

Tartu Ülikool

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Tehnoloogiainstituut

Ingmar Laan

**Ioonsete süsinik-ioonide vedelik-polümeer komposiitide
miniaturiseerimine ja kapseldamine**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Materjaliteaduse eriala

Juhendajad MSc Pille Rinne ja Prof. Alvo Aabloo

Tartu 2018

Ioonsete süsinik-ioonvedelik-polümeer komposiitide miniaturiseerimine ja kapseldamine

Ioonsed elektroaktiivsed polümeerid (IEAP), mille üks alamklassidest on süsinik-ioonvedelik-polümeer komposiidid (CDC-PC), on välise stiimuli toimetel oma kuju muutvad laminaatsed komposiidid. Nende materjalide võimalikud rakendusala on näiteks (pehme) robotika, biomeditsiin, sensorika, energia salvestus ja kogumine.

Üldiselt on need laminaadid keskkonna suhtes avatud – leiab aset aine vahetus. Ioonsed vedelikud, mis on vajalikud aktuaatori toimimiseks, võivad keskkonda difundeeruda ning põhjustada liigutuse vähenemist. Lisaks on paljud ioonsed vedelikud mürgised, korrosiivsed või tundmatu mõjuga ning see piiraks oluliselt nende kasutust meditsiini valdkonnas, kus on ranged nõuded. Kapseldusega on võimalik laminaat keskkonnast eraldada.

Meditsiinis kasutatavad aktuaatorid peavad olema mõõtmetelt väikesed. EAP-dega teostatud uuringute käigus on kasutatud suhteliselt suuri aktuaatoreid ning vähe on uuritud väiksemate aktuaatorite toimimist. Mõõtmete vähenedes omandavad defektid palju suurema mõju ning seetõttu on vaja uurida mõõtmete vähenemise efekti aktuaatoritel.

Selles töös uuriti CDC-PC aktuaatorite miniaturiseerimist ja kapseldamist polüdimetüülsiloksaaniga. Töö käigus töötati välja kontakti tegemise meetod miniaturiseeritud aktuaatoritele. Seejärel kapseldati aktuaatorid PDMS-iga nii, et aktuaator säilitas funktsionaalsuse. Vesikatse tulemusena selgus, et kapseldatud aktuaatorid kaotavad suure osa oma liigutusest, samas kapseldamata aktuaatorid enam ei töötanud.

Märksõnad: kapseldamine, elektroaktiivsed polümeerid, karbiidne süsinik, ioonne vedelik, poorne süsinik, PDMS, miniaturiseerimine

CERC koodid: T150 Materjalitehnoloogia, T152 komposiitmaterjalid

Encapsulation and miniaturization of carbide-derived-carbon polymer composites

Ionic electroactive polymers (IEAP), with carbide-derived-carbon polymer composites (CDC-PC) as one of its subsets, are a novel class of laminous smart materials. They can be applied in (soft) robotics, biomdicine, sensorics, energy harvesting and storage.

These composites are generally open to their environment – exchange of matter is possible. Ionic liquids, which are necessary for continous operation, can diffuse into the surrounding environment thus compromising its properties. Ionic liquids can also be toxic, corrosive or with unknown effects, which would limit their use in strictly governed health technology. Encapsulation is a method to isolate actuator from its surroundings.

Actuators found in health technology need to be small in dimensions and most of the research done so far have mostly used relatively large composites. At smaller scales, defects have a much larger impact on actuators, thus there is a practical need for research.

In this thesis, miniaturization and encapsulation of CDC-PC with poly(dimethylsiloxane) actuators is discussed. Special contacts for miniaturized laminates was developed. Actuators continued to function after encapsulation. Water test resulted in most of the composites losing their motion however, while encapsulated actuators showed some functionality, non-capsuled actuators saw no movement whatsoever.

Keywords: encapsulation, electroactive polymers, carbide-derived-carbon, ionic liquid, porous carbon, PDMS, miniaturization

CERC code: T150 Material technology, T152 composite materials

SISUKORD

SISUKORD	2
KASUTATUD LÜHENDID	6
SISSEJUHATUS	7
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE	8
1.1 EAP-de algus	8
1.2 EAP-de klassifitseerimine	8
1.3 Elektroonsed EAP-d	9
1.4 Ioonsed EAP-d (IEAP)	9
1.4.1 Ioonpolümeer-metall komposiidid (IPMC).....	10
1.4.2 Süsinik-ioonveedelik-polümeer komposiit (CDC-PC)	11
1.5 Iseloomustamine	11
1.5.1 Skaneeriv Elektronmikroskoop (SEM)	12
1.5.2 Aktuaatori deformatsiooni mõõtmine laseriga	12
1.5.3 Deformatsiooni mõõtmine kasutades videotöötlust	13
1.6 Miniaturiseerimine.....	13
1.7 Kapseldamine	14
1.8 Polüdimetüülsiloksaan (PDMS)	15
2 EKSPERIMENTAALNE OSA.....	16
2.1 Kasutatud seadmed ja materjalid	16
2.2 Katseobjektide valmistamine.....	17
2.3 Kapseldamine	19
2.4 Liigutuse mõõtmine.....	20
3 TULEMUSED JA ARUTELU.....	21
3.1 Andmed	21
3.2 Tulemused	22

KOKKUVÕTE.....	24
VIITED.....	25
LISAD	27

KASUTATUD LÜHENDID

(I)EAP – (ioone) elektroaktiivne polümeer

IPMC – ioonpolümeer-metall komposiit

CDC – (*carbide derived carbon*) karbiidset päritolu süsinik

CDC-PC – karbiidse süsinikuga polümeerkomposiit

TiC-CDC – titaankarbiidil põhinev süsinik

PVdF(HFP) – polü-(vinülideendifluoriid-heksafluoropropüleen)

PVdF – polü(vinülideendifluoriid)

IV – ioonne vedelik

EMImTFS – 1-etüül-3-metüül imidasoolium trifluorometaansulfonaat

MP – 4-metüül-2-pentanoon

PC – propüleenkarbonaat

DMAc – N,N-dimetüülatssetamiid

PVDC – polü(vinülideenkloriid)

SISSEJUHATUS

Elektroaktiivsed polümeerid tuntud ka kui elektromehaaniliselt aktiivsed polümeerid (EAP-d) on tarkade materjalide klass, mis on võimelised välise stiimuli mõjul oma kuju pöörduvalt muutma. EAP-d leiavad kasutust pehmes robootikas (*soft robotics*), sensortehnoloogias, energia kogumises ja salvestamises ning aktuaatorites. Stiimul võib olla keemiline, termiline, pneumaatiline, optiline, magnetiline ja elektriline, millest viimane on kõige eelistatum oma lihtsuse tõttu. [1] Suure eripinna tõttu on mõningaid, näiteks süsinikul põhinevaid, EAP-sid võimalik kasutada ka superkondensaatoritena. Elektroaktiivseid polümeere nimetatakse ka kunstlihasteks, kuna nad käituvad sarnaselt bioloogilisele lihasele – liigutus saavutatakse kokkutõmbumisel ja venimisel, stiimuliks on elektriline signaal. Lisaks on laminaatset materjali võimalik lõigata ja vormida, kaotamata selle funktsionaalsust.

EAP-de üks potentsiaalne kasutusvaldkond on meditsiin – spetsiifiliselt organismisisene rakendus. Meditsiin on samuti üks valdkond, mis seab ranged piirangud ja nõuded kasutatavatele seadmetele. Kuna ioonsetes elektroaktiivsetes polümeerides kasutatavad elektrolüüdid on mürgised, äärmiselt korrosiivsed või teadmata mõjuga, piiraks meditsiinis kehtivad reglemendid oluliselt nende kasutusvõimalusi. Lisaks võivad elektrolüüdid kahjustada teisi seadmeid. Samuti võib keskkond mõjutada aktuaatori omadusi – ionide väljadifundeerumise ja ionvahetuse tulemusena ei pruugi aktuaator enam oma tööülesannet täita. Sellest tulenevalt on vajalik leida viis, kuidas eraldada EAP-d ümbritsevast keskkonnast, et vältida aine vahetust aktuaatori ja keskkonna vahel, samas säilitades selle funktsionaalsuse maksimaalsel määral.

EAP-dest valmistatud aktuaatoreid saab toota lihtsalt – suurest komposiidist on võimalik neid välja lõigata erineva suuruse ja kujuga. See lihtsustab oluliselt nende tootmisprotsessi. Aktuaatorite ja sensorite valmistamisel erinevate mehaaniliste, keemiliste ja bioloogiliste rakenduste jaoks on olnud trend miniaturiseerimise suunas [1]. Mida väiksemaks teha aktuaator, seda rohkem on raskendatud edasine töö sellega, näiteks kas või kontakti loomine elektroodidega. Väiksemad aktuaatorid on palju rohkem keskkonnast mõjutatud, sest aktuaatori mõõtmete vähenedes kasvab selle pindala ja ruumala suhe.

Selle bakalaurusetöö raames uuritakse süsinik-ioonvedelik-polümeer komposiidi miniaturiseerimist ja kapseldamist.

1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 EAP-de ajalugu

Esimesed katsetused elektroaktiivsete polümeeridega võib kanda Wilhelm Röntgeni saavutuste hulka. Röntgen katsetas 1880. aastal kummipaelaga, millele oli kinnitatud raskus. Paelale laengu andmisel selle pikkus muutus. Seejärel uuris efekti M. P. Sacerdote, kes formuleeris esimese teooria deformatsiooni tekkest elektrivälja mõjul. Järgmine oluline samm toimus 1925. aastal, kui avastati esimene piesoelektriline polümeer ehk elektreet. See saadi karnaubavahast, kampilist ja mesilasvahast segu jahutamisel staatilise elektrivälja toimel. [2]

1.2 EAP-de klassifitseerimine

EAP-sid on võimalik klassifitseerida mitmel erineval moel, näiteks materjali, juhtivustüübi ja ehituse järgi. Üldiselt jaotatakse EAP-d kahte suurde gruppi: elektroonsed ehk väljaga juhitud ja ioonsed EAP-d. Nende praktiline erinevus on tööpinges, ioonsete EAP-de puhul piisab paari voldi rakendamisest, kuid dielektriliste EAP-de puhul on vaja tunduvalt suuremaid pingeid, alates mõnesajast voldist. Sisuline erinevus põhineb liigutust esilekutsuvas nähtuses. Elektroaktiivseid polümeere jaotab Yoseph Bar-Cohen järgmiselt: [3]

Elektroonsed EAP-d:

- dielektrilised elektroaktiivsed elastomeerid (DEAP)
- elektristriktiivsed pook (*graft*) elastomeerid
- elektrostriktiivne paber
- elektro-viskoelastsed elastomeerid
- ferroeletrilised polümeerid
- vedelkristall elastomeerid (LCE)

Ioonjuhtivad EAP-d:

- juhtivad polümeerid (CP)
- elektroeoloogilised vedelikud (ERF)
- polümeergeelid (IPG)
- ioonpolümeer-metall komposiidid (IPMC)
- süsinikul põhinevad komposiidid (CDC-PC)

Antud töös on relevantssedioonjuhtivad EAP-d ning spetsiifilisemalt süsinik-ioonvedelik-polümeer komposiidid, ülevaade antakse ka ioonpolümeer-metall komposiitidest. Dielektriliste EAP-de juures peatatakse lühidalt, andes lühiülevaate liigutust esile kutsuvate nähtuste kohta.

