enam oluline materjalide ning tootmisprotsesside jätkusuutlikkus ning keskkonnasõbralikkus. Aktiivselt tegeletakse alternatiivsete materjalide väljatöötamisega, looduslike ja taastuvate lähtainete otsimisega ning väärindamisega. Teadustööde ning uuringute abil muutuvad ökoloogiliste materjalide tootmisprotsessid järjest efektiivsemaks ning produktide omadused paremaks.

Looduslikku päritolu materjalidel on oluline koht biomeditsiinis, kus on tähtsaks aspektiks bioühilduvus, sobiv keemiline koostis ning ka biodegradeerumine. Rakendusala nõuavad aga tihtipeale kompleksset lähenemist ning keerulisi lahendusi. Looduslikud materjalid on tihtipeale raskesti töödeldavad, kättesaadavad või on nende füsiokeemilised omadused sobimatud.

Želatiin on polümeerne aminohapetest koosnev aine, mida saadakse loomsete jäätmete töötlemisel. Lisaks selle rohkele kasutusele toiduainetetööstuses, biomeditsiinilistes rakendustes ning kapslite valmistamisel on želatiin potentsiaalne lähtaine ka erinevate rakendustega tekstiilide tootmiseks. Veelgi laiemat rakendamist piirab pundumine ja lahustuvus vees ning kesised mehaanilised omadused, mida saab parandada ristsidestusprotsessi abil. Želatiini ristsidestamiseks laialdasemalt kasutatavate meetoditega kaasneb aga tihtipeale toksiliste kemikaalide kasutus, hinnakulukus, biosobivuse kahanemine või muude soovitud omaduste muutus. Seega on vajalik alternatiivsete lahenduste leidmine želatiinmaterjalide stabiilsuse ning mehaaniliste omaduste parandamiseks.

Komposiitmaterjale kasutatakse laialdaselt ehituses, auto-, kosmose-, elektroonika-tööstuses neile omaste eriliste omaduste väljendumise tõttu, mis ei ole lausmaterjalidega saavutatavad. Looduses leidub efektiivseid komposiite, nagu luud, suled, teokarbid, soomused, puit, mis heade omaduste ning rakendatavusega silma paistavad. Loodusest inspireeritult saab ka tehiskult loodusliku päritolu komponentidest komposiite koostada, mille omadused on võrreldavad tehismaterjalide omadega, kuid on loodusliku koostisega ning võivad omada lisafunktsionaalsus, nagu biosobivus ja –lagunevus.

Želatiinmaterjalide funktsionaalsuse arendamiseks uuriti käesolevas lõputöös želatiini ja götiidi nanoosakeste vahelist interaktsiooni ning neist nanokomposiitfiibrite valmistamist elektroketruse meetodil. Iseloomustati valmistatud fiibermattide struktuuri, mehaanilisi omadusi ning vastupidavust veekeskkonnas. Tulemusi võrreldi puhtast želatiinist fiibrite ning glükoosilisandiga fiibrite omadustega.

# 1. Ülevaade kirjandusest

## 1.1 Nanokomposiidid

Nanokomposiidid koosnevad maatriksmaterjalist ja sellesse põimitud nanomõõdus lisandist, mis võivad olla kristalliliste osakeste, fiibrite, lehtede kujul. Nanostruktuursed materjalid on kogunud populaarsust füüsikaliste ja keemiliste omaduste muutuste tõttu, mis kaasnevad osakeste mõõtmete väiksusega ning avalduvad nende sobival kasutamisel komposiitides ka makroskoopilisel tasemel. Lisaks osakese suurusele mõjutab karakteristikuid ka nende kuju. Nanostruktuuride mõõtmete vähenemisel suureneb osakese pinna ja ruumala suhe, mille tagajärjel hakkavad rohkem mõju avaldama pinnaefektid. Komposiitmaterjalide koostamisel on lisaks maatriksi ja nano-lisandi omadustele tähtis ka nende piirpinna olemus ning nanokomposiitides esinevad tugevad efektid on seletatavad piirpindade rohkuse ja seal esinevate tugevate interaktsioonidega. [1]

Enamasti kasutatakse nanokomposiitide maatriksina polümeere, kuid tuntakse ka metallidel ja keraamikal põhinevaid nanokomposiite. Tähtsaks aspektiks komposiitse materjali sünteesil või koostamisel on armatuuri piisav dispergeerimine ja ühtlane jaotus, tagamaks homogeensust ning omaduste maksimaalset väljendumist. Nanolisandeid ning nende kontsentratsioone maatriksites saab kohandada vastavalt spetsiifilistele rakendusvajadustele ning neid kasutatakse näiteks gaasbarjäär katetes, energiasalvestuslahendustes, tulekindlates katetes, mehaaniliste, elektriliste ja optiliste omaduste modifitseerimiseks. [1]

Ka looduses esineb mitmeid materjale, mis on struktuurilt nanokomposiidid: luud, suled, tigude, merikõrvade ja kilpkonnade soomused, puit. Komposiitechitus annab neile võrreldes lausmaterjalidega suurema tugevuse ning vähendab samas nende tihedust. [2] Üheks näiteks äärmuslike omadustega looduslikust komposiidist on proteiin – götiit komposiit, millest koosnevad teatud liiki meritigude hambad, mis on teadaolevalt tugevaim looduslik materjal. [3]

Nanokomposiitsete koostiste kasutamine on osutunud efektiivseks lahenduseks ka polümeersete nanofiibrite omaduste parandamisel. Ühe näitena saab välja tuua elektroketruse teel valmistatavad fiibermaterjalid. Nende puhul on mitmetes rakendustes probleemiks kujunenud tugevus ning vastupidavus veekeskkonnas. On leitud, et kümne – protsendiline götiidi nanoosakeste lisand PVA nanofiibermattides tõstab selle tõmbetugevust kolmekordselt ning elastsusmoodulit viiekordselt. [4] Samuti on näidatud, et tselluloosi nanokristallide lisamine fiibritele muudab selle struktuuri veele vastupidavaks ning lahustumatuks. [5, 6]

## 1.2 Götiit

Götiit ehk raudoksühüdrosiid on mineraal keemilise valemiga  $\alpha$ -FeOOH. See on looduses üks külluslikumalt esinevaid rauaühendeid, mida leidub rohkelt pinnases, kivimites ning komponendina komposiitstruktuurist näiteks ka teatud liiki meritigude hammaste koostises. [3, 7]

Götiit on lausmaterjalina värvuselt tumepruun või must, kuid pulberkujul kollane. Götiit on silmapaistvate mehaaniliste omadustega, omades 180 GPa suurust elastsusmoodulit ning tõmbetugevust kuni 6,5 GPa. [3] Götiit omab huvitavaid magnetomadusi, näidates toatemperatuuril seni põhjendamatu ferromagneetilisi omadusi. Selle kristallstruktuur on ortorombilise sümmeetriaga, kus iga  $\text{Fe}^{3+}$  ioon on ümbritsetud kolme  $\text{O}^{2-}$  ja kolme  $\text{OH}^-$  iooniga. [7] Götiidi pinnal esineb tihedalt hüdroksüülrühmi, mis viitab võimalikule sobivusele kombinatsioonis hüdrofiilsete polümeer materjalidega komposiitides kasutamiseks, kuna piirpindadel polümeerse maatriksiga tekivad tänu vesiniksidemetele tugevad interaktsioonid. Lisaks mehaaniliste näitajate parandamisele võib ulatuslik vesiniksidemete teke götiidi lisandi pinnal vähendada ka lahustuvust ning tõsta vastupidavust veekeskkonnas. [4]

Lisaks looduses leiduvale götiidile on see hõlpsasti sünteesitav laboritingimustes erinevatel meetoditel. Saaduseks on kõrge kristallilisusega nanoskaalas osakesed, mis on stabiilsed ning hõlpsasti hoiustatavad veesuspensioonina. [4, 8]

### 1.3 Želatiin

Želatiin on looduslik aminohapetest koosnev polümeerne aine, mida saadakse kollageeni hüdrolüüsimisel. Kollageen on põhiline valguline koostisosa luudes, kõhredes ning nahas. Enamik želatiini toodetakse sigade ning veiste, vähemal määral ka kalade ja mereloomade jääkidest. [9]

Olenevalt päritolust võib želatiin olla erineva koostise ja molekulmassiga ning sellest tulenevalt ka varieeruvate omadustega. Želatiin on kollakat – pruuni värvi. Želatiini iseloomustamiseks kasutatakse sagedasti kindlatel kontsentratsioonidel moodustuvate geelide tugevust või lahuste viskoossust. [9] Selle koostises esineb enim glütsiini ning proliini. [10]

Želatiin pundub ning lahustub vees, omades lahuses happelisi omadusi. [10] Lahustuvus piirab selle kasutust mitmetes rakendustes. Keemiline ristsidestamine on meetod, mille abil saab molekulide vahelisi sidemeid tekitades vähendada želatiini lahustuvust ning parandada ka mehaanilisi omadusi. Ristsidestust saab läbi viia füüsikalistel, keemilistel, ensümaatilistel või kombineeritud meetoditel. Füüsikalised meetodid, nagu ultravioletkiirgusega kiiritamine, termo- või plasmatöötlus tekitavad madalamat ristsidestuse määra, kui keemilised meetodid. Keemilist ristsidestust saab läbi viia näiteks glutaaraldehüüdi, genipini, glükoosiga. Materjali glükoosiga ristsidestamisel on mitmeid eeliseid, nagu biosobivus, mittetoksilisus ning odavus. Želatiini termiline ristsidestamine glükoosiga tekitab kõrget ristsidestuse määra muutes materjali vees lahustumatuks ning parandades oluliselt selle mehaanilisi omadusi. [10, 11]

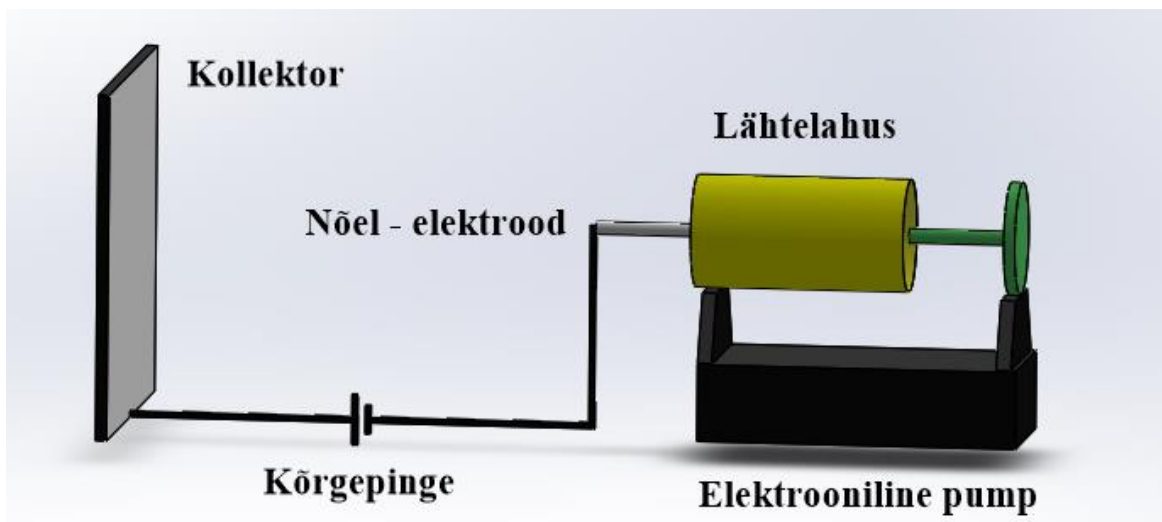
Teaduskirjanduse hulk ning huvi želatiini kohta on viimastel aastakümnetel oluliselt tõusnud soovi tõttu leida tööstusjääkidele väärindamisvõimalusi ning samuti želatiinmaterjalide uudsete kasutusvõimaluste avastamise tõttu. Želatiini kasutatakse rohkelt toiduainetetööstuses, kapslite tootmisel, biomeditsiinilistes rakendustes. [9]

Tartu Ülikooli Nanostruktuuride Füüsika Laboris on uuritud elektroketruse teel valmistatud želatiinfiibreid biomeditsiiniliste rakenduste tarbeks, biolaguneva kile, membraanfiltrite ning tehisnaha valmistamiseks. [11, 12] Uuritud on ka uudsel Gelatex meetodil toodetud želatiinfiibreid. [13]

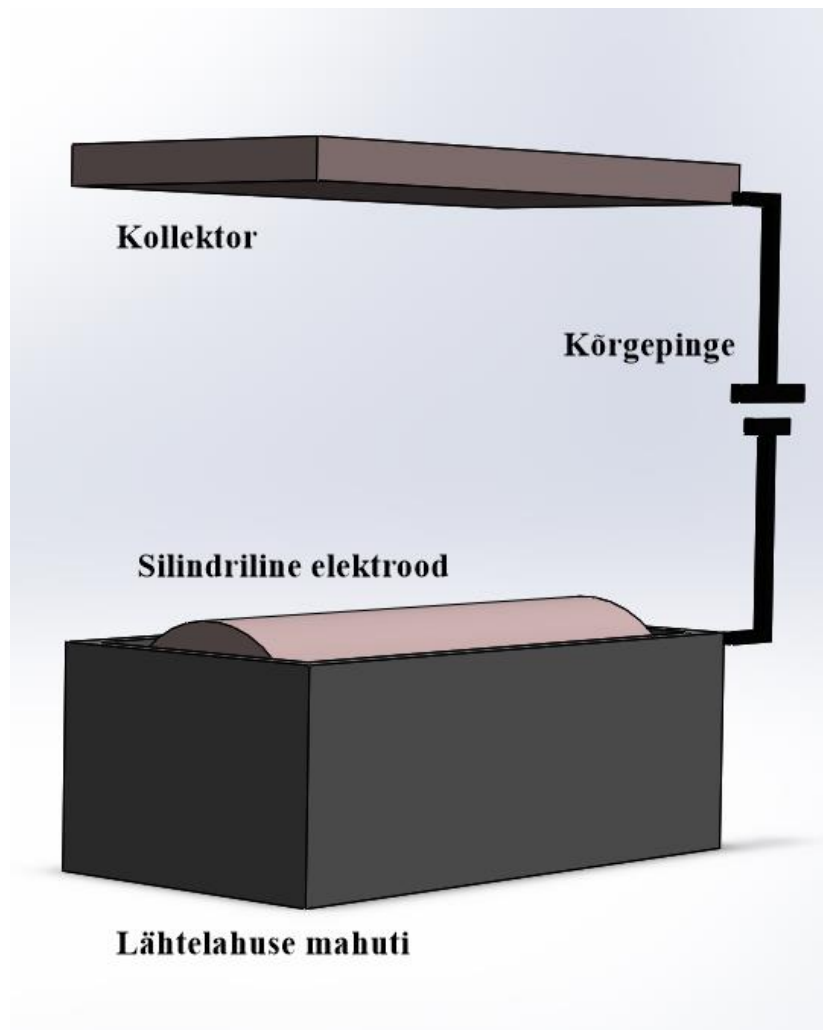
## 1.4 Elektroketrus

Elektroketrus on meetod fiibrите tootmiseks. Meetod on sobiv kõrge kvaliteediga nanofiibrите tootmiseks ning on väga mitmekülgne, kohandatav erinevate lähteainete tarbeks. See on sõltuv mitmetest parameetritest, nagu lahuse koostis ning kontsentratsioon, kasutatav kõrgepinge, läte ning kollektori vahekaugus, õhuniiskus ja temperatuur. [14]

Elektroketruse aparatuuri saab konstrueerida mitmel viisil. See sisaldab endas lähteaine mahutit, kõrgepinge generaatorit ning kollektorit. Üks võimalustest on nõelaga süsteem (Joonis 1), kus lähtelahuse mahutina toimib süstal ning nõela kaudu väljastatakse kontrollitud kiirusega lahust. Kõrgepinge tekitatakse nõela ning kollektori vahele. Taolise süsteemi puuduseks on ajamahukus. [14] Alternatiivse meetodina saab kasutada silindrilist elektroodi, mis pöörleb, tõmmates selle all asuvast mahutist enda pinnale pidevalt õhukese kihi lahust, millest tõmmatakse elektrostaatiliselt jõuga kollektori poole fiibreid moodustavaid lahusejugasid. (Joonis 2) Sel viisil saab fiibreid toota oluliselt suuremas mahus ning kiiremini.



