

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND

Füüsika Instituut

Mart Salumäe

**TSELLULOOSILISANDI MÕJU RÄNIOKSIIDSE  
AEROGEELI MEHAANILISTELE JA SOOJUSLIKELE  
OMADUSTELE**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: Triin Kangur, MSc

Martin Järvekülg, PhD

Tartu 2015

# SISUKORD

1	Sissejuhatus.....	3
2	Valdkonna ülevaade.....	4
2.1	Aerogeelid .....	4
2.1.1	Ränioksiidsete aerogeelide omadused.....	4
2.1.2	Ränioksiidsete aerogeelide valmistamine .....	5
2.2	Tselluloos.....	7
2.3	Fiibriliste lisanditega ränioksiidsed aerogeelid .....	8
2.4	Superkriitiline kuivatamine .....	9
2.5	Skaneeriv elektronmikroskoopia ja energiadiispersiivne spektromeetria .....	10
2.6	Soojusjuhtivustegur .....	11
2.7	Poorsete materjalide mehaanilised omadused .....	13
3	Eksperimentaalne osa.....	15
3.1	Kasutatud reagentid ja lahustid.....	15
3.2	Kasutatud seadmed ja erivahendid .....	16
3.3	Tselluloosilisandiga aerogeelid .....	17
3.3.1	Mikrofibrilleeritud puidutselluloos .....	17
3.3.2	Mikrokristalliline kanepitselluloos.....	19
3.4	Materjalide valmistamine .....	21
3.5	Soojusjuhtivuse määramine .....	24
3.6	Mehaaniliste omaduste määramine .....	25
4	Tulemused ja järeldused .....	26
4.1	SEM JA EDX .....	26
4.2	Soojusjuhtivustegur .....	28
4.3	Mehaanilised omadused .....	31
4.4	Edasised tegevused .....	35
5	Kokkuvõte.....	37
6	Summary .....	38
7	Viited.....	39
8	Tänuavaldused .....	41
9	Lisad.....	42

# 1 SISSEJUHATUS

Ressursside efektiivne kasutamine ja energiatõhusus on kaasajal üha suurema tähtsusega. Seetõttu üritatakse luua ka võimalikult soojusefektiivseid materjali-lahendusi. Soojusisolatsiooni kasutusala on väga lai, alates riietest ja ehitistest kuni keeruliste seadmete ja kosmosetehnikani. Täielikult isoleeritud süsteemide loomine reaalsetes oludes on keeruline. Kuna pole veel loodud täielikult ammendavaid soojusisolatsioonilahendusi, mis oleksid praktikas mõistlikult kasutatavad, siis jätkub otsing uutele materjalidele ja tehnoloogilistele lahendustele.

Üheks paljulubavaks materjalideklassiks on aerogeelid. Aerogeelidel on üks väiksemaid soojusjuhtivustegureid ( $0,015 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ) ning tihedusi ( $0,003 \text{ g/cm}^3$ ) tahkete ainete seas. [1,2]. Laialdast kasutamist soojusisolatsioonimaterjalina piiravad aga ebasobivad kõrvalomadused, millest põhilisemad on haprus ning kulukas ja keeruline tootmisprotsess. Üks võimalus nende probleemide lahendamiseks oleks fiibriliste lisandite kasutamine.

Taastumatute loodusvarade suuremahulise tarbimise ning kiire vähenemise tõttu otsitakse võimalusi, kuidas kasutada rohkem taastuvaid loodusvarasid. Kuna tselluloos esineb looduses fiibrilise kujul ning selle varud on biomassi näol väga suured, siis on tselluloos hea lisand nii kättesaadavust, hinda kui keskkonnasäästlikkust arvestades ning omab sellega eeliseid teiste fiibermaterjalide ees.

Käesolev töö on osa pilootuuringust, mille käigus uuritakse ränioksiidipõhiseid aerogeele ning nende komposiite tselluloosiga. Uurimistöö eesmärgiks on hinnata, kuidas mõjutab tselluloos ränioksiidse aerogeeli sisse disperseerituna selle mehaanilisi ja soojuslikke omadusi. Tulemuste põhjal saab teha ettepanekuid edasise uurimise jaoks, et töötada välja tselluloosilisandiga ränioksiidisel aerogeelil põhinevaid soojusisolatsiooni-lahendusi.

## 2 VALDKONNA ÜLEVAADE

### 2.1 Aerogeelid

Geeliks nimetatakse kahe pideva faasi liitsüsteemi, mis koosneb tahke aine skeletist ja pooride võrgustikust. Aerogeelid on poorsed materjalid, mida saadakse geelis vedeliku asendamisel gaasiga nii, et tahke aine struktuur jääb kuivamisel samaks. Aerogeele on võimalik valmistada mitmetest ainetest, nende hulgas ränioksiidist, süsinikust, metallide oksiididest ning mitmetest teistest anorgaanilistest ja orgaanilistest ühenditest. [2,3,4]

Aerogeelid on erilised mitmete omaduste poolest. Lisaks üldistele omadustele, nagu väike tihedus, suur poorsus ja suur eripind, on erinevatel materjalidel põhinevatel aerogeelidel spetsiifilised eriomadused. Süsinikul põhinevad aerogeelid on elektrijuhtivuse ja väga suure eripinna tõttu head energiasalvestid. [3]. Suure eripinna ja bioloogilise sobivuse tõttu on mõningate orgaaniliste ühendite aerogeelid sobivaks aluseks ravimite kehasisesel transpordil. [4]. Ränioksiidsete aerogeelide potentsiaalseid rakendusi on palju, alates soojus- ja heliisolatsioonist absorbentide ja superkondensaatoriteni.

#### 2.1.1 Ränioksiidsete aerogeelide omadused

Ränioksiidse aerogeeli erakordsed omadused on madal soojusjuhtivustegur ( $0,015 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  atmosfäärirõhul,  $0,004 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  alandatud rõhul), väike murdumisnäitaja (1-1,08) ja aeglane heli läbimise kiirus (100 m/s). [1,2].

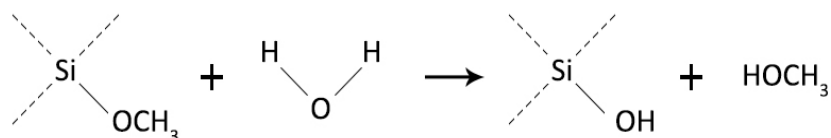
Ränioksiidsed aerogeelid sisaldavad nii mikro-, meso- kui makropoore. Pooride keskmine suurus on umbes 20 nanomeetrit. Poorsus võib olla kuni 99,87%, seega on aine tihedus väga väike ( $0,003\text{-}0,35 \text{ g/cm}^3$ ). Ráni ja hapniku poorne 3D võrgustik talub küll suhteliselt hästi raskust, kuid mitte dünaamilist survet ning seepärast on ränioksiidsed aerogeelid haprad ja lagunevad kergesti. [2].

## 2.1.2 Ränioksiidsete aerogelide valmistamine

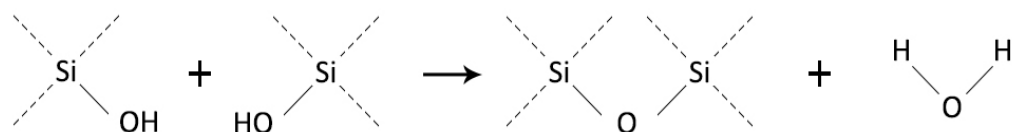
Levinuim viis aerogelide saamiseks on sool-geel meetod ning hilisem kuivatamine. Sool-geel meetod kujutab endast sooli ehk kolloidlahuse, milles väikesed tahked osakesed (suuruses 1-1000 nm) on dispergeeritud vedelikus, muundumist geeliks. Geelistumise käigus tekib vedeliku ja tahke faasi liit-süsteem, kus tahked osad moodustavad kolmedimensionaalse võrgustiku. Kogu protsessi võib jagada järgnevateks etappideks: kolloidlahuse valmistamine, geelistumine, kuivatamine. [2].

Kolloidlahuse lähteaineks on enamasti mõni ränialkoksiididest. Põhiliselt on kasutusel TEOS (tetraetoksüsilaan) ja TMOS (tetrametoksüsilaan). Hüdrolüüsimiseks lisatakse vett, kuid kuna vesi ja ränialkoksiidid on vähesegeunevad, siis tuleb lahuse homogeensuse saavutamiseks lisada lahustina näiteks mõnda alkoholi (metanool, etanool) või atsetooni. [2]. Vee ja räni suhe määrab geelistumise toimumise ning selle kiiruse ja mikroosakeste suuruse. Hüdrolüüsi käigus tekivad ränialkoksiididest Si(OH) rühmad, mis polükondensatsiooni käigus moodustavad Si-O-Si ahelad. [5].

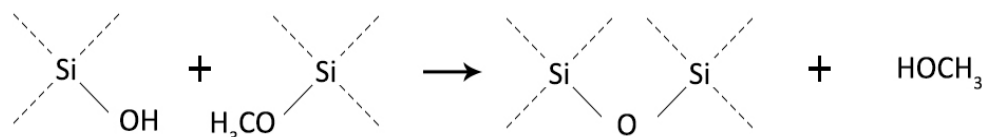
Joonised 1-3 kirjeldavad hüdrolüüsi- ja kondensatsiooniprotsesse. Punktiirjoonega sidemed kujutavad funktsionaalrühmi, mis näiteks TMOS-i puhul on metoksürühmad.



Joonis 1. Hüdrolüüs.



Joonis 2. Hüdroksüülrühmade vaheline kondensatsioon.



Joonis 3. Hüdroksüülrühma ja metoksürühma vaheline kondensatsioon.

Geelistumisel kasutatakse katalüsaatoreid, mis võivad olla nii happelised (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) kui ka aluselised (NH<sub>4</sub>OH). Happelise katalüsaatori kasutamisel tekiv võrgustik on juhuslik ja

korrapäratu, aluselise katalüsaatori kasutamisel tekkinud võrgustik on ühtlasem ja suurema korrapäraga. [2].

Geelistumise lõpule viimiseks lastakse saadud geelil vananeda. Vananemine muudab geeli struktuuri, tihedust, poorsust ja eripinda. [2].

Seejärel tuleb geel kuivatada, mis kujutab endast vedela faasi eemaldamist geelist. Kui geel kuivab tavatingimustel õhu käes, siis saadakse kserogeel (*xerogel*). Pindpinevuse tõttu kukub geeli struktuur osaliselt kokku ning geeli ruumala väheneb oluliselt. Nõnda väheneb oluliselt ka poorsus ja suureneb soojusjuhtivus. Aerogeeli saamiseks peab geeli algne struktuur peale kuivatamist säilima. Kuivatamisviisidena kasutatakse näiteks külmutamist ning sellejärgset sublimatsiooni ja arendatakse tehnoloogiaid madalatel rõhkudel kuivatamiseks (mis aitaks tootmiskulusid märgatavalt vähendada), kuid enimkasutatav meetod on hetkel ülekritiline kuivatamine (*supercritical drying*). Ülekriitiline kuivatamine jaguneb kõrg- ja madalatemperatuuriliseks kuivatamiseks. [2].

Kõrgtemperatuurilise ülekritilise kuivatamise puhul pannakse geel koos piisava koguse lahustiga autoklaavi. Temperatuuri aeglasel tõstmisel suureneb ka rõhk. Nende väärtused viiakse kõrgemale vastavate kriitiliste parameetrite väärtustest. Seejärel lastakse konstantsel temperatuuril lahustil eemalduda, mille tõttu rõhk alaneb. Normaalarõhu saavutamisel jahutatakse süsteem toatemperatuurini. Madalatemperatuuriline ülekritiline kuivatamine erineb kõrgtemperatuurilisest selle poolest, et lahusti asendatakse autoklaavis ülekritilise süsihappegaasiga, mis aurustub. [2].

## 2.2 Tselluloos

Tselluloos on üks levinumaid biopolümeere Maal. Tselluloosi leidub taimedes, samuti sünteesivad seda mõned vetikad ja bakterid. [6]. Tselluloosi eraldatakse põhiliselt puidust, puuvillast ja kanepist. Kuna tselluloosil on looduses ehituslik tähtsus, siis saab selleks vajalikke häid omadusi ära kasutada ka tehiskeskkondades. Eriti Põhjamaades on puidutööstusel suur huvi tselluloosi kasutamise vastu. Paberi kasutamise vähenemise tõttu otsitakse puidule uusi väljundeid ning sellest tulenevalt on loodud ka eraldiseisvaid uurimiskeskuseid, nagu Wallenbergi Puiduteaduse Keskus Rootsis. [7].

Võrreldes vähemlõhustatud tselluloosimassiga, on eraldatud tselluloosifibriitidel oluliselt paremad mehaanilised omadused. See tuleneb peamiselt lisandite (ligniini, hemitselluloos jne) väiksemast kontsentratsioonist. Tselluloos I üksiku kristalli elastsusmoodul on katseliselt 134 GPa ning tugevus 1 GPa suurusjärgus. [8].

Kuigi kirjanduses esineb oluliselt lahkavamusi ning ühest mõistmist järgnevate mõistete puhul ei ole, siis tselluloosist rääkides on terminoloogiliselt oluline eristada mõisteid tselluloosi mikrofiiber, mikrofibrilleeritud tselluloos, mikrokristalliline tselluloos. Tselluloosi mikrofiibri laius on 2-10 nm, pikkus võib ulatuda enam kui 10 000 nanomeetrini. Seetõttu nimetatakse mikrofiibreid tihti ka nanofiibriteks. Mikrofibrilleeritud tselluloos koosneb koondunud tselluloosifibrilleeritud kimpudest ning taaskord on tihti kasutusel ka termin nanofibrilleeritud tselluloos. Mikrokristallilise tselluloosi puhul on osakese läbimõõt suurem. Läbimõõt ja pikkus on enamasti samas suurusjärgus ning külgede suhe võib olla isegi 1:1. [6, 9].

Vaatamata oma küllaltki lihtsale polüsahhariidsele koostisele, on tselluloosikiudude eraldamine tülikas protsess ning seda teostatakse nii mehaaniliselt (kõrg-surve homogeneerimine tsüklilise väsitamise näol, krüogeeniline purustamine ja jahvatamine, auruplahvatuse tehnika (*steam explosion*)) kui keemiliselt. Efektivsemaks töötlemiseks võidakse rakendada aluselist, oksüdeerivat või ensümaatilist eeltöötlust. [8,10].

