

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja Tehnoloogiateaduskond

Tehnoloogiainstituut

Inna Baranova

**IOONSETE MAHTUVUSLIKE LAMINAATIDE MASSTOOTMISMEETODI
VÄLJATÖÖTAMINE**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: teadur Urmas Johanson

järeldoktor Indrek Must

doktorant Friedrich Kaasik

Tartu 2015

Sisukord

Töös kasutatud lühendid.....	4
1. Sissejuhatus.....	5
2. Valdkonna ülevaade.....	6
2.1 Elektroaktiivsete polümeeride ajalugu	6
2.1.1 Elektroonsed EAPd (DEAP).....	6
2.1.2 loonsedEAPd (IEAP): ajalugu ja tööpõhimõte.....	7
2.3 IEAP komposiitidevalmistamise meetodid	9
2.3.1 loonvahetus- redutseerimismeetod	9
2.3.2 Kiht-kihilt valmistamise meetod	10
2.3.3 Otsene koostemeetod	11
3. Kasutatud materjalid ja mõõtmismetoodika	12
3.1 Kasutatud materjalid ja seadmed	12
3.2 Mõõtmismetoodika	13
3.2.1 Mõõtesignaali genereerimine ja elektrimõõtmised:	13
3.2.2 Liigutusulatuse mõõtmine:	13
3.2.3 Tehislihase poolt avaldatud jõu mõõtmine:	13
4. Täiustatud otsene koostemeetod.....	14
4.1 Armatuurkihi pinguldamine tikkimisraamile	15
4.2 Membraani pealekandmine klaaskiudriidele.....	16
4.3 Elektrodide pealekandmine membraanile	17
4.4 Voolukollektorite pealekandmine.....	18
5. Tulemused ja arutelu	21
5.1 Kasutatud retseptid	21
5.2 Elektromehaaniliste mõõtmiste tulemused	22
5.3 Retseptide analüüs.....	22
5.3.1 Retsept 1	22
5.3.2 Retsept 2	25
5.3.3 Retsept 3	26
5.3.4 Retsept 4	27
5.3.5 Retsept 5	30
5.3.6 Retsept 6	33
5.3.7 Retsept 7	33

6.Kokkuvõte	34
7.Summary	35
8. Kasutatud kirjandus	36

Töös kasutatud lühendid

BGA	„ <i>Bucky-gel</i> ” <i>actuator</i> , (süsiniknanotorude-ioonvedeliku geelist täitur)
C-kiud	Jahvatatud süsinikkiud
CB	<i>Carbon black</i> (süsiniktahm)
CDC	<i>Carbide-derived carbon</i> , karbiidset päritolu süsinik
DAP	<i>Direct Assembly Method</i> , otsene koostemeetod
DMAc	N,N-dimetüülacetamiid
EAP	elektroaktiivne polümeer
EMIFSI	1-etüül-3-metüül imidasoolium bis(flurosulfoonüül)imiid
EMITFS	1-etüül-3-metüül imidasoolium trifluorometaansulfonaat
IEAP	ioonne elektroaktiivne polümeer
IPMK	ioonpolümeer-metallkomposiit
MP	4-metüül-2-pentanoon
PC	propüleen karbonaat e, 4-metüül-1,3-dioksolaan-2-oon
PVdF	polü(vinülideendifluoriid)
PVdF(HFP)	polü-(vinülideendifluoriid-ko-heksafluoropropüleen)
PyroC	D-glükoosi pürolüüsil saadud söepulber
TiC-CDC	karbiidne süsinik, sünteesitud TiC-st

1. Sissejuhatus

Käesolevas töös on käsitletud ioonseid polümeerseid tehislihaseid, mis on kihilised komposiitmaterjalid, kus keskmine kiht on ioonjuhtiv membraan ja seda katavad mõlemalt poolt elektronjuhtivad suure eripinnaga elektroodid. Pinge rakendamisel toimub ionide ümberpaiknemine laminaadi ulatuses, mis põhjustab komposiidi deformeerumist. Enamasti valmistatakse komposiite õhukeste lehtedena ja elektromehaanilise deformatsiooni käigus need lehed painduvad.

Kiirelt arenevas pehme robotika valdkonnas on suur nõudlus materjalide järele, mis käituvad kui aktuaatorid, sensorid, energia salvestajad ning mis peamine, on toodetavad tööstuslikus mastaabis madalate tootmiskuludega. Erinevate prototüüpide valmistamiseks on vaja tehnoloogiat, mis lubaks valmistada suurtes kogustes ja ühtlaste omadustega IEAP-e.

Käsitletava töö eesmärgiks oli täiustatud, aga samas lihtsa ja paremini reprodutseeruvaid tulemusi andva IEAP täiturite valmistamismeetodi väljatöötamine. Nimetatud uudne valmistamismeetod võimaldab oluliselt alandada tootmiskulusid ja tagab parema kontrolli toote omaduste üle. Selleks, et kilesid valmistada võimalikult suurte mõõtmetega tükkidena korraga, on töös kasutatud membraani valmistamisel klaaskiudriidest armeeringut.

Teiseks uurimissuunaks käesolevas töös oli valmistada IEAP-e, milles katsetati erinevaid süsinikmaterjale, polümeere, ioonvedelikke ja armeeringuid. Samuti püüti materjalide kombineerimisel leida odavamaid alternatiivseid komponente, mis oleksid samaväärsete või paremate omadustega ning sobiksid uue väljatöötatud meetodiga kasutamiseks.

2. Valdonna ülevaade

2.1 Elektroaktiivsete polümeeride ajalugu

Elektroaktiivsed polümeerid (EAP) on materjalid, millega toimuvad muutused elektripinge toimel. Näiteks osad polümeersed materjalid muudavad elektrivälja toimel oma värvust, seda nähtust tuntakse elektrokromismina. Enim tuntud ja uuritud elektroaktiivsed polümeerid on elektromehaaniliselt aktiivsed materjalid, mis välise elektrivälja mõjul muudavad oma kuju - nad painduvad, tõmbuvad kokku või paisuvad. Kaks viimast neist on omadused, mis teatud mõttes imiteerivad bioloogiliste lihaste liikumist ja sellisest sarnasusest tingituna tuntakse vastavaid materjale ka tehisliahastena.

Enimuuritud EAP täiturmaterjalid kuuluvad kahte suurde alamgruppi: dielektrilised ja ioonsed elektroaktiivsed polümeerid (DEAP-d ja IEAP-d) [1]. Dielektrilised EAP-d jagunevad dielektrilisteks elastomerideks, piesoelektrilisteks polümeerideks, elektroskriivseteks polümeerideks ning vedelkristallpolümeerideks. Ioonseid (ioonjuhtivusel põhinevaid) EAP-sid eristatakse sageli aga elektrodimaterjalide põhjal – levinuimad elektrodimaterjalid on juhtivpolümeerid, erinevad süsiniku allotroobid ning elektrokeemiliselt stabiilsemad väärismetallid. Samuti eristatakse sageli ionopolümeeride baasil valmistatud IEAP-e (ioonjuhtivad ionopolümeer-metallkomposiidid ehk IPMK-d). [1]

2.1.1 Elektroonsed EAPd (DEAP)

Elektroaktiivsete polümeeride teaduslikku uurimist alustas W. Röntgen juba 1880. aastatel, kus ta uuris, kuidas elektrivool mõjutab kummiriba mehaanilisi omadusi. Kummiriba üks ots oli fikseeritud ning teises otsas rippus kaaluviht. Katses laeti kummiriba elektrivoolu mõjul täis ja seejärel tühjaks ning selle käigus analüüsiti, kuidas elektrilaeng mõjutab kummiriba pikkust. Röntgen järeldas saadud tulemustest, et kummiriba pikkust mõjutas selle soojenemine. Mitmeid aastaid hiljem, 1899. aastal, esitas Sacerdote teooria kummipaela pikkuse muutuse kohta elektriväljas. Juba veidi aega hiljem – aastal 1925 – valmistati karnaubavaha, kampoli ja taruvaigu segust materjal, millel olid piesoelektrilised omadused. [2]

Dielektrilised elastomeerid vajavad töötamiseks äärmiselt kõrget elektripinget, kuid seejuures vähe voolu. Selliste materjalide liigutus on väga kiire ning nende kasutegur on kõrge. Dielektrilistes EAP-des tekib liigutus elektrostaatiliste jõudude abil, mis suruvad kahe elektroodi vahel oleva membraani kokku. Membraani kokku surudes muutub selle paksus ja selle tõttu ka pindala ja mahtuvus. Dielektrilised EAP-d on seetõttu oma olemuselt kondensaatorid. [3]

2.1.2 Ioonsed EAPd (IEAP): ajalugu ja tööpõhimõte

1977. aastal avastas Hideki Shirakava koos oma uurimisrühmaga esimesed elektrit juhtivad orgaanilised polümeerid [4]. Sellega algas teadlaste suur huvi elektrit juhtivate orgaaniliste polümeeride, ionopolümeeride ning süsinikmaterjalide vastu, mis võimaldaksid konstrueerida pehmeid, metallivabaid IEAP täitureid.

Ioonide liikumisel põhinevad elektromehaaniliselt aktiivsed polümeerid (IEAP-d) nõuavad liigutuseks palju väiksemat pinget. Nende liigutus tekib juba 1–5 V pinge rakendamisel. Samas on selliste komposiitmaterjalide liigutuse tekkeks vajalik voolutugevus oluliselt suurem kui näiteks dielektriliste elastomeeride korral. IEAP kiled painduvad elektrivoolu toimel suures ulatuses (suhteline deformatsioon tüüpiliselt 1-5%).

Käesolevas töös on käsitletud IEAP-e, mis koosnevad kahest elektronjuhtivast, suure eripinnaga elektroodist, mis on üksteisest eraldatud ioonjuhtivust, kuid mitte elektronjuhtivust omava vahekihi (membraaniga). Elektripinge rakendamisel elektroodide vahele toimub kationide liikumine negatiivse ning anioonide liikumine positiivse potentsiaaliga elektroodi suunas. Ioonide ümberpaiknemise tulemusena muutuvad ka elektroodide ruumalad, seega on kumbagi elektroodi eraldi võttes võimalik rakendada lineaartäiturina. Siinkohal tuleb rõhutada, et ruumalamuut vastasmärgiliselt polariseeritud elektroodi vahel ei ole ühetaoline: süsinikmaterjalist elektroodidega IEAP korral on negatiivselt ja positiivselt polariseeritud elektroodi ruumalamuutude vahe positiivne, s.t negatiivse elektroodi ruumalamuut on positiivne positiivse elektroodi suhtes. Paljude, kaasa arvatud käesolevas töös konstrueeritud IEAP täiturite toimemehhanism on üles ehitatud just nimelt ruumalamuutude erinevusele: IEAP on konstrueeritud kolmekihilise komposiidina, mille keskmiseks kihiks on poorne membraan ning mida katavad mõlemalt poolt elektroodid.

Elektromehaanilise deformatsiooni käigus need lehed painduvad elektroodidel aset leidva ruumalamuudu erinevuse tõttu.

IEAP membraan koosneb poorsest polümeerkarkassist, mille poorid on elektrolüüdi reservuaariks. Elektrood koosneb suure eripinnaga elektronjuhtivast elektroodimaterjalist. Lisaks elektronjuhtivale komponendile on elektroodikihis veel polümeer, mis täidab sideaine rolli, ja elektrolüüt.

