



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

POLÜMEERMATERJALIDE INSTITUUT
POLÜMEERMATERJALIDE TEHNOLOOGIA ÕPPETOOL

**ELEKTROKETRUSE PARAMEETRILINE ANALÜÜS NANOKIUDUDE
TOOTMISEKS**

Bakalaureusetöö

Silvester Jürjo

Juhendaja: Mihkel Viirsalu, polümeermaterjalide tehnoloogia õppetool, insener

Kaasjuhendaja: Natalja Savest, polümeermaterjalide tehnoloogia õppetool, teadur

Puidu- ja tekstiilitehnoloogia õppekava, kood KAOB02/14

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 tööde korral) toodud autorlus välja põhitekstis.

Silvester Jürjo

SISUKORD

LÜHENDID	4
SISSEJUHATUS.....	5
I ELEKTROKETRUSPROTSESSI TEOREETILISED ALUSED	7
1.1 Elektroketruse protsessi tutvustus: aparatuur, protsessi üldpõhimõte	7
1.2 Elektroketruse protsessi määravad omadused	9
1.2.1 Lahusti mõjud.....	9
1.2.2 Lahuse omadused.	10
1.2.3 Elektriline pinge	12
1.2.4. Teised elektroketruse protsessi mõjutavad tegurid	14
1.3 Elektroketrusmeetodil saadavad produktid	18
1.4 Kiudude funktsionaliseerimine.....	19
1.4.1 Lisandite mehhaaniline segamine või kiudude katmine	19
1.4.2. Pookimine.....	20
1.5 Elektroketruse teel saadud polümeeride kasutamine	22
II ELEKTROKETRUSE LABORATOORSED TÖÖD	24
2.1 Töö eesmärk	24
2.2 Katsete läbiviimine.....	24
2.3 Tulemuste analüüs	28
2.3.1 Polümeeri lahuse kontsentratsiooni mõju	28
2.3.2 Rakendatava pinge mõju	30
2.3.3 Polümeeri lahuse voolukiiruse mõju	32
2.4 Järeldused	33
2.5 Katseandmete statistiline regressioonanalüüs	34
KOKKUVÕTE.....	37
SUMMARY	39
KASUTATUD ALLIKATE LOETELU.....	40
LISAD	44
Lisa 1. SEM pildid katsekehadest (3000x suurendus)	44
Lisa 2. SEM pildid PVA katsekehadest	53

LÜHENDID

Ce – tseerium

cP – sentipuaas

DMA – dimetüülatsetaamid

DMF – dimetüülformamiid

DMSO – dimetüülsulfoksiid

J – džaul

K – kelvin

KH_2PO_4 – kaaliumdivesinikfosfaat

kV – kilovolt

ml/h – milliliitrit tunnis

mm – millimeeter

M_w – keskmine molaarmass

NaCl – naatriumkloriid

nm – nanomeeter

Pa – paskal

PAN – polüakrüülnitriil

PS – polüstüreen

PVA – polüvinüülalkohol

SEM – skaneeriv elektronmikroskoop

THF – tetrahüdrofuraan

TTÜ – Tallinna Tehnikaülikool

UV – ultraviolet

SISSEJUHATUS

Elektroketruse meetodil kiudude valmistamist on viimase paarikümne aasta jooksul väga intensiivselt uuritud. Selle aja jooksul on elektroketruse teoreetiliste nähtuste uurimist või mõnede kiudude rakendusvaldkondi käsitlevate uurimistööde arv kasvanud tuhandeteni. Tallinna Tehnikaülikooli Polümeermaterjalide Instituudis on viimaste aastate jooksul tegeldud elektroketruse teel saadud polümeeri kiudude elektrotehniliste rakenduste otsimisega. Antud töö on pühendatud selle valdkonna uurimisele.

Töö eesmärk on leida elektroketruse protsessi oluliselt mõjutavad töötlemisparameetrid ning hinnata töötlemisparameetrite mõju ulatust.

Varasematele teoreetilistele käsitlustele tuginedes püstitati töö alguses hüpotees, et tekkivate kiudude kvaliteedi seisukohast on kõige olulisemad kasutatud polümeeri lahuse kontsentratsioon ning rakendatava elektrilise pinge suurus. Need on kiudude kvaliteedi jaoks kriitilise tähtsusega näitajad. Lisaks sellele on töö eesmärgiks välja selgitada süstlapumba kaudu reguleeritava lahuse voolukiiruse muutmise mõju avaldumine kiududele.

Saadud kiudude juures on kõige olulisemana hinnatud nende diameetrit. Kiu diameeter määrab ära kiudude eripinna suuruse ning eripind omakorda määrab kiudude funktsionaalsed omadused. Seetõttu oli töö eesmärgiks valmistada võimalikult väikese diameetriga kiudusid. Teisteks olulisteks omadusteks on kiudude struktuur ning ühtlane joondatus, kiudude terviklikkus ning erinevate defektide puudumine. Defektide tekkimisel on oluline välja selgitada nende võimalik tekkepõhjus ning võimalused defektide vältimiseks.

Antud töö koosneb kahest suuremast osast: esimeses osas antakse põhjalikum elektroketruse meetodi teoreetiline ülevaade, kusjuures suurem tähelepanu on pööratud tähtsate töötlemisparameetrite kirjeldamisele. Järgnevas, laboratorsete tööde etapis, uuriti kõige olulisemaid parameetreid. Teoreetilises osas on välja toodud rohkem olulisi tegureid, kõigega ei olnud töö praktilise osa käigus võimalik arvestada. Edaspidiste uuringute käigus tasub nendele võimalusel siiski tähelepanu pöörata. Eriti tuleks tähelepanu pöörata polümeeri lahust väljutava nõela kaugusele vastuvõtu kollektorist, sest teoreetilistele käsitlustele tuginedes avaldavad need kiu diameetrile väga olulist mõju. Antud töö raames oli nõela ja vastuvõtu kollektori vahemaa lähteülesandega fikseeritud ning seda parameetrit ei uuritud.

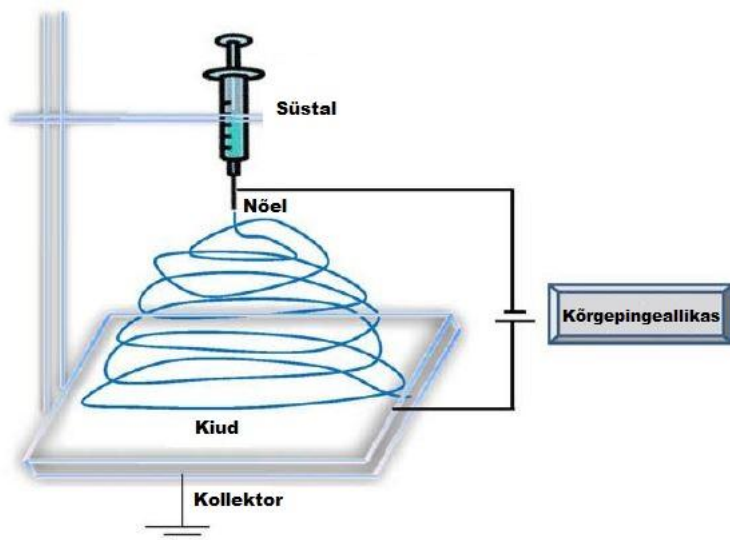
Töö teine osa kirjeldab laboratoorsete tööde käiku, mille jooksul valmistati viiest polümeerist erinevate kontsentratsioonidega lahused. Lahustena valmistati PAN+DMF, PAN+DMSO, PS+DMA, PS+(DMF-THF vahekorras 4:1) ning PVA vesilahused. Lahuseid elektrokedrati erinevate pingete juures. Vajadusel reguleeriti ka lahuse voolukiirust. Töö tulemusena valmisid polümeerkiududest matid, mida uuriti täiendavalt optilise ning skaneeriva elektronmikroskoobi abil.

Katseandmete analüüsile tuginedes on töö lõpptulemusena välja pakutud iga polümeeri lahuse optimaalne kontsentratsioon, rakendatava pinge suurus ning lahuse voolukiirus. Töö tulemuste esitamisel on arvestatud sellega, et neid kasutatakse edaspidistes täiendavates uuringutes.

I ELEKTROKETRUSPROTSESSI TEOREETILISED ALUSED

1.1 Elektroketruse protsessi tutvustus: aparatuur, protsessi üldpõhimõte

Elektroketruse meetodi all mõistetakse polümeerkiudude saamist polümeeri lahusest, sulamist või geelimassist kõrgepingelise elektrostaatilisest jõu abil. Polümeeri lahus laetakse kõrgepingelise alalisvooluga, mille tulemusena rakendub lahuse suhtes venitusjõud ning lõpptulemusena moodustuvad tahked kiud. Kiudude kvaliteedi määravad ära mitmed erinevad parameetrid, millest olulisemad on lahuse viskoossus ning rakendatava elektrilise pinge suurus. Lihtsaim elektroketruse seade koosneb süstlast, kus sees on vedelas olekus polümeer, kahest elektroodist ning kõrgepinget tekitavast alalisvoolu allikast. Polümeeri lahuse ühtlase voolukiiruse tagamiseks on süsteemis kasutusel süstlapump. Vedel polümeer surutakse mehhaaniliselt süstlanõela otsa. Elektroketruse seadme toimemehhanism on kujutatud joonisel 1. Süstla nõelast väljuv polümeer moodustab koonuse taolise struktuuri, mida nimetatakse Taylori koonuseks. Taylori koonust on kujutatud joonisel 2. Koonuse otsast väljuv polümeer moodustab kiu, mis koondatakse kokku maandatud vastuvõtjale ehk kollektorile. Vastu võtvale kollektorile kogunenud kiud on kõrgepinge tõttu on saavutanud nanomeetrite või mikromeetrite skaalas läbimõõdu. [1]



Joonis 1. Elektroketruse seadme skeem [2]

Elektroketrusprotsessi seisukohalt on oluline:

- 1) Sobiva lahusti olemasolu kus polümeer dispergeerub.
- 2) Lahusti aururõhk peab olema sobiv lahusti piisvalt kiireks aurustumiseks ning kiude terviklikult kollektorile jõudmiseks, samas peab lahusti aurustuma piisavalt aeglaselt, et kiud jõuaks saavutada nanomõõtmed.
- 3) Vedela polümeeri viskoossus ei tohi olla liiga suur, mis takistaks polümeeri lahuse süstlast väljumist, samas peab polümeeri lahuse viskoossus olema piisavalt suur, mis takistaks polümeeri vaba väljavoolamist süstla nõelast. Liiga suure või liiga väikese viskoossusega polümeeri lahused ei ole kiu moodustamiseks sobivad.
- 4) Elektriline pinge peab olema piisav ületamiseks polümeeri lahuse viskoossust, pindpinevust ning säilitamiseks moodustuva polümeerkiu püsivust.
- 5) Vahemaa süstla nõela ja maandatud kollektori vahel ei tohi olla liiga väike, mis põhjustaks sädemete tekkimist. Nõela ja kollektori vaheline vahemaa peab olema piisavalt suur võimaldamaks lahustil piisava kiirusega aurustuda. [1]

1.2 Elektroketruse protsessi määravad omadused

Elektroketruse jaoks kasutatava polümeeri valikut mõjutab tema molaarmass ja molaarmassiline jaotus ehk polüdisperssusindeks. Eelistatud on kõrgem molaarmass ning võimalikult suur polüdisperssus. Suure polüdisperssusindeksiga polümeer võimaldab saada sama lõpptulemuse, kasutades väiksema kontsentratsiooniga polümeeri lahuseid. See väljendub materjali kulu vähenemises. Võrreldes monodispersse polümeeriga on suurema polüdisperssusega polümeere kasutades võimalik saada ühtlasema morfoloogiaga pikemaid kiudusid.

Polümeeri lahuse kontsentratsioon mõjutab otseselt lahuse viskoossust, mis omakorda mõjutab elektroketrusprotsessi stabiilset kulgemist. Suurema molekulmassiga polümeeride lahustamisel saadakse kõrgema viskoossusega lahus. Väiksema molaarmassiga polümeeride lahustel on väiksem viskoossus. Igal polümeeril on tema alumine molaarmassi ning lahuse viskoossuse piir, selleks et seda saaks veel elektroketrusel kasutada. [3,4]

Polümeeri struktuuril on oluline mõju tema lahustuvusele: suurema molaarmassiga polümeeril võtab samas lahustis lahustumine kauem aega kui samal polümeeril, millel on madalam molaarmass. Molekulisised jõud on pikema ahelaga polümeeris suuremad ning lahustil kulub polümeeris difundeerumiseks rohkem aega. Ristseotud polümeerid ei lahustu üldse, sest molekuli kooshoidvad jõud on suuremad kui polümeeri-lahusti omavahelised vastastikmõjud. Kõrgema kristallilisuse määraga polümeerid lahustuvad halvemini, kuna lahusti ei pääse nii kergesti suurema korrastatusega polümeeri ahelate vahele. [1]

1.2.1 Lahusti mõjud.

Lahusti peab suutma polümeeri lahustada ning olema elektroketruse protsessil rakendadav. Hea polümeeri lahustumine lahustis ei taga veel edukat elektroketruse protsessi. Lahusti valik määrab ära ka polümeeri minimaalse kontsentratsiooni selleks, et elektrilise pinge rakendamisel tekiks polümeeri lahusest kiud. Minimaalsest väiksema kontsentratsiooniga lahusele pinge rakendamisel eralduvad polümeeri lahusest vaid üksikud tilgad. Erinevate lahustite kasutamisel on minimaalse kontsentratsiooni väärtus erinev. Hea lahusti või mitmekomponendiliste lahustite kasutamisel hea lahustite süsteemi valik on et elektroketruse protsessi õnnestumise seisukohalt kriitilise tähtsusega parameeter. Lahusti lahustamise võime määravad ära erinevad tegurid: dispersioonijõud, polarisatsioonijõud ning vesiniksidemete moodustamise võime.