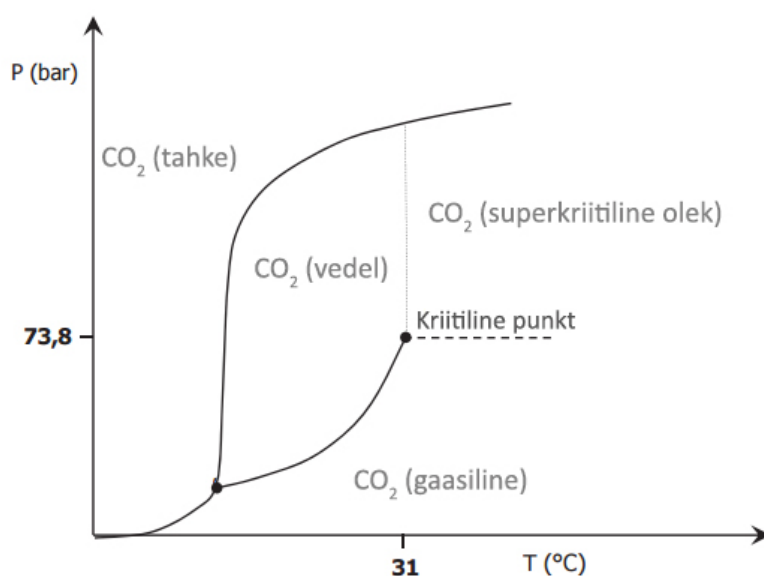
### **2.3 Fibriliste lisanditega ränioksiidsed aerogeelid**

Ränioksiidsete aerogeelide omaduste parandamiseks on üritatud dispergeerida neis mitmesuguseid fibrilisi lisandeid, nagu klaas- [11], süsinik- [12], polüuretaan- [13] ning samuti tselluloosifiibreid [8, 14, 15]. Uurimused on näidanud, et sellised lisandid tõepoolest parandavad mehaanilisi omadusi ning vähenenud haprus ja suurenenud paindevõime laiendavad aerogeelide potentsiaalseid kasutusvõimalusi.

Tihtilugu kaasneb lisanditega teatav soojusisolatsioonivõime vähenemine. Sobivate materjalide ning meetodite kasutamisel on aga suudetud saavutada tulemusi, kus lisanditega aerogeelide soojusjuhtivustegur on ligikaudu sama, mis puhastel ränioksiidsetel aerogeelidel ning samal ajal on märgatavalt paranenud mehaanilised omadused. Näiteks on tselluloosifiibrite abil jõutud tulemusteni, kus elastsusmoodul ja survetugevus on paranenud vastavalt 55% ja 126% võrra ning samal ajal on soojusjuhtivusteguri väärtused alla 0,02 W/m\*K. [15].

## 2.4 Superkriitiline kuivatamine

Superkriitilist kuivatamist kasutatakse poorsete materjalide/struktuuride veetustamiseks või pinna modifitseerimiseks. [16]. Superkriitiline kuivatamine põhineb seaduspärasusel, mille kohaselt kriitilisest punktist kõrgemal kaob piir gaasilise ja vedela oleku vahel. Seega on võimalik superkriitilisel kuivatamisel vabaneda lahustist ilma pindpinevuse nähtuse poolt põhjustatud struktuurimuutusteta. Enamasti on lahustite superkriitilise oleku saavutamiseks vajalikud äärmuslikud tingimused ja spetsiaalne aparaat, mis tingivad tehnoloogiate väga kõrge hinna. Näiteks vee puhul on vastavad parameetrid 374°C ja 229 baari. Sobilikum ning antud rakenduses enimkasutatav lahusti on CO<sub>2</sub>, mille kriitilise punkti parameetrid on 31°C ja 73,8 baari. Kriitilise punkti kuivatis asendatakse katsekehas olev lahusti järk-järgult vedela CO<sub>2</sub>-ga. Eelduseks on CO<sub>2</sub> lahustuvus algses lahustis. Seejärel viiakse CO<sub>2</sub> superkriitilisse olekusse ning rõhu aeglase langetamise teel läheb CO<sub>2</sub> gaasifaasi. [17].



Joonis 4. CO<sub>2</sub> faasidiagramm.

## **2.5 Skaneeriv elektronmikroskoopia ja energiadispersiivne spektromeetria**

Skaneeriv elektronmikroskoop (SEM) tekitab objektist kujutise seda elektronkiirega skaneerides. Elektronkahurist lähtuvad elektronid esmalt kollimeeritakse ning seejärel fokuseeritakse magnetiliste läätsede abil. Elektrivälja abil liigutatakse elektronkiir üle uuritava ala. Detektorid mõõdavad tagasipeegelduvaid- ning sekundaarelektrone, mille põhjal saadakse infot vastavalt koostise ja pinnatopograafia kohta.

Et vältida elektronkiirtest tingitud laengu kogunemist objekti pinnale, kaetakse objekt juhtiva kilega, näiteks õhukese metallikihiga. See kiht peab olema võimalikult õhuke, et säilitada pinnastruktuur, kuid piisavalt paks, et laeng ära juhtida. Enimkasutatavad on raskmetallid, nagu kuld ja plaatina.

Kui SEM-ile lisada energiadispersiivne spektromeeter (EDX), on võimalik määrata uuritava aine koostist. SEM-i elektronkahurist lähtuvad elektronid põhjustavad objekti aatomites karakteristliku röntgenkiirguse eraldumist. Selle analüüsimise põhjal on võimalik saada teada objekti uuritavas alas asuvate elementide protsentuaalne sisaldus ning jaotumine SEM-i pildil.

## 2.6 Soojusjuhtivustegur

Materjalide soojuslike omaduste ja soojusisolatsioonivõime hindamiseks on üldlevinud parameetriks soojusjuhtivustegur. Soojusjuhtivusteguri ühik on  $W/m \cdot K$  ning selle abil saab hinnata ajaühikus keskkonna ristlõiget läbivat soojushulka. Mida väiksem on materjali soojusjuhtivustegur, seda parem soojusisolaator ta on.

Soojusjuhtivustegurit on võimalik määrata, kui panna katsekeha kahe soojust hästi juhtiva (näiteks vasest) ploki vahele ning mõõta soojushulka, mis kandub ühelt plokilt teisele (vastavalt soojust andev ja soojust vastuvõttev plokk). Arvutusi ja katse käiku saab lihtsustada kui tagada soojust andva ploki temperatuuri konstantsus. [18].

Soojushulk  $dq$ , mis aja  $dt$  vältel liigub ühelt plokilt läbi katsekeha teisele, avaldub kujul

$$dq = \Lambda * S * \frac{T_1 - T}{l} * dt, \quad (1)$$

kus  $\Lambda$  on katsekeha soojusjuhtivustegur,  $S$  on soojusvoo ristlõikepindala,  $T_1$  ja  $T$  on soojendava ja soojust vastuvõtva ploki temperatuurid ning  $l$  on katsekeha paksus. Katsekeha pindala peab olema soojust vastuvõtva vaskploki ristlõikepindalast suurem. Sel juhul saab eeldada, et kogu soojus, mis jõuab soojust vastuvõtva vaskplokini, on läbinud katsekeha ning soojusvoo ristlõikepindalaks saab seega võtta selle vaskploki ristlõikepindala.

Jättes miinimumini viidud väikesed soojuskaod arvestamata, võib väita, et kogu soojushulk  $dq$  kulub selleks, et soojust vastuvõtva ploki temperatuuri tõsta. Seega

$$dq = c_{Cu} * m * dT, \quad (2)$$

kus  $C_{Cu}$  on vase (soojust vastuvõtva ploki) erisoojus ning  $m$  on selle vaskploki mass.

Pannes võrduma võrrandid (1) ja (2) ning arvestades  $T_1$  konstantsust, millest tulenevalt

$$d(T_1 - T) = -dT, \quad (3)$$

saame, et

$$-c_{Cu} * m * d(T_1 - T) = \frac{\Lambda * S * (T_1 - T) * dt}{l} \quad (4)$$

ehk

$$\frac{d(T_1-T)}{(T_1-T)} = -\frac{\Lambda \cdot S \cdot dt}{l \cdot c_{Cu} \cdot m} \quad (5)$$

Seda integreerides saame

$$\ln \frac{T_1-T}{T_1-T_0} = -\frac{\Lambda \cdot S \cdot t}{l \cdot c_{Cu} \cdot m}, \quad (6)$$

kus  $T_0$  on soojust vastuvõtva ploki algtemperatuur.

Kui mõõta plokkide temperatuuride vahe ajaline sõltuvus ning kanda tulemused graafikule telgedel  $\ln(T_1-T)$  ja  $t$ , saame sirge, mille tõus on võrdetegur  $k$ . Soojusjuhtivusteguri saab välja arvutada, kasutades valemit

$$\Lambda = \frac{-k \cdot l \cdot c_{Cu} \cdot m}{S}. \quad (7)$$

## 2.7 Poorsete materjalide mehaanilised omadused

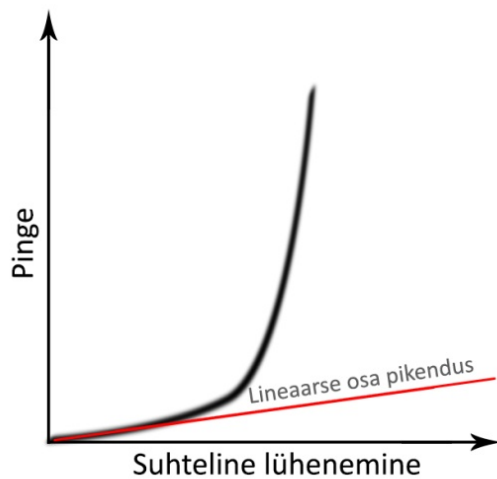
Materjalide mehaanilisi omadusi kirjeldatakse eelkõige tugevuse, kõvaduse, plastsuse, elastsuse, sitkuse ja hapruse kaudu. Tugevus näitab materjali võimet taluda koormust ilma purunemiseta. Kõvadus näitab materjali võimet vastu panna lokaalsele plastsele deformatsioonile. Plastsus on materjali võime ilma purunemiseta muuta kuju talle rakendatud väliskoormuse mõjul ning säilitada deformatsiooni pärast välismõju lakkamist. Elastsus on materjali võime taastada oma algne kuju pärast deformeeriva välismõju lakkamist. Sitkus iseloomustab materjali võimet taluda olulist deformeerimist enne purunemist. Haprus on materjali omadus puruneda juba väikestel deformatsioonidel. Neid suursi mõõdetakse tõmbe-, surve-, painde-, väände-, kõvadustestide ja teiste meetodite abil. [19].

Habraste ja kergelt purunevate materjalide mehaaniliste omaduste iseloomustamiseks kasutatakse tihti peale nanosälgustamist (*nanoindentation*), mille puhul surutakse nanoskaalal teravik objekti sisse. Suruva jõu, teraviku mõõtmete, deformatsiooni suuruse ja ainetele vastavate parameetrite abil määratakse materjali kõvadust, elastsusmoodulit, elastsusparameetrit, roomavust jne. [20].

Selline meetod sobib hästi homogeensete materjalide uurimiseks. Kuigi antud katset korratakse enamasti mitmes katsekeha punktis, ei pruugi see meetod iseloomustada hästi nanoskaalal mittehomoogeenseid komposiite.

Käesolev töö keskendub mehaaniliste omaduste kirjeldamisel tehnilistel põhjustel pinge ja deformatsiooni võrdelisusteguri määramisele survekatsel. Neid põhjuseid on kirjeldatud peatükkides „3.6 Mehaaniliste omaduste määramine“ ning „4.3 Mehaanilised omadused“. Meetodit kasutatakse enamasti materjali elastsusmooduli määramiseks. Survekatsel saadakse suruva jõu ja katsekeha lühenemise sõltuvus. Katsekeha pindala ja paksust teades on võimalik leida katsekehale mõjuva pinge ja katsekeha suhtelise deformatsiooni väärtused. Kui need tulemused graafikule kanda, siis saab eristada elastsuspiirkonda ja plastsuspiirkonda. Graafiku lineaarse osa ehk elastse lühenemise tõus on elastsusmoodul. Mida laugem on tõus, seda väiksem on elastsusmooduli väärtus ning seda suurem on materjali elastsus. Elastsusmooduli määramine eeldab aga materjali täielikult elastset deformatsiooni uuritavas piirkonnas. Habraste materjalide, nagu aerogeelide, puhul puruneb osa struktuurist juba väga kiiresti. Seetõttu on õigem nimetada leitavat suhet elastsusmooduli asemel pinge ja deformatsiooni võrdelisusteguriks. Käesoleval juhul lisandub graafiku lineaarsel osal arvestatavale elastsele

deformatsioonile kokkusurumine pinnanormaalisihiliste sidemete lõhkumise arvelt ning edasine graafikuosa kirjeldab kokkusurumist, kus materjal on järjest suuremal määral fragmenteerunud.



Joonis 5. Survekatsel elastsusmooduli leidmine graafiliselt.

## 3 EKSPERIMENTAALNE OSA

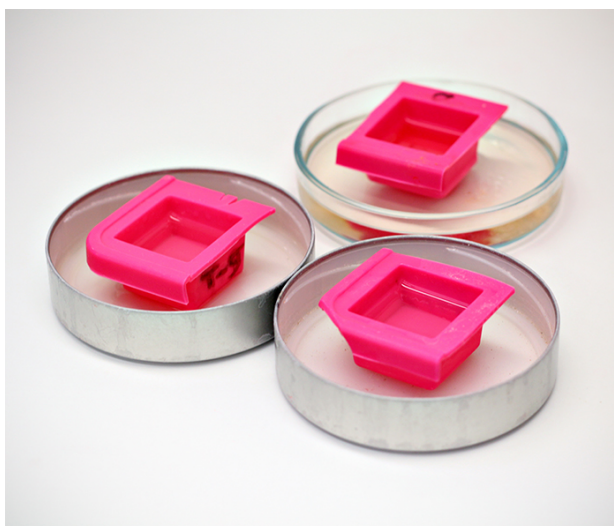
### 3.1 *Kasutatud reagentid ja lahustid*

- Tetrametoksüsilaan ( $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich)
- Metanool ( $\geq 99,8\%$ , Sigma-Aldrich)
- Atsetoon ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich)
- Ammooniumhüdrosiid (0,1M, Sigma-Aldrich)

### 3.2 Kasutatud seadmed ja erivahendid

Katsekehade valmistamiseks kasutati hõõrde-segajat (*high-shear mixer*) IKA T25 Digital Ultra-Turrax (Lisa 1) ja ultrahelivanni Bandelin Sonorex Super RK 514 BH (Lisa 2).

