

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

**Sander Õun**

**Mikro- ja nanofibrilleeritud pillirool põhinevad poorsed  
materjalid**

**Magistritöö (30 EAP)**

Materjaliteadus

Juhendajad: Martin Järvekülg PhD  
Triin Kangur PhD

**Tartu 2020**

## **Infoleht**

### **Mikro- ja nanofibrilleeritud pillirool põhinevad poorsed materjalid**

Töö käigus kirjeldati harilikust pilliroost (*Phragmites Australis*) eraldatud tsellulooside kiudstruktuure ning nendest valmistatud poorseid materjale. Tselluloosi eraldamise ning töötlemise raames keskenduti keskkonnasõbralikele ning tööstuslikku mahtu viidavatele meetoditele ja lähteainetele. Hinnati saadava mikro- ja nanofibrilleeritud tselluloosi struktuuri, hargnevust ning mõõtmeid. Kiudmassist valmistati kolmel erineval meetodil käsnad. Hinnati saadavate materjalide omadusi ja võrreldi neid omavahel. Uuriti materjalide mikrostruktuuri, mille käigus kirjeldati materjali moodustavate kiudude omavahelist interaktsiooni ja paiknemist. Hinnati funktsionaalseid omadusi nagu tihedus ja poorsus, vastupidavus veekeskkonnas, imamisvõime ning käitumine mehaanilise surve avaldamisel. Lisaks arutati karakteristikute omavaheliste seoste üle. Kaardistati võimalusi uuritud materjali rakendamiseks ning edasise väljavaateid arendustöös.

Märksõnad: tselluloos, nanotselluloos, poorsed materjalid, looduslikud materjalid

CERCS: Materjalitehnoloogia (T150)

### **Porous materials from micro- and nanofibrillated Common Reed**

Cellulosic fibers extracted from Common Reed (*Phragmites Australis*) and fiber-based sponges were characterized. Environmentally safe and scalable methods and sources were favored in developing methods for separation and subsequent processing of cellulose materials. The morphology, branching and dimensions of the micro- and nanofibrillated cellulose fibers was assessed. The fibrous cellulose was used to produce sponges using three different methods. Variations in properties were evaluated. The microstructure of the materials was investigated to describe the interactions and geometry between the fibrous building blocks. Macroscopic functional properties such as density, porosity, durability in water environment, absorption capacity and behavior under mechanical pressure were examined. Furthermore, the relations between aforementioned properties were investigated and discussed. Potential applications of the obtained materials respective possibilities for further development were mapped.

Keywords: cellulose, nanocellulose, porous materials, natural materials

CERCS: Material Technology (T150)

# Sisukord

<b>Infoleht .....</b>	<b>2</b>
<b>Sissejuhatus.....</b>	<b>4</b>
<b>1. Ülevaade kirjandusest.....</b>	<b>6</b>
1.1 Tselluloos .....	6
1.2 Nanotselluloosid .....	8
1.3 Mikro- ja nanostruktuursed poorsed materjalid .....	10
1.4 Imavad materjalid .....	13
1.5 Materjali funktsionaalsed omadused ja nende määramise meetodid .....	14
1.5.1 Imavus .....	14
1.5.2 Vastupidavus vees .....	14
1.5.3 Mehaanilised omadused .....	15
1.5.4 Mikrostruktuuri kirjeldamine .....	15
<b>2. Eksperimentaalne töö .....</b>	<b>16</b>
2.1 Kasutatud materjalid ja seadmed .....	16
2.2 Fibrilleeritud tselluloosi kiudude eraldamine .....	17
2.3 Poorsete materjalide valmistamine .....	18
2.4 Mikrostruktuuri kirjeldamine .....	20
2.5 Tiheduse ja poorsuse hindamine .....	21
2.6 Imavus ja vastupidavus vees .....	22
2.7 Mehaaniliste omaduste määramine .....	23
<b>3. Tulemused .....</b>	<b>24</b>
3.1 Poorsete materjalide valmistamine .....	24
3.2 Mikrostruktuuri kirjeldamine .....	27
3.3 Tiheduse ja poorsuse hindamine .....	31
3.4 Imavus ja vastupidavus vees .....	32
3.5 Mehaaniliste omaduste määramine .....	34
<b>4. Arutelu.....</b>	<b>36</b>
<b>5. Järeldused .....</b>	<b>40</b>
<b>Kokkuvõte .....</b>	<b>42</b>
<b>Summary .....</b>	<b>43</b>
<b>Tänuavaldused.....</b>	<b>44</b>
<b>Kasutatud kirjandus .....</b>	<b>45</b>
<b>Lisad .....</b>	<b>49</b>

## Sissejuhatus

Lühikese kasutustsükliga materjalide ja tarbeesemete tootmine on rahvusvaheliste organisatsioonide eesmärkides, meedias ja ka teaduskirjanduses üks keskselt kajastatud keskkonnaprobleemide põhjuseid. Sellega seonduvalt kuuleme tihti plastireostusest, ületarbimisest ja jäätmekäitluse ebaefektiivsusest. Lahendusi mainitud kitsaskohtade edendamiseks on välja pakutud eri vaatenurkadest. Esile on toodud taastuvressursside kasutamise vajalikkus taastumatute fossiilsete allikate asemel. Lisaks sellele pakutakse välja ringmajanduslikule mudelile üleminekut, mis seisneb taaskasutuse ja ümbertöötlemise osakaalu suurenemises ning tegevuses, millega tekiks minimaalselt jäätmeid, või kus on võimalik jäätmeid suunata järgmise tootmistsükli algusesse ehk seda kasutada toormena. Sellega on võimalik panustada süsinikheiteme hulga vähendamisele ja energia- ning veekasutuse efektiivsemaks muutmisele. Säästlikkuse põhimõtted peavad lisaks materjalidele rakenduma ka kasutatavatele protsessidele. Toodete ja protsesside mõju on oluline hinnata arvestades võimalikult mitmeid tegureid, alates toorme kogumisest kuni toote eluea lõpuni.

Iga materjal ning toode saab alguse toormest. Seejuures on nii toote elutsüklist kui ka majanduslikust vaatevinklist mõistlik keskenduda kohalikele toormele. Puitu on kasutatud juba tuhandeid aastaid erinevates rakendustes. Samuti on laialt rakendatud puidu eraldamine tselluloosiks ning selle kasutamine paberi, ehitusmaterjali ja palju muu tarbeks. Siiski on puidutöötlemise valdkond kestvalt arenev. Orgaanilise keemia ja nanotehnoloogia valdkondades leitakse aasta-aastalt läbimurdelisi uusi võimalusi just sellesama tooraine – puidu kasutamiseks. Samas on metsadel oluline roll elurikkuse säilitajana ning süsiniku talletajana.

Puit on taastuv ning väärtuslik tooraine. Tselluloosi, mis on puidu peamine väljund ehitusmaterjalina kasutamise kõrval, saamiseks on alternatiivselt võimalik kasutada bambust või väiksemaid kõrrelisi. Neist pärinev tselluloos on nii keemiliselt kui ka struktuuriliselt peaaegu identne puidust saadavale. Kõrreliste taastumisaeg massiühiku kohta on see-eest lühem ja veelgi mõjuvama argumendina võiks välja tuua, et need on oluliselt vähem kasutuses. Tihtipeale jäävad taimed raie järgselt komposteeruma või suunatakse põletamisele. Eestis rohkelt kasvavaks kohalikuks kõrreliseks on pilliroog, mida on traditsiooniliselt kasutatud ehitusmaterjalina. Pilliroo võimalikku kasutamist tselluloosi allikana on aga vähe uuritud ning hetkel on viimase rakendusvaldkonnad enamasti piiratud käsitöötoodete valmistamisega. [1]

Mitmeid materjale ja tooteid valmistab loodus meie eest ise: lilli, marmorit ja liiva peame vaid vastavalt lõikama, korjama või sõeluma. Enamik lähtematerjale vajavad toote valmistamiseks siiski mitmeid keerulisi mehaanilisi ning keemilisi töötlusprotsesse, see kehtib ka tselluloosi kohta. Tselluloosetest materjalidest kiudude tootmist on üle aastakümnete arendatud ning tootmine on arengu käigus oluliselt efektiivsemaks muutunud, kuid tänaseni on see siiski vee- ja energiakulukas. Efektiivsust aitaks tõsta töötlusprotsesside arvu vähendamine, kasutatavate meetodite optimeerimine või uute, efektiivsemate meetodikate kasutuselevõtt ning kõrvalsaaduste väärimine. Uute meetodikate arendamise juures on aga kriitiliselt oluline hinnata paralleelselt tootmise skaleerimise võimalikkust.

Käesolevasse töösse on koondatud osa ulatuslikematest pilliroo kui lähtematerjali esmastest uuringutest, mille üldeesmärgiks on kasutada pilliroogu kui rohkelt esinevat ja kiiresti taastuvat toormaterjali lähteainena kergetööstuses. Puidu ja pilliroo keemiline koostis ning mikrostruktuur on sarnased. Seega võib pilliroost tselluloosete kiudude eraldamisel võtta paralleeliks puidu töötlemise protsesside loogika. Pilliroog on looduslikult seest õõnes, õhukese ning suhteliselt madala tihedusega seinaga. Seetõttu võiks olla pilliroog puiduga võrreldes töödeldav vähemate etappide ning keskkonnasõbralikumate meetoditega. Kiudude eraldamise järgsel mehaanilisel töötlemisel on selle astmeline struktuur muudetav, võimaldades mikrokiududest eraldada nanostruktuure ja saavutada sellega teistsuguseid kvalitatiivseid omadusi.

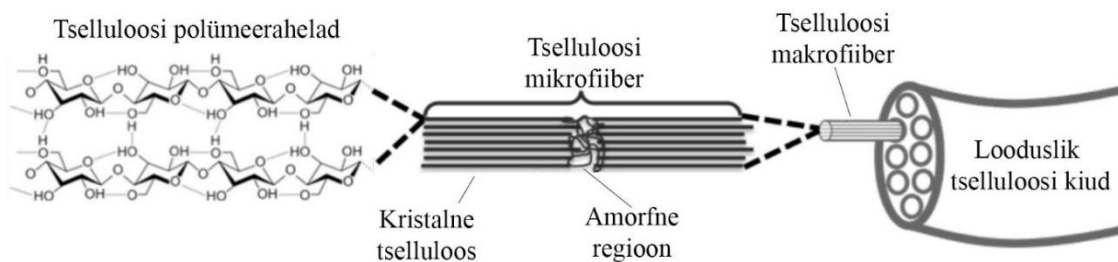
Töö osana valmistatakse pilliroost eraldatud kiudmaterjalist kässtruktuure, mille huvipakkuvateks omadusteks on madal tihedus, kõrge poorsus ja imamisvõime. Selleks töötatakse välja ja rakendatakse erinevaid meetodeid ning hinnatakse meetodite rakendatavust tööstuslikus mahus. Saadud poorsete materjalide omadusi hinnatakse pidades silmas võimalikke rakendusi ja edasise arendustöö suundade valimiseks.

# 1. Ülevaade kirjandusest

## 1.1 Tselluloos

Tselluloos on looduses enim esinev polümeerne makromolekul: kõikide taimede rakukestad koosnevad tselluloosetest kiudstruktuuridest. Neil ühenditel on lai keemiline varieeruvus ja rohkelt kasutust ning potentsiaali erinevates valdkondades. [2, 3]

Loodusliku tselluloosi astmeline ülesehitus põhineb kiulisele struktuurile, milles vahelduvad kõrgema ja madalama korrastatuse ehk kristallilisuse astmega piirkond. Kõrge korrastusega kiu lineaarne ahel koosneb  $\beta$ -1,4-seotud D-glükoosi monomeeridest. Neid ühendavad intra- ja intermolekulaarsed vesiniksidemed ning amorfseid regioonid, mis sisaldavad madala korrastusega hemitselluloose ja ligniini (Joonis 1). Hemitselluloos on amorfne varieeruvate polüsahhariidide maatriks ning ligniin on tihedalt seotud ebakorrapärase struktuuriga aromaatsed ahelaid sisaldav makromolekul. Looduslikud tselluloosi kiud on kõrge polümerisatsiooniastmega (nt. puidus 6000–10000, puuvillas 10000–15000). [2–5]



Joonis 1. Tselluloosi astmeline struktuur [6]

Tselluloos on defineeritud loodusliku makromolekulina, kuid sama nime kasutatakse laialdaselt ka keemiliselt töödeldud tselluloosse aine puhul, millest on eemaldatud amorfseid regioonid ehk hemitselluloosid ja ligniin. Eesti keeles kasutatakse nime tselluloos või keemiline tselluloos massi kohta, mille saagis puidust on 40–55%. Saagise 80% või enam korral nimetatakse saadust puitmassiks ehk mehaaniliseks tselluloosiks, mis seejuures sisaldab märgatavas koguses kõiki puidu keemilisi komponente. [2, 7]

Tselluloosi kiul on kõrge mehaaniline tugevus, vastupidavus ja see on keemiliselt väga stabiilne. Selle looduslikku struktuuri võivad mõjutada näiteks ioonsed vedelikud, tugevad alused ja happed ning N,N-dimetüülsetamiid, mis on kas hüdrolüüsiva toimega või lahustavad amorfseid komponente. Tselluloosi kiud on hügrooskoopseid ja punduvad vees küllastumisel märkimisväärselt. Ka pundunud olekus säilitavad tselluloosi kiud oma

mehaanilised omadused, kuigi struktuuri sisenenud vee molekulid mõjuvad plastifikaatorina, varjestades kiudude vahelisi vesiniksidemeid. Tselluloosi omadused on sõltuvad kiudude valmistamiseks kasutatud meetoditest ning selle puhtuse astmest. Hemitselluloosi ja ligniini jäägid mõjutavad nii mehaanilisi omadusi kui interaktsiooni veega. Tselluloos on bioühilduv ja biolagunev ühend, mille taimsed allikad on looduses kiiresti taastuvad. [2, 4, 8, 9]

Laialdase leviku ja kiire taastumise tõttu on tselluloos kuluefektiivne tooraine, millel on rakendusi paberi- ja pakenditööstuses, ehituses, biomeditsiinis ja põllumajanduses. Uuritakse võimalusi biomassi pürolüüsi teel vedel- ja gaasilisteks kütusteks muutmiseks. Tselluloosi allikateks kommertsiaalse kiu tootmisel on puuvill (üle 94% tselluloosi), lina, kanep, agaav, pilliroog (60–80% tselluloosi) ja puit (40–55% tselluloosi). Tselluloosi tootmise peamiseks tehnoloogiaks on sulfaatkeedu meetod, kus hüdroolüüsiks kasutatavateks kemikaalideks on naatriumhüdroksiid (NaOH) ja naatriumsulfiid (Na<sub>2</sub>S) ning sulfitmeetod, kus kasutatakse bisulfiiteid ([HSO<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>2-</sup>). Uue suunana uuritakse tselluloosi eraldamist orgaaniliste solventide, nagu etanooli või äädikhappe abil. Orgaaniliste solventide abil on võimalik toota traditsiooniliste meetoditega võrreldava kvaliteediga tselluloosi, kuid eraldada kahjustamata kujul ka hemitselluloosid ning ligniin. See pakub võimaluse tegeleda ka nende fraktsioonide väärindamisega. Puitmassi tootmisel kasutatakse eelkõige mehaanilisi protsesse. Sellele eelnevalt töödeldakse toormaterjali kõrge rõhuga keskkonnas veeauruga, mis vähendab struktuurisestest vesiniksidemete mõju aine tugevusele. Levinud on tselluloosi pleegitamine klooriühendite või vesinikperoksiidiga, mille eesmärgiks on eemaldada ligniini jäägid ning seega selle värvust heledamaks muuta. [2, 7, 8, 10, 11]

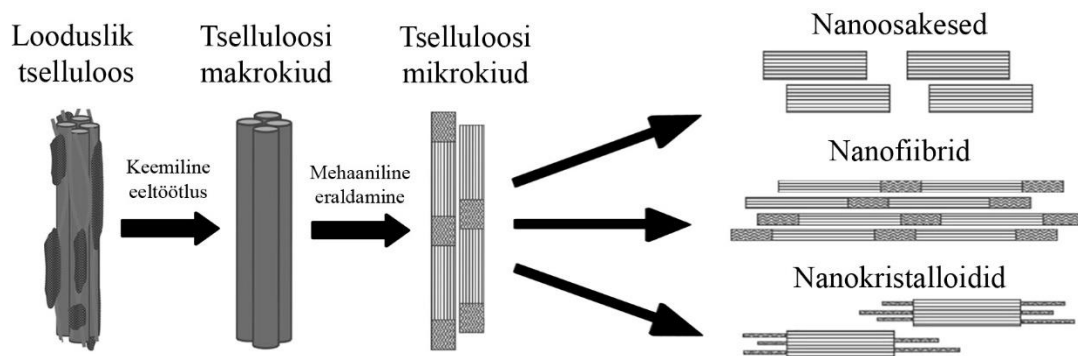
Kuigi tselluloosi toormena käsitletakse Eestis peaaesjalikult puitu, võiks rohkem rakendusi leida ka kiire kasvuga pilliroole. Läänemere rannikul hinnatakse pilliroo maapealseks biomassiks *circa* 1,5 miljonit tonni, millest saab aastas jätkusuutlikult ära korjata kolmandiku. Invasiivse loomuga taim ei vaja taastootmiseks kultiveerimist, on kasvupinnase suhtes väga tolerantne ning vajab regulaarset raiet veeäärsete niitude puhtana hoidmiseks. Pilliroo koostisest moodustavad umbes 60% tselluloos ning 20% ligniin, lisaks sellele sisaldab pilliroog ka vähesel määral aromaatsid ja vahalaadseid ühendeid. [1, 12, 13]

Traditsiooniliselt kasutatakse pilliroogu ehituses katuse- ja soojustusmaterjalina ning kütusena. Pilliroo puhul on läbi viidud uurimusi suhkrute eraldamiseks, tselluloosi kiu allikana, ning lähtudes võimalikust kasutamisest kasvusubstraadina, absorbendina, või komposiitide armatuurina. [1, 14–17]

## 1.2 Nanotselluloosid

Tselluloosi nanostruktuuride eraldamine, karakteriseerimine ja uute rakenduste loomine on aktuaalne uurimisvaldkond. Tüüpiliselt eristatavad tselluloosi taimset päritolu nanostruktuurid on nanokristallid (CNC) ja tselluloosi nanokiud (CNF). Lõhustatud tselluloosmaterjale kategoriseeritakse ka kui mikro- või nanofibrilleeritud tselluloos, sõltuvalt läbiviidud kiudude eraldamise efektiivsusest ja kiudude hargnevusest. [18, 19]

Nanotselluloosid on valmistatavad kahel üldisel viisil. Ülevaalt alla (*top down*) lähenemine seisneb suuremate osakeste, nagu puidu või biomassi laastude, keemilist, füüsikalist või ensümaatilist lagundamist ja eraldamist nanoosakesteks (Joonis 2). Alt üles (*bottom up*) meetodika puhul sünteesitakse nanomõõtmeliseks tselluloos glükoosist bakterite vahendusel, seda nimetatakse seetõttu bakteriaalseks tselluloosiks. [18]



Joonis 2. Tselluloosi nanostruktuurid ehk nanotselluloosid [20]

