



POLÜMEERMATERJALIDE INSTITUUT

POLÜMEERIDE TEHNOLOOGIA ÕPPETOOL

Ioonvedelikkude mõju elektrokedratud polüakrüül-nitriili membraanide elektrijuhtivusele

Bakalaureusetöö

Kadi-Anne Küppar

Juhendaja: Dr. Natalja Savest

Polümeeride tehnoloogia õppetool

Teadur

Puidu- ja tekstiilitehnoloogia õppekava

KAOB02/09

2015

Deklareerin, et käesolev bakalaureusetöö, mis on minu iseseisva töö tulemus, on esitatud Tallinna Tehnikaülikooli bakalaureusekraadi taotlemiseks ja et selle alusel ei ole varem taotletud akadeemilist kraadi.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud või (avaldamata tööd ekorral) toodud autorlus välja põhitekstis.

.....

LÜHENDITE LOETELU

[BMIM]Cl – 1-butüül-3-metüülimidasoolium kloriid

DMF – dimetüülformamiid

DMSO – dimetüül sulfoksiid

[EMIM]Br – 1-etüül-3-metüülimidasoolium bromiid

[EMIM]TFSI – 1-etüül-3-metüülimidasoolium bis(triflorometüülsulfomüül)imiid

PAN – polüakrüülnitriil

SEM – skaneeriv elektronmikroskoop

wt% – massiline kontsentratsioon

SISUKORD

Sissejuhatus.....	lk. 5
1. Kirjanduse ülevaade.....	lk. 6
1.1. Elektroketruse meetod kiude tootmiseks polümeeridest.....	lk. 7
1.1.1. Elektroketruse protsessi kirjeldus.....	lk. 7
1.1.2. Elektroketruse protsessi mõjutavad parameetrid.....	lk. 8
1.1.2.1. Lahuse omadused.....	lk. 9
1.1.2.2. Protsessi parameetrid	lk. 11
1.2. Polümeerid.....	lk. 12
1.2.1. Polüakrüülnitriil.....	lk. 13
1.3. Elektrokedratud polümeersete kiudude elektrijuhtivus	lk. 14
1.4. Ioonvedelikud	lk. 16
2. Katseline osa: katsed ja tulemuste analüüs	lk. 19
2.1. Katsed	lk. 19
2.1.1. Kasutatud materjalid	lk. 19
2.1.2. Polümeerlahuste valmistamine	lk. 20
2.1.3. Polümeerlahuste omaduste (elektrijuhtivus) määramine	lk. 21
2.1.4. Ioonvedelike süntees	lk. 21
2.1.5. Elektroketruse protsess	lk. 22
2.1.6. Elektrokedratud polüakrüülnitriili membraanide analüüs	lk. 23
2.1.6.1. Elektrokedratud polüakrüülnitriili membraanide morfoloogia analüüs	lk. 23
2.1.6.2. Membraanide elektrijuhtivuse mõõtmine	lk. 23
2.1.6.3. Membraanide paksuse mõõtmine	lk. 23
3. Tulemused	lk. 24
3.1. Ioonvedelikkude mõju polüakrüülnitriili lahuse elektrijuhtuvusele.....	lk. 24
3.2. Ioonvedelikkude mõju polüakrüülnitriili membraanide elektrijuhtuvusele	lk. 26
3.3. Ioonvedelikkude mõju polüakrüülnitriili membraanide morfoloogiale.....	lk. 28
Kokkuvõte.....	lk. 34
Kasutatud kirjandus.....	lk. 35
Summary.....	lk. 39
Lisa 1. Tabel 2. PAN lahuste ja membraanide elektrijuhtivuse omavaheline seos.....	lk 40

SISSEJUHATUS

Üha enam leiavad nanokiud rakendust tekstiili- ja tehnikavaldkondes kaitseriietustes, tervishoius, biotehnoloogias, kaitse- ja julgeolekuvaldkonnas ning protsesside jaoks nagu nanokatalüüs ja kudedeinseneerimine. Elektri juhtivate membraanide eelis kasutamisel on nende suur pindala oma ruumala kohta, lühikesed elektrilise diffusiooni vahemaad üle kiu diameetri, elektrokedratud kiud on väga kerged ja tugevad ning neil on kerge valmistamismeetod.

Üks meetod valmistamiseks nanomeetrite suuruselise elektrosstaatilisid kiudusid on elektroketrus. Elektroketruse omapäraks on kõrgepinge kasutamine peenikeste kiudude formeerimiseks. Elektroketrusel kasutatakse mitmeid polümeere oma hea lahustuvuse ja lahusti vastupanu tõttu.

Elektri juhtivate kiudude valmistamiseks kasutatakse erinevaid lisandeid nagu juhtivad polümeerid, grafiit ja süsiniknanotorud. On saavutatud tulemusi ja on uuritud nende juhtivate lisandite mõju elektrokedratud membraanide elektri juhtivusele. Ioonvedelikkude mõju membraanide elektri juhtivuse kohta pole leitud, kuid on uuritud nende mõju elektrokedratud membraanide morfoloogiale. Seetõttu oli antud uurimustöö eesmärgiks uurida ioonvedelikkude mõju elektrokedratud polüakrüülnitriili membraanide elektri juhtivusele.

Antud uurimustöös viidi läbi 10wt% polüakrüülnitriili elektroketrus lahustites dimetüülformamiid ja dimetüülsulfoksiid. Elektri juhtivate membraanide tootmiseks kasutati lisandina kolme erinevat ioonvedelikku, 1-butüül-3-metüülimidiasoolium kloriidi, 1-etiül-3-metüülimidiasoolium bromiidi ning 1-etiül-3-metüülimidiasoolium bis(triflorometüülsulfomüül)imiidi. Uuriti polüakrüülnitriili elektrokedratud membraanide elektri juhtivuse sõltuvus ioonvedeliku kontsentratsioonist. Hinnati nanokiuliste membraanide morfoloogia muutust ioonvedeliku lisamisega kasutades skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) analüüsi.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

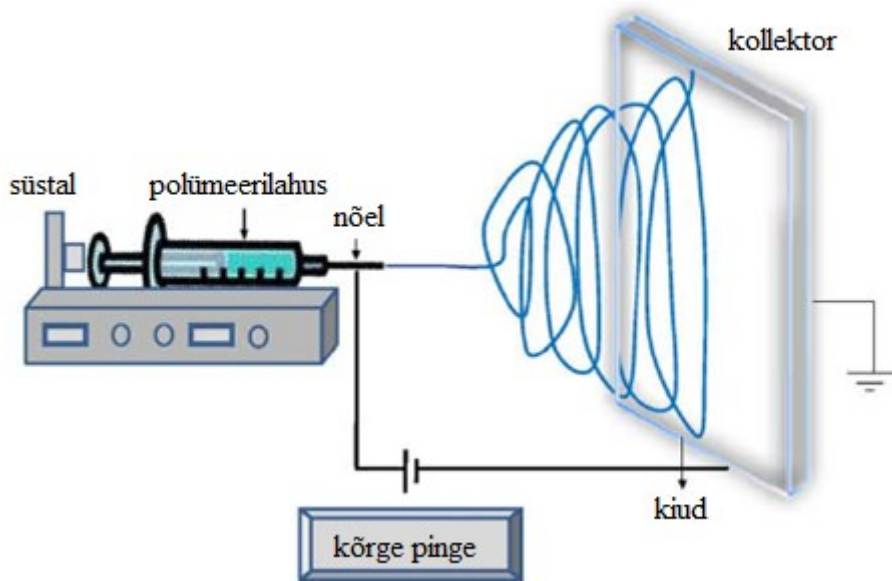
1.1 Elektroketruse meetod kiude tootmiseks polümeeridest

Elektroketrus on protsess elektrostaatiliste kiudude formeerimiseks. Esimest korda kirjeldati protsessi 1897 aastal, kuid esimesed üksikasjalikud kirjeldused elektroketrusest pärinevad 1930-ndatest aastatest, kui 1934 a. Anton Formhals esitas oma esimese patendi, mis kirjeldab kiu formeerimist polümeersest lahusest või sulamist ülikõrge elektrivälja mõju all. Kedrata saab laias valikus looduslikke ja sünteetilisi polümeere. Elektroketruse protsessi eeliseks on pidev kiudude formeerimine, mida tavalistes mehhaanilistes ketrusprotsessides ei saavuta. Kasutades lisandeid saadetakse koheselt komposiidi, kus lisandid on osa kiustruktuurist. Kasutades lisandeid erineva omadustega nagu ioonvedelikud, juhtivad polümeerid, tahm, grafiit, süsiniknanotorud, on võimalik parandada elektrokedratud kiudude mehhaanilised ja elektrilised omadused. [1-3]

Elektroketrus on efektiivne ja lihtne meetod toota kiudusid, millel on suur pindala oma ruumala kohta, reguleeritav poorsus, mille kuju ja suurust saab laias valikus muuta ning protsessi käigus saab jälgida kiu formeerimist ja selle parameetreid muutes on võimalik saavutada soovitud tulemused. Saadud kiud on väga kerged ja tugevad. Kiudude diameetrid ulatuvad nanomeetritest mikromeetriteni. Elektroketrusel saadud kiudusid kasutatakse nanokatalüüsis, kudedeinseneerimises, kaitseriietustes, tervishoius, biotehnoloogias, kaitse- ja julgeolekuvaldkonnas. [4, 5]

1.1.1 Elektroketruse protsessi kirjeldus

Elektroketruse protsessi läbiviimiseks kasutatakse elektroketruse seadet, mis koosneb pipetist või süstlast, täidetud polümeerilahusega, kõrgepinge allikast ning maandatud kollektorist. Lisaks, kasutatakse süstlapumpa, et kontrollida polümeerilahuse liikumisekiirust. Elektroketruse seadme skeem on esitatud joonisel 1. Elektrokertus viiakse läbi tavaliselt toatemperatuuril. [4]

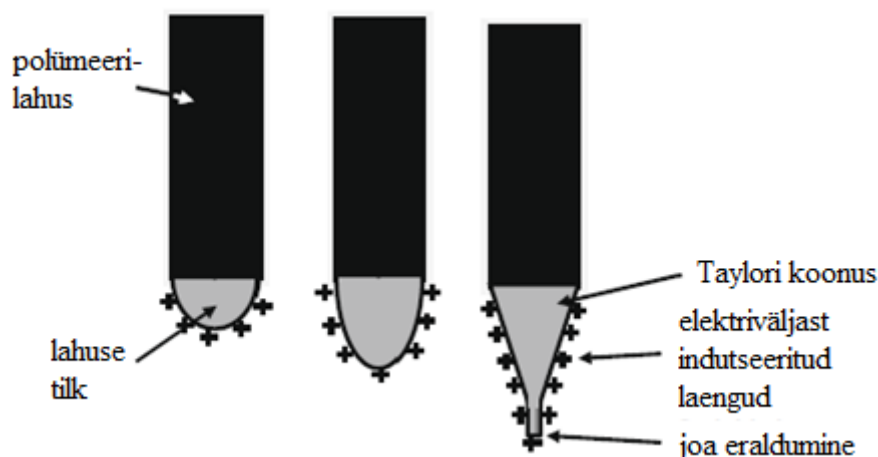


Joonis 1. Elektroketruse skemaatiline joonis. [5]

Enim kasutatakse elektroketrusel kahte standardseadet- vertikaalne ja horisontaalne, kuid arendatakse ka teisi keerulisemaid seadmeid, mis tagavad nanokiude, mis on kompleksamad ja kontrollitavamad. [5] Vertikaalsel elektroketrusel on kollektor asetatud paralleelselt tasapinnale ning süstal selle kohale tasapinnaga risti. Horisontaalsel ketrusel aga on vastupidi, süstal on paralleelne tasapinnaga ja kollektor on süstla vastas risti tasapinnaga. [6] Horisontaalse seadme skeem on esitatud joonisel 1 [5].