Katsekehadel lasti geelistuda elastsetes silikoonvormides, mille tühimikud olid risttahukakujulised ning mille põhjaks oli ruut küljepikkusega 2,4 cm. Vormid olid varasemate katsete ning atsetooni sees leotamise käigus omandanud suurema elastsuse. Selle saavutamine oli oluline, kuna uute vormide kasutamisel purunesid katsekehad tihti vormist välja võtmise käigus.



Joonis 6. Katsekehad vormides.

Superkriitilist kuivatamist teostati Leica EM CPD300 automatiseeritud madalatemperatuurilise kriitilise punkti kuivatiga (Lisa 3).

SEM-i pildid tehti skaneerivate elektronmikroskoopidega FEI Helios NanoLab 600 (Lisa 4) ning Tescan Vega II (Lisa 5). Esimest neist kasutati ka EDX analüüsi läbiviimiseks. Objektide katmiseks kasutati katmismasinat Quorum Technologies SC7640 Auto/Manual High Resolution Sputter Coater (Lisa 6).

Katsekehade töötlemiseks kasutati liivapabereid Mirka P280 ning Mirka P400.

Soojusjuhtivuse ning mehaaniliste omaduste määramise meetodeid ja selleks kasutatud seadmeid on põhjalikult kirjeldatud peatükkides „3.5. Soojusjuhtivuse määramine“ ning „3.6. Mehaaniliste omaduste määramine“.

### **3.3 Tselluloosilisandiga aerogeelid**

Käesolevas uurimuses valmistati aerogeele, millele lisati tselluloosi ning uuriti selle mõju materjali soojusjuhtivustegurile ja mehaanilistele omadustele. Kasutati kahte erinevat kujul tselluloosi – mikrofibrilleeritud ja mikrokristallilist tselluloosi. Katseseeria käigus valmistati järgnevate tselluloosisisaldustega ränioksiidsete aerogeelide katsekehad: 0% tselluloosi, 1% mikrofibrilleeritud tselluloosi, 10% mikrofibrilleeritud tselluloosi, 1% mikrokristallilist tselluloosi, 10% mikrokristallilist tselluloosi. Lisaks valmistati ka 50% ning 99% mikrofibrilleeritud tselluloosi sisaldusega katsekehad. Kuna aga 50% katsekeha hävis eksperimendi käigus nii, et korrektseid katseandmeid registreerida ei õnnestunud, siis pole vastavaid mõõtmisi järgnevas töös kirjeldatud Käesolevas töös tähistavad kõik protsentuaalsed sisaldused massiprotsendilist sisaldust.

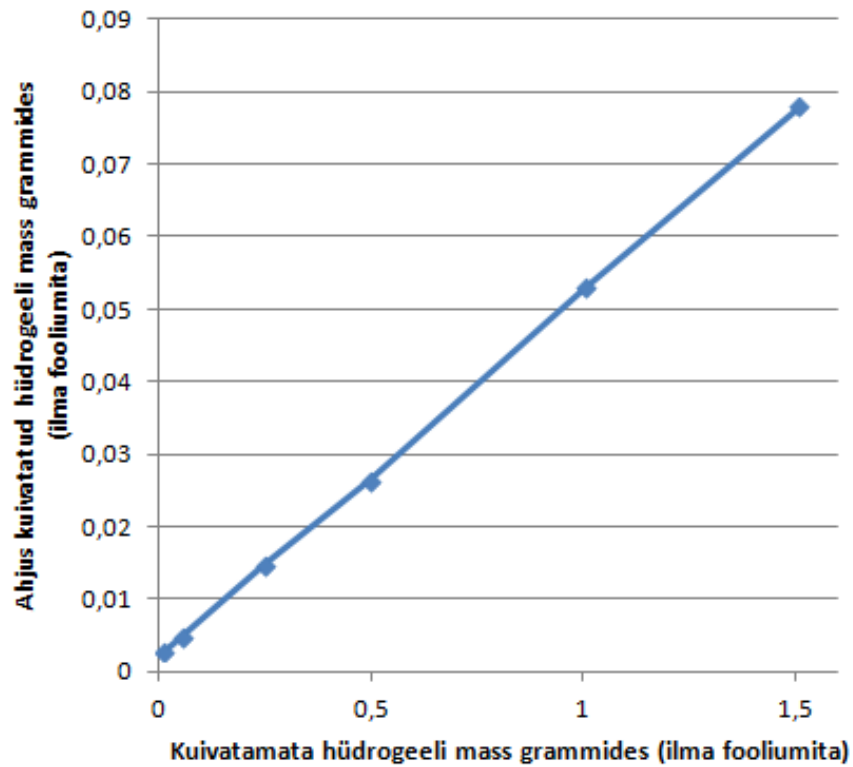
#### **3.3.1 Mikrofibrilleeritud puidutselluloos**

Ühe tselluloosi allikana kasutati Tallinna Tehnikaülikoolis (TTÜ) valmistatud tselluloosi hüdrogeeli. TTÜ-s eraldati hüdrogeel Estonian Cell'i poolt toodetud mittekuivatatud kõrge kvaliteedilisest haava puitmassist. Selleks rakendati puitmassile keemilist- ja külmtöötlust ning jahvatati vibroveskis. Sellise töötamise tulemusel sisaldab saadud hüdrogeel nii mikrofibrilleerunud osa kui ka suuremaid tükke, mis on hargnenud struktuuriga. Lisandite (ligniini, hemitselluloos jt) hulka vähendati vee ja aluse keskkonnas. Käesolevas töös kasutatakse selle materjali kohta mõistet mikrofibrilleeritud tselluloos.

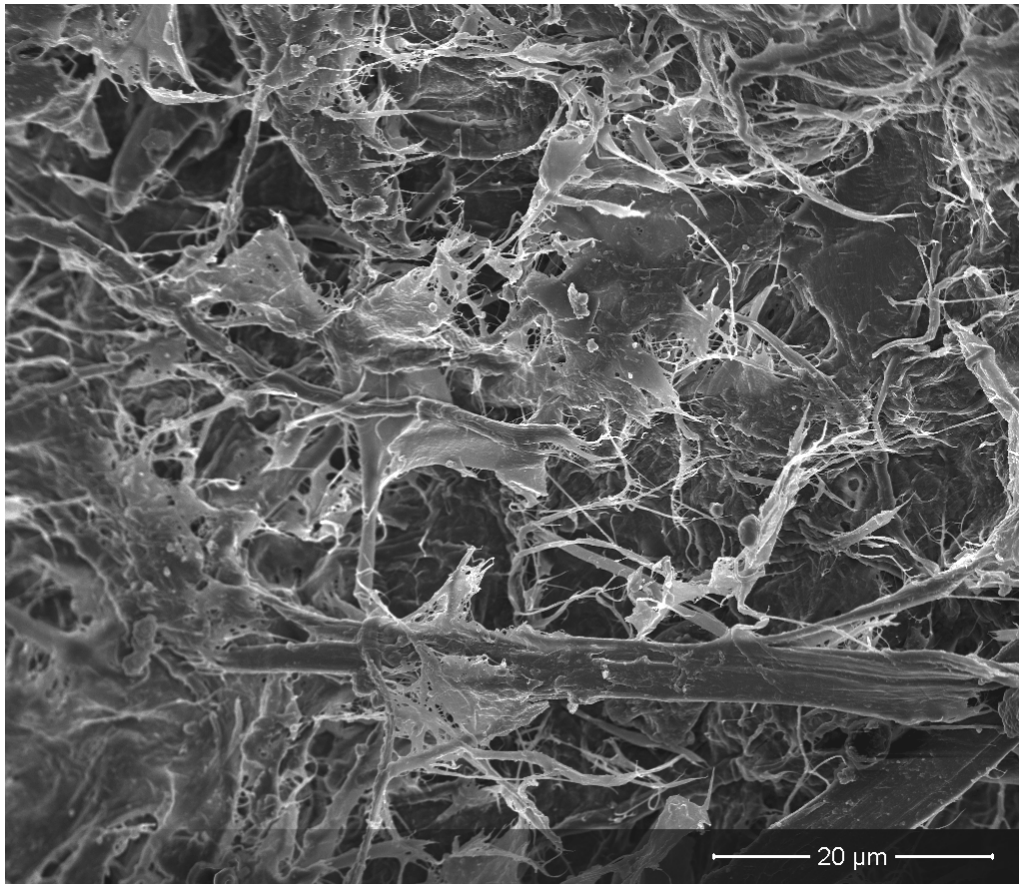
Kuna tegu oli tselluloosi hüdrogeeliga, siis oli vaja teada saada, kui suur on tahke aine osakaal proovis. Seda sai määrata hüdrogeeli kuumutamisel ning sellest tuleneva massimuutuse leidmisel. Samuti oli vaja kindlaks teha, kas protsentuaalne massimuutus sõltub proovi kogusest.

Proovide homogeensuse saavutamiseks kasutati ultraheliga töötlemist. Seejärel kaaluti eelnevalt määratud massidega fooliumi tükkidele kuus erinevat hüdrogeeliproovi massidega 0.016g, 0.056g, 0.251g, 0.499g, 1.003g ning 1.508g. Kõik proovid asetati kümneks tunniks ahju. Esimesed viis tundi tõusis ahju temperatuur toatemperatuurilt 150°C-ni ning seejärel oli temperatuur viis tundi 150°C juures konstantne.

Pärast kuumutamist olid proovide massid (fooliumi mass on maha arvestatud) vastavalt 0.0029g, 0.005g, 0.0149g, 0.0265g, 0.053g, 0.078g. Nagu järgnevalt graafikult näha võib, allus algsete ja kuumutatud proovide masside suhe lineaarsele funktsioonile ning protsentuaalne massimuutus kuumutamisel ei sõltunud võetud proovi kogusest.



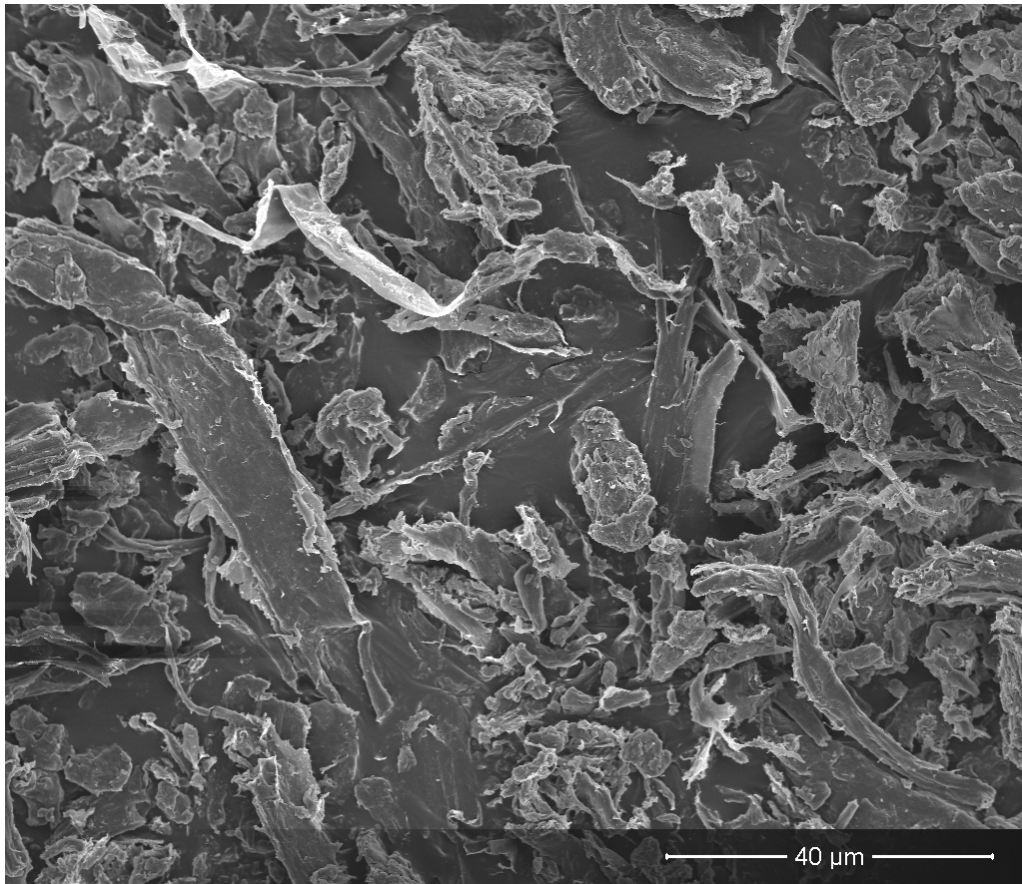
Joonis 7. Mikrofibrilleeritud puidutselluloosi hüdrogeeli massimuutus ahjus kuivatamisel. Punktid esindavad vahetult mõõdetud tulemusi ning pidev joon kujutab lineaarset regressiooni.



Joonis 8. SEM-i pilt mikrofiibrilleeritud puidutselluloosi hüdrogeelist pärast ahjus õhu keskkonnas kuivatamist.

### 3.3.2 Mikrokristalliline kanepitselluloos

Teist tüüpi tselluloosiks oli Riia Tehnikaülikoolist (RTÜ) saadud mikrokristalliline tselluloos. RTÜ-s kasutati toormaterjaliks Latgale Põllumajandusuuringute Keskuses (LLZC) kasvatatud kanepisordi „Purini“ niineosa kiude. Mikrokristallilise tselluloosi saamiseks kasutati auruplahvatuse tehnikat, mille puhul biomassi töödeldakse kuuma auruga rõhu all, misjärel rõhk kiirelt alandatakse ning plahvatuslik rõhumuutus lõhub tselluloosifiibreid väiksemaks. Lisandite hulka vähendati vee ja aluse keskkonnas, kus eemaldati neis lahustuvad lisandid. Saadud fiibrite kristallilisus oli 79,9% ja käesolevas töös kasutatakse selle materjali kohta mikrokristallilise tselluloosi mõistet.



Joonis 9. SEM-i pilt mikrokrustallilisest kanepitselluloosist.