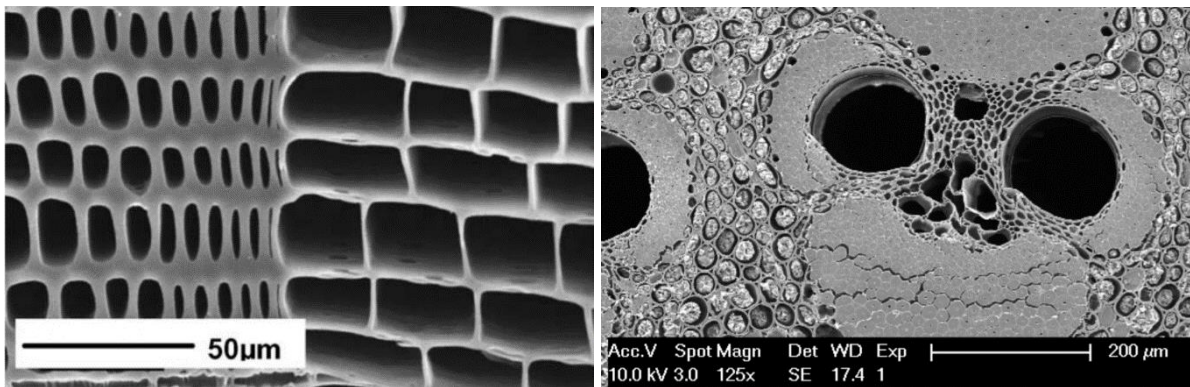
Tselluloosi nanokristalle valmistatakse enamasti happelise hüdrolüüsi meetodil. Kuna kristalne tselluloos on keemiliselt väga stabiilne, lagundatakse hüdrolüüsil sidemed amorfsete regioonidega, mis on hiljem lahustatavad ja seega ka eemaldatavad. Nanokiudstruktuuride saamiseks kasutatakse kõrge nihkejõuga mehaanilist lõhestamist. Kiudude eraldamisel on eesmärgiks kiude üksteisest lahutada ning põhjustada selle käigus minimaalset purunemist pikkuse sihis. On levinud keemilise või ensümaatilise eeltötluse kasutamine. Samuti vähendab kiudude vahelist tugevat vesiniksidemete silda vee või veeauruga töötlemine. Kiudude fibrilleerimine on protsess, mille käigus muudetakse fiibrite ühtlast morfoloogiat eraldades selle pinnalt väiksema mõõduga kiude. Sellise eraldamise tulemusena suureneb aga materjali eripind ja võimendub interaktsioon veega, võimaldades vesisuspensiooni pikemaajalist püsivust. Samuti on võimalik tugevam seotus teiste kiududega, kuna suure eripinna kaudu on võimalik tihedam vesiniksidemete teke. Nanotsellulooside tootmise peamisteks kitsaskohtadeks on rohke vee ja energia kasutus ning võrdlemisi madal saagikus

(30-40%), mis tuleneb traditsiooniliste sulfaat- ja sulfitkeedu destruktiivsest olemusest. [18, 19, 21, 22]

Nanotsellulooside huvipakkuvad omadused on sarnased makrotselluloosile, kuid nanomaterjalidele omaselt võimendatud ulatusega: hüdrofiilsus, kõrge mehaaniline tugevus, lai keemiline modifitseeritavus, kiudstruktuursus. Teoreetiliselt on tselluloosi kiudude kristalliliste alade tõmbetugevus 50–100 GPa vahemikus. Samuti on nanotselluloosidel suur eripind. Need on termiliselt stabiilsed kuni temperatuurini 300°C. Kõrge puhtusega nanotselluloosid on väärtuslikud oma optiliste omaduste ja hea läbipaistvuse tõttu. Tselluloosi nanostruktuurid on tervisele kahjutud, kuna nendega ei kaasne tsütotoksilisi nähtuseid ning seega on nad ohutud toiduga kokkupuutuvate materjalide valmistamiseks. Need on laialt kasutuses rakendustes nagu komposiidid, ehitusmaterjalid, biomaterjalid, poorsed materjalid absorptsiooniks ja isolatsiooniks, paber ja papp, pakendid, pinnakatted, funktsionaalsed pinnad ja lisandid. [18, 19, 22–25]

### 1.3 Mikro- ja nanostruktuursed poorsed materjalid

Poorne materjal on komposiitstruktuur, millel on materjali kuju määrav pidev tahke faas ja selle sees dispergeeritud vedel või gaasiline teine faas. Poorsetel materjalidel on kõrge tugevuse ja tiheduse suhe, mõnedel juhtudel kõrge imamisvõime ning head heli- ja soojusisolatsiooni omadused. Elusorganismides on poorsus oluline näiteks vee või muu eluks vajaliku organismisiseseks transpordiks. Looduslikult poorsed materjalid on näiteks luud, käsnloomad, puit ja bambus (Joonis 3). [26]



Joonis 3. Looduslikud poorsed struktuurid. Vasakul: Mänd, Paremal: Bambus [27, 28]

Poorseid materjale on võimalik klassifitseerida nende poorsuse määra, tiheduse, pooride avatuse või suletuse ja suuruse järgi. Lisaks eristatakse neid tahke faasi struktuuri ja omaduste alusel. Tuntud mikro- ja nanostruktuursed poorsed materjalid on vahud (*foam*) või käsnad (*sponge*) ja aerogeelid, mille erinevus seisneb nende tiheduses, pooride ja eripinna suuruses, kuid samas on nad oma ülesehituselt sarnased. [26, 29]

Aerogeelide poorsus on olenevalt tahkise tüübist 80–99% suurusjärgus, tihedus iseäralikult madal ( $0.001\text{--}0.5\text{ g/cm}^3$ ) ja eripind suur ( $100\text{--}1600\text{ m}^2/\text{g}$ ). Käsnad ja vahud on üldjuhul defineeritud kui tahkised, mille poorsuse määr on üle 50% ja pooride suurus mikromeetrite järgus. Käsnade ja vahtude struktuurid on erinevad tahke faasi ülesehituse poolest. Vahtude korral moodustub see pidevatest kolmemõõtmelistest pooride seintest, kuid käsnade korral üldjuhul ühemõõtmelistest seotud kiududest või fiibritest. [29, 30]

Poorsetele materjalidele on iseloomulik madal soojusjuhtivus, mis tuleneb suuresti poore täitva gaasi soojuslikest omadustest. Summaarne soojusjuhtivus tuleneb tahke võrkstruktuuri ja poore täitva gaasifaasi soojusjuhtivusest ning kiirguslikust soojuse edasi kandumisest läbi materjali. Kuna gaaside soojusjuhtivus on tahkistega võrreldes tühiselt madal, tuleneb enamik soojusjuhtivusest just ülekandest läbi tahke faasi. Seetõttu on

soojusjuhtivus tugevasti seotud poorse materjali tahke faasi soojuslike omadustega ning pooride tiheduse ja osakaaluga. [31, 32]

Poorsetel materjalidel võib olla silmapaistvalt kõrge vedelike imamisvõime. Absorptsiooni keskseks mehhanismiks on pooride täitumine vedelikega kapillaarjõudude toimel. Selle efekti ulatust mõjutavateks materjali omadusteks on pooride osakaal, mõõtmed ja tihedus. Poorsete materjalide tahke faasi pinna keemiline funktsionaalsus määrab, milliseid vedelikke materjal eelistatult imab. Hüdrofiilse pinna korral toimub tõmbav vastastikmõju vee ja polaarsete vedelikega. Hüdrofoobne pind interakteerub õlide ning muude apolaarsete vedelikega, mida poorne materjal seega eelistatult imab. Pinnaomadused on absorptsioonivõimet määravad. Sellest tulenevalt on imamisvõime kõrgem siis, kui vedelikuga vastastikmõjus oleva pinna ulatus on suurem. Materjali eripind ja imamisvõime on võrdelises seoses. [29, 31]

Poorsete materjalide surve- ja tõmbetugevus ning elastsusmoodul on reeglina madalad. Samas muutuvad need suurused eritugevusena materjali tiheduse suhtes märkimisväärseks. Pehmete poorsete materjalide korral on adekvaatseks mehaaniliste omaduste karakteristikuks nende survetugevus, ehk võime vastu pidada surumisele. Samuti näitab struktuuri elastsust võime taastada surve avaldamise või tsüklilise koormamise järgselt oma esialgne kuju. Poorsete materjalide survetugevus on tugevalt seotud tahke faasi mehaaniliste omaduste, tiheduse ning pooride karakteristikutega. Kiududest koosneva poorse struktuuri korral on olulised individuaalse kiu mehaanilised omadused, nende paiknemine ja orientatsioon, kiudude omavaheliste kontaktide olemus ja tihedus ning mikrostruktuuri iseloom. Taolistes materjalides toimub surve avaldamisel pooride kokku surumine nii elastselt kui ka plastselt ning kiudude paindumine ja ümberpaigutumine. [21, 31, 33, 34]

Superkriitiline kuivatamine on levinuim meetod aeroeelide valmistamiseks. See kujutab endast hüdrogeeli valmistamist ning selle kuivatamist tingimustel kus vedelik on viidud superkriitilisse olekusse, et vältida kuivamisel geelstruktuuri kokku tõmbumist vedeliku pindpinevuse ja kapillaarjõudude tõttu. Samuti on poorsed materjalid valmistatavad kiudstruktuuride sadestamise ning vedeliku aurustumise teel, mille korral aga struktuur kuivamisel tiheneb. Poorsed materjalid on valmistatavad külmuivatamise protsessil, mille käigus jahutatakse vesidispersioon tahkestumiseni ning toatingimustel vedel faas sublimeeritakse madalal rõhul. Tahkestunud vedelfaasi sublimeerimisel pooridest on sarnane efekt superkriitilisele kuivatamisele, vähendades struktuuri mõjutamist vedeliku omaduste poolt. [21, 29]

Poorseid tselluloosil põhinevaid materjale valmistatakse mikro- ja nanofibrilleeritud kiudude vesidispersioonist, mis on osakestena aluseks struktuuri tekkimisele. Kasutatakse ka vahtvormimise tehnoloogiat, kus vee asemel kasutatakse kiude kandva maatriksina vahtu kiudude efektiivsemaks eraldamiseks. Poorne materjal tekib kiudude põimumise ning vesiniksidemetega seondumise teel. Materjalid on varieeruvad suurel määral sõltuvalt lähteainetest ja kasutatud protsessidest. Nii käsnaid kui aerogeelid on valmistatavad hüdrogeeli külmkuivatamise või superkriitilise kuivatamisega. Poorsed tselluloosid on omadustelt võrreldavad traditsiooniliste räni-aeroeelide või polümeerse aeroeelidega ning käsnaidega. Nende eripind ( $10\text{--}975\text{ m}^2/\text{g}$ ), poorsus (84–99%) ja tihedus ( $0.0005\text{--}0.35\text{ g/cm}^3$ ) on sarnased. Lisaks on poorsetel tselluloossetel materjalidel reeglina suurem survetugevus ja parem biolagunevus. Materjalide omadused on laias vahemikus muudetavad struktuuri loomisel ristsidestajate rakendamisel või lisandite, nagu polümeerid või pindaktiivsed ained poorsesse struktuuri viimisel. Näiteks on mõjutatav pinna funktsionaalsus ja hüdrofiilsed omadused. Elastomeeride lisamine seob kiudude kokkupuutepunkte muutes struktuuri elastsemaks ja vastupidavamaks tsüklilisele koormamisele. Kitosaani lisamisel muutub tselluloosi põhine poorne materjal antimikroobseks ning paraneb vastupidavus veekeskkonnas. [21, 31, 35–38]

## 1.4 Imavad materjalid

Imavatel materjalidel on omadus absorbeerida enda struktuuri vedelikke ning neid seal pikaajaliselt hoida. Valdkonnas käsitletakse eraldi superabsorbente, mille vastavad omadused on äärmuslikud. Superabsorbentide imavus on vähemalt mõnikümend kuni rohkem kui 1000 korda nende massist. [21, 39, 40]

Imavaid materjale kasutatakse hügieenirakendustes, põllumajanduses, pakendites, biosensoritena, vee hoiustamisel ning vedelike eraldamisel. Hügieenirakendustes kasutatakse absorbente mähkmetes, hügieenisidemetes ja puhastustarvetes. Vedelike eraldamisel saab imavaid materjale kasutada näiteks veekogudest õlilekete tagajärgede likvideerimisel. [39, 41]

Absorbeerimisvõime sõltub materjali struktuurist. Rohkesti absorbentidena kasutatavate poorsete materjalide korral on oluliseks mehhanismiks imamine materjalisiseste kapillaarjõudude toimel. Veeimavus sõltub pinna keemilisest funktsionaalsusest: materjali hüdrofiilse pinna korral on eelistatud vee imamine, samas tugevalt hüdrofoobsete pindade korral on aga eelistatud hüdrofoobsete mittepolaarsete vedelike, nagu õlid ja süsivesinikud absorbeerimine. Materjalide pinna funktsionaalsus on muudetav ka tugevalt polaarsete rühmade või lisandioonide abil. Veeimavus sõltub suuresti ka vedeliku enda omadustest. Näiteks destilleeritud vee korral võib polümeersete absorbentide imavusnäitaja olla kordades kõrgem, kui mineraale sisaldava kraanivee korral. Imavus on temperatuurisõltuv ning seda on optimaalne hinnata töötingimustel. [41, 42]

Lisaks materjali imamisvõimele on olulised muud rakenduspetsiifilised omadused, milleks on mehaaniline tugevus, vastupidavus vedeliku keskkonnas, elastsus ning korduvkasutatavus. Korduvkasutatavusena mõeldakse eelkõige imavusnäitaja või mehaaniliste omaduste säilivust mitmekordsel märgumisel. Mitmete materjali imavust nõudvate rakenduste juures on oluline materjali biolagunevus, mis võimaldab näiteks põllumajanduses jätta vett ja väetisi koondav imav materjal pinnasesse ka peale absorbendi efektiivset kasutusaega. [41, 43]

Kommertsiaalsetes rakendustes, nagu mähkmed kasutatakse enim polüakrülaatidel põhinevaid materjale, mille imavus on reeglina *ca* 100 g/g, kuid see võib ulatuda kuni 1000 g/g. Samuti kasutatakse imavate polümeeridena rohkelt akrüülamiidide, etüleen- ja vinüülalkoholide kopolümeere. Absorbeerivaid materjale valmistatakse ka taastuvatest looduslikest ressurssidest, nagu tärklis, tselluloos ja kitosaan. [39, 41, 44]

## **1.5 Materjali funktsionaalsed omadused ja nende määramise meetodid**

### **1.5.1 Imavus**

Imavus on materjali võime vedelikke enda struktuuri imada ja neid seal hoida. Poorsete materjalide korral on peamiseks absorbeerimise mehhanismiks kapillaarjõudude toime vedeliku imamisel. Struktuurse tahkise pinna funktsionaalsuse muutmisel on materjal muudetav hüdrofiilseks või -foobseks. Imavus kirjeldab ka materjali enda pundumise tagajärjel salvestatud vedeliku määra. Materjali imavus on oluline biomeditsiinilistes rakendustes, vedelike hoiustamisel, filtratsioonil ja vedelike eraldamisel. [45]

Lihtsaim viis poorse materjali imavuse mõõtmiseks on „teekoti meetod“, milles esmalt määratakse mõõdetava proovi massi kuivas olekus. Seejärel hoitakse seda soovitud vedeliku keskkonnas, lastes sel punduda ja vedelikku imada. Seejärel tõstetakse katsekeha vedelikust välja, lastakse sel nõrguda ning kaalutakse uuesti. Imatud vedeliku ning kuiva proovi masside suhe väljendab vedeliku imamise võimet materjali massiühiku kohta. [46]

### **1.5.2 Vastupidavus vees**

Materjali vastupidavus vees kirjeldab selle võimet säilitada oma struktuuri veekeskkonnas mõjutamisega, mis on oluline märgrakenduste puhul. Hüdrofiilsete materjalide korral on see omadus iseäranis oluline, kuna märgumine ning vee tungimine mikrostruktuuri võib oluliselt mõjutada materjali omadusi. Samuti on oluline arvestada, et materjali mehaanilised omadused ja vastupidavus muutuvad pundumisel ja veega vastastikmõju tekkimisel. Tselluloosil põhinevad materjalid lagunevad reeglina vees kergesti. See on selgitatav hüdrofiilsusega ning vesiniksidemete olulise rolliga struktuuri sidumisel, mis vee kohalolul ümber võivad paigutada. Stabiilsus veekeskkonnas on tõstetav polümeersete lisandite või struktuuri ristsidestamise abil. Perspektiivikaks eesmärgiks on saavutada vees vastupidavus vaid struktuursete muutuste läbiviimisel, seejuures lisandeid kasutamata. [38]

### 1.5.3 Mehaanilised omadused

Surveteim kirjeldab materjali deformeerumist pinge rakendamisel materjalile ühes sihis kokku surumisel. Survekatse graafikult on määratav materjali survetugevus, mis kirjeldab maksimaalset rakendatud pinget enne plastset deformatsiooni või purunemist ning elastsusmoodul, mis kirjeldab elastse deformatsiooni piirkonda ning sisuliselt materjali jäikust. Lisaks on surveteimi graafiku muutumised ning erinevad piirkonnad otseses seoses materjali struktuurse muutumisega ning on ühtlasi materjaliklassidele iseloomulikud. [47]

Poorsete materjalide korral on iseloomulikuks surveteimi jagunemine kolmeks piirkonnaks: lineaarne elastse deformatsiooni piirkond, milles toimub pooriseinte elastne deformeerimine; platoon sarnane plastse deformatsiooni piirkond, kus toimub poorstruktuuri kokkusurumine ja kiudse koostise korral nende ümberpaigutumine; tiheda materjali edasine kokkusurumine, kus toimub survepinge järsk kasv. Elastsusmoodul on surveteimil määratav lineaarse regiooni tõusuna ja survetugevus maksimaalse pingena deformatsiooni elastses piirkonnas. [42, 48, 49]

### 1.5.4 Mikrostruktuuri kirjeldamine

Aine mikrostruktuuri kirjeldamise eesmärk antud töö kontekstis on anda ülevaate selle ehitusest ning seega selgitusi ja võimalikke seoseid materjali omaduste kohta. Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM) on sobiv meetod nii mikro- kui nanomõõtmetes tselluloosi kiudude karakteriseerimiseks. Määratav on fiibrите diameeter, hargnevus ja nende omavaheline paiknemine. Samuti on hästi kirjeldatav kiudude pinnatopograafia. Sarnaselt on kirjeldatavad ka kiududest valmistatavad poorsed materjalid, mille korral on võimalik SEM pildilt määrata tahke faasi kiudude diameetrid, hinnata struktuuri poorsust, tihedust ning ühtlust mikroskoopilisel tasemel. [50–52]

SEM on meetod, mille käigus skaneeritakse uuritavat keha fokuseeritud elektronkiirega üle selle pinna. Elektronid interakteeruvad proovi pinnaga: neelduvad, peegelduvad ja tekitavad sekundaarelektronid. Interaktsioonide tulemusena ja objektist lähtuvate elektronide kogumisel saadakse uuritava ala topograafiat kirjeldav pilt. SEM on mitmekülgne ning võimaldab analüüsida laia valikut proove ja erinevaid mõõtmeid. [53]