1.3 Elektroonsed EAP-d

Elektroonsetes EAP-des leiab aktuatsioon aset kulonilise jõu mõjul, mis põhjustab kihi paksuse vähenemist või mõõtmete muutust sisemise polarisatsiooni tõttu. [2] Enamlevinud on piesoelektrilised materjalid. Piesoelektriliste materjalide alla kuuluvad ka püroelektrikud ja ferroelektrikud. Nähtuse tekkimise eelduseks on sümmeetriatsentri puudumine – saab tekkida elektriline dipoolmoment. Püroelektriline efekt on elektrilise polarisatsiooni tekkimine temperatuuri muutuse mõjul ning ferroelektrilise efekti korral tekib elektriline polarisatsioon dielektrikutes ja mittejuhtides, neis on võimalik polarisatsioon säilitada ka välise elektrivälja puudumisel. Pieso- ja püroelektriline efekt on lineaarsed nähtused, ferroelektriline ja elektrostriksioon on mittelineaarsed, viimastel esineb ka hüsterees. Piesoelektrilised materjalid on näiteks kvarts, topaas ja ka kuiv luu. Ferroelektriline efekt esineb dielektrikutes ja mittejuhtides. Ferroelektrilised materjalid on näiteks PZT (pliitsirkonaattitanaat), PVdF ja liitiumtantalaat.

Dielektriliste EAP-dega saab saavutada suuri deformatsioone – katsetes kuni 380%, kuid kommertsiaalselt kasutuses olevad aktuaatorid jäävad paarikümne protsendi piiridesse. [2] Näiteks Optotune kasutab enda toodetes 15% deformatsiooniga 300 V juures töötavaid aktuaatoreid. [4] Just nagu alguses mainitud on elektriliste EAP-de puuduseks kõrge pinge vajalikkus: tööpinged algavad mõnesajast voldist.

1.4 Ioonsed EAP-d (IEAP)

IEAP-de puhul on vajalik liigutuse saavutamiseks ionide mobiilsus. Ioonjuhtivuse tagamiseks on vaja elektrolüüti. Alguses kasutati EAP-des elektrolüüdina vett, kuid selle juures oli probleemiks vee aurustumine, mille tõttu aktuaator töötas õhus lühikest aega. [5, p. 8] Probleemiks võib olla ka vee elektrolüüs, mis algab pingel 1,23 volti. [6, p. 215] Ioonsetel vedelikel (IV) on üldiselt olematu aururõhk ning see võimaldab aktuaatori kasutamise ka õhus. [7, p. 29] IV-d on enamjaolt orgaanilised soolad, mis on toatemperatuuril vedelad ja koosnevad katioonist (positiivse laenguga) ning anioonist (negatiivse laenguga). [8]

Kui süsteemile stiimulit ei mõju (pinget ei rakendata), on aktuaator tasakaaluasendis. Stiimuli rakendamisel, milleks on enamasti elektriline pinge, hakkavad ioonid liikuma vastasmärgilise polaarsusega elektroodi poole, mille tõttu tekib seal rõhugradient ja aktuaator hakkab liikuma, kuni püstitub uus tasakaaluasend. Võimalik on valmistada aktuaatoreid, kus mobiilsed on kas üht tüüpi ioonid või mõlemad ioonid. Kui mobiilsed on nii katioon kui anioon, peab nende suurus ja mobiilsus olema erinevad, vastasel juhul ei tekiks gradienti. [9, pp. 144–145]

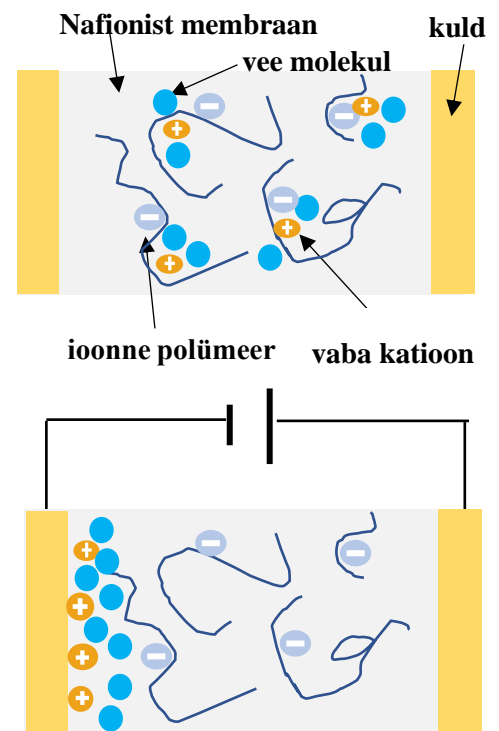
Kui aktuaatorisse saab sorbeeruda vett, siis omandavad ioonid hüdratatsioonifääri, mis vähendab elektrolüüdi viskoossust ning see suurendab veelgi aktuaatori liigutust, kuna ioonid saavad liikuda palju väiksema takistusega. [10, p. 480]

IEAP-de põhiline eelis seisneb nende madalas tööpinges. Mõningates rakendustest, näiteks organismisisesed protseduurid meditsiinis, on see kasulik faktor.

1.4.1 Ioonpolümeer-metall komposiidid (IPMC)

Üks laialdasemalt uuritud ja levinumaid EAP-de klasse on ioonpolümeer-metall komposiidid, mis koosnevad ioonsest polümeerist ning seda katvast elektroodmaterjalist. Ioonse polümeeri valmistamiseks on levinumad materjalid Nafion (perfluorosulfonaat) ja Flemion (perfluorokarboksülaat). Elektroodideks on kasutusel väärismetallid (kuld, plaatina, pallaadium). [11] Nafioni kasutamisel on negatiivselt laetud polümeeri võrgustik fikseeritud, ning naatriumi katioonid saavad liikuda.

Rakendades aktuaatori kontaktidele pinget, laaduvad metall-elektroodid ning positiivselt laetud katioonid liiguvad katoodi poole. Selle tõttu tekib seal rõhugradient, mille tulemusena hakkab aktuaator liikuma. [6, p. 480]



Joonis 1 IPMC põhimõtteline skeem; ülal neutraalolekus; all töörežiimis

1.4.2 Süsinik-ioonveedelik-polümeerikomposiit (CDC-PC)

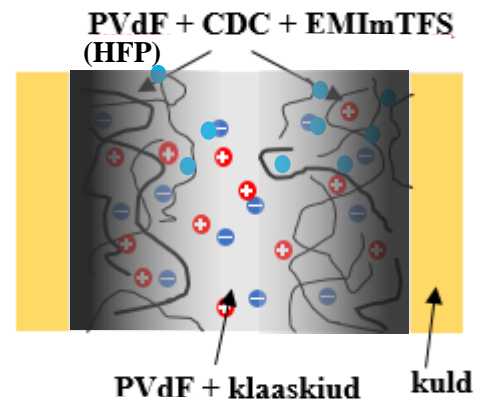
Selle töö eksperimentaalses osas kasutatakse kunstlihased langevad sellesse klassi. Kui IPMC-de puhul kasutati ioonseid polümeere, siis CDC-polümeerikomposiitide puhul on polümeer maatriksis sideainena ning polümeer pole ioonne. [12] Elektroodid ei tohi olla omavahel kontaktis, seetõttu peavad nad olema eraldatud isoleeriva kuid ioonjuhtiva membraaniga. Ioonjuhtivus komposiidis saavutatakse ioonsete vedelikega. Selleks võib olla näiteks EMImTFS, LiTFS, EMImBF₄ (1-etiül-3-metiül imidasoolium tetrafluoroboraat). CDC komposiidi puhul on mõlemat tüüpi ioonid mobiilsed ning selles töös kasutatakse EMIm⁺ katioon ja TFS⁻ anioon erineva suurusega, mille tõttu omavad nad poorses süsinikus erinevaid mobiilsusi (Lisa 1). [7, pp. 27–29] See garanteerib pärast pinget rakendamist rõhugradiendi, mis paneb aktuaatori liikuma.

CDC komposiidis kasutatakse karbiidset päritolu amorfset süsinikku, mis on elektronjuhtiv, see aitab kaasa poorse elektroodikihi moodustumisele. Metallkarbiidi klooriga töötlemisel viiakse metalli aatomid kristallstruktuurist välja ning süsiniku aatomite konfiguratsioon säilib, mis tagab selle poorsuse. [7, p. 27] Kuigi süsinik elektroodis suurendab selle elektrijuhtivust, jääb see siiski oluliselt alla metallidele. Seetõttu kaetakse tihti aktuaatori elektroodid metalliga, milleks enamlevinumad on väärismetallid (Au, Pt, Pd). Puhtalt süsinik-elektroodi korral oleks pingelang piki aktuaatorit piisavalt suur, et aktuaatori liigutust oluliselt mõjutada.

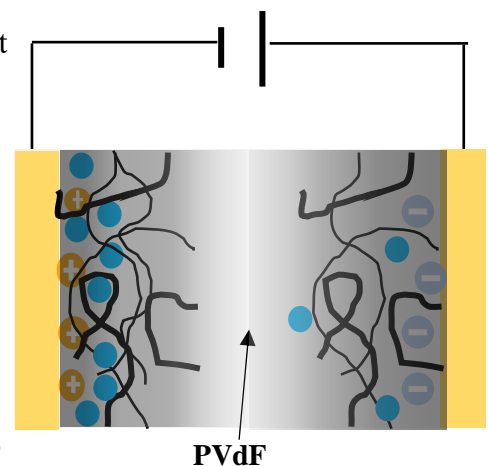
1.5 Iseloomustamine

Aktuaatori kirjeldamiseks saab kasutada erinevaid parameetreid, lisatud on ka vastavate andmete kogumise meetodid ja seadmed sõltuvalt soovitud täpsusest.

- Mõõtmised – mikromeeter, nihik, joonlaud
- Mass – kaal



Joonis 2 CDC-PC põhimõtteline joonis



Joonis 3 Aktuaator tööolekus

- Elektrilised omadused – tsükliline voltammeeter, multimeeter
- Deformatsioon – painde mõõtmine (laseriga, videotöötusega)
- Topograafia, ehitus, struktuur – SEM, optiline mikroskoop
- Koostis – spektromeetriselised mõõtmismeetodid

1.5.1 Skaneeriv elektronmikroskoop (SEM)

Skaneeriv elektronmikroskoop (SEM) on seade, milles kasutatakse objektist kujutise saamiseks elektronkiirt. Kui elektronkiir tabab objekti, tekivad seal sekundaarsed ning tagasipeegeldunud elektronid. Sekundaarsed elektronid tekivad mitteelastse interaktsiooni mõjul objekti pinnaatomitega, nad on primaarkiirest tunduvalt madalama energiaga (kuni 50 eV). Tagasihajunud elektronid tekivad elektroni elastsel interaktsioonil pinna-aatomite tuumade elektriväljadega. Viimaste energia võib varieeruda suures vahemikus, kuni primaarkiire energiani välja. [13]

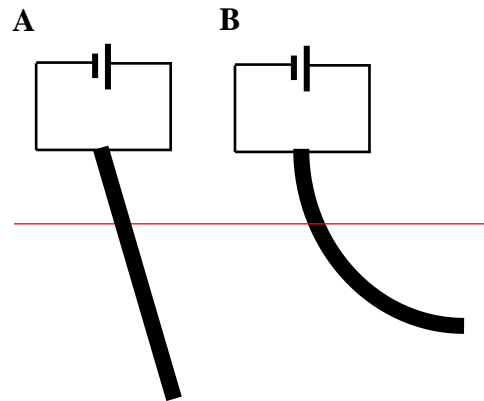
SEM-is tekitatakse primaarkiir elektronallikas, milleks võib olla hõõgniit. Primaarkiirt juhitakse ja fokuseeritakse seejärel elektromagnetiliste läätsedega. Primaarkiir fokuseeritakse mõnenanomeetriseks laiguks. Lahutus saavutatakse skaneeritava ala vähendamise ja suurendamise teel. [13]

Antud lõputöös kasutati lihaste uurimiseks Hitachi TM3000 Tabletop SEM-i, milles on ka EDX ehk energia dispersiivse röntgenkiirguse analüsaatori võimekus (ED3000). Elektronallikaks on volframniit ning detektoriks neljasegmendiline stsintillatsioonil põhinev pooljuhtdetektor. [14] Praegusel juhul on tegemist tagasipeegeldunud elektronidega. 4-segmendiline detektor võimaldab saada infot uuritava objekti pinnatopograafia kohta ning vähendada müra. Stsintillatsioon on kvantfüüsikaline nähtus, kus stsintilleerivas kristallis, milleks on tavaliselt mõni pooljuhtmaterjal, tekib mingi osakese läbimisel footon.