### **3.4 Materjalide valmistamine**

Kõikide katsekehade valmistamisel sai aluseks võetud järgnev suhe: 2 mahuosa alkoksiidi, 4 mahuosa alkoholi ning 1 mahuosa katalüsaatorit. Alkoksiidina kasutati tetrametoksüsilaani (TMOS), alkoholina metanooli ning katalüsaatorina 1% ammooniumhüdrokksiidi ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) vesilahust.

Materjalide tegemisel segati homogeensuse tagamiseks kokku suurem kogus alkomponente ning tehti korraga 3-4 katsekeha. Ühe katsekeha kohta arvestati alkomponentide koguseks 1,25 ml TMOS-i, 2,5 ml metanooli ning 0,625 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  vesilahust ning lisati vajalik kogus tselluloosi, et saavutada soovitud protsendiline sisaldus. Kõik toimingud üritati hoida võimalikult ühesugused kõikide katsekehade valmistamisel.

Esmalt kaaluti tselluloos klaasviaali ning lisati kogu vajaminev metanool. Segu töödeldi hõõrde-segajal seni, kuni tselluloosifiibrid olid üksteisest võimalikult hästi eraldatud ning tselluloos oli metanoolis homogeenselt dispergeeritud. Hõõrde-segaja kiirus ning tööaeg olid erinevad, sõltuvalt tselluloosi kogusest ning varieerusid vahemikus 15 000 rpm kuni 20 000 rpm. Suuremate tselluloosi protsentide korral tuli kasutada suuremat pöörete arvu ning pikemat tööaega, et saavutada soovitud homogeensus.

Peale katalüsaatori lahuse ( $\text{NH}_4\text{OH}$  vesilahus) ning alkoksiidi (TMOS) lisamist pandi klaasviaal lahusega taas hõõrde-segaja alla ning segati olenevalt tselluloosi kogusest ja sellest tulenevast segu viskoossusest. Varasemate katsete põhjal oli näha, et segu geelistumise aeg on kokku ligikaudu 15 minutit. Et vältida tselluloosi välja sadenemist, lasti segul olla hõõrde-segaja all nii kaua, et uued sidemed hakkaksid juba tekkima, kuid et geelistumine veel täielikult ei toimuks. Kuna mikrokristallilise tselluloosiga katsekehade homogeensus kipub olema väiksem, hoiti neid lisaks 3 minutit ultrahelivannis.

Seejärel kanti segu umbes 4 ml kaupa vormidesse. Geelistumise ajaks pandi vormid isoleeritud keskkonda, mille põhjas oli metanool. 1% tselluloosisisalduse korral oli katsekehade homogeensus veidi halvem, kuna raskusjõu mõjul jõudis tekkida fiibrite kontsentratsiooni gradient.

Kui geelistumine oli lõppenud, kaeti katsekehad metanooliga ning jäeti vananema. Vesi ja metanool ei ole süsihappegaasis lahustuvad ning seega tuli enne superkriitilist kuivatamist neist vabaneda. Veest vabanemiseks vahetati kõikidel katsekehadel metanooli vähemalt 2

korda, kusjuures iga sellise protseduuri vahe oli vähemalt 24 tundi. Metanoolist vabanemiseks asendati metanool atsetooniga ning katsekehadel lasti selles keskkonnas seista veel vähemalt 24 tundi. Kogu selle aja vältel olid katsekehad isoleeritud keskkonnas, mille põhjas oli sama solvent, millega oli katsekeha kaetud, et küllastada proovi kohal olev ruum lahusti auruga.

Kui katsekehad olid ka atsetoonis olnud vähemalt 24 tundi, pandi nad ükshaaval kriitilise punkti kuivatisse.

Kõikide katsekehade puhul sai valitud kriitilise punkti kuivatile järgnevad parameetrid:

Magnetsegaja kiirus	CO <sub>2</sub> sisse	Tsüklid		Kuumutamise kiirus	Gaasi välja laskmise kiirus
	Kiirus	Kiirus	Arv		
5%	Keskmine	1/10	12	Aeglane	Aeglane

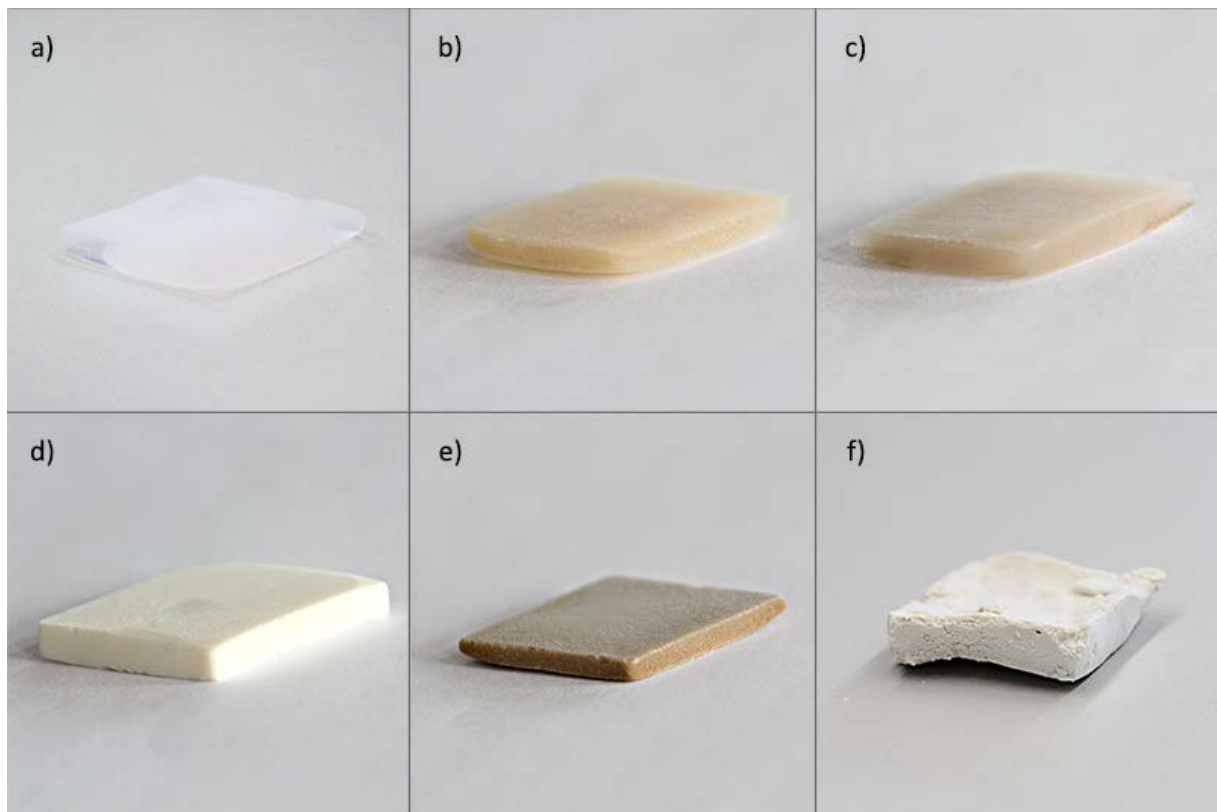
Tabel 1. Kriitilise punkti kuivati parameetrid katsete käigus.

Varasemate katsete käigus oli selgunud, et kiiremate tsüklite ja gaasi välja laskmise kiiruste korral tekkisid katsekehadesse sisepinged ning tihtipeale purunesid katsekehad kuivatis kildudeks.

Oksüdeerumise lõpuni viimiseks kuumutati kõiki katsekehi ahjus. Temperatuur tõsteti viie tunni jooksul 150°C-ni ning oli seejärel viis tundi samal temperatuuril konstantne. Varasema katseeseria käigus sai proovitud ka 200°C-ni kuumutamist, kuid selle tagajärjel muutusid katsekehad pruunikaks, seda arvatavasti orgaanika osalise põlemise tõttu. Seega otsustati edaspidi kuumutada madalama temperatuurini.

Nii tselluloosi fiibrite kui aerogelide katsekehade struktuuri, poore ja koostist uuriti skaneeriva elektronmikroskoobiga. Uuritavad proovid paigaldati süsinikteibiga objektialustele ning kaeti 2 nm kulla kihiga.

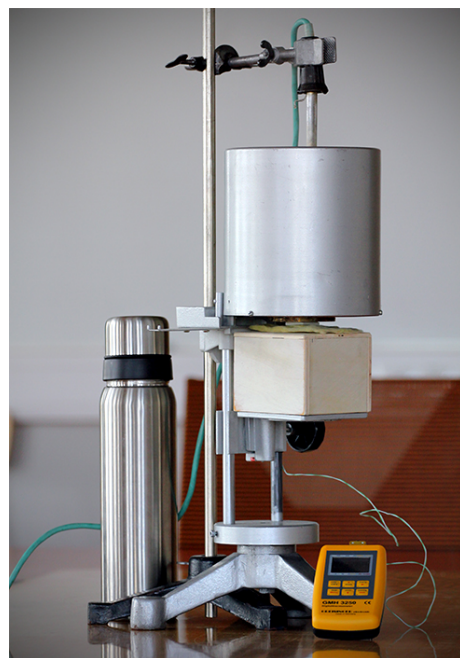
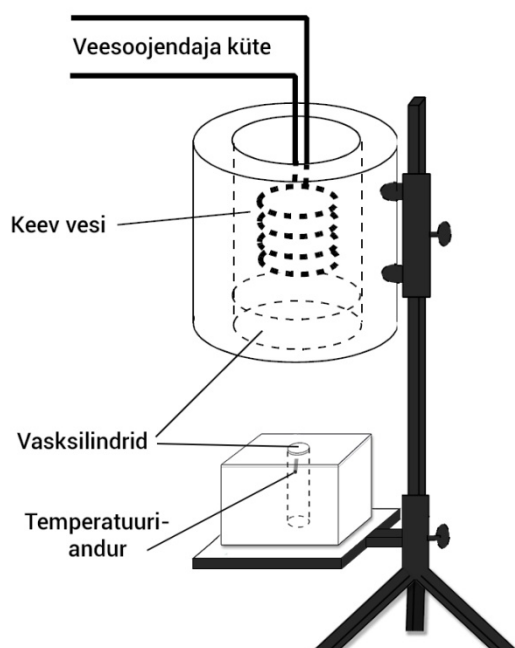
Soojusjuhtivuse ja mehaaniliste omaduste mõõtmiseks valiti välja defektivabamad katsekehad. Katsekehad ei geelistunud täiuslike risttahukate kujuliselt ning seetõttu tuli neid enne mõõtmiste läbiviimist töödelda. Oli oluline, et uuritava materjali kontaktpinnad oleksid paralleelsed ja siledad ning et kontakt katseesadmete pindadega oleks maksimaalne. Sellise olukorra saavutamiseks lihviti katsekehasid ettevaatlikult liivapaberitega. 99% mikrofibrilleeritud tselluloosi sisaldusega katsekeha lihvimiseks ei sobinud, sest oli omadustelt liiga pude ja ei püsinud hästi koos.



Joonis 10. Järgnevate tselluloosisaldustega ränioksiidsete aerogelide katsekehad pärast lihvimist: a) 0% tselluloosi, b) 1% mikrofibrilleeritud puidutselluloosi, c) 1% mikrokristallilist kanepitselluloosi, d) 10% mikrofibrilleeritud puidutselluloosi, e) 10% mikrokristallilist kanepitselluloosi, f) 99% mikrofibrilleeritud puidutselluloosi (ei lihvitud).

### 3.5 Soojusjuhtivuse määramine

Katsekehade soojusjuhtivusteguri määramiseks kasutati seadet, mille tööosa koosneb kahest vaskplokkist, mille vahele asetati uuritav katsekeha. Ülemine plokk on elektriga köetava veevanni põhjaks. Suurem osa alumisest vaskplokkist on isoleeritud ümbritsevast keskkonnast, et minimeerida soojuskadusid. Algne katseseade on kasutusel õppeaines „LOFY.02.055 Materjalifüüsika praktikum I. Mehaanika ja soojus.“ Sellisel kujul ei olnud antud seadet võimalik soovitud katsekehade uurimiseks kasutada ning mõõtmiste jaoks konstrueeriti uus alumine plokk koos hoidikuga. Kui katsekeha koos alumise ploki ja suruda vastu ülemist plokki, siis hakkab soojus kanduma ülemiselt plokilt läbi katsekeha alumise plokini. Vee keemisel on ülemise ploki temperatuur konstantselt 100°C, alumise ploki temperatuuri saab määrata termopaariga.



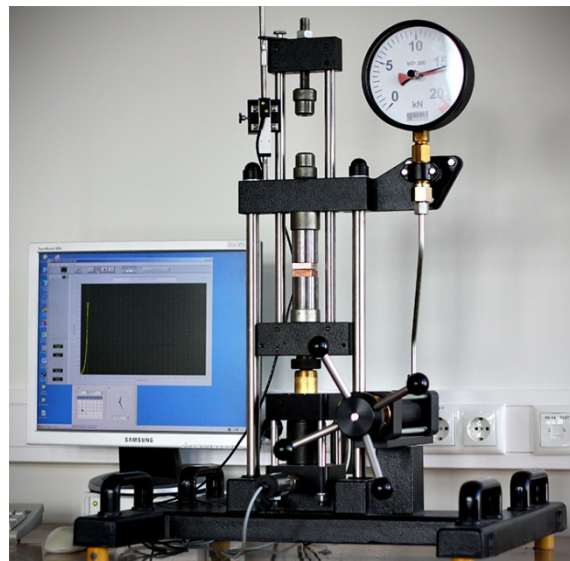
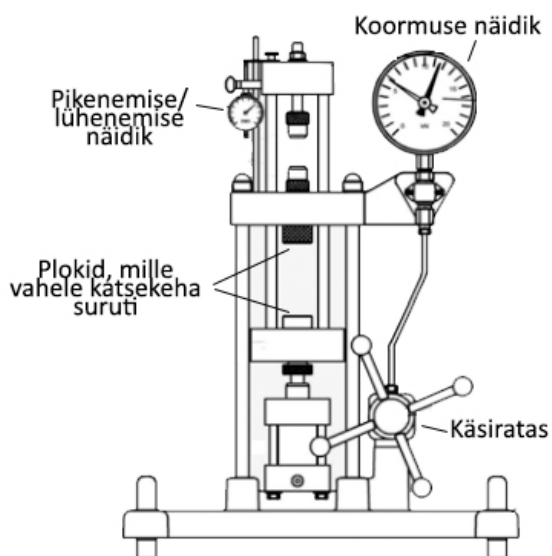
Joonis 11. Soojusjuhtivusteguri mõõteseadme skeem ja foto.