SEM pildi skaneerimine toimub üldjuhul vaakumi keskkonnas, mis eeldab proovi kuivust. Uuritav proov peab olema juhtiv või kaetud juhtiva kihiga. See on oluline neelduvate elektronide juhtimiseks, saamaks kvaliteetse pildi. [53]

## **2. Eksperimentaalne töö**

### **2.1 Kasutatud materjalid ja seadmed**

Pilliroog – korjatud Eestist ning hoiustatud pikaajaliselt toatingimustel, kasutati töös eraldi sorteerimata (Lisa 1)

NaOH – tootja Sigma-Aldrich, puhtus > 98%

Etanool – 96,3% tootja Naxo

Veevaba etanool – 99,9% tootja Naxo

Blender – Klarstein Herakles 2G (Lisa 2)

Ultrahelisond – Hielscher UP200S Ultrasonic processor, võimsus 1,2 kW

Superkriitiline kuivati – Leica EM CPD300 Critical Point Drier, kasutab vedelat süsinikdioksiidi, seadme lisade hulgas on kuivatusel kasutatud sõelkestad (Lisa 3)

Külmkuivati – Harvest Right Home Freeze Drier, kasutati parameetreid rõhk 500 millitorri, temperatuur 2°C, aeg 30 tundi

Magnetron-pihustusseade – SC7640 Auto/Manual High Resolution Sputter Coater, katmiseks kasutati kulla ja plaatina segu

Skaneeriv elektronmikroskoop – Tescan VEGA II SBU, kasutati kiirendavat pinget 10 kV

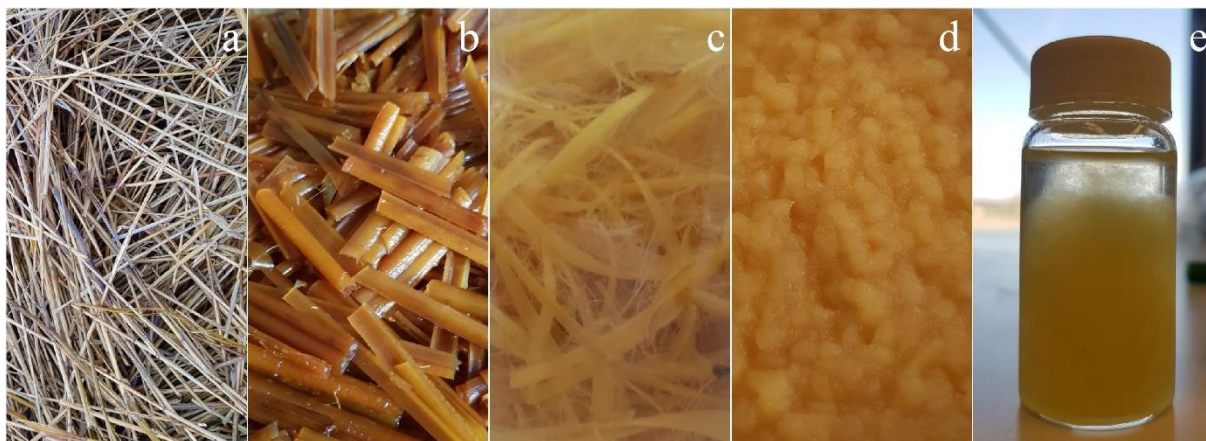
Dünamomeeter – FH Sauter 100 Force Gauge, määramispiir 0,05N, registreerimise ülempiir 100N

## 2.2 Fibrilleeritud tselluloosi kiudude eraldamine

Töös kasutatud tselluloosi allikaks oli pilliroog. Roog koguti Eestist 2019. aasta kevadel ning hoiustati toatingimustel, mille tõttu oli lähtematerjal pikaajaliselt kuivanud. Lehed ning õisikud eemaldati enne edasiste tötluste läbiviimist. Tselluloosi allikana kasutati vaid pilliroo varsi, milles on kristalse tselluloosi osakaal suurim. Pilliroo varred lõigati selle pikkusega ristivas suunas jämedate jätkukohtade vahelt ning tükeldati umbes 7 cm pikkuse, 5 mm laiusega laastudeks, mille paksus varieerus millimeetri ulatuses.

Kuivad laastud eeltöödeldi keemiliselt 2,5 molaarses NaOH lahuses, kus lahuse ja pilliroo masside osakaalud olid vastavalt 6 : 1. Segu hoiti segamata 60°C temperatuuril 24 tundi. Seejärel eraldati eeltöödeldud laastud lahusest ning lasti toatemperatuuril 60 minutit destilleeritud vees seista (Joonis 4.b, 4.c).

Esimese loputuse järgselt peenestati kiudstruktuure blenderiga lähteaine mõõtmete efektiivseks vähendamiseks. Lõikeprotsesse rakendati eeltöödeldud toormele minimaalselt, kuid määrani, mil laastud olid edasiselt fibrilleeritavad, et säilitada võimalikult suurt potentsiaalset kiupikkust. Seejärel pesti saadud mass destilleeritud veega kahekordselt ning valmistati neist kümne protsendilised vesidispersioonid (Joonis 4.e) (Lisa 4).



Joonis 4. Pilliroo töötlemise etapid: a – naturaalne pilliroog, b – NaOH-ga töödeldud pilliroog, c – pilliroog amorfsete komponentide lahustamise järgselt, d – kiudmass purustamise järgselt, e – kiudude vesidispersioon

Mikrokiudude vesidispersioone töödeldi 30 minutit ultrahelisondiga maksimaalvõimsusel 0,6 sekundiliste tsüklitega. Selle käigus toimub kiudstruktuuride lahkumine, edasine amorfsete regioonide eraldumine ning kiudude mikro- ja nanofibrilleerimine. Vees disperseerimise järgselt pesti kiud filtratsioonil destilleeritud veega, kuivatati ning moodustati 96%-lises etanoolis 10%-lised dispersioonid. Tekkinud süsteemi töödeldi sarnaselt esimesele fibrilleerimisele maksimaalvõimsusel 0,6 sekundiliste tsüklitega 10 minutit. Tekkinud dispersioonid hoiustati suletud anumal toatingimustel.

## 2.3 Poorsete materjalide valmistamine

Poorsed struktuurid valmistati kiududest kolmel meetodil: toatingimustel kuivatamisega, superkriitilise kuivatamisega ning külmkuivatamisega. Protsessidele eelnevalt töödeldi dispersiooni ultraheliga 10 minutit, millega tagati kiudude eraldatus poorse struktuuri moodustamisele eelnevalt. Eelduslikult põimusid kiud sadenemisel ning seostusid vesiniksidemete abil, eeskätt just väiksemate fraktsioonide kontakti läbi.

Toatemperatuuril kuivatamine oli ülaltoodud meetoditest vähim spetsiifilist seadmestikku vajav meetod. Dispergeerimise järgselt kanti 96% etanooliga tselluloosi kiud mahutisse kõrgusega 4 cm ja diameetriga 22 mm. Etanooli kasutust eelistati veele väiksema pindpinevuse ning kiirema aurustumise tõttu. Proovid jäeti seisma: esmalt sadenes kiudmass mahuti alumisse osasse, etanooli aurustumisel tihenes massi struktuur ja vedelik aurustus.

Superkriitilise punkti kuivati abil oli võimalik dispersiooni solvendi vahetamine vedela süsinikdioksiidi vastu, mille superkriitilisse olekusse viimise järgselt oli võimalik poorne materjal kuivatada nii, et pindpinevus ja kapillaarjõud poorsust minimaalselt mõjutavad. Protsessile eelnevalt vahetati 96%-line etanool välja veevaba etanooli vastu, milles vedel süsihappegaas paremini lahustub. Kuivati kamber täideti eelnevalt veevaba etanooliga. Proovid asetati kuivatisse seadme varustuses olevate sõelkestade abil, mille diameeter oli 8 mm ja kõrgus 6 mm. Kesta kanti maksimaalselt dispersiooni, see suleti ning asetati eeltäidetud kuivatisse.

Külmkuivati abil poorseid struktuure valmistades oli meetodi keskseks mehhanismiks vedelfaasi tahkestumine ning selle sublimeerimine madalal rõhul ning seetõttu kasutati sellel meetodil tselluloosi kiudude vesidispersioone. Enne kuivatisse sisestamist külmutati proovid, et vältida kuivati jahtumisajast tulenevat potentsiaalset kahju valmistatavate materjalide struktuuridele. Eksperimenteeriti nii meetodikal, kus proovid asetatakse kuivatisse koos mahutiga kui ka variandil, mille käigus eemaldatakse anum sellele eelnevalt. Kuna leiti, et ilma anumata kuivatamisel esineb mõningane kokku vajumine, praktiseeriti edaspidi vaid katseskeemi, milles asetati külmunud dispersioonid kuivatisse mahutis kõrgusega 4 cm ja diameetriga 22 mm, et vältida soovitud kuju moondumist.

Edasisel materjalide omaduste hindamisel oli oluline arvestada valmistamismetoodikate juhuslikkust kasutatava lähteaine suhtes ning sellest tulenevat võimalust, et samadel parameetritel loodud materjalid on erinevate numbriliste karakteristikutega. Selline omaduste parameetrite erinevus tulenes olukorrast, kus võrdlemisi väikeste ruumaladega katsekehade korral sisaldab üks mitmeid suuri poore, kuid teine palju

väikseid, aga tihedamalt. Samuti oli oluline hinnata omaduste vahelisi seoseid ja nende taga peituvat loogikat. Näiteks võis eeldada, et tihedad materjalid on mehaaniliselt tugevamad või et hõredama ning seega ka poorsema struktuur imavusnäitaja oli kõrgem.

## 2.4 Mikrostruktuuri kirjeldamine

Skaneeriva elektronmikroskoobiga analüüsiti nii eraldatud tselluloosi kiudude kui ka valmistatud poorsete materjalide struktuuri ja morfoloogiat. Kiud kinnitusid SEM mõõtmiseks sobivale alusele etanooli aurustumisel dispersioonist. Käsnaid kinnitati alustele süsinikteibi abil. Proovide pind muudeti juhtivaks magnetronpihustusel materjalidele kantud *ca* viie nanomeetri paksuse kulla-plaatina kihiga.

Kiudude vaatlemisel analüüsiti kiudude diameetreid ja nende suuruste jaotust, mille alusel hinnati rakendatud eraldusprotsesside efektiivsust ning ka kiudude kuju. Eelduste kohaselt leidis kiude, mille pinnalt olid struktuuri mõjutamisel madalama astme fiibreid eraldunud, mistõttu vaadeldi ka nende hargnevust.

Erinevatel meetoditel valmistatud poorseid materjale analüüsiti ning võrreldi. Uuriti kiudude omavahelist asetust, põimumist ja geomeetriat. Hinnati pooride laiust, ulatust ja mikrotihedust. Mõõdeti poore moodustavate kiudude diameetreid.

## 2.5 Tiheduse ja poorsuse hindamine

Poorsete materjalide defineeriva omadusena hinnati tihedust ja pooride osakaalu materjalis. Katsekehade tihedus määrati nende massi mõõtmisel ning ruumala arvutamisel seose  $\rho = \frac{m}{V}$  järgi, kus  $\rho$  – tihedus [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ],  $m$  – mass [g] ja  $V$  – ruumala [ $\text{cm}^3$ ]. Proovide mõõtmete määramisel kasutati kruvikut ja nihikut ning tulemused registreeriti esimesel kokkupuutel pinnaga, materjali kokku surumata.

Materjalide poorsust hinnati määratud tiheduse ning tselluloosi teoreetilise tiheduse alusel. Seega oli arvutuse aluseks tselluloosi tihedus, mis on absoluutselt poorideta. Antud meetodika kasutamine oli suure määramatusega, kuna töös kasutatud tselluloos ei ole absoluutselt puhas kristalne tselluloos, vaid kiudmass, mille valdavaks komponendiks olid kristalsed tselluloosi kiud, kuid mis sisaldas ka teisi looduslikke komponente. Siiski oli meetod antud katsekehade võrdlemiseks rakendusliku väärtusega, kuna arvestas arvutusel ka kiudude enda sisemist poorsust ning andis piisava tulemuse eri meetoditel valmistatud proovide võrdlemiseks.

Poorsuse arvutamisel kasutati tselluloosi teoreetilist tihedust  $\rho_t = 1,46 \text{ g}/\text{cm}^3$ . [30] Seega avaldus poorsus  $p = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_t}\right) * 100\%$  , kus  $p$  – poorsus [%], kus  $\rho$  – algtihedus [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ].

## 2.6 Imavus ja vastupidavus vees

Kõikidel meetoditel valmistatud poorsete materjalidega viidi läbi gravimeetiline imavuse analüüs. Proovid kaaluti analüütilise kaaluga kuivana, kui need olid vähemalt 24 tundi toatingimustel seisnud. Võib eeldada, et proovid ei olnud absoluutselt kuivad, vaid sisaldasid vähesel määral seondunud õhuniiskust. Proovid asetati minutiks destilleeritud vette, mille jooksul proovid eeldatavalt maksimaalse veesisalduse saavutavad, ning seejärel kaaluti uuesti. Alternatiivselt on imavuse hindamine läbiviidav kuiva proovi pikaajalisel eelkuumutamisel, et eemaldada ka loomulik niiskusemäär. Töö kontekstis leiti, et olulisem oli määrata imamisvõime normaaltingimustel.

Imavus arvutati vastavalt seosest  $Q = \frac{m - m_0}{m_0}$ , kus  $Q$  – imavus [g/g],  $m$  – proovi mass maksimaalse veesisaldusega [g] ning  $m_0$  – proovi kuivmass [g].

Vastupidavust vees hinnati kasutades katseskeemi, kus uuritav proov asetati keeduklaasi destilleeritud vette, milles tekitati magnetsegaja pulga abil pidev vee liikumine. Magnetsegaja pulk ning proov eraldati omavahel vaheplatvormiga, mis takistas pulgal proovile otsest mehaanilist mõju avaldamast. Segamiskiirust hoiti konstantsena ning hinnati visuaalselt algse struktuuri säilivust ja individuaalsete kiudude eraldumist 1, 4, 24, 48 ja 96 tunni järgselt. Katset korrati viiel korral sarnaste katsekehadega ning samadel tingimustel, mille alusel hinnati kokkuvõtvalt vees vastupidavust.

## 2.7 Mehaaniliste omaduste määramine

Materjalide mehaanilisi omadusi määrati ise koostatud survekatse seadmega (Lisa 5). Seade koosneb ühes sihis liikuvast kontrollmehhanismist, mille liikumise kiirus oli muudetav. Konstruktsioon koostati jäikadest terasdetailidest, millega minimeeriti mõõtesüsteemist tulenevat viga.

Survekatsete läbiviimiseks kasutati maksimaalse ristlõike pindala ning kõrgusega proove. Seda seetõttu, et vähendada varieeruvust, mis tuleneb juhuslike struktuuride olemasolust proovides, mis omaksid väiksema ruumalaga proovide puhul suuremat osakaalu. Suuremate proovi kõrguste puhul oli teim registreeritav pikema aja jooksul, mille tõttu võis saadav graafik olla materjalile iseloomulik. Survekatsete läbi viimisel eirati proove, mille pinnad olid selgelt ebatasased või mis olid ühes proovi äärepirkonnas kõrgemad kui teises. Külmuivatamisel ja toatingimustel kuivatamisel valmistatud proovide korral tuli arvestada, et kuna materjalid olid moodustunud anumas, võisid proovi servad seintega vastastikmõju tõttu käituda erinevalt ülejäänud materjalist, mille efekti sai samuti mõõtmete suurendamisega vähendada. Superkriitilise kuivati abil valmistatud proovide mõõtmed olid piiratud sõelkestade mõõtmetega (Lisa 3).

Konstrueeritud mõõteseadet optimeeriti töös kajastatud tulemustele eelnevalt asjakohaste tulemuste saamiseks. Surveteimi registreerimisel kasutati seadmega võimalikku minimaalset surumiskiirust 0,14 mm/s, et graafikul väljenduksid poorsele materjalile iseloomulikud piirkonnad, kus toimus elastne või plastne deformeerumine, pingete jaotumine ja kiudude ümberpaigutamine. Surveteimi tulemused esitati graafikul, mille telgedeks olid materjali suhteline deformatsioon kõrguse sihis ja rakenduv survepinge. Teimi alusel määrati materjalide elastsusmoodul, survetugevus ning tõlgendati selle kuju seost materjali omadustega.

### 3. Tulemused

#### 3.1 Poorsete materjalide valmistamine

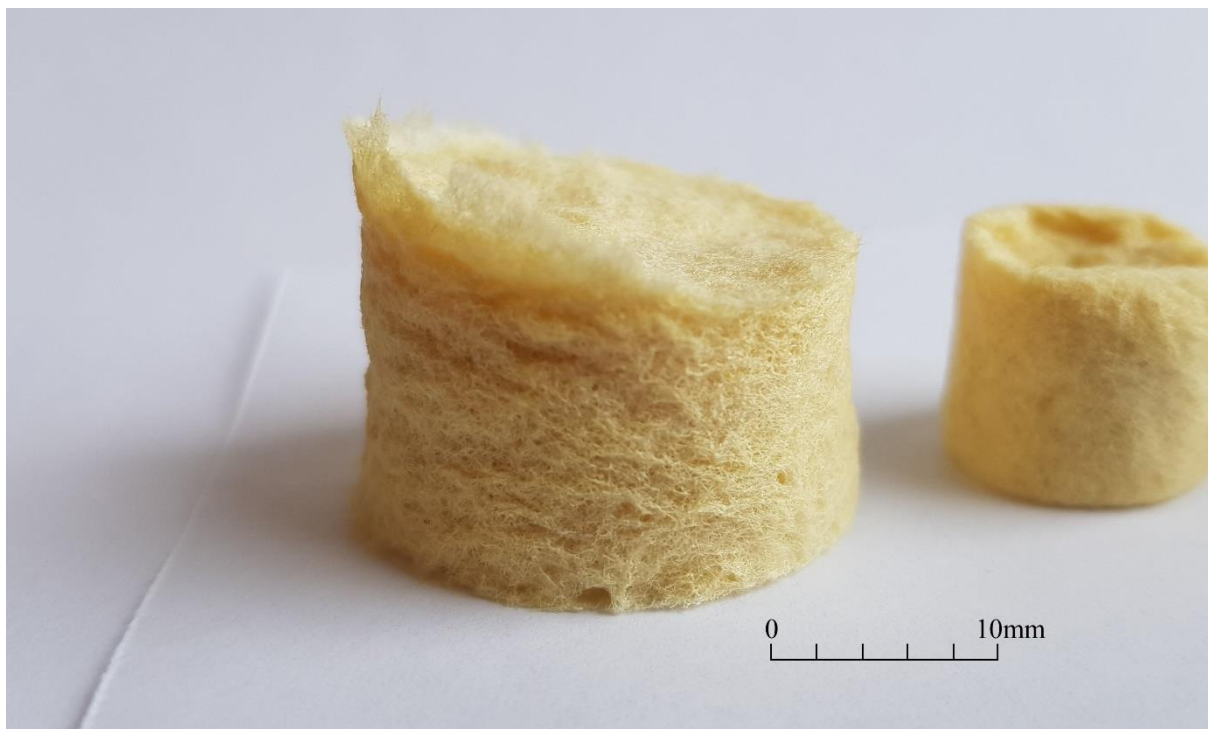
Poorsed materjalid valmistati tselluloosi kiudude pilliroost eraldamise ja fibrilleerimise järgselt kolmel meetodil, millest kõik andsid oodatult kolmemõõtmelise võrgustikstruktuuriga tulemuse. Kiududel ning seega ka käsnadel oli õrnkollane värvus, mis viitab jääkligniini sisaldusele (Joonis 5, 6, 7). Dispersioonis hakkasid kiud ultraheli töötuse järgselt settima. See toimus kuni tasakaaluolekuni, kus kiud dispersioonis seonduvad ning seega juba märjas olekus käsna moodustasid (Lisa 4). Edasiselt oli vajalik süsteemist vedeliku eemaldamine.