Sagedasti kasutatakse empiirilisel teel saadud Teas´e graafikut, kus on kokku võetud erinevad lahustuvuse parameetrid ning nende abil määratakse erinevate polümeeride lahustuvus mingis lahustis. Üldjoontes on hea lahusti leidmine, lahustuvuse mehhanismi hea teoreetiline põhjendamine ning eriti mitmekomponendiliste lahustite süsteemi koostamine väga keeruline ülesanne, mida senini ei ole suudetud päris edukalt lahendada. Siiaamaani saadakse väga palju infot eksperimentaalse katsetamise tulemusena. [4]

1.2.2 Lahuse omadused.

Lahuse omadused on olulised stabiilse elektroketruse protsessi ning kiu morfoloogia seisukohast. Olulised lahuse parameetrid on selle pindpinevuse suurus, viskoossus, lenduvus ning elektriline juhtivus.

Elektroketruse protsessi käigus laetakse polümeer kõrgepingega, kusjuures laengu suurus peab ületama lahuse pindpinevuse poolt tekitatud jõu. Laetud polümeer liigub negatiivse pingega laetud nõelalt potentsiaalide vahe tõttu kollektori poole. Selle käigus venib polümeer välja. Suure lahuse pindpinevuse tulemusena võib polümeeri lahus hakata kollektorile kogunema eraldi tilkadena. See on omaette polümeeri lahuse töötlemise protsess, mis kannab nime elektropiserdamine. Elektropiserdamise käigus polümeeri lahusest kiudu ei moodustu. Polümeeri lahuse suur pindpinevus on ka kiududele moodustuvate helmeste tekkimise põhjuseks. Pindpinevusjõud on sõltuv lahuse temperatuurist. Kõrgemal temperatuuril on lahuse pindpinevusjõud väiksemad. [1]

Viskoossus polümeeri lahuses iseloomustab polümeeriahelate omavahelist kokku põimitust ja sellega kaasnevat takerdumist nende ahelate vabas liikumises. Kui lahuse viskoossus on liiga madal (ehk siis polümeeri kontsentratsioon on madal), siis moodustuvad lõpp-produktina polümeeri kiudude asemel polümeeri lahuse tilgad. [6] Lahus peab olema tingimata polümeerne. Monomeerne lahus on madala viskoossusega ning laguneb elektroketrusprotsessi käigus polümeeri tilkadeks, seetõttu ei ole monomeerse lahuse elektroketrus võimalik. [7]

Väikese viskoossuse juures tekivad kiududele helmed. See on ebasoovitav nähtus, sest kiududel paiknevaid helmeid võib pidada protsessi defektiks. Elektroketrusprotsessil on eesmärgiks saada ühtlase diameetriga siledad või poorsed kiud. Piisav viskoossus tagab polümeeri lahuse koospüsümise ning takistab selle lagunemist osakesteks. Selline elektroketrusprotsess on stabiilne. Uuringud on näidanud, et lahuse ketrusel tekivad kiududele kõigepealt helmed, lahuse viskoossuse suurenedes muutuvad helmed esmalt sfääri kujuliseks,

siis edasi vardakujuliseks ning lõpuks saadakse juba ühtlane sile ilma helmesteta kiud. Koos lahuse viskoossuse kasvuga suureneb ka kiu diameeter. Võib oletada, et see on põhjustatud lahuse poolt avaldatavast takistusest lahuse venitamise suhtes. Teatud piirini on suurema viskoossusega lahustest võimalik saada kvaliteedilt paremaid kiudusid. Teisest küljest, ülemäära suure viskoossusega lahuse pumpamine läbi süstla nõela on raskendatud. Lisaks sellele põhjustab liiga suur viskoossus polümeeri lahuse kuivamise süstla nõela avas enne ketrusprotsessi algust. [6]

Polümeeri lahuse joa kollektorile kiirendamise ajal lahusti lendub. Kui lahuse kollektorile jõudmise ajaks on kogu lahusti aurustunud, siis moodustub üksik kiud. Kui lahusti aurustumine on liiga aeglane, siis ei pruugi kiudu moodustuda ning kollektori pinnale tekib ainult polümeeri lahusest õhuke kile. Lahusti aurustumine sõltub mitmest asjaolust: lahusti aururõhk, keemispunkt, erisoojus, entalpia ja aurustumissoojus, lahuse molekulide omavaheline vastasmõju, lahuse ja lahustatava aine molekulide omavaheline vastasmõju, lahusti pindpinevus ning õhu liikumine polümeeri lahuse kohal. Aururõhk sõltub lahusti molekuli massist, aurustumissoojus on avaldatav Clausius- Clapeyroni võrrandiga:

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{M\lambda}{RT^2}$$

kus p – aururõhk, Pa

T – absoluutne temperatuur, K

M – lahusti molaarmass, $\frac{g}{mol}$

– aurustumissoojus, J või cal

R – universaalne gaasikonstant

Kuna lahusti aurustumist kirjeldavad väga keerulised matemaatilised funktsioonid, siis praktikas kasutatakse eksperimentaalseid näitajaid. [1].

Lahuse venimist põhjustab elektrilaengute tõukumine lahuse pinnal. Lahuse juhtivust tõstes kannab nõelast väljatulev polümeeri juga endaga kaasa rohkem laenguid. Kasvanud laengute hulk venitab polümeeri lahust rohkem välja. Paremini välja veninud lahus annab tulemuseks siledama ja ühtlasema kujuga kiud, lisaks on kiududel väiksem diameeter. Vähene laengukandjate hulk ja lahuse ebapiisav väljavenitamine põhjustavad kiududel helmeste tekkimise. Mittejuhtivat ehk ilma vabade laengukandjateta polümeeri elektroketrusprotsessis ei

ole üldse võimalik kasutada. Elektroketruse protsessi käigus on eelistatud võimalikult väikese diameetriga kiudude tekkimine. Kiu diameetrit ei ole võimalik siiski lõputult vähendada. Kiu diameetri vähenemise käigus kasvavad viskoelastsed jõud, mis lõpuks ületavad kuloniliste jõudude toime. See tähendab, et lahuse viskoossuse tõttu on vastupanu venitamisele suurem kui laengukandjate poolt tehtav töö, mis lahust venitab. Lahuse juhtivust saab tõsta laengukandjate lisamisega. Selleks saab lahusele lisada soola või polüelektrolüüte. Laengute hulga kasvades on ketrusprotsessis võimalik kasutada väiksemat pinget. Suurem laengukandjate hulk kasvatab ka nõelast väljuva polümeerijoa liikumise ebastabiilsust (painutamise jõud kasvavad), selle tulemusena maanduvad polümeeri kiud suuremal kollektori pindalal. Sellest tulenevalt on tekkinud kiududel väiksem diameeter. Laengukandjatest avaldavad suuremat mõju väiksemate mõõtmetega ionid kuna nende liikuvus on suurem: näiteks on NaCl mõju tugevam kui KH_2PO_4 , vastavalt sellele on NaCl kasutamisel saadud lõpptulemusena väiksema diameetriga kiud. Lahuse elektrijuhtivust saab vähendada lahuse pindaktiivsust vähendades. Pindaktiivsuse vähendamiseks lisatakse lahusele pindaktiivset ainet nagu näiteks bensüülammooniumkloriidi. Selle tulemusena vähenes kiudude diameeter. Lahuse juhtivuse suurenemisele võib kaasa aidata ka lahuse pH muutmine. Üheks näiteks on atsetaatselluloos, mille lahus muudeti aluselimaks ning see muutis saadud kiudude diameetri oluliselt väiksemaks. Mõnel juhul võib soola lisamine tuua kaasa lahuse viskoossuse olulise kasvamise. Selle tulemusena saadakse küll suurema juhtivusega lahus, samas on viskoelastsed jõud suuremad kui kulonilised jõud ning kiu diameeter hoopis kasvab. Lahuse omadusi kujundab olulisel määral ka lahusti dielektriline konstant. Kõrgema dielektrilise näitajaga lahustid aitavad vähendada kiududel helmeste tekkimist ning saadakse väiksema diameetriga kiud. Sellise tulemuse annab näiteks N,N-dimetüülformamiidi lisamine. Väga oluline on polümeeri ning lahusti omavaheline vastasmõju – liiga nõrk vastasmõju põhjustab helmeste tekkimise kiududel. [6,8,9]

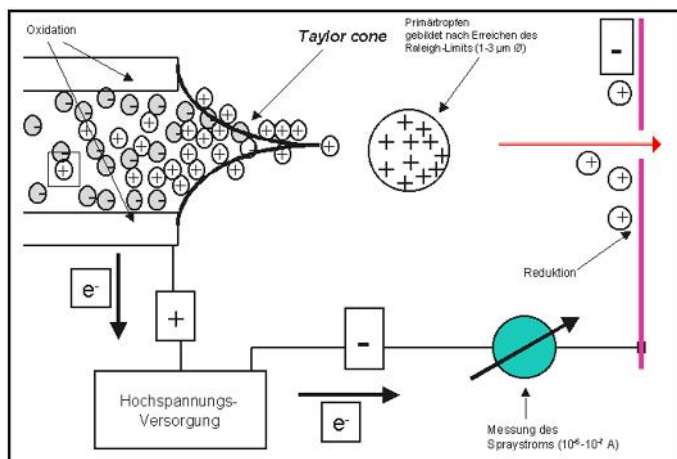
1.2.3 Elektriline pinge

Kasutatav pinge mõjutab ketrusprotsessil saadavate kiudude morfoloogiat. Protsessi toimumiseks on vajalik kõrgepinge, mis annab lahusesse laengud. Välise elektrivälja rakendamine käivitab protsessi, mille käigus elektrostaatilised jõud ületavad lahuse pindpinevuse. Kõrgepinge võib olla nii negatiivse kui ka positiivse laenguga ning selle absoluutväärtuse suurus peab kiudude moodustumiseks olema vähemalt 6 kV. Sellise pinge juures moodustub lahuse tilgast Taylori koonus, mis väljendab elektrostaatiliste jõudude ja lahuse pindpinevuse vahelist tasakaalu. Stabiilse Taylori koonuse tekkimine on elektroketruse

protsessi tekkimise seisukohast väga oluline näitaja. Sõltuvalt polümeeri lahuse voolukiirusest võib stabiilse Tayloriga koonuse moodustumiseks vajalik pingeline olla ka suurem. Kõrgem pingeline põhjustab väiksemate mõõtmetega ning ebastabiilsema Tayloriga koonuse tekkimise. Kui pingeline tõttu kiirendatakse lahust ettenähtud voolukiirusest rohkem, siis tõmmatakse Tayloriga koonus süstla nõela sisse. Rakendatav pingeline ning elektrivälja mõjutavad mõlemad saadava kiu kuju. Suurem pingeline ja elektrivälja põhjustavad suurema kiu venimise ning koos sellega kiu diameetri vähenemise. Lisaks saavutatakse lahuses oleva suurema laengute hulga lahusti kiirem aurustumine ja lõpptulemusena saadakse kuivemad kiud. Madala viskoossusega lahusele kõrgema pingeline rakendamine võib kaasa tuua mitme kiu samaaegse tekkimise. Sellel on kiudude diameetrit vähendav efekt. Madalama pingeline rakendamisel saavutatakse lahusti parem aurustumine tänu sellele, et polümeerijoa lennuaeg kollektorini on suurem ning lahustil on aurustumiseks rohkem aega. Seega määravad kõrgema pingeline puhul lahusti aurustumist laengukandjate hulk, madalama pingeline juures polümeerijoa lennuaeg kollektorini.

Mõned uuringud on näidanud pingeline suurendamisega helmeste arvu kasvu kiududel. See võib tunduda vastuoluline, sest suurem pingeline venitab kiudu rohkem ning selle tõttu peaks helmeid vähem tekkima. Järelikult mõjutavad helmeste tekkimist kiududel mitmed faktorid, mis võivad olla vastandlike omadustega. Helmeste tekkimise põhjusena võib oletada Tayloriga koonuse mõõtmete vähenemist suurema rakendatud pingeline tulemusena, eriti kui suurema pingeline tulemusena on Tayloriga koonus tõmmatud süstla nõela sisse. See vähendab kollektorile kiirendatava polümeeri joa stabiilsust. Väga suure pingeline rakendamisel on täheldatud, et helmed hakkavad omavahel kokku liituma, mille lõpptulemuseks võib olla suurema diameetriga ühtlase kiu tekkimine.

Suur pingeline ei mõjuta ainult kiu füüsikalisi omadusi vaid suurendab ka kristalliinsust. Suurem pingeline kiirendab süstlast väljuva polümeeri juga rohkem, polümeer maandub kollektoril nii kiiresti, et ei jõua ennast ruumiliselt korrastada. Tulemuseks on suurem kristalliinsus. Polümeeri kiududel oleks ajaliselt piisava korrastumise tingimustes tendents hoopis relakseeruda ning orienteerida end hajutatult. Suurem kristalliinsus saadakse välise mõjutamise tulemusena, iseeneslike protsesside tulemusena oleks kristalliinsuse määr madalam. Kristalliinsuse kasv pingeline suurenedes ei ole siiski lõputu. Teatud pingeline väärtusest alates hakkab kiudude kristalliinsus taas vähenema. Kiudude ruumilist paigutust on võimalik kujundada rakendatava elektriväljaga manipuleerides, näiteks võidakse kasutada suuremat arvu elektroode või näiteks muuta kollektori kuju. [6,10, 11,12].