1.5.2 Aktuaatori deformatsiooni mõõtmine laseriga

Tegemaks kindlaks erinevate tegurite (paksus, pikkus, jäikus jms) mõju lihasele, tuleb mõõta selle deformatsioon enne ja pärast vastava protseduuri läbiviimist. Pikka aega on deformatsiooni mõõdetud laseriga. Aktuaator on kinnitatud kontaktide vahele ning suunates laserkaugusmõõdiku teatud punkti sellel, on võimalik saada teada deformatsioon. Kui paigutada laserid mõlemale poole, on võimalik tagada suhteliselt kõrge täpsus. [15]

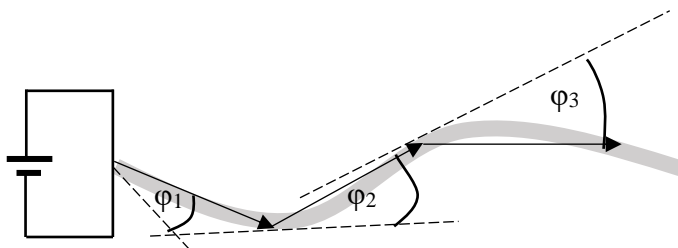
Selle meetodi eeliseks on eelkõige lihtsus. Selle meetodika kaudu ei saa aga teada praktiliselt midagi aktuaatori painde iseloomu kohta. [15] Aktuaator võib küll deformeeruda, kuid ta saab seda teha mitmel moel, nagu näidatud joonisel 2. Võib esineda aktuaatoreid, mille deformatsiooni laseriga standardpunktist (näiteks 5 mm kinnitusest) mõõtes on võrdne, aga ühel juhul (B) paindub ka lihase tipp (mille painet ei registreerita) ja teisel juhul (A) mitte. Laseriga mõõtes oleks nende aktuaatorite liigutus võrdne, kuigi see tegelikkuses ei ole nii. Seetõttu on otsitud ka teisi viise aktuaatori liigutuse kirjeldamiseks.



Joonis 4 Eri võimalikud painde kujud

1.5.3 Deformatsiooni mõõtmine kasutades videotöötlust

Veiko Vunderi doktoritöös (2016) kasutati aktuaatori deformatsiooni mõõtmist video abil. Selles meetodis filmitakse aktuaatori painet kaameraga. Tarkvara abil tuvastatakse lihase asukoht ja analüüsi tulemusena selle paine. Selleks jagatakse lihas lõplikuks arvuks vektoriteks, selle abil on võimalik määrata nurgad vektorite vahel kogu mõõtmise käigus. Täpsema tulemuse saamiseks piisab lihtsalt vektorite arvu suurendamisest. Meetodi eeliseks on ka salvestatud videote hiljem järelevaadatavus.



Joonis 5 V. Vunderi esitatud aktuaatori vektorkuju [15]

1.6 Miniaturiseerimine

Varasemalt on CDC-PC aktuaatorit kasutatud tihti mõõtmetes 20 mm x 5 mm. Antud töös uuritavate aktuaatorite pikkus on 20 mm ja laius 1 mm. Miniaturiseeritud aktuaatorite korral

muutub raskemaks ka kontakti loomine elektroodidega ning juba ka väiksed defektid (nt praod või osaline delamineerumine) voolukollektori kihis (siin töös kuld) võivad ühenduse kontaktide ja lihase tipu vahel katkestada, mis mõjutab omakorda oluliselt lihase liigutust. Suuremate aktuaatorite korral on väikeste defektide mõju väiksem.

Kuna aktuaatori elektroodid on kaetud õhukese valtsitud kullalehega, saab ioonvahetus toimuda ainult kas lõhede kaudu elektroodimaterjalis või aktuaatori külgedelt. Kui arvestada aktuaatori keskmiseks paksuseks 0,140 mm, siis aktuaatori külje pindala suhe kogupindalasse on laiemal aktuaatori korral 4% ning kitsamal aktuaatori korral 12,8%. Kuna kitsamal aktuaatori korral moodustab külje pindala kogupindalast suurema osa, saab paremini toimuda ka ioonvahetus keskkonnaga. Lisaks peavad ioonid läbima materjalis väiksema tee, et jõuda laminaadi ja keskkonna piirpinnani.

1.7 Kapseldamine

IEAP-d on ümbritsevale keskkonnale avatud – saab toimuda ka aine vahetus. Kui aktuaatorit on soov kasutada bioloogilises keskkonnas, tekib vajadus kaitsta keskkonda ja/või aktuaatorit. Aktuaatorites kasutatavad ioonsed vedelikud on üldiselt mürgised ja korrodeerivad, mis võib piirata nende kasutamist näiteks meditsiinis. Töötamisel teise elektrolüüdiga lahuses, võib aktuaatori liigutus väheneda, sest suuremad ioonid vahetuvad välja väiksemate ionide vastu. [16] Varasemalt on uuritud küll juhtivatel polümeeridel põhinevate aktuaatorite kapseldamist, kuid mitte CDC-PC-de kapseldamist.

Nõuded kapslile: [16]

- Massitranspordi peatamine (solventi auramine, veeauru transport, ionide vahetus)
- Mittemürgine ja bioühilduv
- Õhuke, kerge ja elastne
- Korratatavalt pealekantav
- Kergesti skaleeritav

Paul Jaakson uuris oma magistritöös 2016. aastal erinevate kapseldusmaterjalide ja -metoodikate sobivust. Tema töös kasutatud kapseldatav aktuaator valmistati PVdF-st, seejärel kanti membraanile ioontolmustamise teel kulda ning elektrokeemilise sünteesi abil polüpürroolist elektroodid. Pärast katmist mõõdeti aktuaatori liigutust ning niiskuskindlust, lisaks aktueeriti kapseldatud aktuaatoreid võõras elektrolüüdlahuses (1 M NaCl). Katseandmetest selgus, et kapseldamata materjal võõras elektrolüüdlahuses tõepoolest kaotab

oma liigutuse (~ 90% vähem). PVDC ja Parafilmiga kaetud aktuaatorid kaotasid oma liigutusest vastavalt ~30% ja ~20%. PDMS-i korral aga tõusis liigutus 20% (Lisa 8). Seda saab seletada PDMS barjääriomadusega. Nimelt ei lase PDMS toimuda ioonvahetusel, kuid võimaldab veeauru transporti. Kuna aga vee olemasolul, väheneb oluliselt ionsete vedeliku viskoossus ning aktuaatori liigutus sellest suureneb, ei ole see probleemiks. [10] Kuna Jaaksoni töös kasutati polüpürroolil põhinevat EAP-d, mis on samuti ioonne EAP, saaksime rakendada tema uuritud kapslimaterjale ka CDC komposiidil.

1.8 Polüdimetüülsiloksaan (PDMS)

Polüdimetüülsiloksaan on polümeerne räniorgaaniline ühend. Toatemperatuuril ja normaalrõhul on PDMS selge, värvitu, lõhnatu ja viskoosne vedelik, millel puudub märgatav aururõhk. Sellel on hea vastupidavus oksüdatsioonile ja radiatsioonile ning see on vees praktiliselt lahustumatu. PDMS on bioühilduv ja pole mürgine. PDMS-i saab odavalt toota dimetüülklorosilaanist, mida saadakse räni ja metüülkloriidi reaktsioonil vaskkatalüsaatoril. Selle monomeeriks on $[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]$. [17] PDMS on leidnud laialdast kasutust biomeditsiinis ja mikrovedelike transportivates seadmetes. [18]

2 EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1 Kasutatud seadmed ja materjalid

Klaaskiudarmatuur – tihedus 18 g/m²

Elektroodi kontaktipikenduse süsinikmaterjal – Panasonic

Polümeerid

- PVdF (graanulid) – Sigma Aldrich
- PVdF(HFP) (graanulid) – Sigma Aldrich
- PDMS – Sylgard 186 (kahekomponentne)

Ioonne vedelik EMImTFS – Solvionic

TiC-CDC –Skeleton Technologies

Kuldleht – 24k.

Solvendid

- DMAc – Sigma Aldrich
- MP – Sigma Aldrich
- 2,2,4-trimetüülpentaan e. isooktaan – Sigma Aldrich

Plastifikaator PC – Sigma Aldrich

Analüütiline kaal – Mettler Toledo AAB 204-S

Aerograaf – Anest Iwata HP-TR2

SEM – Hitachi TM3000 Tabletop SEM

Ultrahelisond – Hielscher UPS200S

Magnetsegaja-pliit – Arex, VelpScientifica

Multimeeter – Fluke 116

Magnetronkatja – Leica EM ACE600

2.2 Katseobjektide valmistamine

Töö koosnes järgnevatest etappidest:

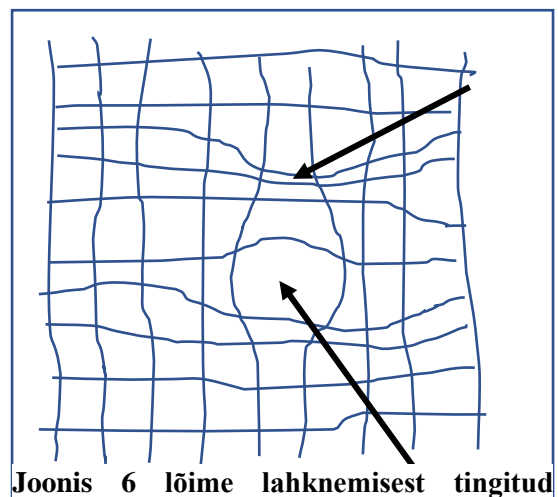
- 1) Membraani ja elektroodi suspensiooni lahuste valmistamine
- 2) Klaaskiudarmatuuri kinnitamine
- 3) Ioonjuhtiva membraani lahuse kandmine armatuurile
- 4) Elektroodi kihi pihustamine
- 5) Kullalehe kandmine komposiidile
- 6) Membraani ettevalmistamine aktuaatoriteks (lõikamine, kontaktide paigutamine)

Membraani valmistamiseks kasutati PVdF pulbrit (3,2 g), mis lahustati DMAc-s (28,9 ml). Lisati veel ionset vedelikku EMImTFS-d (3,2 g) ning plastifikaatorit PC (6,4 g). Lahuse lõplik segunemine viidi läbi magnetsegajaga pliidil 24 h jooksul 70 °C juures.

Elektroodi valmistamiseks tehti eraldi polümeeri lahus ning elektroodi suspensioon, mis lõpus kokku segati. Polümeeri lahuse valmistamiseks lahustati PVdF(HFP) graanuleid (3,2 g) MP-s (38,5 ml), lahust segati 24 h 70 °C juures. Elektroodi suspensiooniks võeti TiC-CDC-d (2,9 g), millele lisati ionset vedelikku EMImTFS (3,2 g), ning solventi MP (16 ml). Seejärel valati elektroodi suspensioon polümeeri lahusesse ning kolbi loputati veel 16 ml MP-ga, mis lisati ka segule. Suspensiooni homogeniseeriti ultrahelisonniga.