Etanoolis sadenenud ning toatemperatuuril kuivatatud materjalid olid võrreldes teistel meetoditel valminutega kõige ühtlasema pinnastruktuuriga. Käsnast välja ulatuvaid üksikuid kiude ei täheldatud, mis viitas kokku tõmbumisele vedeliku kuivamisel ning suuremale tihedusele. Silindrilise keha mahuti avause poolne põhj oli äärtest veidi kõrgem, kui keskpunktis. Kõrguse ebahühtlus viitas anuma seinade vastastikmõjule kiududega ning keskmelise ulatuslikumat kokku vajumist. Sel meetodil valmistatud katsekehad olid kõik välimuselt sarnased ning ei täheldatud struktuuri visuaalset varieeruvust.

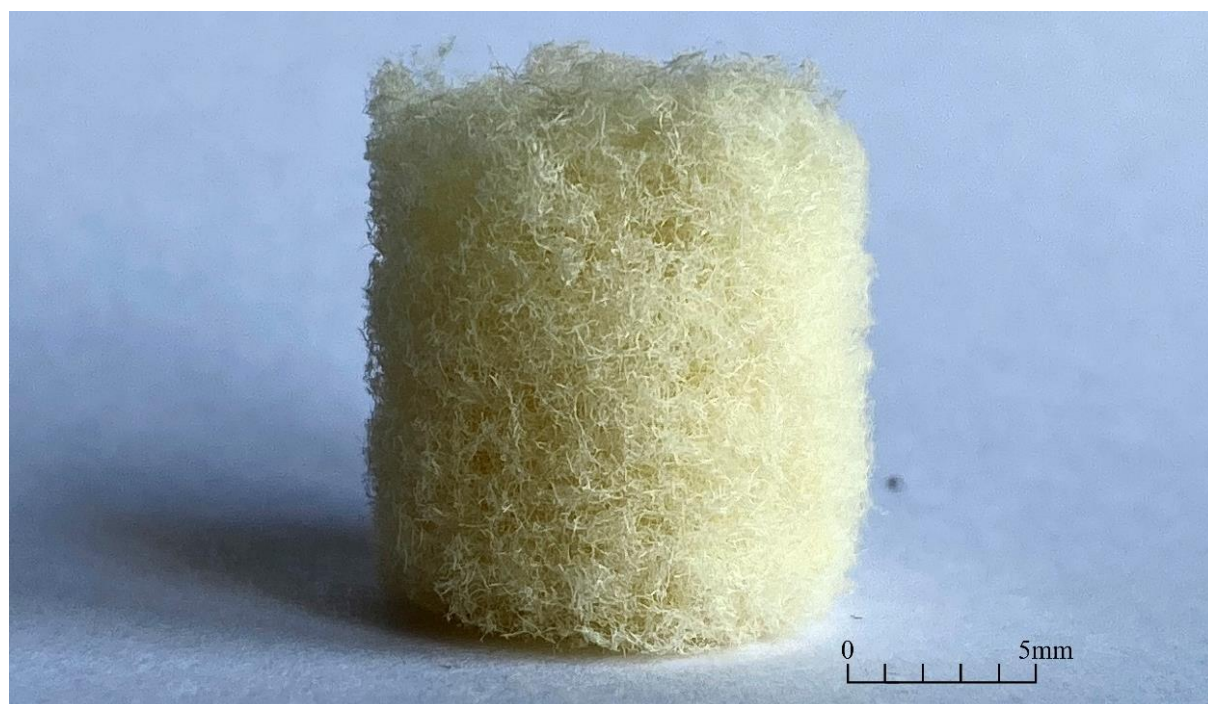
Superkriitilise punkti kuivatiga valmistatud proovid olid teistest oluliselt karedamate pindadega ehk esines rohkelt iseseisvaid hõredalt paigutunud tselluloosi kiude. Proovid olid teistega võrreldes hapramad, vajades transpordil rohkem hooldust ja õrna käsitsemist. Sel meetodil valmistatud käsnad olid kõige suurema kuju varieeruvusega: mitmed proovid ei moodustanud silindrilist ning paralleelsete põhjadega, vaid ebamäärase ning juhuslike tühimikega kuju. Sellest tulenevalt ei kasutatud osasid neist edasistes analüüsid.

Külmkuivati abil valminud materjalid olid võrreldes toatemperatuuril kuivatatud proovidega ühtlasema ülemise põhjaga, mis viitab vähesemale struktuuri tihenemisele ning seega ka servade ühtlusele ülejäänud pinna suhtes. Välimuselt olid need materjalid sarnasemad toatemperatuuril sadestatud kui superkriitilise kuivatiga valmistatud proovidele.

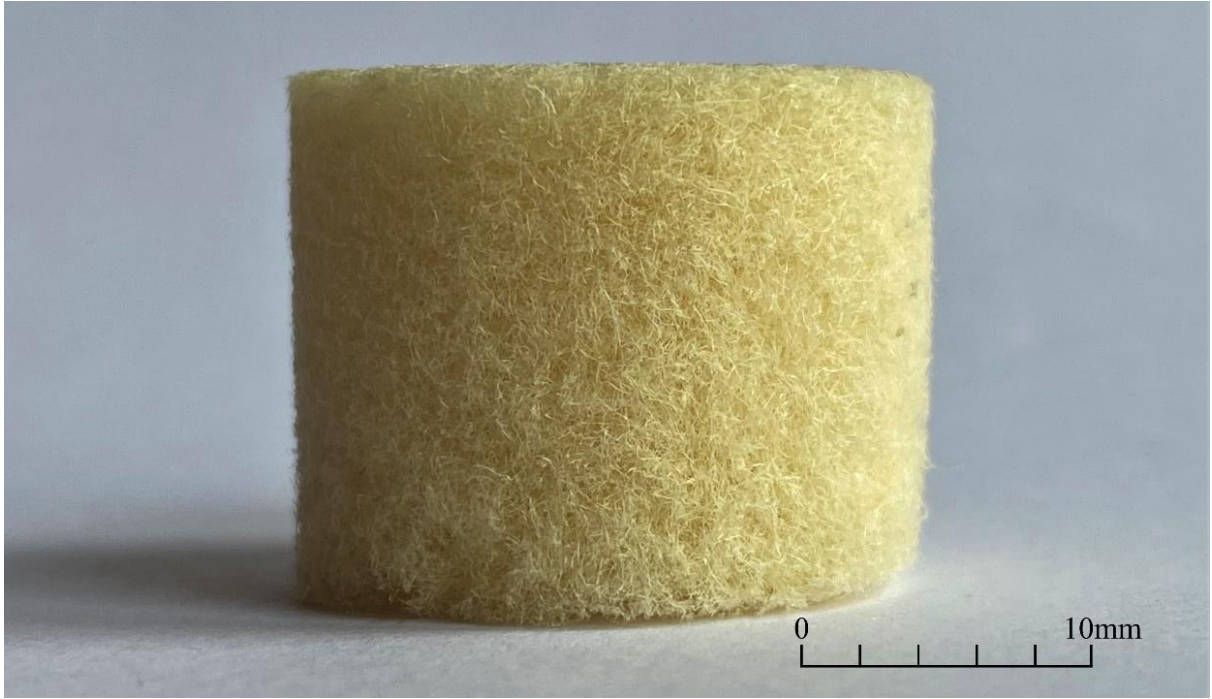
Superkriitilise CO<sub>2</sub> abil kuivatatud proovide korral täheldati veidi heledamat värvust võrreldes toatemperatuuril kuivatatud või külmkuivatatud proovidega. Kuna superkriitilisel kuivatamisel viibisid kiud teatud aja jooksul vedela süsinikdioksiidi keskkonnas, võis selle jooksul toimuda ligniinijääkide täiendav lahustumine ja eemaldumine struktuurist. See võis põhjendada proovide heledamat värvust.



Joonis 5 Toatemperatuuril kuivatatud käsna



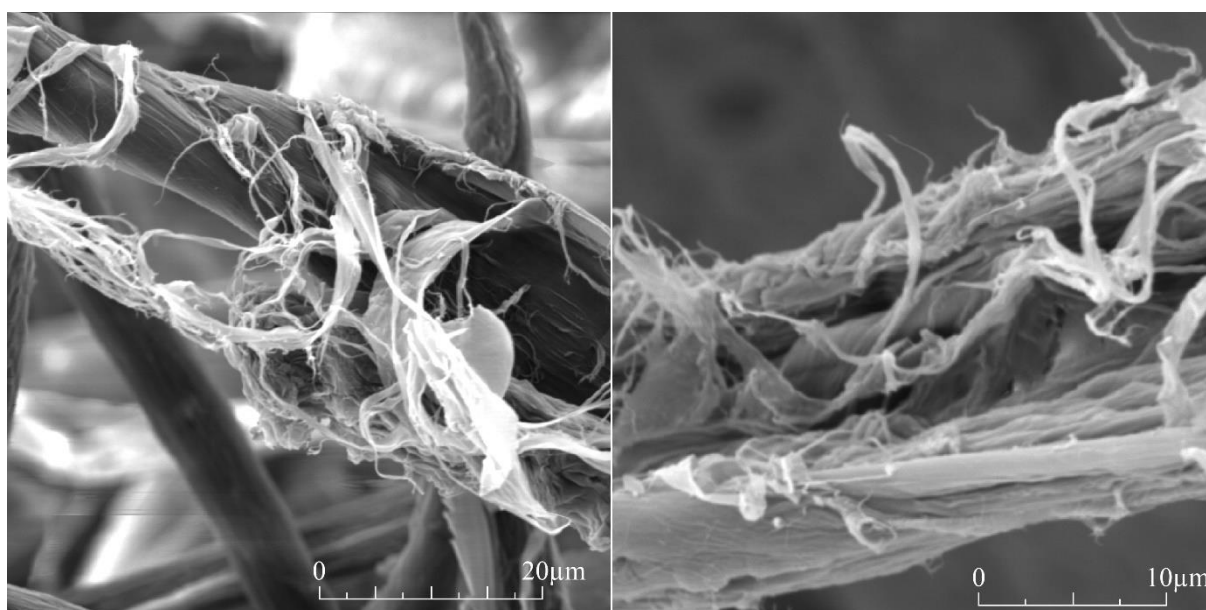
Joonis 6. Superkriitilise kuivatamisega valmistatud käsna



Joonis 7. Külmuivatamisega valmistatud käsn

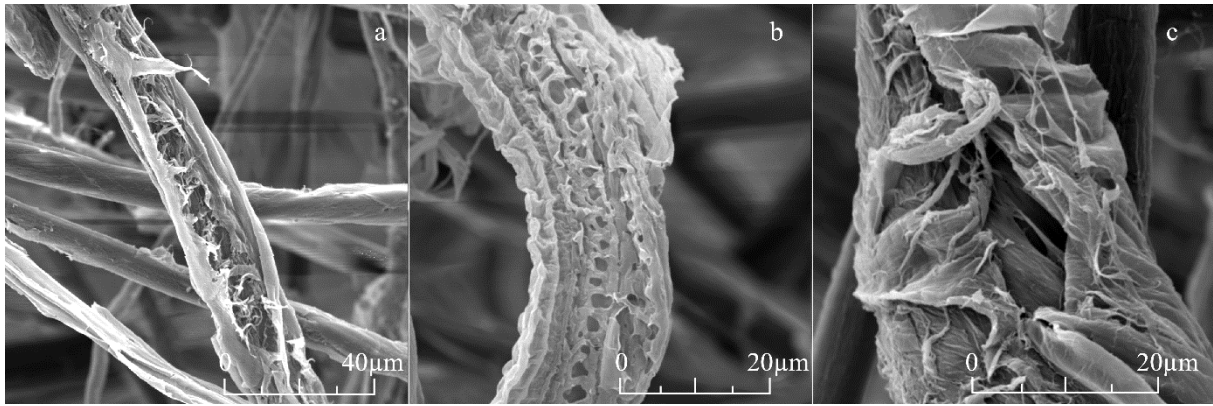
### 3.2 Mikrostruktuuri kirjeldamine

Pilliroost eemaldatud tselluloosi kiudude morfoloogia ning mõõtmed olid SEM abil hästi kirjeldatavad. Täheledatai kiudude hargnemist ning astmelist ülesehitust. Oli näha kaootiliselt jaotunud ühtlase ehk fibrilleerimata pinnaga kiu osi ning regioone, kust oli hargnenud kümneid väiksemate mõõtmetega kiude. Tselluloosi võis mõõtmiste alusel liigitada esmasteks mikrokiududeks ja neist hargnevateks kuni ühe mikromeetriliste diameetritega kiududeks (Joonis 8). Peamiste kiudude diameetrid jäid vahemikku 1–35  $\mu\text{m}$  keskmise väärtusega 8  $\mu\text{m}$ . Neist hargnenud peenemate fraktsioonide diameetrite mõõtmed jäid vahemikku 70–950 nm keskmise väärtusega 290 nm.



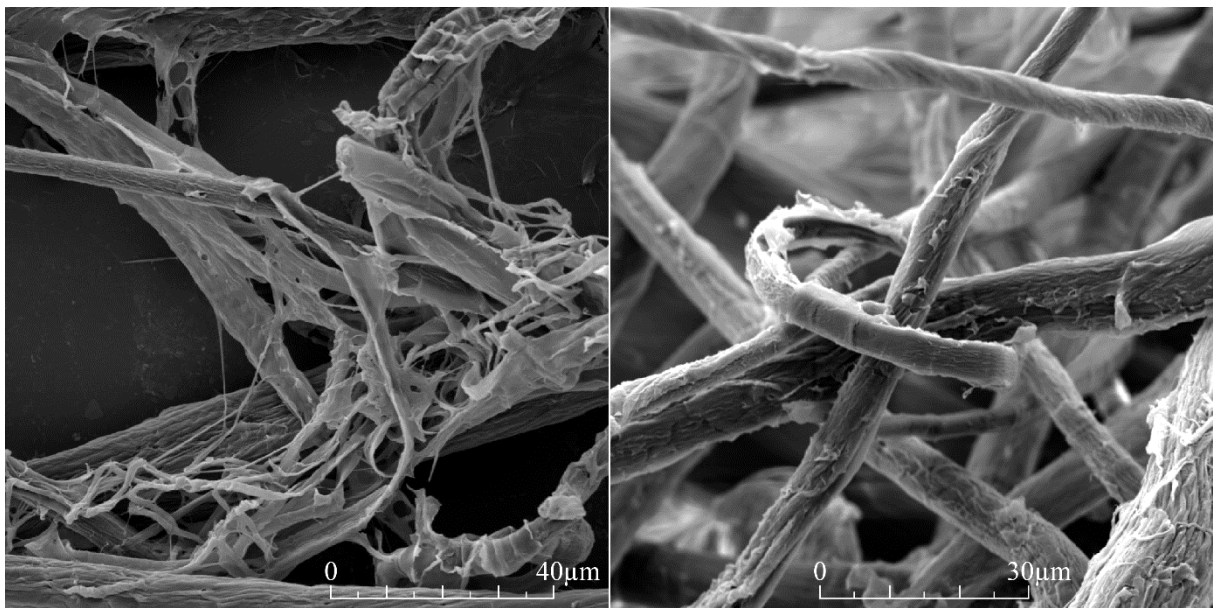
Joonis 8. SEM pildid eraldatud tselluloosi kiududest ning nende hargnemisest

Nähti hargnemist kiududeks mõõtmetega alates 70 nanomeetrist, millega tekkis võrreldes hargnemata kiuga täiendav eripind. Esines rohkesti tselluloosi, millel osaliselt või koguni üle kiu pikkuse oli näha kiu enda poorsust. Mõlemad mainitud tegurid muudavad kiud hügrokoopsemaks. Kiu poorsus avaldus üksikute avadena kius (Joonis 9.a, 9.c) või perioodiliste mustritena üle selle pinna (Joonis 9.b). Üksikute poorsete piirkondade teke võis olla põhjustatud keemilisest eeltötlusest ning mehaanilisest purustamisest. Perioodiline muster viitas aga kiu looduslikule poorsusele.