Elektroketruse süsteem põhineb elektrostaatilisel jõul, mis mõjutab polümeerilahust. Elektrostaatilise välja mõjus jääb nõelaotsast rippuv tilk polümeerilahust pindpinevuse tõttu nõela avausse. Elektriline potentsiaal põhjustab tekitava tilga deformeerimist ning venimist ja süstla otsas tekib Taylori koonus (joonis 1 ja 2). Kui pinge ületab lävepiiri, kus elektrostaatilised jõud ületavad lahuse pindpinevuse, eraldub peenike juga. Seejärel kogeb juga joa ebastabiilsusi, joa peenemisel ruumala suureneb, mille tulemusena aurustub lahusti

ning kollektorile koguvad, polümeerikiud matina. [7, 8] Nanokiu tootmine on tingitud peamiselt joa ebastabiilsuse esinemise tõttu. [9] Hohmani ja kaastöötajate uuringute järgi on olemas kolme tüüpi joa ebastabiilsusi: asümmeetriline Plateau-Rayleigh ebastabiilsus, asümmeetriline ebastabiilsus tingitud elektrit juhtivast joast ning painutamise või piitsutamise ebastabiilsus. [10]



Joonis 2. Taylori koonuse moodustumine. [4]

Kollektor võib olla statsionaarne või pöörlev. Pöörleva kollektori puhul on võimalik saada orienteeritud kiudusid. Kollektor koosneb tavaliselt elektrit juhtivast materjalist nagu alumiinium foolium. Kollektor omab vastaslaengut nõelaotsale, sellepärast on stabiilne potentsiaal nõela ja kollektori vahel. Kasutatakse ka mitte juhtivaid materjale kollektori valmistamiseks, kui sellisele kollektorile kogutud kiud omavad väiksemat pakketihedust võrreldes nendega, mis on kogutud juhtiva kollektoriga. [11]

1.1.2 Elektroketruse protsessi mõjutavad parameetrid

Elektroketruse protsessi mõjutavad parameetreid saab klassifitseerida lahuse omaduste, protsessi parameetrite ja ümbritsevate parameetrite järgi. [5, 12]

1.1.2.1. Lahuse omadused

Elektroketruse läbiviimiseks tuleb esmalt polümeer viia voolavasse olekusse. Selleks polümeeri lahustatakse või sulatatakse. Polümeerilahuse omadused avaldavad mõju kiudude morfoloogiale. Omaduste hulka kuuluvad kontsentratsioon, viskoossus, lahuse juhtivus, pindpinevus, polümeeri molekulmass ja dielektriline läbitavus. [5, 12]

Kontsentratsioon

Kontsentratsioon mõjutab märgatavalt elektroketruse tulemust. On leitud, et väga madala kontsentratsiooniga lahuste ketrusel tekivad piisad kiudude asemel. Madalama kontsentratsiooni puhul esineb kiududes rohkem helmeid. Seda saab seletada, et madala kontsentratsiooni puhul on raskendatud lahusti aurustumine ja kiudude kuivamine enne kollektorini jõudmist. Märgade kiudude puhul tekivad liited ja kimbud kiududes. Kriitilisest kontsentratsioonist kõrgemal aurustub lahusti kiust enne kollektirini jõudmist, saavutatakse ühtlane kiustruktuur ning helmeste arv väheneb, helmed pikenevad ja õige kontsentratsiooni puhul ei esine helmeid. Kontsentratsiooni tõus suurendab kiudude aheldatust ja juga püsib ühtlane kogu ketruse aja. [8] Kontsentratsiooni tõstes, samal ajal langetades pindpinevust, on võimalik keldrata helmesteta ja ühtlasi kiudusid. Kuid kontsentratsiooni suurenemisega, suureneb ka elektrokeldratud kiudude diameter [13]. Väga kõrge kontsentratsiooni puhul on elektroketrus takistatud joa ebaühtlase liikumisest lahuse suure koheesiooni tõttu. [8]

Viskoossus

Viskoossus, polümeeri kontsentratsioon ja molekulaarmass on omavahel korrelatsioonis. Lahuse viskoossust on võimalik reguleerida muutes polümeeri kontsentratsiooni lahuses. Lahuse viskoossus määrab lahuse kontsentratsioonivahemiku, kus on võimalik elektrokeldrata pidevat kiudu. Viskoossude vahemik, milles on võimalik läbi viia elektroketrust, erineb iga polümeerilahuse puhul. Lahuse viskoossus on üks olulisematest mõjufaktoritest, millest

sõltub kiudude morfoloogia (suurus ja diameeter). Kasutades madala viskoossusega lahuseid elektroketrusel ei teki ühtlast kiu formeerimist, tekivad kiud helmestega. Helmeste tekkimine on tingitud tugeva pindpinevuse mõjuga. Väga madala viskoossuse puhul toimub lahuse pritsimine elektroketruse asemel. Kõrge viskoossusega lahuse puhul esineb jugade väljutamist lahusest ning kiudude ühtlane formeerimine puudub. [11, 14]

Pindpinevus

Lahuse pindpinevus määrab ära, kui suurt pinget on vaja rakendada, et formeeriks kiud. Elektroketruse läbiviimiseks rakendatud pinge peab olema kõrgem, kui polümeeri lahuse pindpinevus. Kõrge pindpinevus ei võimalda protsessis ühtlast juga ning tekivad laiaili pihustatud tilgad. Vähendades pindpinevust on võimalik elektroketrust läbi viia madalamal pingel, kus tekivad helmesteta kiud. Samas ei saa pindpinevus olla liiga madal, sest see hoiab ära kiire lahuse tilkumise nõelast. [4]

Elektrijuhtivus

Lahuse elektrijuhtivus sõltub polümeeri ja lahusti valikust, kuid ka vabade ionide olemasolust. Vabasid ioone saab lahusesse lisada soolade või ionvedelikkudega. Elektrijuhtivus mõjutab joa moodustumist. Elektrijuhtivuse tõstmisega väheneb kiudude diameeter ja helmeste teke. Liiga suure elektrijuhtivuse korral ei ole juga stabiilne ning Taylori koonus paindub suuresti ja kiud kogunevad väga laia pinna ulatuses. Lahuse elektrijuhtivus on oluline parameter, sest viskoosne polümeerilahus venitatakse vastastikkude laengute olemasoluga selle pinnal ja rohkem laenguid saab liikuda suurema elektrijuhtivuse korral. Elektrijuhtivuse suurendamine võimaldab kedrata helmevabasid ja peenemaid kiude, kuna polümeerilahust venitatakse rohkem elektriväljas. [4, 10, 15]

1.1.2.2. Protsessi parameetrid

Vahemaa nõelaotsa ja kollektori vahel

Vahemaa nõelaotsa ja kollektori vahel mõjutab kiudude diameetrit ja morfoloogiat. Muutes vahemaad mõjutab see elektrivälja jõudu ja määrab ära lenduvuse aja, et saada kiud. Oluline on leida piisavat vahemaad, et lahusti jõuaks aurustuda ning kollektorile jõuaksid kuivad kiud. On tehtud uuringuid, mis väidavad, et suurendades vahemaad nõelaotsa ja kollektori vahel, saadakse peenemad kiud, kuid on ka vastupidiseid näiteid, kus vahemaa suurendamisel saadakse paksemad kiud elektrivälja tugevuse kahanemise tõttu. Helmete teke on tingitud liiga väikese või liiga suure vahemaa korral. [4, 10]

Pealeantav lahusekiirus

Lahusekiirus nõelaotsa ja kollektori vahel on võrdne pealeantava lahusekiirusega. [16] Pealeantav lahusekiirus määrab ära lahuse aurustamise jõudmiseni kollektorini. Valitud pealeantav lahusekiirus peab olema piisavalt suur, et võimaldada stabiilne Tayloriga koonuse moodustumine. Suurendades pealeantavat lahusekiirust suurendab see kiu ja helme diameetrit. Väiksem pealeantav kiirus on eelistatud, et lahustil oleks rohkem aega aurustumiseks. [11, 17]

Pinge

Joa diameeter algselt väheneb pinge suurendades ja teatud kriitilisest väärtusest hakkab suurenema edasisel pinge suurendamisel. See fenomen on seotud faktiga, et suurendades elektrivälja suurendab see elektrostaatilist stressi, mis omakorda tõmbab rohkem lahust süstlast välja. [16] Kõrgem pinge suurendab elektostaatilist stressi joale, mis põhjustab paremat kiu formeerimist väiksema diameetriga. On vastastikuid uurimusi, kus pinge on suuresti vastavuses helmeste moodustumisega. Pinge muutus ei avalda kiudude formeerimisele nii suurt mõju kui lahuse parameetrid. [8] Kõrge pinge ei muuda ainult kiu

füüsilist välimust, vaid mõjutab ka polümeerikiu kristalliinsust. Elektrostaatiline väli võib polümeerimolekuid orienteerida ketruse ajal, seega suureneb kristalliinsus. Samas teatud kriitilisest väärtusest väheneb kiudude kristalliinsus. Pinge suurendamine kiirendab kiudusid, selletõttu väheneb joa lenduvusaeg. Polümeerimolekulide orienteerimine võtab aega ning vähenenud lenduvusaeg tähendab, et kiud jõuavad kollektorini enne kui nad saavad korralikult orienteerida. Seega, võimaldades kiududele piisava lenduvusaja suureneb kiudude kristalliinsus kõrgema pinge puhul. [11]

Nõela diameeter

Nõela diameeter mõjutab nanokiu suurust. Väiksema diameetriga nõela puhul väheneb nõela ummistumine ning helmeste esinemine kiu struktuuris. Ummistumise vähenemine võib olla tingitud väiksema lahuse kogusest, mis puutub õhuga kokku nõela otsas elektroketruse ajal. Samuti väheneb kiudude diameeter väiksema diameetriga nõela kasutusel. Vähendades tilga suurust nõela otsas, tõuseb selle pindpinevus. Sama pinge juures väheneb joa liikumiskiirus ja see võimaldab pikemat aega lahuse venitamiseks ja pikenemiseks enne kollektorini jõudmist. Liiga väikese diameetri puhul ei liigu polümeerilahus edasi ning elektroketrust ei ole võimalik läbi viia. [11]

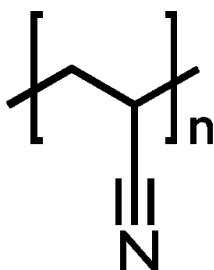
1.2 Polümeerid

Polümeerid on materjalid, mis koosnevad pikkadest korduvate ühikute ehk monomeeride molekuliahelatest. Monomeer peab omama funktsionaalset rühma või kaksiksidemeid, et oleks võimalik nende aheldumine. Polümeeride omadused on madal tihedus, pehmenemistemperatuur ja töötemperatuur, kõrge molaarmass ($\sim 10^4$ - 10^7) ja sulami viskoossus. Polümeeride temperatuurikäitumise järgi jagatakse nad termoplastideks ja termosettideks. Elektroketruseks on võimalik kasutada looduslikke ja sünteetilisi termoplaste. [11, 18]. Sünteetilistest polümeeridest kasutatakse elektroketruseks polüakrüülnitriili, polümetüülmetakrülaati, polüetüleenoksiidi, nailonit, polüamiide, polübensimidiasooli,

polükarbonaate, polüetereid, polüetüleene, polüstüreeni, polüuretaane, polüvinüüli derivaate. Looduslikest polümeeridest kasutatakse siidi, kitiini, tselluloosi, tsitosaani, kollageeni, polüesteruretaani, polüdioksaani. [11, 19]

1.2.1 Polüakrüülnitriil

Polüakrüülnitriili (PAN) kasutatakse elektrotehnoloogias väga palju tema omaduste tõttu. [20] See on protsessi jaoks sobilik polümeer, sest piisab vähesest kontsentratsioonist (10wt%), et saavutada ühtlaseid ja nanomeetri suuruselgi kiudusid. PAN'i kasutatakse süsinikkiudude prekursorina ning PAN'i membraane saab kasutada tehnikas elektritjuhtiva materjalina näiteks patareides, lisaks meditsiinis leiab see rakendust erinevates alades, nagu näiteks biomeditsiinilistes masinates. [21-23] Polüakrüülnitriil (PAN) on kristallne polümeer. PAN polümeeri monomeeriks on akrüülnitriil, $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ ning PAN on monomeeri homogeenne polümeer, selle struktuur on esitatud joonisel 3. Polümeeri sünteesitakse vaba radikaalsel polümersatsioonil vedelikus: lahuses, emulsioonis või suspensioonis. [24] PAN ja selle kopolümeerid on valged pulbrid temperatuurini 523 K, millest alates algab selle degradeerimine. [25]