Kui kasutada elektroodimaterjali lahuses samuti DMAc-d, siis võib see membraani pihustamisel hakata lahustama ning ümberjaotama eelnevalt sõrestikule kantud ja kuivanud membraani. See soodustab defektide teket, kus elektronjuhtivad süsiniku osakesed moodustavad lühitava silla. Seetõttu kasutati elektroodi membraani valmistamisel MP-d, kuna see ei lahusta nii hästi PVdF-i, küll aga PVdF(HFP)-d. [19]

Antud töös kasutati aktuaatorite armatuuriks klaaskiudriiet. Klaaskiud on heade mehaaniliste omadustega, stabiilne kasutatavates solventides ning sobib hästi komposiitidesse. Üheks klaaskiudriide puuduseks on lõimede lahknemine, mis põhjustab nende ebahõltsust jaotust (Joonis 6). See põhjustab valmis aktuaatoris mehaaniliste omaduste varieeruvust. Näiteks hõredama piirkonna korral võib sinna jääda tunduvalt õhem polümeeri kiht, see omakorda võib põhjustada lühist elektroodide vahel.



Joonis 6 lõime lahkne misest tingitud defektide asukohad

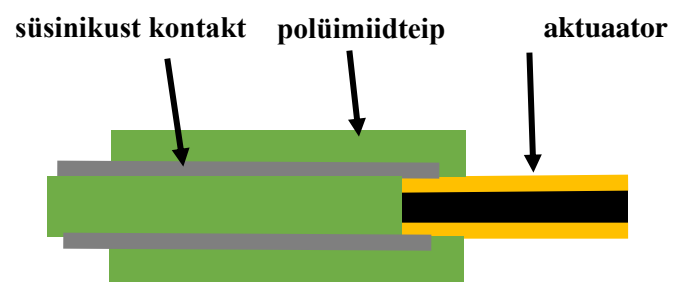
Klaaskiudmatuur kinnitati tikkimisraami ning sellele kanti pintsliga polümeer (kaks kihti kummalegi poolele). Iga pealekandmise järel kuivatati objekt sooja õhuga kasutades fööni. Objekt oli kinnitatud vastava rakise külge, kus see sai pöörelda. Polümeeril lasti kuivada vähemalt üle öö enne elektroodi peale kandmist. Enne elektroodi lahuse pihustamist kontrolliti visuaalselt membraani vastu valgust, et tuvastada tühimikke struktuuris, nende esinemisel täideti needioonjuhtiva membraani lahusega pintsli abil.

Elektroodi suspensiooni kanti peale pihustamisega (mõlemale poolele kolm kihti vaheldumisi). Pärast iga kihi pealekandmist kuivatati komposiiti sooja õhuga. Objekt jäeti kuivama paariks päevaks, pärast seda eemaldati komposiit hoidjast. Ringikujuline laminaat lõigati skalpelli abil paariks suuremaks tükiks. Lõikamisel hoiti skalpelli lõikesuund armatuuri lõimega paralleelselt, et vältida ebasobivate liigutustüüpide (nt spiraalne) teket.

Kulla pealekandmiseks kinnitati laminaat teibiga alumiiniumtorule (\varnothing 4 cm). Kummalegi poole kanti kaks kihti kulda, kasutades liimina membraaniga sarnast lahust (PVdF(HFP) + MP + PC). Liim kanti pintsliga õhukese kihina laminaadile ning seejärel veeretati toru üle kuldlehe, mille järel kuivatati seda 10-15 minutit infrapunalambiga. Lisati veel teine kiht kulda, kandes liimi esimesele kullakihi, ning kuivatati infrapunalambiga. Kaetud laminaadid jäeti tõmbekappi järelkuivama.

Aktuaatorite saamiseks lõigati kullaga kaetud laminaat 1 mm x 20 mm ribadeks. Keskmiseks paksuseks mõõdeti mikromeetriga 140 μ m. Pärast lõikamist pühiti pintsliga õrnalt aktuaatori küljed, et eemaldada lühistavad lahtised kulla tükid.

Lisaks tuleb aktuaatori kontaktidele asetada pikendused, et võimaldada kontakti aktuaatori elektroodidega. Kuna peatükis 2.3 kirjeldatud meetodi tulemusel võib kapselduda kogu aktuaator, tuleb kontakti elektroodiga kaitsta. Selleks kasutati polüimideipi ning elektrit juhtivat süsinikmaterjali. Lõpliku objekti ristlõige on näha joonisel 6 ning valik valmis



Joonis 7 Kontakti kaitsekonstruktsioon

objektidest joonisel 7. Kõik objektid nummerdati markeriga. Aktuaatorite korrasolekut kontrolliti pärast kontaktide kaitsmist multimeetriga.

CDC-PC-d on olemuselt kondensaatorid – ühendades elektroodid alalisvooluallikaga, hakkavad nad laaduma. Multimeetriga mõõtes väljendub see takistuse kasvus. Multimeetriga

on võimalik kontrollida kontakti olemasolu ja lühist. Kui mõõta takistust läbi aktuaatori ja see takistus ei kasva ajas, siis järelkult kondensaatori laadumist ei toimu ja tegemist on lühisega. Kui aga mõõta takistust piki aktuaatori elektroodi ja süsinikust kontaktipikendusi, peab takistus olema võimalikult madal. Kõrge takistuse korral on tegemist kas probleemse ühendusega süsinikust kontaktipikenduse ja aktuaatori vahel või kullakihi defektiga.



Joonis 8 Katseobjektid koos kontaktikaitsega

2.3 Kapseldamine

Kapseldamiseks kasutati kahekomponentset Sylgard 186 elastomeeri, mis segati kokku vastavalt tarnija soovitusel suhtes 10:1. Seejärel mõõdeti purkidesse ligilähedaselt sama kogus polümeeri (~ 1 g) ning lisati solventi isooktaan, et saada erineva massikontsentratsiooniga lahused vahemikus 0,320 mg/ml kuni 0,160 mg/ml.

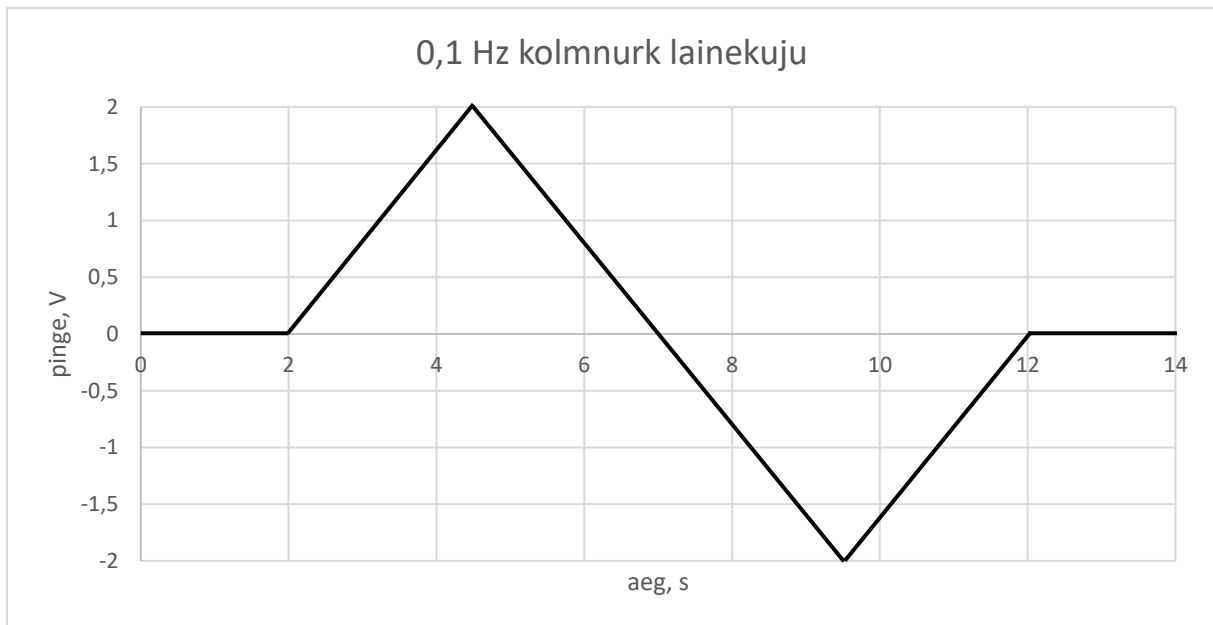
Iga kontsentratsiooni kohta võeti kaks objekti ning kaeti sissekastmismeetodiga. Seejärel asetati objektid üheks ööpäevaks vaakumahju 50°C juures polümeriseeruma. Lisaks valmistati ka indikaator, kus oli tilk eri kontsentratsioonidest, mis aitas hinnata materjali polümerisatsiooni valmidust.

Kapsli katevõimet hinnati vesikatsega, kus objekte hoiti 1 h deioniseeritud veega (Milli Q) täidetud anumal. Lisaks kapseldatud aktuaatoritele vaadeldi ka kahte kapseldamata objekti.

Kapslit visualiseeriti SEM-iga. Selleks, et parandada objekti pinna juhtivust ja vältida laadumist, kaeti objektid eelnevalt magnetronkatja abil 3 nm kullakihi.

2.4 Liigutuse mõõtmine

Selles töös kasutati andmete kogumiseks programmi Labview. Aktuaatoreid mõõdeti nelja erineva sageduse juures – 0,01 Hz, 0,1 Hz, 1 Hz ja 5 Hz, rakendati pinget 2 volti kolmnurk lainekujuga (Joonis 9). Kõikide mõõtmiste pikkus oli reguleeritud nõnda, et aktuaator sooritaks viis täistsüklit. Iga mõõtmise alguses ja lõpus hoiti pinget 0 volti. Liigutuse tuvastamiseks kasutatud vektorite arv oli kuus. Aktuaator pandi kontaktide vahele ning liigutust mõõdeti pealtvaates kaameraga (Lisa 2). Kõikide aktuaatorite liigutust mõõdeti enne kapseldamist, pärast kapseldamist ning pärast vesikatset.