Joonis 1 – Nõelaga elektroketruse aparatuuri skeem



**Joonis 2** – Silindrilise elektroodiga elektroketruse aparatuuri skeem

Elektroketrus sobib ka želatiinist nanofiibrite valmistamiseks. Solvendina on võimalik kasutada etaanhapet, etüülatsetaati ning üle 36 kraadist temperatuuri hoides ka vett. Fiibrid moodustuvad lahusest vaid optimaalsete protsessiparameetrite ning lahuse kontsentratsiooni juures. Želatiinfiibritest moodustuvaid matte uuritakse peamiselt biomeditsiiniliste rakenduste eesmärgil, nagu rakusubstraadid, haavakatted, ravimiedastussüsteemid ning muud. [11] Nendes rakendustes võivad ebapiisavad mehaanilised omadused ning vees lahustuvus puuduseks osutada. Nende omaduste muutmiseks on kasutatud erinevaid meetodeid, nagu želatiini ristsidestamine glükoosi abil või lisandite põimimine fiibritesse, mis on andnud ka häid tulemusi nii veele vastupidavuse kui ka mehaaniliste omaduste suhtes. [11, 12]

## 1.5 Iseloomustamine

### 1.5.1 Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM)

Skaneeriv elektronmikroskoopia (Scanning electron microscopy, SEM) on analüüsimeetod, milles skaneeritakse fokuseeritud elektronkiirega proovi ning tagasipeegeldunud ja tekkinud sekundaarelektronide detekteerimisega saadakse proovi suurendatud kujutis. SEM meetodil on võimalik tekitada proovist kuni ühe nanomeetrise lahutusega kujutist, mille tõttu sobib see hästi nanomaailma karakteriseerimiseks. Analüüs annab pildi proovi pinnast, mille abil saab läbi viia topograafiaanalüüsi, eristada faase ning ka suurusi mõõta. [15]

Vaadeldav objekt kinnitatakse alusele, mis peab olema juhtiv. Fikseerimiseks kasutatakse süsinikteipi, -pastat või ka klambreid. Lisaks alusele peab elektrit juhtiv olema ka uuritav proov või selle pind ise, vältimaks pinna laadumist elektronkiirega skaneerimisel ning seeläbi ka kujutise muundumist. Mittejuhtiva proovi korral on tarvilik katta proov juhtimisomadused andva õhukese metallikihtiga, milleks kasutatakse laialdaselt kulda või plaatina.

Fiibriliste nanostruktuuride karakteriseerimiseks on SEM sobiv analüüsimeetod. Tänu piisavalt suurele suurendusele ja lahutusele saab määrata fiibrite diameetreid, mati poorsust ning analüüsida defektide tihedust.

### 1.5.2 Mehaaniliste omaduste määramine

Materjalide mehaanilisi omadusi määratakse nende kasutatavuse ning rakendusalaade määramiseks. Üheks tuntuimaks meetodiks on tõmbekatse, mille käigus rakendatakse kinnitatud katsekehale tõmbav jõud ning registreeritakse jõu ning pikenemise väärtused. Nende alusel koostatakse jõud – pikenemine, või pinge – suhteline pikenemine diagrammid ehk tõmbeteimid. Tõmbekatse kestab keha purunemiseni. Tähtsaimateks tõmbekatses määratavatest suurustest on Young’i ehk elastsusmoodul, tõmbetugevus ning katkepikenemine. [1]

Kehale rakendatud pinge võrdub mõjuva jõu ning ristlõikepindala suhtega. Tõmbetugevus väljendab kehale suurimat rakendatavat pinget, seega maksimaalse mõjuva jõu ning ristlõikepindala suhet. [1]

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad \sigma_m = \frac{F_m}{S}$$

kus  $\sigma$  on pinge,  $F$  rakendatav jõud,  $S$  ristlõike pindala,  $\sigma_m$  tõmbetugevus,  $F_m$  maksimaalne rakendatav jõud.

Keha suhteline pikenemine on määratud selle pikkuse muutuse ning algpikkusega. Hooke’i seadus väidab, et kehale rakendatud pinge on võrdeline selle elastsusmooduli ja suhtelise pikenemisega ning see on kehtiv väikeste deformatsioonide korral. Aine elastsusmoodul näitab selle jäikust. Lisaks on see määratav ka pinge – suhteline deformatsioon tõmbeteimi lineaarse ala tõusuna. [1]

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad \sigma = E\varepsilon$$

kus  $\varepsilon$  on suhteline deformatsioon,  $\Delta l$  pikkuse muutus,  $l_0$  algpikkus,  $\sigma$  rakendatav pinge,  $E$  elastsusmoodul.

Keha katkepikenemine on keha suhteline pikenemine purunemishetkel, mida tähistatakse  $\varepsilon_B$ .

Fiibermaterjalide tõmbekatsed erinevad mõneti lausmaterjalidele tehtavatest. Klassikalisel juhul rakendub jõud materjalile ühtlaselt kogu keha ulatuses, kuid fiibrite korral on rakenduv jõud üksikutele fiibritele avaldatavate jõudude summa. Tõmbekatse jooksul toimub esmalt pinge rakendamisel fiibrite orientatsiooni tõus jõu mõjumise suunas, seejärel nende venitamine ning lõpuks purunemine, mille käik on nähtav katse käigus tõmbekeha laiuse vähenemisega ning kaela tekkimisega. [1]

### 1.5.3 Dünaamiline valguse hajumine (DLS)

Dünaamiline valguse hajumine (Dynamic Light Scattering, DLS), mis on tuntud ka footonkorrelatsiooni spektroskoopiana, on meetod osakeste suuruse ning suuruste jaotuse ja kuju määramiseks suspensioonis või lahuses, mida tehakse Browni liikumise alusel ning Doppleri efekti indutseerimisel laseriga. DLS mõõtmisi saab teha madalate kontsentratsioonidega lahuste ja suspensioonidega. [16]

Browni liikumine kujutab endast osakeste pidevat ja korrapäratut liikumist. Kaootiliselt liikuva osakesed pöörkuvad juhuslikult, muutes oma kiirust ning suunda. Nende liikumine sõltub massist ning mõõtmetest: väiksemad ning kergemad osakesed liiguvad kiiremini ning muudavad suunda tihedamalt, kui suuremad. Suspensiooni või lahust monokromaatse valgusega kiiritades saab mõõta ja korreleerida tekkivate valgusmuustrite muutumist, mis tekivad konstruktiivse või destruktiivse interferentsi tulemusena. [16]

DLS mõõtmiste käigus mõõdetakse osakese mõõde see sfääriliseks lähendades. Torujate või keerulistemate struktuuride korral tuleb arvestada, et mõõdetud diameeter ei ole tõeline. Osakese seismisel vedelikukeskkonnas tekib selle pinnale adhesiivjõudude tõttu õhuke vedelikukiht, mille paksus oleneb vedeliku ning osakeste omadustest. Kuna tekkinud kiht mõjutab osakese liikumist vedelikus, mõõdetakse DLS meetodil osakese hüdrodünaamiline diameeter, mis kätkeb endas ka adheerunud kihti. Seega on osakese mõõdetud diameeter erinev selle tõelisest suurusest. Samuti võib DLS mõõtmistes vigu tekitada osakeste agregeerumine, sadenemine või saaste, näiteks tolmuosakeste, olemasolu. [16]

DLS meetod on kiire ning automatiseeritud. See sobib nanoosakeste suuruste määramiseks, võrdlemiseks madala kontsentratsiooniga suspensioonides. Mõõtmistel tuleb arvestada osakese kujust ning hüdrodünaamilisest kattest, mille tõttu ei pruugi saadud tulemus ühtida tegelikuga. DLS meetod sobib hästi osakeste suuruste ning jaotuste võrdluseks. [16]

## 2. Eksperimentaalne töö

### 2.1 Lahuste valmistamine

Tööde läbiviimiseks oli tarvilik koostada želatiinil põhinevad lahuseid glükoosi või götiidi nanoosakeste lisandiga. Solvendina kasutati etaanhapet. A – tüüpi želatiin (bloom 50 – 80), D – (+) – glükoos ning etaanhape soetati Sigma – Aldrichist. Götiidi nanoosakeste ühe molaarsed suspensioonid saadi Riia Tehnikaülikooli teadurilt Anna Šutkalt ja Andris Šutkalt.

Götiidi nanoosakesed seisid suspendeerituna veekeskkonnas. Suspensiooni massiprotsendiline koostis määrati gravimeetriliselt vee aurustamise järel götiidipuru kaalumise teel. Suspensiooni kontsentratsiooni muutmiseks tsentrifuugiti osakesed anuma põhja ning eemaldati või vastupidi lisati vett. Lahusesse lisamisele eelnevalt töödeldi suspensiooni ultrahelisoni, või –vanniga, et osakesed dispergeerida.

Lahuste koostamisel toimiti olenevalt lahusest mõnevõrra erinevalt. Puhta želatiini ning glükoosilisandiga lahuse koostamiseks kaaluti sobiv kogus aineid ning lahustati need kümne molaarse etaanhappega. Götiidi lisandiga lahuse koostamiseks valmistati esmalt sobivad nanoosakeste suspensioonid, mille kaalumisel annab suspensioon lahusesse tahetud määra götiiti ning vett. Seejärel kaaluti želatiin, lisati sellele suspensioon ning siis äädikhape nii, et hape ja suspensioonist tuleneva vee koosmõjul oleks hape kümne molaarne. Götiidi kontsentratsiooni tõusul lahuste viskoossus suurenes. Segud segati magnetsegajal 45 kraadi juures kuni täieliku lahustumiseni ning jahutati toatemperatuurile.

## 2.2 DLS mõõtmised

DLS mõõtmiste abil uuriti götiidi nanoosakeste ning želatiini vahelist interaktsiooni. Mõõtmised teostati 25 kraadi juures seadmega Malvern Zetasizer nano ZSP, mis võimaldab mõõta osakesi 0,3 nanomeetri kuni 10 mikromeetri vahemikus.

Mõõdeti götiidi nanoosakeste suspensioone, millest ühes olid osakesed puhtal kujul ning teistes osakesed, mis olid tund aega želatiinilahuses suspendeerituna hoitud, mille tulemusel eeldati želatiini katte tekkimist osakestele vesiniksidemete interakteerumise tõttu. Koostati viie protsendilise götiidilisandiga lahused, mis lahustumise ning seismise järel veega pesti. Proovid koostati viie ja kümne kordse pesemisega. Koostati neli milligrammi grammi kohta suspensioonid, mis on antud masinal DLS mõõtmisteks sobiva kontsentratsiooniga.

DLS mõõtemasinaga teostati iga suspensiooniga automaatselt kolm mõõteseeriat, mis koosnevad 12 mõõtmisest. Mõõtmiste käigus määratakse automaatselt osakese keskmine suurus, suuruse jaotus intensiivsuse, osakeste arvu ning ruumala järgi ning samuti analüüsitakse suspensiooni muutumist ajas, mis aitab hinnata suspensiooni stabiilsust.

### 2.3 Želatiinfiibermattide valmistamine

Želatiinfiibrid valmistati elektroketruse teel. Matid valmistati želatiini lahusest, glükoosilisandiga lahusest ning erinevate kontsentratsioonidega götiidi nanoosakeste lisandiga lahustest. Lahustina kasutati etanhapet. A – tüüpi želatiin (bloom 50 – 80), D – (+) – glükoos ning etanhape soetati Sigma – Aldrichist. Götiidi nanoosakeste ühe molaarsed suspensioonid saadi Riia Tehnikaülikooli Funktsionaalsete materjalide tehnoloogiate laborist.

Töö algaasis optimeeriti lahuseid Tartu Ülikoolis konstrueeritud nõelaga elektroketruse seadmel. Otsiti lahuse kontsentratsiooni, millega oleks võimalik keldrata võimalikult erineva götiidi kontsentratsiooniga fiibrid. Glükoosi lisandi kontsentratsiooniks valiti eelkatsete põhjal lahustatavast ainest kümme protsenti. Algseks eesmärgiks oli valmistada fiibrid kuni 20 protsendilise götiidi kontsentratsiooniga. Ketruslahust võeti süstlasse üks kuni kolm milliliitrit ning kinnitati see arvutiga kontrollitava süstlapumba külge. Süsteemile rakendati kõrgepinge 18 kilovolti. Süstla ning kollektori vahekauguseks valiti 20 sentimeetrit. Ketrusprotsess viidi läbi toatemperatuuril. Käsitleva paksusega fiibermati valmistamiseks kulus kuni kuus tundi. Kollektorina kasutati polüpropüleenriidega kaetud alumiiniumfooliumit. Testiti lahuseid, mis sisaldasid summaarselt 12 – 20 massiprotsenti želatiini ning götiiti, millest paremini töötavaks määrati 16 protsenti, millega edasi töötati.

Optimeeritud lahuseid kasutati ka Riia Tehnikaülikoolis silindrilise elektroodiga elektroketrusmasinal Nanospider™ NSLab 200 (fotod lisa 1), millel töötamiseks valmistati 40 milliliitrit lahust. Ketrus viidi läbi toatemperatuuril kestvusega 20 kuni 30 minutit, metallvõrgust kollektori ning elektroodi vahekaugustega 12 – 18 sentimeetrit.

Fiibermaterjale kuumutati ketruse järgselt 170 kraadi juures kaks tundi, viimaks läbi osalist ristsidestamist želatiinmatis ja glükoosilisandiga matis ning kuumutati ka götiidilisandiga matid võrreldavuse tarbeks. Samuti aitab temperatuuritöötlus eemaldada sisemist niiskust.

## 2.4 SEM analüüs

Fiibermattidest lõigati riskülikukujulised tükid ning kinnitati need juhtiva süsinikteibi abil metallist proovihoidjale. Proovid kaeti Polaron SC7640 masina abil magnetronsadestuse meetodil umbes viie nanomeetrise kulla ja plaatina segu kihiga. SEM abil uuriti loodud fiibrite struktuuri, defektsust ning diameetreid. Pildid jäädvustati mõõtmiseks kuni 10000 kordse suurendusega. Fiibrite diameetrid mõõdeti viielt proovi eri piirkonnas jäädvustatud 21,6 korda 21,6 mikromeetri suuruselt kujutiselt, mõõtes igalt neist kümme diameetrit (kasutatud kujutised on toodud lisa 2). Leiti keskmine diameeter, mediaanväärtus ning diameetrite jaotus.

## **2.5 Mehaaniliste omaduste määramine**

Fiibermaterjali mehaaniliste omaduste määramiseks viidi nendega läbi tõmbekatsed. Testid viidi läbi Instron Universal Tester masinal Bluehill tarkvaraga, millega rakendati deformatsiooni kiirus üks millimeeter minutis, registreerides mõjuvad jõud. Katsekehad lõigati mattide keskosast ühtlase paksuse saavutamiseks laseri abil 20 millimeetri pikkuseks ning 10 millimeetri laiuseks. Edasi liimiti need lihtsama käsitlemise tarbeks paberapertuuri vahele, millega koos kinnitati fiibrid tõmbemasina vahele. Materjalid olid paksusega 70 kuni 270 mikromeetrit. Määrati materjalide elastsusmoodul, tõmbetugevus ning katkepikenemine. Igast proovist analüüsiti 12 kuni 21 tõmbekeha ning arvutati tulemuste keskmine (lisa 3).

## **2.6 Lahustuvuskatsed**

Valmistatud fiibermattide lahustuvust ning vastupidavust veekeskkonnas hinnati nende uputamiseks vees ning vees aktiivsel segamisel. Katsed viidi läbi toatemperatuuril kümnes milliliitris deioniseeritud vees, kuhu asetati ruutsentimeetrise pindalaga fiibermaterjali tükk. Fiibrise struktuuri vees segamisel hinnati kolmel paralleelkatsel kahe ning kaheksa tunni pikkuste perioodide järel.