Joonis 9. Kiud ja nende sisesed poorid

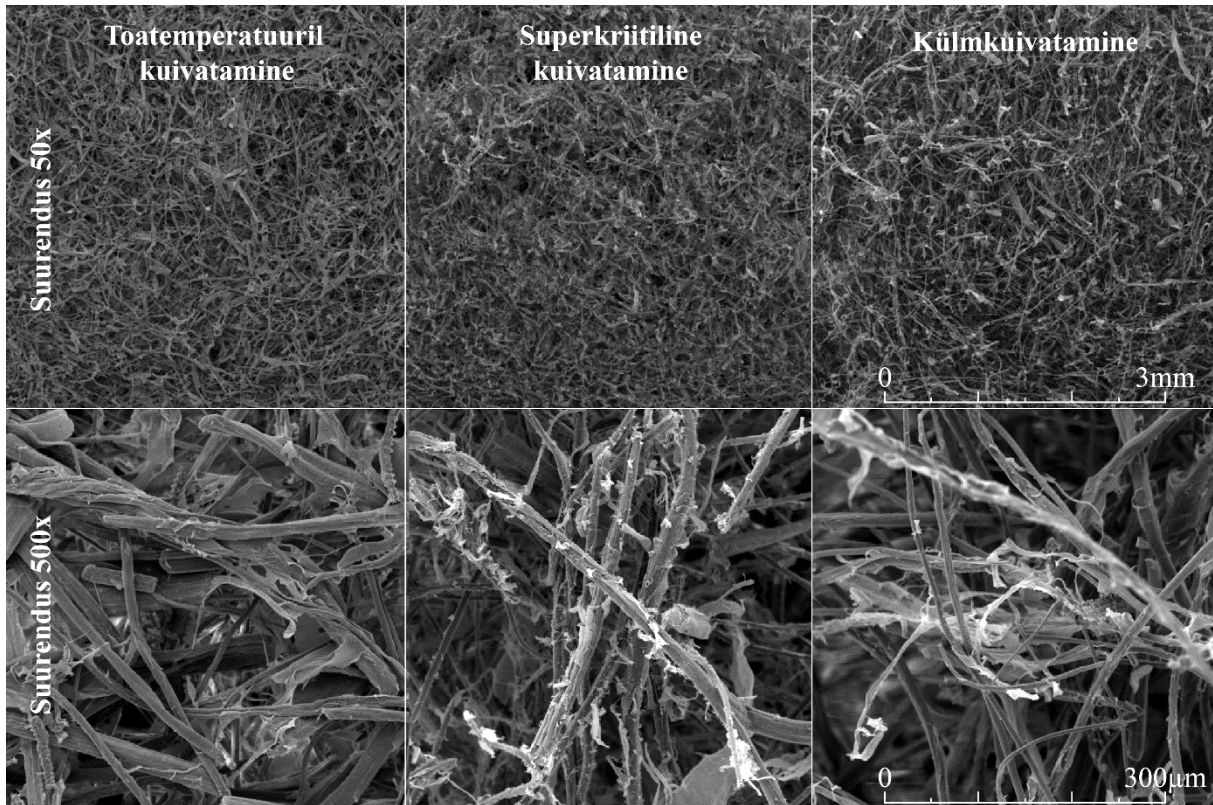
Kiududest poorsete käsna valmistamisel oli neid liitvaks esmaseks mehhanismiks vesiniksidemete teke kiudude pinnal asuvate hüdroksüülrühmade kaudu. Vastastikmõju on intensiivsem just kiudude väiksemate mõõtmete korral ning seega leiab eelistatult aset peamistest kiududest hargnenud osade kaudu. Teiseks toimus ka kiudude omavaheline põimumine nii peamiste kui hargnenud kiudude vahel (Joonis 10). Kuna käsna tekkimine dispersioonist oli juhuslik protsess on kiudude vahelise põimumise efekti väljendumine materjalide omadustele erinev nii proovide vahel kui ühe proovi eri piirkondades



Joonis 10. Kiudude vaheline põimumine erinevate mõõtmetega struktuuriosade kaudu

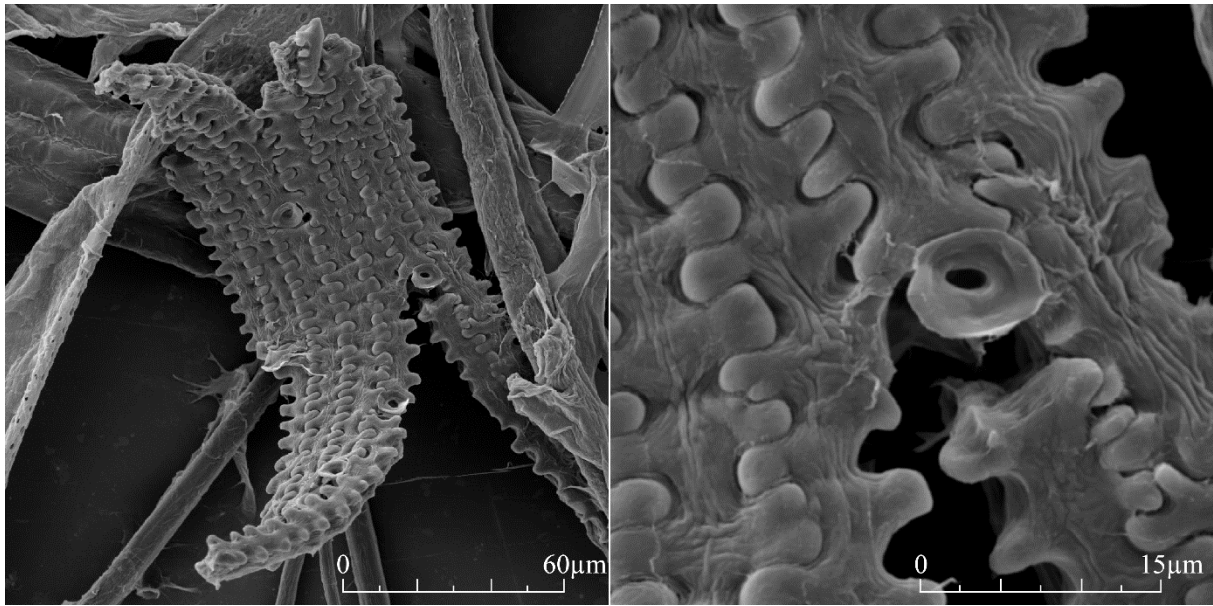
Toatingimustel kuivatamisel, superkriitilisel kuivatamisel ning külmuivatamisel valmistatud käsna nägid mikroskoobi pildil välja vägagi sarnased. Kiud olid üle struktuuri pinna ühtlaselt jaotunud ning asetsesid üksteise suhtes kaootiliselt. Kiudstruktuuri põimumiskohad olid hästi eristatavad. Nende vahele tekkisid hõredad alad ehk käsna poorid, mille laiused olid juhuslikud vahemikus mõni kuni mõnisada mikromeetrit. Piltide alusel võis

hinnata, et erinevatel meetoditel valmistatud käsnade mikrotihedus ehk kiudude ja pooride vahekord näis vaatlusel olevat sarnane ning ei täheldatud olulisi erinevusi. Oli näha mõningast laadumist superkriitilise kuivatiga valmistatud proovide korral. See võis viidata halvemale kontaktile alusega või kiudelementide omavaheliste kontaktide väiksemale määrale, mille tõttu ei moodustunud ka katvast metallist pidevat kihti ja proov oli halvem juht (Joonis 11).



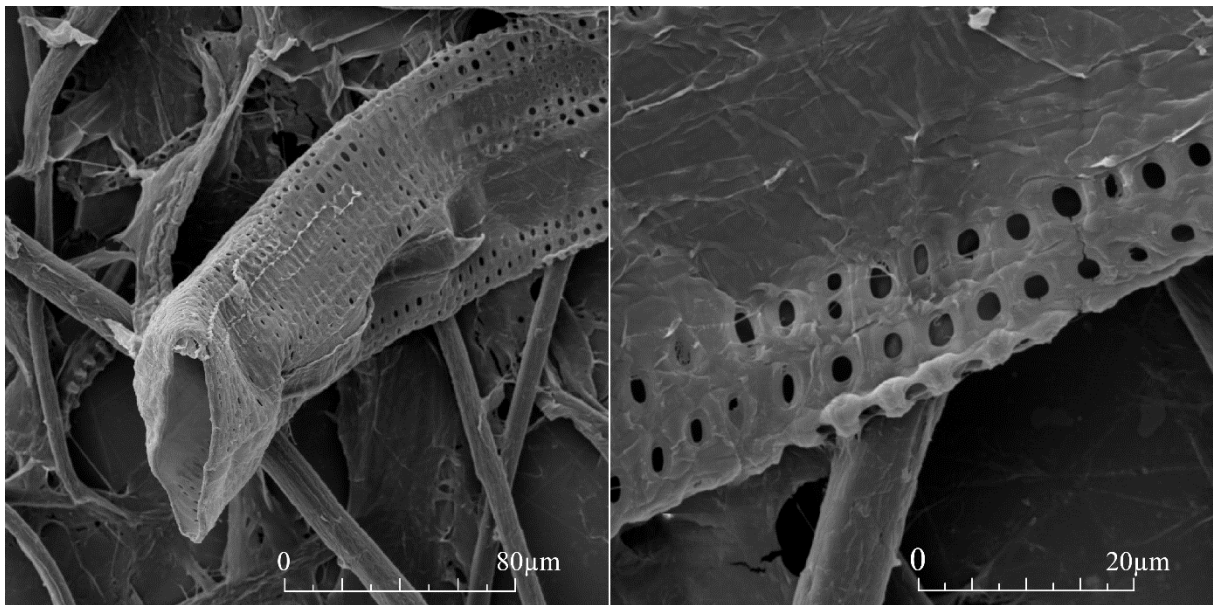
Joonis 11. SEM pildid kolmel meetodil valmistatud käsnadest

Mikrostruktuuri kirjeldamise käigus leiti nii eraldatud kiudude hulgast kui kõikides käsnades korduvalt struktuure, mis olid erilise kujuga. Silmapaistvad olid osakesed, mille kuju meenutab tõmbluku lüli või selgroogu. Neil oli piklik kuju, mille külgedel olid perioodiliselt asuvad välja ulatuvad pead, mille vahel samas suurusjärgus laiussega vahed. Külgmised osised ja vahemikud olid mõõtmetega 1,5–3 µm. Lähivaatlusel oli nende pinnal näha pikkuse sihis asetsevaid kiude, mis viitas nende struktuuride kiulisele koostisele. Veelgi huvitavamad olid neist koosnevad põimitud struktuurid, mille korral olid need külgnevalt ühendunud väljaulatuvate osade ja vahemike liitmisel. Suurim leitud kooslus oli moodustunud seitsmest kõrvuti ühendatud osast (Joonis 12).



Joonis 12. Tõmbluku või selgroo sarnaste struktuuride kogum

Samuti täheldati torulaadseid struktuure, mis olid seest õõnsad ning mille külgpind oli perioodiliselt auklik (Joonis 13). Selle otsa avause diameetrik oli 30  $\mu\text{m}$ , mis oli suurema diameetriga kiudude mõõtmete suurusjärgus ning küljel asuvate aukude diameeter oli 1,2–2,5  $\mu\text{m}$ . Sarnaselt teistele struktuuridele oli selle pinnal näha kiulist ülesehitust.



Joonis 13. Torulaadne poorse pinnaga struktuur

### 3.3 Tiheduse ja poorsuse hindamine

Materjalide tihedus määrati ühtlasema struktuuriga näivate ehk suuremate defektideta proovide kaalumisel ja mõõtmisel keskmistatuna kümnest tulemusest. Samade proovide tiheduste alusel arvutati pooride osakaal materjalis tselluloosi teoreetilise tiheduse väärtuse alusel (Tabel 1).

Meetod	Tihedus (g/cm <sup>3</sup> )	Poorsus (%)
Toatingimustel kuivatamine	0,033 (0,004)	97 (0,6)
Superkriitiline kuivatamine	0,013 (0,003)	99 (0,2)
Külmkuivatamine	0,018 (0,001)	98 (0,6)

Tabel 1. Tiheduse keskmised väärtused ja pooride teoreetiline osakaal materjalis

Tulemustest oli näha, et nii superkriitiline kui külmkuivatamine võimaldasid valmistada madalama tihedusega käsnaeid, kui toatemperatuuril sadestamine. See erinevus oli tingitud vedeliku pindpinevuse efekti vähenemisest kuivamisel erimeetodeid kasutades.

Toatemperatuuril etanoolist kuivatatud materjalide tihedused jäid vahemikku 0,027–0,054 g/cm<sup>3</sup>, superkriitilise punkti kuivati proovide tihedused vahemikku 0,009–0,018 g/cm<sup>3</sup> ja külmkuivati abil valmistatud vahemikku 0,014–0,033 g/cm<sup>3</sup>. Poorsused olid erinevate meetodite korral vastavalt 96–98 %, 98–99% ja 97–99%. Vahemike alusel oli nii tiheduste kui poorsuste korral näha piirkondade kattumist, kuid ekstreemumväärtuste erinevust. Materjali tihedus oli toatemperatuuril kuivatamise proovidel teistel meetoditel valmistatud materjalide tihedustest selgelt kõrgem, kuid hinnangulised poorsuse väärtused olid kõigil kõrged.

### 3.4 Imavus ja vastupidavus vees

Erinevatel meetoditel valmistatud käsnaade imamisvõimet hinnati „teekoti katsel“ ning arvatati kümne tulemuse keskmine väärtus. Materjalid märgusid kokkupuutel veega koheselt ning neil lasti punduda minuti jooksul. Proovid olid veest pintsettide abil hästi välja tõstetavad ning ei lagunenu protsessi käigus. Nähtavalt ei olnud vette ka üksikuid kiude eraldunud. Veest tõstmise järgselt oodati ja lasti materjalist välja tilkuda veehulgal, mida see ei olnud suuteline hoiustama, mis väljendus enamasti ühe tilga eraldumisena. Vees hoidmisel ei täheldatud materjali algse kuju muutumist, kuid veest välja tõstes tundus see mõneti kokku vajuvat.

Kuna imavuse peamiseks mehhanismiks on materjali pooride võime kapillaarjõudude toimel materjal vedelikku absorbeerida, lisati hinnatud imavuse väärtused võrdlemiseks tabelisse tiheduse ning pooride osakaalu kõrvale.

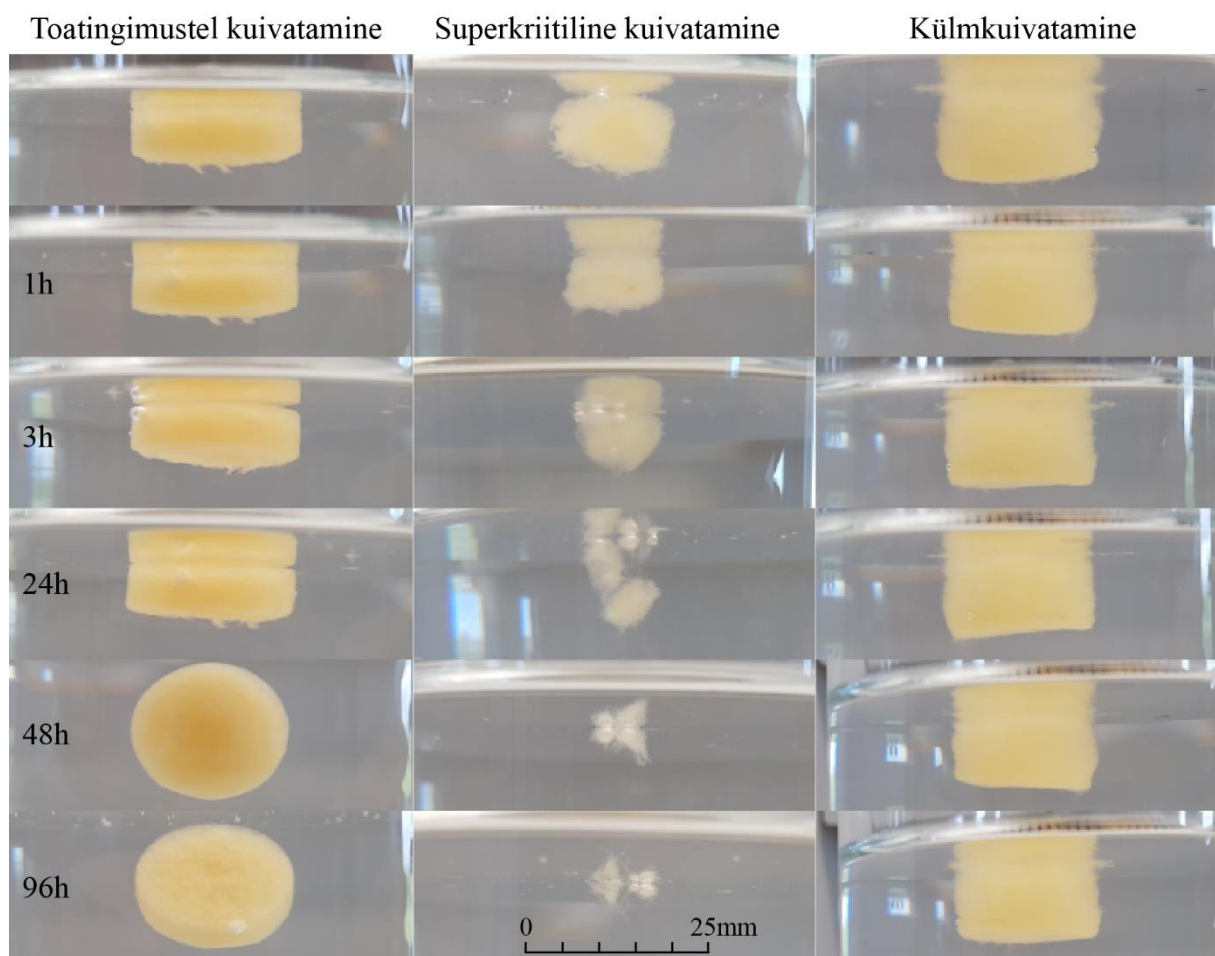
Meetod	Tihedus (g/cm <sup>3</sup> )	Poorsus (%)	Imavus (g/g)
Toatingimustel kuivatamine	0,033 (0,004)	97 (0,6)	33 (3)
Superkriitiline kuivatamine	0,013 (0,003)	99 (0,2)	37 (3)
Külmkuivatamine	0,018 (0,001)	98 (0,6)	35 (4)

Tabel 2. Tiheduse keskmised väärtused, pooride teoreetiline osakaal materjalis ja imavuse keskmised väärtused

Tulemused näitasid, et olenemata valmistamismeetodist olid fibrilleeritud tselluloosi kiududest valmistatud käsnaad hea imamisvõimega materjalid. Erinevatel meetoditel valmistatud käsnaade absorbeerimisvõimed olid sarnased. Käsnaade imamisvõimed jäid vahemikku 33–37 g/g. Materjali imamisvõime tuleneb vähetöödeldud tselluloossete kiudude ja käsnastruktuuri omadustest. Vett siduvaid aineid ei ole struktuuri lisatud, seega oli see võrdlemise kõrge absorptsioonivõime. Käsnaad ei olnud imavusvõime alusel superabsorbentideks liigitatavad (Tabel 2).

Proovide vees hoidmisel ning aktiivse veevoolu tekitamisel magnetsegaja pulga abil hinnati käsnaade püsivust. Proovid märgusid koheselt ning jäid katsete kestvuse ajaks veepinnale, mis viitas õhusisaldusele materjalide sisemistes poorides ning seega mitte täielikule märgumisele. Toatingimustel kuivatatud ning külmkuivatatud proovide korral ei esinenud katseaja 96 tunni korral nähtavat käsna kuju ega värvi muutust. Samuti ei täheldatud vaatlusel üksikute kiudude eraldumist, mille alusel võis väita, et antud katsetingimustes olid kehad vees püsivad ning suutsid struktuuri hoida hoolimata vee kiudude vahele sisenemisest

ning sellega vesiniksidemete lõhkumisest. Superkriitilise kuivatamise meetodil valmistatud materjal ei olnud nähtavat deformeerunud ühe tunnise segamise järgselt. Alates kolme tunni jooksul kestnud segamisest oli näha käsna järk-järgulist lagunemist individuaalseteks kiududeks või kiudude kogumiteks. 96 tunni möödudes oli materjal lagunenu väikesteks osadeks, mis näitas, et antud proovid ei olnud vees püsivad (Joonis 14). Superkriitilise kuivatamisega valmistatud proovid olid teistest ka heledama värvusega, mis võis olla põhjendatav ligniinijääkide eemaldumisega vedela süsinikdioksiidiga. Vedel CO<sub>2</sub> võis muuta tselluloosete kiudude pinna funktsionaalsust ning väiksem ligniini määr võis põhjustada tugevamat vastastikmõju veega. Selle alusel oli selgitatav ka superkriitilise kuivatamisega valmistatud käsnade halvem vastupidavus vees.