Joonis 3. PAN struktuuri valem. [26]

PAN sulamistäpp on 317°C juures, klaasisiirde temperatuur on 87°C , lagunemistemperatuur on $>250^{\circ}\text{C}$, tihedus on 1.17 g/cm^3 . PAN lahustub hästi N,N'-dimetüülformamiidis (DMF), dimetüülsulfoksiidis (DMSO), dimetüülacetamiidis (DMAc). Tänu väga heale lahustuvusele nendel lahustistes kasutatakse polüakrüülnitriili palju elektrotehnoloogias. PAN lahustub ka etüleenkarbonaadis, γ -butüüllatsetaadis, (γ -butyrolactone), juhtivas väävel- ja

lämmastikhappes (*ingl. keeles* conc. sulfuric and nitric acid,) LiBr või NaCNS ja vee juhtivas soolalahuses (*ingl. keeles* conc. salt solutions of LiBr or NaCNS in water). Vett imab PAN 1-2.4% (temperatuuril 25°C, 65% suhtelises õhuniiskuses). Sellel polümeeril on hea vastupidavus mineraalsete hapete ja nõrkade leeliste suhtes. [27]

PAN on loomupäraselt isolaator elektrilise vastupanuga 1.5×10^{-12} S/m, ning vajab vähemalt kahekümne suurusjärgu võrra elektrijuhtivuse tõstmist, et selle elektrijuhtivus oleks võrreldav erinevate metallidega. [28]

20% maailmas toodetud kiududest moodustavad polüakrüülnitriilist toodetud kiud. Säätlikult valmistatud PAN kiud, mis omavad lihtsat tootmisprotsessi ja vajavad lisaks oksüdeerimist, on kasutuses auto-, lennuki- ja elektrikütteseadme tööstuses kõrge kuumustaluvuse, hea keemilise stabiilsuse, kerguse ja hõõrdumise vastupidavusele erinevates keskkondades. [29]

Polüakrüülnitriili kõrge sulamistäpp, limiteeritud lahustuvus teatud lahustites koosselle kiudude heade mehaaniliste omadustega on tingitud sisemolekulaarsetest jõududest polümeeriahelate vahel. Arvestatavad elektrostaatilisest jõud on lähedikkude asuvate süsiniku ja lämmastiku dipoolide vahel ja see jõud piirab sideme keerlemist, mis omakorda põhjustab jäikaid ahelaid. [30]

Polüakrüülnitriili (PAN) kasutatakse mattide valmistamiseks selle hea lahustivastupanu tõttu. PAN leiab kasutust ultrafiltrimis, mikrofiltrimis ja vastupidises osmosis. Seda kasutatakse ka tekstiilrakendustes heade mehaaniliste ja termiliste omaduste ja odava hinna tõttu. [25]

1.3 Elektrokedratud polümeersete kiudude elektrijuhtivus

Enamus polümeere on isolaatorid, kuid et tõsta nende elektrijuhtivust, kasutatakse erinevaid lisandeid. Lisanditena kasutatakse juhtivaid polümeere, metalliosakesi, soolasid, ioonvedelikke, keraamilisi osakesi, süsiniku allotroope. Nanoosakeste kasutamine lisanditena polümeeriomaduste parandamiseks on tundud meetod. Huvi tuleneb sellest, et sellistel komposiitidel on metallide elektrilised omadused ja plastide mehhaanilised ja valmistamise omadused. Elektrilaengu ülemineku tingimused määrab ära elektijuhtivuse väärtuse

homogeenses polümeer-lisandi süsteemis, miles juhtiv faas on lisand. [31] Väike kogus lisandit mõjutab elektrokedratud kiudude elektrijuhtivust jaioonjuhtivust. [32] Korralik elektrijuhtiva lisandi dispersioon on peamine vajadus parandamaks membraanide elektrijuhtivust. [28]

Juhtivatel polümeeridel on ainulaadne elektriline struktuur, mis annab neile elektrijuhtivuse, madala ionisatsiooni potentsiaali ja kõrge elektronafiinsuse. Samuti on nendel tuntud polümeeriomadused nagu kerge sünteesimeetod. Juhtivateks polümeerideks on näiteks polüaniliin, polü(fenüleenvinüleen), polütiofeen, polüatsetüleen. Juhtivate polümeeride elektrijuhtivus varieerub 10^{-4} - 10^2 S. [33]

Enamasti parandavad lisandid mittejuhtivate polümeeride elektrijuhtivust. Juhtivate polümeeride puhul toimitakse vastupidiselt – nendele lisatakse mittejuhtivaid polümeere selleks, et oleks võimalik elektroketruse protsess läbi viia. Selletõttu üldine elektrijuhtivus kiul langeb. Üldiselt ei ole võimalik juhtivaid polümeere kergesti elektrokedrata nende madala molekulmassi, halva lahustuvuse ja jäiga struktuuri tõttu. [33]

Keraamiliste lisanditena kasutatakse metalloksiide nagu TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , aluminaadid ja titaanid. Juhtivus suureneb lisandite omaduses olla täitematerjalid. Keraamilisi lisandeid kasutatakse palju elektrilüütide valmistamiseks. Mida paremini on lisand dipergeerunud polümeeri, seda parem on elektrikeemiline sooritus elektrolüüdil. [32]

Süsinikupõhised elektrijuhtivad lisandid on grafiit, süsinik tahm ja süsiniknanotorud. Van der Waalsi jõud põhjustavad grafiidi ja süsiniknanototrude kuhjumist lahuses. Ultraheli ja kõrge homogeniseerimine on meetodid ühtlase dispersiooni saavutamiseks. Süsinik allotroopide kasutamise keerukus sõltub ka kasutatavast polümeerist. PAN puhul on see tingitud kiu kihtide ebapiisavas ristsildamises. Elektrokedratud kiudude kogumisel nanokiud paiknevad üksteise otsas, juhtiva membraani tihedus on madalam kui puhta PAN membraanide puhul. [28]

Lisandid nagu soolad või juhtivad täiteained mõjuvad lahuse elektrijuhtivusele ning võivad põhjustada fenomeni, mis omavad erinevaid mõjusid kiu formeerimisele ja diameetrile. Nad võivad tõsta laengu tihedust, mis alandab Rayleighi ebastabiilsust ja tõstab painutamine ebastabiilsust, põhjustades helmevabade kiudude formeerimist ja diameetri vähenemist. Soolad ja teised juhtivad lisandid võivad nii vähendada kui ka suurendada kiu diameetrit. On saadud tulemusi, kus süsiniknanotorudega lahuse elektroketratamisel kiu diameetrid on

väiksemad kui lisandita kiudude puhul. Ju *et al.* and Ra *et al.* on saanud tulemusi, kus süsiniknanotorudega lahuse elektroktramisel kiu diameetrid on väiksemad kui lisandita kiudude puhul. Leiti, et helmed moodustuvad, kui süsiniknanotorude kontsentratsioon on suur või dispersioon lahuses on halb. Mathew *et al.* aga leidis, et süsiniknanotorud põhjustasid suuremat kiu diameetrite jaotust ning eriti esines suurte diameetritega kiudusid. Seda seletatakse lahuse viskoossuse suurenemisega või uute seoste tekkimisega polümeeri ja lisandi vahel. [34]

Ioonvedelikud on keskkonnasõbralikud lisandid, mida on kasutatud elektroketruses lahuste elektrijuhtivuse tõstmiseks ning on uuritud nende mõju kiudude morfoloogiale. [35]

1.4 Ioonvedelikud

Ioonvedekke defineeritakse kui soolad, mille sulamistemperatuur on alla vee keemispunkti. Enamik ioonvedelikke on vedelas olekus toatemperatuuril. Nende sulamistemperatuuri määramine võib olla keeruline, sest need on väga kergesti kristalluvad materjalid. Kõige olulisem omadus ioonvedelikkudel on väga suur vedela oleku ulatus. See on temperatuuriala sulamis- ja keemistäpi vahel. Ükski teine molekulaarne lahus, peale mõne vedela polümeeri, ei oma sama ulatust nagu ioonvedelikud või sulanud soolad. Ioonvedelikud eristuvad sulasooladest suurema vedela oleku ulatusega. [35]

Toatemperatuuri ioonvedelikud on kergesti kasutatavad ja hästi lahustuvad. Need koosnevad enamasti ioonidest, mis on toatemperatuuril vedelas olekus. Ioonvedelikud sobituvad ja lahustuvad paremini orgaaniliste polümeeride lahustes kui anorgaanilised soolad. [35]

Kõrge polaarsuse tõttu on ioonvedelikud väga sobivad lahustid orgaanilistes ja veepõhistes lahustes reagentideks. [1] Tänapäevaks on sünteesitud üle 500 erineva ioonvedeliku ja uurimused nende kohta kasvavad suure kiirusega. Piiri soolade arvu suhtes, millel on madal sulamispunkt, peaaegu ei olegi. On hinnatud, et see arv võiks olla 1 billion. [36]

Need omadused pakuvad lõpmata võimalusi ekstraheerimise meetodide modifitseerimiseks või uute meetodite leidmiseks. Suur potentsiaal on ioonvedelikkude kasutuses keemilise sünteesi jaoks, sest nende laetud omadus saab mõjutada sünteesi ise. [37] Samal ajal omavad

ioonvedelikud unikaalseid omadusi nagu peaaegu olematu aurustumisrõhk, suur potentsiaal, kõrge termostabiilsus ja hea elektrijuhtivus. [35]

Nad omavad suurtioonjuhtivust. [1] Ioonvedeliku definitsiooni kohaselt omavad nad suurt vedelikuulatust ja mõõdetavat aurustumisrõhku pole, sest nad koosnevad ionidest diskreetsete molekulide asemel. [2] Nendel on vedelikuulatus kõrgemal kui 400 K ja tihedus on suurem kui veel. [36] Näiteks, 1-butüül-3-metüülimidiasoolium heksaflorofosfaadi (BMIPF₆) termogravimeetrilise analüüsi (TGA) kõver omab õhukeskkonnas stabiilsust kuni 300° C. Mitmete anioonide ja katioonide kombinatsiooni tõttu on need võimelisel läbima erinevaid muudatusi, mis lasevad erinevatel füüsikalisi ja keemilisi omadusi reguleerida väga kergesti. Teatud ioonvedelikud on väga head asendajad tavaliste orgaaniliste lahustite jaoks (näiteks, benseen). Mõned hüdrofoobsed ioonvedelikud moodutavad kolme vedeliku faasilisi süsteeme veega jaheksaaniga, pakkudes huvitavaid võimalusi ekstratsiooni ja lahutatavuse tehnoloogiale, lisaks faasiülemineku keemiale. [2]

Ioonvedelikkude unikaalsed omadused on määratud ionide struktuuri ja omavahelises vastasmõjus. Nad koosnevad tavaliselt suurtest asümmeetrilistes katioonidest ja anorgaanilistest või orgaanilistest anioonides. Tüüpilised katioonid, mida kasutatakse sünteesiks või ekstraheerimiseks, põhinevad imidasoolium või püridiinium tuumast koos ühe või rohkem alküülrühmadega, mis on lämmastiku või süsiniku aatomi küljes, kuigi neljaosalisi ammoniumsoolasid on ka kasutusel elektrokeemilise sünteesi jaoks. [36] Ioonvedelikud koosnevad enamasti orgaaniliste amiinide sooladest nagu 1 ja 3 asendatud imidasoolidest, alküül püridiinidest ja trialküülamiinidest. [1] Anioonideks on haliidi ionid, tetrafoloboraat BF₄⁻, tetrakloroaluminaat AlCl₄⁻, heksaflorofosfaat PF₆⁻ ja bis(perflorometüül-sulfonüül)imiid anion (CF₃SO₂)₂N⁻. [36] Vastasioonideks on enamasti nõrgad nukleofiilsed anorgaanilised anioonid nagu BF₄⁻, PF₆⁻ and SbF₆⁻. Lisaks sulfanioone (sulfonate anions), eriti alküülsulfonaadid nagu propaansulfonaat, kasutatakse koos trialküülamiinidega. [1] Lisaks vastastikuliste mõjutustele tavapärastes orgaanilistes lahustites nagu vesinikside, dipool-dipool ja Van der Waalsi jõud, on ioonvedelikkudes vastastikkused mõjutused nagu elektrostaatiline tõmme või tõuge, mis muudavad nad väga segunevateks polaarsetes ainetes. Samaaegselt alküülalhel määrab ära nende lahustuvuse vähem polaarsetes ainetes. Vesiniksidemed ioonvedelikkuses on raske moodustuma hapniku ja haliidi aatomi anioonide ja vesiniku aatomi imidasoolium või püridiiniumi tuumas katioonide vahel. [36]