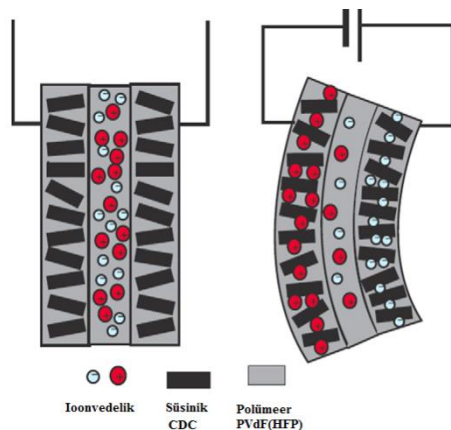
Kuigi termin „IEAP“ viitab sellele, et tegu on polümeeriga, siis käesolevas töös konstrueeritud materjalide korral on tegu komposiitidega, mis sisaldavad polümeeri vaid sideainena. Terminit „IEAP“ kasutatakse ajaloolistel põhjustel, sest esimeste IEAP-de, mida tuntakse ka IPMK-dena, funktsionaalseks elemendiks oli tõepoolest reeglina polümeerne materjal, milleks oli sageli ionopolümeer kommertsnimega Nafion. [1] Alles hiljem avastati, et membraani materjaliks võivad olla lisaks ionopolümeeridele ka ioonsete rühmadeta polümeerid, näiteks PVdF või PVdF(HFP). [5]

IPMK-de korral kasutati solvendina vett ning nad töötasid õhu keskkonnas üksnes lühikest aega – seni, kuni vesi oli aurustunud. [6] Mõneti hiljem hakati IPMK elektrolüüdina kasutama ionovedelikke.[7, 8] Ioonvedelikud on vedelad soolad, mis IEAP-de korral käituvad üheaegselt nii ioonide allikana kui solvendina. Ioonvedelikel on mitmeid eeliseid võrreldes veega: ionovedelikke iseloomustab ülimald aururõhk ja seetõttu saab ionovedelikke sisaldavaid tehislühaseid kasutada õhus praktiliselt piiramatu aja jooksul. Enamik ionovedelikke on elektrokeemiliselt väga stabiilsed ja neil põhinevaid täitureid saab kasutada oluliselt laiemas potentsiaalide vahemikus ilma, et toimuksid elektrokeemilised reaktsioonid.

Ajalooliselt esimestena leidsid elektroodide materjalidena kasutamist lisaks juhtivpolümeeridele ka elektrokeemiliselt stabiilsed väärismetallid plaatina ja kuld (kantud polümeermembraani pinnale kasutades ioonvahetus-redutseerimismeetodit). Hilisemalt on elektroodimaterjalidena kasutatud mitmeid süsinikmaterjale, nagu näiteks aktiveeritud süsinikkiud, karbiidset päritolu aktiivsõed, süsiniknanotorud [9] jt.

Pinge rakendamisel hakkavad elektrivälja toimel poorses polümeermembraanis ioonid ümber paigutuma: katioonid liiguvad negatiivse laenguga elektroodi poole ning anioonid positiivse laenguga elektroodi poole (joonis 1). Täituri esialgse liikumissuuna määrab paremini liikuvioon. Enamasti on katioonid paremini liikuvad ja nende liikumine põhjustab

komposiitmaterjali deformatsiooni vastassuunas. IEAP algusaegadest (1990ndate alguses) on pikalt eeldatud, et negatiivselt polariseeritud elektrood paisub samal määral kui positiivselt polariseeritud elektrood, kuid vastasmärgiliselt. Alles käesoleval aastal demonstreeriti, et see eeldus ei ole universaalne – esineb IEAP-e, mille mõlemad elektroodid paisuvad või mõlemad tõmbuvad kokku [10].



Joonis 1. Täituri tööpõhimõte: a) Komposiitmaterjal tavaolekus ja b) pärast pinge rakendamist. [5]

2.3 IEAP komposiitidevalmistamise meetodid

2.3.1 Ioonvahetus- redutseerimismeetod

Traditsiooniline valmistamise meetod ehk ioonvahetus-redutseerimismeetod on üks laialdasemalt kasutatavaid meetodeid ioonpolümeer-metallkomposiit (IPMK)-tüüpi täituri valmistamiseks. See koosneb kolmest põhilisest etapist, mille käigus sadestatakse metallikiht polümeersele membraanile.

Esiteks karestatakse polümeeri pinda, et suurendada membraani ja elektroodi vahelist kontaktpinda. Seejärel loputatakse membraani ultrahelivannis ning siis töödeldakse membraani lahjendatud happes (HCl või HNO₃), et membraanis olevad katioonid asenduksid vesinikioonidega. Edasi toimub ioonvahetusprotsess, mille käigus hoitakse membraani metallisoola lahuses. Platinalelektroodide valmistamise korral on sobivaks reagentiks

[Pt(NH₃)₄]Cl₂, mille kasutamise korral toimub vesinikioonide asendumine platinakompleksi katioonidega. Järgmiseks redutseeritakse metallikompleksist metall membraani pinnale. Selleks kuumutatakse platinakompleksi sisaldavat membraani lahjas NaBH₄ või LiBH₄ lahuses, tõstes aegamisi temperatuuri, et kiirendada ionide difusiooni. Toimub reaktsioon, mille käigus tekib plaatina kiht ionopolümeeri pinnale ja pindkihti. Pärast seda korratakse protsessi selleks, et saada paksem ja parema juhtivusega metallikiht. Vahel kasutatakse ka täiendava metallikihi keemilist või elektrokeemilist sadestamist juba moodustunud õhukese metallektroodi pinnale. Sel moel moodustunud elektrood võib koosneda ainult ühest metallist, nagu näiteks plaatina või kuld, kuid on võimalik katmine ka mõne teise metalliga, nagu näiteks pallaadium või vask. Protsessi viimases etapis viiakse polümeeri sisse mobiilsed ioonid, hoides membraani sobivat katiooni (enamasti Na⁺ või Li⁺) sisaldava hüdroksiidi või soola lahuses. [11]

2.3.2 Kiht-kihilt valmistamise meetod

Üheks valmistamismeetodiks on Fukushima poolt väljaarendatud aktuaator süsiniknanotorude-ioonvedliku geelist elektrodidega („Bucky-gel” actuator) ehk BGA. Selle valmistamise viis on mõnevõrra kiirem ja lihtsam võrreldes ionvahetus-redutseerimismeetodiga. Esiteks valmistatakse eraldi nii elektrodid kui ka membraan, valades need eraldi ülihooolikalt loodi aetud spetsiaalsetesse vormidesse, mis pärast kuivamist pressitakse kuumpressiga täituriks kokku. [12] Ometi on sellisel lihtsal valmistamisviisil ka omad puudused. Üks BGA puudusi on väga kõrge hind: parim elektroodi mahtuvus ja liigutuse kiirus on saavutatav pikkade juhtivate süsiniknanotorude kasutamisel, nende valmistamine ja puhastamine on aga keeruline ja madala saagisega, mis muudab selle materjali väga kalliks. Lisaks on BGA tootmisprotsessil madal korratavus. Kuumpressimise etapp tuleb teha väga täpsetel tingimustel, sest juba väga väike rõhu, temperatuuri või pressimisaja optimumi ületamine põhjustab membraani sulamist ja elektrodide vahelt välja voolamist ning täituri lühistumist. Liialt madala temperatuuri või rõhu ning liiga lühikese pressimisajaga kaasnevad probleemid, mis väljenduvad elektroodi ja membraanikihi puudulikus seostumises ja hilisemas delamineerumises. [13] Veel üheks probleemiks on kilede ebaühtlane kuivamine vormis [14].

Sellise valmistamisviisi juures saab tänapäeval toota vaid väikeste mõõtmetega BGA-d. Mida suuremaks mõõtmetega minna, seda suuremaks muutub ebaühtlus erinevates täituri

piirkondades. Samuti on sellise meetodi abil valmistatud materjalidele iseloomulik suur omaduste varieeruvus erinevate valmistatud katsepartiide vahel.

2.3.3 Otsene koostemeetod

EAP-de valmistamiseks on hiljuti Akle poolt välja töötatud unikaalne valmistamismeetod – otsene koostemeetod (Direct Assembly Method, DAP), mille eelis valamismeetodi ees on elektroodi paksuse kontrollitavus ning komposiidi koostise laiades piirides varieerimise võimalus. Otsese koostemeetodi puhul toimub elektroodi pealekandmine membraanile pihustamise teel, mille käigus elektroodi suspensioon pihustatakse või pintseldatakse kiht-kihi haaval mõlemale poole polümeerset membraani. Edasiste uuringute käigus on sama meetodit oluliselt edasi arendatud [11]. Selle meetodi kasutamine võimaldab varieerida elektroodi koostist ja selle paksust. Otsese koostemeetodi puhul on võimalik varieerida elektroodi materjale: süsiniknanotorud, aktiivsöe pulber, metalli nanoosakesed, siirdemetallide oksiidid (nt RuO_2) jne. Elektroodi pealekandmisel pihustatakse elektroodi suspensiooni kiht membraanile ning kuivatatakse, mille käigus lenduvad lahendid aurustuvad ning seejärel kantakse peale uus kiht elektroodi suspensiooni. Iga järgneva kihi peale kandmisel difundeeruvad lahendid eelnevalt kantud elektroodi kihtidesse ja polümeersesse membraani. Lahendi tungimisel eelnevalt pihustatud ja kuivatatud polümeeri sisaldavasse kihti saavutatakse kõigi kihide omavaheline maksimaalne seostumine ja välistatakse komposiidi hilisem delamineerumine. [15] Kuigi otsene koostemeetod avardas IEAP-de valmistamisvõimalusi, oli selle algse versiooni raames viimaseks valmistusetapiks kuumpressimine, mille käigus kinnitati elektroodi pinnajuhtivuse parendamiseks süsinikelektroodile üliõhuke kuldleht. Seega tõstaks kuumpressimisetapist loobumine valmistusprotsessi korratavust.

Võrreldes valamismeetodiga, millega on võimalik kuumpressimise teel valmistada mõne ruutsentimeetri suuruseid tükke, on otsese koostemeetodiga võimalik valmistada suuremaid, mõnekümne ruutsentimeetri suuruseid partiisid täitureid, kuid suuremas mastaabis on ka see üsna väike kogus. Lisaks on probleemiks membraani pundumine ja sellest tulenev rullumine elektroodi pihustamise ajal, mis teeb selle pealekandmise tülikaks.

Eelnevalt kirjeldatud meetoditest ajendatult on vaja arendada täitureite valmistamise meetod, mis oleks korratav, kontrollitav ning suuremastaapne, et saaks valmistada suuri koguseid korraga, mis muudaks valmistamise märgatavalt odavamaks.

3. Kasutatud materjalid ja mõõtmismetoodika

3.1 Kasutatud materjalid ja seadmed

Täituri valmistamisel kasutati polümeere polü-(vinülideendifluoriid-koheksafluoropropüleeni) (PVdF(HFP)) Fluka (tootekood 81433) ja polü(vinülideendifluoriid) (PVdF) Sigma-Aldrich (182702).

Ioonvedelikest kasutati 1-etüül-3-metüül imidasoolium trifluorometaansulfonaati (EMITFS) Solvionic (L12100501) viskoossusega 70 cP 25°C juures ja 1-etüül-3-metüül imidasoolium bis(fluorosulfonüül)imiid (EMIFSI) Solvionic (L14060202) viskoossusega 24,5 cP 25 °C juures.

Solventidena kasutati membraani valmistamisel 4-metüül-2-pentanooni (MP) Alfa Aesar (A11618) ja propüleenkarbonaati (PC) Fluka (82226); elektroodi valmistamisel kasutati solvendina N,N-dimetüülatsetaamiidi (DMAc) Sigma-Aldrich (38839).

Elektroodi valmistamiseks kasutatavateks süsinikmaterjalideks olid TiC-st 800 °C juures valmistatud karbiidne süsinik (TiC-CDC) Skeleton Technology; jahvatatud süsinikukiud, mille kiu pikkus on 0,25-0,35 mm (R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH); Carbon black (CB) BP 2000; Tartu Ülikooli Keemia Instituudis Thomas Thombergi juhendamisel D-glükoosist sünteesitud süsinikpulber PyroC [16].