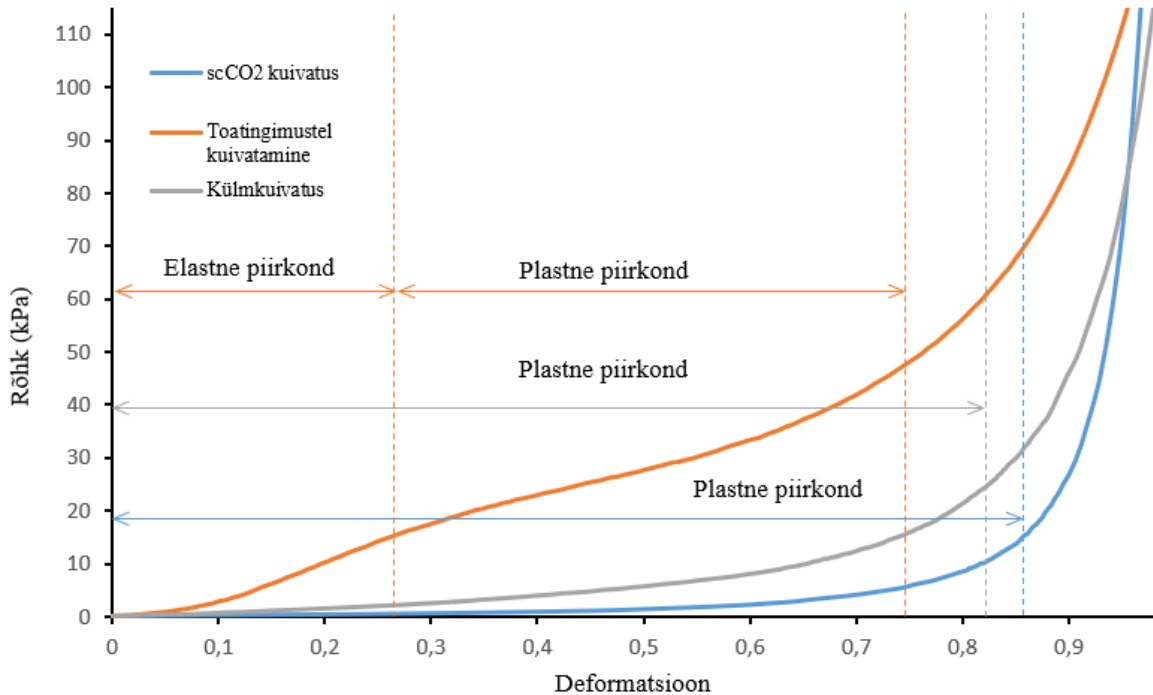


Joonis 14. Vees vastupidavuse hindamine: proovide kuju püsivus ajas

Proovid jäid vee pinnale püsima ka nelja ööpäevase vees viibimise tagajärjel. Seega ei eraldunud poorides sisalduv õhk võrdlemisi pika aja jooksul ning seega ei märgunud ka kogu materjal ühtlaselt.

### 3.5 Mehaaniliste omaduste määramine

Survekatsetel kogutud andmete alusel arvutati materjalile mõjuv survepinge ja deformatsiooni ulatus ning katseandmed esitati graafiliselt. (Lisa 6) Kõikidel meetoditel valmistatud käsnade iseloomulikud surveteimid esitati ühel graafikul võrdlemaks nende käitumist survekatse jooksul (Joonis 15).



Joonis 15. Käsnadele iseloomulikud surveteimid

Graafikul väljendus selge erinevus toatingimustel kuivatatud proovide käitumises võrreldes teistega. Oli näha, et nii superkriitilisel kuivatusel kui külmkuivatusel valminud materjalide survepinge oli võrdlemisi madal kuni väga suurte deformatsioonideni. Nendelt kahelt graafikult ei olnud eristatav elastsuspiirkond, mis võis tähendada selle puudumist ehk vaid plastse deformatsiooni esinemist kokku surumisel või seda, et elastsuspiirkond jäi alla kasutatud katseseadme määramispiiri. Superkriitilise kuivatamise proovide plastne regioon ulatus hinnanguliselt kuni deformatsioonini ca 85%. Külmkuivatatud proovidel oli see ala kuni ca 80%, millest suuremal deformatsioonil võis eeldada, et käsnade kolmemõõtmeline poorne struktuur oli kokku vajunud ning tegemist oli tiheda kiudmaterjaliga. Plastsuspiirkonnast edasisel deformatsioonil toimus tiheda kiudmaterjali edasine kokku surumine (Joonis 16), mis väljendus graafikul järsu survepinge kasvuna.



Joonis 16. Survekatsel kokku pressitud käsnad vasakult: toatemperatuuril kuivatatud, superkriitiliselt kuivatatud, külmkuivatatud

Toatingimustel kuivatatud materjali surveteim erines teistest, kuna eristatav oli elastse deformatsiooni ala kuni kokku surumiseni *ca* 25% võrra. Samuti toimus elastses alas toimunud survepinge tõusu tõttu plastne deformatsioon kõrgematel survepingetel, kui teistel kuivatusmeetoditel valmistatud proovide korral. Elastsuspiirkonnale järgnevalt esines pöördumatut kokku surumist kirjeldav piirkond, mis oli eristatav graafiku tõusu langemisega ning platoo tekkega. Käesoleva materjali korral oli platoo alas graafikul positiivne tõus, kuid see oli teistest regioonidest selgelt eristatav. Poorsele käsnale iseloomulikult toimus ka toatemperatuuril kuivatatud materjalide korral plastsuspiirkonna lõppemisel kõrgemal deformatsioonil kui *ca* 75% graafiku tõusu kasv, mis kirjeldas tiheda kiudmaterjali kokku surumist. Toatemperatuuril kuivatatud käsnade graafikult määratud surveomaduste näitajateks oli survetugevus 16 kPa ja elastsusmoodul 70 kPa.

## 4. Arutelu

Käesolevas töö eesmärgiks oli leida meetodid pilliroost tselluloosete kiudude eraldamiseks ja uurida nende sobivust poorsete käsnaade valmistamiseks ning viia läbi materjalide esmane iseloomustamine.

Tselluloosist valmistatud materjalide omadused on sõltuvad kiudude omadustest. Kiudude pikkus, mikrostruktuur, hargnevus ja keemiline koostis mõjutavad tselluloosmaterjalide mehaanilisi, keemilisi ja optilisi omadusi. Mitmed kiu karakteristikud määrab taime liik ja selle vanus. Näiteks eristatakse paberitööstuses pabereid just selle järgi, mis puidust ja kui vanast puidust need valmistatud on. Kommertsiaalselt on saadaval paberid, mille valmistamiseks tarvilik tselluloos on eraldatud eranditult vaid kõrge kvaliteediga ja vanast (nt. üle 100 aasta) puidust. Töös kasutatud pilliroog saadi partnerettevõttelt ja seda kasutati täiendava sorteerimiseta. Pilliroo kõrgus ja taime varre seina paksus on sõltuvad taime vanusest ning kasvukeskkonna toiteainerikkusest. Käsitledes pilliroogu kui tselluloosete kiudude allikat oleks edasiselt huvitav ning tarvilik hinnata, kas ja milline erinevus on kiududel sõltuvalt taimest.

Kiudude omadusi mõjutab meetodite valik eeltöötlusel ja lõhestamisel. Keemiline eeltöötlus on ennekõike vajalik amorfsete regioonide lahustamiseks ning kiudude vaheliste sidemete vähendamiseks, mille abil on võimalik ennetada kiu katkemist mehaanilisel peenestamisel. Töös kasutati ligniini ja hemitselluloosi lahustamiseks NaOH lahust, mis on tööstuses laialt kasutatav alus ning protsessi läbiviimiseks sobiv, mida näitavad ka töö tulemused. Lahustunud komponendid, mille keemiline struktuur on osaliselt lõhutatud eemaldatakse destilleeritud veega pesemisel. NaOH-ga töötlemine ja sulfaat- ning sulfitkeedu meetodid on destruktiivsed ning mõjutavad ka tselluloosi kiudude omadusi. Orgaaniliste solventidega tselluloosi tootmine on erinevalt eelmainitud meetoditest oluliselt väiksema kahjustava mõjuga tselluloosi allikale. Seega võiks edaspidi kasutada orgaanilisi solvente samade materjalide eeltöötluks ning hinnata valmivate materjalide omaduste erinevust. Orgaaniliste solventide kasutamisel oleks huvitav uurida ka eraldatava ligniini ja hemitselluloosi kasutusvõimalusi.

Kiudude ja neist valminud materjalide helekollane värvus viitas ligniini jääkidele tselluloosetes kiududes. Amorfsete komponentide määra kiududes reguleeriti vaid keemilise eeltöötluks. Käsnaade valmistamisel oleks oluline uurida ka jääkide mõju valmistatavate materjalide omadustele. Teatavasti pleegitatakse paberitselluloosi peamiselt seetõttu, et saavutada standarditele vastav valge värvus. Töös valmistatud materjalide korral ei pruugi aga

värvus olla oluline. Väiksema ligniinisalduse korral on kiudude vaheliste vesiniksidemetekkimise võimalikkus suurem ning kiudude pinnad on hüdrofiilsemad. Ligniini suurem sisaldus kiududes vähendab seega kiudude vastastikmõju tugevust veega. Nõrgem interakteerumine võib aga tõsta materjali vastupidavust veekeskkonnas, mille tõttu on see märgrakendustes eelistatud. Kiudude looduslike komponentide sisalduse varieerimine töötlusprotsesside valiku ja kestvusega võib olla viis materjalide omaduste varieerimiseks. Selle juures on oluline silmas pidada, et oleks võimalik piisav kiudude lõhestamine. Suurema liigniini sisaldusega lähtekiudude valmistamine on võimalik kiiremini läbi viia, mis on tootmise perspektiivis oluline.

Töös kasutati eeltöödeldud pilliroo purustamiseks blenderit, mis oli kättesaadav ning efektiivne vahend. Meetodi puuduseks oli terade kasutamine, mis aitab kaasa küll protsessi kiirusele, kuid võib ka mikrosuuruses kiude lõhkuda. Töös kajastatud tulemuste valmimise järgselt tehti ka eksperiment, kus NaOH-ga eeltöödeldud pilliroogu eraldati kiududeks vaid magnetsegaja pulga abil. Selgus, et pikaajaline intensiivne segamine on kiudude eraldamiseks piisav. Selliselt valmistatud kiud on pikemad ning seega võivad anda tulemuseks kõrgema mehaanilise tugevuse. Samuti võib see mõjutada poorsuse määra ja tihedust käsnade valmistamisel. Taoline kiududeks eraldamise protsess on võrreldes teradega purustamisega aega nõudvam, mis on pikaajalisema segamise negatiivseks küljeks. Hetkel tselluloosi ja puitmassi tööstuses kasutatavad ketasveskid suudavad töödelda tonne eeltöödeldud puitu tunnis. Sellise mahuni jõudmine segamisel eraldamisega võib takistada skaleerimist. Kiudude mehaaniliseks töötlemiseks oleks sobiv kasutada ka kuul- või haamerveskeid.

Keemiliselt ning mehaaniliselt töödeldud tselluloosseid kiude lõhestati enne käsnade valmistamist ultraheliga. Ultrahelisond tekitab lokaalselt kõrge intensiivsuse, mille tõttu on see sobilik nii peamiste kiudude eraldamiseks üksteisest kui nende hargnevuse suurendamiseks. Ultrahelitöötuse mõju kiu hargnevusele oleks tarvilik analüüsida ka pikemaajalisel töötlemisel või suurema võimsuse korral. Sellega oleks potentsiaalselt valmistatavad väiksema diameetriga kiud, millel on suurem hargnevus ning seega ka suurem eripind. Kiu diameetri vähenemise ning hargnevuse suurenemise tulemusel võiks olla käsnade tihedus madalam ning pooride osakaal materjalis suurem.

Tselluloosetest kiududest valmistati käsnad. Kasutatavad valmistusmeetodid kujutasid endast kiudude sadenemist dispersioonis ning seejärel vedeliku eemaldamist. Sadenenud olekus oli dispersiooni hoidva anuma pööramise ja liigutamisel näha kuivatamisele eelnevat struktuuri koos püsimisest. See viitab kiudude põimumisele. Kasutatud kuivatusmeetoditeks olid toatingimustel kuivatamine, superkriitiline kuivatamine ning

külmkuivatamine. Toatingimustel kuivatamine on mainitustest kõige lihtsamini läbi viidav. Kasutati etanooli dispersioone, kuna selle pindpinevus on väiksem võrreldes veega. Pindpinevus mängib kuivamisel rolli, kuna etanooli aurustumisel struktuurist tõmbub kiududest moodustuv käsnstruktuur kokku. Töös sadestati ja kuivatati kiud määratud suurusega anumad ja väikeste dispersiooni koguste korral. Meetodi rakendatavust ning vedeliku kuivamise mõju on edasiselt vajalik uurida ka suuremate materjalikoguste ning erinevate kuivatamismahutite korral. Proovi kokku tõmbumist kuivamisel võib mõjutada ka kuivatamise temperatuur, mis omakorda mõjutab aurustumise kiirust. Kuivatamiseks kasutati erimeetoditena ka superkriitilist ja külmkuivatamist, mis võimaldasid mõlemad valmistada madalama tihedusega käsnad, kui toatingimustel kuivatamine, mida ka eeldati. Superkriitilise kuivatamisega valmistatud proovid olid madalama tihedusega kui külmkuivatamisega. Seega omab superkriitiline CO<sub>2</sub> kuivatamisel väiksemat kokku suruvat toimet kui jää sublimeerumine struktuurist. See-eest on külmkuivatamine tööstusliku protsessina keskkonnasõbralikum ja odavam, mille tõttu on see eelistatud. Edasises töös on kindlasti huvipakkuv suuremate materjalinäidiste valmistamine ning töös kirjeldatud omaduste hindamine.

Tselluloosete kiudude ja neist valmistatud käsnade mikrostruktuur oli SEM analüüsi läbi viimisel üldiselt oodatav ja sarnane kirjanduses nähtule. Esines siiski ootamatuid leide, nagu erilise kujuga struktuurid ning kiudude enda poorsus. Kuna seest poorseid kiude esines kõikide vaadeldud proovide korral võib öelda, et see on pilliroo kiududele iseloomulik. Osaliselt saab kiudude pinna lõhenemine olla tingitud eeltötluse mõjust, kuid perioodiliste vahedega korrapäraste pooride esinemine viitab looduslikule päritolule. Looduslikult poorsed kiud on suurema eripinna ja pooride osakaalu ning imavusega kui fibrilleerimata pinnaga kiud. Kiudude sisemine poorsus on omadus, mis võib sõltuda kasutatavast taime osast või selle vanusest. Soovitakse edasi uurida ka leitud eriliste struktuuride päritolu. Kiudse sisestruktuuriga luku sarnased osakesed (Joonis 12) võivad pärineda mingist kindlast pilliroo varre alast ning omada erilisi mehaanilisi omadusi. Seega on tarvilik tuvastada nende päritolu ning uurida eraldamise võimalikkust teistest kiududest.

Töö käigus valmistati käsnad tselluloosetest kiududest ning ei kasutatud struktuuri modifitseerimiseks lisandeid. Materjali tihedus, imavus ja mehaanilised omadused olid ootuspärased ning sarnased kirjanduses kajastatud materjalide omadustega. Edasise arendustöö raames on eesmärgiks uurida ka lisandite mõju materjali omadustele. Mitmeid looduslikku päritolu aineid on sarnaste materjalide struktuuris lisandina uuritud. Käsn mehaaniline tugevus on sõltuv kiudude vahelisest põimumisest ja vesiniksidemete tihedusest.

Kiudude ühenduskohad oleks oluliselt tugevamalt seotud kovalentsete sidemete olemasolul. Seega võiks mehaaniline tugevus olla tõstetav ristsidemete tekitamisega kiudude vahele. Tugevam seotus on saavutatav ka kiudstruktuuri pinna katmisega, mis võiks olla tehtav dispersioonist kuivatamisega samaaegselt. Näiteks võib olla sobivaks lahustuvate õlide või vahade kasutamine. Kiudude omavaheliste ühenduste tugevdamisel on tõenäoliselt tugev positiivne mõju ka materjali vastupidavusele vees. Hüdrofoobsete lisandite kasutamisel langeks eeldatavasti materjali imamisvõime, mida on vaja rakendusest sõltuvalt samuti arvestada. Absorbeerimisvõime tõstmine on lisaks poorstruktuuri mõjutamisele võimalik ka vett siduvate lisandite kasutamisega.

Töö käigus hinnati materjali valitud omadusi, mis määravad materjali kasutusvõimalused. Madala tiheduse tõttu oleks käsnad graanulite või suuremate osade kujul sobivad mehaanilist kaitset pakkuva pakendina kasutamiseks. Kõrge imavus võimaldab rakendada materjale hügieeni- ja kosmeetikatoodetes absorbendina või vedelike kandjana. Samuti võimaldab imavus ja vees vastupidavus kasutust põllumajanduses.

Lisaks läbi viidud katsetele oleks oluline määrata materjali soojuslikke omadusi. Kuna tegu on kõrge pooride osakaaluga materjaliga, on sel eeldatavasti madal soojusjuhtivus, mis tuleneb tahke kolmemõõtmelise võrkstruktuuri vahel asuva õhu madalast soojusjuhtivusest. Käsnade puhul toimub valdav osa materjali läbivast soojusülekandest tahke faasi vahendusel. Seega määrab terve käsna soojusjuhtivuse peamiselt tahke materjali soojusjuhtivus. Kuna mikroskoobi piltidelt oli näha ka võrkstruktuuri sisemist poorsust võib eeldada, et see on soosiv madala soojusjuhtivusega materjali saamiseks. Piisavalt suured tselluloosil põhinevad poorse materjali paneelid võiksid olla kasutatavad soojusisolatsioonil.

Töö tulemuste alusel tegeletakse edasi pilliroost kiudude eraldamise meetodite ning valmistatud käsnade arendamisega. Kiudude valdkonnas soovitakse eelkõige jõuda suurema töötlemismahuni, mis võiks toimuda olemasolevate tehnoloogiate rakendamisega. Soovitakse valmistada käsnstruktuure, mis oleks mõõtmelt piisavalt suured nende demonstreerimiseks rakenduse töökeskkonnas. Käsnade peamise rakendusliku eelisena nähakse madalat tihedust, kõrget veeimavust ja vastupidavust vees. Materjalid on täielikult looduslikku päritolu ning tavatingimustel biolagunevad, mis annab neile eelise keskkonnahoiu vaatenurgast.

## 5. Järeldused

Harilikult pilliroost eraldati tselluloossed kiud ja nende dispersioone etanoolis ning vees kasutati lähtematerjalina edasises töös. Esmalt eeltöödeldi taime varre laastud keemiliselt naatriumhüdrosiidi vesilahuses, mille abil lahustati amorfseid regioone looduslikus struktuuris ning vähendati seega kiudude vahelist seotust. Saadavad kiud sisaldasid ligniini ja hemitselluloosi jääke, millele viitas helekollane värvus. Kiude töödeldi ultrahelisondiga, mille tulemusena tekkis kiudude hargnevus. Kiudude lõhestamise ja töötlemise tagajärjel eeldati väiksemaid kiu diameetreid ning suuremat hargnevust, mille saavutamiseks on järelilikult vajalik veel pikaajalisem töötlemine. Töös kasutatud pilliroo töötlemise ning kiudude eraldamise meetodid on sobivad kiulise tselluloosmassi valmistamiseks.

Eraldatud tselluloosi kiudude dispersioonidest valmistati poorsed materjalid toatemperatuuril kuivatamisega, superkriitilise kuivatamisega ning külmkuivatamisega. Kõik meetodid osutusid käsnade valmistamiseks sobivaks. Superkriitiline kuivatamine oli meetodeist kiireim, kuid on see-eest kõige raskemini skaleeritav ja kallim kasutada. Toatemperatuuril kuivatamine ja külmkuivatamine olid käesolevas töös ajakulukamad, kuid on olemasolevate tehnoloogiate abil kergesti suures mahus rakendatavad. Erinevatel meetoditel valmistatud proovide mikrostruktuur oli SEM vaatlusel sarnane. Esinesid juhusliku paiknemise ning suurusega poorid ehk hõredad alad kiudude vahel, mille läbimõõduks hinnati kuni mõnisada mikromeetrit. Samuti täheldati kiudude enda poorset olemust. Kiudude koos püsimise käsnana põhjustavad vesiniksidemete moodustumine ning kiudude põimumine.