Lai ja vabalt ligipääsetav ulatus toatemperatuuri ioonvedelikud, korrespondeeriva variatsioonide ja füüsikalise omaduste, valmistatav lihtsate katioonide struktuuri modifitseerimise või anioonide vahetusega, pakuvad võimalusi disainida ioonvedeliku lahustisüsteemi, mis on optimeeritud kindlate protsesside jaoks. Neid peetakse selletõttu ka disainitavateks lahustiteks. Polümeeriteaduses ei piirduta ioonvedelike puhul ainult nende kasutust lahustitena. Nende kasutusvõimalust uuritakse ka polümeeri maatriksite komponentidena (polümeergeelid), mallina poorsete polümeeride jaelektrolüütidena elektrokeemilise polümerisatsiooni jaoks. [3] Kõige esinenum ioonvedelik, 2-butüülimidiasoolium sool, on selgunud väga kasulikuks valmistamiseks kiiresti vahetutavates elektrokroomilistes seadmetes, kui seda kasutatakse konjugeeritud polümeerides. [1]

Ioonvedelikke uuritakse kui potentsiaalsete elektrolüütidena erinevates elektrokeemilistes seadmetes [7] - kõrgsooritusega energia salvestussüsteemides nagu patareid ja topeltkihiga superkondesaatorid, uuritakse ka ioonvedelike võimalusi olla soojusjuhtivad vedelikud päikeseenergia paneelides nende suurepärase termilise, keemilise ja elektrokeemilise stabiilsuse ja soovitud ioonjuhtivuse tõttu suures temperatuuri ulatuses. [2, 7] Toatemperatuuri ioonvedelikkude kasutus kontrollimaks elektrokedratud nanokiudude morfoloogiat eelistatakse üha rohkem anorgaaniliste soolade asemel, lisaks saab ioonvedelikke kasutada hea leegivastase aina polümeermaatriksites ja liitium-ioon patareide valmistamisel. [35] Toatemperatuuri ioonvedelikud on potentsiaalsed asendajad orgaanilistele lahustistele katalüütilistes protsessides nii laboratorsetes kui ka tööstuslikes alades. Ulatuslikke reaktsioone on kirjeldatud nagu edusammud alküüliseerimise reaktsioonides, Diels-Alderit tsükliatsioonis, aromaatsete ainete hüdrogenatsioonis ja dimerisatsiooni, oligomerisatsiooni ja olefiinide polümerisatsiooni protsesside arengutes. [37]

2. KATSELINE OSA

2.1 Katsed

2.1.1. Kasutatud materjalid

Antud uurimistöös kasutati polümeerimatriksina polüakrüülnitriili (PAN) (pulber, Polysciences Inc, MW 150,000) lahuste valmistamiseks elektroketruseks. PAN lahused valmistati lahustites dimetülformamiid (DMF) (Merck KGaA, M: 73,09g/mol, puhtus $\geq 99,0\%$) ja dimetülsulfoksiid (DMSO) (Sigma-Aldrich, MW: 78,13 g/mol, puhtus $\geq 99,9\%$). Lahustite valik põhines kasutatava polümeeri lahustuvusel ning lahustite piisavalt kiirel aurustumisel, mis on väga tähtis omadus elektroketruse protsessi läbiviimiseks.

Lisanditena kasutati kolm erinevat ioonvedelikku, 1-butüül-3-metüülimidiasoolium kloriid $[C_4MImCl]$ ehk $[BMIM]Cl$, 1-etüül-3-metüülimidiasoolium bromiid $[C_2MImBr]$ ehk $[EMIM]Br$ ja 1-etüül-3-metüülimidiasoolium bis(triflorometüülsulfomüül)imiid $[C_8H_{11}F_6N_3O_4S_2]$ ehk $[EMIM]TFSI$, et tõsta kedratud PAN membraanide elektrijuhtivust. $[C_4MImCl]$ ning $[C_2MImBr]$ ioonvedelikud sünteesiti laboris ning kasutati ka $[C_8H_{11}F_6N_3O_4S_2]$ (Sigma-Aldrich, $\geq 97\%$). $[C_4MImCl]$ sünteesiks kasutati 1-metüüimidiasooliumi (Merck KGaA, M: 82,10 g/mol, sünteesi jaoks), klorobutaani (Merck KGaA, M: 92,57 g/mol, sünteesi jaoks) ja etüülatsetaati (Merck KGaA, M: 88,11 g/mol, puhtus $\geq 99,5\%$). $[C_2MImBr]$ sünteesi jaoks kasutati bormoetaani (Merck KGaA, M: 109,96 g/mol, sünteesi jaoks) ja 1-metüüimidiasooliumi (Merck KGaA, M: 82,10 g/mol, sünteesi jaoks).

2.1.2 Polümeerlahuste valmistamine

Kirjanduse andmete põhjal valiti 10% PAN kontsentratsiooniks lahuse valmistamiseks kahes erinevas lahustis, DMF ja DMSO. Polümeeri kontsentratsiooni arvutamiseks kasutati masskontsentratsiooni (wt, %) (Võrrand 1).

Võrrand 1

$$C = \frac{m(\text{polümeer})}{m(\text{polümeer}) + m(\text{lahusti})} \cdot 100\%$$

Saavutamaks polümeeri täielikku lahustumist lahustis segati lahust mehhaniliselt 24h, 40 °C juures kasutades magnetsegurit.

Membraanide elektrijuhtivuse tõstmiseks lisati kolm erinevat ionvedelikku ([BMIM]Cl, [EMIM]Br ning [EMIM]TFSI) erineva kontsentratsiooniga kuni 10% PAN lahusesse. Valmistatud lahused on kirjeldatud Tabelis 1.

Tabel 1

Töös kasutatud PAN lahused.

10% polüakrüülnitriiliga valmistatud lahused		
lahusti	Lisand	kontsentratsioon, %
DMF	[BMIM]Cl	1,2,3,5,10
	[EMIM]Br	1,2,3,5,10
	[EMIM]TFSI	1,2,3,5,10
DMSO	[BMIM]Cl	1,2,3,5,10
	[EMIM]Br	1,2,3,5,10
	[EMIM]TFSI	1,2,3,5,10

Polümeeri lahuses ionvedeliku kontsentratsiooni arvutati kogu lahuse massi kohta. Kui valitud ionvedelik oli lisatud PAN lahusesse, segati lahust 1,5 h 40 °C juures, et saavutada ühtlast ionvedeliku segunemist polümeeri lahusega. Enne elektroketrust jahutati PAN lahust toatemperatuurini.

2.1.3 Polümeerlahuste elektrijuhtivuse mõõtmine

Polümeerlahuste elektrijuhtivust mõõdeti toatemperatuuril seadmega Mettler Toledo SevenCompact Conductivity Meter nii puhta PAN lahustel kui ka lahustel lisatud ionvedelikega erinevate kontsentratsioonidega.

2.1.4 Ioonvedelikke süntees

1-butüül-3-metüülimidasoolium kloriid

1-butüül-3-metüülimidasoolium kloriid [C₄MImCl] süntees viidi läbi standartmeetodiga järgi [37]. 164g 1-metüülimidasooliumi ja 260g kloorbutaani segati omavahel kolvis. Kolb mähibi termomaterjaliga, et kuumutada lahust ühtlaselt. Kolb ühendati refluks-süsteemiga, lämmastikukuluga 40. Lahust segati mehhaaniliselt kasutades magnetsegurit 72h 75° C juures kahe faasi tekkimiseni. Niiskuse eemaldamiseks kasutati silikageeli. IL pesemisel eemaldati vähem viskoossem faas kolvist, viskoosemale faasile lisati vedeliku etüülatsetaati pool allesjäänud IL kogusest (400 ml IL => 200 ml etüülatsetaati), segati 10 min 75° C juures kahe faasi tekkimiseni. Pesemist korrati kolm korda. IL kuivatati, magnetseguriga segades, vaakumi all 3h.

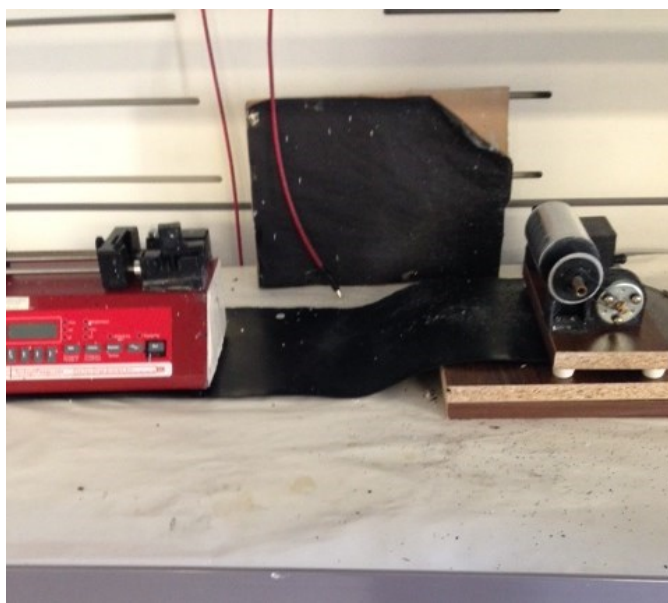
1-etüül-3-metüülimidasoolium bromiid

1-etüül-3-metüülimidasoolium bromiid [C₂MImBr] süntees viidi läbi standartmetoodika järgi [38]. 326g broometaani ja 164g 1-metüülimidasooliumi segati omavahel kolvis. Kolb mähibi

termomaterjaliga, et kuumutada lahust ühtlaselt. Kolb ühendati refluks-süsteemiga, lämmastikukuluga 40. Lahust segati 24h 40° C kahe faasi tekkimiseni. Niiskuse eemaldamiseks kasutati silikageeli. IL pesemine viidi läbi nagu eelnevalt kirjeldatud C₄MImCl ioonvedeliku puhul. IL kuivatati, magnetsecuriga segades, vaakumi all 24h.

2.1.5 Elektroketruse protsess

Antud töös kasutati horisontaalset elektroketruse seadmet, mille pilt on esitatud Joonisel 4. Elektroketrus viidi läbi toatemperatuuril. Süsteem koosnes kõrgepinge toiteplokkist (Gamma High Voltage Research Ormond Beach, FL 0-30 kV ulatusvahemikuga), pöörlevast trummelkollektorist, süstlapumbast (New Area Pump System, Inc), süstal (Injekt-F, Braun) ning süstla-nõela süsteemist.



Joonis 4. Elektroketruse seade

Antud töös kasutati pumpamiskiiruseid 0,3-1,2 ml/h, nõela diameetreid 0,4 ja 0,6 mm, vahemaa nõelaotsa ja kollektori vahel oli 10-15cm, pinge 16-25kV. Parameetrite valik sõltus kasutatava PAN lahuse viskoossusest.

2.1.6 Elektrokedratud PAN'i membraanide analüüs

2.1.6.1 Elektri juhtivuse mõõtmine

Elektrokedratud membraanide elektri juhtivust mõõdeti kahe punkti meetodiga kasutades seadet High Resistance Low Conductance Meter HR2. Uuritavad matid olid lõigatud mõõdus 1x3cm, pindalaga 3 cm² (0.0003 m²). Iga mati elektri juhtivus mõõdeti enne ja pärast mati presseerimist.

2.1.6.2 Elektrokedratud membraanide paksuse mõõtmine

Membraanide paksust mõõdeti mõõturiga (SONY, Digital Indicator U30) kolmest kohast, mille põhjal arvutati iga mati keskmine paksus. Mõõdeti iga mati paksus enne ja pärast presseerimist.