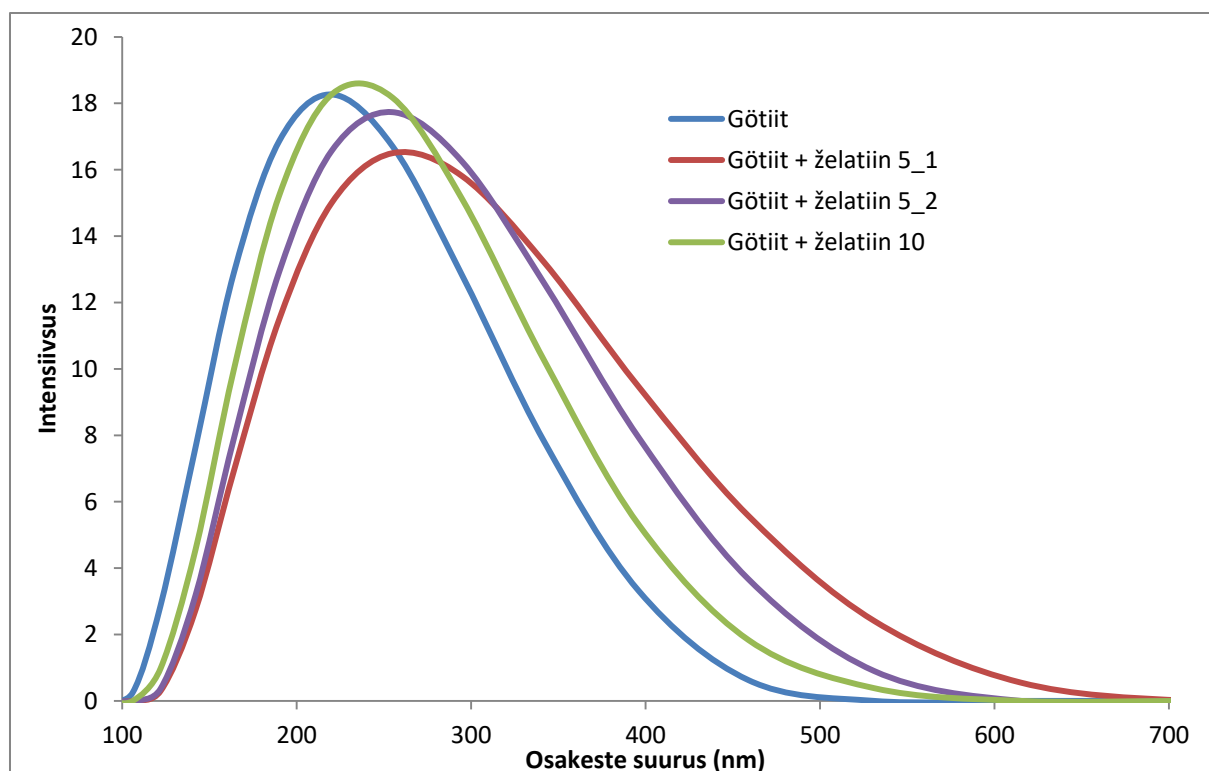
### 3. Tulemused

#### 3.1 DLS mõõtmised

DLS mõõtmistel selgus, et töötlemata götiidi suspensioonis on osakeste suurus väiksem, kui nendes, milles olevad osakesed on seisnud suspendeerituna želatiini lahuses. Götiidi keskmiseks osakese suuruseks määrati 212,8 nanomeetrit, želatiinilahuses olnud viiekordse pesutsükli läbinud osakeste suuruseks määrati 257,2 ja 245,9 nanomeetrit ning kümnekordse pesutsükli läbinud osakeste suuruseks 230,5 nanomeetrit (tabel 1). Mõõdeti osakeste suuruste jaotus (joonis 3). Suspensioonid olid mõõtmiste jooksul stabiilsed ning ei toimunud sadenemist.

Proov	Götiit	Götiit + želatiin 5_1	Götiit + želatiin 5_2	Götiit + želatiin 10
Osakese keskmine diameeter (nm)	212,8	257,2	245,9	230,5

**Tabel 1** – Osakeste keskmine diameeter DLS mõõtmisel



**Joonis 3** – Osakeste suuruse jaotus DLS mõõtmistel

### 3.2 Želatiinfiibermattide valmistamine

Nõelaga elektruketruse seadmel valmistati 16% tahke aine sisaldusega lahusest želatiinfiibrid 2, 5, 10, 15 ja 20 protsendilise götiidilisandiga. Lahused olid optimaalse viskoossusega ning kõrgema götiidisisalduse korral ei ummistanud osakesed nõela, samuti ei toimunud protsessi jooksul märgatavat sadenemist. Želatiini ning glükoosilisandiga fiibrid olid valget värvi, götiidilisandiga fiibrid kontsentratsiooni kasvades järjest oranžikamat tooni. Termotöötuse järgselt omandasid matid beežika tooni (joonis 4).

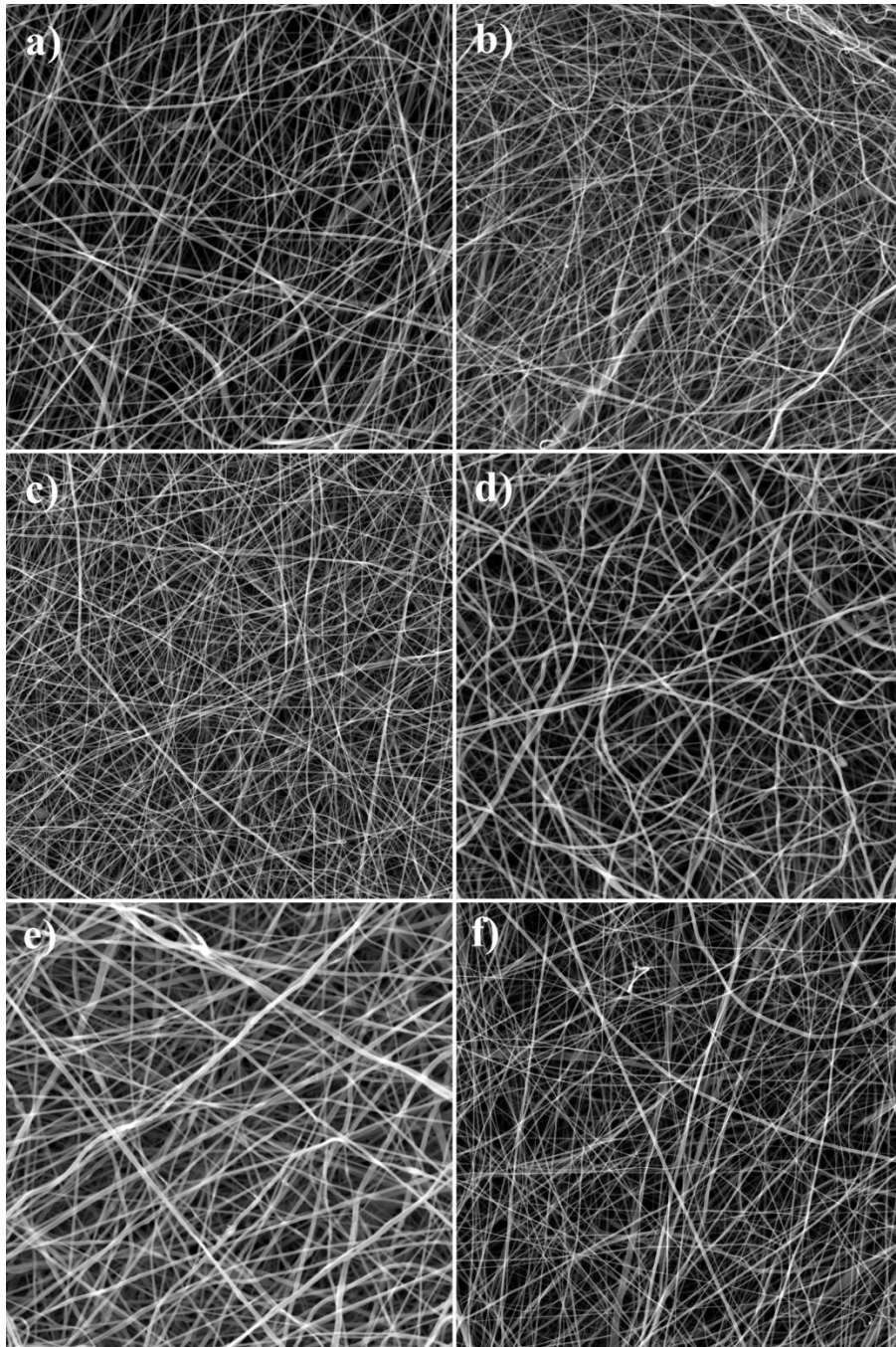
Silindrilise elektroodiga seadmel viidi ketrus läbi lisanditeta želatiinilahusega, 10 protsendilise glükoosilisandiga lahusega, 0,5, 2, 5, 10, 15 ja 20 protsendilise götiidilisandiga lahusega. Viimased kaks osutusid sellel seadmel ketruseks sobimatuks ning fiibreid ei tekkinud, mille põhjuseks võis olla kõrge viskoossus või madal juhtivus. Juhtivuse tõstmiseks koostati lahused 12 molaarse happega, kuid süsteem ei osutunud sobivaks, seega piirduti edasisel analüüsil 0,5 – 10 protsendiliste götiidisisaldustega lahustega. Meetodi kiiruse tõttu koguti 20 – 30 minutilise ketrusega metallvõrgule mõõtmega 20 ja 30 sentimeetrit kuni 400 mikromeetrine fiibrikiht, mis on sobiv edasiseks analüüsiks. Termotöötusel käitusid matid sarnaselt nõelaga kedratutele.



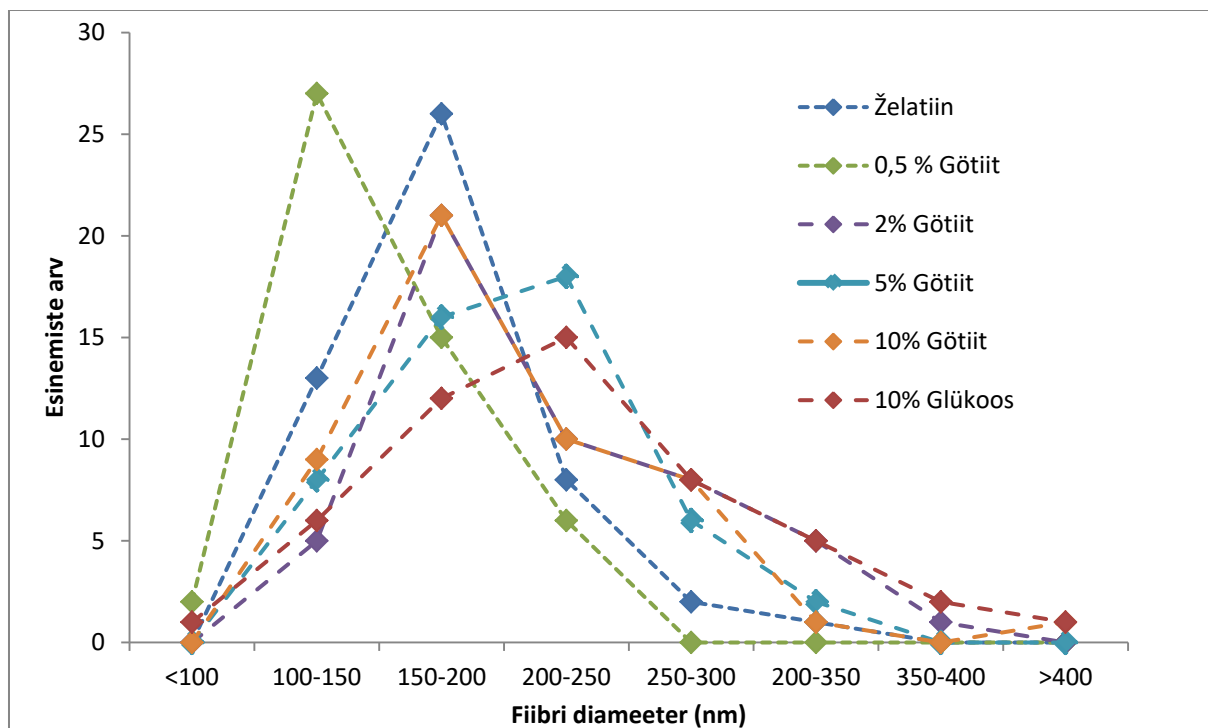
**Joonis 4** – 5% götiidilisandiga elektrokedratud termotöödeldud fiibermatt

### 3.3 SEM analüüs

SEM analüüsi abil leiti, et on moodustunud ühtlase struktuuri ning väheste defektidega nanofiibrid (joonis 5). Fiibrite diameetrid ning nende jaotus oli sõltuvalt koostisest varieeruv (joonis 6). Väikseima keskmise diameetriga fiibrid olid 0,5 % götiidi sisaldusega ning suurimad fiibrid tekkinud 10% glükoosisisaldusega lahusest. Diameetrite mediaanväärtused olid väiksema varieeruvusega, kui keskmised väärtused (tabel 2).



**Joonis 5** – SEM pildid fiibermattidest, a) Želatiin, b) 0,5% Götiit, c) 2% Götiit, d) 5% Götiit, e) 10% Götiit, f) 10% Glükoos



**Joonis 6** – Fiibrite diameetrite jaotus

Fiiber	Želatiin	0,5% Gõtiit	2% Gõtiit	5% Gõtiit	10% Gõtiit	10% Glükoos
Keskmine diameeter (nm)	181,6	230,6	154,5	219,6	205,8	206
Diameetrite mediaanväärtus (nm)	170	210	150	200	210	200

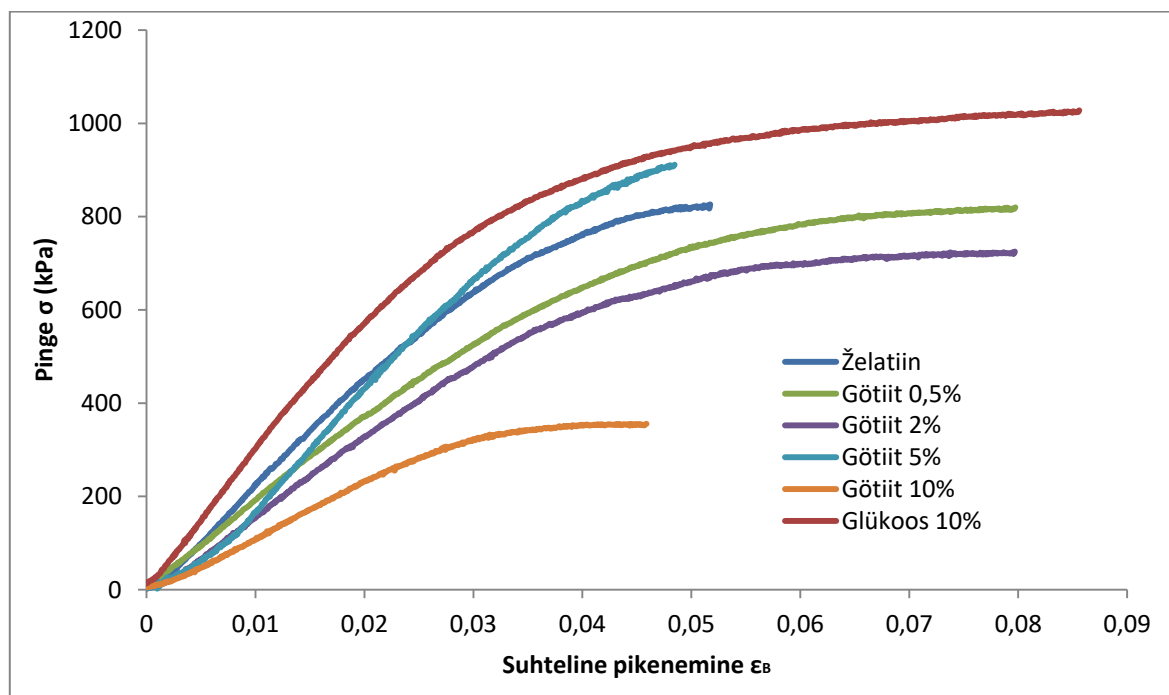
**Tabel 2** – Fiibrite diameetrite keskmised ja mediaanväärtused