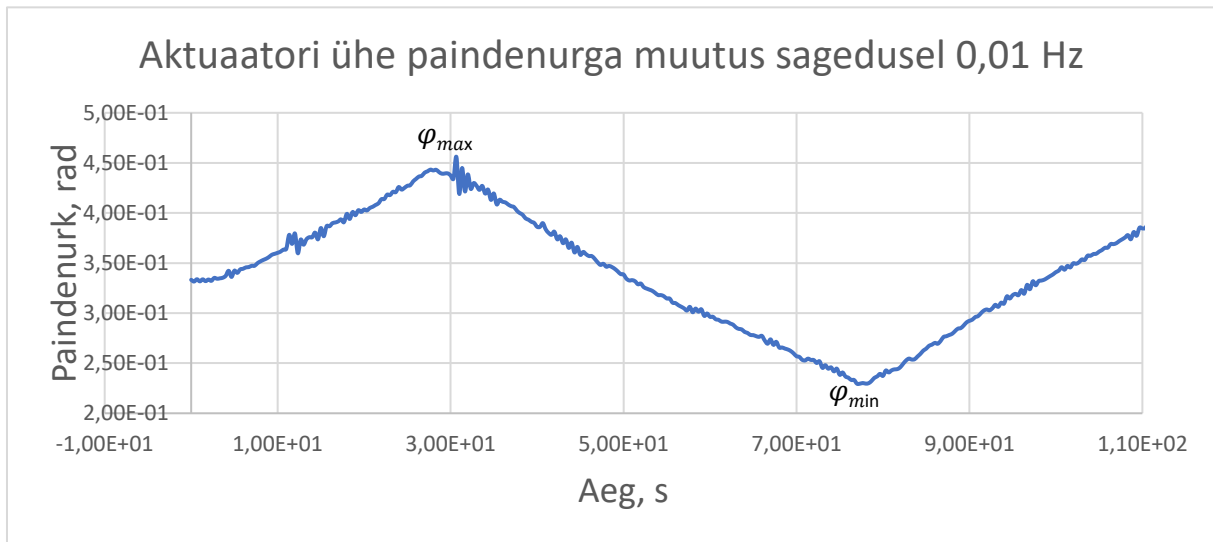


Joonis 9 Kasutatud lainekuju üks täisperiood 0,1 Hz korral

3 TULEMUSED JA ARUTELU

3.1 Andmed

Andmete töötlemiseks ja analüüsiks kasutati tarkvara MS Excel. Mõõtmistest saadud andmetes on iga vektori nurga muutus ajas radiaanides (Joonis 10). Kõikide vektorite nurgad liideti, mis annab summaarse paindenurga.



Joonis 10 Aktuaatori ühe paindenurga täistsükkel

Liigutuse hindamiseks fikseeriti objekti liigutuse maksimumid ja miinimumid kasutades vastavalt funktsioone MAX/MIN ekstreemumite ümbruses. Rakendades seejärel funktsiooni AVERAGE vastavatele suurustele, saame liigutuste keskmised maksimumid ja miinimumid (Valem 1). Keskmise kogudeformatsiooni saamiseks lahutati maksimumide keskmisest miinimumide keskmine (Valem 2). Liigutuse keskmise amplituudi saamiseks tasakaaluolekust jagati summaarne paine kahega (Valem 3). Arusaadavuse hõlbustamiseks teisendati väärtused kraadidesse.

$$\varphi_{max} = AVERAGE(MAX(t_i:t_j): \dots) \quad (1)$$

$$\varphi_{min} = AVERAGE(MIN(t_i:t_j): \dots)$$

$$\varphi_{kogu} = \varphi_{max} - \varphi_{min} \quad (2)$$

$$A = \frac{\varphi_{max} - \varphi_{min}}{2} \quad (3)$$

φ_{\max} – keskmine maksimum

φ_{\min} – keskmine miinimum

$t_i \dots t_j$ – ajavahemik maksimumi ümbruses

φ_{kogu} – keskmine kogudeformatsioon

A – liigutuse keskmine amplituud

Tulemused

Andmete võrdlemisel kasutati 0,01 Hz sageduse mõõtetulemusi, kuna madalama sageduse juures on liigutus ning selle muutused paremini registreeritavad. Kõrgemate sageduste juures on liigutuse ulatused madalamad ning võivad ka müra sisse ära kaduda.

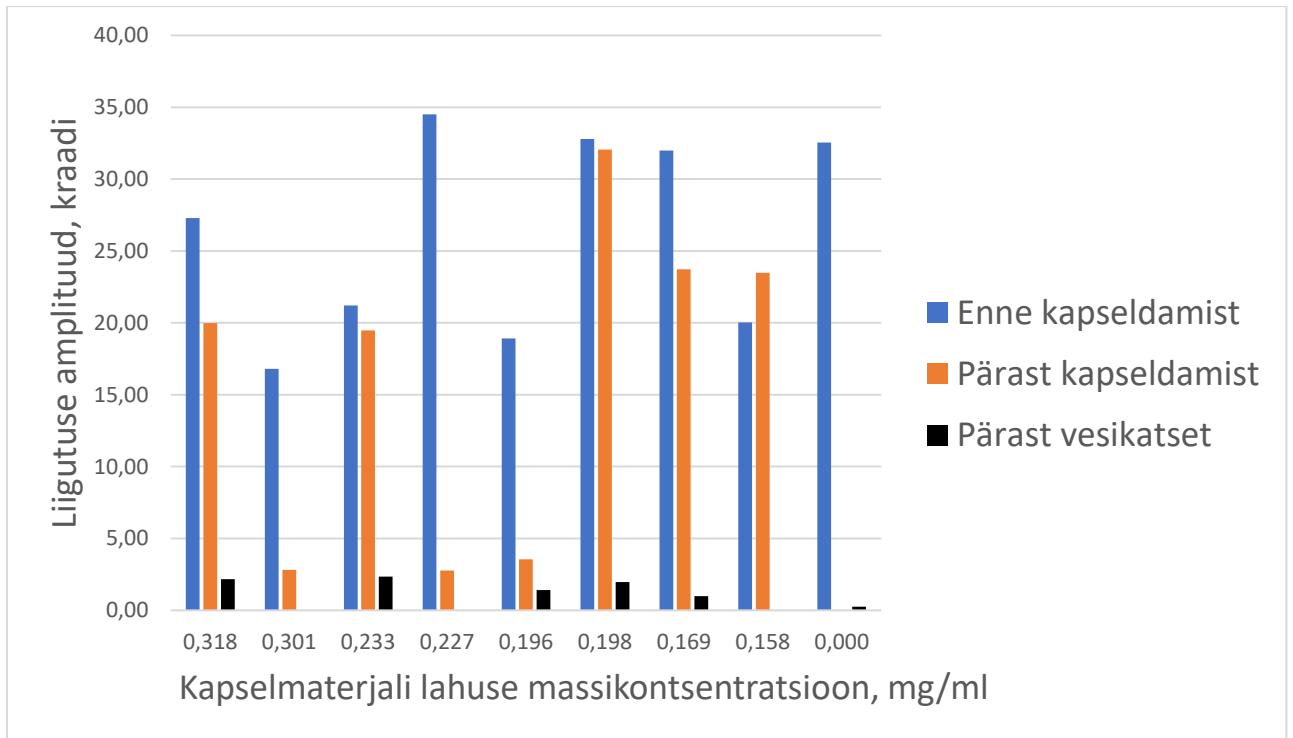
Joonisel 11 on näha, et aktuaatorite miniaturiseerimine ja kontakti loomine vähendatud mõõtmetega aktuaatoritega õnnestus. Enne kapseldamist on aktuaatorite liigutus keskmiselt 20-30 kraadi. Erinevate aktuaatorite liigutuse suur varieeruvus on seletatav sellega, et vähendatud mõõtmetega aktuaatoritega kontakti loomine on oluliselt raskem kui suuremate mõõtmetega objektidega.

Jooniselt 10 ilmneb, et aktuaatorite kapseldamine õnnestus ning pärast kapseldamist on enamus katsekehi jätkuvalt töökorras, kuigi liigutusulatus on enamasti vähenenud, mis oli ka ootuspärane. Pärast kapseldamist aga oli aga mõningatel juhtudel liigutus vähenenud alla 5 kraadi ning üksikul juhul tõusnud mõne kraadi võrra. Anomaaliat liigutuse tõusu kohta saab seletada kontakti kvaliteedi kaudu. Enne kapseldamist võis ühendus kontaktide ja aktuaatori vahel olla halvem kui sama aktuaatori korral pärast mõõtmist (Joonis 11).

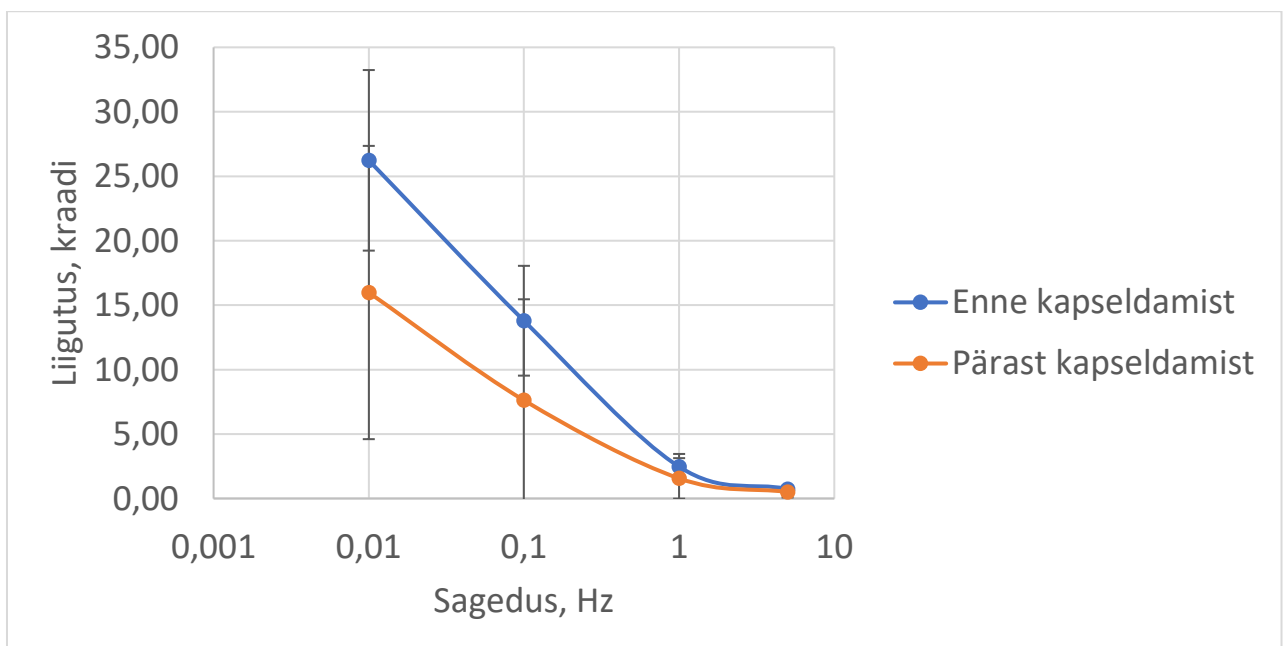
SEM-i piltidelt ristlõike kohta (Lisa 6, Lisa 7, Lisa 8) ja ka ühe objekti küljeltvaate (Lisa 3) pealt ilmneb, et objektid on kaetud kapsliga, kuid mõnel juhul on näha, et kapsel on vigastatud (Lisa 3). Mõnelt pildilt ei ole kapslit võimalik tuvastada (Lisa 4). Kapsli kiht võib olla liiga õhukene tuvastamiseks või tegemist võib olla defektse piirkonnaga. Defektide tekkel võib olla erinevaid põhjuseid, nt mehaanilised vigastused või mittetäielik polümerisatsioon. Näiteks võib veel polümeriseerumata monomeer imbuda aktuaatori sisemusse või näiteks kontaktide vahele ja põhjustada aktuaatori liigutuse vähenemist.

Asjaolu, et pärast vesikatset oli kõigi aktuaatorite liigutus vähenenud, viitab defektidele kaplis. Samas kui kapseldatud objektide liigutus oli vähenenud, siis kapseldamata objektide puhul see

puudus täielikult (Joonis 11). Kuna aktuaatorite liigutust mõjutasid mitmed tegurid (nt voolukollektorite delamineerumine, kontaktiprobleemid ja kapsli defektid) ei õnnestunud üheselt kindlaks määrata kapselmaterjali kogust, millel oleks võimalikult väike mõju liigutusele, aga mis siiski moodustaks barjääri aktuaatori ja vesikeskkonna vahel.