Membraani armeeringuks kasutati klaaskiudriiet tihedusega 18g/m².

Klaaskiudriide kinnitamiseks ja toeks kasutati tikkimisrõngaid diameetriga 10 cm ja 15 cm.

Membraani lahuse ja elektroodi suspensiooni pihustamiseks kasutati väikest värvipüstolit Sealey HVLP731.

Reaktiivide kaalumiseks kasutati analüütilisi kaale MettlerToledo, AB 204-S/PH.

Lahuste segamiseks kasutati pliidiga integreeritud magnetsegajat Arex, VelpScientifica

Lahuste töötlemiseks ultraheliga kasutati ultrahelisondi Hielscher Ultrasound Technology UP200S

Täiturite kuivatamiseks kasutati vaakumahju Memmert VO200.

Liimi kuivatamiseks ja solventide aurustamiseks kasutati infrapunalampi Philips 150 W.

3.2 Mõõtmismetoodika

Kõigepealt lõigati valmistatud laminaadist identsete mõõtmega (40×5 mm) täiturid. Täitur kinnitati kitsamast servast kuldkontaktide vahele vertikaalselt, et minimeerida gravitatsiooni mõju mõõtetulemustele.

3.2.1 Mõõtesignaali genereerimine ja elektrimõõtmised:

Tehislihase elektromehaaniliste omaduste mõõtmiseks genereeriti mõõtesignaal LabView programmeerimis keskkonnas koostatud tarkvaraga ning mõõtepinge rakendati ja tehislihase poolt tarbitav vool registreeriti National Instruments'i PCI-6036E DAQ seadmega. Vooluvõimendina kasutati operatsioonivõimendit OPA548. Lisaks piirati ka tehislihasele rakendatavat voolutugevust, kasutades tagasisidena voolu mõõdetud väärtust.

3.2.2 Liigutusulatuse mõõtmine:

Täituri paindumisulatust mõõdeti vabas, takistamata konfiguratsioonis. Tehislihase hetkekõveruse mõõtmiseks kasutati videotuvastust. Voolu toimel saadud liigutus salvestati DMK 22BUC03 USB kaamera (objektiiviga C5028-M) abil, mis oli asetatud täituri kohale ja registreeris tehislihase ristlõiget. Et videosalvestuse pilt täituri ristlõikest (pikemast servast) oleks kontrastsem, valgustati seda altpoolt LED-taustavalgustiga. Tehislihase painutusulatus registreeriti LabView keskkonnas koostatud videotuvastustarkvaraga, mida on varasemalt kirjeldanud V.Vunder jt. [17].

3.2.3 Tehislihase poolt avaldatud jõu mõõtmine:

Jõu mõõtmiseks kasutati isomeetrilist jõuandurit ADInstruments MLT0202. Jõuandur ühendati tehislihasega nii, et proov oleks jõuanduri klemmide vahel, kuid ei puutuks (suruks) nende vastu. Jõudu mõõdeti 5 mm kauguselt kinnituskontaktidest tehislihase pinnaga ristsihilis.

4. Täiustatud otsene koostemeetod

Varasemalt olemasolevaid IEAP koostemeetodeid – kuumpressimismeetodit (vt. alajaotus 2.3.2) ja otsesest koostemeetodit (alajaotus 2.3.3) – iseloomustab valmistatava tüki limiteeritud suurus. Valmistatava IEAP tüki suuruse kasvades muutub valmistusprotsess vähem korratavaks ning tehniliselt komplitseeritumaks. Nii kuumpressimismeetodi kui otsese koostemeetodi puhul on üheks oluliseks probleemiks membraanimaterjali pehmus. Kuumpressimismeetodi korral soojendatakse membraan peaaegu sulamistemperatuurini, mistõttu tekib elektrodide lühistumise oht. Otsese koostemeetodi korral on probleemiks membraanimaterjali tugev pundumine valmistusprotsessi käigus, mistõttu võib membraan puruneda. Eelnevalt kirjeldatud meetoditest ajendatult on vaja arendada täiturite valmistamise meetod, mis oleks korratav, kontrollitav ning skaleeritav, et saaks valmistada suuremaid IEAP-de koguseid. Kuigi IEAP-de perspektiivseks rakendusvaldkonnaks peetakse pehmet robotikat, on IEAP-de rakendused suures osas piiratud valmistavate partiide suuruse ning valmistusprotsessi vähese korratavuse tõttu.

Käesolevas töös töötati välja IEAP-laminaadi valmistamise meetod, mille puhul ei ole tüki suurimad võimalikud mõõtmed enam limiteeritud. Selleks lisati IEAP-laminaadi keskmiseks kihiks mitteveniv ning inertne armeeringukiht. Uudne IEAP valmistamisprotsess põhineb armeeringukihile kõigi ülejäänud funktsionaalsete kihtide kandmises pihustusmeetodil.

Kokkuvõtvalt koosneb IEAP-laminaadi uudne valmistusprotsess järgmistest etappidest:

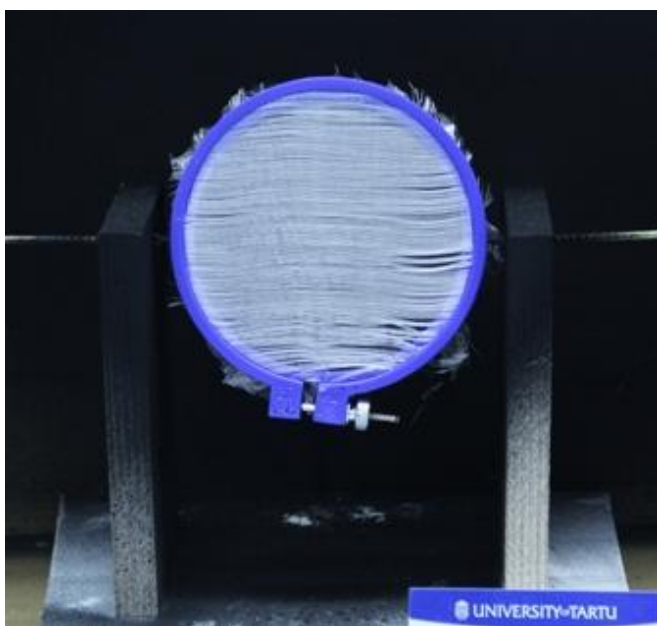
- a) Armeeringukihi pinguldamine sobivatele tugeledele selliselt, et armeeringukihi mõlemad küljed on avatud pihustamisele. Käesolevas töös kasutati armeeringukihina klaaskiudriiet, mis oli pinguldatud tikkimisraamile. Etapi täpsem kirjeldus on toodud alajaotuses 4.1.
- b) Membraanilahuse pihustamine armeeringukihi mõlemale küljele. Etapi täpsem kirjeldus on toodud alajaotuses 4.2.
- c) Etapi b kordamine seni, kuni on saavutatud sobiva paksusega membraanikiht.
- d) Elektrodimaterjali suspensiooni pihustamine laminaadi mõlemale küljele. Etapi täpsem kirjeldus on toodud alajaotuses 4.3.
- e) Etapi d kordamine seni, kuni elektrodikihid on soovitava paksusega.
- f) Pinguldatud laminaadi põhjalik kuivatamine.

- g) Voolukollektorikihtide lisamine laminaadi mõlemale küljele liimimise teel. Etapi täpsem kirjeldus on toodud alajaotuses 4.4.
- h) Sobivate mõõtmetega täiturite lõikamine IEAP laminaadist.

4.1 Armatuurkihi pinguldamine tikkimisraamile

Käesolevas töös valiti IEAP armeeringukihiks klaaskiudriie, sest klaaskiudriie on väga vastupidav solventidele, väikese erikaaluga pindala kohta ning sobiva kiutihedusega. Selleks võeti 18 g/m^2 erikaaluga pindala kohta klaaskiudriie ning see kinnitati 10 või 15 cm diameetriga tikkimisraamile. Klaaskiudriide raamile kinnitamine tuleb teha ettevaatlikult, et vältida kiudude ümberpaiknemisel tekkivate suuremate tühimike teket. Samuti peab olema klaaskiudriie raamil ühtlaselt pingul, et vältida kortse ja muid ebatasasusi. Kui klaaskiudriie oli raamile kantud, tuli üleliigsed riide osad raami ümber ära lõigata nii, et jääks umbes 2-3 cm laiune riba, et vajaduse korral töötamise käigus lõtvunud klaaskiudriie raamil jälle pingule tõmmata.

Kui klaaskiudriie oli tikkimisraamile kinnitatud (joonis 2), siis fikseeriti raam spetsiaalsele pöörlemist võimaldavale alusele. Samale alusele asetati ka kuumaõhu föön ja suunati see tikkimisraami suunas. Föön asetati spetsiaalsele alusele nii, et raam hakkas õhuvoolu mõjul pöörelema, ühelt poolt kiirendades seeläbi kuivamisprotsessi, teisalt tagades kihi ühtlase kuivamise.



Joonis 2. Tikkimisraamile pinguldatud klaaskiudriie.

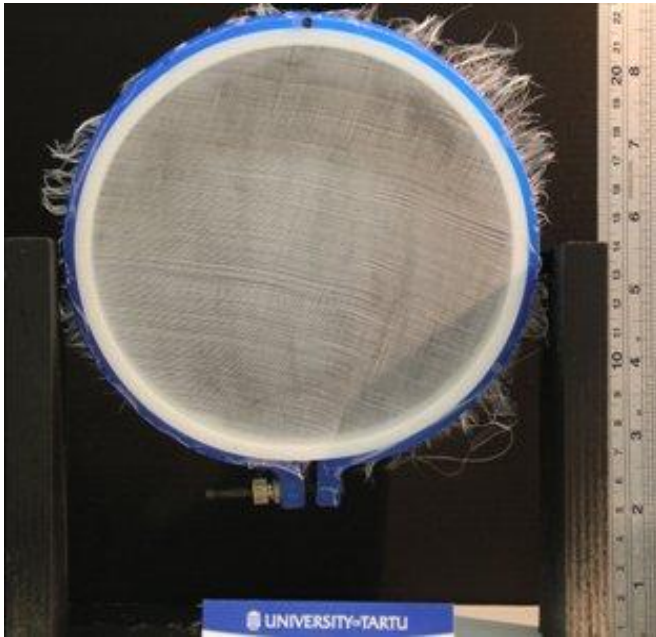
4.2 Membraani pealekandmine klaaskiudriidele

Membraani lahus oli valmistatud sama koostisega mis BGA puhul [12], koosnedes 50 massiprotsendist polümeerist ja 50 massiprotsendist ioonvedelikust. Juurde lisati polümeeri lahustamiseks lahusteid. Selleks kaaluti kolbi 2 g polümeeri PVdF(HFP), 2 g ioonvedelikku (EMITFS) ning 5g plastifikaatorit PC ja 40 ml lahustit MP. Seejärel pandi kolb 12 tunniks magnetsegajale 70°C juures segunema, et polümeer täielikult lahustuks.

Membraani lahuse pealekandmine toimub uudse väljatöötatud meetodi järgi, kus polümeeri ja ioonvedeliku lahus kanti klaaskiudriidest armeeringule pihustamise teel. Membraani lahuse kandmiseks klaaskiudriidega raamile võeti värvipüstol ning selle värvianumasse valati väike osa membraanilahusest. Kui enne tööle asumist oli näha, et membraanilahus on tardunud või sültjas, tuli seda veelkord umbes 5-10 minuti jooksul magnetsegajal 70°C juures kuumutada. Seejärel pihustati membraanilahust mõõdukal survele klaaskiudriide pinnale ühtlaste üles-alla liigutustega, kuni kogu raamil olev klaaskiudriie oli ühtlaselt lahusega kaetud. Raamil pöörati teine külge ning korrati katmisprotsessi. Siis lülitati sisse alusel asuv foon ilma kuumuseta, fooni õhuvool kuivatas membraanilahusega kaetud klaaskiudriiet ja pani samal ajal tikkimisraami pöörlema. Kiht loeti lõpetatuks, kui klaaskiudriide pind enam ei läikinud. Samasugust kihi pihustamise ja kuivatamise protsessi korrati, umbes 10-15 korda, kuni klaaskiudriie oli ühtlaselt membraanikihiga kaetud.