Joonis 2. Taylori koonuse tekkimine [13]

1.2.4. Teised elektroketruse protsessi mõjutavad tegurid

Laetud süstla nõela ja kollektori vaheline distants ehk elektroodide omavaheline kaugus

Nõela ja kollektori vaheline distants mõjutab nii polümeerijoa kollektorile lendamise aega kui ka elektrivälja tugevust nõela ja kollektori vahel. Polümeerkiu moodustumiseks on oluline piisavalt suur nõela ja kollektori vaheline distants. Vahemaad vähendades lüheneb polümeerijoa lennuaeg ning suureneb nõela ja kollektori vahel olev elektriväli, mis täiendavalt polümeerijoga kiirendab. Selle tõttu ei jõua lahusti täielikult aurustuda ning kiud kleepuvad nii kollektorile kui ka omavahel. Kiududest kangaste valmistamisel hakkavad üksteise külge kleepuma erinevad kanga kihid. Kanga kihtide omavaheline kokku kleepumine ei ole alati ebasoovitav nähtus, sest kleepunud kiudude kihid suurendavad kanga mehhaanilist tugevust. Sõltuvalt polümeerijoa lahusest võib nõela ja kollektori vahelise distantsi muutmine anda tulemusi, samas võib ka juhtuda, et olulist efekti sellega ei kaasne. Tavaliselt tekib lühikese nõela ja kollektori vahemaa korral kiududele rohkem helmeid. Nõela ja kollektori vahelise distantsi lühendamisel on sama efekt, mis pinge tõstmisel. Järelikult mõjuvad kollektori suunas lendavale kiule suuremad destabiliseerivad jõud ning see soodustab helmeste tekkimist. Optimaalse vahemaa korral venitatakse kiudu piisavalt ning sellisel juhul kiududele helmeid ei teki. Vahemaa suurendamisega kaasneb üldiselt kiudude diameetri kahanemine. Teatud vahemaast alates muutub elektriväli nii nõrgaks, et kiududele ei mõju enam venitavad jõud. Sellisel juhul hakkab kiudude diameeter taas kasvama. Enamike polümeerijoa lahuste puhul on olemas nõela ja kollektori vahelise kauguse optimaalsed väärtused. [7]

Polümeeri lahuse voolu kiirus süstla nõelas

Süstlapump võimaldab reguleerida polümeeri lahuse süstlast väljumise kiirust. Polümeeri lahuse voolu kiirus määrab ära selle, kui palju polümeeri lahust on elektroketruse protsessis kasutada. Iga pinge väärtuse juures on olemas optimaalne lahuse voolu kiirus, mis tagab stabiilse Taylori koonuse olemasolu. Liiga suure lahuse voolu kiiruse korral kasvab kiu diameeter ning tekkivate helmeste läbimõõt kasvab. Suurem lahuse kogus põhjustab ka lahusti ebapiisavat aurustumist, mille tõttu polümeerkiud omavahel kokku kleepuvad. Seega on parema tulemuse saavutamiseks vajalik kasutada võimalikult väikest lahuse kogust, samas peab olema tagatud Taylori koonuse olemasolu. [6,14]

Temperatuur

Temperatuuri tõusuga kaasneb lahusti lenduvus ning lahuse viskoossuse alanemine. See parandab polümeeri lahustuvust ning võimaldab lahust elektriväljas paremini venitada. Tulemuseks on üldiselt peenem ja ühtlasema diameetri jaotusega kiud. Selline temperatuuri tõstmine ei osutu sobivaks biopolümeeridele, mis võivad oma funktsionaalsuse kaotada. [1]

Kollektori mõju

Elektroketruse toimumiseks on vajalik elektrivälja olemasolu süstla nõela ning kollektori vahel. Kollektor on maandatud ning on valmistatud juhtivast materjalist, väga sobiv on alumiiniumist fooliumpaber. Juhtivast materjalist kollektor tagab ühtlase potentsiaalide vahe nõela ja kollektori vahel. Mittejuhtivast materjalist kollektorile kogunevad kiud alguses kiiresti, kuid kiiresti tekib kiudude küllastus vastu võtval kollektoril nii, et lõppkokkuvõttes on kollektori pinnal kiudusid vähem. Võrreldes juhtivast materjalist kollektoriga on mittejuhtivast materjalist kollektorile kiud hõredamalt pakitud. Selle põhjuseks on kiudude vahel tekkiv elektriline tõukumine kuna kiud on samanimeliselt laetud. Tulemuseks võib olla kolmedimensionaalse kiudude struktuuri tekkimine kollektoril (nt. kargstruktuur). Kiudude pinnale tekivad jääklaengud, mis viivad kiudude struktuuri halvenemiseni (nt. tekivad kiudude sisse ulatuslikud lohud). Polümeerikanga struktuur sõltub kollektori poorsusest. Poorsema struktuuriga kollektorile on saavad kiud hõredamini pakitud, samas kui ühtlase pinnaga fooliumile pakitakse kiud tihedamini. Poorsema struktuuri saamiseks kasutatakse näiteks metallvõre kujulist kollektorit. Vastu võtva kollektori puhul on oluline, kas ta on staatiliselt paigal või on liikuv. Pöörleva trumli eeliseks on parem lahusti aurustumine, kuna selleks on rohkem aega.

Teiseks on pöörleva trumli abil võimalik saada joondatud kiudusid, mida kasutatakse erinevates rakendustes. Kiu struktuuri seisukohalt on oluline kollektori pöörlemise kiirus. Selleks, et tekiks joondatud kiududega kangas, peab trumli pöörlemise kiirus ületama polümeeri lahuse kollektorile liikumise kiirust. Vastasel juhul jäävad kiud trumlile ebakorrapäraselt. Optimaalseks kollektori pöörlemise kiiruseks võib pidada ligikaudu 8000 pööret minutis. [15]

Nõela diameeter

Väiksem nõela diameeter aitab ära hoida helmeste tekkimist kiududel. Teiseks tekib vähem polümeeri ummistumisi. Selle põhjuseks on polümeeri väiksem kokkupuutepind õhuga, mis lahust aurustaks ja kuivataks. Kolmandaks annab väiksema diameetriga nõela kasutamine tulemuseks väiksemad kiud. Väiksema suurusega polümeeri tilgal nõela otsas on suurem pindpinevus. See nõuab tema kollektorile kiirendamiseks suuremat elektrivälja. Kui süstla nõela diameeter on liiga väike, ei ole sealt võimalik polümeeri viskoosset lahust läbi pumbata. Kasutades koaksiaalset nõela (ühe nõela sees on ühistelgselt veel teine väiksema raadiusega nõel) on võimalik elektroketrusel saada kas seest õõnsat nanotoru tüüpi kiudu või toota kahekomponentset kiudu, kus üks kiht on kaetud teise kihiga. Sellisel juhul on mõlemal kihid erineva omadusega (nt. sisemine kiht on elektrit juhtivast materjalist ning väline kiht toimib isolaatorina. [1,16].

Niiskus

Mõnedesse polümeeridesse imendub vesi paremini. Seda võivad soodustada ka kergesti lenduvad lahustid. Suhtelisel niiskusel alla 50% ei ole kiu struktuurile mingit mõju. Suurema niiskuse puhul tekivad kiududesse ümmarguse kujuga poorid, mis teatud tingimustes võivad omavahel liituma hakata ning moodustuvad ebakorrapärase kujuga poorid. Niiskuse hulk määrab ka pooride sügavuse. Lahusti aurustumine sõltub niiskuse hulgast. Madala niiskuse tingimustes aurustub lahusti oluliselt paremini. Kui lahusti aurustumine muutub kiiremaks kui polümeeri lahuse eemaldamine nõela avast, on tulemuseks lahuse ummistumine nõela otsas. Sellisel juhul on stabiilset elektroketruse protsessi võimalik läbi viia ainult lühikese aja jooksul. Võib oletada, et kõrgem niiskus aitab paremini maandada ka jääklaenguid, samas ei ole see efekt lõpuni kindlaks tehtud. [1,17]

Rõhk

Rõhu langetamine ei soodusta elektroketruse protsessi. Atmosfääri rõhust madalamal rõhul hakkab polümeeri lahus süstlast vabalt välja tilkuma. See takistab stabiilse lahuse joa tekkimist ning selle kiirendamist kollektori pinnale. Väga madalal rõhul on elektroketrus võimatu, sest toimub laetud polümeeri lahuse maandamine. [1]

1.3 Elektroketrusmeetodil saadavad produktid

Sõltuvalt elektroketruse tingimustest on võimalik saada erineva struktuuriga kiudusid. Niisketes tingimustes on võimalik saada poorset kiudu. Pooride hulka ja mõõtmeid kujundab oluliselt lahusti aururõhk. [17] Lindikujuliste polümeeride saamiseks kasutatakse suurema molaarmassiga polümeere ning suuremaid polümeeri lahuse kontsentratsioone [18]. Elektrivälja jõudusid ja pindpinevusjõudusid mõjutades on võimalik saada hargnenud kiud. Seda põhjustab algselt ühe polümeeri joa hargnemine mitmeks joaks [19]. Spetsiaalseid seadmeid kasutades on võimalik saada helikaalseid kiudusid. Sellist kiudu saadi kasutades polümeerina poliüaniliinsulfoonhapet [12]. Mitmekülgsema kasutusvaldkonnaga on seest õõnsad kiud. Peale polümeeride on võimalik lähtematerjalina kasutada veel keraamikat või metalli. Nanotorusid on võimalik valmistada peamiselt kahel meetodil. Esimesel juhul valmistatakse esimene polümeer, mis keemilise aurustamise teel kaetakse teise polümeeriga. Seejärel sisemine polümeer eemaldatakse. Teisel juhul (mis on levinum meetod, kuna protsessis on ainult üks etapp), kasutatakse koaksiaalset nõela. Koaksiaalset nõela kasutades on võimalik valmistada mitmekomponendilist kiudu. Sealjuures on välise kihina võimalik kasutada materjale, mida ei saa elektroketruse abil kiududeks vormida. Kiud moodustuvad sisemisest kihist ning välimisest kihist moodustub kattekiht. [16,20] Vahel soovitakse saada joondatud kiududega kangaid. Ühtlaselt joondatud kiudude mehaanilised omadused on paremad. Sellisel juhul kasutatakse kiudude valmistamisel vastu võtva kollektorina trumlit, mis pöörleb väga suure kiirusega. Nii on võimalik saada ühtlast kangast või toota polümeerkiududest matte [21] Ühtlastest kiududest kanga tootmine on siiski veel suureks väljakutseks, kuna elektroketrusel saadavad kiud ei ole mehhaaniliselt piisavalt tugevad, et neid saaks traditsiooniliste kangaste töötlemise seadmetega töödelda. See asjaolu raskendab kiudude tööstuslikku massilist tootmist. Ühe lahendusena katsetatakse tavaliste niitide kasutamist südamikuna ning nende katmist elektroketrusel saadud kiududega. Antud meetodi puhul püütakse samaaegselt ära kasutada tavaliste niitide mehhaanilist tugevust ning nanomõõtmetes kiudude suurt eripinda. [1]

1.4 Kiudude funktsionaliseerimine

Mehhaaniliselt heade omadustega polümeerid on reeglina keemiliselt ja bioloogiliselt inertsed ning neil ei ole eriomadusi. Selleks, et polümeerne nanokiud hakkaks täitma mingit funktsiooni, on teda vaja funktsionaliseerida. Näiteks peavad toksilisi kemikaale püüdvad agendid olema kovalentselt kinnitatud nanokiudude külge, et nad seal oma ülesannet täita saaksid. Muudetavateks omadusteks võivad olla kiudude pinna keemiline koostis, hüdrofoobsus, pinna karedus, kristalliinsus, juhtivus, pinna libedus ning ristsidemete tihedus pinnaühiku kohta. Keemiliselt mitteinertsete omadustega polümeerid, mida ei oleks vaja funktsionaliseerida, on tavaliselt halbade mehhaaniliste omadustega ning seetõttu neid kasutada ei saa. Funktsionaliseerimiseks on kasutatud erinevaid tehnikaid: polümeerile lisandite segamine, kattekihi lisamine kiududele, kiiritamine elektromagnetlainetega; kiiritamine elektronide, ioonide või vooga; koroonalahenduse või plasmaga töötlemine, keemiline kiudude katmine aurustatud osakestega (chemical vapor deposition), gaasidega oksüdeerimine ning metallosakeste lisamine. [1]

1.4.1 Lisandite mehhaaniline segamine või kiudude katmine

Kõige lihtsamate meetodite hulka kuuluvad lisandite segamine polümeeri massile ja kattekihi lisamine. Meetodi puuduseks on kiu pinna ebahühtlased omadused, mida põhjustab funktsionaalsete osakeste kadumine kiu pinnalt aja jooksul. Probleemile ei ole vaja pöörata tähelepanu juhul kui funktsionaalse materjali kadu on piisavalt aeglane ning kui see ei mõjuta märgatavalt soovitud omaduste kadumist. Viimaste aastate jooksul on rakendatud meetodeid, kus segatud lisand koguneb iseeneslikult sinna kuhu on vaja. Antud meetodi rakendamisel lähtutakse kõigi molekulide omadusest liikuda väikseima võimaliku energiaga oleku suunas. Osakeste iseenesliku kogunemise koht kujundatakse kõige madalama energiaga olekule vastavaks, millega saavutatakse osakeste iseeneslik korrastumine. Näiteks moodustub kiu pinnale kantud lisanditest sellisel viisil ühtlane pinda kattev kilematerjal. Seda protsessi juhivad hüdrofoobsed jõud, tekkivad vesiniksidemed, elektrostaatiliselt vastas mõjud ning keemilised reaktsioonid. Iseeneslik kiht-kihiline kattumine on üks iseenesliku korrastumise vormidest, mis saavutatakse erimärgiliselt laetud polümeerikiudude vaheldumisi kihti asetamisega. Erimärgiliselt laetud kihti vahel valitsevad tugevad elektrostaatiliselt mõjud, mille abil on

võimalik kiudude pinnale kergelt kinni püüda näiteks DNA molekul. Elektrostaatiliste jõudude abil lisandite kinnitumine on oluliselt tõhusam kui kovalentsete sidemete abil seondumine. [22]

1.4.2. Pookimine

Pookimine on laialdaselt kasutatud meetod oma lihtsuse ja mitmekülguse tõttu. Pookimisel seotakse lisandid polümeeri põhiahelaga kovalentsete keemiliste sidemete abil. Meetodi suureks eeliseks on võimalus siduda soovitud lisandeid soovitud kohtades ja saavutada niimoodi kontrollitud lisandite tiheduse ning soovitud omadused. Kovalentselt lisatud ühendid on mehhaaniliselt tunduvalt püsivamad kui mehhaaniliselt segatud lisandid. Pookimiseks on vaja esmalt kiu pinnale lisada radikaalrühm (nt. peroksiidrühm). Seda võib teha kiirguse (kiirgus, elektronide voog, UV), plasma töötuse; osooni, vesinikperoksiidiga või Ce^{4+} oksüdeerimise abil, mille tulemusena moodustub radikaalioon. Aktiivsed osakesed käivitavad kohese kopolümerisatsiooni ehk lisandite pookimise-tüüpi lisandumise. Sellega kaasneb soovitud tulemusena polümeeri füüsikaliste omaduste muudatus. Mõned kaasnevad protsessid võivad olla ka soovimatud. Näiteks võivad toimuda sidemete katkemised ja selle tulemuseks on kõlbmatu lõpptoode. Soovitud ristsidemete tekkimine või soovimatu molekulide vaheliste sidemete katkemine sõltub polümeerist. Erinevatel polümeeridel on kalduvus erinevaks suundumiseks.