Iga katsekeha puhul mõõdeti vaskplokkide temperatuurivahe ajaline sõltuvus 1000 sekundi jooksul, kusjuures näit kirjutati üles iga 10 sekundi tagant. Pärast iga katse lõpetamist jahutati alumine plokk vedela lämmastiku abil maha ning lasti temperatuuril taastuda toatemperatuurini, et alustada mõõtmisi võimalikult ligilähedastel temperatuuridel.

### 3.6 Mehaaniliste omaduste määramine

Materjali kasutuskõlblikkust arvestades oleks kõige mõistlikum aerogelide iseloomustamine kolme punkti paindekatsesega. Selleks sobivate katseseadmete puudumise ning katsekehade kuju ja omaduste tõttu määrati alternatiivina survekatsel pinge ja deformatsiooni võrdelisustegurit. Katsetati ka Brinelli kõvaduse määramist, kuid nii hapra materjali puhul, nagu seda on aerogel, purunesid katsekehad juba väikesel deformeermisel ning mõranemisest tulenevalt ei saanud deformatsiooniala mõõta.

Survekatsed teostati katseseadmel G.U.N.T. WP300. Katsekehad asetati ükshaaval kahe ploki vahele ning käsiratta abil suurendati katsekehale mõjuvat jõudu. Potentsiaalses elastsuspiirkonnas suurendati rohkemate katsepunktide registreerimise nimel jõudu aeglasemalt. Pikenemise/lühenemise andur registreeris katsekehale mõjuvale jõule vastavad lühenemised.

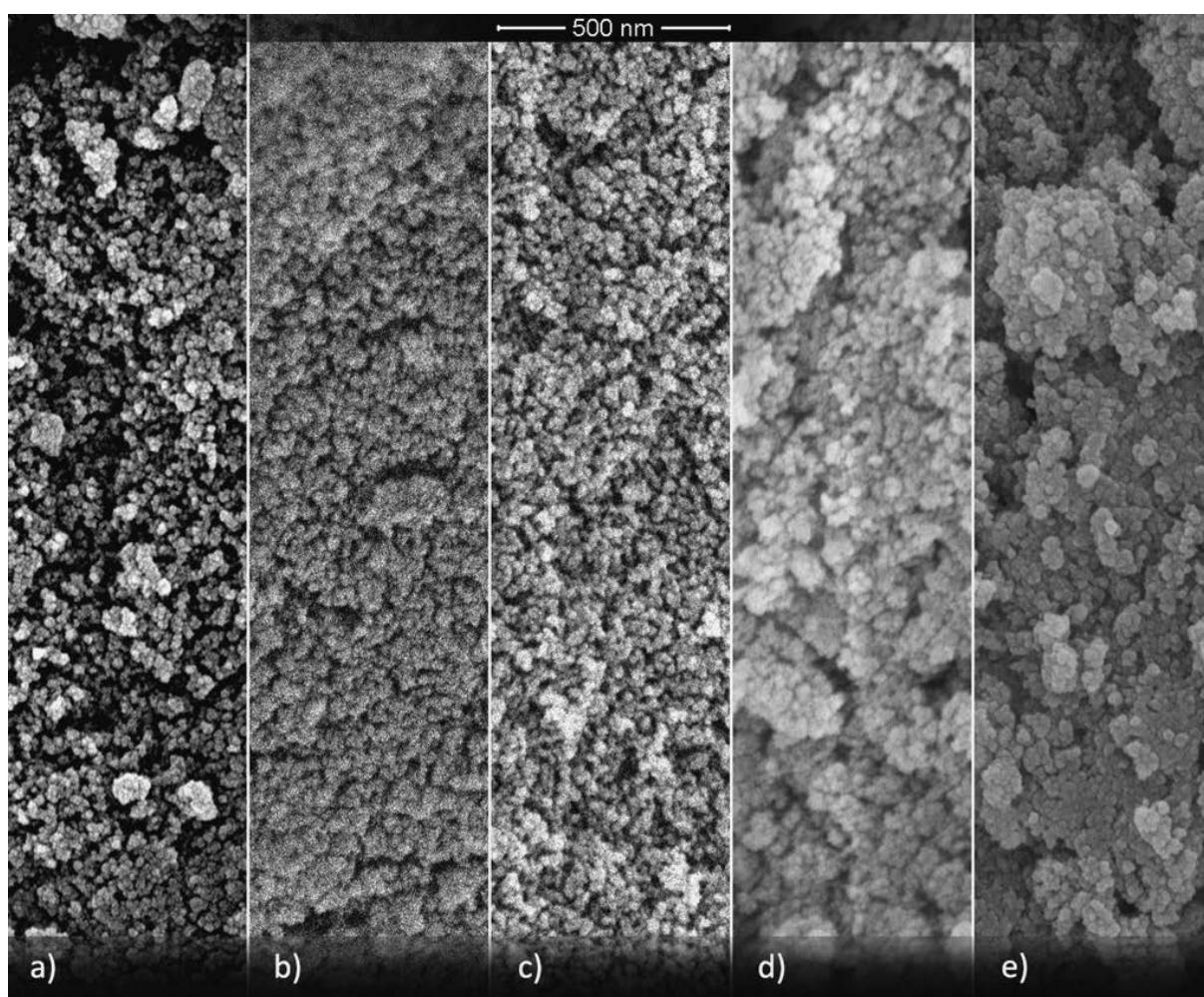


Joonis 12. Survekatseseadme skeem ja foto. [21].

## 4 TULEMUSED JA JÄRELDUSED

### 4.1 SEM JA EDX

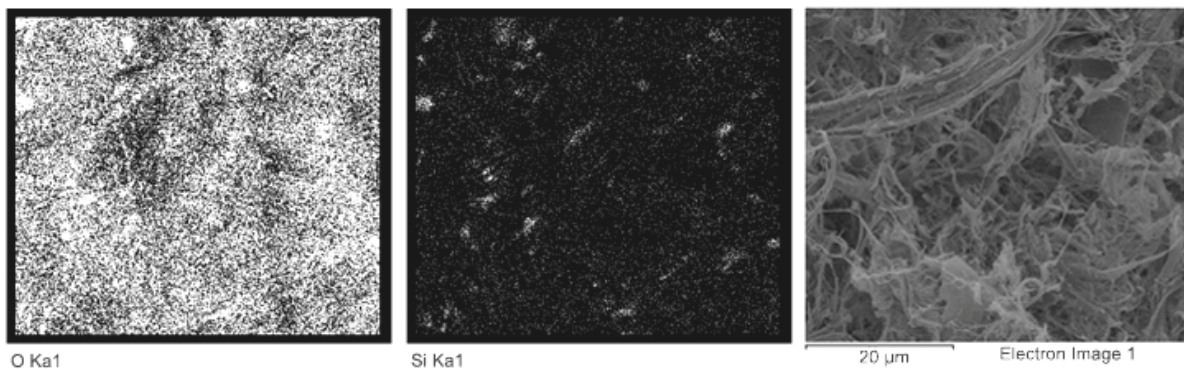
SEM-iga uuriti nii katsekehade poorsust kui struktuuri. Üldisemad, igat katsekeha iseloomustavad, pildid koos tselluloosifiibrite ja -kristallidega on leitavad lisades 7-10. Erinevate katsekehade struktuuri uurides ei ole märgata olulisi erinevusi. Võib järeldada, et tselluloos geelistumisprotsessi märgatavalt ei muuda. Poorsust ja osakeste suurust iseloomustab joonis 13.



Joonis 13. Järgnevate tselluloosisisaldustega ränioksiidsete aerogelide katsekehade poorid SEM-i pildidel: a) 0% tselluloosi, b) 1% mikrofibrilleeritud puidutselluloosi, c) 1% mikrokristallilist kanepitselluloosi, d) 10% mikrofibrilleeritud puidutselluloosi, e) 10% mikrokristallilist kanepitselluloosi.

Piltidelt on näha, et ränioksiid esineb katsekehades sfääriliste osakeste kujul. Suuremate tselluloosisisalduste korral on sfääriliste osakeste mõõtmed suuremad. See tingib ka poorsuse erinevuse. Makropoorsuse vahe on väike ning mikro- ja nanopore antud piltide järgi väga täpselt hinnata ei saa, kuid mesopoorsuse puhul on vahe nähtav. Suuremad osakesed tingivad mesopooride osakaalu vähenemise. Jääb ebaselgeks, kas osakeste suuruse ning poorsuse ja tselluloosi lisamise vahel on seos või on tegemist mõnest teisest faktorist tingitud nähtusega, kuid eelnimetatud tendents on antud tulemuste põhjal nähtav.

99% mikrofibrilleeritud tselluloosi sisaldusega katsekehale tehti EDX uuring, et määrata räni osakaalu ja jaotumist aerogeelis.



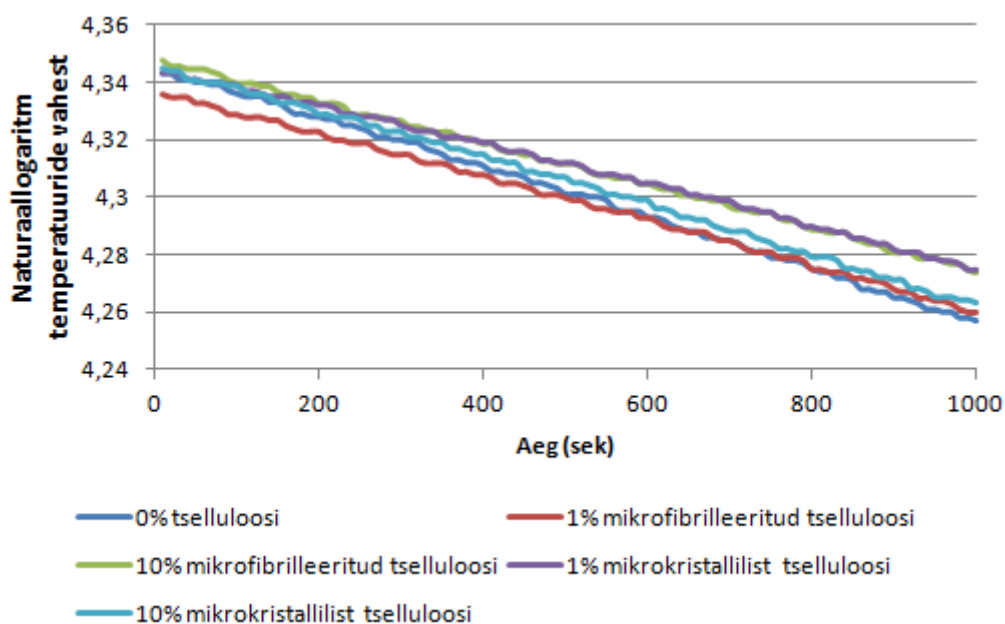
Joonis 14. EDX uuringu hapnikule ja ränile vastavad tulemused ning SEM-i pilt uuritud alast.

Tulemuste põhjal on näha, et ränioksiid ei ole jaotunud ühtlaselt üle kogu katsekeha ning esineb komposiidis pigem eraldi osakestena. Samas ei saa välistada, et ränioksiidi on vähemal määral tekkinud ka tselluloosi pinnale, sest see meetod ei võimalda antud situatsioonis väga väikeste sisalduste lokaalset määramist.

Koostise kvantitatiivse analüüsi tulemused on nähtavad lisa 11. Leiti, et 99% mikrofibrilleeritud tselluloosi sisaldusega katsekehas moodustab räni osakaal uuritavas alas 2,46% massist ja 1,16% aatomitest. Kuid kuna on näha, et räni ei ole uuritavas alas homogeenselt jaotunud, siis ei saa ka eeldada, et selline räni protsentuaalne jaotumine iseloomustaks tervet katsekeha.

## 4.2 Soojusjuhtivustegur

Soojusjuhtivusteguri saab välja arvutada aja ning soojust andva ja soojust vastuvõtva ploki temperatuuride vahe naturaallogaritmi sõltuvuse põhjal. Seda sõltuvust iga katsekeha kohta kirjeldab joonis 15.

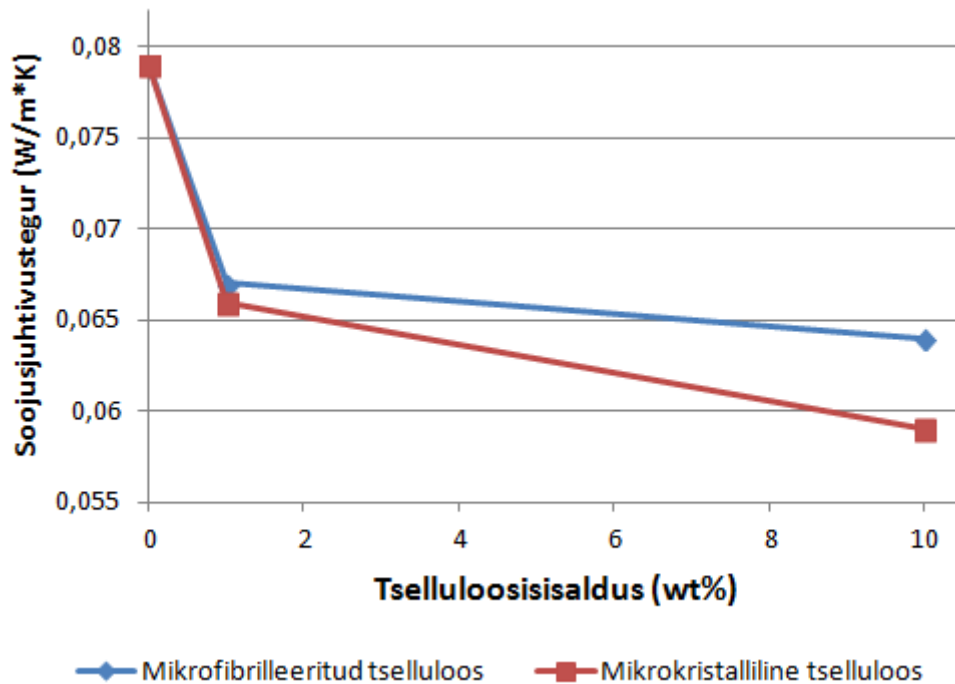


Joonis 15. Temperatuuride vahe naturaallogaritmi sõltuvus ajast soojusjuhtivusteguri määramisel.

Mõõdetud soojusjuhtivustegurid ning nende sõltuvus tselluloosisisaldusest on esitatud tabelis 2 ning joonisel 16.