Teine võimalus esimeste kihtide tegemiseks oli membraanilahuse pintsliga pealekandmine. Vajaduse selleks põhjustas pihustamisel tekkinud aerosooli tungimine läbi klaaskiudriide ilma sellega seostumata. Seetõttu ei teki klaaskiudriidele ühtlast polümeerkile kihti ja valmistatavasse membraani jäävad tühjad klaaskiudriide poorid. Samuti võib olla probleemiks liiga vähe viskoosne membraanilahus ning sellisel juhul kanti membraani lahus pintsliga mõlemale poole klaaskiudriide pinda ning kuivatati fooniga. Seda korrati veel 2-3 korda, kuni klaaskiudriie oli enam-vähem ühtlaselt polümeerkilega kaetud. Seejärel jätkati pihustamistehnika kasutamisega, et tagada ühtlase, soovitud paksusega kile teke.

Kui soovitud paksusega membraan oli valmistatud, jäeti tikkimisraamil olev klaaskiudriidega membraan (joonis 3) tõmbekappi kuivama või alustati koheselt elektroodi suspensiooni pealekandmist.

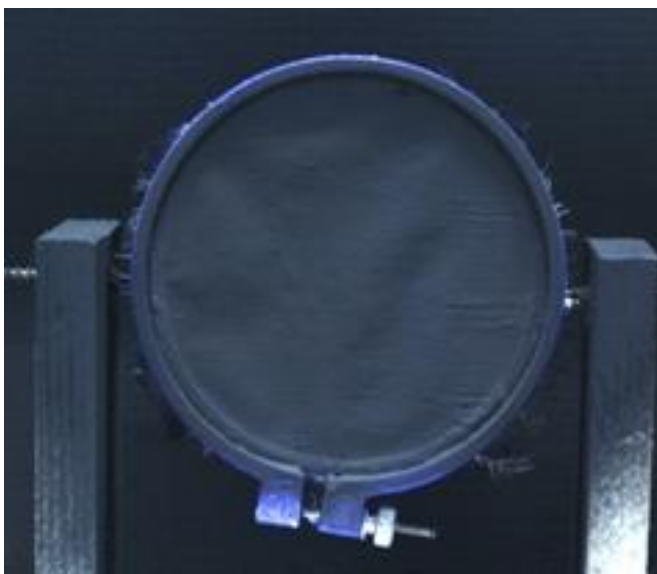


Joonis 3. Klaaskiudriidega armeeritud membraan tikkimisraamil.

4.3 Elektroodide pealekandmine membraanile

Elektrood valmistati Friedrich Kaasiku bakalaureusetöös [18] välja arendatud parimaid tulemusi andnud koostise järgi. See koosnes 35 massiprotsendist polümeerist, 35 massiprotsendist ionvedelikust ja 30 massiprotsendist süsinikust. Kolbi kaaluti 4 g polümeeri PVdF(HFP) ning 40 ml solventi DMAc. Polümeeri ja lahustiga kolb kaeti Parafilm™-ga ning jäeti ööpäevaks tõmbe alla seisma, et polümeer punduks ja lahustuks solvendis. Järgmisel päeval tehti eraldi kolbi elektroodi valmistamiseks vajalik söepulbrit ja ionvedelikku sisaldav suspensioon. Selleks kaaluti kolbi 4 g ionvedelikku EMITFS ning vastavalt retseptile umbes 3,5 g karbiidset päritolu süsinikpulbrit, sellele lisati veel 20 ml solventi DMAc. Seejärel töödeldi segu ultrahelisoni abil. Saadud suspensioonile lisati eelmisel päeval valmistatud polümeerilahus. Polümeerilahuse kolbi loputati täiendavalt 20 ml DMAc-ga ning lisati samuti söe ja polümeeri segule. Saadud suspensiooni segati magnetsegajal 10 minutit ning seejärel ultrahelisoniga 15-20 minutit. Kui pärast töötlust oli märgati, et söepulber oli põhja settinud, siis segati suspensiooni veelkord magnetsegajal 5 minuti jooksul.

Seejärel kinnitati membraaniga raam ja fõön alusele ning kontrolliti, kas raam pöörleb fõöni õhuvoolus vabalt. Seejärel valati osa elektroodisuspensioonist värvipüstolisse ning pihustati ühtlaselt õhukese kihina membraani ühele küljele. Kihti kuivatati fõöniga, kuni see muutus matiks. Seejärel pihustati samasugune kiht teisele poole membraani ning kuivatati. Elektroodi pealekandmisel oli ülioluline jälgida, et esimesed pealekantavad kihid (4-6 kihti) oleksid võimalikult õhukesed ja ühtlased, et vältida membraani lahustumist elektroodisuspensioonis sisalduvate lahustite mõjul, sest membraani lahustumine võib põhjustada elektroodide lühise. Edaspidi võis juba pihustada elektroodisuspensiooni paksemate kihtidena ning mõlemale poole korraga. Ühe pihustamis-kuivatustsükliga oli võimalik elektroodide paksust suurendada kuni 10 µm võrra. Fõöniga kuivatamisel võis kasutada ka mõõdukat kuumust, et kuivamisega lühendada. Kihtide pealekandmist ja kuivatamist korrati, kuni saavutati soovitud paksusega 3-kihiline laminaat (joonis 4). Seejärel jäeti raam tõmbekappi kuivama ning järgmisel päeval asetati see vaakumahju toatemperatuuril ja maksimaalselt hõrendusel (1-3 mBar) järelkuivama.



Joonis 4. IEAP valmistusprotsessi etapp, kus süsielektroodid on pihustatud membraanile.

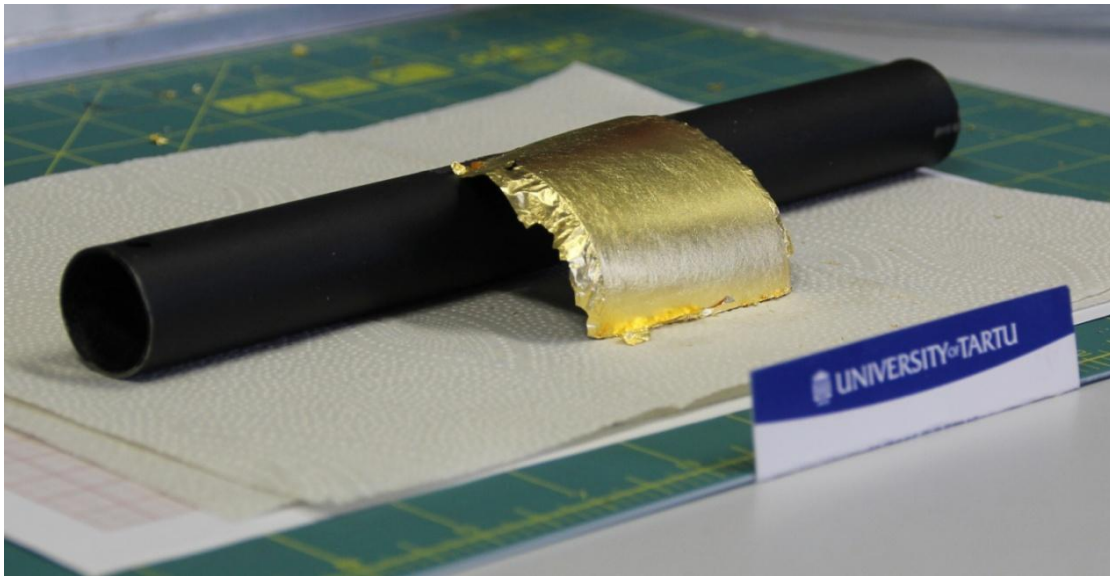
4.4 Voolukollektorite pealekandmine

Kui kõik solventijäägid olid vaakumis aurustunud, siis eemaldati klaaskiudriidiga armeeritud elektrood-membraan-elektrood komposiit raamilt ning lõigati see parajateks tükkideks, et kulla pealekandmine oleks mugavam. Kasutatud kuldlehtede pealekandmise meetodika on

esmakordselt kirjeldatud I. Musta jt. poolt biomimeetilise, IEAP-del põhineva vaksiku valmistamisel. [8]

Kulla pealekandmiseks võeti üks 4 cm läbimõõduga 15 cm pikkune alumiiniumtoru. Komposiit kinnitati ühest servast 1-2 mm kattumisulatuslega kleeplindi abil torule, jälgides samal ajal, et komposiit oleks toru suhtes täpselt risti ning kleeplindile ei jääks kortse. Kulla pealekandmine toimus liimimise teel. Süsinikelektroodi pinnale kanti pintsliga membraani lahus, mida kasutati kullalehe liimina. Järgnevalt lõigati komposiidist veidi suurem kullaleht ning asetati mõõdukalt pehmele pinnale (paberi alla oli asetatud 3 paberkäterätti). Seejärel rulliti liimiga kaetud komposiit üle kullalehe. Komposiiti kuivatati infrapunalambiga 30-50 sekundit ning siis puhastati tükk kuiva pehme pintsliga pintseldades lahtisest kullast. Järgnevalt kanti uuesti membraani lahust pealekantud kullale ning laminaat rulliti jälle üle uue kullalehe. Ühele poole kanti kolm kullalehe kihti. Seejärel korrati sama protsessi laminaadi teise küljega. Juhul, kui tekkis mõni koht, kuhu kullaleht ei kinnitunud, siis lõigati väike tükk kullalehest ja suruti see õrnalt kullata pinnale, kuni täituri mõlemad pooled olid ühtlaselt kullaga kaetud.

Kullaga kaetud tükkid jäeti tõmbekappi kuivama ning järgmisel päeval asetati need vaakumahju. Alustati rõhust 500 mbar ning iga 10 minuti möödudes alandati rõhku mõnekümne mbar võrra. Samal ajal jälgiti täitureid läbi klaasakna, veendumaks, et kuld pole solventide kiire aurustumise tõttu elektroodi pinnalt lahti löönud ja mullitama hakanud. Kui selline asi juhtus, tõsteti rõhku veidi kõrgemale ning hoiti seda mõnikümmend minutit, kuni mullitav kuld jälle pinna ligi tõmbus. Sellist järk-järgulist rõhu alandamist tehti seni, kuni jõuti minimaalse rõhuni, ning seal hoiti komposiite 12 tundi. Valmis laminaat on kujutatud joonisel 5 ja skaneeriva elektronmikroskoobi kujutis selle ristlõikest joonisel 6.



Joonis 5. Valmis IEAP laminaat pärast voolukollektorite pealekandmist.



VP01_0021

2014.10.21 17:02 H D5.0 x250 300 ?m

Joonis 6. Skaneeriva elektronmikroskoobi pilt valmistatud armeeritud ioonse laminaadi ristlõikest.