Poorsete materjalide tihedus erines sõltuvalt kasutatud valmistamise meetodist. Käsnade tiheduste väärtused  $0,01\text{--}0,05\text{ g/cm}^3$  olid sarnased ja kohati ka madalamad võrreldes sarnaste materjalide kirjanduses välja toodud tihedustega  $0,033\text{--}0,066\text{ g/cm}^3$  [38]. Võrdluseks on tuntud kommertsiaalsete materjalide nagu näiteks kivivilla  $0,1\text{ g/cm}^3$  ja polüstireenvahu  $0,05\text{ g/cm}^3$  tihedused on kõrgemad, kui käesolevas töös valmistatud tselluloossete käsnade omad. Materjalide poorsus on sõltumata valmistusmeetodist sarnaselt kõrge. Toatemperatuuril kuivatatud proovide tihedus on eeltoodutest suurim, mida põhjustab vedeliku pindpinevuse poolt põhjustatud struktuuri kokku tõmbumine kuivamisel. Proovide tiheduste väärtused olid ootuspärased. Pooride osakaalud materjalides  $97\text{--}99\%$  olid küll hinnangulised, kuid viitavad väga kõrgele poorsusele, mis oli eelduseks ka madalatele tihedustele. Kõrge poorsus ühtib kirjanduses kajastatud sarnaste materjalide poorsuse väärtustega  $98\text{--}99\%$ . [21]

Hinnati käsnade imamisvõimet ning vastupidavust veekeskkonnas. Valmistatud materjalid märguvad kokkupuutel veega koheselt, mis väljendab tselluloossete kiudude

hüdrofiilsust ning poorse struktuuri soodustavat mõju materjali absorbeerimisvõimele. Siiski püsivad veekatsetel proovid ka nelja ööpäeva järgsel segamisel vee peal. See viitab materjali poorides olevale gaasile, mis ka pikaajalise vees oleku korral sealt ei eraldu. Seega ei märgu materjal täielikult. Toatingimustel kuivatamisega, superkriitilise kuivatamisega ja külmuivatamisega valmistatud proovide imavusnäitajad olid vastavalt 33, 37 ja 35 g/g. Tselluloosete käsnaade imamisvõime on väiksem võrreldes polümeersete vahtudega (imavus 100–2750 g/g [44]) ja imavaid lisandeid sisaldavate materjalidega (imavus kuni 570 g/g [41]). Antud võrdlus näitab suuri erinevusi, kuid on oluline silmas pidada, et taolised suured imavused on võimalikud vaid materjali ruumala olulisel suurenemisel imamisprotsessi käigus. Absorbeerimisvõime 33–37 g/g aga kuni kolm korda kõrgem kirjanduses kajastatud sarnaste materjalide imamisvõime väärtustest [33, 38, 42]. Toatemperatuuril ning külmuivatiga valmistatud käsnaad peavad vastu veevoolule, mis on kombineeritult absorptsioonivõimega väärtuslik omadus. Külmuivatatud proovide vees koos püsimine oli mõneti üllatav, kuna need olid sarnaselt superkriitilise kuivatiga valmistatud kehadele võrdlemisi madala tihedusega. Külmuivatatud käsnaade puhul saavutati üheaegselt madal tihedus ning vees vastupidavus, mille tõttu on see meetod eelistatud edasisteks tegevusteks.

Käsnaade mehaanilisi omadusi kirjeldati survekatsega. Surveteimi alusel kirjeldati materjalide käitumist surve avaldamisel ning registreeriti poorsetele materjalidele iseloomulikud graafikud. Toatingimustel kuivatatud proovide survekatse graafikuilt olid eraldatavad piirkonnad, mis kirjeldavad elastset deformatsiooni, plastset deformatsiooni ning materjali edasist tihenemist poorstruktuuri kokkuvajumise järgselt. Toatingimustel valmistatud proovide elastsusmooduliks määrati 70 kPa ja survetugevuseks 16 kPa. Superkriitilise ja külmuivatamise meetoditel valmistatud käsnaade survegraafikutelt ei olnud eristatav elastsuspiirkond. See viitab elastsuspiirkonna puudumisele või sellele, et see jäi alla seadme määramispiiri.

## Kokkuvõte

Töö käigus viidi läbi harilikust pilliroost tselluloosi kiudude eraldamine võttes eeskujuks puidu töötlemise protsessid. Saadud kiududest valmistati kolme erinevat meetodit kasutades käsnaid. Tselluloosi ning neist valmistatud poorseid materjale iseloomustati hindamaks nende rakendatavust.

Toatingimustel kuivatamisega, superkriitilise kuivatamisega ning külmuivatamisega valmistatud käsnaid tihedust ja poorsust hinnati gravimeetrilisel meetodil. Leiti, et tihedus kasvas vastavalt kasutatud meetodile reas: superkriitiline kuivatamine, külmuivatamine, sadestamine. Kuna toatingimustel kuivatamisel mõjutab materjali struktuuri kuivamisel vedeliku pindpinevus, on järeldatav, et efekti mõju on teiste kuivatusmeetoditega vähendatav. Materjalide hinnanguline poorsus oli üheselt kõigil meetoditel valmistatud proovidel kõrge väärtusega.

Tselluloosi kiududest käsnaid on väga hüdrofiilsed ning hea imamisvõimega. Vee absorbeerimisvõime on materjalidele üheselt väärtuste vahemikus 33–37 korda materjali enda massist. Toatemperatuuril ning külmuivatatud käsnaid hoiavad vees hästi struktuuri ning ei lagune veevoolu toimel 96 tunni jooksul. Superkriitilise kuivatiga valmistatud materjalid lagunevad vees 3 tunni jooksul üksikuteks kiududeks või väikesteks kogumiteks, mis näitab, et proovide madalaima tihedusega kaasneb struktuuri kõige nõrgem seotus.

Käsnaid mehaanilisi omadusi iseloomustati survekatsetega. Surveteimidest järeldus, et superkriitilise ja külmuivatusega valminud proovidel puudub elastse deformatsiooni piirkond või see on madalam seadme määramispiirist. Toatemperatuuril kuivatatud proovide elastsusmooduliks määrati 70 kPa ning survetugevuseks 16 kPa.

Töö käigus valminud materjalid ning kasutatud meetodid on sobivad valmistamiseks tselluloosist poorseid materjale, mis on huvipakkuvad oma madala tiheduse, kõrge hüdrofiilsuse, imavuse ja vees vastupidavuse tõttu.

## Summary

### **Porous materials from micro- and nanofibrillated Common Reed**

Separation of cellulosic fibers from reed by using methods inspired by wood processing was carried out during the course of this work. The resulting pulp was used to prepare sponges using three different methods. The fibrous precursors and porous materials were characterized in order to evaluate their suitability in different potential applications.

The density and porosity of sponges made by drying in room conditions, using supercritical CO<sub>2</sub> drying and freeze drying were evaluated by gravimetric analysis. It was found that the materials having the lowest density can be made with supercritical drying, while samples prepared in room conditions had the highest density. All the samples had high porosity up to 99%. This concludes that the effect of surface tension of liquids that compress the sponge while evaporating in room conditions can be reduced by applying more advanced drying methods.

The sponges made of cellulosic fibers are highly hydrophilic and have great absorption abilities. The samples dried in room condition can absorb water up to 33 times their own mass. Freeze dried specimens absorb up to 35 g/g and the ones made by supercritical drying 37 g/g. The absorption capacity is dependent on the density and porosity of the material. The sponges dried in room conditions and by freeze drying maintain their shape in water and do not disintegrate in agitated water in 96 hours. The supercritical drying specimens break down into separate fibers or small aggregates in 3 hours. This indicates the lowering of the durability of the material with decreasing density.

The mechanical properties of the sponges were characterized by compression testing. The resulting compression charts indicate that the materials made by supercritical drying and freeze drying have no apparent range of elastic within the device's measurement range. The elastic modulus and compression strength of the room dried samples were 70 kPa and 16 kPa.

The source materials and methods used in the course of this work are suitable for preparing porous cellulosic sponges. Their low density, high hydrophilicity, great absorption capacity and durability in water environment make them suitable for potential applications fields such as packaging, cosmetics and hygiene products and agriculture.

## Tänuavaldused

Soovin esmalt tänada juhendajaid Martin Järvekülge ja Triin Kangurit koostöö eest nii magistritöö kui ka sellele eelnevate tegevustega. Koostöö raames olen erialaselt rohkesti edasi arenenud ja õppinud enam käsitlema ka materjaliarendusega seonduvaid numbriliselt väljendamatuid väärtusi. Olen alati saanud tuge probleemide lahendamisel, põhjendatud arvamusi ja arutelu vastuseks tekkinud ideedele ja mõtetele ning juhiseid ideede ellu viimiseks. Tänan koostöö eest, mis on olnud konstruktiivne, edasi viiv, tulemuslik ja kulgenud sellele lisaks positiivse noodi saatel.

Tänan Martin Timuskit nõuannete eest poorsete materjalide omaduste hindamise kohta ning abi eest kasutatud seadmetega.

Tänan pillirooga seonduva koostöö eest Grete Riimi ja Mihkel Tamme, kes on olnud abiks toorme hankimisega ning pilliroost kui lähtematerjalist rakenduslike teadmiste kujundamisega.

Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi ruumides töötamine on kogu õppetegevuse jooksul olnud ülimalt meeldiv ja soosiv eesmärkide täitmiseks.

## Kasutatud kirjandus

1. J. Miljan, Ü. Kask, Pilliroo kui kohaliku ehitusmaterjali ja energiaallika kasutamise kontseptsioon (Inerreg, Tartu, 2013).
2. P. Zugenmaier, Crystalline Cellulose and Derivates (Springer, New York, 2008).
3. K. Zhang, S. Zheng, Y. Liu, J. Lin, „Isolation of hierarchical cellulose building blocks from natural flax fibers as a separation membrane barrier“, International Journal of Biological Macromolecules, 155, 666-673, (2020).
4. C. Zhang, P. Li, Y. Zhang, F. Lu, W. Li, „Hierarchical porous structures in cellulose: NMR relaxometry approach“, Polymer, 98, 237-243, (2016).
5. O. Senneca, F. Cerciello, C. Russo, „Thermal treatment of lignin, cellulose and hemicellulose in nitrogen and carbon dioxide“, Fuel, 271, 1117656, (2020).
6. A. Parry, “Nanocellulose and its Composites for Biomedical Applications”, Current Medicinal Chemistry, 23, (2016).
7. R. Reiska, Tselluloosi tehnoloogia (TTÜ Puidutöötlemise õppetool, Tallinn, 2011).
8. L. Niu, D. Zhang, Y. Liu, X. Zhou, J. Wang, „Combination of acid treatment and dual network fabrication to stretchable cellulose based hydrogels with tunable properties“, International Journal of Biological Macromolecules, 147, 1-9, (2020).
9. E. Rojo, M. S. Peresin, W. W. Sampson, I. C. Hoeger, J. Vartilainen, “Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films”, Green Chemistry, 17, 1853-1866, (2015).
10. H. Yang, M. Liu, Y. Chen, S. Xin, X. Zhang, X. Wang, „Vapor-solid interaction among cellulose, hemicellulose and lignin“, Fuel, 263, 116681, (2020).
11. H. Kangas, T. Tamminen, T. Liitiä, T. K. Hakala, W. Vorwerk, „Lignofibre (LGF) process – a flexible biorefinery for lignocellulosics“, Cellulose Chemistry and Technology, 48, 765-771, (2014).
12. Z. Jebali, A. K. Nabili, N. Mounir, A. Namsi, Extraction and characterization of cellulose from common reed stems (*Phragmites Australis*), (University of Gafsa, Gafsa, 2016).
13. M. J. Ahmed, “Application of raw and activated *Phragmites Australis* as potential absorbent for wastewater treatments”, Ecological Engineering, 102, 262-269, (2017).
14. H. Brix, S. Ye, E. A. Laws, D. Sun, G. Li, “Large-scale management of common reed, *Phragmites Australis*, for paper production: A case study from the Liaohe Delta, China”, Ecological Engineering, 73, 760-769, (2014).

15. S. Ma, X. Yang, Z. Guo, X. Chang, T. Tan, „Co-production of additive manufacturing composites with solid residue from enzymatic hydrolysis of reed”, *Journal of Cleaner Production*, 249, 119421, (2020).
16. M. Hultberg, T. Prade, H. Bodin, A. Vidakovic, H. Asp, “Adding benefits to Wetlands – Valorization of Harvested Common Reed Through Mushroom Production”, *Science of the Total Environment*, 637-638, 1395-1399, (2018).
17. M. Chen, J. Lu, Y. Cheng, Q. Li, H. Wang, „Novel Process for the Coproduction of Xylo-Oligosaccharide and Glucose from reed scraps of reed pulp mill”, *Carbohydrate Polymers*, 215, 82-89, (2019).
18. D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, T. Lindström, M. Ankerfors, „Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials”, *Green Nanomaterials*, 50, 5438-5466, (2011).
19. L. Jasmani, ”Preparation of Nanocellulose and its Potential Application”, *Forest Research: Open Access*, 7, 2168-9776, (2018).
20. P. Phanthong, P. Reubroycharoen, X. Hao, G. Wu, A. Abudula, “Nanocellulose: Extraction and application”, *Carbon Resources Conversion*, 1, 32-43, (2018).
21. S. Wang, X. Peng, L. Zhong, J. Tan, S. Jing, “An ultralight, elastic, cost-effective, and highly recyclable superabsorbent from microfibrillated cellulose fibers for oil spillage cleanup”, *Journal of Materials Chemistry A*, 16, (2015).
22. Y. Peng, C. Duan, R. Elias, A. Lucian, S. Fu, “A new protocol for efficient and high yield preparation of cellulose nanofibrils”, 26, 877-887, (2019).
23. M. Pitkänen, U. Honkalampi, A. V. Wright, A. Sneck, H. Hentze, J. Sievänen, “Nanofibrillar cellulose: In vitro study of cytotoxic and genotoxic properties”, *kogumikus Proceedings of the 2010 International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry (TAPPI Press, Espoo, 2010)*, lk 246-261.
24. M. Pitkänen, H. Kangas, O. Laitinen, A. Sneck, P. Lahtinen, M. Peresin, „Characteristics and safety of nano-sized cellulose fibrils”, *Cellulose*, 21, 3871-3886, (2014).
25. H. A. Sharip, “Cellulose nanofibrils for biomedical applications”, *Materials today: Proceedings*, 16, 1959-1968, (2019).
26. P. Liu, G. Chen, *Porous Materials: Processing and Applications*, (Elsevier, Oxford, 2014)
27. C. R. Rambo, H. Sieber, „Preparation of Porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics by Biotemplating of Wood”, *Journal of Porous Materials*, 11, 163-172, (2004).

28. L. Osorio, E. Trujillo, A. W. Vuure, F. Lens, J. Ivens, “Microstructural analysis and mechanical behavior of bamboo fibres”, esitletud 15<sup>th</sup> European Conference on Composite Materials, Veneetsia, Itaalia, 24-28 Juuni 2012.
29. M. A. Aegerter, N. Leventis, *Aerogels Handbook*, (Springer, New York, 2011).
30. A. Zaman, F. Huang, M. Jiang, W. Wei, Z. Zhou, „Preparation, Properties, and Applications of Natural Cellulosic Aerogels: A Review”, *Energy and Built Environment*, 1, 60-76, (2020).
31. L. Long, Y. Weng, Y. Wang, “Cellulose Aerogels: Synthesis, Applications, and Prospects”, *Polymers*, 10, 623, (2018).
32. Y. Wang, K. Wu, M. Xiao, S. Riffat, Y. Su, F. Jiang, „Thermal conductivity, structure and mechanical properties of konjac glucomannan/starch based aerogel strengthened by wheat straw”, *Carbohydrate Polymers*, 197, 284-291, (2018).
33. A. N. Frone, D. M. Panaitescu, C. A. Nicolae, A. R. Gabor, “Bacterial cellulose sponges obtained with green cross-linkers for tissue engineering”, *Materials Science and Engineering: C*, 110, 110740, (2020).
34. J. Ketoja, S. Paunonen, P. Jetsu, E. Pääkkönen, „Compression Strength Mechanisms of Low-Density Fibrous Materials”, *Materials*, 12, 384, (2019).
35. Y. Li, Y. Wen, Z. Wang, S. Zhang, M. Guo, „Eco-friendly fabrication of a cost-effective cellulose nanofiber-based aerogel for multifunctional applications in Cu(II) and organic pollutants removal”, *Journal of Cleaner Production*, 255, 120276, (2020).
36. F. Darabitar, V. Yavari, A. Hedayati, M. Zakeri, H. Yousefi, “Novel cellulose nanofiber aerogel for aquaculture wastewater treatment”, *Environmental Technology & Innovation*, 18, 100786, (2020).
37. S. Paunonen, O. Timofeev, K. Torvinen, T. Turpeinen, J. A. Ketoja, „Improving compression recovery of foam-formed fiber materials”, *Bioresources*, 13, 4058-4074, (2018).
38. A. Ottenhall, T. Seppänen, M. Ek, „Water-stable cellulose fiber foam with antimicrobial properties for bio based low-density materials”, *Cellulose*, 25, 2599-2613, (2018).
39. X. Liu, S. Luan, W. Li, “Utilization of Waste Hemicelluloses Lye for Superabsorbent Hydrogel Synthesis”, *Journal of Biological Macromolecules*, 132, 954-962, (2019).
40. L. Baldino, S. Zuppolini, S. Cardea, L. Diodato, A. Borriello, E. Reverchon, “Production of biodegradable superabsorbent aerogels using a supercritical CO<sub>2</sub> assisted drying”, *The Journal of Supercritical Fluids*, 156, 104681, (2020).

41. A. Narayanan, R. Dhamodharan, “Super water-absorbing new material from chitosan, EDTA and urea”, *Carbohydrate Polymers*, 134, 337-343, (2015).
42. R. Valenzuela-Rojo, J. Lopez-Cervantez, D. Sanchez-Machado, A. Aglahe, “Antibacterial, mechanical and physical properties of collagen – chitosan sponges from aquatic source”, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 15, 100218, (2020).
43. A. Jahandideh, N. Moini, K. Kabiri, M. Zohuriaan-Mehr, „A green strategy to endow superabsorbents with stretchability and self-healability”, *Chemical Engineering Journal*, 370, 274-286, (2019).
44. N. Castrillon, M. Echeverria, H. Fu, A. Roy, J. Toombs, Super absorbent polymer replacement for disposable baby diapers (University of California, Berkeley, 2019).
45. P. Chatterjee, *Absorbent Technology* (Elsevier, Amsterdam, 2002).
46. V. Mechtcherine, D. Snoeck, C. Schroefl, “Testing superabsorbent polymer (SAP) sorption properties prior to implementation in concrete: results of a RILEM Round-Robin Test”, *Materials and Structures*, 51, (2018).
47. M. Lu, Z. M. Xiao, “Mechanical Properties of Porous Materials”, *Journal of Porous Materials*, 6, 359-368, (1999).
48. S. Zhang, X. Huang, J. Feng, F. Qi, D. E, Y. Jiang, „Structure, compression and thermally insulating properties of cellulose diacetate-based aerogels”, *Materials & Design*, 189, 108502, (2020).
49. Y. Feng, X. Li, Q. Zhang, S. Yan, Y. Guo, M. Li, „Mechanically robust and flexible silk protein/polysaccharide composite sponges for wound dressing”, *Carbohydrate Polymers*, 216, 17-24, (2019).
50. E. Sutrisno, S. Tanpichai, M. Phiriyawirut, S. Chuangchote, “Investigation of cellulose nanofibers (CNFs) from *Macaranga hypoleuca* pulp in chemical treatment phase”, *Materials today: Proceedings*, 23, 674-680, (2020).
51. X. Zhou, B. Li, Y. Xu, H. Wssawy, Z. Wu, G. Du, „Tannin-furanic resin foam reinforced with cellulose nanofibers (CNF)”, *Industrial Crops and Products*, 134, 107-112, (2019).
52. K. Ebisike, A. E. Okoronkwo, K. K. Alaneme, „Synthesis and characterization of Chitosan-silica hybrid aerogel using sol-gel method”, *Journal of King-Saud University – Science*, 32, 550-554, (2020).
53. H. Schatten, *Scanning Electron Microscopy for the Life Sciences* (Cambridge University Press, New York, 2013).