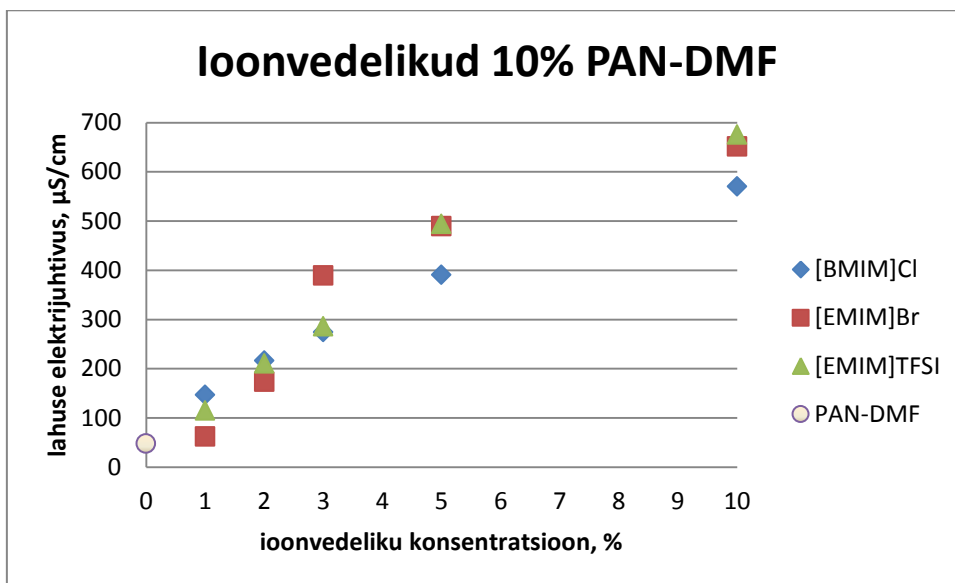
2.1.6.3 Elektrokedratud PAN'i membraanide morfoloogia analüüs

Kiudede morfoloogiat uuriti skaneerimiselektronmikroskoobiga (TM1000, Hitachi) kasutades SEM analüüsi. SEM analüüsi käigus mõõdeti kiudude diameetrit ning uuriti morfoloogiat.

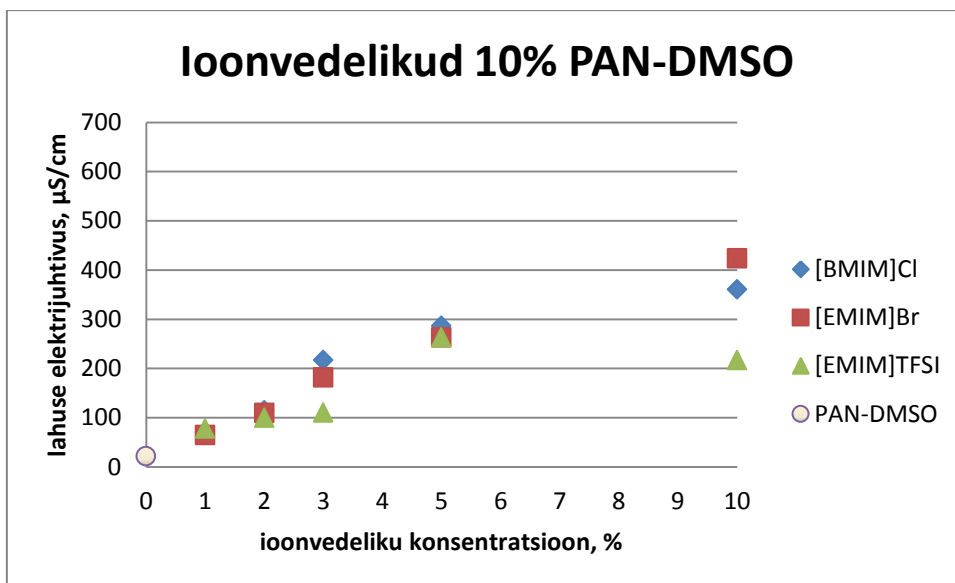
3. TULEMUSED

3.1 Ioonvedelikkude mõju poliäkrüülnitriili lahuse elektrijuhtivusele

Uuriti kolme erineva ioonvedeliku mõju poliäkrüülnitriili (PAN) lahuse elektrijuhtivusele lisades ioonvedelikke kontsentratsioonidega 1-10%. Katsed viidi läbi kahe polümeerilahusega, PAN-DMF ja PAN-DMSO, et vaadata lahuse elektrijuhtivuse sõltuvust ka lahustist. Tulemused on esitatud joonisel 5 ja 6.



Joonis 5. PAN-DMF lahuse elektrijuhtivuse sõltuvus ioonvedeliku kontsentratsioonist.



Joonis 6. PAN-DMSO lahuse elektrijuhtivuse sõltuvus ioonvedeliku kontsentratsioonist.

Joonisel 5 ja 6 on näha, et lahuse elektrijuhtivus tõuseb ioonvedelikke kontsentratsiooni suurenemisega. Kõige elektrijuhtivam lahus on 10%-se kontsentratsiooniga ioonvedeliku puhul. Ioonvedeliku kontsentratsioonist lahuse juhtivuse sõltuvuse üldtrend demonstreerib, et kasutades mõlemad lahustid PAN lahuse valmistamiseks, kõige kõrgem elektrijuhtivus on 10%-se kontsentratsiooniga ioonvedelikke puhul. Kuid võrreldes graafikud joonisel 5 ja 6, on näha, et PAN-DMF lahuse elektrijuhtivus on rohkem kui 1,5 korda suurem, kui PAN-DMSO lahusel. Sellest tulemust võib seletada puhta lahuse oma elektrijuhtivusega ning ka puhta polümeer-lahusti lahuse juhtivusega. DMF lahusti ja PAN-DMF lahuse elektrijuhtivust mõõdeti vastavalt 0,704 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ja 48 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Samas puhta DMSO lahusti elektrijuhtivus oli ainult 0,253 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mis on 3,5 korda väiksem kui DMF lahustil. PAN-DMSO lahuse elektrijuhtivust mõõdeti 21,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mis on 2 korda väiksem kui PAN-DMF lahusel.

Joonisel 5 ja 6 esitatud graafilised sõltuvused demonstreerivad ka PAN lahuse elektrijuhtivuse sõltuvust kasutatavast ioonvedelikust.

Kõigi kolme ioonvedeliku puhul kontsentratsiooni suurenemisega suureneb ka PAN lahuse elektrijuhtivus.

PAN-DMF lahuse elektrijuhtivus on kõige suurem kasutades lisandina [EMIM]TFSI ning [EMIM]Br, ca 680 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Lisandi [EMIM]TFSI suurimat mõju elektrijuhtivusele saab seletada PAN'i tugeva polaarsusega. $\text{C}\equiv\text{N}$ sidemetel on tugev tõmme halogeeni anioonide suhtes ja see vähendab vabade ionide olemasolu polümeerilahuses. Mida suurem on anioon,

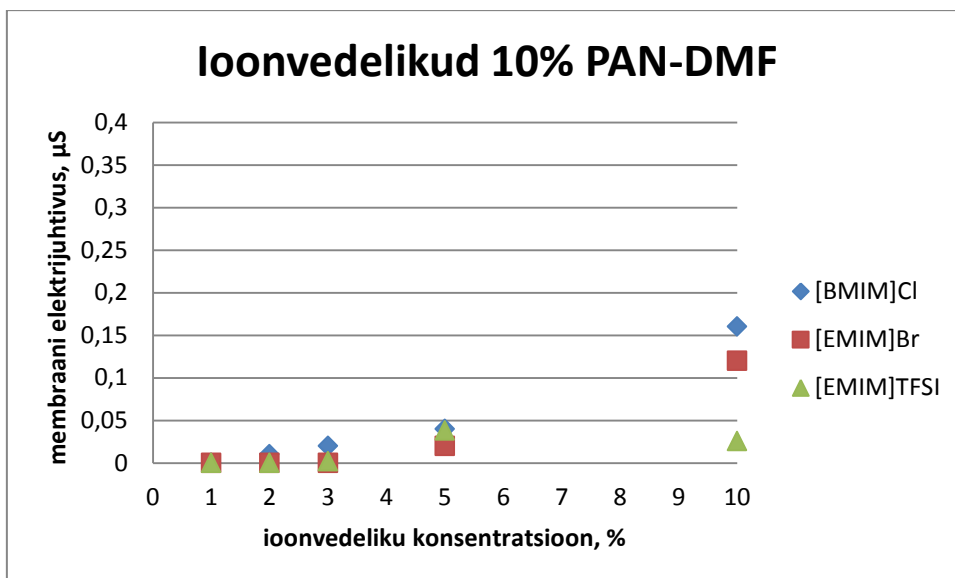
antud töös [EMIM]TFSI anioonid on suurimad, seda nõrgemaks tõmme muutub ning seda elektrijuhtivam on lahus. [35]

Lisades [BMIM]Cl polümeeri lahuse elektrijuhtivus jääb madalamaks, kuid näitab sama lineaarse sõltuvuse trendi ioonvedeliku kontsentratsiooni suurenemisega. PAN-DMSO lahuse kõige kõrgem elektrijuhtivus oli ka mõõdetud lisades [BMIM]Cl 432 $\mu\text{S}/\text{cm}$ vastavalt.

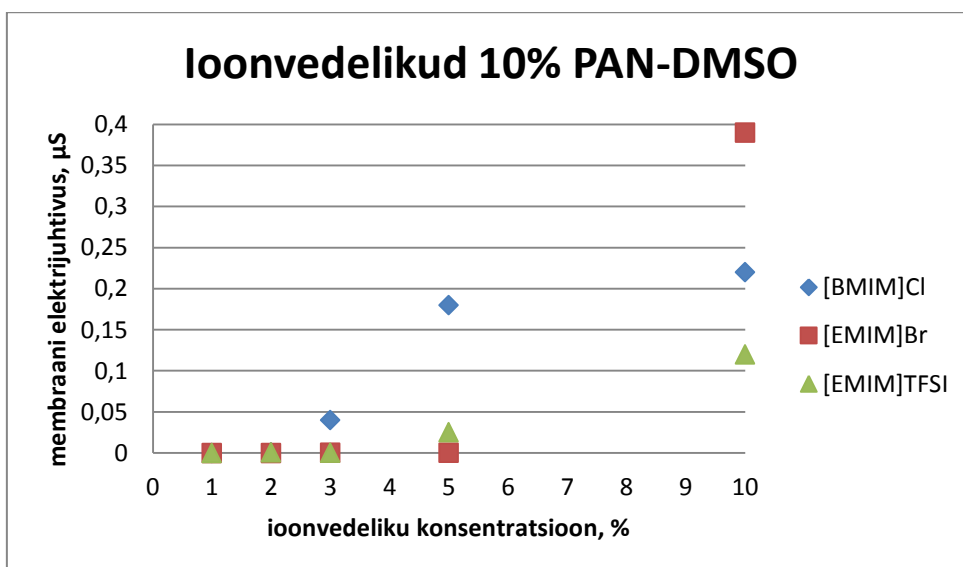
Võrreldes DMF lahustiga on DMSO lahustis ioonvedelikkude mõju elektrijuhtivusele väiksem. Ioonvedelikud saavad ioniseeruda vabadeks ioonideks DMFis ning elektrijuhtivus on seotud vabade ioonide olemasolust ja kogusest lahuses. [35] Vähemat mõju lahuste elektrijuhtivusele PAN-DMSO lahuses võib põhjustada ioonvedelikkude omadus nende ioonide ioonpaardumine ja liitumine ning suurtel ioonidel on piiratud liikuvus. [39] [EMIM]TFSI puhul on näha PAN-DMSO lahuse elektrijuhtivuse langus 10% kontsentratsiooni juures.

3.2 Ioonvedelikkude mõju polüakrüültriili membraanide elektrijuhtivusele

Uuriti kolme erineva ioonvedeliku mõju polüakrüültriili (PAN) membraanide elektrijuhtivusele lisades ioonvedelikke kontsentratsioonidega 1-10%. Katsed viidi läbi kahe polümeerilahusega, PAN-DMF ja PAN-DMSO, et vaadata membraani elektrijuhtivuse sõltuvust lahustist. Tulemused on esitatud joonisel 7 ja 8 ning tabelis 2 (lisa 1).



Joonis 7. PAN DMFis membraanide elektrijuhtivuse sõltuvus ioonvedeliku kontsentratsioonist.