Plasma indutseeritud pookimine. Plasma tekitatakse gaasi raadiosageduslikul elektromagnetilisel kiiritamisel madalal rõhul (vähem kui 20 Pa). Selle tulemusena jaguneb neutraalne gaasi molekul positiivselt laetud ionideks, elektronideks, vabadeks radikaalideks ning neutraalseteks aatomiteks. Peale polümeeri aktiveerimist tuleb ta kohe viia poogitava monomeeri lahusesse. Kogu tegevus peab olema kiire, sest antud protsessil on konkureerivaks reaktsiooniks seondumine õhuhapnikuga. Tulemuseks on stabiilsemate peroksiidrühmade tekkimine, mis pookimisest enam osa ei võta. Teiseks strateegiaks on plasmaga töödeldud polümeeri jätmine õhu kätte, mille tulemusena tekivad stabiilsed peroksiidrühmad, mis lagundatakse kuumuse või UV kiirguse toimel. Edasi on polümeer aktiivne poogitavate rühmade vastuvõtmiseks. Antud meetodit on lihtsam läbi viia ja see annab paremini korratavaid tulemusi. Plasmaga pook-polümerisatsiooni meetodil on mitu eelist:

- Plasmaga modifitseeritakse ainult polümeeri pind, ülejäänud osa jääb muutumata.
- Plasma abil on võimalik modifitseerida peaaegu kõiki polümeere – ei ole oluline, millest polümeeri pind koosneb.

- Keemilise modifitseerimise tüüpi saab määrata plasma jaoks kasutatava gaasi valikuga. Plasmas ei pea tegelema lahusti aurustumise küsimusega. See on tuntav eelis nn. „märja keemia“ ees.
- Plasmaga töödeldud polümeer on ühtlase pinnaga.

[23]

1.5 Elektroketruse teel saadud polümeeride kasutamine

Elektroketruse teel saadud polümeerkiudude eelis on nende väike läbimõõt, mis annab kiududele väga suure eripinna. Kiudude suure eripinna kasutamisel on palju tehnilisi rakendusi. Võib eeldada, et rakenduste arv kasvab tulevikus veel. Väga suure kiu pikkuse ja diameetri suhtega kiud on väga painduvad, pehmed ning mugavad kasutamisel. Peened looduslikud kiud on tekstiilitööstuse jaoks oluline materjal. Funktsionaliseeritud nanomõõtmeter kiud kannavad oma pinnal palju suuremal hulgal aktiivsete omadustega lisandeid võrreldes tavaliste mikromõõtmeter kiududega. Ebakorrapärase asetusega nanokiud on palju tihedamalt koos. Selline riie on läbitav küll gaasidele, kuid ei ole läbitav vedelikele ja muudele suurematele osakestele. Nähtus leiab kasutust erinevates antimikroobsetes rakendustes. Gaaside läbivus tähendab, et õhk suudab materjali läbida ning antud tekstiili võib pidada „hingavaks“, samas on ta vee- ja muude vedelike kindel. Mikroorganismid on oma mõõtmeterlt suuremad kui kiudude vaheline ruum, seetõttu ei suuda nad nanokiududega tekstiilist läbi tungida. Nanomõõtmeter kiududest valmistatakse haavaplaastrit, mis annab kiiremat raviefekti, kuna vajalik hapnik pääseb haavale siiski ligi, samas kõik muud kahjulikud elemendid jäävad kõrvale. Polümeersete nanokiudude kasutusvaldkondi on veel mitmeid ning alljärgnevalt on ära toodud mõned olulisemad kasutusvaldkonnad koos mõne näitega:

- Meditsiinitehnika – haavaplaastrid millel on oluliselt paremad antibakteriaalsed omadused, steriilne tekstiil, kudede taastamiseks kasutatav materjal (alusmaterjal, kuhu saaksid erinevad koed kasvama hakata; kasutatakse biopolümeere, mis oleks elusorganismide jaoks paremini vastuvõetavad); ravimite kandjad, mille eeliseks on oluliselt ühtlasem ravimite vabanemine organismis), meditsiiniline kaitseriietus. [24,25]
- Membraanid – väga erineva kujuga, peamiselt poorne materjal kus on hästi ära kasutatud materjali suurt eripinda. Polümeere võib modifitseerida väga erinevate sihtmärkmolekulide püüdmiseks. Sihtmärkmolekulidega seondutakse keemiliste sidemete abil, toimuda võivad ka radikaalreaktsioonid. Membraaniga seonduvateks ligandideks võivad olla aminohapped, antigeenid või antikehad, värvid, metalloosakesed, teised bioloogilised komponendid või ioonvahetusligandid. [26]
- Filtrid – Nanokiudude väikeste mõõtmeter tõttu on võimalik filtreerida väga väikeste mõõtmeteriga osakesi. Suuremate kiudude või muude elementidega filtrid ei ole selleks piisavalt tõhusad. Tõenäoliselt saavad nanokiududest valmistatud puhastusfiltrid

tulevikus valdavaks materjaliks. Filtrite kasutusvaldkondadeks on kaevandused, keemiatööstused, ruumide õhu puhastamine, erinevate vedelike filtreerimine jne.

- Kaitseriietus – Kaitseriietust vajavad mitmete valdkondade esindajad. Meditsiinilist kaitseriietust sh. näomaske on vaja nakkuste vältimiseks. Militaarvaldkonnas on võimalik kasutada kaitseriietust mürgkemikaalide või bioloogiliste agentide vastu. Selline riietus on väga tõhusaks abivahendiks töötamiseks keemiliselt saastatud alal. Ründemürgid esinevad sagedasti aerosoolidena, seega peab riie tagama kaitse vedelike eest. Erinevalt täielikult isoleeritud kummiülkonnast tagab nanokiududest valmistatud riietus õhu läbivuse ning see suurendab oluliselt kasutusmugavust. Suurem kasutusmugavus võimaldab vältida kuumastressi teket ning seetõttu töötada korraka kauem. [25]
- Energeetika ja elektriseadmed – Uueks võimaluseks on polümeerpatareide tootmine, kus juhtivatest polümeeridest valmistatakse poorsed kiud. Neil on oluliselt suurem elektrolüütide siduvuse võime ning oluliselt parem elektrijuhtivus kui traditsioonilistel patareidel. Elektrolüüdina kasutatakse endiselt liitiumiühendeid, kuhu juhtiv polümeer kasutatakse. Eraldi valdkonnaks on superkondensaatorite valmistamine. Nanokiudude kasutamine tõstab oluliselt kondensaatori plaatide mahtuvust ning kiirendab kondensaatorite laadimise ja tühjakslaadimise protsessi. Superkondensaatoreid kasutatakse seadmetes kus on vaja lühiajaliselt saada väga tugevat voolu (nt. käivitusvoolu saamiseks). [25]
- Sensorid – Sensori eesmärk on muuta füüsilised või keemilised mõjutused elektriliseks signaaliks. Elektrokedratud nanokiudude potentsiaalsed kasutusvaldkonnad on gaasi sensoritena, keemiliste sensoritena, optiliste sensoritena ning biosensoritena. Sensorite suur tundlikkus saavutatakse kiudude suure eripinna tõttu. Samuti on nanokiududest valmistatud sensoritel oluliselt kiirem reageerimisaeg. [22]

II ELEKTROKETRUSE LABORATOORSED TÖÖD

2.1 Töö eesmärk

Laboratoorse töö eesmärgiks oli valmistada erinevad polümeeride lahused, mõõta lahuste viskoossused, valmistada elektroketrusmeetodil polümeerimatid ning uurida neid optilise ja skaneeriva elektronmikroskoobi piltide abil. Katsete käigus tehtud tähelepanekutest ning salvestatud mikroskoopide piltidest lähtudes on töö eesmärgiks välja selgitada, millised on erinevate polümeeri lahuste optimaalsed kontsentratsioonid ning töötlemisparameetrid. Uuritavad töötlemisparameetrid on elektrilise pinge muutmine, mõnel juhul on muudetud süstlapumba abil lahuse voolukiirust. Lisaks sellele oli töö eesmärgiks hinnata kui hästi langevad eksperimentaalsed tulemused kokku elektroketruse teoreetilise käsitleusega ning eksperimentaalseid tulemusi teoreetiliselt põhjendada.

2.2 Katsete läbiviimine

Katse käigus valmistati järgmised polümeeri lahused, mis on loetletud tabelis 1.

Tabel 1. Laboratoorsete tööde käigus valmistatud polümeeride lahused

Polümeer	Lahusti	Kontsentratsioonid	Lahuse valmistamise temperatuur
PAN	DMF	10%, 15%, 16%	45°C
PAN	DMSO	12,5%, 15%	45°C
PS	DMA	30%, 35%, 40%	toatemperatuur
PS	DMF-THF 4:1	30%, 35%, 40%	toatemperatuur
PVA	Destilleeritud vesi	8%, 10%	90°C

Kemikaalid pärinevad järgmistelt tootjatelt:

DMA (Merck KGaA), DMF (Merck KGaA), DMSO (Sigma Aldrich), PAN (Polysciences Inc. $M_w = 150\,000$), PS (Sigma Aldrich, $M_w = 192\,000$), PVA (andmed tootja kohta puuduvad), THF (Merck KGaA)

Polümeeri lahuste viskoossused

Polümeeri lahuste viskoossused mõõdeti viskosimeetril Brookfield Programmable DV-II Viscometer. Kõikide katsete juures kasutati spindlit suurusega 27. Polümeeri lahuste viskoossused on järgmised (vt. tabel 2)::

Tabel 2. Polümeeri lahuste viskoossused

Polümeeri lahus	Kontsentratsioon	Viskoossus, cP
PAN+DMF	15%	11650
PAN+DMF	16%	17275
PAN+DMSO	12,5%	7238
PAN+DMSO	15%	42100
PS+DMA	30%	1170
PS+DMA	35%	3579
PS+DMA	40%	10875
PS+(DMF-THF 4:1)	35%	2250
PS+(DMF-THF 4:1)	40%	9575

Lahuste elektroketrus

Lahuste elektroketrus viidi läbi seadmel New Era Pump Systems, kõrgepingeallikana kasutati seadet Gamma High Voltage Research. Lõpptulemusena valminud polümeerimatid koguti TTÜ-s isevalmistatud trummelkollektorile. Potentsiaalide vahe tekitamiseks laeti süstla nõel

positiivse alalisvoolu kõrgepingega ning trummelkolektor oli maandatud. Trummelkolektor kaeti fooliumiribaga, kuhu peale koguti polümeermattidest katsekehad.

Süstalde maht oli 1 ml ning süstla nõela välisdiameeter oli 0,9 mm. Süstla nõelte otsad olid lõigatud sirgeks, et tagada polümeeri lahuse ühtlane liikumine kollektorile. Elektroketruse katsed kestsid 10 minutit iga katsekeha kohta. Distantis nõela otsa ja kollektori telje vahel oli alati 15 cm. Ühe katse kestvus ning distantis nõela otsa ja kollektori vahel oli lähteülesandes fikseeritud suurused.

Polümeeri lahustega läbiviidud katsete ketrusparameetrid on esitatud tabelis 3:

Tabel 3. Elektroketrusprotsessil läbiviidud katsed

Polümeeri lahus	Kontsentratsioon	Polümeeri voolamise kiirused	Rakendatud pinge
PAN+DMF	10%	0,5 ml/h	10 kV, 15 kV
PAN+DMF	15%	0,5 ml/h	10 kV, 15 kV, 20 kV
PAN+DMF	16%	0,5 ml/h	10 kV, 15 kV, 20 kV
PAN+DMSO	12,5%	0,5 ml/h	10 kV, 15 kV, 20 kV
PAN+DMSO	15%	0,3 ml/h	15 kV
PAN+DMSO	15%	0,5 ml/h	15 kV, 20 kV, 25 kV
PS+DMA	25%	0,3 ml/h	20 kV
PS+DMA	25%	0,5 ml/h	20 kV, 25 kV
PS+DMA	30%	0,5 ml/h	10 kV, 15 kV, 20 kV

PS+DMA	30%	0,8 ml/h	10 kV, 15 kV, 20 kV
PS+DMA	35%	0,5 ml/h	10 kV, 15 kV, 20 kV
PS+DMA	35%	1,0 ml/h	6 kV
PS+DMA	40%	0,5 ml/h	10 kV, 15 kV, 20 kV
PS+(DMF-THF 4:1)	30%	0,5 ml/h	8 kV, 10 kV, 20 kV
PS+(DMF-THF 4:1)	35%	0,5 ml/h	7 kV, 10 kV, 15 kV, 20 kV
PS+(DMF-THF 4:1)	40%	0,5 ml/h	5 kV, 8 kV, 15 kV
PVA vesilahus	8%	0,6 ml/h	25 kV, 27 kV, 30 kV
PVA vesilahus	8%	1,0 ml/h	25 kV, 27 kV, 30 kV
PVA vesilahus	10%	1,5 ml/h	22 kV, 25 kV
PVA vesilahus	10%	1,0 ml/h	22 kV
PVA vesilahus	10%	0,6 ml/h	27 kV, 30 kV
PVA vesilahus	10%	0,5 ml/h	22 kV

Katsekehade uurimine mikroskoobiga

Elektroketruse käigus fooliumpaberile kogutud kiududest polümeermatte uuriti optilise mikroskoobiga 10-kordse ja 50-kordse suurendusega. Lisaks sellele uuriti kõiki katsekehasid skaneeriva elektronmikroskoobiga (Hitachi 1000TM) 100-kordse, 500-kordse ning 3000-kordse suurendusega. PVA vesilahusest valmistati Hitachi 1000TM seadmega ka 7000 kordse suurendusega pildid. PVA 8% ja 10% vesilahusest 30 kV pinge juures valmistatud polümeermattidest tehti pildid ka TTÜ Materjaliuuringute Teaduskeskuse SEM seadmega.