Tselluloosisisaldus	Soojusjuhtivustegur
0% tselluloosi	0,079 W/m*K
1% mikrofibrilleeritud tselluloosi	0,067 W/m*K
10% mikrofibrilleeritud tselluloosi	0,064 W/m*K
1% mikrokristallilist tselluloosi	0,066 W/m*K
10% mikrokristallilist tselluloosi	0,059 W/m*K

Tabel 2. Soojusjuhtivusteguri sõltuvus tselluloosisisaldusest.



Joonis 16. Soojusjuhtivusteguri sõltuvus tselluloosisisaldusest.

Võrreldes kirjanduses esinevate näidetega, selgus mõõtmiste tulemusel mõnevõrra üllatuslikult, et nii mikrofibrilleeritud kui mikrokristallilise tselluloosi puhul vähendas lisatud tselluloos aerogeelide soojusjuhtivustegureid ning seega paranes nende soojusisolatsioonivõime. Juba 1% tselluloosi lisamine langetas märgatavalt soojusjuhtivusteguri väärtust ning 10% lisamine langetas seda veelgi. Mikrokristalliline tselluloos näitas mikrofibrilleeritud tselluloosist mõnevõrra paremaid tulemusi ning katseseeria kõige parem soojusisolatsioonivõime esines 10% mikrokristallilise tselluloosi sisaldusega katsekehal.

Soojusjuhtivustegur määrati ka 99% mikrofibrilleeritud tselluloosi sisaldusega aerogeelil ning väärtuseks saadi 0,095 W/m\*K. Kuigi on näha, et nii suure tselluloosisisalduse korral soojusjuhtivustegur kasvas ja soojusisolatsioonivõimes kahanes, siis antud arväärtusesse tuleb suhtuda veidi ettevaatlikult. Nimelt deformeerus katsekeha plokkide vahel kokkusurudes ning ei olnud võimalik määrata plokkide ja katsekeha kokkupuutepinna suurust. Samuti muutis kokkusurumine katsekeha paksust ja tihedust ning mõjutas arvutuslikult soojusjuhtivusteguri väärtust.

Põhjuseid, miks teataval määral tselluloosi lisamine soojusjuhtivustegurit vähendab, võib olla mitmeid, kuid ainuõiget põhjendust sellele nähtusele ei ole võimalik hetkel anda. Põhjus võib olla selles, et tselluloosiosakesed on oksiidi sisse integreeritud nõnda, et vähendavad liitmaterjali soojusjuhtivust. Samas võib põhjus olla kaudsem. Nagu SEM-i piltide juures on välja toodud, siis tselluloosi lisamine võib olla põhjuseks, miks osakeste ja pooride suurus katsekehades erinev on. Suuremate osakeste puhul vähenes mesopooride osakaal, kuid võisid tekkida sobivama suurusega mikro- ja nanopoorid ning seda samuti sfääriliste osakeste sees.

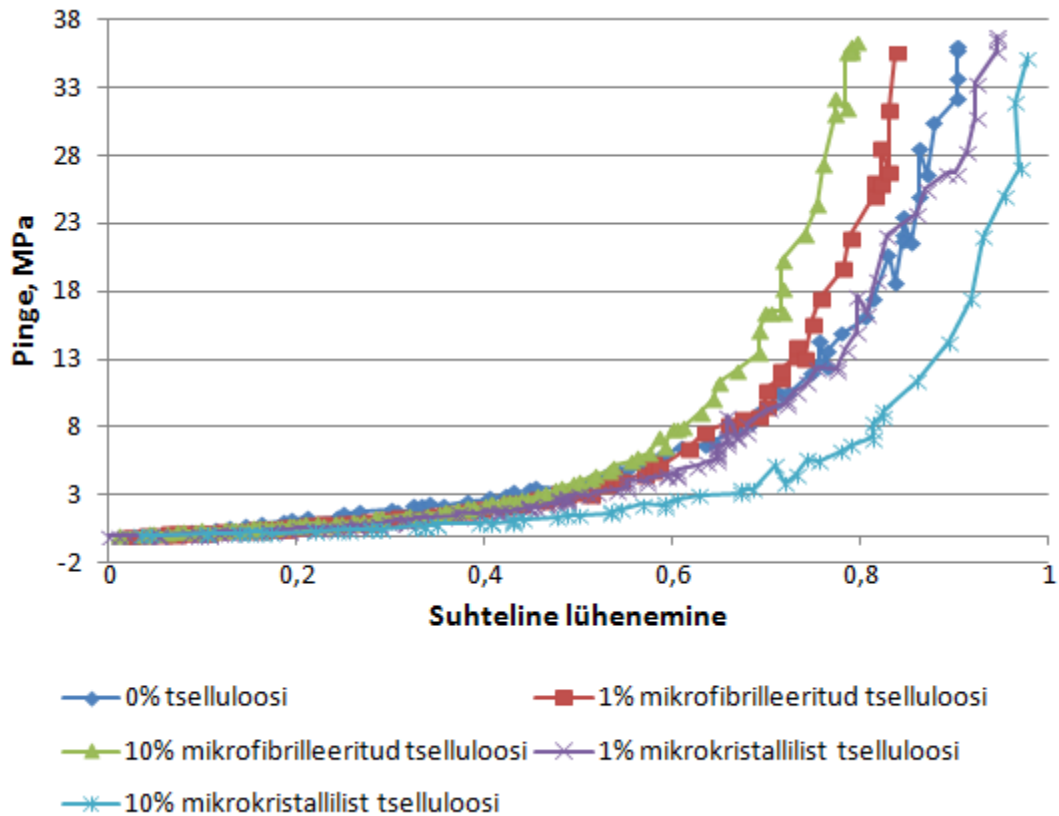
Lisaks eelnevate seletuste osakaalu erinevusele, võisid mikrofibrilleeritud ja mikrokristallilise tselluloosi lisamise tulemuste vahet põhjustada ka nende endi erinev soojusjuhtivustegur ning erinev dispergeerituse tase katsekehas.

Kuna antud katseseeria parimad soojusisolatsiooni omadused ilmnisid 10% katsekehade puhul, siis võib eeldada, et soojuslike omadusi silmas pidades on optimaalne tselluloosilisandi kontsentratsioon aerogeelides 10% ja 99% vahel.

Kirjanduse põhjal on küll puhta ränioksiidse aerogeeliga saavutatud paremaid soojusjuhtivusteguri näitajaid ( $0,015 \text{ W/m}^2\text{K}$ ) kui käesolevas uurimuses lisandita materjali puhul, kuid see annab põhjust oletada, et katsekehade valmistamismetoodikat muutes on võimalik parandada veelgi ka tselluloosi lisandiga aerogeelide soojusisolatsioonivõimet. [1].

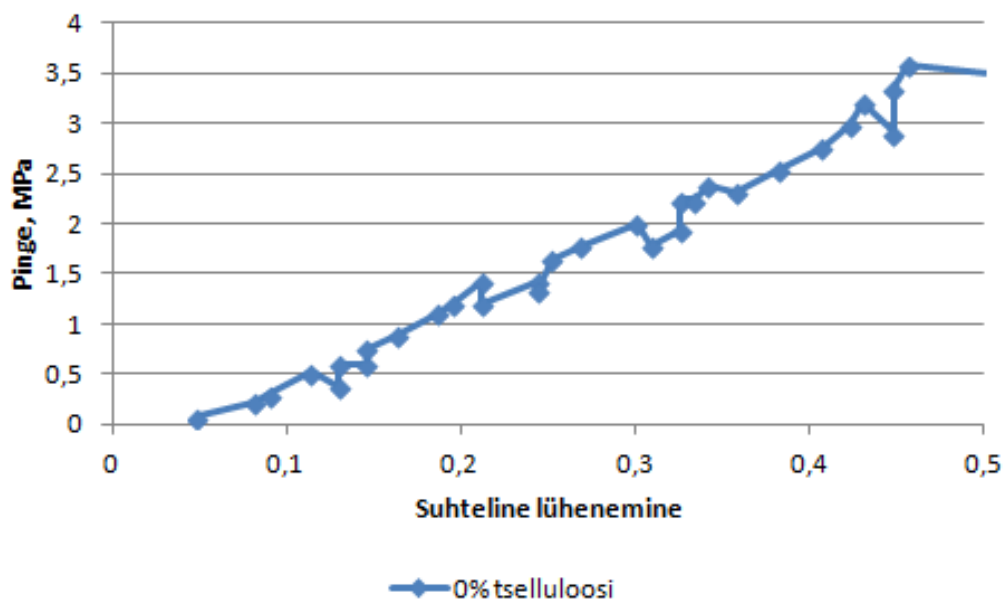
### 4.3 Mehaanilised omadused

Katsekeha pindala ja paksust teades saadi katsekehale mõjuva pinge ja katsekeha suhtelise deformatsiooni väärtused ning nende omavaheline sõltuvus on esitatud joonisel 17.



Joonis 17. Pinge ja suhtelise lühenemise sõltuvus survekatsetel.

Kuna juba üsna survekatse alguses oli kuulda katsekehade murenemisele viitavat heli ning purunemist oli märgata ka visuaalselt, siis võis järeldada, et tegu ei ole elastse deformatsiooniga ning määrata saab vaid pinget ja deformatsiooni võrdelisustegurit. Seda tõestab ka joonis 18, mis näitab, et graafiku tõus erineb lineaarsest oluliselt rohkem kui seda saaks põhjustada seadme jõusensori loomulik triiv.

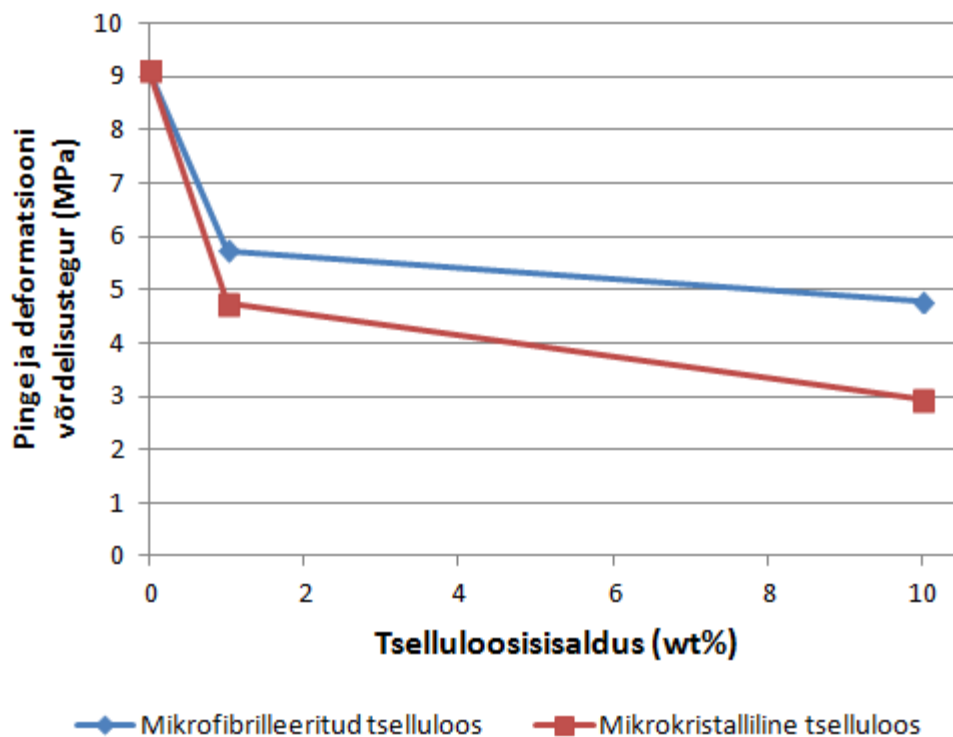


Joonis 18. 0% tselluloosisaldusega katsekeha survetesti algus.

Tuginedes joonisele 17, arvutati välja pinge ja deformatsiooni võrdelisusteguri väärtused kõikidele katsekehadele. Pinge ja deformatsiooni võrdelisustegurid ning nende sõltuvus tselluloosisaldusest on esitatud tabelis 3 ning joonisel 19.

<b>Tselluloosisaldus</b>	<b>Pinge ja deformatsiooni võrdelisustegur</b>
0% tselluloosi	9,113 MPa
1% mikro fibrilleeritud tselluloosi	5,739 MPa
10% mikro fibrilleeritud tselluloosi	4,792 MPa
1% mikro kristallilist tselluloosi	4,731 MPa
10% mikro kristallilist tselluloosi	2,936 MPa

Tabel 3. Pinge ja deformatsiooni võrdelisusteguri sõltuvus tselluloosisaldusest.



Joonis 19. Pinge ja deformatsiooni võrdelisusteguri sõltuvus tselluloosisisaldusest.

Nii mikrofibrilleeritud kui mikrokristalliline tselluloos vähendasid aerogelide pinge ja deformatsiooni võrdelisustegurit. Nagu soojuslike omaduste puhul, siis ka mehaaniliste omaduste puhul muutis mikrokristalliline tselluloos aerogelide omadusi rohkem kui mikrofibrilleeritud tselluloos. Ka siin võib tuua põhjenduseks mikrokristallilise tselluloosi parema dispergeerituse komposiidis.

Nagu eelnevalt mainitud, siis survetest iseloomustab küll materjalide tugevusomadusi, kuid nii antud katset kui ka üldisemalt materjali kasutuskõlblikkust arvestades on olulisem aerogelide hapruse ja painduvuse hindamine. Seega tasub tähelepanu pöörata ka vaatluslikele tähelepanekutele.

Tselluloosivaba aerogeli katsekeha murenes survetestil oluliselt kiiremini kui tselluloosiga katsekehad ning see näitab, et tselluloosi lisamine vähendab aerogelide haprust. 1% tselluloosisisaldusega katsekehasid ja tselluloosivaba katsekeha vaatluslikult võrreldes ei ole võimalik veel nende mehaanilistel omadustel väga selget vahet teha. 10% tselluloosisisaldusega katsekehade puhul on aga selgelt näha, et käes deformeerides on nad painduvamad ning enne purunemist nii elastselt kui plastselt rohkem kokkusurutavad.