Joonis 11 Liigutuse mõõtmiste andmed sagedusel 0,01 Hz



Joonis 12 Liigutuse sõltuvus sagedusest

KOKKUVÕTE

Selle bakalaureusetöö käigus uuriti CDC-1 põhinevate aktuaatorite miniaturiseerimist ja kapseldamist polüdimetüülsiloksaaniga. Kapsli efektiivsust hinnati vesikatsega. Töö tulemusena selgus, et kui kapseldamata aktuaatorid kaotavad veega kokkupuutel oma funktsionaalsuse täielikult, siis kapseldatud materjalidel see siiski osaliselt säilib. Kuna aktuaatorite liigutust mõjutavad kapsli kvaliteedi kõrval veel mitmed teised tegurid (nt voolukollektorite delamineerumine ja puutekontakti headus), ei õnnestunud leida optimaalset kapselmaterjali kogust, mis mõjutaks liigutust võimalikult vähe, aga samas oleks efektiivseks kaitsebarjääriks.

Antud teema vajab edasist uurimist, katseid võiks korrata suurema valimiga ning teostada tuleb põhjalikum kapsli karakteriseerimine. Samuti võib anda kasulikku infot modifitseeritud vesikatse – kas liigutuse langemine toimub hüppeliselt või lineaarselt.

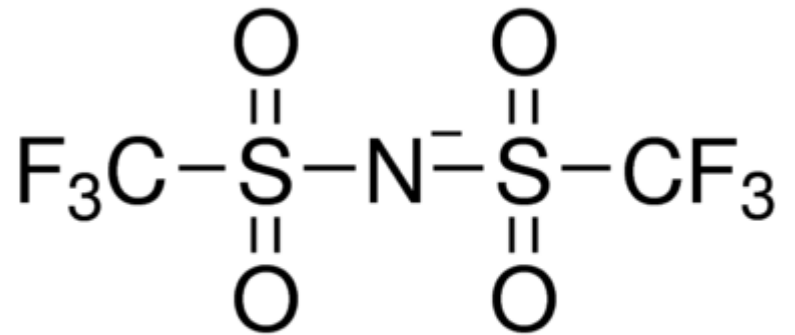
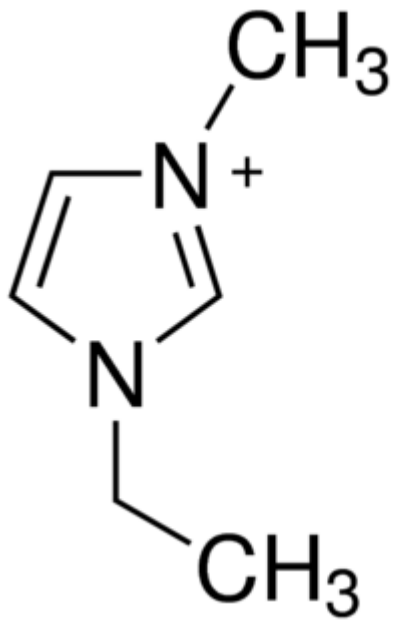
VIITED

- [1] E. W. H. Jager, "Microfabricating Conjugated Polymer Actuators," *Science* (80-.), vol. 290, no. 5496, pp. 1540–1545, Nov. 2000.
- [2] Y. Bar-Cohen, "Electroactive Polymers (EAP) as Actuators for Aerospace Engineering," in *Encyclopedia of Aerospace Engineering*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- [3] Y. Bar-Cohen, "Electroactive Polymers (EAP) as actuators for potential future planetary mechanisms," in *Proceedings - 2004 NASA/DoD Conference on Evolvable Hardware*, 2004.
- [4] Optotune, "Electroactive polymers." [Online]. Available: <https://www.optotune.com/technology/electroactive-polymers>. [Accessed: 06-Jun-2018].
- [5] I. Baranova, "Ioonsete mahtuvuslike laminaatide masstootmismeetodi väljatöötamine," University of Tartu Press, Tartu, 2015.
- [6] K. Asaka, K. Kruusamäe, K. Kim, V. Palmre, and K. K. Leang, "IPMCs as EAPs: How to Start Experimenting with Them," in *Electromechanically Active Polymers*, F. Carpi, Ed. Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 215–233.
- [7] I. Must, "Ionic and capacitive electroactive laminates with carbonaceous electrodes as sensors and energy harvesters," University of Tartu Press, Tartu, 2014.
- [8] S. Handy, Ed., *Ionic Liquids - Classes and Properties*. InTech, 2011.
- [9] K. Asaka, K. Kim, K. Oguro, and M. Shahinpoor, "IPMCs as EAPs: Fundamentals," in *Electromechanically Active Polymers*, Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 131–150.
- [10] I. Must, G. M. Spinks, and A. Aabloo, "Electrochemically and Electrothermally Driven Carbon-Based Materials as EAPs: How to Start Experimenting with Them," in *Electromechanically Active Polymers*, Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 471–486.
- [11] M. Shahinpoor and K. J. Kim, "Ionic polymer-metal composites: I. Fundamentals," *Smart Mater. Struct.*, vol. 10, no. 4, pp. 819–833, Aug. 2001.
- [12] J. Torop *et al.*, "Nanoporous Carbide-Derived Carbon Material-Based Linear Actuators," *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 1, pp. 9–25, Dec. 2009.
- [13] P. J. Goodhew, J. Humphreys, and R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*. New York: Taylor & Francis Inc., 2001.
- [14] Hitachi, "Hitachi Tabletop Microscope TM3000." p. 20, 2011.
- [15] V. Vunder, "Modeling and characterization of back-relaxation of ionic electroactive polymer actuators," University of Tartu Press, Tartu, 2016.
- [16] P. Jaakson, "Ioonsete elektroaktiivsete polümeer-komposiitide kapseldamine," University of Tartu Press, Tartu, 2016.
- [17] European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, *Linear*

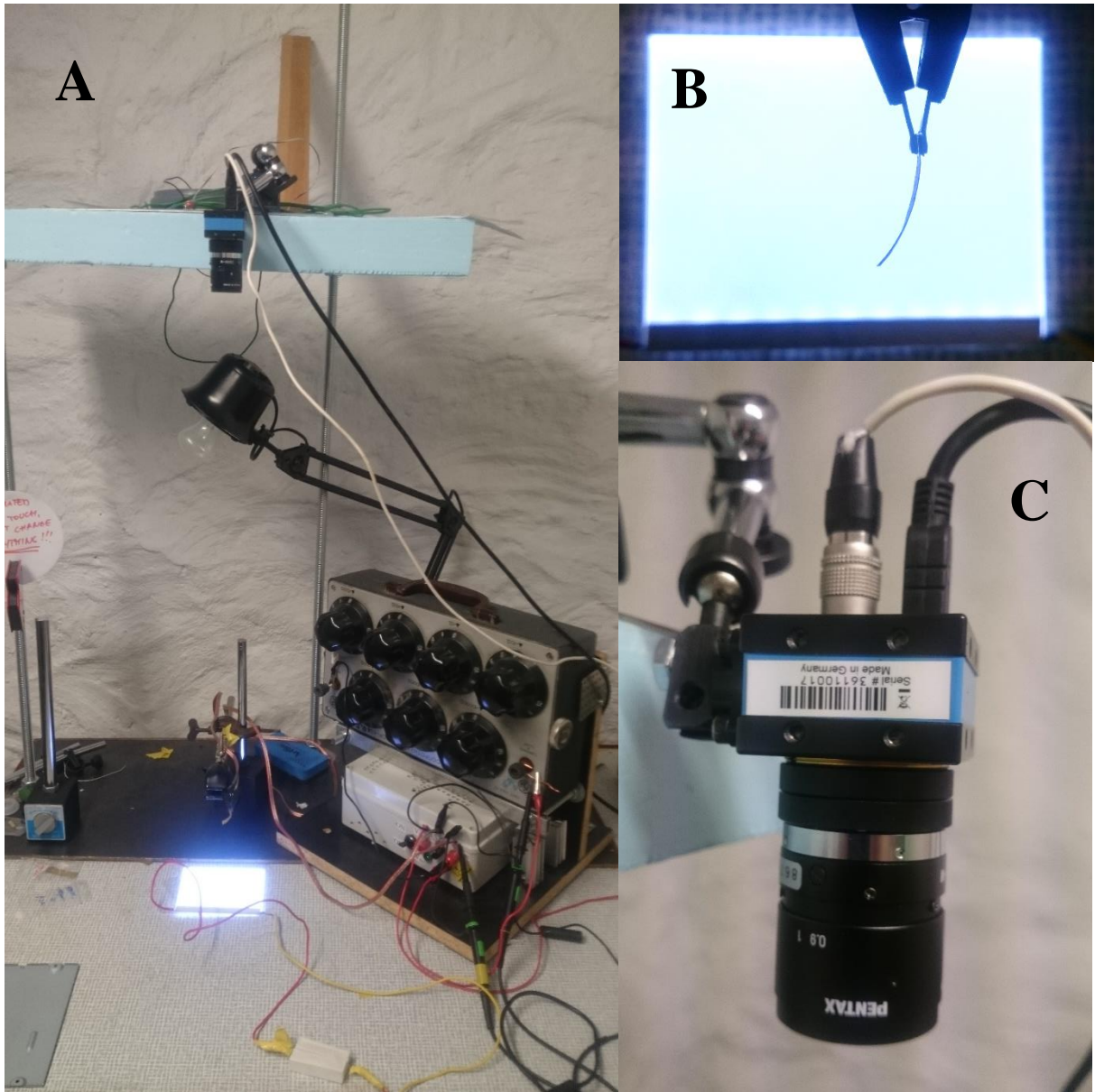
Polydimethylsiloxanes. 2011.

- [18] J. C. McDonald and G. M. Whitesides, "Poly(dimethylsiloxane) as a Material for Fabricating Microfluidic Devices," *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 7, pp. 491–499, Jul. 2002.
- [19] I. Põdsalu, S.-E. Mändmaa, A.-L. Peikolainen, A. Kesküla, and A. Aabloo, "Fabrication of ion-conducting carbon-polymer composite electrodes by spin-coating," 2015, p. 943019.