5. Tulemused ja arutelu

5.1 Kasutatud retseptid

Käesoleva töö käigus varieeriti kõiki peamiseid komposiitmaterjali komponente. Komposiitmaterjali koostise varieerimisel oli mitmeid eesmärke. Üheks eesmärgiks oli kontrollida erinevate süsinikmaterjalide sobivust antud meetodi abil komposiitlaminaadi valmistamisel, teisalt sooviti leida alternatiivseid odavamaid suure eripinnaga süsinikmaterjale, mis annaks samaväärseid või paremaid tulemusi kui süsinikpulbri CDC-TiC kasutamine. Ioonvedelike varieerimisel sooviti teada saada, kas madala viskoossusega hüdrofoobne ioonvedelik on täiturite valmistamiseks sobilik ning selgitada missuguseid tulemusi annab selline ioonvedelik. Polümeeri varieerimisel oli samuti eesmärk odavama membraanimaterjali leidmine. Armeeringu vahetamisel oli huvi teada saada, kas teised tekstiilmaterjalid on sobilikud ning kas nad muudavad oluliselt täiturite omadusi. Kuna komponente, mida varieerida, on palju, siis kõiki variatsioone hõlmavaid kombinatsioone ei olnud ajaressursi piiratuse tõttu võimalik läbi proovida. Sellest lähtuvalt uuriti läbi enim huvipakkuvad kombinatsioonid. Käsitatud komponentide variatsioonid on esitatud tabelis 1.

Tabel 1. Lämpiproovitud retseptid.

Retsept	Armeering	Süsinikmaterjal	%	Ioonvedelik	%	Polümeer	%
1	klaaskiudriie	TiC-CDC	35	EMITFS	30	PVdF(HFP)	35
2	klaaskiudriie	TiC-CDC	28	EMITFS(+50%)	40	PVdF(HFP)	32
3	klaaskiudriie	C-kiud	28	EMITFS	40	PVdF	32
4	klaaskiudriie	TiC-CDC	28	EMIFSI	40	PVdF(HFP)	32
5	klaaskiudriie	PyroC	28	EMIFSI	40	PVdF(HFP)	32
6	puuvillriie	CB	28	EMIFSI	40	PVdF(HFP)	32
7	puuvillriie	CB+TiC-CDC	28	EMIFSI	40	PVdF(HFP)	32

5.2 Elektromehaaniliste mõõtmiste tulemused

Läbiproovitud retseptide alusel valmistatud IEAP täiturite elektromehaaniliste mõõtmiste tulemused on kokkuvõtvalt esitatud tabelis 2.

Tabel 2. Valmistatud IEAP laminaatide tähtsamad elektromehaanilised parameetrid

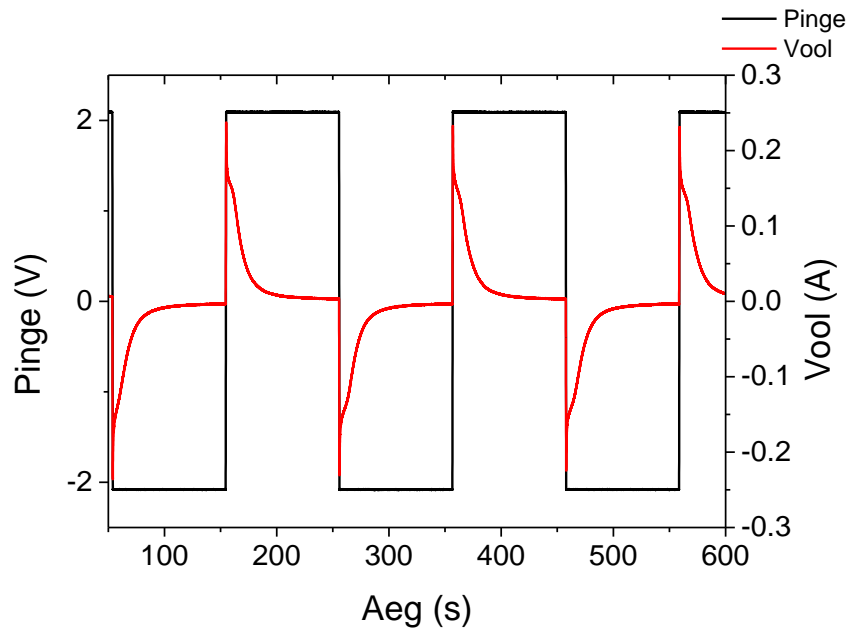
Retsepti nr	Maksimaalne suhteline deformatsioon, %	Maksimaalne suhteline deformatsioon laengu kohta, %/C	Maksimaalne jõud, mN	Mahtuvus, F/cm ²
1	2,2	0,78	60	0,36
2	0,85	0,47	10	0,22
4	0,82	0,27	7,9	0,38
5	0,13	0,12	<1	0,14

5.3 Retseptide analüüs

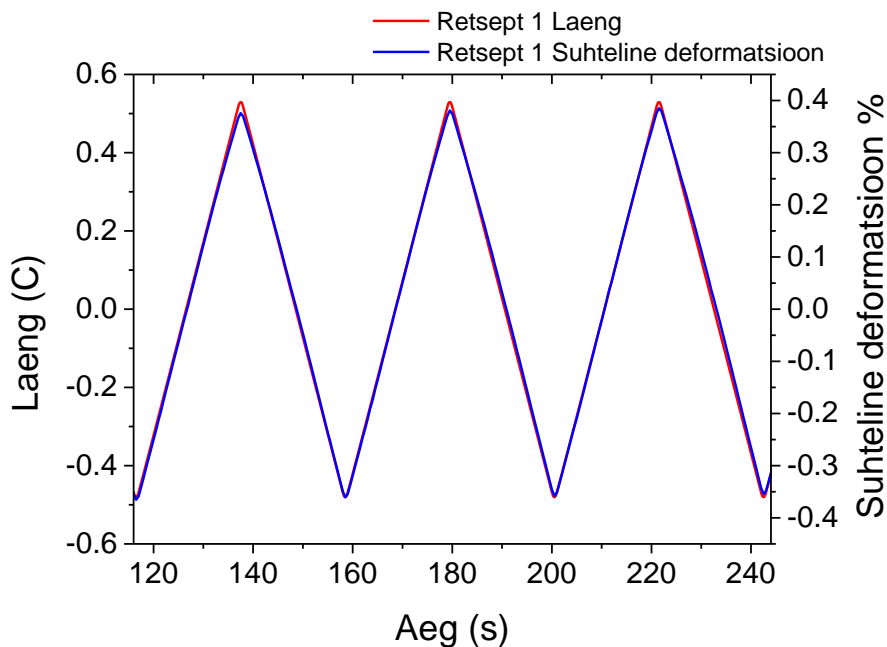
5.3.1 Retsept 1

Täitur oli valmistatud retsepti järgi, kus kasutati polümeeri PVdF(HFP),ioonvedelikku EMITFS ning süsinikku TiC-CDC. Elektroodi suspensioonis olid polümeeri,ioonvedeliku ja söe massiprotsendid vastavalt 35%, 35% ja 30%. Membraanis oli ioonvedeliku ja polümeeri massisuhe 50% ja 50%. Selline koostis on võetud kasutusele eelnevate valmistamismeetodite väljatöötajate ning uurijate poolt. Selle töö käigus uuriti, kas sellise koostisega materjali on uudse meetodiga võimalik valmistada ning milliste omadustega on valmistatud täituriid. Ilmnes, et sellise koostisega uudsel meetodil valmistatud täitur on heade elektromehaaniliste omadustega: täituriitel on suur liigutusulatus – suhteline deformatsioon 1,2% (joonis 9) ning suur avaldatav jõud – 33 mN (joonis 10). Lisaks selgus, et täituri liigutus on võrdelises sõltuvuses laenguga (joonis 8). Joonisel 7 on näha täituri voolutarvet 2 V ristkülikpinge rakendamisel. Antud retsepti kasutades saadud tulemused tõestavad veenvalt, et klaaskiudriidest armeeringu lisamine IEAP keskmiseks kihiks ei halvenda IEAP

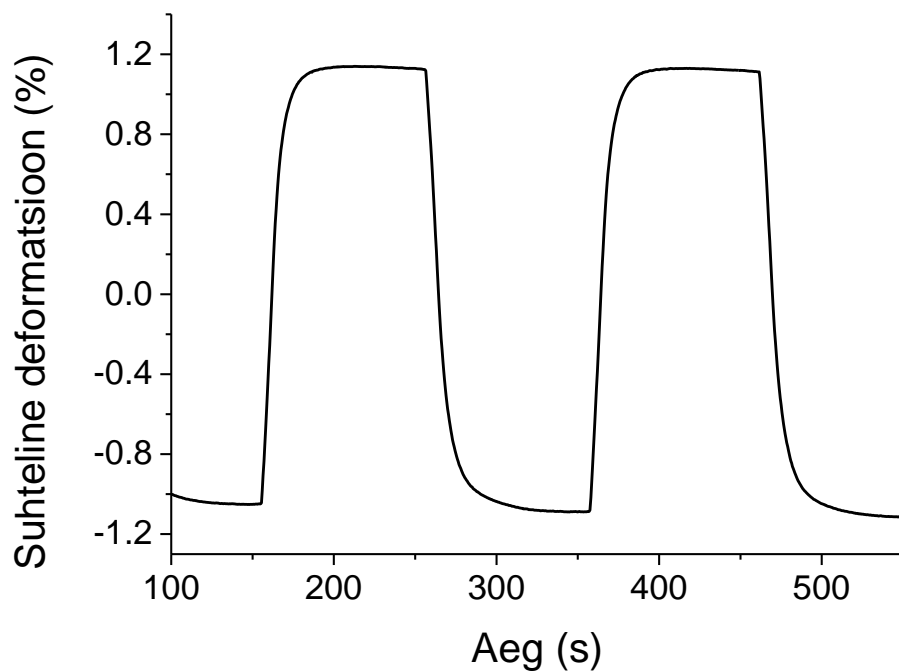
elektromehaanilisi omadusi: liigutus- ja jõuparameetrid on võrreldavad sarnase, kuid ilma armeeringuta IEAP-ga [8].



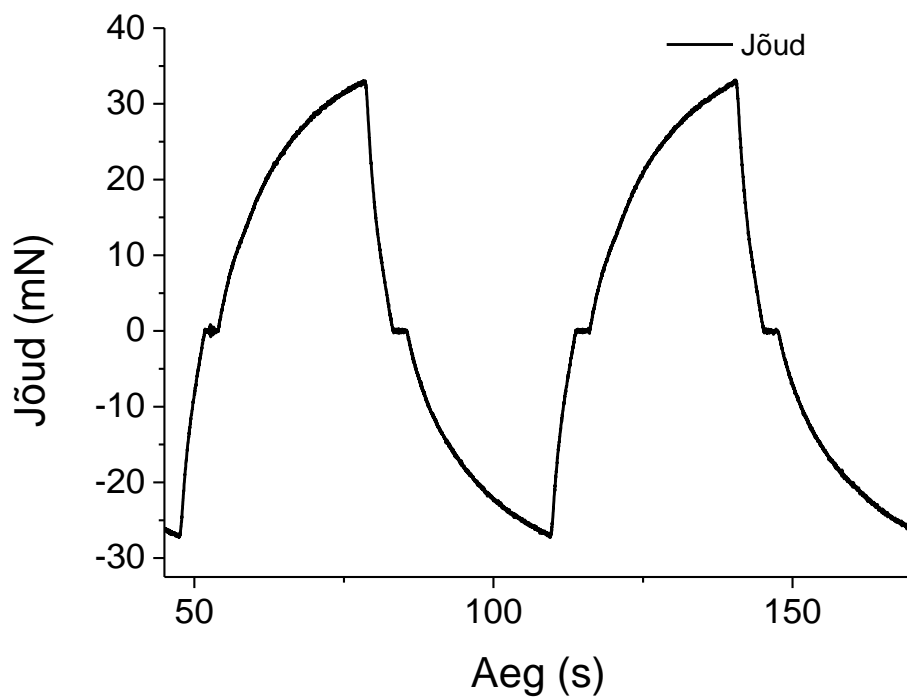
Joonis 7. Retsepti 1 alusel valmistatud IEAP voolutarve 2-V ristkülikpinge rakendamisel (periood 100 s)



Joonis 8. Retsepti 1 alusel valmistatud IEAP suhtelise deformatsiooni ajaline käik järgib täpselt temasse salvestatud laenguhulga ajalist käiku. Sisendsignaali: ristkülikvool 50 mA perioodiga 40 s.