Antud pildid on valmistatud 8% lahuse puhul 15000 kordse suurendusega ning 10% lahuse puhul 10000 kordse suurendusega. Kõik mikroskoobiga tehtud uurimistulemused on jäädvustatud elektrooniliste piltidena. 3000 kordse suurendusega SEM pildid on esitatud Lisas 1, TTÜ Materjaluuringu Keskuses tehtud SEM pildid Lisas 2.

SEM piltidel mõõdeti juhusliku valimi alusel kiudude keskmised diameetrid ning arvatati diameetrite standardhälbed. Lisaks sellele hinnati nii optilise mikroskoobi kui SEM piltide abil kiudude morfoloogiat: struktuuri, joondatust, terviklikkust ning defektide esinemist.

2.3 Tulemuste analüüs

2.3.1 Polümeeri lahuse kontsentratsiooni mõju

PAN+DMF

Esimesed lahused valmistati 15% ja 16% kontsentratsiooniga. Mõlemal juhul koondusid kiud fooliumile väga hõredalt ning ühtlast polümeermatti ei tekkinud. Elektroketrusprotsessil ei moodustunud polümeeri lahusest Taylori koonust. Seega võib protsessi kvaliteeti hinnata mitterahuldavaks. 16% lahuse kasutamisel ei olnud sõltumata rakendatud pingest võimalik kiudusid analüüsida. 15% kontsentratsiooni kasutamisel mõõdeti kiudude diameetriks 10 kV pinge kasutamisel 865 nm suhtelise standardhälbega 19% ning 15 kV kasutamisel on kiudude keskmine diameeter 1097 nm suhtelise standardhälbega 25%.

Väga hea tulemuse andis polümeeri lahuse kontsentratsiooni alandamine 10%-ni. Protsessi käigus tekkis lahusest stabiilne Taylori koonus ning kiud koondusid ühtlaseks polümeermatiks. Kiudude keskmine diameeter oli 209,5 nm suhtelise standardhälbega 11%.

Tulemustest selgub, et lahuse kontsentratsioon on PAN-DMF lahuse kasutamisel väga oluline näitaja ning oluliselt paremaid tulemusi on andnud 10% lahuse kasutamine. Lisaks on võimalik väita, et lahuse kontsentratsiooni vähendamisel väheneb kiudude diameeter.

PAN-DMSO

12,5% lahusega valmistatud kiudude keskmine diameeter on sõltuvalt pingest 338-358 nm. Kiu diameetri suhteline standardhälve oli 12,89%. Lahuse viskoossus on ligikaudu 7200 cP.

15% lahuse kiu keskmine diameeter 854 nm suhtelise standardhälbega 7% 15 kV juures, 20 kV juures 1185 nm. Antud lahuse viskoossus on ligikaudu 42100 cP. Nii kõrge viskoossuse juures on lahus raskelt töödeldav. Süstla pump ei suutnud lahust läbi 0,9 mm diameetriga nõela pumbata ning katse käigus tuli kasutada suurema diameetriga nõela. PAN-DMSO puhul põhjustab lahuse kontsentratsiooni väike muutus väga suuri muudatusi lahuse viskoossuses. Samuti muutub lahuse kontsentratsiooni muutes oluliselt kiu diameeter. Seega tuleks selgelt eelistada 12,5% kontsentratsiooniga lahuse kasutamist.

PS-DMA

25% ja 30% kontsentratsiooniga lahuste kasutamisel on võimalik saada kiudu, mille diameeter jäi alla ühe mikromeetri. 35% ja 40% kontsentratsiooniga lahuste kasutamisel oli kiu minimaalne diameeter juba 2,5 mikromeetrit – 4,5 mikromeetrit. Kiu morfoloogia seisukohalt on 25% lahuse kasutamise tulemuseks rohkete defektide esinemine polümeermatis, sest kiud ei ole korralikult välja veninud. Polümeermattide defektid ei ole olnud sõltuvad rakendatud pingest. 30% lahuse kasutamisel defektid puuduvad.

Üldiselt ei saavutatud katsete käigus polümeeri kiudude joondatust. Erandiks on 40% kontsentratsiooniga lahus pinge väärtusel 10kV. Kiu keskmine diameeter on küll 5 mikromeetrit, kuid kiud olid väga kõrge joondatusega. Juhul kui eesmärgiks on saada kõrge joonduvusega kiudud ning kiudude võimalikult väike diameeter ei ole esmaoluline, siis tasub kaaluda selliste parameetrite kasutamist. Kui kiu diameeter on oluline, siis on optimaalseks lahuse kontsentratsiooniks 30%.

PS-(DMF-THF 4:1)

35% kontsentratsiooniga lahuse kasutamisel valmistatud kiudude keskmine diameeter on 3,4 mikromeetrit. Diameetri suhteline standardhälve on 40%, mis näitab, et valmivad kiud on väga ebahühtlased. 40% kontsentratsiooniga lahuste kasutamisel tekkisid kiud, mille keskmine diameeter on sõltuvalt pingest 4-9 mikromeetrit. Samas oli diameetri suhteline standardhälve vaid 10%.

PVA vesilahus

8% kontsentratsiooniga lahuse kasutamisel saadi kiud diameetriga 100-250 nm. Sõltuvalt polümeeri lahuse voolu kiirusest ning rakendatud pingest oli diameetri suhteline standardhälve 19-38%. Suurem lahuse voolukiirus ning kõrgem pinge põhjustasid suurema hälbe kiudude diameetris. Kasutatud polümeeri lahusest valminud kiud olid kõige väiksema diameetriga.

10% vesilahusel on kiu diameeter ligikaudu 2-3 korda suurem, jäädes vahemikku 400-700 nm. Sõltuvalt muudest parameetritest oli diameetri suhteline standardhälve 10-29%. Hälvet suurendavad polümeeri suurem voolukiirus ja suurem rakendatud pinge.

Kokkuvõttes andis väiksema kontsentratsiooniga polümeeri lahuste kasutamine väiksema diameetriga kiudusid. Kõigi valminud katsekehade hulgas ei olnud selle seaduspära suhtes mitte ühtegi erandit. Samuti vähenes koos lahuse kontsentratsiooniga alati ka lahuse viskoossus. Kui kiudude valmistamisel on peamiseks eesmärgiks saada võimalikult väikese diameetriga kiud, siis on vajalik kasutada madalama kontsentratsiooniga lahuseid. Oluline on meeles pidada, et lahuse kontsentratsiooni ei saa vähendada lõputult. Kiudude tekkimise seisukohast on oluline minimaalse vajaliku viskoossuse olemasolu. Antud katsete eesmärk ei olnud minimaalse võimaliku kontsentratsiooni kindlakstegemine, seega ei ole võimalik kindlalt väita, kas polümeeri lahuste kontsentratsiooni on jätkuvalt võimalik ja otstarbekas vähendada. Majanduslikust aspektist lähtudes tähendab väiksemate kontsentratsioonidega lahuste kasutamine materjali kokkuhoidu, mis muutub kindlasti oluliseks näitajaks suurtootmise juures. PS-DMA 25% lahusest valmistatud polümeermati analüüs näitas seda, et lisaks kiu diameetritele tuleb arvestada ka kiudude struktuuri ja võimalikke defektide esinemisi. Antud matis olid kiu diameetrid küll väiksemad kui kõrgema kontsentratsiooniga lahustest valmistatud mattides, kuid defektide arv oli kogu mati ulatuses oluliselt suurem. Defektide esinemine on vajalik iga parameetrite valiku juures kindlaks teha. Eelistada tuleb võimalikult väikeste defektidega lõpptooteid.

2.3.2 Rakendatava pinge mõju

Rakendatava pinge suurus on lahuse kontsentratsiooni kõrval teine väga oluline parameeter ning määrab sageli olulisel määral tekkinud kiudude kvaliteeti. Erinevalt lahuse kontsentratsioonist, mille puhul kehtis seos: väiksem lahuse kontsentratsioon – väiksema diameetriga kiud, on rakendatava pinge mõju erinev ning sõltub kasutatud polümeerist. Mõne

polümeeri puhul andis paremaid tulemusi väiksema pinge kasutamine, mõne polümeeri puhul andis paremaid tulemusi suurema pinge kasutamine.

PAN+DMF

Antud polümeeri lahuse kasutamisel saadavatele kiududele avaldas olulist mõju lahuse kontsentratsioon. 10% lahusele rakendati pinge 10 kV ja 15 kV. 10 kV pinge rakendamisel kiudusid ei moodustunud (selle asemel toimus elektropiserduse protsess). 15 kV rakendamisel saadi väga heade omadustega kiud. Kahe erineva pinge rakendamisel saadud materjale ei olnud visuaalse vaatlusega võimalik eristada. Kiudude puudumine 10 kV pinge rakendamisel oli tuvastatav SEM piltide vaatlusel.

PAN-DMSO

Rakendatud pinge mõju sõltub polümeeri kontsentratsioonist. 15% kontsentratsiooniga lahuse kasutamisel saadi kõrgema pinge kasutamisel suurema diameetriga kiud. Suurema pinge rakendamisel ei jõudnud lahusti kiududelt täielikult aurustuda. 25 kV pinge juures olid kollektorile maandunud kiud märjad ning SEM piltide analüüsil oli selgesti näha, et kiud on omavahel kokku kleepunud ning tulemus ei ole rahuldav.

12,5% kontsentratsiooniga lahuse kasutamisel saadi kõrgema pinge rakendamisel väiksema diameetriga kiud. Seega oli antud tulemus vastupidine 15% kontsentratsiooniga lahuse keträmisel saadud tulemustele.

Selle põhjal võib oletada, et lahuse kontsentratsioon ning rakendatud pinge suurus on omavahel sõltuvad. Kiu diameetri määrab ära nende kahe näitaja koosmõju.

PS-DMA

Madalama kontsentratsiooniga lahustele võib rakendada kõrgemat pinget. Katse tulemused näitasid, et 25% lahusele võib rakendada pinget 25 kV. Lahuse kontsentratsiooni suurenedes ei jõua kõrgema pinge rakendamisel lahusti enam aurustuda, kiud jäävad niiskeks ning tulemus on ebasobiv.

PS-(DMF-THF 4:1)

Antud polümeeri lahuse töötlemisel 15 ning 20 kV pingega tekkis nõela otsa mitu eraldi kiudu. Stabiilset Taylori koonust ei tekkinud ning sellega seoses ei tekkinud ka produkti. Antud katsed katkestati ennetähtaegselt, sest tulemused ei olnud rahuldavad. Oluliselt paremad tulemused saavutati 7 kV pinge rakendamisel.

PVA vesilahus

Antud polümeeri töötlemisel olid sobivad rakendatud pinged üle 25 kV ning eriti häid tulemusi andis 30 kV suurusega pinge rakendamine. Suure pinge ning madala kontsentratsiooniga lahuse kasutamine andis kõige väiksema diameetriga kiud kogu katsete seeria ulatuses. Oluliselt kõrgema pinge kasutamine pole enam saavutatav, sest teatud pinge väärtusest alates hakkab õhk elektrit juhtima ning see pole turvaline.

Kokkuvõttes on näha, et kuigi pinge mõju kiududele on raskemini seletatav, on teatud polümeeride jaoks parem kasutada madalamat pinget ning teatud polümeeride jaoks kõrgemat pinget.

2.3.3 Polümeeri lahuse voolukiiruse mõju

Polümeeri lahuse voolukiirust on võimalik süstlapumba abil reguleerida. Ühtlasi reguleeritakse sellega ka ketrusel kasutada olevate laengute hulka ajaühikus. Liiga väike polümeeride voolukiirus võib takistada stabiilse Taylori koonuse tekkimist ning liiga suur voolukiirus põhjustab liigse lahuse tilkumist maha, reostust ning lahuse raiskamist. Enamikel juhtudel kasutati voolukiirust 0,5 ml/h. Vajadusel muudeti seda suurust. Üldiselt põhjustas suurem polümeeri lahuse voolukiirus suurema diameetriga kiudude tekkimist ning teiseks suuremat kiu diameetri standardhälvet. Oluline on märkida veel seda, et lahuse voolukiiruse mõju lõpp-produktile on tunduvalt väiksem kui kontsentratsiooni ning pinge mõju.

PAN-DMSO ketrusel prooviti voolukiirust 0,3 ml/h, aga selle parameetri juures kiudu ei tekkinud ning antud voolukiirus ei ole sobiv.

PS-DMA 25% lahusele ei avaldanud lahuse voolukiiruse alandamine 0,3 ml/h-ni mingit olulist mõju. 35% lahuse voolukiiruseid katsetati nii 0,5 ml/h, 0,8 ml/h kui ka 1,0 ml/h väärtusel. Suurema lahuse voolu kiiruse kasutamisel oli kiu diameeter suurem, kuid see sõltus rakendatud

pinge suurusest. 6 kV juures suurendati lahuse voolu kiirust 1,0 ml/h-ni. Selle tulemusel kasvas kiudude diameeter oluliselt (ligikaudu 2,7 mikromeetrilt 3,7 mikromeetrini). Alates 20 kV rakendamisest muutus suurema voolukiirusega lahustest valmistatud kiudude diameeter väiksemaks. Üldiselt ei põhjustanud lahuse voolukiirused kiudude lõpptulemustes suuri erinevuseid.

PVA vesilahuste voolu kiiruseid varieeriti vahemikus 0,5-1,5 ml/h. Tulemused näitavad, et suurema voolukiiruse juures on kiudude diameetrid väiksemad. See on mõnevõrra üllatav tulemus ning seda asjaolu ei suuda autor põhjendada.

2.4 Järeldused

Iga polümeeri jaoks on optimaalne vahemik lahuse kontsentratsioonide, pinge väärtuste ja lahuse voolukiiruste jaoks. Mõne parameetri eelis tuleb selgemini esile, mõne parameetri puhul märgatavat vahet pole.