## Lisad

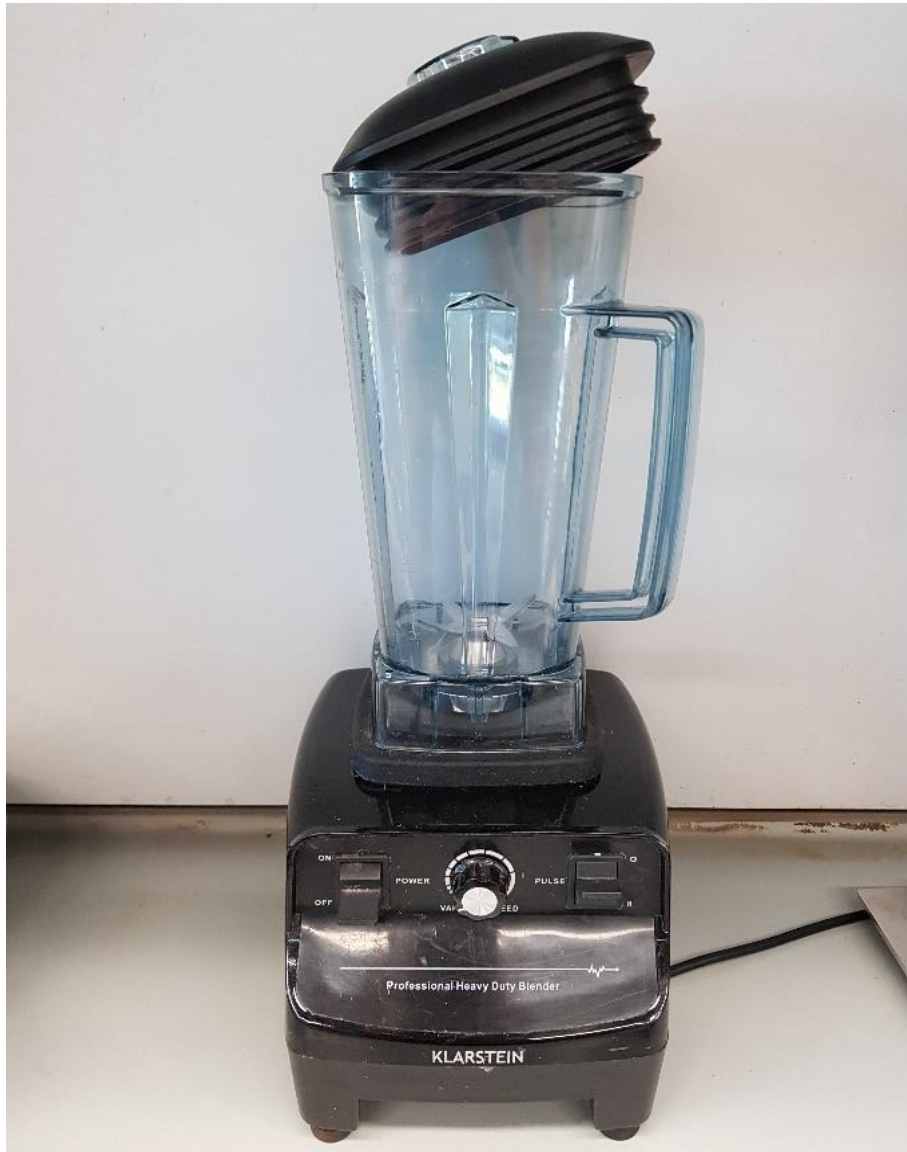
### Lisa 1

Pildil on näha pilliroog, mida kasutati töös valmistatud käsnade lähteainena.



## Lisa 2

Pildil on toodud töö eksperimentaalses osas kasutatud blender, millega purustati eeltöödeldud pilliroogu.



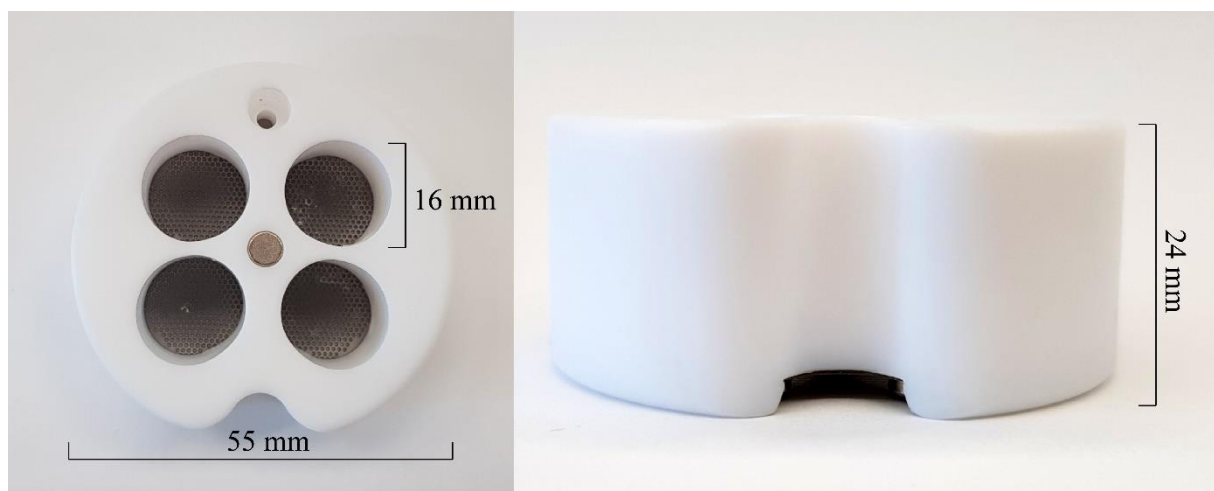
Blender Klarstein Herakles 2G

### Lisa 3

Superkriitilise kuivati varustuses olid sõelkestad, mida kasutati proovide valmistamisel.



Alternatiivselt sai kasutada teflonvormi, mis toimis nelja-kohalise sõelkestanana.



#### Lisa 4

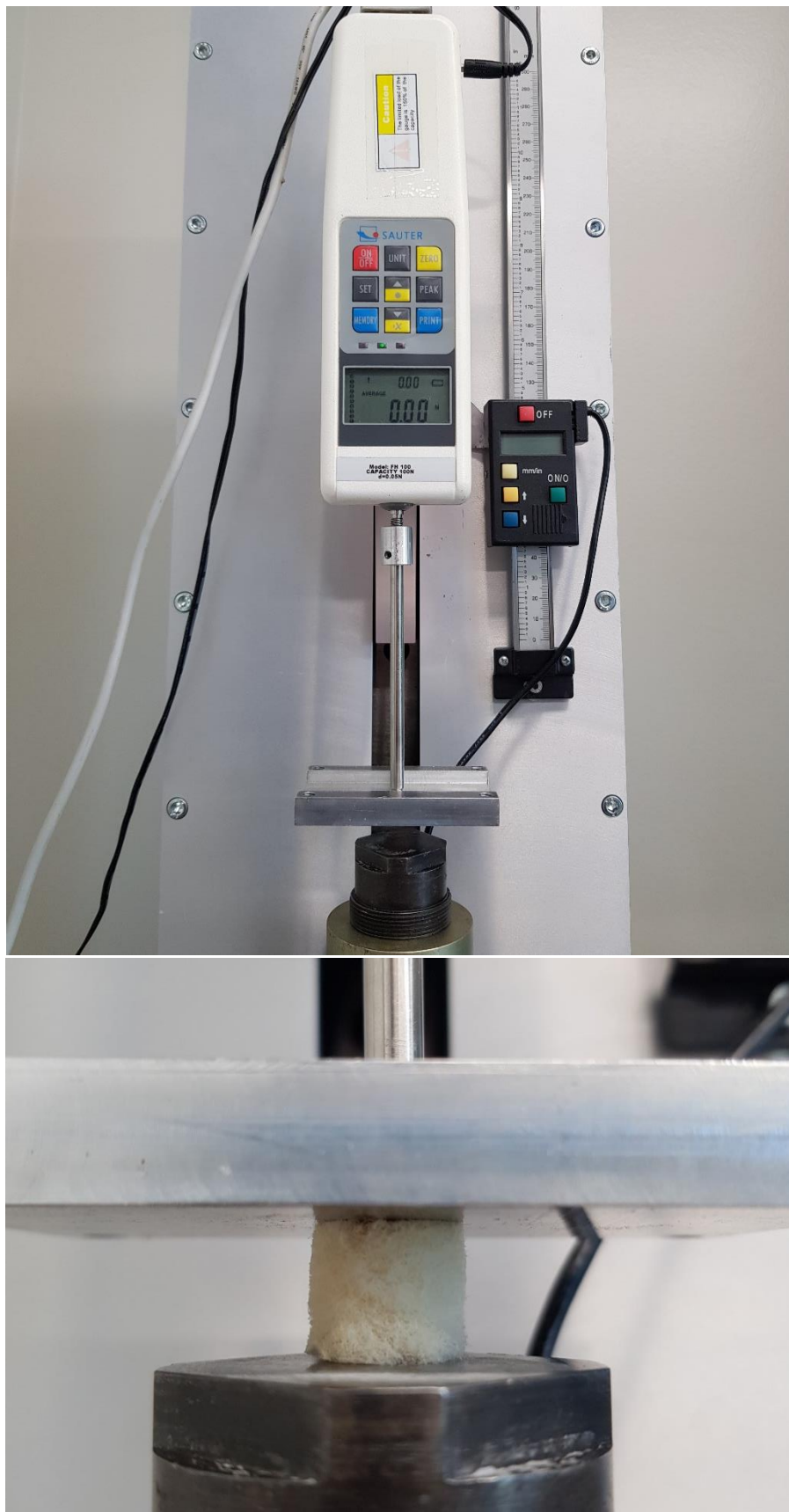
Pildil on toodud tselluloosete kiudude vesidispersioonid, mille kuivatamisel valmisid käsnaid.



Vesidispersioonis olevad kiud sadenesid aja jooksul ning toimus kiudude põimumine. Vasakult paremale reas on näha sadenemist ajas. Kiud käitusid ka enne kuivatamist vees ühtse käsnaana ning hoiavad pööramisel enda kuju.

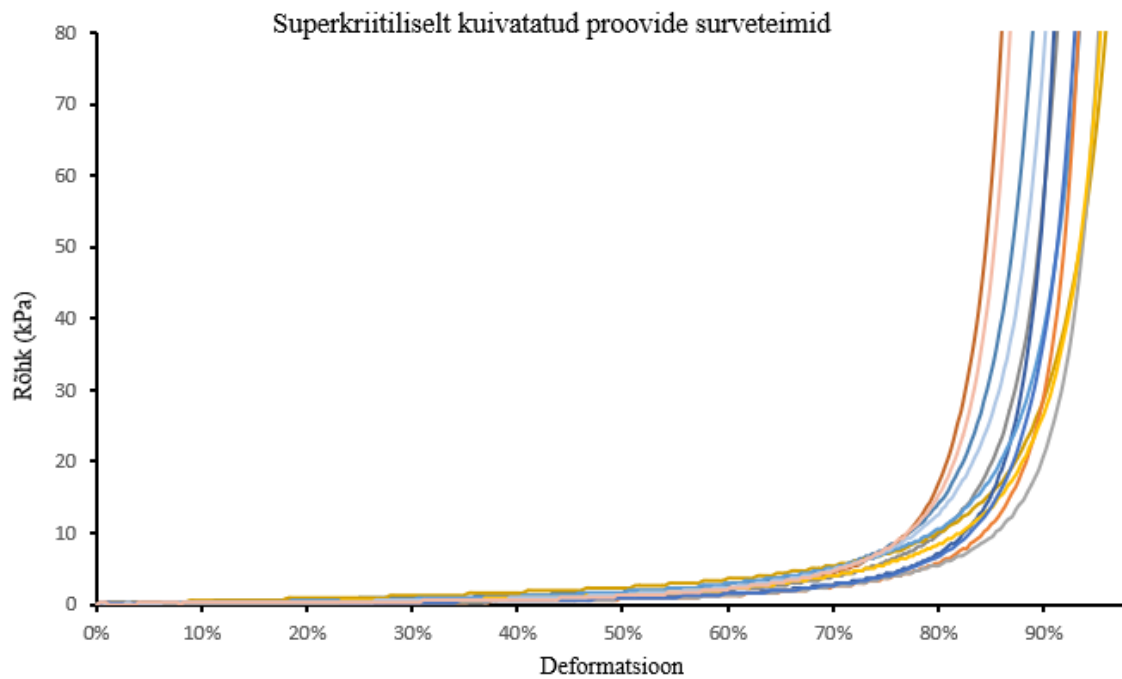
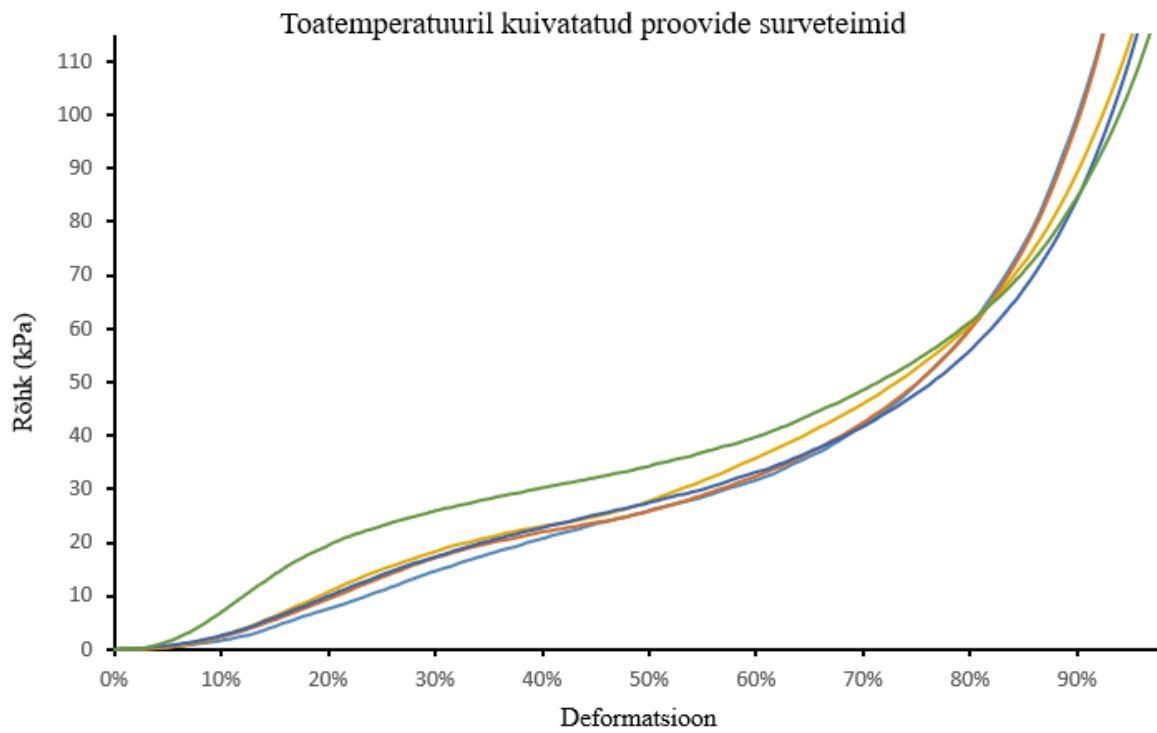
## Lisa 5

Piltidel toodud töös kasutatud ise koostatud survekatse seade.

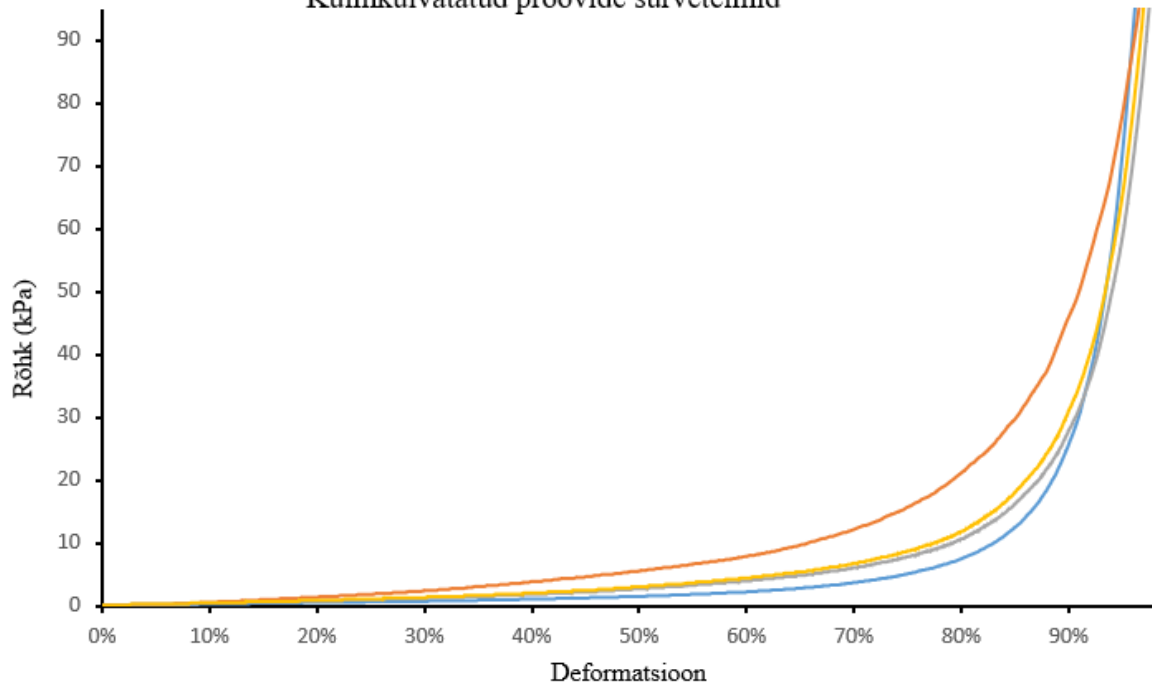


## Lisa 6

Graafikutel toodud kolmel erineval meetodil valmistatud käsnaade survekatsete graafikud.



### Külmkuivatatud proovide surveteimid



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

Mina, Sander Õun,

1. Annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Mikro- ja nanofibrilleeritud tselluloosil põhinevad poorsed materjalid“, mille juhendajad on Martin Järvekülg ja Triin Kangur, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Sander Õun

**29.05.2020**