### 3.4 Mehaaniliste omaduste määramine

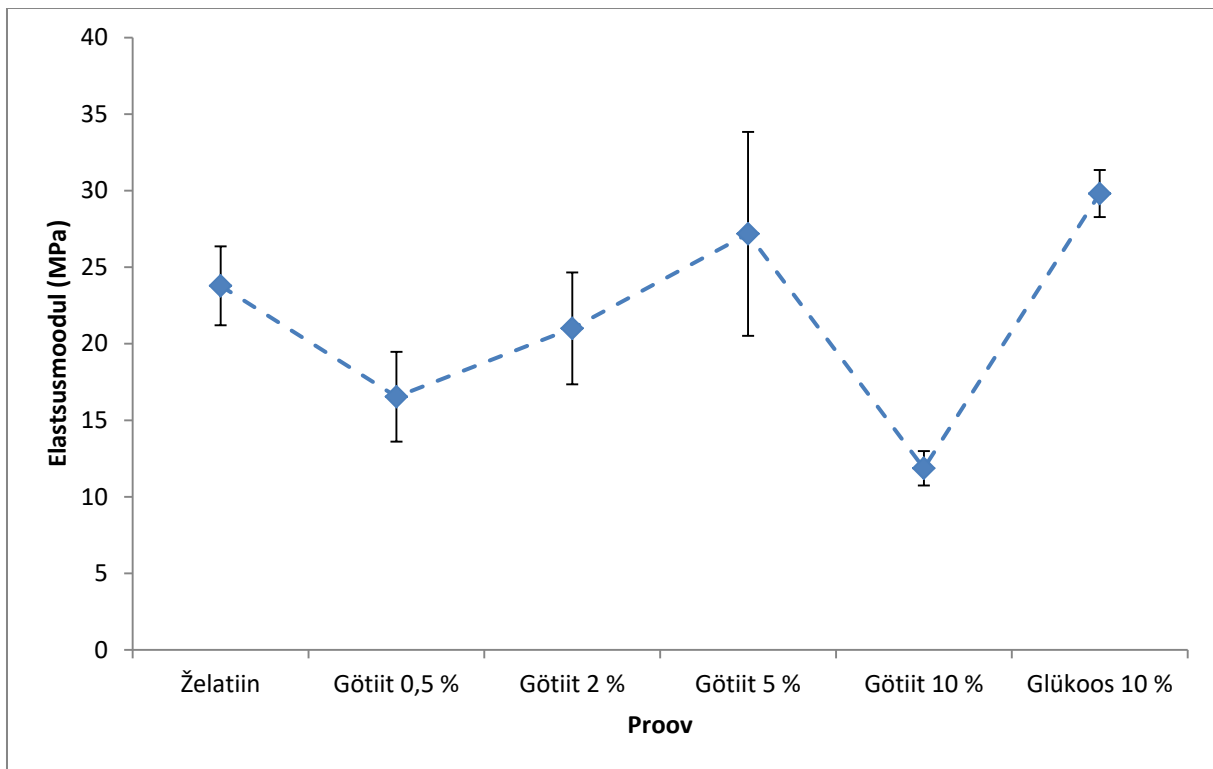
Tõmbekatsetest saadud andmete analüüsil määrati materjali mehaanilised omadused. Samast fiibermattist lõigatud tõmbekehad andsid erinevaid tulemusi, mis viitab materjali omaduste varieerumisele mati ulatuses. Erinevatest piirkondadest lõigatud katsekehadega saadud tulemused keskmistati üheks matti iseloomustavaks väärtuseks (tabel 3). Katsed näitasid, et glükoosilisand parandab želatiinfiibrite mehaanilisi omadusi, tõstes elastsusmoodulit ning tõmbetugevust. Götiidilisand tõstis tõmbetugevuse ning elastsusmooduli väärtust 5% lisandi korral vähesel määral ning alandas neid teiste kontsentratsioonide juures. (joonis 7, 8, 9) Tõmbeteimide graafiliseks kujutamiseks valiti igast seeriast keskmistele väärtustele omane tõmbediagramm. (lisa 3)

	E (MPa)	Standardhälve	$\sigma_m$ (kPa)	Standardhälve	$\epsilon_B$	Standardhälve
Želatiin	23,78	2,58	852,58	62,23	5,29	0,66
Götiit 0,5 %	16,54	2,94	745,59	72,72	7,39	0,53
Götiit 2 %	21,00	3,65	735,36	56,23	7,37	0,71
Götiit 5 %	27,18	6,66	858,70	116,91	4,99	0,93
Götiit 10 %	11,86	1,12	372,23	34,31	5,21	0,50
Glükoos 10 %	29,81	1,54	1006,61	52,68	8,31	0,91

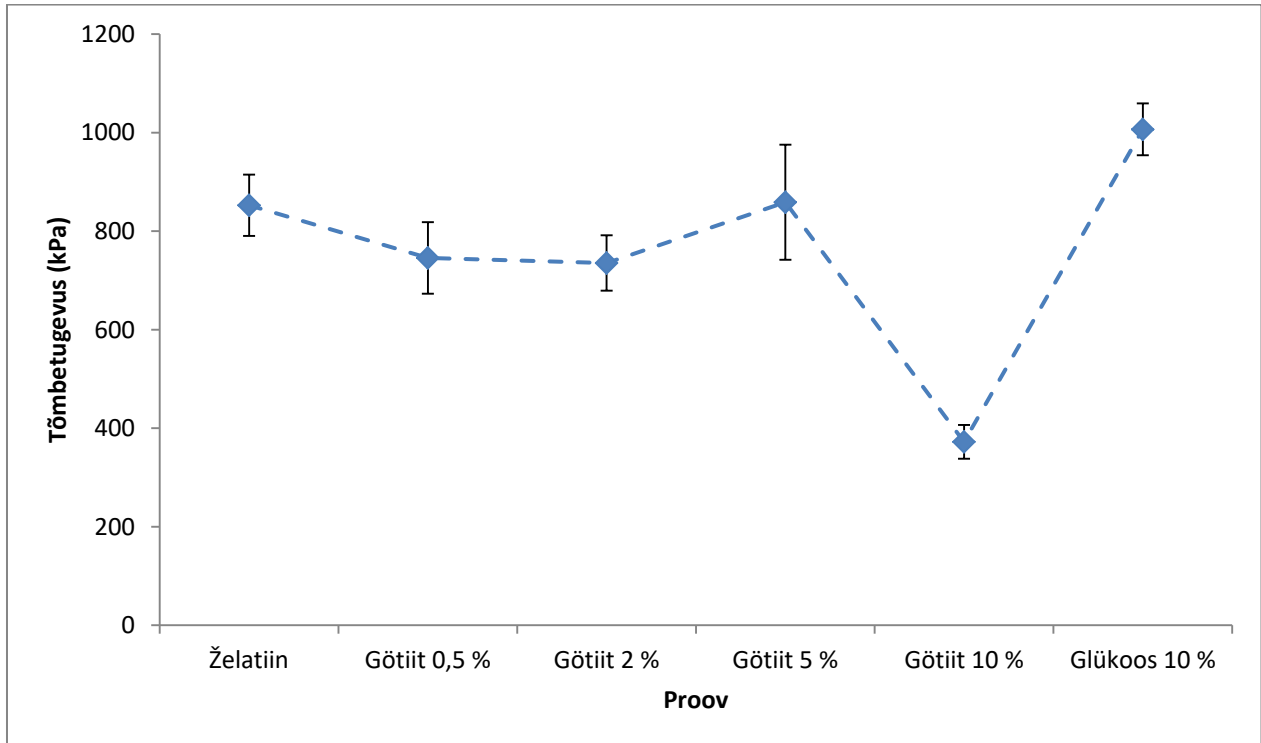
**Tabel 3** – Fiibermattide mehaanilised omadused ning standardhälbed



**Joonis 7** – Proovidele iseloomulikud tõmbediagrammid



**Joonis 8** – Proovide keskmistatud elastsusmoodulid standardhälvetega

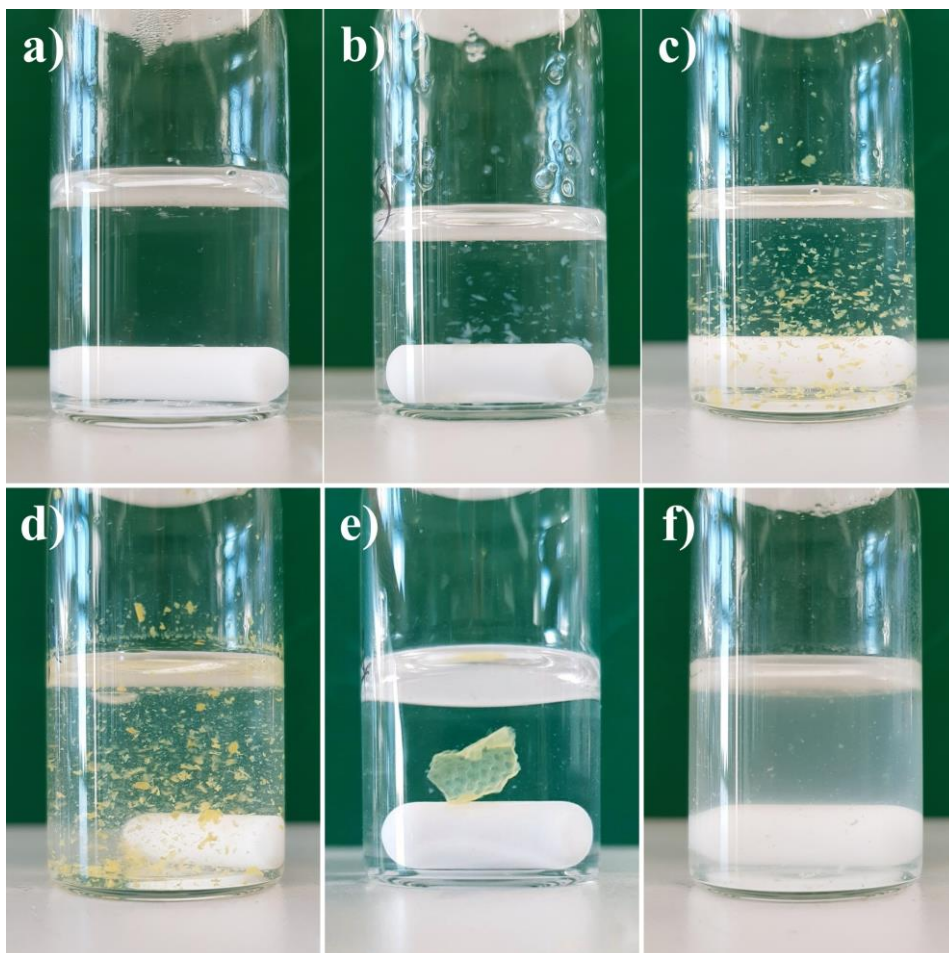


**Joonis 9** – Proovide keskmistatud tõmbetugevused standardhälvetega

### 3.5 Lahustuvuskatsed

Ruutsentimeetrise pindalaga proovide uputamisel vette leiti, et 24 tunni järel ei ole ükski neist lagunenu. Ka puhtast želatiinist valmistatud proov säilitas oma kuju ja püsis lahustumatult vee pinnal. Viie protsendilise götiidisisaldusega fiibermatti hoiti seisvas vees 20 päeva ning silmaga vaatlusel muutusi ei täheldatud.

Kahe tunnise segamise järel vees säilitasid kuju vaid viie ja kümne protsendilise götiidisisaldusega fiibermatid. Teised olid hakanud väiksemateks tükkideks lagunema. Kaheksa tunnise segamise järel säilis vaid kümneprotsendilise götiidisisaldusega proov. Ühe paralleelkatse puhul oli säilinud enamik viieprotsendilise götiidisisaldusega proovi kujust vaid üksikute väiksemate tükkide eraldumisega. Puhtast želatiinist ning glükoosisaldusega proovid ei olnud enam eristatavad. Götiidiga proovid olid eraldunud tükkideks ning nende suurus tundus sõltuvat lisandi kontsentratsioonist. (joonis 10).



**Joonis 10** – Fiibermatid 8 tunnise segamise järel vees, a) Želatiin, b) 0,5% Götiit, c) 2% Götiit, d) 5% Götiit, e) 10% Götiit, f) 10% Glükoos

## 4. Arutelu

Töös kasutatavate lahuste koostamiseks ning optimeerimiseks tuli paralleelselt hinnata sisalduvate ainete kontsentratsioone, viskoossust ning juhtivust elektroketruse tarbeks. Götiidilisandiga lahuste korral tuli eelnevalt disperseerida suspensioon ultrahelivanni või –sondi abil osakeste ühtlase jaotuse huvides. Götiidi suspensioone pesti protsessieelselt kümnekordselt, et tagada osakeste puhtus. Suspensioonid vajasid vastavalt lahusele kontsentratsiooni muutmist, kuna kuiva götiidipuru korral võivad osakesed olla agregeerunud, mille tõttu ei pruugi disperseerimine olla efektiivne.

DLS meetodiga näidati želatiinikihi teket götiidi osakestele lahuses suspendeerituna hoidmise järel. Osakesi hoiti lahuses tunni aja vältel ning proove pesti viie või kümne kordselt. Želatiini kiht tekib götiidi pinnale vesiniksidemete interaktsiooni tõttu götiidi pinnal tihedalt asetsevate hüdroksüülrühmade ning želatiini molekulide vahel, nagu on kirjeldatud kirjanduses PVA näitel. [4] Kihi teke osakese pinnale moodustab ulatusliku piirpinna ning parandab sidestumist disperseeritud osakeste ning pideva maatriksi vahel. Kihi tekke süvitsi analüüsiks oleks võimalik viia läbi katseseeriaid erineva lahuses seismise ajaga, pesukordade ning disperseerimisviisidega.

Elektroketrusel kasutatakse klassikaliselt kollektormaterjalina alumiiniumfooliumit või polüetüleenkilet. Antud töös kasutati nõelaga elektroketrusel polüpropüleenkangast, kuna materjal on sellelt kergesti eemaldatav. Suuremate proovide valmistamisel silindrilise elektroodiga aparatuuril vajati lahendust, mille korral saaks termotöötluste protsessi läbi viia kollektormaterjaliga koos, et vältida proovi kahjustumist transpordil ning seeläbi mehaaniliste analüüsides ebatäpsust. Samuti on probleemiks fiibrise kollektormaterjalide külge kinnitumine, kuna matid tõmbuvad termotöötlustel kokku. Fooliumit kasutades saab materjali küll koos kollektoriga ahju asetada, kuid kõrgema temperatuuriga keskkonnas kuivamisel ning kokku tõmbumisel võivad tekkida defektid. Lahendusena kasutati kollektorina metallvõrku, mis on kõrgemat temperatuuri taluv ning millel kogutud fiiber saab kuivades kokku tõmbuda.

Elektroketrusel silindrilise elektroodiga aparatuuril õnnestus valmistada puhtast želatiinist fiibrid, glükoosi-lisandiga fiibrid ning 0,5 kuni 10 protsendilise götiidi kontsentratsiooniga fiibrid. Kuna 15 ning 20 protsendilise götiidi sisaldusega fiibrid olid valmistatavad nõelaga seadmel, viitab see, et lahuse edasisel optimeerimisel oleks see võimalik ka silindrilise elektroodiga seadmel. Edasiselt oleks tarvilik proovida veelgi tõsta lahuse juhtivust happe kontsentratsiooni tõstmisega lahuses või vähendada viskoossust tahke

aine sisalduse protsendi alandamisega. Samuti oleks võimalik proovida alternatiivseid lahusteid.