Antud katsete ja andmetöötluse tulemusena on edasiseks töötlemiseks sobivaimad järgmised polümeeri lahused:

PAN-DMF – 10% lahus, pinge on 10 kV ning lahuse voolukiirus 0,5 ml/h

PAN-DMSO – 12,5% lahus, pinge 20 kV ning lahuse voolukiirus 0,5 ml/h

PS-DMA – 30% lahus, pinge 25 kV ning lahuse voolukiirus 0,3 ml/h

PS-(DMF-THF 4:1) – 35% lahus, pinge 7 kV ning lahuse voolukiirus 0,5 ml/h

PVA vesilahus – 8% lahus, pinge 30 kV ning lahuse voolukiirus 1,0 ml/h

2.5 Katseandmete statistiline regressioonanalüüs

Piisava hulga katseandmete olemasolul on võimalik erinevate lahuste jaoks koostada arvutusmudelid, kus sisendparameetrite mõjusid arvesse võttes arvutatakse vastav funktsiooni väärtus. Antud töö käigus koostati arvutusmudelid leidmaks kiudude diameetrite ennustatavaid väärtuseid. Regressioonanalüüsi jaoks koostati teist järku parameetiline võrrand (ruutfunktsioon). Lineaarfunktsioon ei anna piisavalt täpseid tulemusi, arvestatud on katsetulemuste ja sisendparameetrite mittelineaarse seosega.

Parameetrilise analüüsi teostamiseks on kõik parameetrid normeeritud, st. nende kordajate vahemik on [0;1]. Kordaja 1 on antud maksimaalsele argumenti väärtusele, ülejäänud argumentide kordajad on määratud argumenti väärtuse ja maksimaalse argumenti väärtuse suhte põhjal. Argumentideks on kontsentratsioon, pinge ning polümeeri lahuse voolu kiirus, lisaks sisaldab arvutusmudel nende argumentide omavahelisi korrutisi ning argumentide ruutliikmeid.

Parameetriline analüüs koostati programmiga MS Excel 2013 funktsiooniga Data Analysis. Funktsioon arvutas välja kõigi parameetrite kordajad. Lisaks on uuritud korrelatsioonikordaja R^2 väärtust, mis annab hinnangu mudeli usaldatavuse kohta. Parameetrite omavahelise seose kinnitamiseks peaks selle väärtus olema vähemalt 0,95.

Data Analysis omistab parameetrite kordajatele nii positiivseid kui ka negatiivseid väärtusi. Positiivse väärtuse puhul suureneb argumenti suurenemisega funktsiooni väärtus, negatiivse argumenti kordaja puhul väheneb argumenti väärtuse kasvades funktsiooni väärtus.

Kui parameetrite ees olevatele kordajatele omistada väärtused A1-A9, siis saame järgneva mudeli võrrandi:

$$y = A_1 * x_1 + A_2 * x_2 + A_3 * x_3 + A_4 * x_1 * x_2 + A_5 * x_1 * x_3 + A_6 * x_2 * x_3 + A_7 * x_1^2 + A_8 * x_2^2 + A_9 * x_3^2$$

Argumenti kordajad on toodud tabelis 4

parameeter	selgitus	PAN-DMF	PAN-DMSO	PS-DMA	PS-DMF-THF	PVA vesilahus
x ₁	kontsentratsioon	0	0	11,04	0	0
x ₂	pinge	0	0	-0.07	0	-3,45

x_3	lahuse voolu kiirus	0	0	3,98	0	-2,78
$x_1 * x_2$	konsentratsioon* pinge	0	7,1	-0,81	0	0,59
$x_1 * x_3$	konsentratsioon* lahuse voolu kiirus	0	0	0	0	2,62
$x_2 * x_3$	pinge* lahuse voolu kiirus	0	-5,64	-1,13	-4,07	1,03
x_1^2	konsentratsiooni ruut	1,47	-1,53	-4,98	-0,35	0,41
x_2^2	pinge ruut	0,38	-0,2	1,49	3,23	1,48
x_3^2	lahuse voolu kiiruse ruut	0	0	-2,24	0	-0,59
R^2	korrelatsiooni kordaja	1	1	0,93	0,876	0,975

Kriitiline hinnang

Mudeli põhjal on võimalik saada funktsiooni väärtusi ka siis kui mõni argumendi väärtus on 0. Tegelikuses ei ole see võimalik. Selleks et valmistada elektroketrusmeetodil kiudusid, peab kõigil parameetritel olema nullist erinev väärtus. Mudel annab seda parema tulemuse, mida suurem on regressioonanalüüsiks kasutatud andmete baas. Vastasel juhul jääb mudelis mõni oluline liige arvestamata või omistatakse mõnele parameetrile liigselt suur väärtus. Teiseks on kõik mudelid adekvaatsed teatud piirides.

PAN-DMF kontsentratsiooni muudeti piirides 10-16% ning pinget 10-15 kV, seega parameetrite erinevus ei ole matemaatilise mudeli seisukohast väga suur. Võib oletada, et seetõttu on lineaarliikmete x_1 ja x_2 väärtused nullid ning positiivsed väärtused on omistatud alles nende ruutliikmetele. Tegelikult on kontsentratsiooni kahanemine 15 protsendilt 10 protsendini põhjustanud kiu diameetri ligi 5 kordse kahanemise. Koostud mudel ei ole katseandmetega eriti heas kooskõlas, kuid siiski kirjeldab positiivset seost kontsentratsiooni

kasvu ja kiu diameetri kasvu vahel. Adekvaatse kirjelduse saamiseks on vaja selle lahuse katsete andmebaasi suurendada, varieerides parameetreid suuremas ulatuses.

PAN-DMSO kontsentratsiooni muudeti piirides 12,5-15% ning katseandmetele tuginedes on see põhjustanud suure muutuse kiu diameetris. Mudelis pole antud seost näha (kontsentratsiooni x_1 kordaja on 0). Mudelis on esitatud positiivne seos kontsentratsiooni ruudu ja pinge korrutise ning kiu diameetri vahel (vastav kordaja väärtus on 7,1). Pinge ja lahuse kiiruse korrutis on kiu diameetri kasvu suhtes negatiivse väärtusega (-5,64) st. selle argumendi väärtuse kasv põhjustab kiu diameetri kahanemist. Mudeli hinnangut kinnitavad katsetulemused – kiu diameeter kahanes kui pinget suurendati. Mudeli abil on võimalik ennustada kiu diameetri kahanemist kontsentratsiooni vähendamisel ning pinget tõstmisel. Korrelatsioonikordajal on kõrge väärtus, mis kinnitab parameetrite ja kiu diameetri suure vastastikkuse seose olemasolu.

PS-DMA mudeli saamiseks on katseandmete baas kõige suurem. Kontsentratsiooni kasvul ning kiu diameetri kasvul on selge positiivne seos (kordaja. Samas jääb autorile mõistetamatuks, miks on kontsentratsiooni ruutliikmel negatiivne väärtus (-4,98). Lahuse voolukiiruse kasvades kasvab kiu diameeter (vastav kordaja on 3,98) ning see on kooskõlas katseandmetega. Korrelatsioonikordaja 0,93 näitab siiski erinevate parameetrite ja kiu diameetri omavahelise seose madalat väärtust.

PS-(DMF-THF 4:1) mudeli koostamiseks on andmebaas ebapiisav. Enamik katseid on tehtud 35% kontsentratsiooniga lahusega. Selle tõttu ei ole kontsentratsiooni mõju mudelis üldse tuvastatav. Pinge mõju kiu diameetritele ei ole lineaarses seoses. 15 kV pinget juures on saadud kõige väiksema diameetriga kiud, sellest suurema ja väiksema väärtusega pingete juures on kiudude diameetrid suuremad. Korrelatsioonikordaja on väga madal (0,876), mis viitab parameetrite ja kiu diameetri omavahelise seose puudumisele. Seega ei ole koostatud mudel adekvaatne. Parema mudeli saamiseks on vaja teha oluliselt rohkem katseid, kasutades erinevaid parameetrite väärtusi.

PVA vesilahuste katsetel varieeriti parameetreid ainult väikeses ulatuses ning tulemusi on keeruline hinnata. Täheledata võib diameetri kahanemist pinget ning lahuse voolukiiruse kasvades. Kontsentratsiooni ning lahuse voolu kiiruse korrutise väärtuse suurenemine põhjustab kiu diameetri kasvu. Järelikult on diameetri kasvu põhjuseks lahuse kontsentratsiooni kasv. Seda kinnitavad selgelt ka katse andmed. Korrelatsioonikordaja väärtus 0,975 näitab parameetrite ja lõpptulemuse omavahelise seose olemasolu.

KOKKUVÕTE

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida elektroketruse protsessi mõjutavaid parameetreid ning hinnata nende rolli lõpptulemusele. Töö sissejuhatuses püstitati hüpotees, et polümeeri lahuste kontsentratsioon ning rakendatava elektrilise pinge suurus mõjutavad valmivate kiudude näitajaid olulisel määral. Selliseks hüpoteesi püstituseks andsid alust antud valdkonna teoreetilised käsitlused ning hüpotees leidis katsete käigus kinnitamist.

Polümeeri lahuse kontsentratsioon on elektroketrusprotsessis väga oluline parameeter. See määrab ära kiudude diameetri ning kiudude viskoossuse. Kiudude viskoossusest sõltub, kas polümeeri lahusest on elektroketruse meetodil võimalik saada kiudu või mitte. Liiga madala viskoossusega lahus ei ole elektroketruseks kõlbulik. Teisest küljest on liiga kõrge viskoossusega lahuste puhul probleemiks nende pumpamine läbi süstla nõela. Seega on iga polümeeri lahuse jaoks olemas optimaalne kontsentratsioonide vahemik, mille juures on võimalik saada heade omadustega kiudusid. Katsete käigus leidis ilma eranditeta kinnitust oletus, et polümeeri kontsentratsiooni tõusuga suureneb kiu diameeter.

Rakendatav pinge mõjutab nii kiudude diameetrit kui ka struktuuri. Suurem pinge lühendab polümeerikiudude lennuaega kollektorile, mille tõttu nad venivad vähem ning lahusti ei pruugi aurustuda piisavalt. Viimasel juhul jõuavad kollektorile lahustist märjad kiud. Enamusel juhtudel kasvas pinge suurenedes kiu diameeter, mille põhjuseks on kiudude lennuaja lühenemine. Pinge suurus määras ära ka selle, kui tihedalt pakiti kiud fooliumile kokku ning kui tihe polümeerimatt lõpptulemusena saadi. Katsete käigus saadi mõne polümeeri puhul paremaid tulemusi kui kasutati suuremat pinget. Teiste polümeeride puhul andis paremaid tulemusi pinge vähendamine. Igal polümeeril on olemas oma optimaalne pinge suuruste vahemik, mille juures saadakse heade omadustega kiudusid.

Polümeeride voolukiirust nõelas võib pidada lõpptulemuse seisukohast vähem oluliseks näitajaks. Reeglina kasvas lahuse voolu kiiruse tõstmisel kiu diameeter. Samas ei olnud muudatused nii suured, kui näiteks polümeeri lahuse kontsentratsiooni tõstmisel. Üldiselt tasub eelistada võimalikult väikest lahuse voolu kiirust. Samas ei saa kiirust lõputult vähendada, sest kui polümeeri lahust kasutatakse protsessi käigus liiga vähe, siis ei moodustu stabiilset Taylori koonust. Selle tulemusena ei ole kiud hea kvaliteediga või neid ei moodustu üldse. Liiga suur lahuse voolu kiirus põhjustab lahuse tilkumist, mis reostab töökeskkonda ning põhjustab lahuse raiskuminekut. Enamikel juhtudel oli optimaalseks lahuse voolu kiiruseks 0,5 ml/h, mõnel juhtumil saadi paremaid tulemusi kas madalamatel või kõrgematel väärtustel.

Töö lõpptulemuseks olid soovituslikud polümeeride lahuste parameetrid:

PAN-DMF – 10% lahus, pinge on 10 kV ning lahuse voolukiirus 0,5 ml/h

PAN-DMSO – 12,5% lahus, pinge 20 kV ning lahuse voolukiirus 0,5 ml/h

PS-DMA – 30% lahus, pinge 25 kV ning lahuse voolukiirus 0,3 ml/h

PS-(DMF-THF 4:1) – 35% lahus, pinge 7 kV ning lahuse voolukiirus 0,5 ml/h

PVA vesilahus – 8% lahus, pinge 30 kV ning lahuse voolukiirus 1,0 ml/h

SUMMARY

The purpose of this paper is to determine critical parameters for polymer electrospinning process. Main task is to assess the connection between critical parameters and final result. Diameter of fibers, structure and linearity of polymer yarn and appearance of any imperfection were observed. Two most important parameters are concentration of solution and applied voltage. Velocity of polymer solution inside the syringe needle plays minor role. As a result of this study, importance of concentration was determined. The lower the concentrations are, the lower is the diameter of polymer fibers. Low diameter of fibers is desired result. However, it is not possible to decrease concentration infinitely, since polymer fiber will not be formed at very low concentration. Hence, it is important to determine lowest effective value of concentration of polymer solution. Applied voltage determines diameter of fibers and structure of yarn. In most cases the higher voltage cause increase of fiber diameter. Since higher voltage accelerates fibers more, the flight time of fibers is lower and they are not stretched as much as using lower voltages. However, this is very complex issue and explaining electrical phenomena behind the electrospinning process is complicated. Each polymer solution prefers either lower voltage or higher voltage to get optimal result, as studies has shown. Velocity of polymer solution inside the syringe needle plays minor role in the process as it was assumed previously. Increasing the velocity increases the diameter of fibers and influences uniformity of fibers. This is not great effect, however.