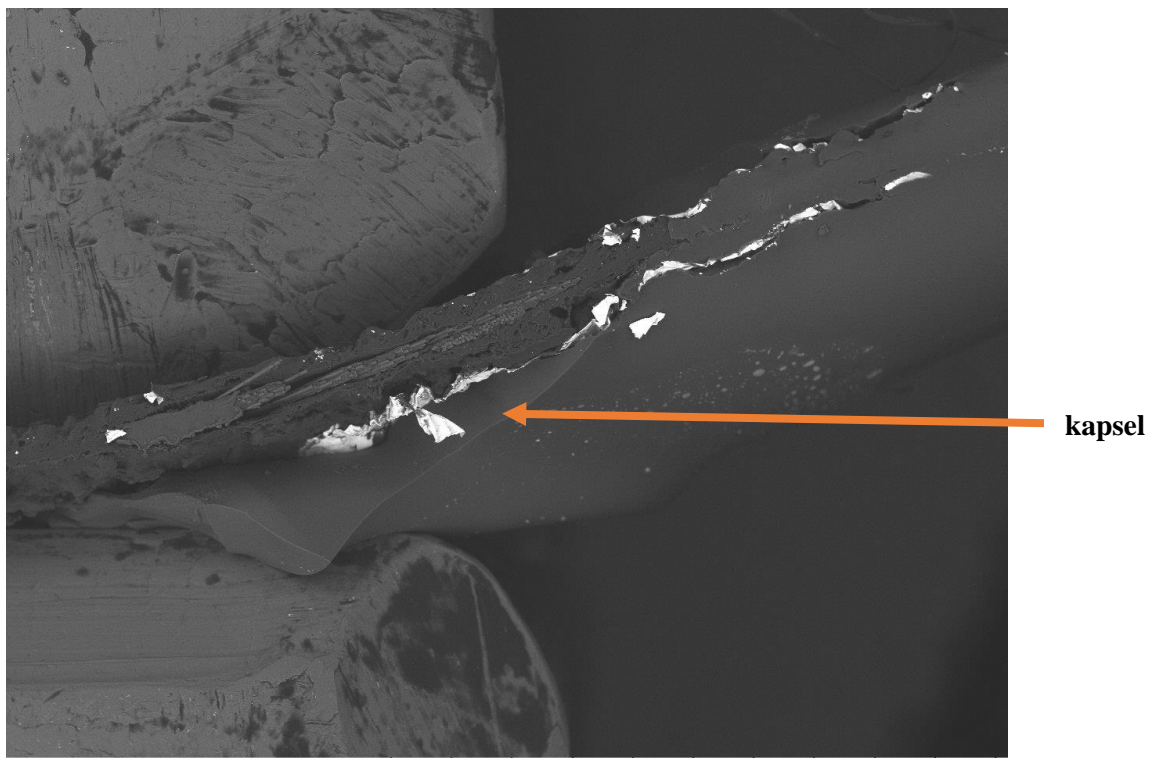
LISAD



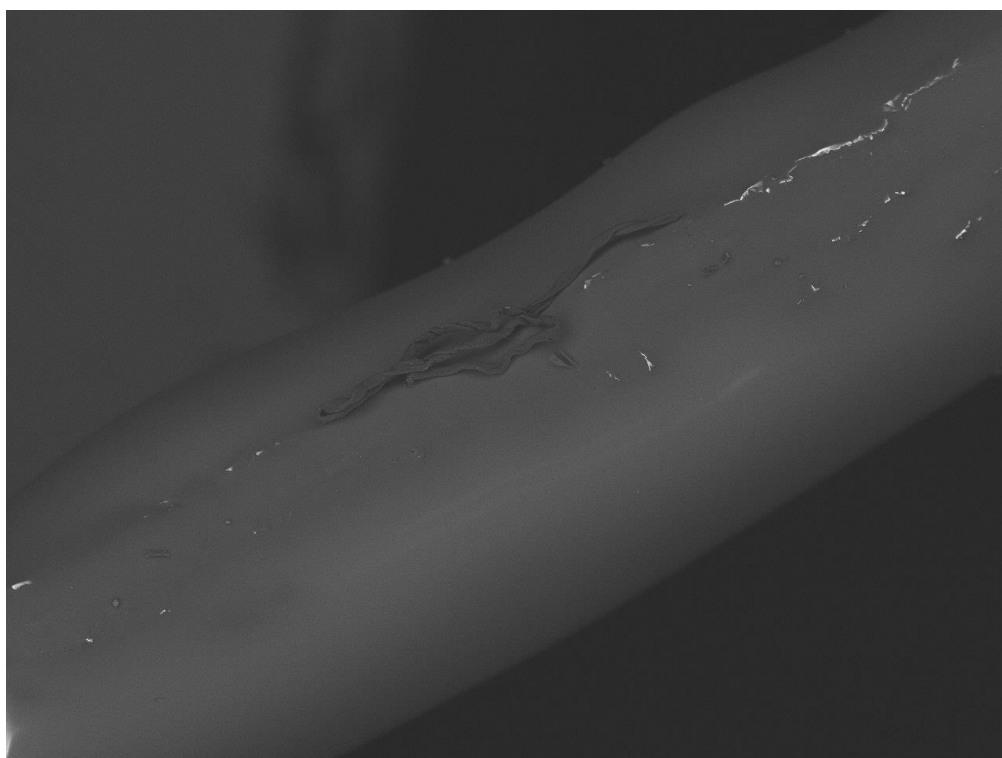
Lisa 1 EMImTFS molekul



Lisa 2 A - Liigutuse mõõtmiseks kasutatav seade. B - aktuaator kontaktide vahel pealtvaates. C - filmimiseks kasutatav kaamera (Pentax)

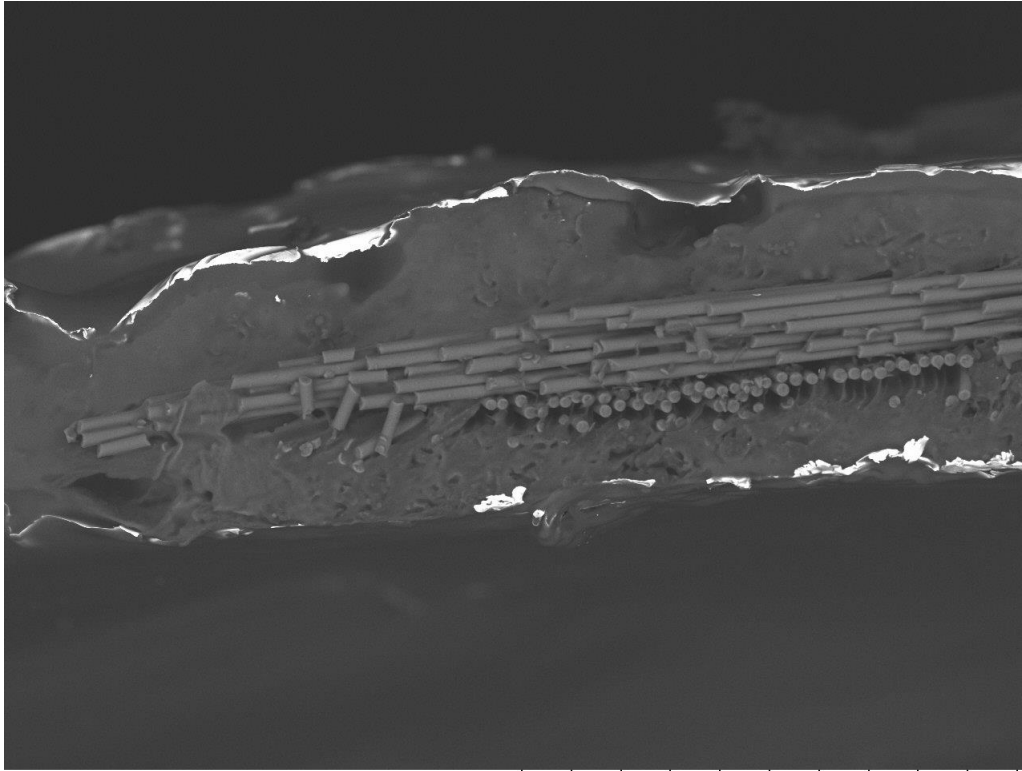


gfc_100004 2018.03.23 15:49 A D4.8 x100 1 mm
caps



gfc_100005 2018.03.23 15:51 A D4.8 x120 500 ?m
caps

Lisa 3 SEM pildid kapseldusest 0,31 mg/ml massikontsentratsiooniga

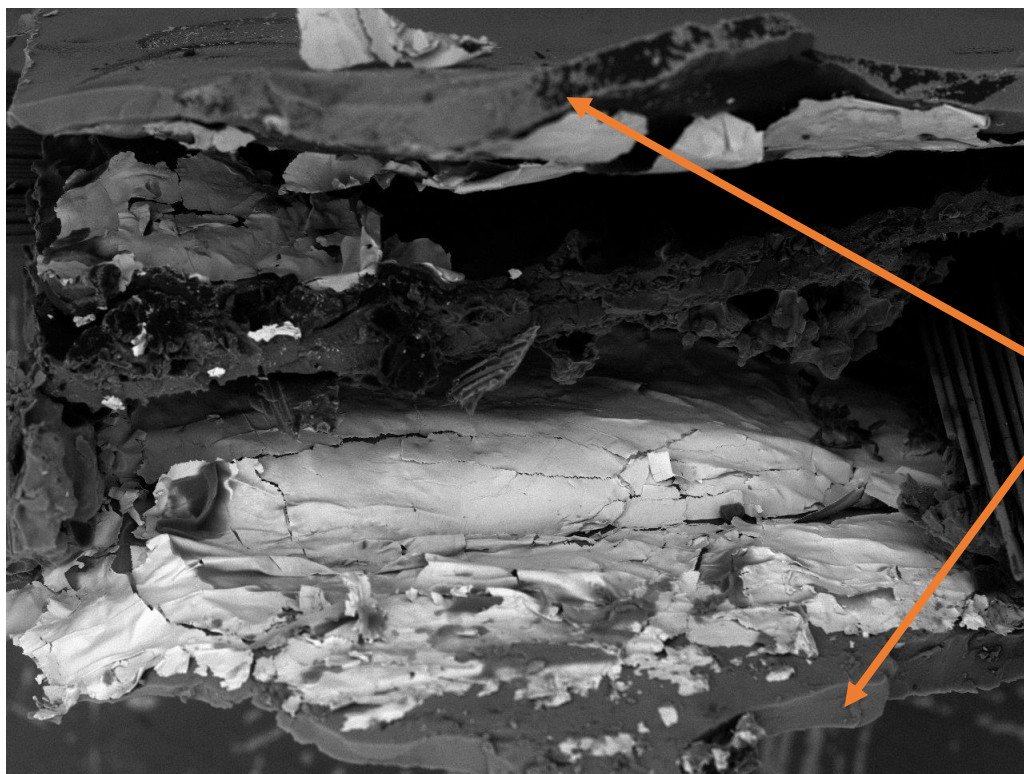


gfc_10002

2018.03.23 15:41 A D5.1 x400 200 ?m

caps

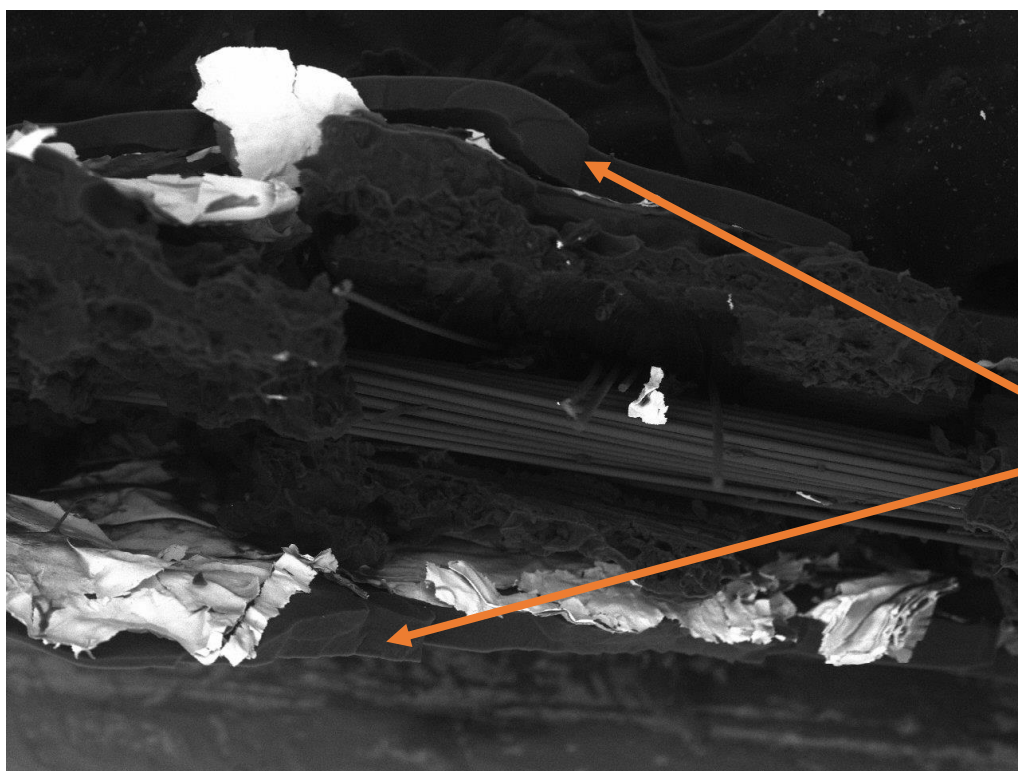
Lisa 4 SEM pildid 0,31 mg/ml massikontsentratsiooniga