Joonis 9. Suhtelise deformatsiooni ajaline käik 2-V riskülikpinge korral (periood 200 s).

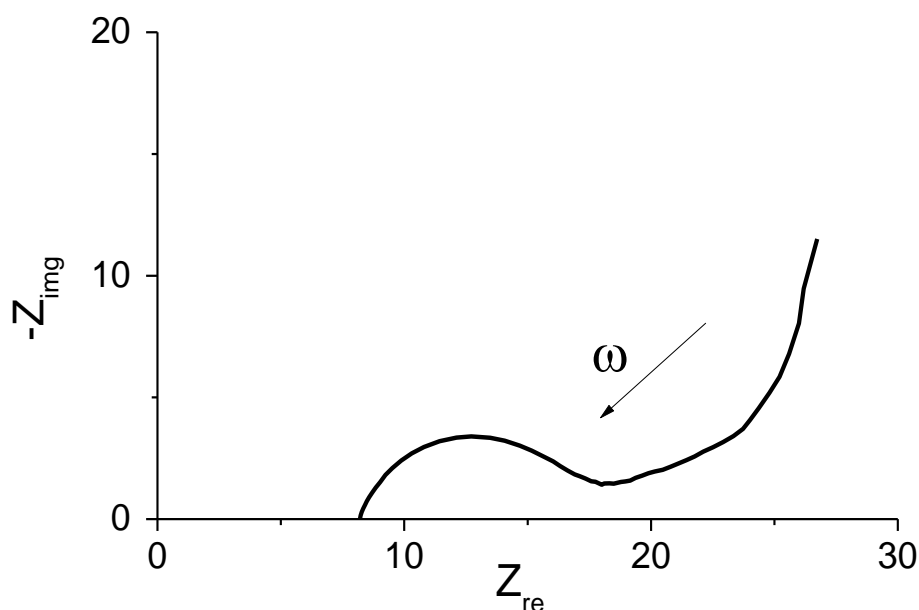


Joonis 10. Retsepti 1 alusel valmistatud täituri jõud (2-V riskülikpinge perioodiga 60 s).

5.3.2 Retsept 2

Üheks käesoleva töö uurimissuunaks oli täituri omaduste parendamine. Katsetuse käigus kontrolliti, kas ionvedeliku proportsionaalse sisalduse tõstmiega on võimalikioonjuhtivust tõsta ning ühtlasi elektromehaanilisi omadusi parendada. Uue täituri materjali valmistamisel lisati nii membraani lahusele kui elektroodi suspensioonile juurde täiendavalt 50% ionvedelikku (1g). Valmistatud elektroodi suspensioonis oli koostisosade massiprotsendid vastavalt 32%, 40% ja 28% ning membraanis 60% ionvedelikku ning 40% polümeeri.

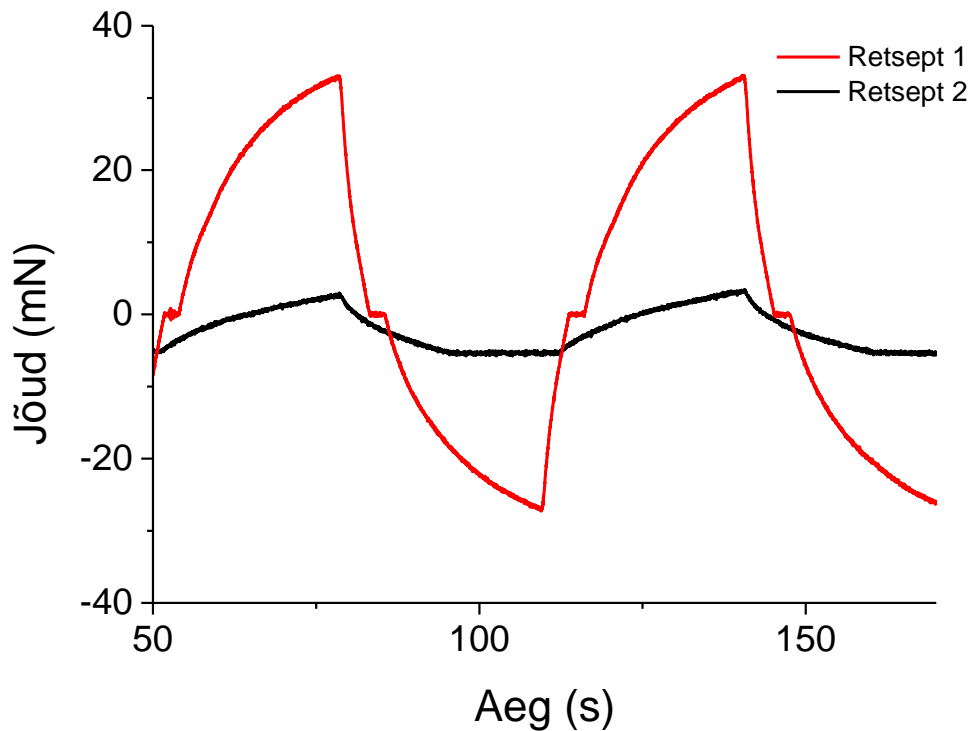
Eeldati, et ionvedeliku lisamine tõstab ionjuhtivust ja liigutuse ulatust. Mõõdetud impedants (joonis 11) näitas, et tegu on hea juhtivusega ($16,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$), aga ionvedeliku lisamisega muutus tehislislas pehmemaks ja seetõttu ka jõud 85% väiksemaks, nagu on näha joonisel 12.



Joonis 11. Retsepti 2 alusel valmistatud IEAP elektroodidevaheline impedants.

Impedantsi kujust võib järeldada, et madalatel sagedustel on täituriil mahtuvuslik käitumine. Seda iseloomustab joonisel 11 madalasageduslikus piirkonnas järsk tõus, mis on iseloomulik elektrilise kaksikkihi kondensaatoritele.

Katsetuse käigus paranesid täituri elektrilised omadused, juhtivus muutus paremaks, aga elektromehhaanilised omadused halvenesid. Probleemiks võis olla ioonvedeliku optimaalsest suurema koguse lisamine, mistõttu materjal muutus pehmemaks ning seetõttu vähenes jõud (joonis 12).



Joonis 12. Ioonvedeliku lisamine vastavalt retseptile 2 põhjustas jõu vähenemise.

5.3.3 Retsept 3

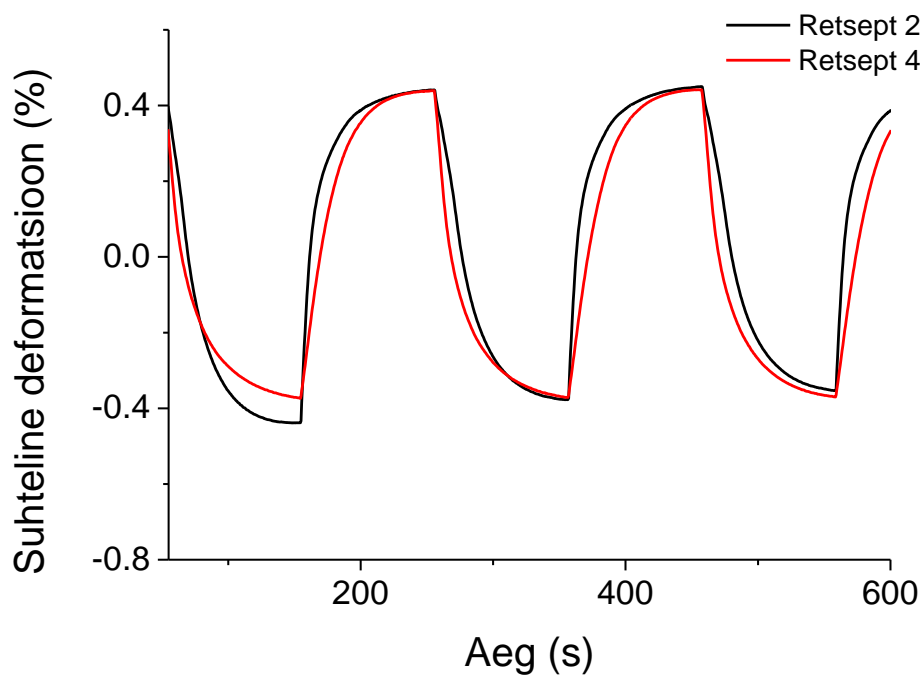
Uue täituri valmistamisel kasutati polümeerina kopolümeeri PVdF(HFP) asemel PVdF-i. Lisaks vahetati elektroodisuspensioonis TiC-CDC süsinikkiu (C-kiud) vastu. Selgus, et PVdF-i oli polümeerina väga ebamugav kasutada, sest see tahkus mõnekümne sekundiga ning värvipüstoliga sai seda pihustada vaid kuumutatud kujul (nii lahus kui värvipüstol pidid olema pihustamise käigus kuumutatud). Kui membraani lahus kuumalt värvipüstoli topsi valati, geelistus membraani lahus juba püstolist väljumisel ning seetõttu jäi kiht ebaühtlane ja krobeline. Fööniga kuivatamisel ei toimunud membraaniga tavapäraseid muutusi, mis väljenduvad algselt lahustite sisalduse tõttu läbipaistva membraani muutumises piimjaks.

Selline muutus on tingitud tahkes polümeerkarkassis olevatest pooridest solvendi aurustumise tõttu. Membraani vakumeerimisel osa õhumullidest kollapseerusid, kuid pind jäi krobeliseks.

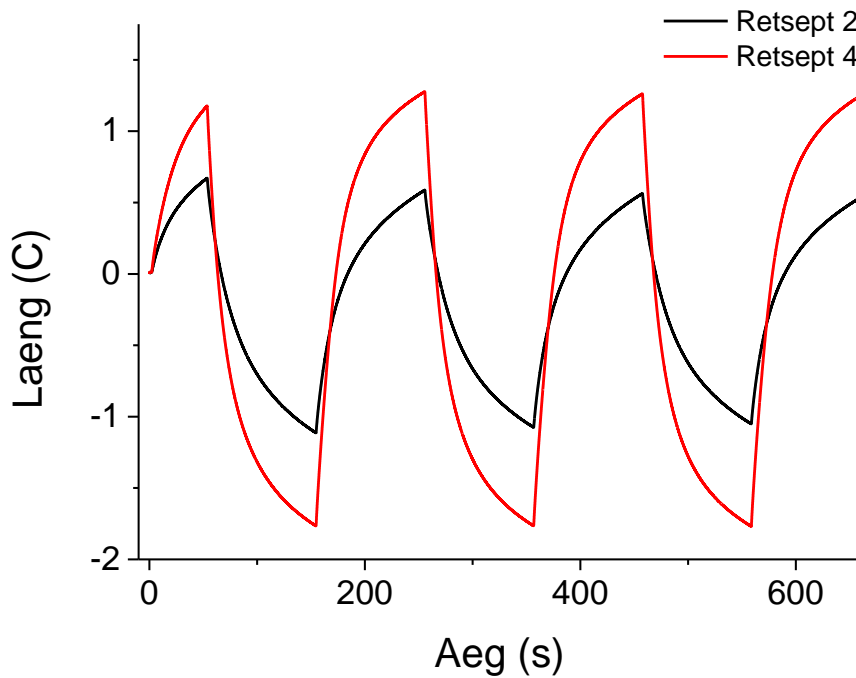
Probleeme põhjustas ka uus süsinikumaterjal. Süsinikku osakesed olid liiga suured ning ummistasid ära värvipüstoli filtri. Pihustades ei olnud võimalik elektroodi suspensiooni peale kanda, ka lahustiga lahjendamine ei aidanud. Uusi katsetusi nende komponentidega ei tehtud, ja seoses ilmnenud probleemidega jäi Retsept 3 alusel täiturite valmistamine lõpule viimata.