The main goal of the study was giving the recommendation of optimal processing parameters for each polymer solution. The parameters are as follows:

PAN-DMF -- 10% solution, voltage 10 kV, velocity of solution 0,5 ml/h

PAN-DMSO – 12,5% solution, voltage 20 kV, velocity of solution 0,5 ml/h

PS-DMA – 30% solution, voltage 25 kV, velocity of solution 0,3 ml/h

PS-(DMF-THF 4:1) – 35% solution, voltage 7 kV, velocity of solution 0,5 ml/h

PVA aqueous solution – 8% solution, voltage 30 kV, velocity of solution 1,0 ml/h

KASUTATUD ALLIKATE LOETELU

(Esitatud ilmumise järjekorras)

1. Ramakrishna, Seeram; Kazutoshi, Fujihara; Wee-Eong Teo; Teik-Cheng Lim; Zuwei Ma. An Introduction of Electrospinning and nanofibers. World Scientific Publishing Co.Pte.Ltd. Singapur. 2005
2. U. Ali, Y. Zhou, X. Wang, T. Lin, Direct electrospinning of highly twisted, continuous nanofiber yarns. – The Journal of The Textile Institute 103 (1), 2012, 80–88 [*Online*] Taylor & Francis Online (05.06.2015)
3. Palangetic, Ljiljana, Naveen Krishna Reddy, Siddarth Srinivasan, Robert E. Cohen, Gareth H. McKinley, Christian Clasen. Dispersity and spinnability: Why highly polydisperse polymer solutions are desirable for electrospinning. Polymer 55, 2014 (4920-4931). Elsevier Ltd.
4. Shenoy, S. L., Bates, W. D., Frisch, H. L. and Wnek, G. E. (2005). Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit. Polymer. 46, 3372-3384.
5. Luo, C.J., M. Nangrejo, M. Edirisinghe. A novel method of selecting solvents for polymer electrospinning. Polymer 51 (2010). Elsevier Ltd.
6. Zhong, X; Kim, K; Fang, D; Ran, S; Hsiao, B; Chu, B. (2002). Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. Polymer. 43, pp. 4403-4412.

7. Buchko, C. J; Chen, L. C; Shen, Y; Martin, D. C. (1999). Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polymer* 40, pp. 7397-7407.
8. Jarusuwannapoom, T., Hongrojjanawiwat, W., Jitjaicham, S., Wannatong, L., Nithitanakul, M., Pattamaprom, C, Koombhongse, P., Rangkupan, R; Supaphol, P. (2005). Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers. *Euro. Polym. J.* 41, pp. 409-421.
9. Zeng, J., Xu, X., Chen, X., Liang, Q., Bian, X., Yang, L. and ling, X. (2003). Biodegradable electrospun fibers for drug delivery, *J. Control. Release*, 92, pp. 227-231.
10. Deitzel, J.M., J. Kleinmeyer, D. Harris, N.C. Beck Tan. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer* 42 (2001) 261–272.
11. Zhao, S., Wu, X., Wang, L. and Huang, Y. (2003). Electrostatically generated fibers of ethyl-cyanoethyl cellulose, *Cellulose*. 10, pp. 405-409.
12. Kessick, R., Fenn, J., Tepper, G. (2004). The use of AC potentials in electro spraying and electrospinning processes. *Polymer*. 45, pp. 2981-2984.
13. <http://www.uni-koeln.de/math-nat-fak/orgchem/ms-oc/esi.htm> (23.01.2015)
14. Rutledge, G. C, Li, Y., Fridrikh, S., Warner, S. B., Kalayci, V. E. and Patra, P. (2000). Electrostatic Spinning and Properties of Ultrafine Fibers, National Textile Center, 2000 Annual Report (M98-D01), National Textile Center, pp. 1-10
15. Liu, H. Q. and Hiseh, Y. L. (2002). Ultrafine Fibrous Cellulose Membranes from Electrospinning of Cellulose Acetate, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 40, pp. 2119-2129.

16. Li, D. and Xia, Y. (2004). Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? *Adv.Mater.*16, No. 14. July 19.
17. Bognitzki, M., Czado, W., Frese, T., Schaper, A., Hellwig, M., Steinhart, M., Greiner, A. and Wendorff, J. H. (2001). Nanostructured Fibers via Electrospinning. *Adv.Mater.* 13, pp. 70-72
18. Koski, A., Yim, K. and Shivkumar, S. (2004). Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Materials Letters*, 58, pp. 493-497.
19. Koombhongse, S., Liu, W. and Reneker, D.H. (2001). Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning. *J. Polym. Sci., Polym. Phys*, 39, pp. 2598-606.
20. Hou, H.Q., Jun, Z., Reuning, A., Schaper, A., Wendorff, J.H. and Greiner, A. (2002). Poly(p-xylyene) nanotubes by coating and removal of ultrathin polymer template fibers. *Macromolecules*, 35, pp. 2429-2431
21. Boland, E. D., Wnek, G. E., Simpson, D. G., Palowski, K. J. and Bowlin, G. L. (2001). Tailoring tissue engineering scaffolds using electrostatic processing techniques: A study of poly(glycolic acid) electrospinning. *J. Macromol. Sci. Pur Appl. Chem.* A38, 12, pp. 1231-1243.
22. Wang, X., Kim, Y.G., Drew, C, Ku, B.C., Kumar, J. and Samuelson, L.A. (2004). Electrostatic assembly of conjugated polymer thin layers on electrospun nanofibrous membranes for biosensors, *Nano Lett.* 4, 2, pp. 331-334.
23. Kato, K., Uchida, E., Kang, E.T., Uyama, Y., Ikada, Y. (2003). Polymer surface with graft chains, *Prog. Polym. Sci.* 28, 2, pp.209-259.

24. Xiuli Hu, Shi Liu, Guangyuan Zhou, Yubin Huang, Zhigang Xie, Xiabin Jing. Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications. *Journal of Controlled Release* 185 (2014) 12–21.

25. Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., Kotaki, M. and Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Comp. Sci. Tech.* 63, pp. 2223-2253.

26. Ma, Z.W., Kotaki, M., Ramakrishna, S. (2005d) Electrospun cellulose nanofiber as affinity membrane

Kasutatud joonised

Joonis 1. Elektroketruse seadme skeem. U. Ali, Y. Zhou, X. Wang, T. Lin, Direct electrospinning of highly twisted, continuous nanofiber yarns. – *The Journal of The Textile Institute* 103 (1), 2012, 80–88 [*Online*] Taylor & Francis Online (05.06.2015)

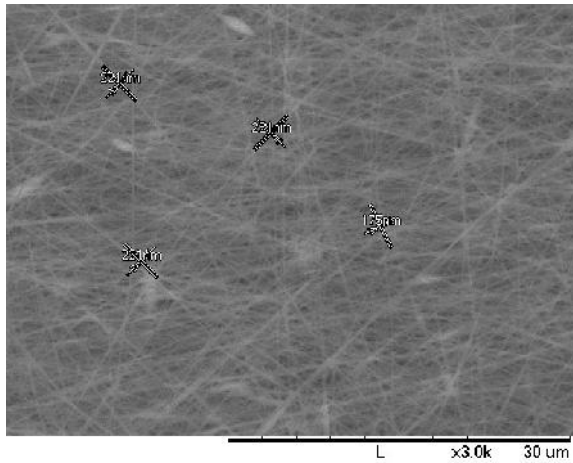
Joonis 2. Tayloriga koonuse tekkimine

<http://www.uni-koeln.de/math-nat-fak/orgchem/ms-oc/esi.htm> (23.01.2015)

LISAD

Lisa 1. SEM pildid katsekehadest (3000x suurendus)

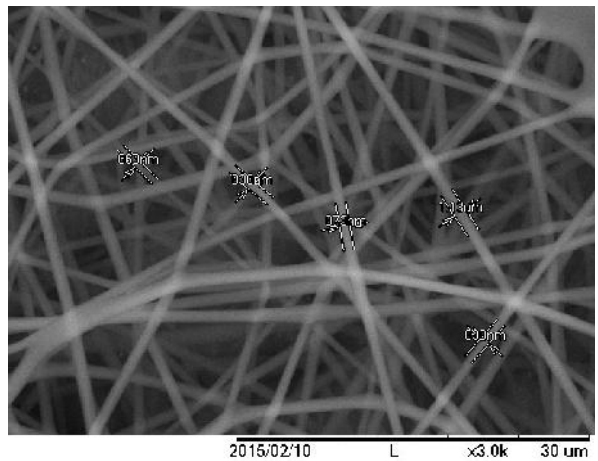
Pildid valmistanud: Mihkel Viirsalu, Silvester Jürjo



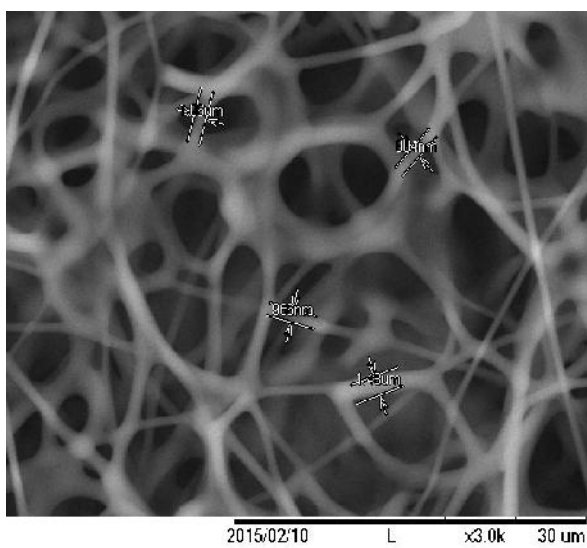
PAN-DMF 10%

kiu töötlemise parameetrid: $U=15\text{kV}$

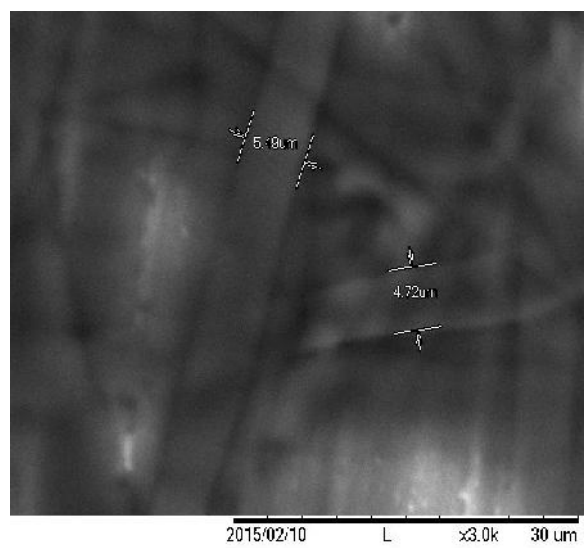
lahuse voolukiirus $v=0,5\text{ml/h}$



PAN-DMF 15% $U=10\text{ kV}$, $v=0,5\text{ ml/h}$

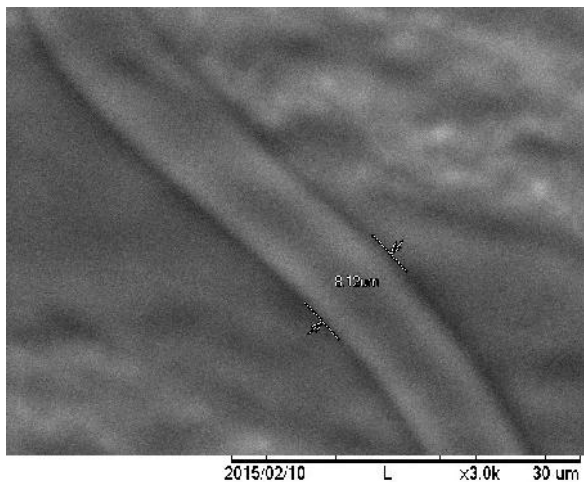


PAN-DMF 15% $U=15\text{ kV}$, $v=0,5\text{ ml/h}$

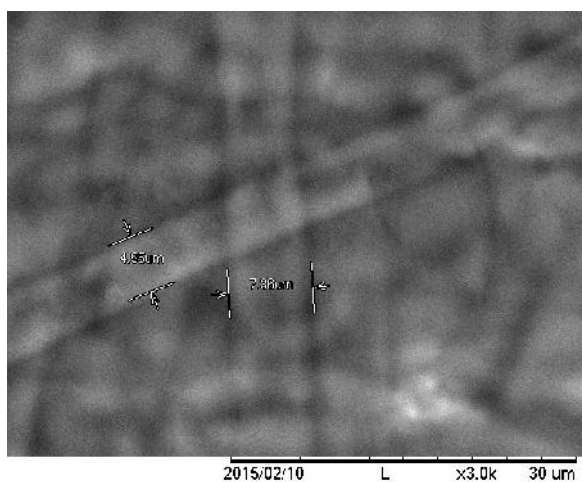


PAN-DMF 15% $U=20\text{ kV}$, $v=0,5\text{ ml/h}$

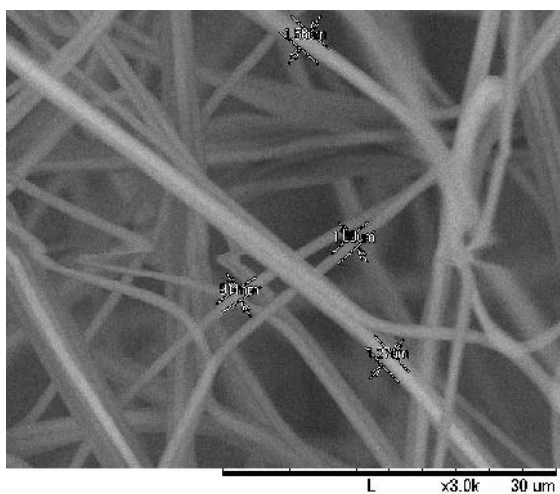
Lisa 1 jätkub...