Joonis 8. PAN-DMSO membraanide elektrijuhtivuse sõltuvus ioonvedeliku kontsentratsioonist.

Joonisel 7 ja 8 on näha, et membraani elektrijuhtivus tõuseb ioonvedelike kontsentratsiooni suurenemisega. Kõige elektrijuhtivam membraan on 10%-se kontsentratsiooniga ioonvedeliku puhul. Membraani juhtivuse sõltuvus ioonvedeliku kontsentratsioonist määrab üldtendi, milleks on kasutades mõlemaid lahusteid PAN membraani valmistamiseks, on kõige kõrgem elektrijuhtivus 10%-se kontsentratsiooniga ioonvedelikkude puhul. Võrreldes graafikud joonisel 7 ja 8, on näha, et PAN-DMSO membraani elektrijuhtivus on 1-1,5 korda suurem kui PAN-DMF membraanil.

Joonisel 7 ja 8 esitatud graafilised sõltuvused demonstreerivad PAN membraani elektrijuhtivuse sõltuvust kasutatavast ioonvedelikust. Kõigi kolme ioonvedeliku puhul kontsentratsiooni suurenemisega suureneb ka PAN membraani elektrijuhtivus. PAN-DMF membraani elektrijuhtivus on kõige suurem kasutades lisandina [BMIM]Cl 0,16 μ S. Lisandi [BMIM]Cl suurimat mõju elektrijuhtivusele saab seletada PAN'i tugeva polaarsusega. PAN'i polaarsuse tõttu halogeeni anioonide suhtes võib arvata, et elektrokeetruse protsessis jäävad [BMIM]Cl ioonid polümeeristruktuuri külge [35] ning on kõrge ioonaktiivsuse tõttu võimelised membraanis diffundeerima kiiresti üle kiu diameetri. [40]

Lisades [EMIM]TFSI membraani elektrijuhtivus jääb madalamaks, kuid näitab sama lineaarse sõltuvuse trendi ioonvedeliku kontsentratsiooni suurenemisega nagu teiste ioonvedelikkude puhul. 10% kontsentratsioonil elektrijuhtivus alaneb, sest sellel lisandil on kõige madalam ioonaktiivsus. [35]

PAN-DMSO membraani elektrijuhtivus on kõige suurem kasutades lisandina [EMIM]Br 0,39 μ S. Samas 1-5% kontsentratsioonide puhul ei ole suurt mõju elektrijuhtivusele märgata. Suurema ioonvedeliku kontsentratsiooni puhul elektrijuhtivus tõuseb hüppeliselt. Kõige ühtlasema elektrijuhtivuse kasvu trendiga on lisand [BMIM]Cl ning kõige madalama elektrijuhtivusega membraanid on saadud lisandiga [EMIM]TFSI – 0,12 μ S.

Saadud tulemuste põhjal pole leitud otsest seost kasutatava lahusti, ioonvedeliku ja elektrokeidratud membraani elektrijuhtivuse vahel. Kõige elektrijuhtivam lahus ei anna kõige elektrijuhtivamat elektrokeidratud membraani. Seda fenomeni võib seletada vabade ionide asetsemisega elektrokeetruse protsessi tulemusena.

3.3 Ioonvedelikke lisamise mõju PAN'i membraanide morfoloogiale


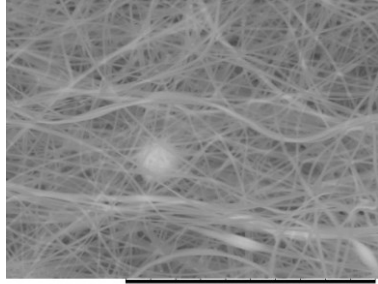
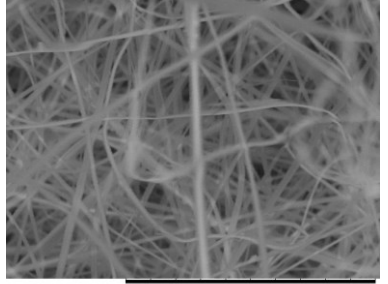
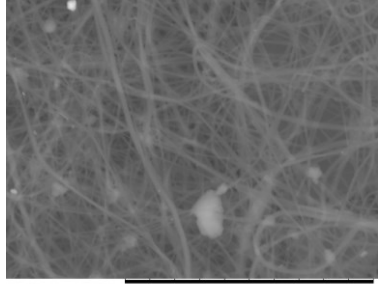
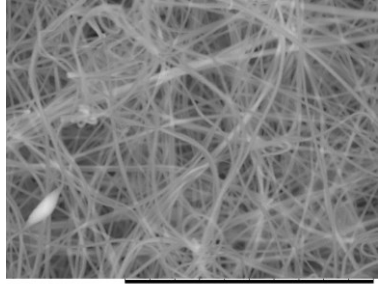
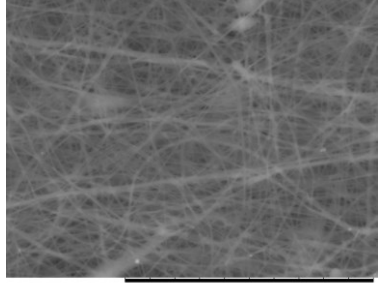
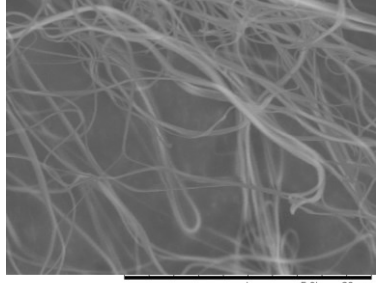
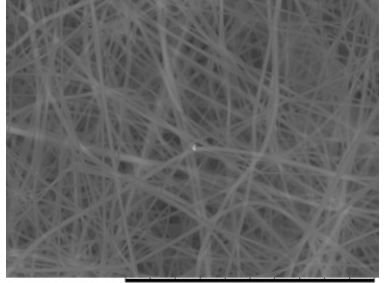
Kristalliinsus, diameetrid, kompaktsus, struktuurne homogeensus ja kiudude asetused peab arvesse võtma elektrijuhtivuse hindamisel. [33]

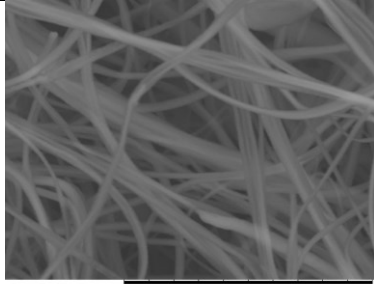
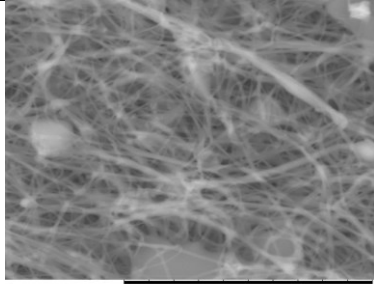
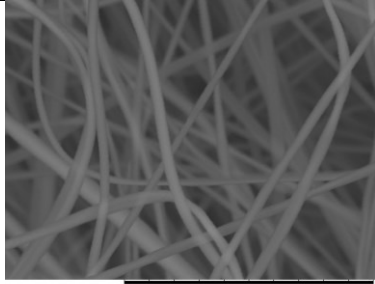
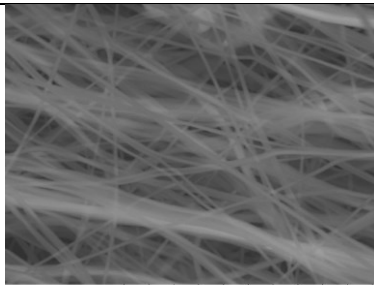
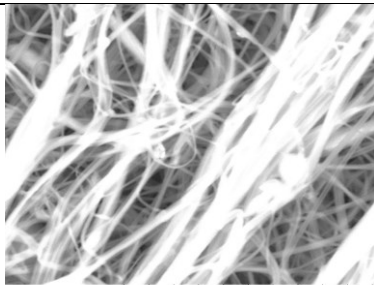
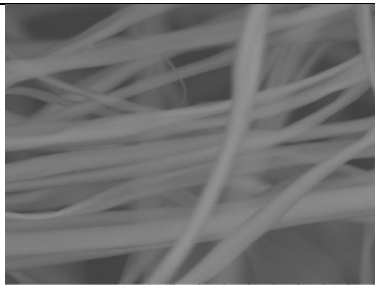
Uuriti kolme erineva ioonvedeliku mõju polüakrüülnitriili (PAN) kiudude morfoloogiale kontsentratsioonidega 1-10%. Katsed viidi läbi kahe polümeerilahusega, PAN-DMF ja PAN-

DMSO, et vaadata membraani morfoloogia sõltuvust ka lahustist. Tulemused on esitatud tabelites 4 ja 5.

Tabel 4

Ioonvedelikkude mõju PAN-DMF membraanide morfoloogiale.

IL C, %	[BMIM]Cl	[EMIM]Br	[EMIM]TFSI
1	 kiu diameeter=227 nm	 kiu diameeter=275 nm	 kiu diameeter= 309 nm
2	 kiu diameeter=302 nm	SEM analüüs ei õnnestunud.	 kiu diameeter= 332 nm
3	 kiu diameeter= 268 nm	 kiu diameeter= 236 nm	 kiu diameeter= 355 nm

5	 <p>kiu diameeter= 479 nm</p>	 <p>kiu diameeter= 334 nm</p>	 <p>kiu diameeter= 653 nm</p>
10	 <p>kiu diameeter= 288 nm</p>	 <p>kiu diameeter= 724 nm</p>	 <p>kiu diameeter=1248nm=1,25μm</p>

Tabelis 4 on näha, et ionvedelikkudega elektrokedrates tekivad siledapinnalised, torukujulised kiud, milles esineb teatud määral helmeste tekkimist. See tähendab, et lahusti jõudis aurustuda enne, kui kiud kollektorile kogunesid, kui kiudude formeerimine ühlasena püsis. [35] Kiudude pinnad püsivad siledana kõikide kontsentratsioonide puhul.

Helmeste esinemine lõppeb 3% või 5% kontsentratsioonil olenevalt lisandist, alates 5% kontsentratsioonist on kiud kokku kleepunud ning moodustavad kiudude kimpusid ning esineb lindikujulisi struktuure kõrgemal kontsentratsioonil. Kimbud suurenevad 10% kontsentratsioonil. Lindikujulise struktuuri tekkimist võib seletada ionvedeliku väga madala aurustumise omadusega.

Kiudude diameetrite suurenemine toimub üldise trendiga väiksemast kontsentratsioonist suurema kontsentratsioonini. Lineaarne sõltuvus esineb kasutades lisanditena [EMIM]Br ja [EMIM]TFSI. Lisandiga [BMIM]Cl on diameetrid ebakorrapärased, trendiks on vahelduv diameetri kasv ja kahanemine.

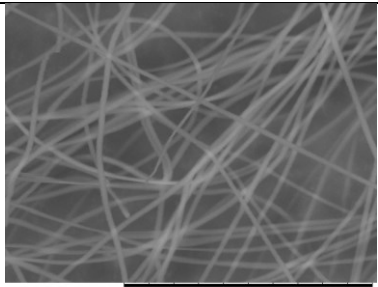
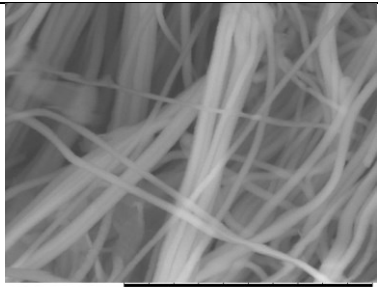
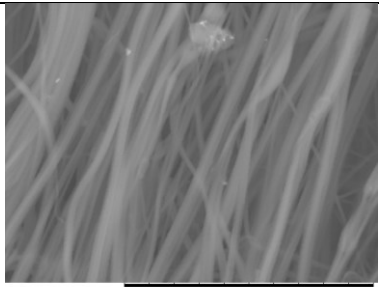
Kõige väiksema läbimõõduga kiud saadi lisandi [BMIM]Cl 1% kontsentratsioonil – 227 nm. Kõige elektrijuhtivama membraani, 10% kontsentratsioonil, kiudude diameetrid on 288 nm.