Elektroketruse teel valmistatud želatiinfiibrite korral on oluline nende ettevaatlik käsitlemine nii materjali kollekteerimisel, hoiustamisel kui ka SEM, mehaaniliste omaduste määramise kehade valmistamisel. Defektide tekitamiseks ning materjali venitamiseks piisab väikestest jõududest, mis võivad aga põhjustada tulemuste osas suured erinevused.

SEM analüüs näitas, et fiibrid olid ühtlase struktuuriga ning väheste defektidega. Materjal oli hästi vaadeldav ning fiibrite diameetrid mõõdetavad.

Mehaaniliste omaduste analüüs erinevate lisandi kontsentratsioonidega näitas, et glükoosiga ristsidestamine suurendab tõmbetugevust ning elastsusmoodulit, nagu on väidetud ka kirjanduses. Götiidi lisand želatiinfiibris ei muutnud materjali tugevuse karakteristikuid, või vähendas neid. Põhjuseks võib olla ebapiisav disperseerumine või agregatsioon ketruse protsessi käigus, mille tulemusel ei avaldu fiibris tekkivad götiidi ning želatiini piirpinnaefektid. Kirjanduses on näidatud PVA nanofiibrite mehaaniliste omaduste paranemist götiidi ning muude nanolisanditega komposiitide valmistamisel, seega eeldati ka antud töös sarnast tulemust. PVA molekulid on lineaarsed ning puhtal kujul ostes ühtlase suurusjaotusega, mille tõttu võib nanolisand suurendada kristallilisust fiibris ning seega ka mehaanilisi omadusi mõjutada. Želatiini molekulid on aga hargnevad, ebakorrapärased ning ka laia suurusjaotusega, mille tõttu võib götiidi lisandi mõju fiibri tugevusele mitte avalduda.

Vees uputamise ja aktiivse segamisega näidati, et proovikehade vastupidavus paraneb götiidi kontsentratsiooni tõusuga fiibris. Materjal laguneb aegamööda tükeldudes, mis võib viituda sellele, et see katkeb götiidivaestes piirkondades. Joonis 10 näitab ka, et väiksema götiidisaldusega proovid lagunevad 8 tunnise segamise järel väiksemateks tükkideks, kui kõrgema sisaldusega katsekehad.

Ristsidestamist kasutatakse želatiini mehaaniliste omaduste parandamiseks ning lahustuvuse vähendamiseks. Nii füüsikalise kui ka keemilise ristsidestamise käigus muudetakse paratamatult protsessi käigus ka želatiini koostist ning struktuuri, mis võib rakusubstraatide puhul muuta želatiinfiibrite biosobivust. Götiidi nanolisandi abil želatiinfiibrite püsivuse parandamisel veekeskkonnas jääb želatiini keemiline koostis muutumatuks ning see võiks olla eeliseks ristsidestusprotsessidega võrreldes.

Töö käigus valmistatud fiibrid ei erine mehaanilistelt omadustelt puhtast želatiinfiibrist, mis võib kujuneda teatud rakendustes, nagu näiteks membraanfiltrid, probleemiks. Leiti, et fiibrite vastupidavus veekeskkonnas paranes, mis on oluline omadus biomeditsiinilistes rakendustes. Seega on materjal potentsiaalselt kasutatav rakendustes, mis

nõuavad püsivust veekeskkonnas ning oluline ei ole kõrge tõmbetugevus ning elastsusmoodul. Rakusubstraatide näitel, kus on lisaks vastupidavusele vees samaaegselt oluline ka madal jäikus, mis avaldab soovitavat mõju rakkude ja fiibermaterjali vahelistele interaktsioonidele, võime väita, et materjali omadused on rakenduse tarbeks paranenud.

Järgnevalt oleks huvitav analüüsida materjali omadusi veekeskkonnas. Võib arvata, et märgunud materjali mehaanilised omadused erinevad oluliselt kuivast materjalist, mida käesolevas töös analüüsiti. Materjali rakendusvaldkonnas on aga kasutusi, kus oluline on selle mehaanilised omadused märgunud olekus. Götiidi ning želatiini interaktsioone näidati DLS mõõtmistel ning lahustuvuskatsetes, kus need tulemuste alusel esinesid. Siiski ei näidanud götiidi lisand fiibrites prognoositud mehaaniliste omaduste muutust kuivas vormis. Selle alusel võib arvata, et götiidi mõju želatiinile on erinev märgunud ning kuivas olekus, mida oleks huvitav edasi uurida.

## 5. Järeldused

DLS mõõtmistel selgus, et töötlemata götiidi suspensioonis on osakeste suurus väiksem, kui suspensioonides, milles olevad osakesed on seisnud suspendeerituna želatiini lahuses. Götiidi suspensiooni keskmiseks osakese suuruseks määrati 212,8 nanomeetrit, želatiinis seisnud osakesed olid kuni 44,4 nm suurema diameetriga, mis viitab želatiini ning götiidi vaheliste interaktsioonide tekkele.

Elektroketruse teel valmistati optimeeritud lahustest puhta želatiini, kümne protsendilise glükoosilisandiga ning 0,5 kuni 10 protsendilise götiidilisandiga fiibermatid. SEM analüüs näitas, et need on väheste defektidega ning ühtlase struktuuriga. Fiibrite keskmine diameeter oli 180 kuni 230 nanomeetri vahemikus ning fiibermattide paksus 70 kuni 270 mikromeetrit.

Erineva koostisega fiibermattide mehaanilised omadused määrati tõmbekatsesega. Puhtast želatiinist kedratud fiibermati elastsusmoodul on 24 MPa ning tõmbetugevus 850 kPa. Materjali mehaanilisi omadusi parandab kümne protsendiline glükoosilisand, mis tõstab näitajad väärtuseni vastavalt 30 MPa ning 1 MPa. Götiidi nanoosakeste lisamine ning kontsentratsiooni varieerimine materjalis ei paranda või vähendab materjali mehaanilisi omadusi. Parima tulemuse andis viie protsendiline lisand näitajatega 27 MPa ning 860 kPa ning madalaima tulemuse kümne protsendiline lisand näitajatega 12 MPa ning 370 kPa.

Materjali vastupidavust veekeskkonnas hinnati materjali uputamise ning aktiivse segamisega vees. Leiti, et götiidilisand parandab fiibermattide vastupidavust vees ning see paranes lisandi kontsentratsiooni tõusul.

## Kokkuvõte

Käesolevas lõputöös uuriti želatiini ja götiidi nanoosakeste vahelist interaktsiooni ning neist nanokomposiitfiibrite valmistamist elektroketruse meetodil. Iseloomustati valmistatud fiibermattide struktuuri, mehaanilisi omadusi ning vastupidavust veekeskkonnas. Tulemusi võrreldi puhtast želatiinist fiibrite ning glükoosilisandiga fiibrite omadustega.

DLS meetodil näitati götiidi osakestele kuni 44,4 nanomeetrise želatiinikihi teket vesiniksidemete interaktsioonide tõttu.

Valmistati erinevate lisandite ning kontsentratsioonidega želatiinfiibreid, mis olid väheste defektidega. Fiibrite keskmised diameetrid jäid 180 kuni 230 nanomeetri vahemikku.

Mehaaniliste omaduste analüüsil selgus, et götiidilisand želatiinfiibris ei muuda või alandab materjali tugevusomadusi. Vastupidavust veekeskkonnas hinnati materjali uputamise ja aktiivsel segamisel vees. Leiti, et götiidi kontsentratsiooni tõusuga fiibrites paraneb struktuuri püsivus ning väheneb lahustuvus vees.

Valmistatud fiibermaterjali võimalikud kasutusvaldkonnad on biomeditsiinilised rakendused, nagu haavakatted, rakusubstraadid, kontrollitud ravimiedastuse seadmed ning membraanfiltrid, kus on lisaks struktuurile oluline materjali vastupidavus veekeskkonnas ja bioühilduvus.

## Summary

In the current work, interactions between gelatin and goethite nanoparticles were studied as well as fabricating nanocomposite fibers of them using electrospinning method. The structure, mechanical properties and durability in water environment were characterized. The results were compared to neat gelatin fibers and fibers with glucose additive.

Using DLS measurements, it was shown that a gelatin layer up to 44,4 nanometers thick forms on the surface of goethite particles.

Solutions with varying additives and concentrations were electrospun to obtain gelatin fibers with little amount of defects. The average diameter of the fibers was between 180 to 230 nanometers.

The results of mechanical analysis showed that the addition of goethite to gelatin fibers does not change or reduces the mechanical properties of the material. Durability in water was estimated by sinking and active stirring in water. It was found, that with the rise of goethite concentration, the durability of the structure in water enhanced.

The fabricated fibrous material is suitable for biomedical uses such as wound dressing, cell culture, controlled drug release application and filter materials, where in addition to the structure, stability in water and biocompatibility are important.

## **Tänuavaldused**

Soovin eeskätt tänada oma lõputöö juhendajat Martin Järvekülge põhjaliku ning toetava juhendamise eest. Sain konstruktiivset tuge nii informatsiooni leidmisel, katsete läbiviimisel kui ka järelduste tegemisel. Tänan Anna Šutkat juhendamise ning abi eest Riia Tehnikaülikoolis tehtud katsete ajal. Samuti baseerub osa töö teooriast varem nende poolt avaldatud teadusartiklitel.

Tänan Andris Šutkat, kes valmistas töös kasutatud götiidi nanoosakesed. Tänan Meeri Visnapuud abi eest DLS mõõtmiste läbiviimisel.

Oli meeldiv töötada Füüsika Instituudi Nanostruktuuride Labori ruumides ning vahenditega.

## Kasutatud kirjandus

1. W.D. Callister, D.G. Rethwich, *Materials science and engineering: An Introduction, 9th Edition* (Wiley, New York, 2014).
2. M. Chen, N. Hu, C. Zhou, X. Lin, H. Xie, Q. He, „The hierarchial structure and mechanical performance of a natural nanocomposite material: The turtle shell“, *COLLOIDS AND SURFACES: A PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS*, 520, 97 – 104, (2017)
3. A.H. Barber, D. Lu, N.M. Pugno, „Extreme strength observed in limpet teeth“, *J.R.Soc Interface* 12, (2014), DOI: 10.1098/rsif.2014.1326
4. 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
5. A. Šutka, J. Gravitis, S. Kukle, A. Šutka, M. Timusk, „Electrospinning of Poly(Vinyl Alcohol) Nanofiber Mats Reinforced by Lignocellulose Nanowhiskers“, *SOFT MATERIALS*, 13, 18 – 23, (2015), DOI: 10.1080/1539445X.2014.995309
6. A. Šutka, A. Šutka, S. Gaidukov, M. Timusk, J. Gravitis, S. Kukle, „Enhanced stability of PVA electrospun fibers in water by adding cellulose nanocrystals“, *HOLZFORSCHUNG*, 69, 737 – 743, (2015), DOI: 10.1515/hf-2014-0277
7. D.F. Valezi, M.T. Piccinato, P.W.C. Sarvezuk, F.F. Ivashita, A. Paesano Jr., J. Varalda, D.H. Mosca, A. Urbano, C.L.B. Guedes, E. Di Mauro, „Goethite ( $\alpha$ -FeOOH) magnetic transition by ESR, Magnetometry and Mössbauer“, *MATERIAL CHEMISTRY AND PHYSICS*, 173, 179 – 185, (2016) DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.01.067
8. M. Ristic, I. Opacak, S. Music, „The synthesis and microstructure of goethite particles precipitated in highly alkaline media“, *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 559, 49 – 56, (2013), DOI: /10.1016/j.jallcom.2013.01.027
9. M.C. Gomez-Guillen, B. Gimenez, M.E. Lopez-Caballero, M.P. Montero, „Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review“, *FOOD HYDROCOLLOIDS*, 25, 1813 – 1827, (2011)
10. T. Ahmad, A. Ismail, S. Ahmad, K. Khalil, E. Awad, „Characterization of gelatin from bovine skin extracted using ultrasound subsequent to bromelain pretreatment“, *FOOD HYDROCOLLOIDS*, 80, 264 – 273, (2018), DOI: 10.1016/j.foodhyd.2018.01.036

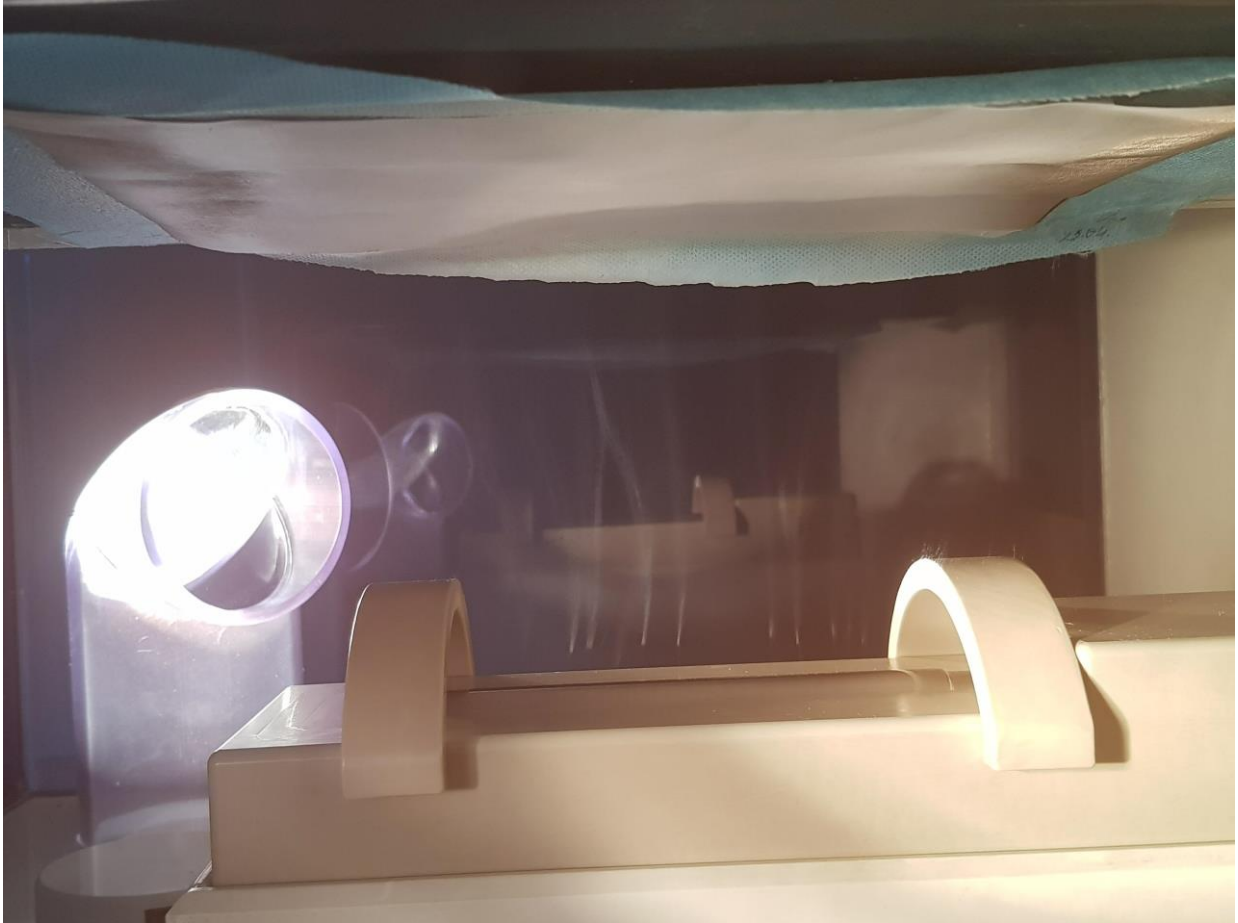
11. K. Siimon, „Electrospun gelatin cross-linked by glucose“, (Dokoritöö, Tartu Ülikool, 2016)
12. K. Siimon, H. Siimon, M. Järvekülg, „Mechanical characterization of electrospun gelatin scaffolds cross-linked by glucose“, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN MEDICINE, (2015), DOI: 10.1007/s10856-014-5375-1
13. M. Martens „Fiibrilise želatiinmaterjali karakteriseerimine“, (Bakalaureusetöö, Tartu Ülikool, 2017)
14. N.Bhardwaj, S.C. Kundu, „Electrospinning: A fascinating fiberfabrication technique“, BIOTECHNOLOGY ADVANCES, 28, 325 – 347, (2010), DOI: 10.1016/j.biotechadv.2010.01.004
15. P.J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis* (Taylor and Francis, London, 2001)
16. E.Sahko, E. Allahyari, O. Oluwafemi, S. Thomas, N. Kalarikkal, „Dynamic Light Scattering“, THERMAL AND RHEOLOGICAL MEASUREMENT TECHNIQUES FOR NANOMATERIALS, 37 – 49, (2017), DOI: 10.1016/B978-0-323-46139-9.00002-5

## Lisad

### Lisa 1

Silindrilise elektroodiga elektroketruse aparaat Nanospider™ NSLab 200 Riia Tehnikaülikoolis.