Katseandmeid ning vaatluslikke tähelepanekuid kombineerides võib järeldada, et tselluloosi lisamisega vähenes aerogeelide haprus ning suurenes nende elastsus. Viimast võib järeldada seetõttu, et pinge ja deformatsiooni võrdelisustegur vähenes. Kui võtta arvesse ka vaatluslikult registreeritud vähenenud haprus, siis võib eeldada, et suuremate tselluloosisisalduste korral purunenud materjalisiseste sidemete arv katsekehale mõjuva pinge kohta kas vähenes või jäi samaks, kuid ei suurenenud. Seega tselluloosi lisamine jättis samaks või suurendas elastse deformatsiooni osakaalu survetestil. Seda tendentsi ning väiksemaid võrdelisusteguri väärtusi arvestades võibki väita, et tselluloosi lisamine muutis aerogeele elastsemaks.

99% mikrofibrilleeritud tselluloosi sisaldusega aerogeele katsekeha hävis juba soojusjuhtivusteguri määramise käigus. Suur pudedus, kergelt lagunev struktuur ning suur plastne deformatsioon näitasid aga, et reaalse rakenduste jaoks soojusisolatsiooni valdkonnas antud materjal kuigi hästi ei sobi.

## 4.4 Edasised tegevused

Käesoleva uurimuse käik ja saadud tulemused andsid palju ideid, kuidas arendustegevust jätkata. Saab muuta nii kasutuselolevat protseduuri valmistamise parameetrite muutmise läbi kui ka katsetada uusi tehnikaid ning lisada või asendada komponente.

Kuigi antud uurimuse käigus saadi mikrokristallilise tselluloosiga huvipakkuvamaid tulemusi kui mikrofibrilleeritud tselluloosiga, siis ei saa väita, et tegu on kõige optimaalsema tselluloosivormiga. Seetõttu tasuks uurida ka tselluloosi teisi vorme.

SEM-i piltide analüüsil ilmnes, et aluselise katalüsaatori kasutamise tulemusel on ränioksiid katsekehades sfääriliste osakeste kujul. Happelise katalüsaatori tulemusel moodustuvad lineaarsemad ränioksiidi harud, kuid sellega üldiselt kaasneb veelgi suurem haprus. Samas võiksid lineaarsed ränioksiidi harud sobituda paremini kokku tselluloosiga ning kokkuvõttes võiks sellise komposiidi omadused paraneda, arvestades nii soojusisolatsioonivõimet kui mehaanilisi omadusi.

Painduvuse parandamiseks võib kasutada või lisada mõnda teist alkoksiidi, näiteks dimetüüldimetoksisilaani (DMDMS). –Si-O– ahelad ei moodustuks siis mitte neljas suunas, nagu TMOS-i puhul, vaid kahes suunas. Kahes suunas paiknevad metüülrühmad suurendaksid seega struktuuri elastsust.

Komponentide vahekordade muutmine, näiteks metanooli koguse suurendamine võiks aidata kaasa soojusjuhtivusteguri vähenemisele. Katsekehade ruumala suureneb, mis omakorda tähendab väiksemat tihedust ja suuremat poorsust.

Arvestades tootmisprotsessi ning reaalsete rakenduste tasuvust, on huvipakkuv perkolatsioonipunkti leidmine. Selles punktis on tselluloosi kogus aerogeelis optimaalne ning tselluloos moodustab kogu materjali ühendava võrgustiku. Sellisel juhul võib osutada võimalikuks aerogelide valmistamine ja kuivatamine normaaltingimustes, st. saaks jätta kõrvale tülika ja kalli superkriitilise kuivatamise protsessi. Tselluloosi võrgustik võiks suuta hoida kuivamise käigus struktuuri ning pindpinevusjõud ei oleks piisavalt suured, et seda struktuuri lõhkuda.

Struktuuri teket ja pooride suurust mõjutavad kindlasti ka segu käsitlemine enne geelistumist ning geelistumise aeg. Pikema geelistumise ajaga võiks kaasnedä suurem poorsus, kuid

tselluloosi lisamine nõuab suhteliselt kiiret geelistumise aega, et tagada homogeensus ning vältida põhja sadenemist. Saab uurida hõõrde-segaja ja UH vanni kasutamise parameetrite muutmise ja kombineerimise mõju struktuurile ja poorsusele. Samuti võib proovida segu jätmist UH vanni koos vormiga. Sidemed saaksid hakata tekkima ning tselluloos saaks jaotuda homogeenselt üle katsekeha. Kui vormi välja tõstmisel UH vannist toimuks geelistumine kiiresti, ei jõuaks tselluloos põhja sadeneda.

Mehaaniliste omaduste paremaks hindamiseks on vaja leida katseseadmed, millega vajalikke mõõtmisi läbi viia (eelkõige paindekatse) ning katsekehad tuleb suuta viia mõõtmiste jaoks sobivale kujule.

## 5 KOKKUVÕTE

Käesoleva töö eesmärgiks oli tselluloosilisandi mõju uurimine ränioksiidsete aerogeelide omadustele. Katsed viidi läbi kahe erineva tselluloosilisandiga, milleks olid mikrofibrilleeritud puidutselluloos ning mikrokristalliline kanepitselluloos. Katseseeria käigus hinnati mõjusid katsekehadel, mis sisaldasid 0%, 1% ja 10% lisandit. Valmistati ka 50% ja 99% tselluloosilisandiga katsekehad, kuid sarnase meetodiga valmistamisel ei saavutatud tulemusi, mis edasi uurimist vääricks.

Tselluloosi mõju hindamiseks uuriti saadud komposiitide omadusi SEM-i, EDX-i, soojusjuhtivusteguri määramise seadme ning survekatseseadmega.

Tulemuste põhjal võis teha järgnevaid tähelepanekuid ning järeldada järgnevaid mõjusid, mis on tingitud tselluloosi lisamisest ränioksiidsele aerogeelile:

- Tselluloosi lisamine kuni 10% ulatuses ei mõjutanud märgatavalt aerogeeli geelistumisprotsessi ning struktuuri.
- Tselluloosi lisamine kasvatas ränioksiidi osakeste suurust ning sellest tulenevalt esines muutusi poorsuses. Eeskätt vähenes mesopoorsus, kuid võib eeldada ka muutusi mikro- ning nanopooride suuruses ja jaotumises.
- Tselluloosi lisamine vähendas aerogeelide soojusjuhtivustegurit ning suurendas sellega nende soojusisolatsioonivõimet.
- Tselluloosi lisamine parandas aerogeelide mehaanilisi omadusi. Vähenesid haprus, pinge ja deformatsiooni võrdelisustegur, suurenesid elastsus ning paindumus.
- Mikrokristallilise kanepitselluloosilisandiga materjal oli mikrofibrilleeritud puidutselluloosiga aerogeelist parem nii soojuslike, kui ka mehaaniliste omaduste poolest.

Saab väita, et tselluloosi lisamine ränioksiidsele aerogeelile parandab materjali omadusi, pidades silmas eelkõige kasutus- ja käsitlemiskõlblikkust isolatsioonimaterjalina. Tulemuste ning uuringu käigus tehtud tähelepanekute põhjal sai kogutud ettepanekuid edasiseks uurimiseks, et parandada soovitud omadusi veelgi ja töötada välja paremaid soojusisolatsiooni-lahendusi.

## 6 SUMMARY

### THE EFFECT OF CELLULOSE ADDITIVE ON MECHANICAL AND THERMAL CHARACTERISTICS OF SILICA AEROGEL

The purpose of this research was determining the effect of dispersing cellulose into silica aerogels. Two types of cellulose were used in the experiments – microfibrillated wood cellulose and microcrystalline hemp cellulose. The effects were measured on specimens which included 0%, 1% and 10% of cellulose. Samples with 50% and 99% of cellulose were also prepared with the same method but they did not yield results which were of further interest.

In order to study the effect of cellulose additive heat transfer coefficients were determined with a special test unit, mechanical properties were evaluated by compression test and SEM and EDX were used for analysing the structure and composition of the composites.

Based on the results the following conclusions could be drawn:

- Adding cellulose up to 10% did not considerably affect the structure and gelation process of the aerogels.
- Adding cellulose increased the size of silica particles and thus affected the porosity. The proportion of mesopores decreased and changes in the measures and proportion of micro- and nanopores can also be presumed.
- Adding cellulose decreased the heat transfer coefficient and therefore increased the heat insulation properties of the aerogels.
- Adding cellulose improved the mechanical properties of the aerogels. The results showed that brittleness and the proportion factor of stress versus deformation decreased whereas elasticity and flexibility improved.
- Compared to microfibrillated wood cellulose, microcrystalline hemp cellulose additive caused greater improvement in both mechanical as well as thermal properties of aerogels.

The improved thermal and mechanical properties show that dispersing cellulose into silica aerogel enhances its suitability as an insulation material. New ideas and suggestions for further research were obtained from the results and observations for developing superior insulation solutions.

## 7 VIITED

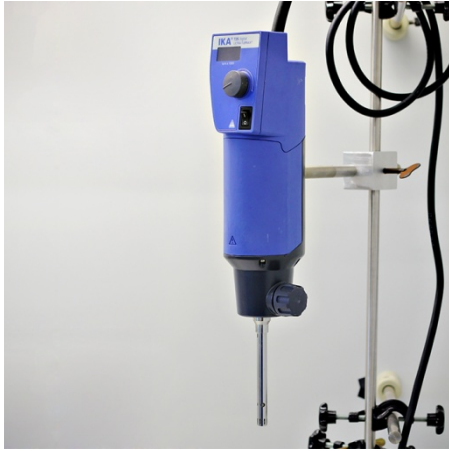
- [1]. P. B. Wagh, R. Begag, G. M. Pajonk, A. Venkateswara Rao, D. Haranath, „Comparison of some physical properties of silica aerogel monoliths synthesized by different precursors“, *Materials Chemistry and Physics*, **57**, 214-218 (1999).
- [2]. A. S. Dorcheh, M. H. Abbasi, „Silica aerogel; synthesis, properties and characterization“, *Journal of Materials Processing Technology*, **199**, 10-26 (2008).
- [3]. E. Frackowiak, F. Béguin, „Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors“, *Carbon*, **39**, 937-950 (2001).
- [4]. C.A. García-González, M. Alnaief, I. Smirnova, „Polysaccharide-based aerogels—Promising biodegradable carriers for drug delivery systems“, *Carbohydrate Polymers*, **86**, 1425-1438 (2011).
- [5]. J. L. Gurav, I.-K. Jung, H.-H. Park, E. S. Kang, D. Y. Nadargi, „Silica Aerogel: Synthesis and Applications“, *Journal of Nanomaterials*, **2010**, (2010).
- [6]. I. Siró, D. Plackett, „Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review“, *Cellulose*, **17**, 459-494 (2010).
- [7]. B. Wicklein, A. Kocjan, G. Salazar-Alvarez, F. Carosio, G. Camino, M. Antonietti, L. Bergstrom, „Thermally insulating and fire-retardant lightweight anisotropic foams based on nanocellulose and graphene oxide“, *Nature Nanotechnology*, **10**, 277-283 (2015).
- [8]. M. Pääkkö, J. Vapaavuori, R. Silvennoinen, H. Kosonen, M. Ankerfors, T. Lindström, L. A. Berglund, O. Ikkala, „Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities“, *Soft Matter*, **12**, 2492-2499 (2008).
- [9]. H. Kangas, P. Lahtinen, A. Sneek, A.-M. Saariaho, O. Laitinen, E. Hellen, „Characterization of fibrillated celluloses. A short review and evaluation of characteristics with a combination of methods“, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, **29**, 129-143 (2014).
- [10]. A. Sutka, S. Kukle, J. Gravitis, A. Berzins, „Chemical and physical modification of hemp fibres by steam explosion technology“, *kogumikus IOP Conference Series – Materials Science and Engineering*, M. Brik, S. Zazubovits, A. Kikas, R. Parna, eds. (IOP Publishing LTD, Bristol, England, 2013).
- [11]. C.-Y. Kim, J.-K. Lee, B.-I. Kim, „Synthesis and pore analysis of aerogel–glass fiber composites by ambient drying method“, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **313-314**, 179-182 (2008).

- [12]. M. A. B. Meador, S. L. Vivod, L. McCorkle, D. Quade, R. M. Sullivan, L. J. Ghosn, N. Clark, L. A. Capadona, „Reinforcing polymer cross-linked aerogels with carbon nanofibers“, *Journal of Materials Chemistry*, **16**, 1843-1852 (2008).
- [13]. L. Li, B. Yalcin, B. N. Nguyen, M. A. B. Meador, M. Cakmak, „Flexible Nanofiber-Reinforced Aerogel (Xerogel) Synthesis, Manufacture, and Characterization“, *ACS Applied Materials ja Interfaces*, **11**, 2491-2501 (2009).
- [14]. S. T. Nguyen, J. Feng, S. K. Ng, J. P. W. Wong, V. B. C. Tan, H. M. Duong, „Advanced thermal insulation and absorption properties of recycled cellulose aerogels“, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **445**, 128-134 (2014).
- [15]. S. Zhao, G. Sebe, R. Wu, R. V. R. Virtudazo, „Multiscale Assembly of Superinsulating Silica Aerogels Within Silylated Nanocellulosic Scaffolds: Improved Mechanical Properties Promoted by Nanoscale Chemical Compatibilization“, *Advanced Functional Materials*, **25-15**, 2326-2334 (2015).
- [16]. R. Talviste. (2012). „Supercritical CO<sub>2</sub> treatment of thermomechanically pre-treated aspen wood fibres“, magistratöö, Tallinna Tehnikaülikool.
- [17]. *Leica Microsystems'i kodulehekül*, Kasutatud 30.05.2015 [http://www.leica-microsystems.com/fileadmin/downloads/Leica%20EM%20CPD300/Application%20Notes/EMCPD300\\_Application\\_Booklet\\_05\\_14\\_screen.pdf](http://www.leica-microsystems.com/fileadmin/downloads/Leica%20EM%20CPD300/Application%20Notes/EMCPD300_Application_Booklet_05_14_screen.pdf)
- [18]. H. Siimon. (2013). Praktikumijuhend „Halbade soojusjuhtide soojusjuhtivuse mõõtmine“ aines *Materjalifüüsika praktikum I. Mehaanika ja soojus*. Kasutatud 30.05.2015.
- [19]. H. Siimon. (2013). *Aine mehaanilised ja soojuslikud omadused*. Loengukonspekt. Kasutatud 30.05.2015.
- [20]. M. Moner-Girona, E. Martinez, A. Roig, J. Esteve, E. Molins, „Mechanical properties of silica aerogels measured by microindentation: influence of sol-gel processing parameters and carbon addition“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **285**, 244-250 (2000).
- [21]. *G.U.N.T Gerätebau GmbH kodulehekül*, Kasutatud 30.05.2015 <http://www.gunt.de/networks/gunt/sites/s1/mmcontent/produktbilder/02030000/Datenblatt/02030000%202.pdf>

## 8 TÄNUAVALDUSED

Soovin tänada kõiki, kes aitasid kaasa minu bakalaureusetöö valmimisele. Eelkõige avaldan tänu juhendajatele Martin Järveküljele ja Triin Kangurile, kes aitasid igati nii nõu kui jõuga. Lisaks tänan Fredrik Pungat, kes aitas valmis ehitada soojusjuhtivusteguri määramise seadme, Rando Saart, kes aitas teostada SEM-i ja EDX-i mõõtmisi, Martin Timuskit, kes lubas kasutada hõörde-segajat ning Hele Siimonit nõuannete eest.