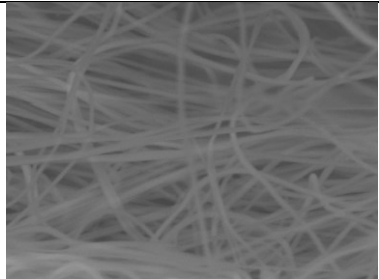
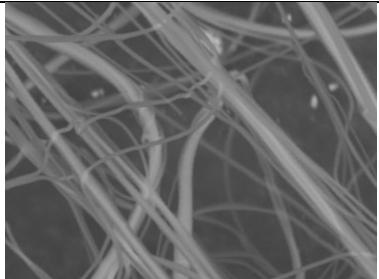
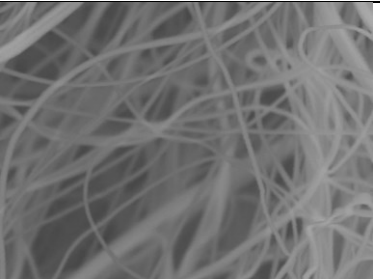
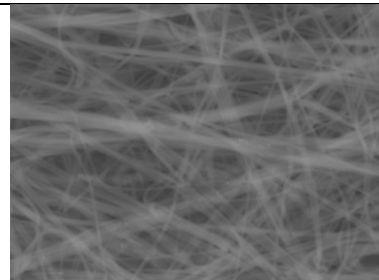
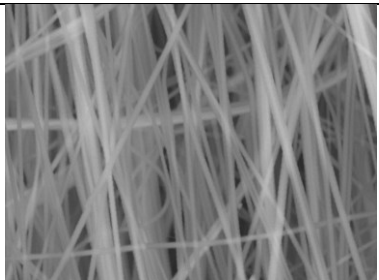
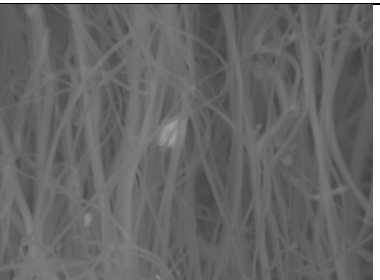
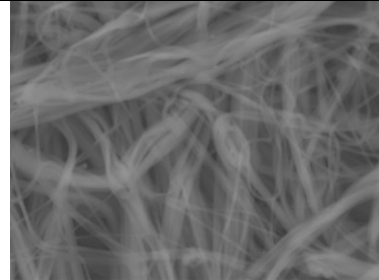
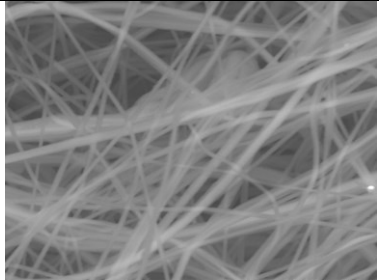
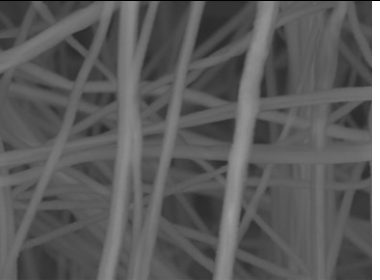
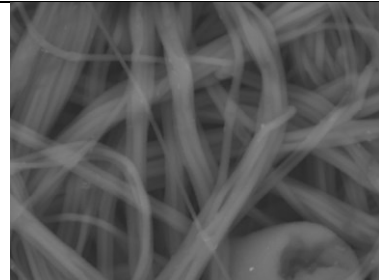
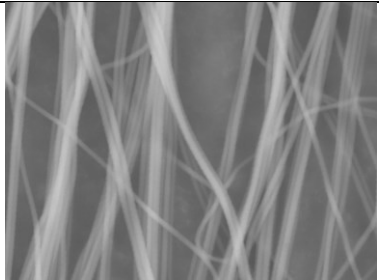
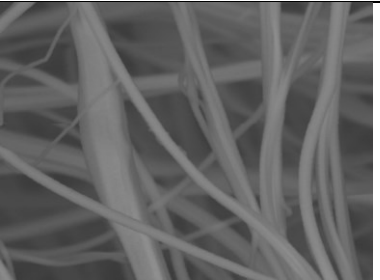
[EMIM]Br 3% kontsentratsioonil saadi lisandi kõige ühtlasema diameetriga, siledamad, helmevabad kiud. Alates 5% kontsentratsioonist esineb morfoloogias lisaks kiudude kleepumisele helmeid ja ioonvedeliku tilkasid.

Kõige suurema läbimõõduga kiud saadi lisandi [EMIM]TFSI 10% kontsentratsioonil – 1248 nm. Lisandiga [EMIM]TFSI elektokedratud kiudude diameeter on võrreldes teiste ioonvedelikkudega kõige suuremad kõikidel kontsentratsioonidel, erinedes enamasti vähemalt 100 nanomeetri võrra suuremate diameetritega.

Alljärgnevas tabelis 5 on näha, et elektrokedrates PAN-DMSO lahuseid ioonvedelikkudega tekivad siledapinnalised kiud ning helmeid esineb vähesel määral võrreldes lahusega PAN-DMF (tabel 4), kuid üldise trendina on näha, et kiud on kokku kleepunud kõikidel kontsentratsioonidel. Kiudude struktuur, kui nad ei ole kokku kleepunud, on torukujuline, kuid kontsentratsiooni suurenedes suureneb ka kokku kleepuvus ja kiudude struktuur muutub lindikujuliseks. [7]

Tabel 5
Ioonvedelikkude mõju PAN-DMSO membraanide morfoloogiale.

IL C, %	[BMIM]Cl	[E04MIM]Br	[EMIM]TFSI
1	 <p>kiu diameeter= 445 nm</p>	 <p>kiu diameeter= 615 nm</p>	 <p>kiu diameeter= 546 nm</p>

2	 kiu diameeter=403 nm	 kiu diameeter= 505 nm	 kiu diameeter= 575 nm
3	 kiu diameeter= 352 nm	 kiu diameeter= 570 nm	 kiu diameeter= 359 nm
5	 kiu diameeter= 367 nm	 kiu diameeter= 334-539 nm	 kiu diameeter= 685 nm
10	 kiu diameeter= 564 nm	 kiu diameeter= 584 nm	 kiu diameeter= 859 nm

Kiudude diameetrite suurenemine on ebakorrapärane, trendiks on vahelduv diameetri kasv ja kahanemine.

[BMIM]Cl 1% kontsentratsioonil saadi kokku kleepumata torukujulise kiudude struktuuri. Kõige väiksema läbimõõduga kiud saadi lisandi [BMIM]Cl 3% kontsentratsioonil – 352 nm

ning selle lisandi puhul on kiud helmevabad kõikidel kontsentratsioonidel. Võrreldes teiste ioonvedelikkudega, ei esine kiudude morfoloogias ioonvedeliku tilkasid.

Kõige elektrijuhtivama membraani, 10% [EMIM]Br kontsentratsioonil, kiudude diameetrid on 584 nm. Selle lisandiga elektrokedratud kiud on kõige vähem kokkukleepunud kuni 10% kontsentratsioonini. Ioonvedeliku tilkasid morfoloogias esineb kuni 10% kontsentratsioonini.

Kõige suurema läbimõõduga kiud saadi lisandi [EMIM]TFSI 10% kontsentratsioonil – 859 nm. [EMIM]TFSI puhul kasvab kiudude diameeter üldiselt kontsentratsiooni suurenemisega, erandiks on 3% lisandi lisamisel. Lisandiga [EMIM]TFSI elektrokedratud kiudude diameeter on võrreldes teiste ioonvedelikkudega kõige suuremad 5 ja 10% kontsentratsioonidel, erinedes enamasti vähemalt 250 nanomeetri võrra suuremate diameetritega. Tilkasid esineb morfoloogias kuni 5% kontsentratsioonini, mis võuvad olla põhjustatud nii ioonvedelikust kui ka mitteaurustatud DMSO lahustist.

Võrreldes omavahel ioonvedelikkude mõju kiudude morfoloogiale PAN-DMF ja PAN-DMSO lahustes, on märgata erinevusi kiudude diameetri suuruses. PAN-DMF lahuse puhul erinevad diameetrid suuresti kontsentratsiooni muutusel, PAN-DMSO puhul on muutused väiksemad.

PAN-DMSO lahuse puhul on kiudude struktuur kõikidel kontsentratsioonidel lindikujuline, samas kui PAN-DMF kiududel esineb lindikujulist struktuuri alates 5% lisandi kontsentratsioonist. Ioonvedelikud ei ole lenduvad ning suurema kontsentratsiooni puhul jääb teda rohkem süsteemi, kui vahemaa nõela ja kollektori vahel ei suurene. See aga takitab lahusti lõplikul aurustumisel ning kollektorile kogunevad märjad kiud ja kleepuvad selletõttu kokku.

Kolme erineva ioonvedeliku kasutamisel on märgata omapäraseid mõjusid kiudude morfoloogiale, mis tähendab, et morfoloogia sõltub ka kasutatava ioonvedeliku struktuurist ja omadustest. [BMIM]Cl puhul esines morfoloogias kõige vähem ioonvedelikkude tilkasid mõlemas lahuses. [EMIM]Br puhul esines palju ioonvedeliku tilkasid, eriti PAN-DMF lahuses peale seda, kui oli saavutatud siledad torukujulised kiud. Lisand [EMIM]TFSI andis mõlemas lahuses kõige suurema diameetriga kiud.

PAN-DMF ja PAN-DMSO lahuse kõige elektrijuhtivama membraanide morfoloogias on samad omadused - struktuur on lindikujuline, kiud on siledad ning ei esine helmeid ega ioonvedeliku tilkasid.

KOKKUVÕTE

Antud uurimistöö tulemused näitasid, et ioonvedelikke saab kasutada lisanditena, et toota elektrijuhtivaid polüakrüül-niitriili membraane elektroketruse meetodiga. Mida suurem on ioonvedeliku kontsentratsioon (10%), seda kõrgem on membraanide elektrijuhtivus ($0,39\mu\text{S}$). Kõige elektrijuhtivamad membraanid ($0,39\mu\text{S}$) on saadud kasutades 10% [EMIM]Br lahuses 10% PAN-DMSO. Kõige madalama elektrijuhtivusega membraanid ($0,12\mu\text{S}$) on saadud lisandiga [EMIM]TFSI. Optimaalne ioonvedeliku kogus elektroketruseks on 10%. Kõige väiksema diameetriga kiud saadi 1% [BMIM]Cl lahuses 10% PAN-DMF (227 nm). Kõige suurema diameetriga kiud saadi 10% lisandiga [EMIM]TFSI 10% PAN-DMF lahuses (1248 nm). Kõrge elektrijuhtivusega membraanide kasutades lisandina ioonvedelikke saab, kui kiudude morfoloogias ei esine helmeid, ioonvedeliku tilkasid ning kiud on siledapinnalised ja lindikujulised. Kiudude morfoloogia sõltub kasutatava ioonvedeliku struktuurist ja omadustest ning lahusti aurustumiskiirusest.