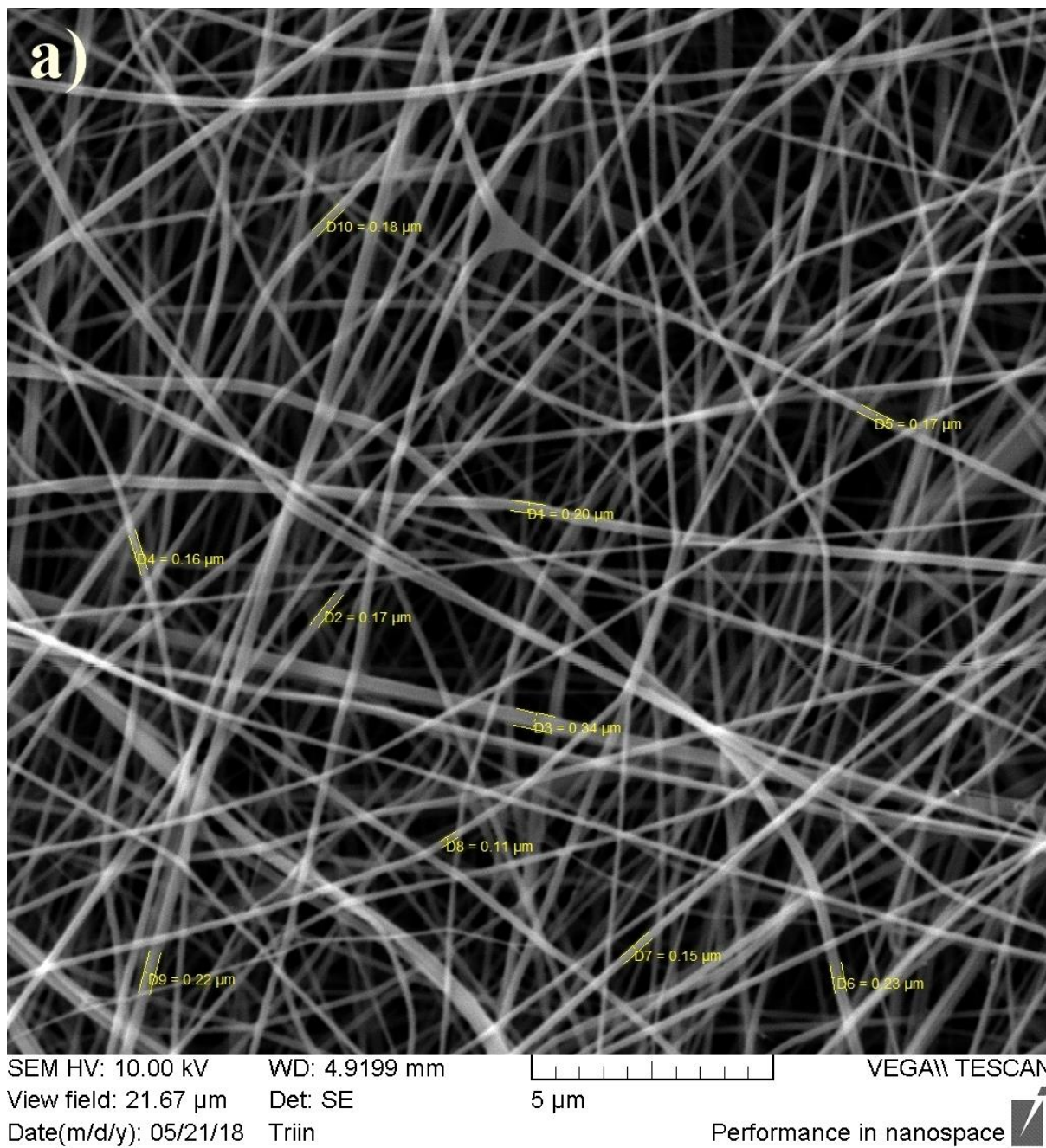


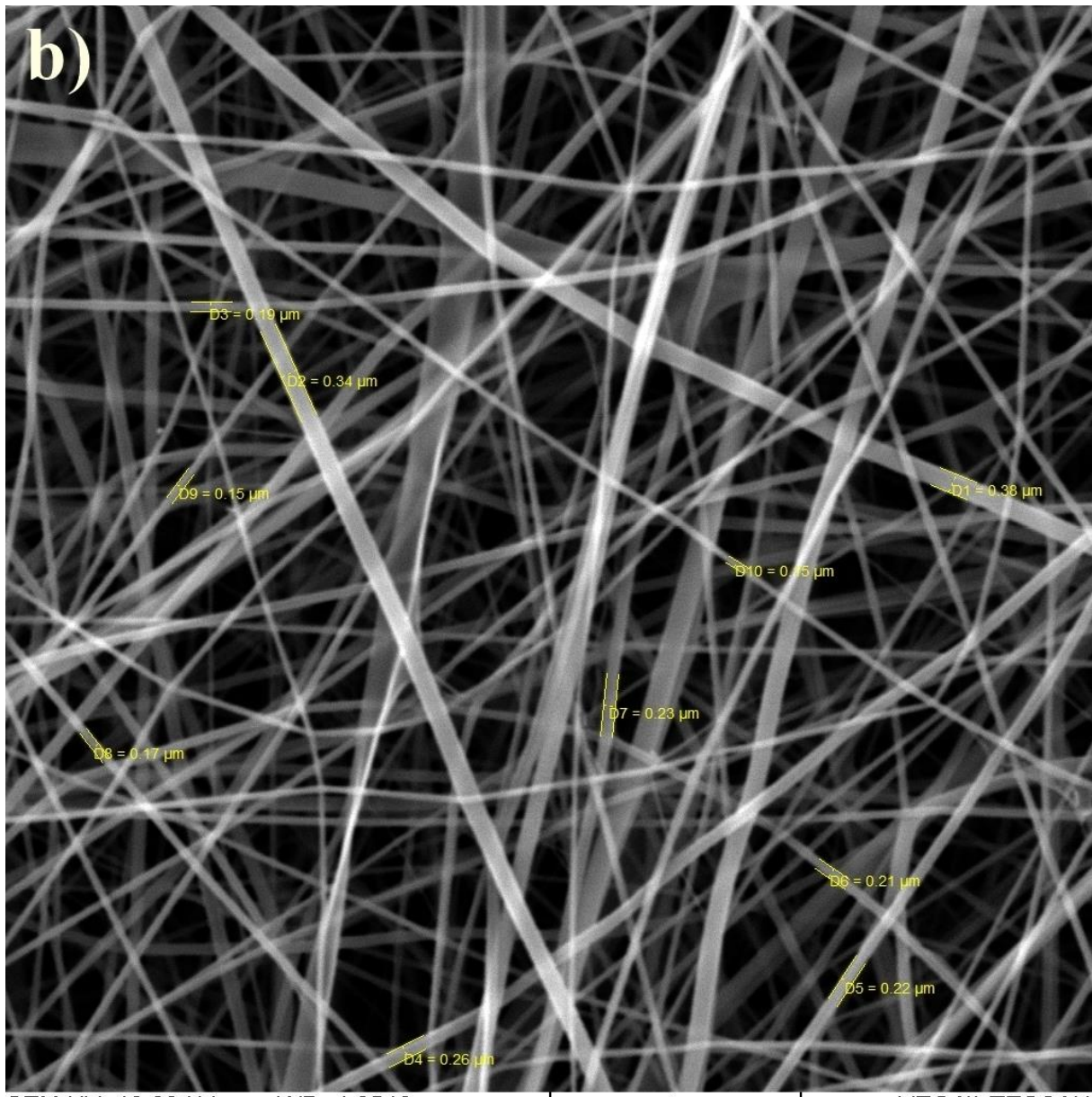




## Lisa 2

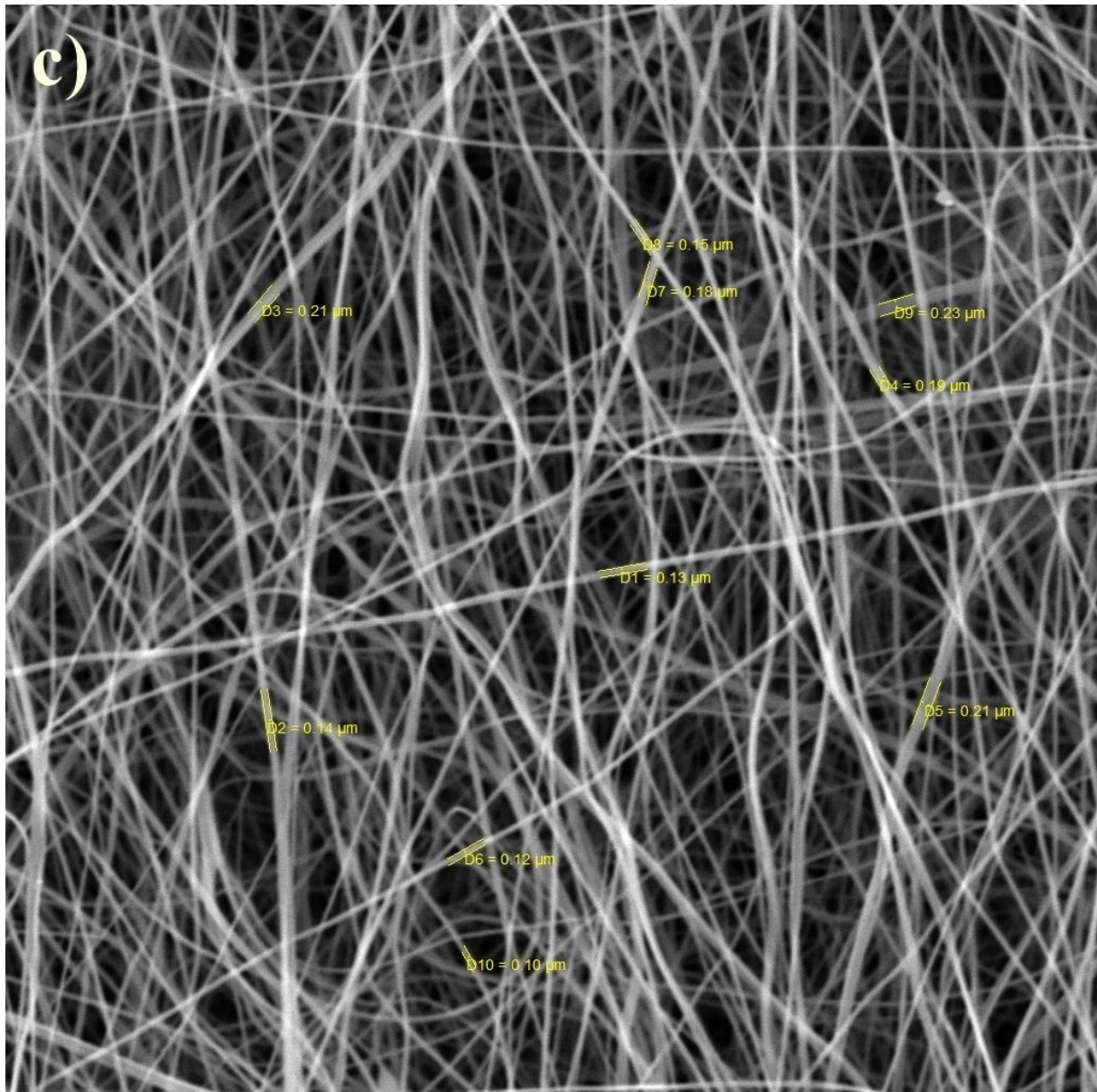
Skaneeriva elektronmikroskoobi pildid fiibermattidest diameetrite määramiseks.



a) Želatiin, b) 0,5% Götiit, c) 2% Götiit, d) 5% Götiit, e) 10% Götiit, f) 10% Glükoos