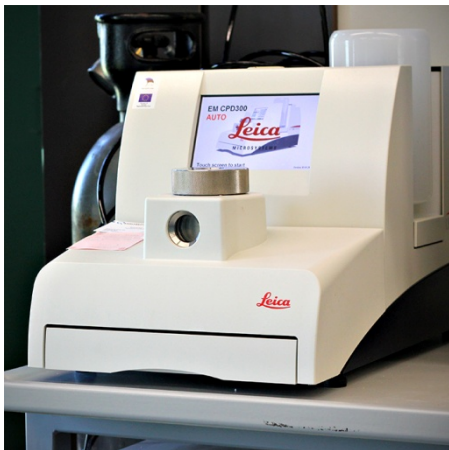
## 9 LISAD



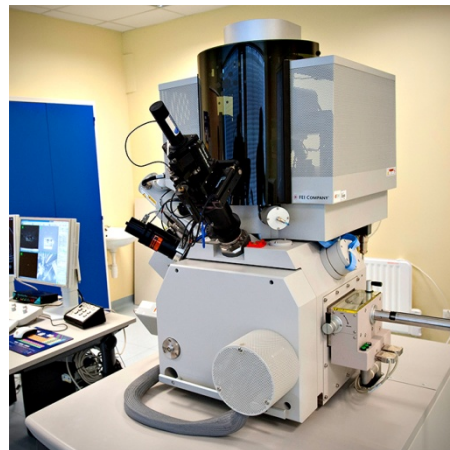
Lisa 1. Hõõrde-segaja IKA T25 Digital Ultra-Turrax.



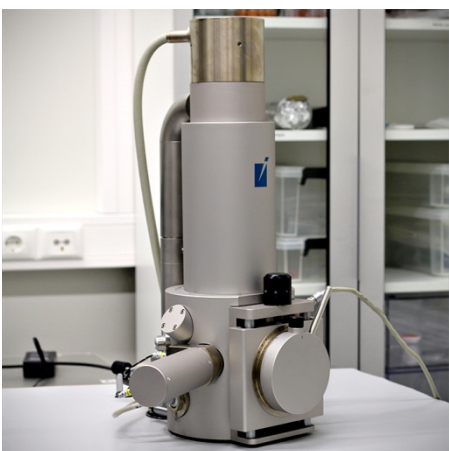
Lisa 2. Ultrahelivann Bandelin Sonorex Super RK 514 BH.



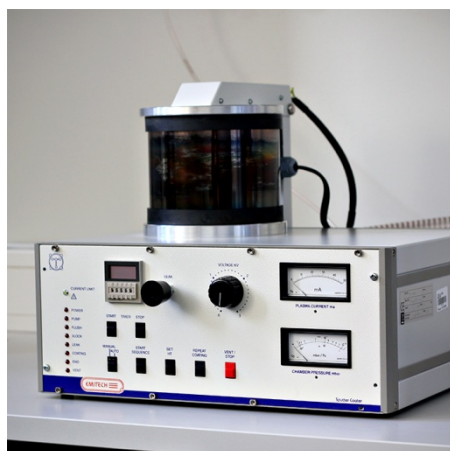
Lisa 3. Leica EM CPD300 superkriitiline kuivati.



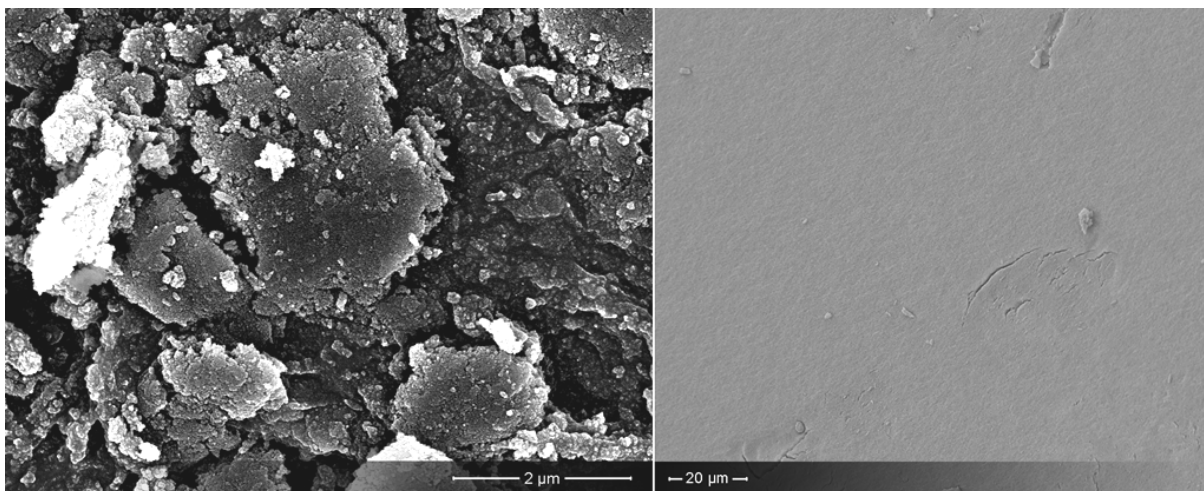
Lisa 4. SEM FEI Helios NanoLab 600.



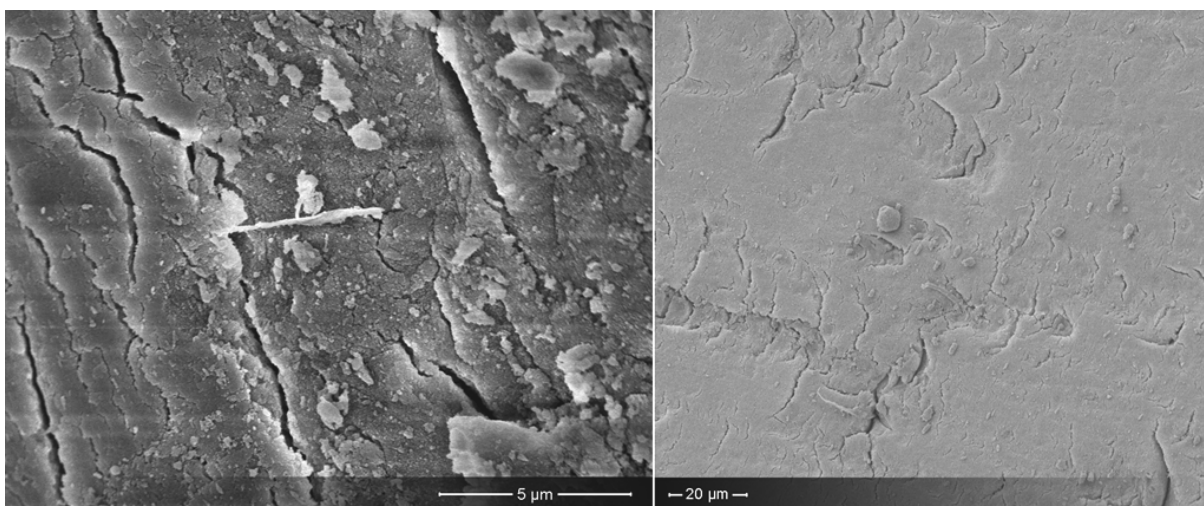
Lisa 5. SEM Tescan Vega II.



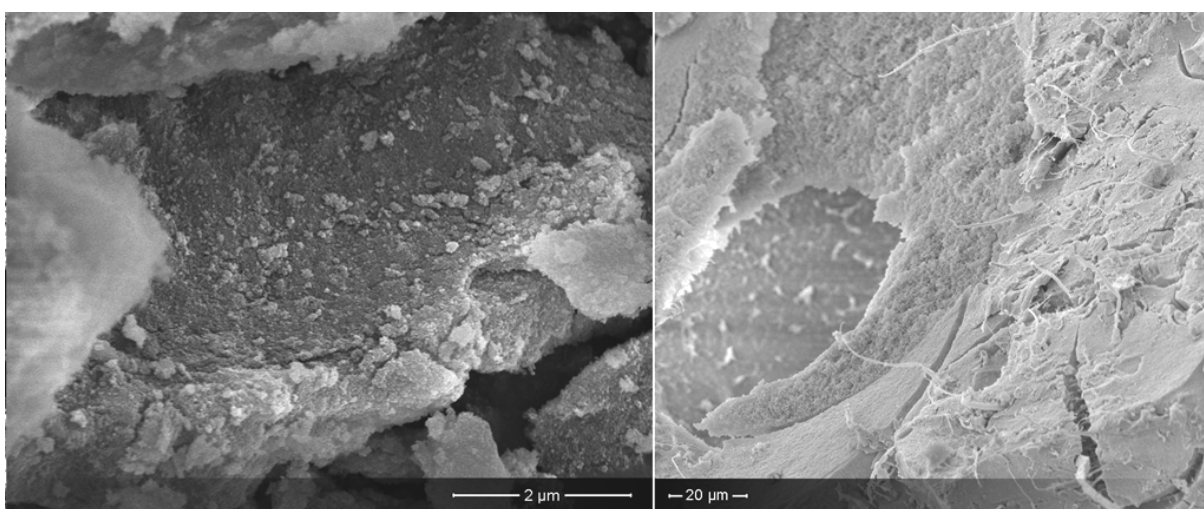
Lisa 6. Katmismasin Quorum Technologies SC7640.



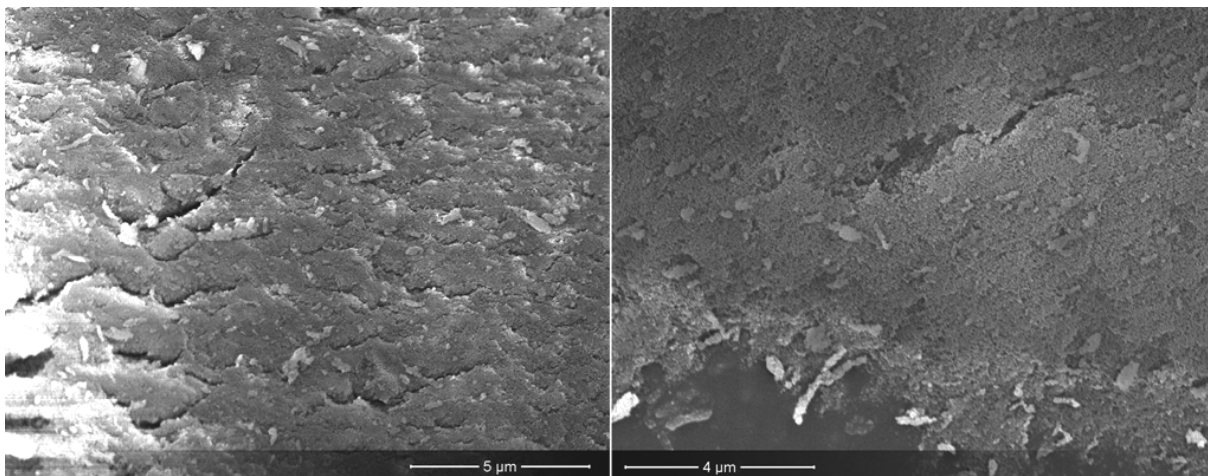
Lisa 7. SEM-i pildid 0% tselluloosisaldusega katsekehast.



Lisa 8. SEM-i pildid 1% mikro fibrilleeritud puidutselluloosi sisaldusega katsekehast.



Lisa 9. SEM-i pildid 10% mikro fibrilleeritud puidutselluloosi sisaldusega katsekehast.



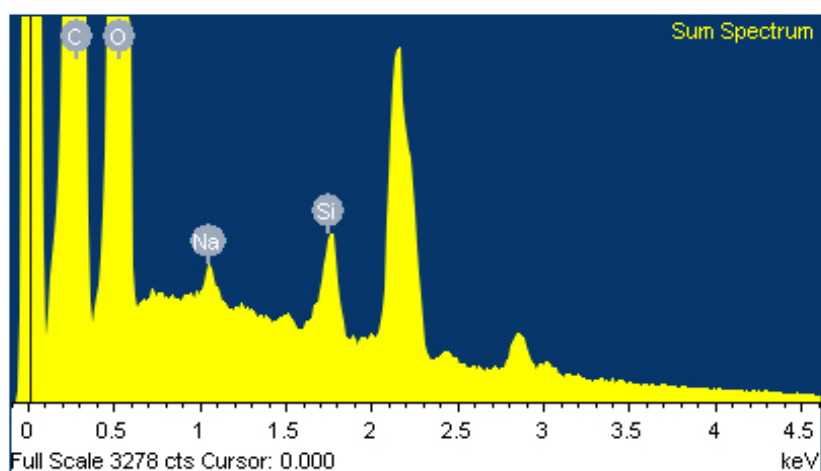
Lisa 10. SEM-i pildid 1% (vasakul) ja 10% (paremal) mikrokrustallilise kanepitselluloosi sisaldusega katsekehadest.

Spectrum processing :  
 Peaks possibly omitted : 2.135, 2.422, 2.840, 3.014 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 3

Standard :  
 C CaCO<sub>3</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM  
 O SiO<sub>2</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Si SiO<sub>2</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
CK	65.00	71.92
OK	32.11	26.67
NaK	0.42	0.24
SiK	2.46	1.16
Totals	100.00	



**INCA**

Lisa 11. EDX koostise kvantitatiivse analüüsi tulemused uuritavas alas.

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

Mina, Mart Salumäe,

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

„Tselluloosilisandi mõju ränioksiidse aerogeeli mehaanilistele ja soojuslikele omadustele“,

mille juhendajad on Triin Kangur ja Martin Järvekülg,

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu 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 **01.06.2015**