Antud uurimistööd saab edasi arendada, uurides ioonvedelikkude mõju elektrokedratud membraanide tugevusele. Lahendamist vajavaks probleemiks on uurida, kuidas mõjub ioonvedelik membraani elektrijuhtivusele 8% kontsentratsioonil. Jääb selgusetuks, kas elektrijuhtivus tõuseks lineaarselt või võib seal esineda hüppeline kasv elektrijuhtivuse suhtes. Uurimist vajab ioonvedeliku kontsentratsioonilävi.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] N. Bicak. A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate. *Journal of Molecular Liquids*, 2005, 116, lk 15– 18.
- [2] R. D. Rogers, K. R. Seddon. *Ionic Liquids as Green Solvents – Progress and Prospects*. Washington, DC. American Chemical Society. 2003. Lk 32-40.
- [3] E. Kowsari. *Advanced Applications of Ionic Liquids in Polymer Science, Ionic Liquids: Applications and Perspectives*. InTech. 2011. ISBN: 978-953-307-248-7. Lk 2-28.
- [4] A. Baji, Y.-W. Mai, S.-C. Wong, Mojtaba Abtahi, Pei Chen. Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. *Composites Science and Technology*, 2010, köide 70, lk 703-718.
- [5] N. Bhardwaj, S. C. Kundu. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 2010, köide 20, lk 325-334.
- [6] D. Rodoplu, M. Mutlu. Effects of Electrospinning Setup and Process Parameters on Nanofiber Morphology Intended for the Modification of Quartz Crystal Microbalance Surfaces. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2012, köide 7 väljaanne 2, lk 118-123.
- [7] R. Zhou, W. Liu, J. Kong, D. Zhou, G. Ding, Y. W. Leong, P. K. Pallathadka, X. Lu. Chemically Cross-Linked Ultrathin Electrospun Poly(Vinylidene Fluoride-Cohexafluoropropylene) Nanofibrous Mats As Ionic Liquid Host In Electrochromic Devices. *Polymer*, 2014, köide 55 väljaanne 6, lk 1520-1526.
- [8] W. Cui, X. Li, S. Zhou, J. Weng. Investigation On Process Parameters Of Electrospinning System Through Orthogonal Experimental Design. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, köide 103 väljaanne 5, lk 3105–3112.
- [9] A. Awal, M. Sain, M. Chowdhury. Preparation Of Cellulose-Based Nano-Composite Fibers By Electrospinning And Understanding The Effect Of Processing Parameters. *Composites: Part B* 42, 2011, köide 42 väljaanne 5, lk 1220–1225.
- [10] A. P. Bhattarai, K. B. Thapa, R. B. Basnet, S. Sharma. Electrospinning: How to Produce Nanofibers Using Most Inexpensive Technique? An Insight into the Real Challenges of Electrospinning Such Nanofibers and Its Application. *International Journal of Biomedical And Advance Research*, 2014, köide 5 väljaanne 9, lk.401-405.

- [11] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W-E. Teo, T.C. Lim, Z. Ma. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. ISBN 978-981-4479-6. Singapore. World Scientific Publishing. 2005. Lk 37,48, 103-112.
- [12] Q. P Pham., U. Sharma, A.G. Mikos. Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review. Tissue Engineering, 2006, köide 12 väljaanne 5, lk 1197-1211.
- [13] P. Guptaa, C. Elkins , T. E. Long , G. L. Wilkes. Electrospinning Of Linear Homopolymers Of Poly(Methyl Methacrylate): Exploring Relationships Between Fiber Formation, Viscosity, Molecular Weight And Concentration In A Good Solvent. Polymer, 2005, köide 46 väljaanne 13, lk 4799–4810.
- [14] Z. Li, C. Wang. One-Dimensional nanostructures: Electrospinning Technique and Unique Nanofibers. ISBN 978-3-642-36427-3. Australia. Springer Publisher. 2013. Lk 141.
- [15] T. Uyar , F. Besenbacher. Electrospinning of uniform polystyrene fibers: The effect of solvent conductivity. Polymer, 2008, köide 49 väljaanne 24, lk 5336–5343.
- [16] S.A. Theron, E. Zussman, A.L Yarin. Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions. Polymer, 2004, köide 45 väljaanne 6, lk 2017–2030.
- [17] C.J. Thompson, G.G. Chase, A.L. Yarin, D.H. Reneker. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model. Polymer, 2007, köide 48 väljaanne 23, lk 6913-6922.
- [18] P. Christjanson. Polümeermaterjalid I. Üldised alused. ISBN 9985-59-660-9. Tallinn. TTÜ kirjastus. 2007. Lk 12.
- [19] P. Raghavan, D.-H. Lim, J.-H. Ahn , C. Nah , D. C. Sherrington, H.-S. Ryu , H.-J. Ahn. Electrospun polymer nanofibers: The booming cutting edge technology. Reactive & Functional Polymers, 2012, köide 72 väljaanne 12, lk 915–930.
- [20] J.-H. He, Y.-Q. Wan, J.-Y. Yu. Effect of Concentration on Electrospun Polyacrylonitrile (PAN) Nanofibers. Fibers and Polymers, 2008, köide 9 väljaanne 2, lk. 140-142.
- [21] R. Jalili, M. Morshed, S. A. H. Ravandi. Fundamental Parameters Affecting Electrospinning of PAN Nanofibers as Uniaxially Aligned Fibers. Journal of Applied Polymer Science, 2006, köide 101 väljaanne 6, lk 4350-4357.
- [22] S.Y. Gu, J. Ren, Q.L. Wu. Preparation and structures of electrospun PAN nanofibers as a precursor of carbon nanofibers. Synthetic Metals, 2005, köide 155 väljaanne 1, lk 157–161.

- [23] L.-S. Wan, Z.-K. Xua,, X.-J. Huang, Z.-G. Wang, J.-L. Wang. Copolymerization of acrylonitrile with N-vinyl-2-pyrrolidone to improve the hemocompatibility of polyacrylonitrile. *Polymer*, 2005, köide 46 väljaanne 18, lk 7715–7723.
- [24] P. Christjanson. *Polümeermaterjalid II. Saamine, omadused ja kasutamine*. ISBN 978-9985-59-752-1. Tallinn. TTÜ kirjastus. 2007. Lk 42.
- [25] N.A. El-Ghamaz , M.A. Diab , M.Sh. Zoromba, A.Z. El-Sonbati, O. El-Shahat. Conducting Polymers. VI. Effect Of Doping With Iodine On The Dielectrical And Electrical Conduction Properties Of Polyacrylonitrile. *Solid State Sciences*, 2013, köide 24, lk 140-146.
- [26] [online]
<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/11/Poly%28acrylonitrile%29.png>
(12.05.2015)
- [27] N. Schamag, H. Buschatz. Polyacrylonitrile (PAN) Membranes For Ultra- And Microfiltration. *Desalination*, 2001, köide 139 väljaanne 3, lk 191-198.
- [28] M. A. Gonzalez. An Investigation of Electrochemomechanical Actuation of Conductive Polyacrylonitrile (PAN) Nanofiber Composites. A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Masters Of Science In Mechanical Engineering. 2013. Department Of Mechanical Engineering, Kate Gleason College Of Engineering, Rochester Institute Of Technology. Lk 30-31, 57.
- [29] D. M. Yu, S. Yoon, T.-H. Kim, J. Y. Lee, J. Lee, Y. T. Hong. Properties Of Sulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone)/Electrospun Nonwoven Polyacrylonitrile Composite Membrane For Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal Of Membrane Science*, 2013, köide 446, lk 212–219.
- [30] S. K. Nataraj, K. S. Yang, T. M. Aminabhavi. Polyacrylonitrile-Based Nanofibers—A State-Of-The-Art Review. *Progress In Polymer Science*, 2012, köide 37 väljaanne 3, lk 487–513.
- [31] Y. P. Mamunya, V. V. Davydenko, P. Pissis, E. V. Lebedev. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. *European Polymer Journal*, 2002, köide 38 väljaanne 9, lk 1887–1897.
- [32] P. Raghavana, X. Zhaoa, J.-K. Kima, J. Man. Ionic conductivity and electrochemical properties of nanocomposite polymer electrolytes based on electrospun poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) with nano-sized ceramic fillers. *Electrochimica Acta*, 2008, köide 54 väljaanne 2, lk 228–234.

- [33] M. Yanılmaz, A. S. Sarac. A review: effect of conductive polymers on the conductivities of electrospun mats. *Textile Research Journal*, 2014, köide 84 väljaanne 12, lk 1-18.
- [34] P. Heikkilä, A. Harlin. Electrospinning of polyacrylonitrile (PAN) solution: Effect of conductive additive and filler on the process. *eXPRESS Polymer Letters*, 2009, köide 3 väljaanne 7, lk 437–445.
- [35] W. Cheng, Q. Yu, Q. Zhiming, Y. Yan. Effects of Different Ionic Liquids on the Electrospinning of a Polyacrylonitrile Polymer Solution. *Applied Polymer Science*, 2013, köide 130 väljaanne 4, lk 2359-2368.
- [36] K.N. Marsh, J.A. Boxall, R. Lichtenthaler. Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review. *Fluid Phase Equilibria*, 2004, köide 219 väljaanne 1, lk 93–98.
- [37] S.G. Cull, J.D. Holbrey, V. Vargas-Mora, K.R. Seddon, G.J. Lye. Room-Temperature Ionic Liquids as Replacements for Organic Solvents in Multiphase Bioprocess Operations. *Biotechnology And Bioengineering*, 2000, köide 69 väljaanne 2, lk 227-233.
- [38] X.-C. Zhang, B. Liu. Two Zn and Hg Bromide Salts Based on 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquid: Ionothermal Synthesis, Structures and Supramolecular Organization. *Chemical Society of Ethiopia*, 2012, köide 26 väljaanne 3, lk 407-414.
- [39] P. Wasserscheid, T. Welton. *Ionic Liquids in Synthesis*. ISBN 3-527-30515-7. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim. Strauss Offsetdruck GmbH, Mörlenbach. 2002. Lk 1-9, 50-52, 127.
- [40] S. Agarwal, A. Greiner, J. H. Wendorff. Functional Materials By Electrospinning Of Polymers. *Progress in Polymer Science*, 2013, köide 38 väljaanne 6, lk 963–991.

SUMMARY

Nanofibers are used increasingly in textile- and technicindustries as protection clothing, in healthcare, biotechnology, military and in processes as nanocatalysis and tissue engineering. The advantages of conductive membranes are their high surface to volume ratio, short electric diffuse distance. Electrospun fibers are very light-weight, strong and they can be easily produced. Electrospinning is one method in producing electrostatic nanofibers. Electrospinning method uses high-voltage to form thin polymeric fibers.

The purpose of this research is to study the influence of ionic liquids on the conductivity of electrospun polyacrylonitrile membranes.

In this research 10wt% polyacrylonitrile solutions in dimethylformamide and dimethyl sulfoxide are electrospun. Ionic liquids, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, [BMIM]Cl, 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide, [EMIM]Br and 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, [EMIM]TFSI are used as additives in polymer solutions to produce conductive membranes. The dependence of conductivity of electrospun polyacrylonitrile membranes on ionic liquid concentration is studied. Changes in the morphology of nanofiber membranes with added ionic liquids are examined with SEM analysis.

The research results show the possibility of using ionic liquids as additives to produce conductive polyacrylonitrile membranes with electrospinning method. Membranes with the highest conductivity (0,39 μS) are formed with 10% [EMIM]Br in 10% PAN-DMSO solution. Membranes with the lowest conductivity (0,12 μS) are produced with [EMIM]TFSI. The optimal concentration of ionic liquid for performing electrospinning is 10%. The fibers with the smallest diameters, 227 nm, are obtained with 1% [BMIM]Cl in 10% PAN-DMF solution. The fibers with the largest diameter, 1248 nm, are formed with 10% [EMIM]TFSI in 10% PAN-DMF solution. High conductive membranes with ionic liquids as additives are obtained when the fiber morphology contains no beads, liquid drops and the fibers are smooth and have a flat structure. Fiber morphology depends on the structure and property of ionic liquids and on the volatility of the dilutant.

LISA 1

Tabel 2

PAN lahuste ja membraanide elektrijuhtivuse omavaheline seos

lahusti	IL	kontsentratsioon, %	lahuse elektijuhtivus, $\mu\text{S}/\text{cm}$	membraani elektrijuhtivus, μS
DMF	[BMIM]Cl	1	146,87	0,000001
		2	216,5	0,01
		3	274	0,02
		5	390,33	0,04
		10	570,33	0,16
	[EMIM]Br	1	62,05	0,000001
		2	173,1	0,000001
		3	389,17	0,00008
		5	489,33	0,02
		10	651,39	0,12
	[EMIM] TFSI	1	115,12	0,000001
		2	210,66	0,00004
		3	286	0,0019
		5	494	0,0381
		10	675,33	0,0256
DMSO	[BMIM]Cl	1	71,2	0,000001
		2	115,07	0,0007
		3	217,17	0,04
		5	286,67	0,18
		10	360,83	0,22
	[EMIM]Br	1	65,02	0,000001
		2	109,75	0,000001
		3	181,77	0,00002
		5	262,83	0,00012
		10	423,83	0,39
	[EMIM] TFSI	1	77,87	0,000001
		2	99,57	0,00048
		3	110,37	0,00018
		5	263	0,025
		10	217,17	0,12