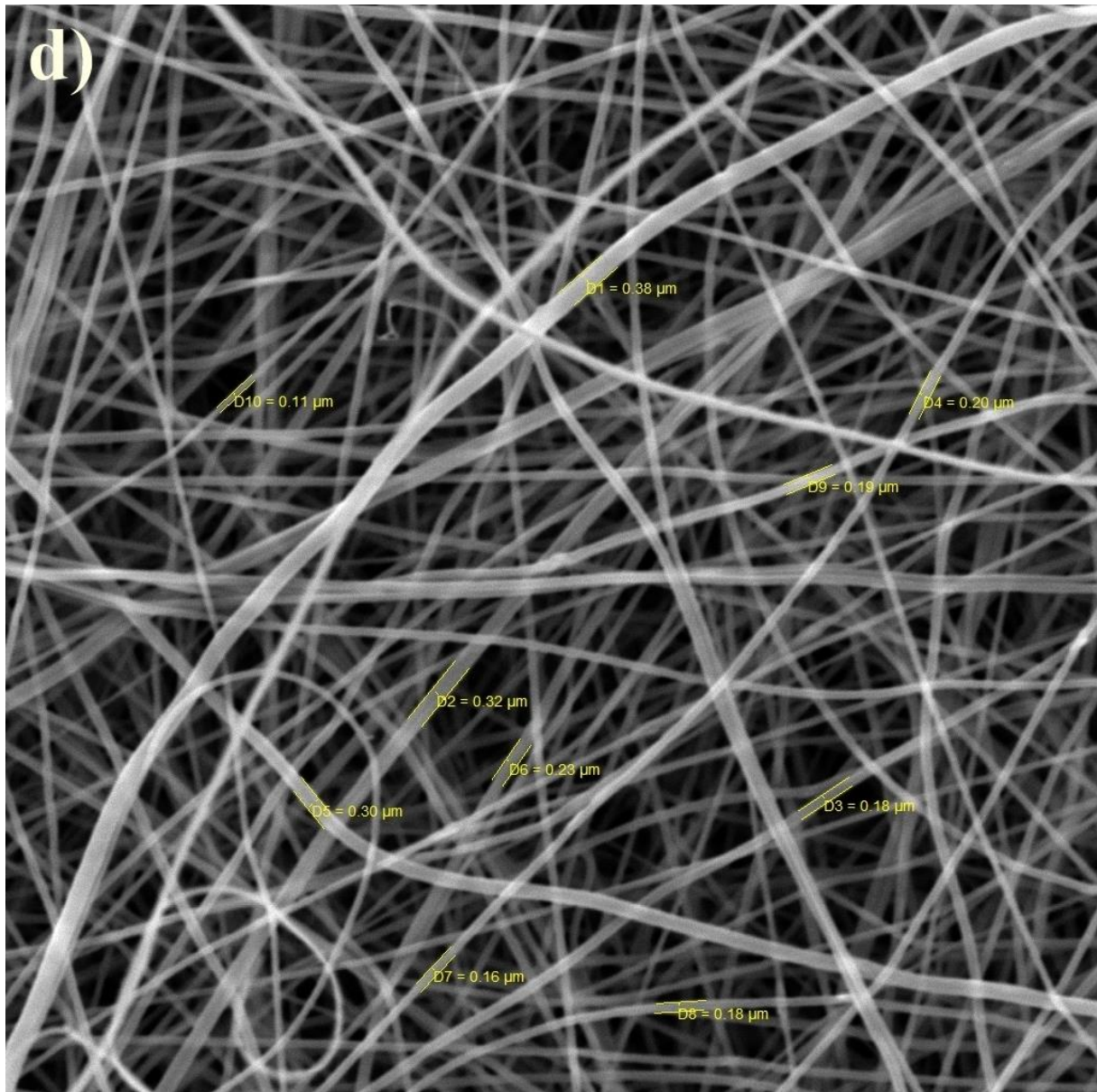






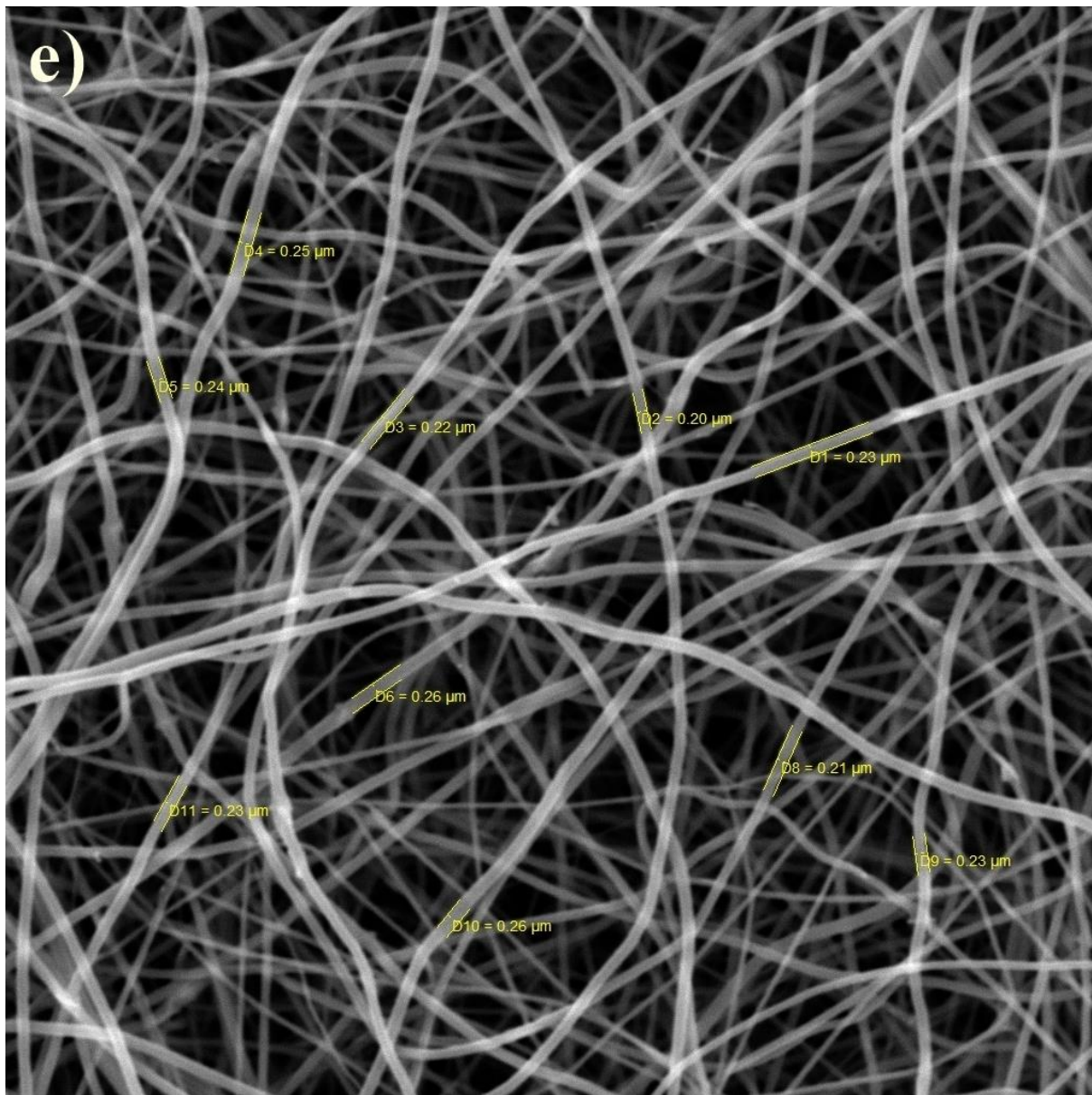
SEM HV: 10.00 kV    WD: 4.9546 mm        VEGA\\ TESCAN  
View field: 21.67 μm    Det: SE  
Date(m/d/y): 05/21/18    Triin    Performance in nanospace 



SEM HV: 10.00 kV    WD: 4.8053 mm        VEGA\\ TESCAN  
View field: 21.68 μm    Det: SE  
Date(m/d/y): 05/21/18    Triin    Performance in nanospace 



SEM HV: 10.00 kV    WD: 4.7270 mm        VEGA\\ TESCAN  
View field: 21.67 μm    Det: SE  
Date(m/d/y): 05/21/18    Triin    Performance in nanospace 



SEM HV: 10.00 kV

WD: 4.8966 mm



VEGA\\ TESCAN

View field: 21.68 μm

Det: SE

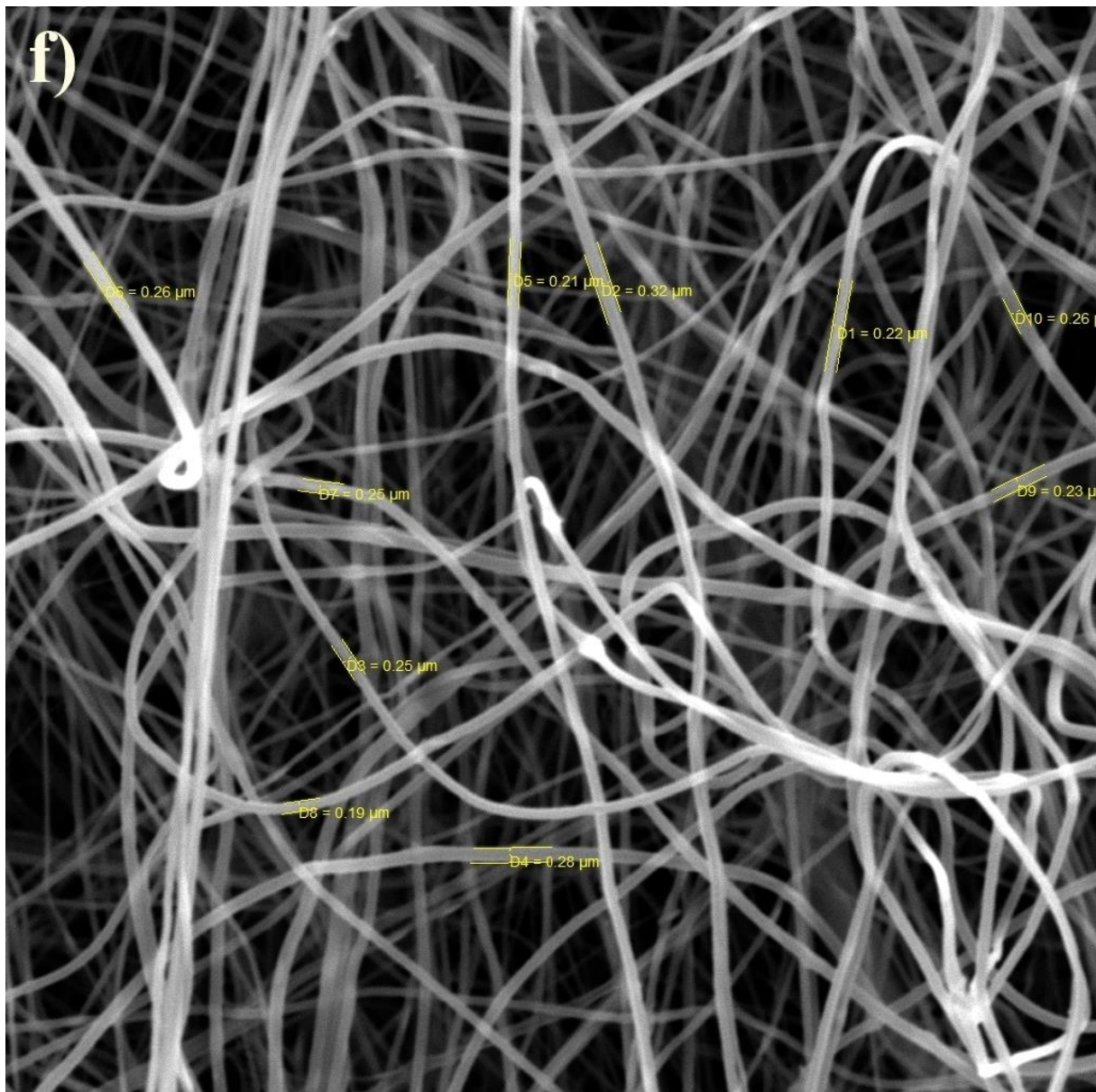
5 μm

Date(m/d/y): 05/21/18

Triin

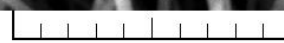
Performance in nanospace





SEM HV: 10.00 kV

WD: 4.8880 mm



VEGA\\ TESCAN

View field: 21.67 μm

Det: SE

5 μm

Date(m/d/y): 05/21/18

Triin

Performance in nanospace



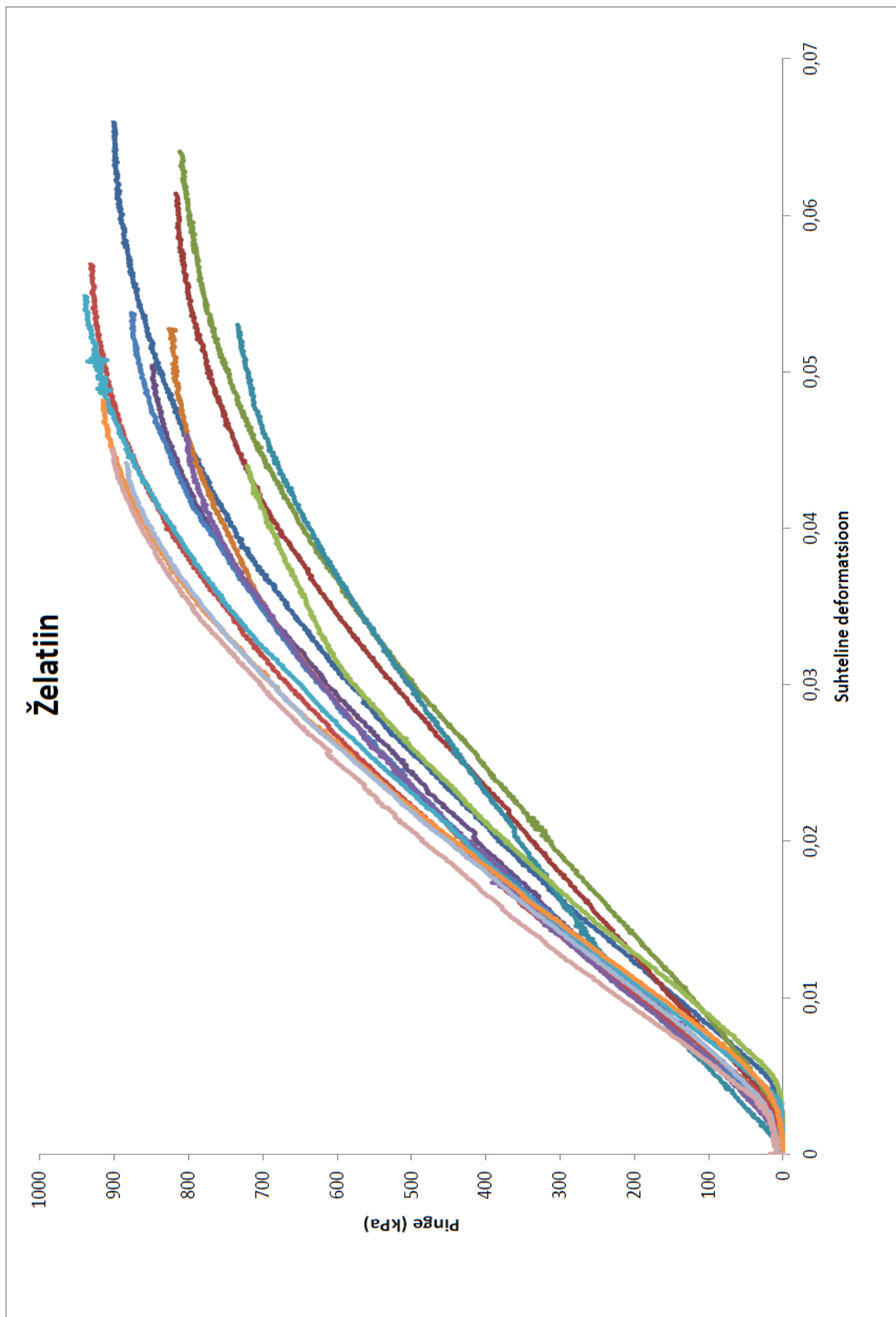
### Lisa 3

Fiibermattidest lõigatud katsekehad tõmbekatsete läbiviimiseks.