5.3.4 Retsept 4

Ioonvedelik EMITFS asendati ioonvedelikuga EMIFSI. EMITFS on hüdrofiilne ioonvedelik ning seda on paljud autorid kasutanud [11, 15] otsese koostemeetodi abil elektromehaaniliselt aktiivsete komposiitide valmistamiseks. Samas on EMIFSI üks kõige vähem viskoosetest hüdrofoobsetest ioonvedelikest ja sellise asenduse võimalikkus ei olnud enne katsetamist kindel, kuid madalast viskoossusest on võimalik eeldada, et täituri liigutiskiirus paraneb. Muid komponente ei muudetud: kasutati polümeeri PVdF(HFP) ning süsinikku TiC-CDC. EMIFSI hüdrofoobsuse tõttu oli alust oletada, et seda ioonvedelikku sisaldavad täituriid võiksid olla vähem tundlikud õhuniiskuse suhtes.



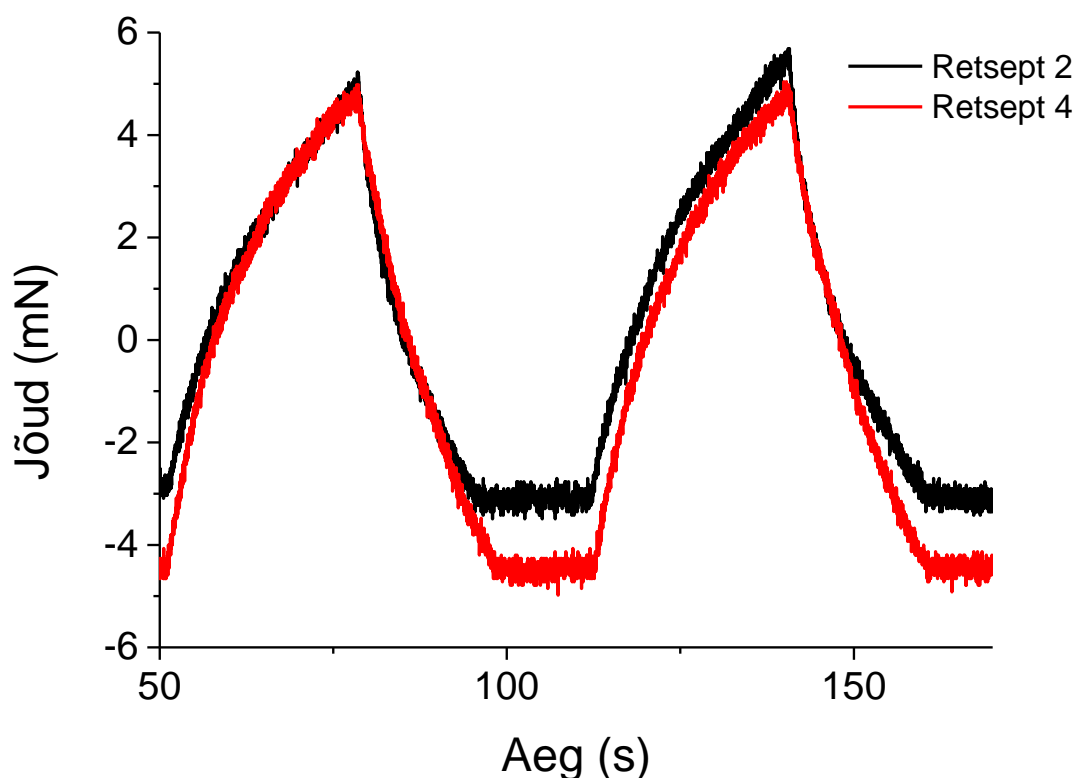
Joonis 13. Suhtelise deformatsiooni ajaline käik 2-V riskülikpinge korral (periood 200 s).



Joonis 14. Retseptide 2 ja 4 alusel valmistatud täiturite laadimiskõverad 2-V riskülikpinge korral.

Katsetusest selgus, et mõlema ioonvedelikuga tehisliahased liigutavad sama hästi (joonis 13), samas tarbib ioonvedelikuga EMIFSI valmistatud tehisliahas sama liigutuse teostamiseks 40% rohkem laengut kui ioonvedelikuga EMITFS valmistatud tehisliahas (joonis 14). Sellise suhte vaatlemisel tuleb arvestada tehisliahaste paksusi: retsept 4 järgi valmistatud tehisliahas on 1,5 korda paksem. Mida paksem on tehisliahas, seda rohkem sisaldub temas sama pindala kohta elektroodimaterjali ning järelikult omab paksem tehisliahas ka suuremat mahtuvust. Ioonvedelikku EMIFSI sisaldav tehisliahas tarbis sama suhtelise deformatsiooni saavutamiseks 20% rohkem laengut paksuse kohta. Kuigi sama liigutuse tekitamiseks kulunud laenguhulk on retsept 4 järgi valmistatud tehisliahasel 40% suurem, on sellel ka 20% suurem jõud (joonis 15).

Kuigi täituriomadused ei paranenud, võib väita, et ioonvedeliku vahetus on kasulik, sest tema niiskusetundlikkus keskkonna suhtes on eeldatavasti väiksem. Sellest eelisest lähtuvalt jätkati uute täiturite valmistamisel EMIFSI kasutamist.



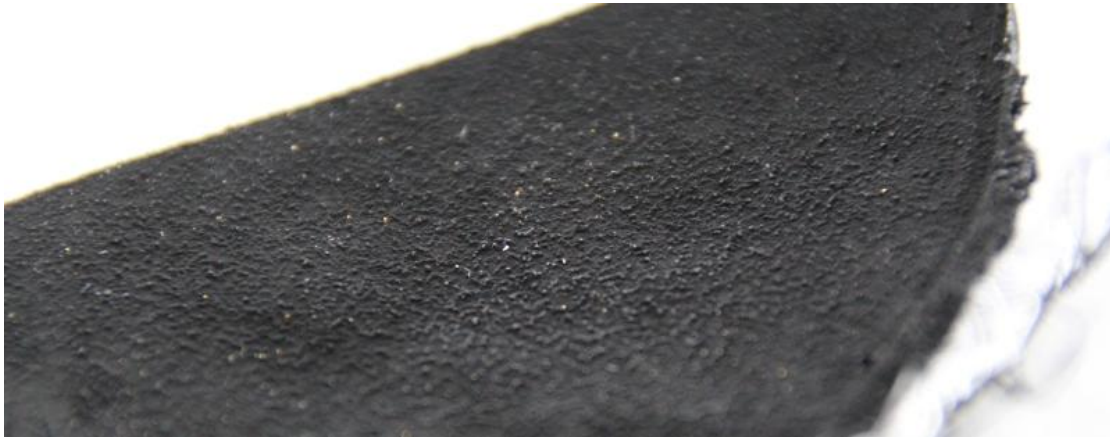
Joonis 15. Ioonvedelikke EMIFSI (Retsept 4) ja EMITFS (Retsept 2) kasutades valmistatud IEAP-de jõu võrdlus.

5.3.5 Retsept 5

Täituri valmistamisel kasutati polümeeri PVdF(HFP), ioonvedelikku EMIFSI ning süsinikmaterjali PyroC. Valmistamisprotsess viidi läbi samamoodi nagu originaalretseptis (Retsept 1), ainukeseks erinevuseks oli asendatud süsinikmaterjal. Elektroodi pealekandmisel jäi kiht ebahühtlane (krobeline), mis muutis kulla pealekandmise komplitseerituks, sest kullaleht ei kleepunud elektroodi pinna külge (joonis 16). Piisava nakkuvuse saavutamiseks tuli elektroodi pind smirgelpaberiga (P800) siledaks lihvida, seejärel kleepus kuld pinnaga hästi (joonis 17).

Retsepti 5 alusel valmistatud täituri poolt avaldatud jõu ajaline käik oli märksa erinev varasemate retseptide alusel valmistatud täituritest. Joonisel 18 on näha, et tehisihas saavutab maksimaalse liigutusulatus juba kümme sekundi järel, kuigi IEAP laadumine

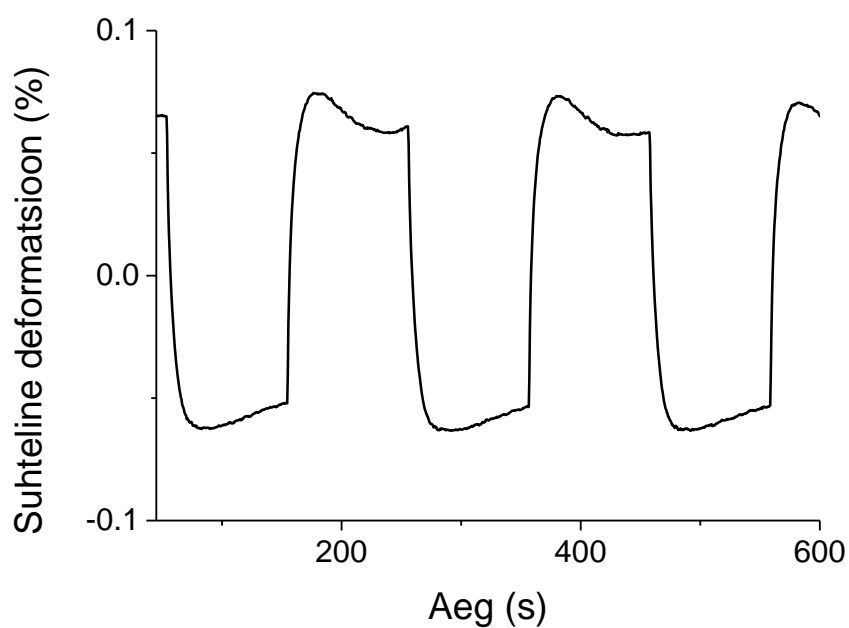
kondensaatorina jätkub veel ka 100 sekundi möödumisel (joonis 19). Antud asjaolu võib olla selgitatav süsinikmaterjali iseärasustega. Varasemalt ei ole teada, et antud süsinikmaterjaliga oleks valmistatud täitureid. Kuna antud eksperimentide korral saavutati eelnevate retseptidega võrreldes liigutusulatus vähenemine (Retsept 1-ga võrreldes vähenes liigutusulatus 95%), otsustati antud süsinikmaterjaliga katsetamine lõpetada. Antud süsinikmaterjal vajaks täituri koostisosana põhjalikumat uurimist.



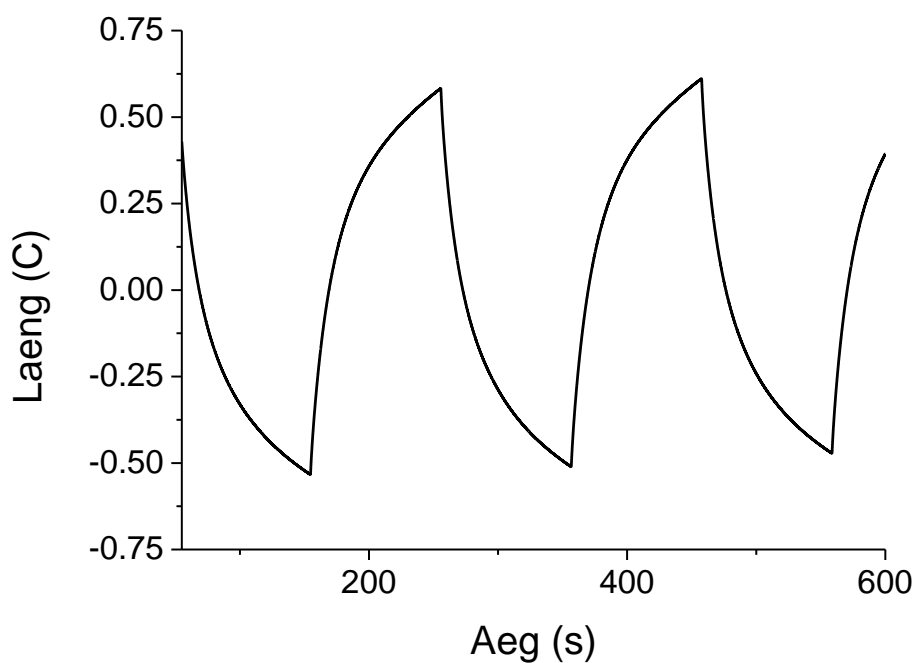
Joonis 16. PyroC kasutamine elektroodimaterjalina muutis elektroodi pinna krobeliseks.