GFC caps0002

2018.05.30 14:56 NL D5.2 x300 300 ?m

kapsel

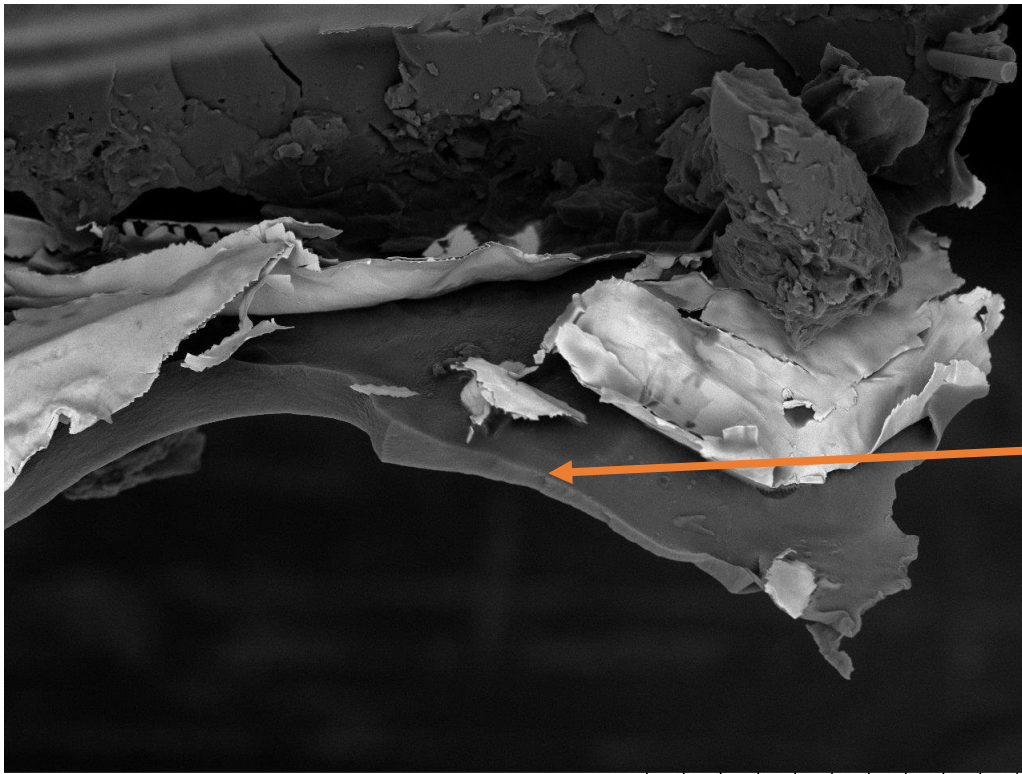


GFC caps0006

2018.05.30 15:52 NL D6.3 x300 300 ?m

kapsel

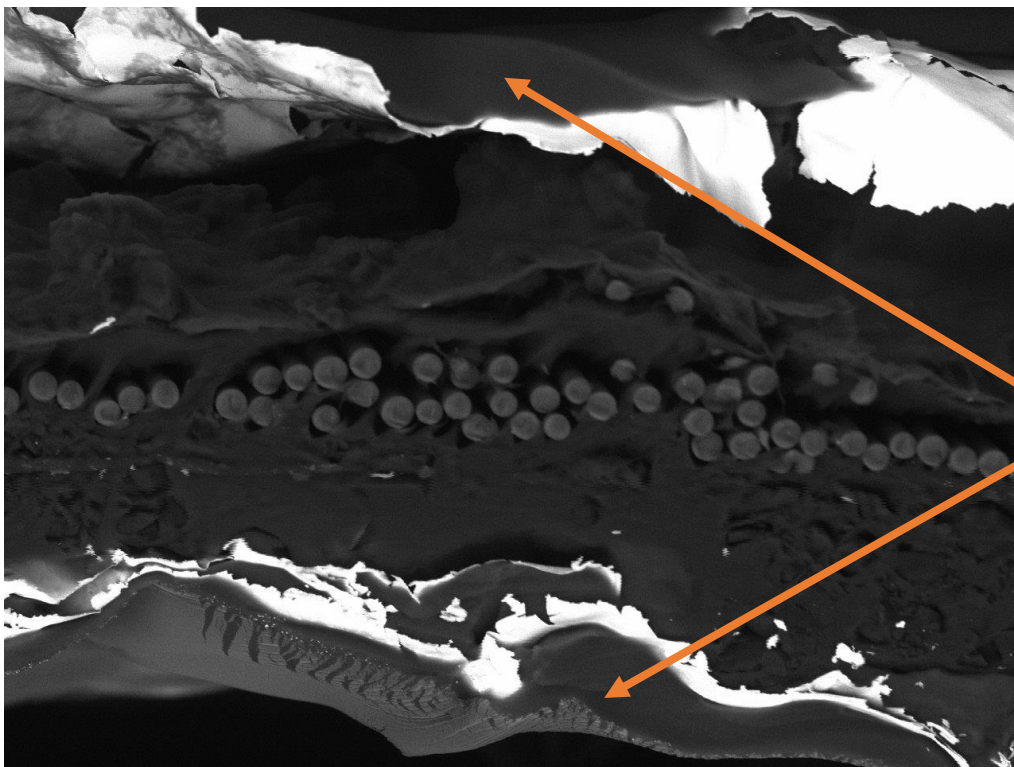
Lisa 5 SEM pildid kapseldusest 0,31 mg/ml massikontsentratsiooniga



GFC caps0003

2018.05.30 15:01 NL D4.9 x600 100 ?m

kapsel

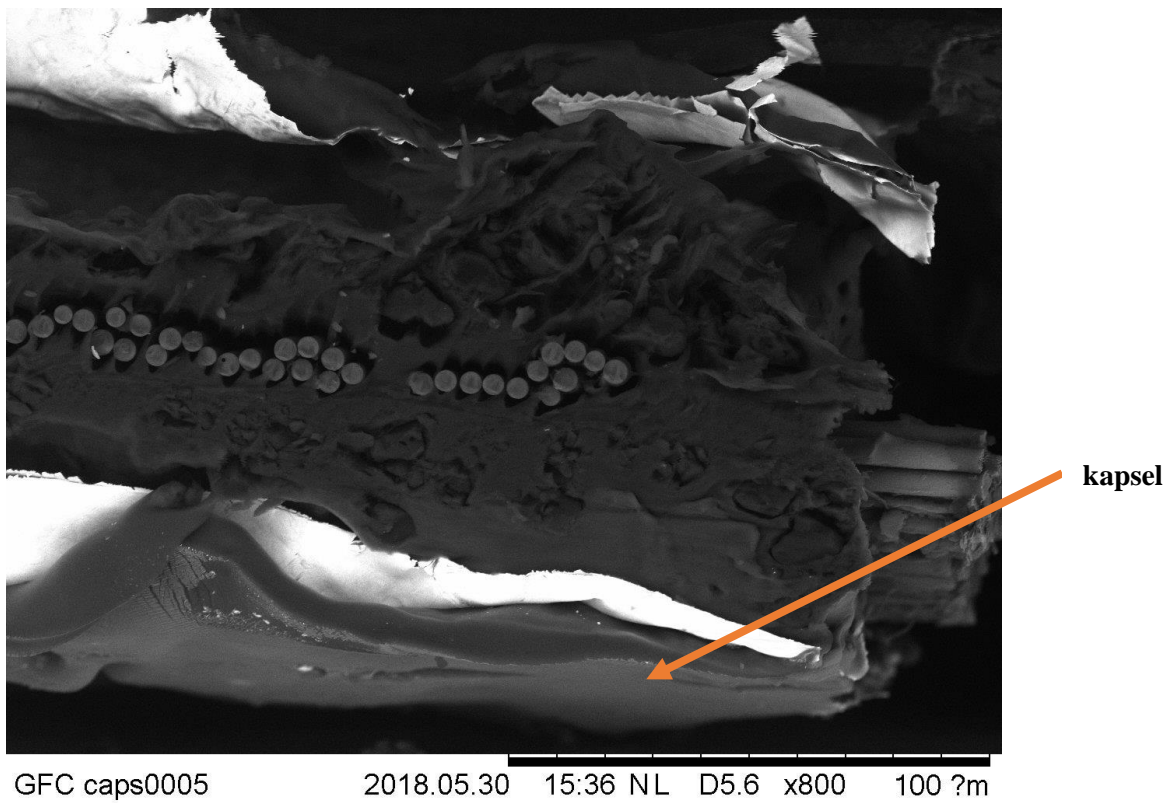


GFC caps0004

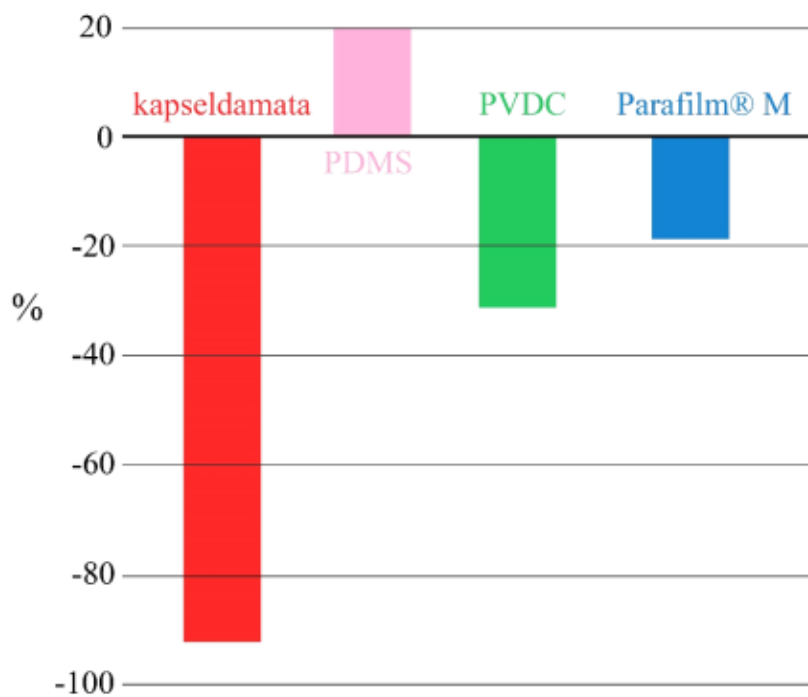
2018.05.30 15:34 NL D5.6 x1.0k 100 ?m

kapsel

Lisa 6 SEM pildid kapseldusest 0,23 mg/ml (ülal) ja 0,20 mg/ml (all) massikontsentratsiooniga



Lisa 7 SEM pilt kapseldusest 0,16 mg/ml massikontsentratsiooniga



Lisa 8 Paul Jaaksoni magistritöös (2016) mõõdetud aktuaatorite liigutuste muutus 1 M NaCl lahuses

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Ingmar Laan

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

Ioonsete süsinik-ioonvedelik-polümeer komposiitide miniaturiseerimine ja kapseldamine

mille juhendajad on Pille Rinne ja Alvo Aabloo,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace´i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
 3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **06.06.2018**