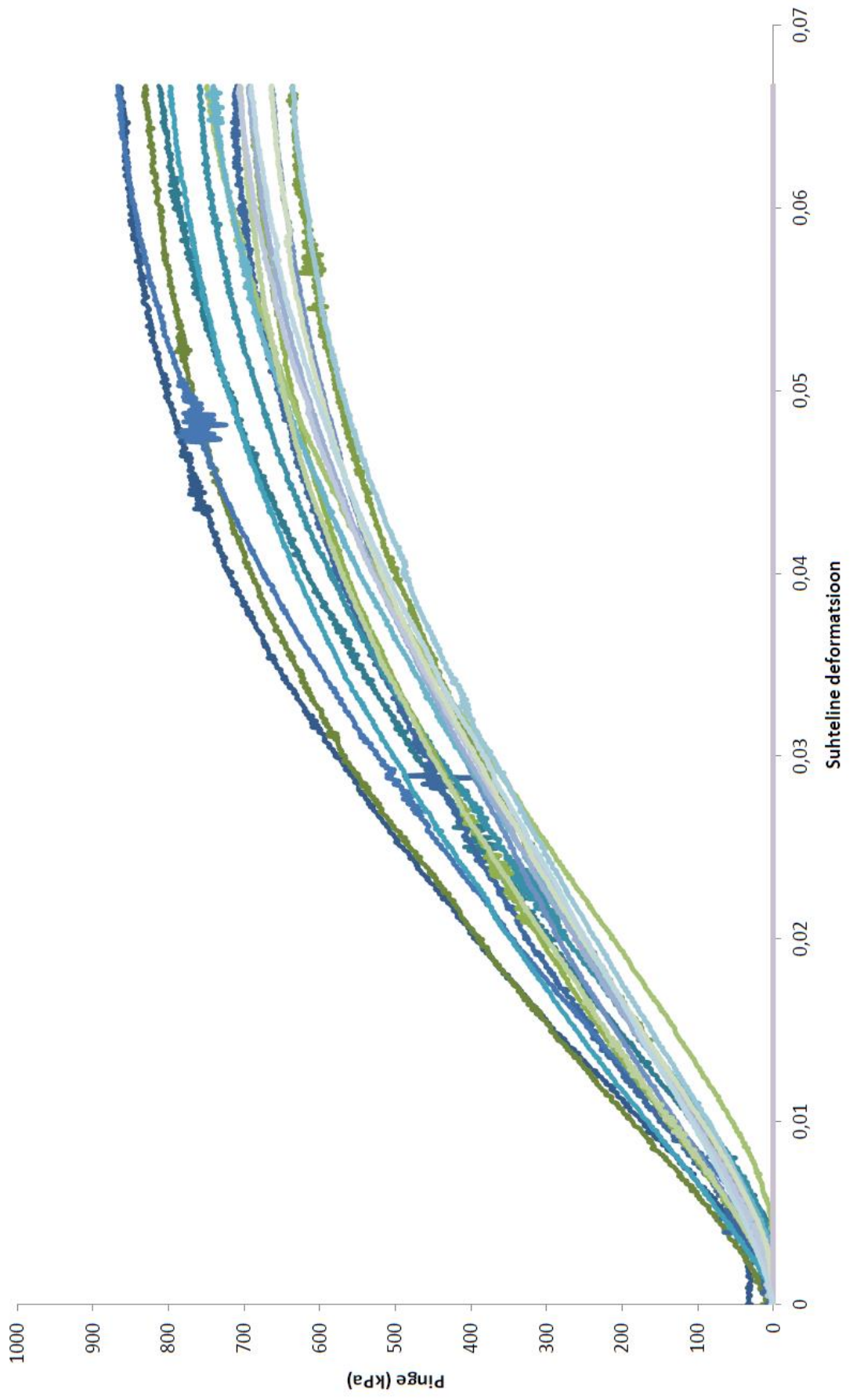


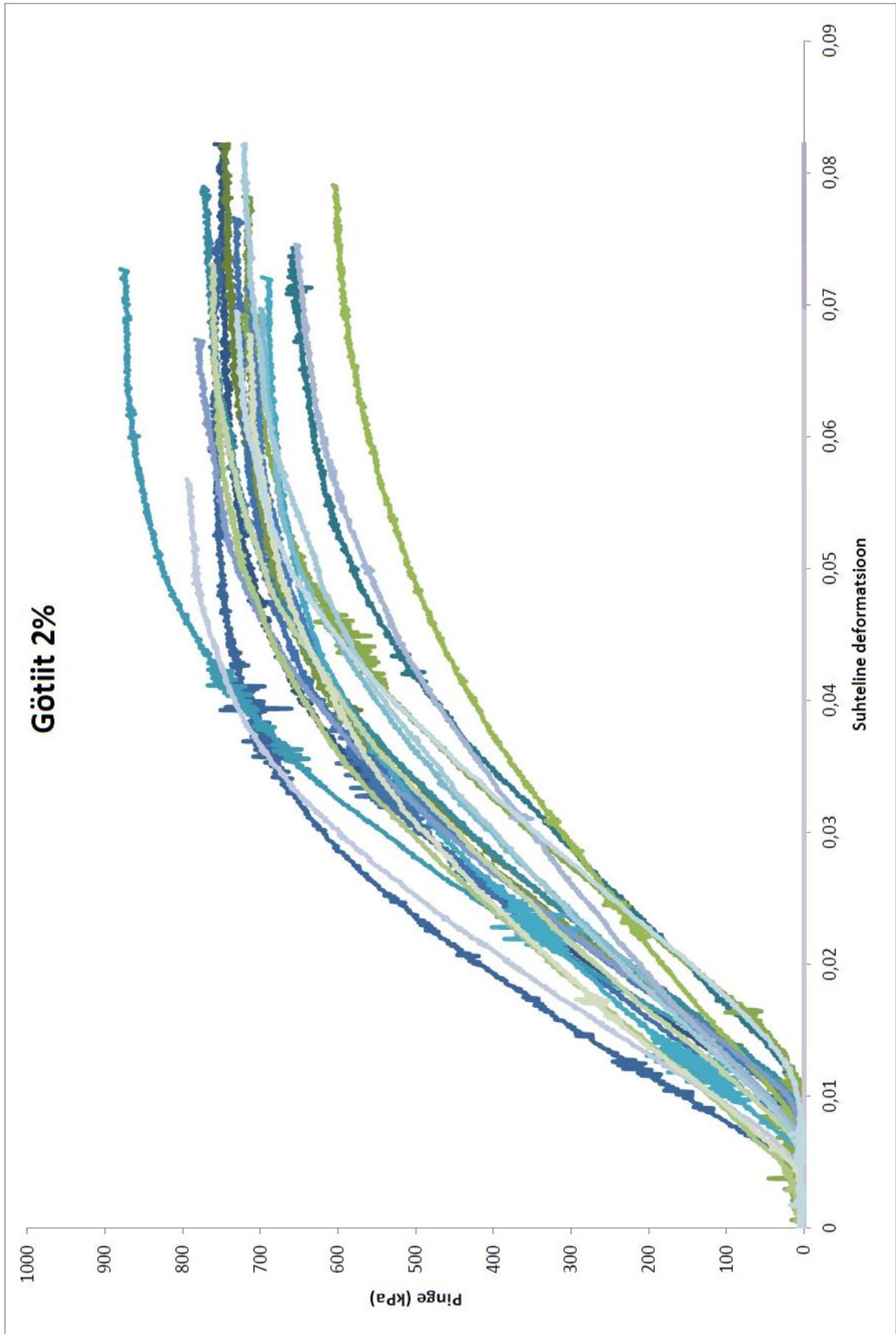


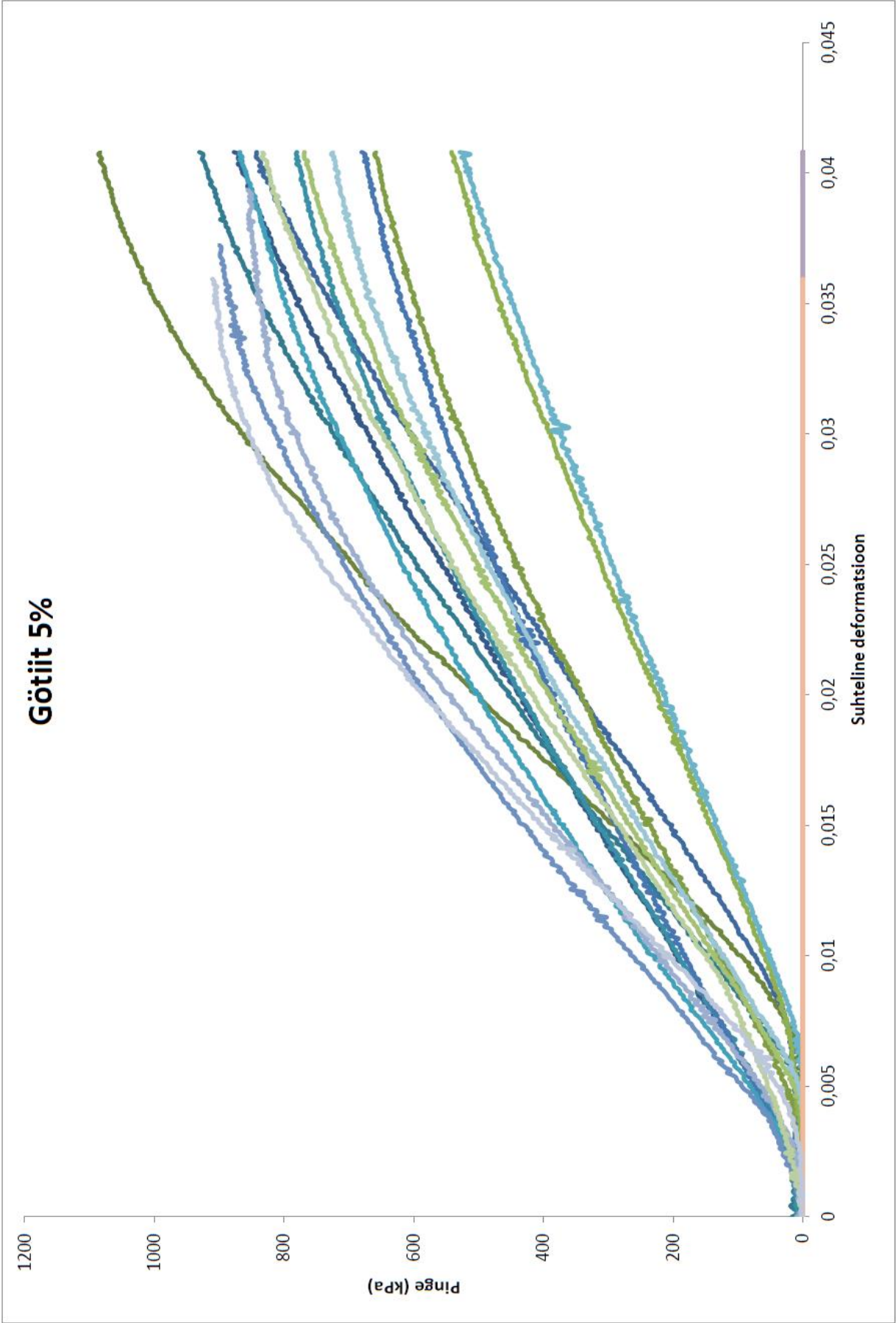
Tõmbekatsete tulemusel saadud tõmbediagrammid.

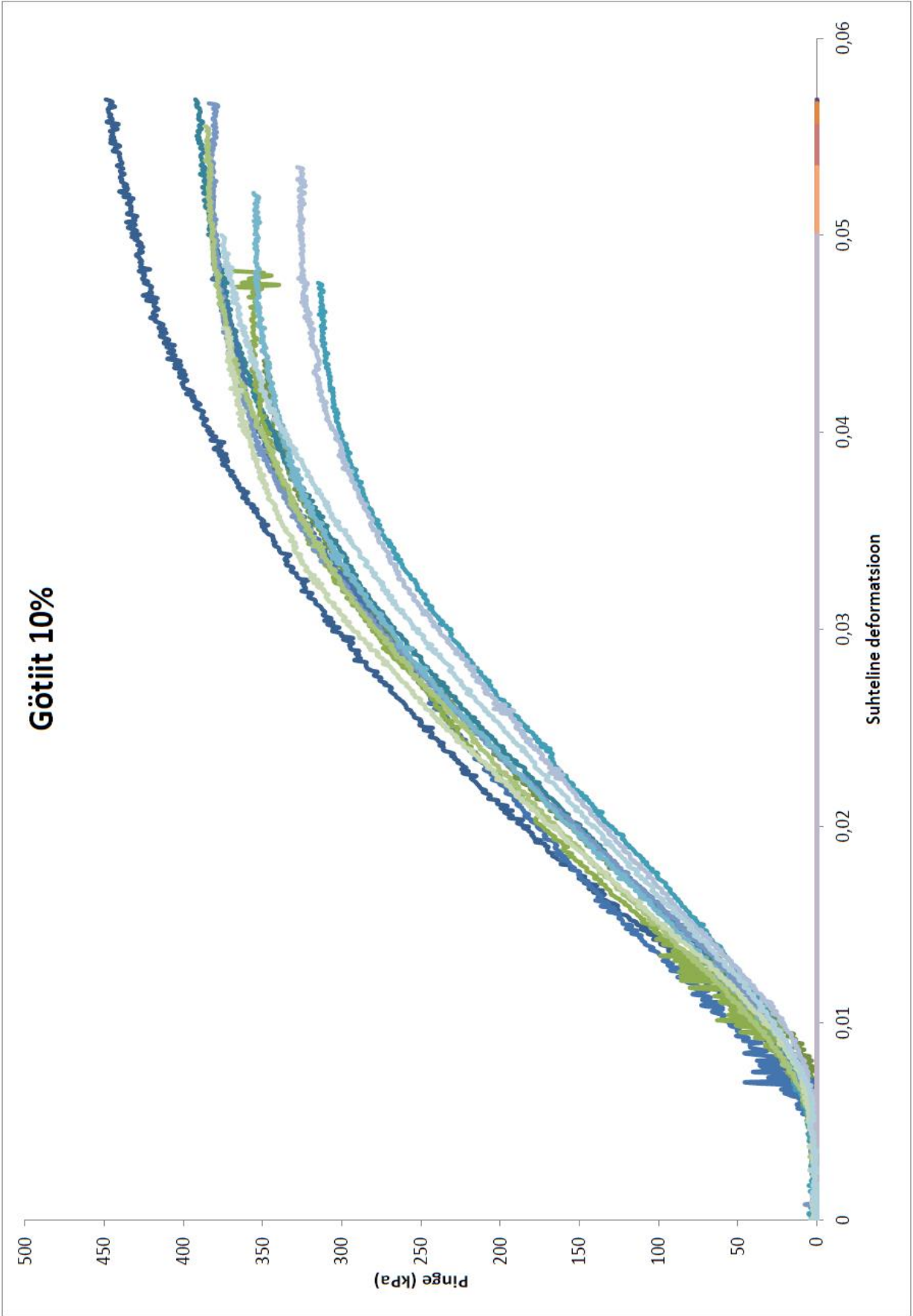


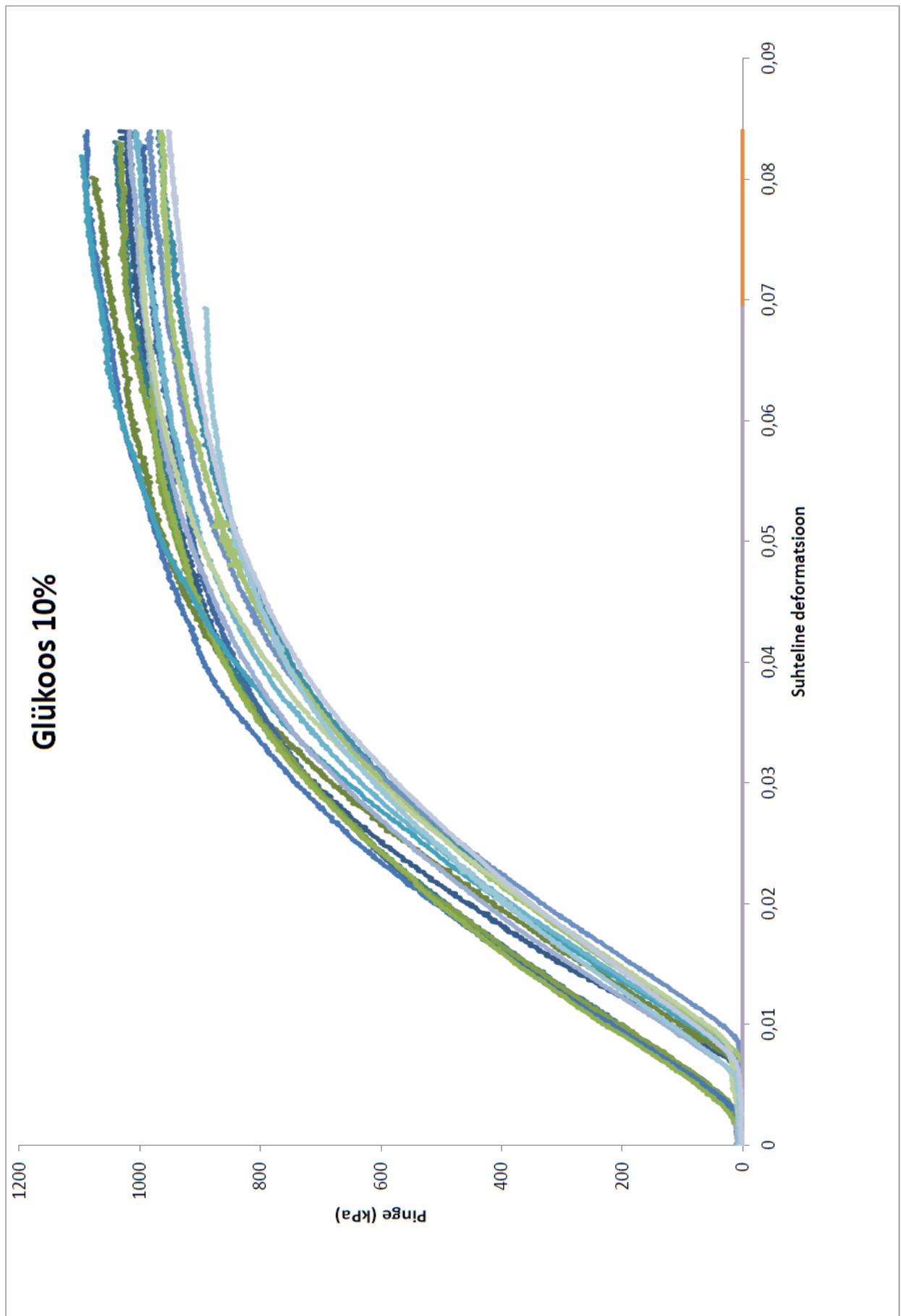
# Götiit 0,5%











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

Mina, Sander Õun,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Götiit – želatiin nanokomposiitfiibrid“, mille juhendajad on Martin Järvekülg ja Anna Šutka,
  - 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, **06.06.2018**