Joonis 17. Retsepti 5 alusel valmistatud elektroodi lihvimise järel kullaga kaetud komposiit.



Joonis 18. Retsept 5 alusel valmistatud täituri suhteline deformatsioon 2-V ristkülikpinge korral (periood 200 s).



Joonis 19. Retsept 5 alusel valmistatud täituri laadimiskõver 2-V ristkülikpinge korral (periood 200 s).

5.3.6 Retsept 6

Süsinikumaterjalina kasutati *carbon black*'i (CB). Eesmärgiks oli välja selgitada, kas antud süsinikumaterjal sobib täituri elektroodimaterjaliks. Lisaks koostise muutmisele katsetati, kas klaaskiudriide asemel oleks võimalik kasutada ka mõnd muud, näiteks puuvillriidega armeeringut. Selleks kinnitati tikkimisraamile puuvillane riie. Elektroodisuspensiooni pealekandmisega ilmnas, et CB osakesed agregeerusid ning värvipüstoliga ei olnud võimalik süsinikpulbri suspensiooni pihustada, sest filter ummistus pidevalt.

Üheks võimaluseks agregeerumisprobleemi lahendada oleks olnud lisada dispergeerivat ainet, millega suspensiooni stabiilsemaks muuta, kuid seda võimalust ei kasutatud, sest täiendav lisand võinuks vähendada ioonjuhtivust.

5.3.7 Retsept 7

Kuna puhta CB kasutamine ei andnud soovitud tulemusi, siis otsustati valmistada segu CB-st ja CDC-st. Selline CB TiC-CDC segu süsinikpulbriga läbi suhtes 1:1, mille tulemusena TiC-CDC osakesed võiksid pärssida CB osakeste agregatsiooni. Sellist segu on varem kasutatud ka elektrilise kaksikkihikondensaatorite valmistamisel, küll aga teises suhtearvuses [19].

Suhtearvuga 1:1 suspensiooni CB+TiC-CDC segu oli võimalik 30 sekundi jooksul pihustada, kuid selle aja järel ummistus pihustusseadme filter ikkagi.

6.Kokkuvõte

Käesolevas töös töötati välja ionsete mahtuvuslike laminaatide masstootmismeetod. Eelnevalt väljatöötatud ja kasutatud valmistusmeetodid on sobivad üksnes laborikatsetusteks sobivas hulgas laminaatide valmistamiseks, kuid uus väljatöötatud meetod on ainulaadne selletõttu, et suuremate koguste valmistamisel kasvab valmistusprotsessi korratavus. Ühelt poolt tagab armeering ülihea reprodutseerivuse võrreldes kiht-kihilt valmistamise meetodiga seeläbi, et on välistatud lühise teke elektroodide vahel. Teiselt poolt on olulised valmistatavate tükide füüsilised mõõtmed: kui eelnevalt loeti väga suureks tükiks tehislühast mõõtmetega 5x5 cm, siis antud töös valmistati tehislühast tikkimisraamile, mille diameeter on koguni 15 cm. Samas näitasid eksperimentide tulemused, et selline tikkimisraami läbimõõt ei ole kaugeltki mõõtmete ülempiiriks, vaid, vastupidi – valmistamisprotsess muutub mõõtmete suurenemisel lihtsamaks. Uudse lähenemisena valmistati tehislühast kiht-kihi haaval funktsionaalseid kihte tekstiilarmeeringule pihustamise teel. Tekstiilarmeering moodustab tehislühase keskmise kihi ning on vajalik üksnes laminaadi toetamiseks valmistusprotsessi käigus. Mõõtmistulemused näitavad, et uudse meetodiga valmistatud tehislühast omab suhtelist deformatsiooni kuni 1,2% 2 V juures ja (5x5 mm tehislühast) avaldab jõudu kuni 33 mN. Tekstiilarmeering ei paranda tehislühase elektromehaanilisi omadusi, kuid käesolev töö tõestas, et ka ei halvendanud. Kirjanduse ülevaates on antud põhjalik tutvustus varasemalt väljatöötatud ionsete laminaatide valmistamisprotseduuridest. Kuna valmistamisprotseduur uue meetodi abil osutus märkimisväärselt lihtsamaks ja kiiremaks, siis kujutab uus meetod endast suurt arenguhüpet pehme robotika rakenduste jaoks sobivate pehmete täiturite tootmiseks.

Antud töö käigus varieeriti erinevaid tehislühase koostises nii elektroodimaterjali, polümeeri kui ionvedeliku. Leiti, et hüdrofoobse ionvedeliku EMIFSI kasutamine tehislühastes on võimalik ning annab võrreldavaid tulemusi eelnevalt levinult kasutatud hüdrofiilsete ionvedelikega.

Väljatöötatud meetod annab meile tänu pihustamisele hea kontrollivõimaluse membraani ja elektroodide paksuse osas. Kõik kihid kantakse sama meetodiga üksteise peale, kasutades samu solvente ja tagab materjali äärmise homogeensuse ja välistab komposiidi lagunemise kihtide eraldumise tõttu (delamineerumine).

7.Summary

UPSCALABLE METHOD FOR PRODUCING IONIC ARTIFICIAL MUSCLES

The work at hand develops a novel method for producing ionic and capacitive laminates in industrial scale. The previously known production methods were suitable for producing only small samples for scientific purposes, whereas the uniqueness of the newly developed method lies in increased repeatability with increased sample size. On one hand, the introduction of an extra reinforcement layer to the laminate increases repeatability of the manufacturing process, because it eliminates the possibility of occurrence of random short-circuiting “hotspots”. On the other hand, the physical dimensions of the prepared samples are remarkable: previously, a 5x5 cm sample was considered as very large, but, in this work, samples as large as 15 cm in diameter were prepared. At the same time, the results imply that this size is definitely not the top limit; to the contrary, the manufacturing process simplifies further when moving to even larger samples.

As a novel approach, artificial muscles were prepared by consecutive spraying of all functional layers on the sides of a textile reinforcement layer. The reinforcement layer forms the middlemost layer of the artificial muscle laminate, and its presence is necessary during the manufacturing process only. The measurement results show excellent performance of the actuators having reinforcement grid as the centremost layer: the actuators develop electrically induced strain of 1.2% at 2 V, and a 5x5-mm artificial muscle exerts force of up to 33 mN. The textile reinforcement is not expected to increase the actuator’s electromechanical performance, but the work at hand clearly demonstrates that the electromechanical performance was not decreased as well. The literature overview thoroughly describes the previously existing manufacturing methods. As the new manufacturing procedure yields comparable results to the previous methods, but it was proven simpler and faster, the new method can evolve to a new standard in producing soft actuators for soft robotic applications.

In this work, various alternative electrode materials, as well as polymers and ionic liquids, were tested as artificial muscle constituents. It was found that the use of hydrophobic EMIFSI ionic liquid in artificial muscles is not only possible, but gives results comparable with the artificial muscles having common hydrophilic ionic liquids as electrolyte.

8. Kasutatud kirjandus

- [1] Y. Bar-Cohen, "Electroactive Polymers as Artificial Muscles - Reality and Challenges," 2001.
- [2] W. D. Parulkar, "Electromechanical Characterization of Poly (Dimethyl Siloxane) Based Electroactive Polymers," 2005.
- [3] "Dielectric elastomers." http://en.wikipedia.org/wiki/Dielectric_elastomers. [viimati vaadatud: 28-May-2015].
- [4] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x ," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 16, p. 578, Jan. 1977.
- [5] K. Mukai, K. Asaka, K. Kiyohara, T. Sugino, I. Takeuchi, T. Fukushima, and T. Aida, "High performance fully plastic actuator based on ionic-liquid-based bucky gel," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 17, pp. 5555–5562, 2008.
- [6] "Ionic polymer-metal composites: I. Fundamentals - Abstract - Smart Materials and Structures - IOPscience."
- [7] M. D. Bennett and D. J. Leo, "Ionic liquids as stable solvents for ionic polymer transducers," *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 115, no. 1, pp. 79–90, Sep. 2004.
- [8] I. Must, F. Kaasik, I. Põldsalu, L. Mihkels, U. Johanson, A. Punning, and A. Aabloo, "Ionic and Capacitive Artificial Muscle for Biomimetic Soft Robotics," *Adv. Eng. Mater.*, 84-94, 2015.
- [9] U. Kosidlo, M. Omastová, M. Micusík, G. Čirić-Marjanović, H. Randriamahazaka, T. Wallmersperger, a Aabloo, I. Kolaric, and T. Bauernhansl, "Nanocarbon based ionic actuators—a review," *Smart Mater. Struct.*, vol. 22, no. 10, p. 104022, 2013.
- [10] A. Punning, V. Vunder, I. Must, U. Johanson, G. Anbarjafari, and A. Aabloo, "In situ scanning electron microscopy study of strains of ionic electroactive polymer actuators," *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, 2015.
- [11] V. Palmre, "IPMC aktuaatorite valmistamine otsesel koostemeetodil ja nende iseloomustamine," Magistritöö, Tartu Ülikool, 2008.
- [12] T. Fukushima, K. Asaka, A. Kosaka, and T. Aida, "Fully plastic actuator through layer-by-layer casting with ionic-liquid-based bucky gel," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 44, no. 16, pp. 2410–2413, 2005.
- [13] I. Põldsalu, "Kuldlehega Modifitseeritud Süsinik -Ioonvedelik- Polümeer," Bakalaureusetöö, Tartu Ülikool, 2010.
- [14] F. Kaasik, "Süsinik-polümeerikomposiitmaterjalist aktuaatorite valmistamine ja omaduste uurimine," Magistritöö, Tartu Ülikool, 2011.

- [15] B. J. Akle, M. D. Bennett, D. J. Leo, K. B. Wiles, and J. E. McGrath, "Direct assembly process: A novel fabrication technique for large strain ionic polymer transducers," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 16, pp. 7031–7041, 2007.
- [16] T. Thomberg, T. Tooming, T. Romann, R. Palm, A. Janes, and E. Lust, "High Power Density Supercapacitors Based on the Carbon Dioxide Activated D-Glucose Derived Carbon Electrodes and Acetonitrile Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 10, pp. A1834–A1841, Aug. 2013.
- [17] V. Vunder, A. Punning, and A. Aabloo, "Mechanical interpretation of back-relaxation of ionic electroactive polymer actuators," *Smart Mater. Struct.*, vol. 21, no. 11, p. 115023, 2012.
- [18] F. Kaasik, "Süsinik -ioonvedelik- polümeer komposiitmaterjalist täiturite valmistamine," Bakalaureusetöö, Tartu Ülikool, 2009.
- [19] N. Jäckel, D. Weingarth, M. Zeiger, M. Aslan, I. Grobelsek, and V. Presser, "Comparison of carbon onions and carbon blacks as conductive additives for carbon supercapacitors in organic electrolytes," *J. Power Sources*, vol. 272, pp. 1122–1133, 2014.