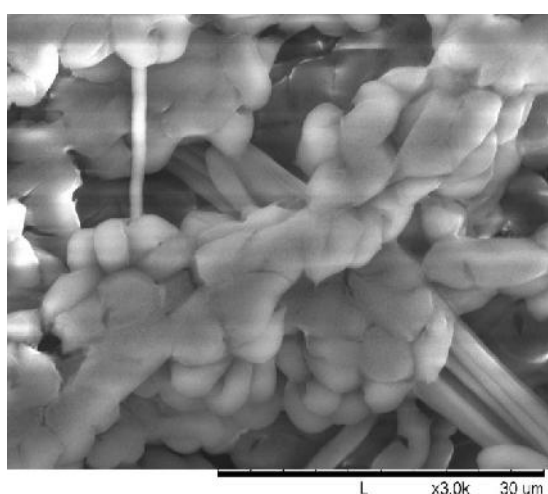
PAN-DMF 16% U=10 kV, v=0,5 ml/h



PAN-DMF 16% U=15 kV, v=0,5 ml/h

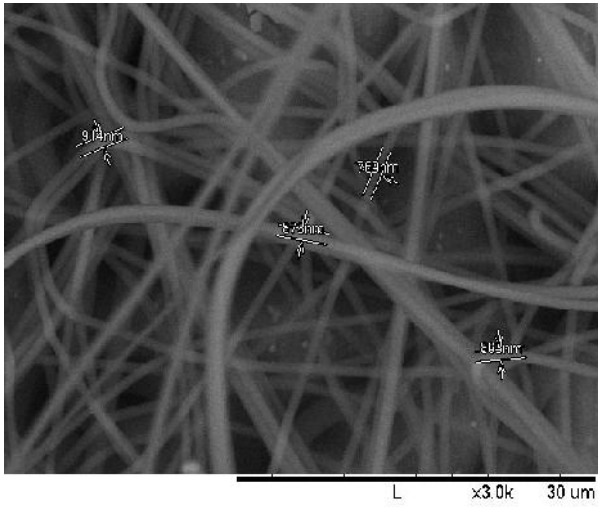


PAN-DMSO 15% U=20 kV, v=0,5 ml/h

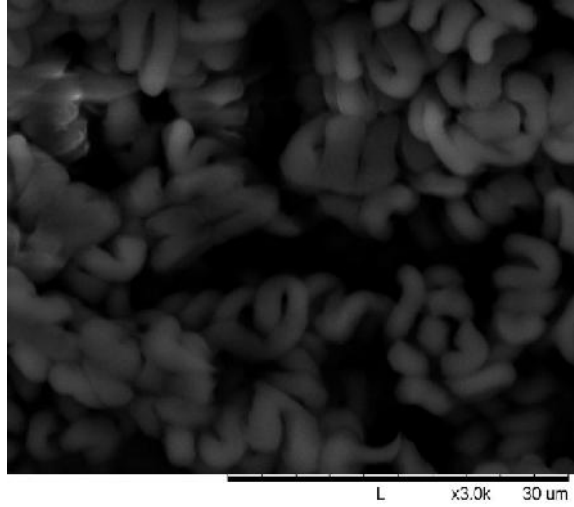


PAN-DMSO 15% U=25 kV, v=0,5 ml/h

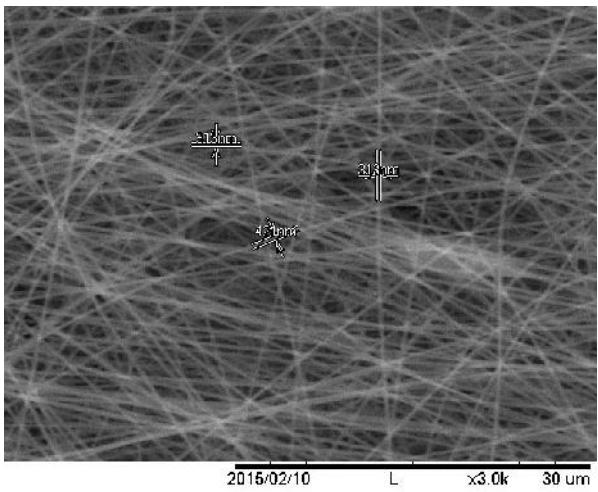
Lisa 1 jätkub...



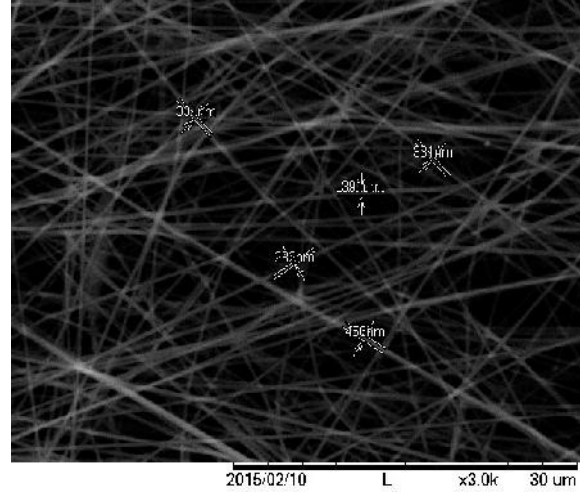
PAN-DMSO 15% U=15 kV, v=0,5 ml/h



PAN-DMSO 15% U=15 kV, v=0,3 ml/h

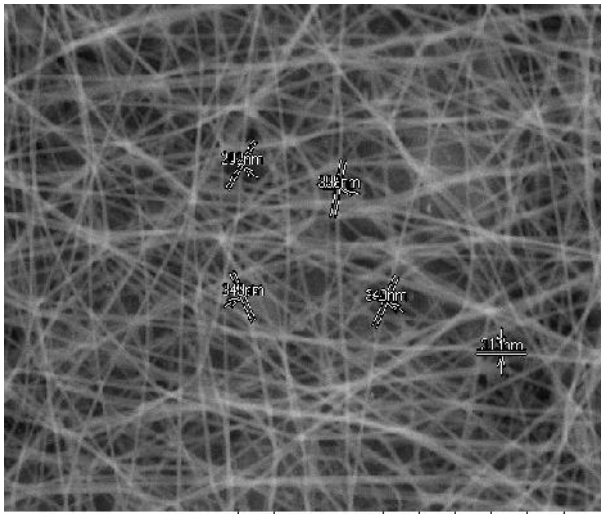


PAN-DMSO 12,5% U=10 kV, v=0,5 ml/h

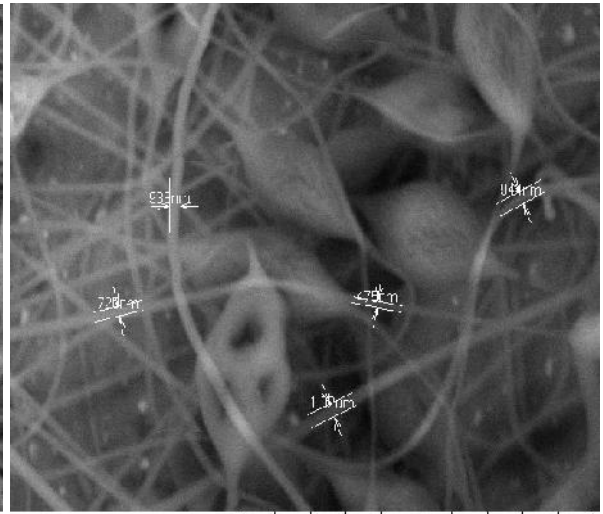


PAN-DMSO 12,5% U=15 kV, v=0,5 ml/h

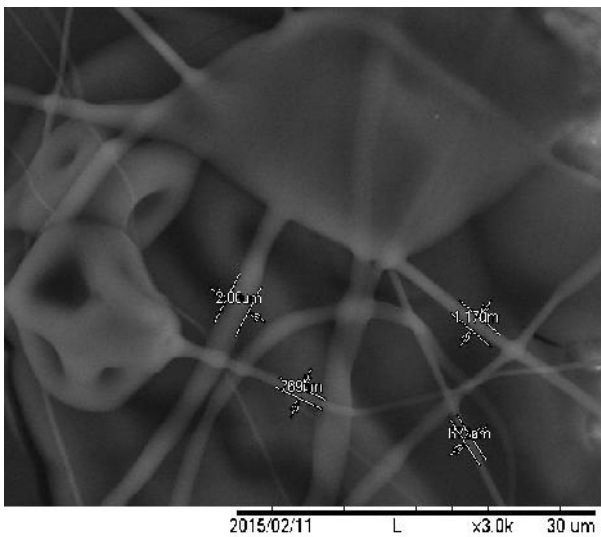
Lisa 1 jätkub...



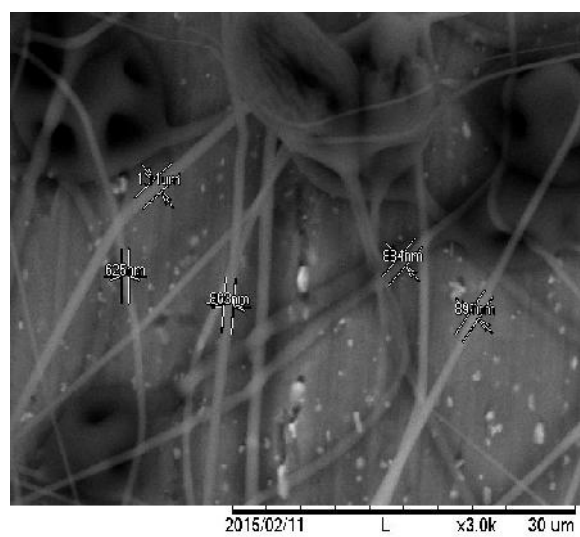
PAN-DMSO 12,5% U=20 kV, v=0,5 ml/h



PS-DMA 25% U=25 kV, v=0,5 ml/h

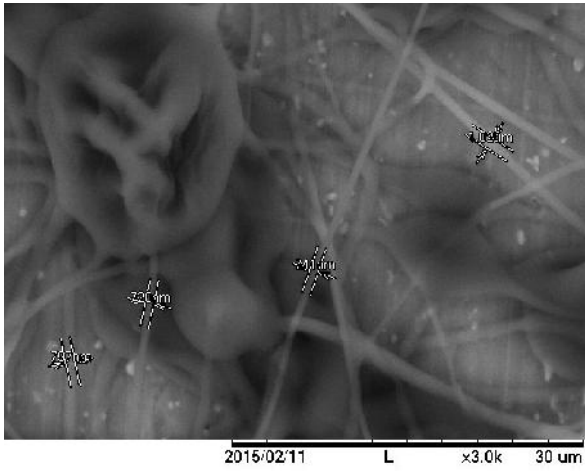


PS-DMA 25% U=25 kV, v=0,5 ml/h

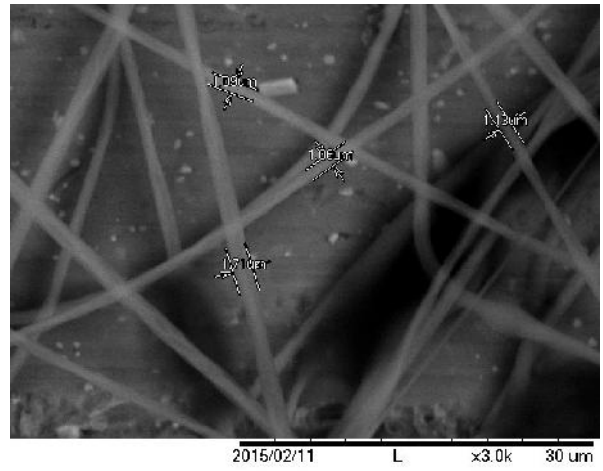


PS-DMA 25% U=20 kV, v=0,5 ml/h

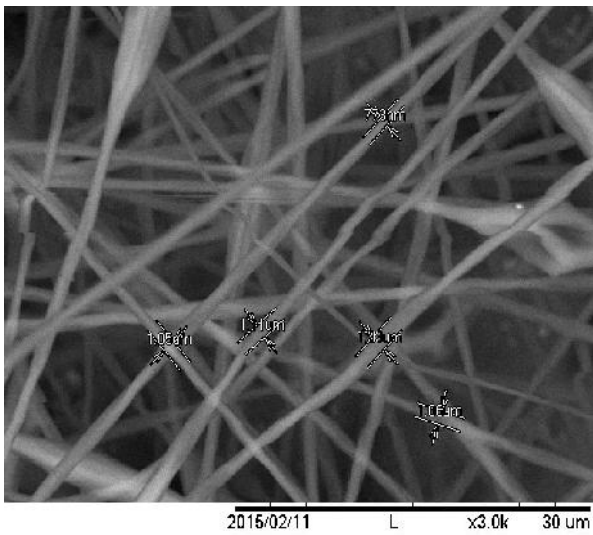
Lisa 1 jätkub...



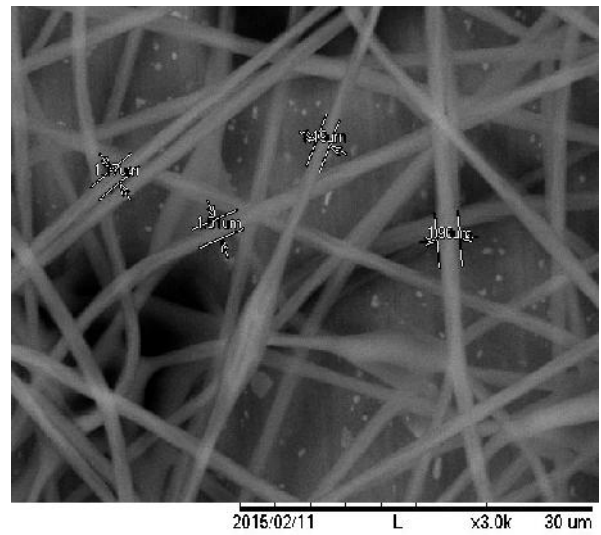
PS-DMA 25% U=20 kV, v=0,3 ml/h



PS-DMA 30% U=15 kV, v=0,5 ml/h

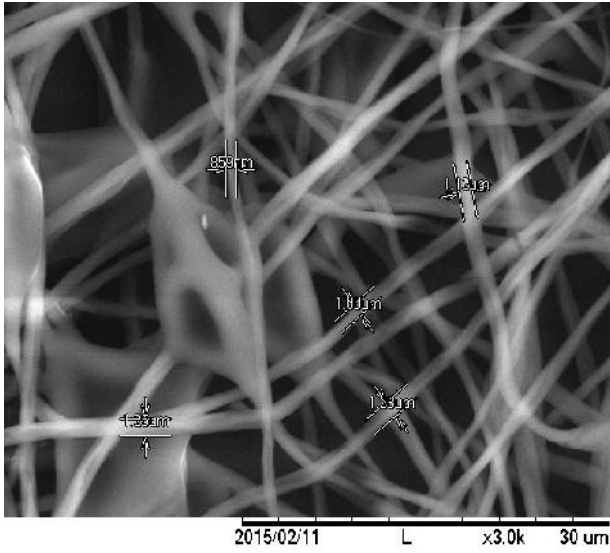


PS-DMA 30% U=10 kV, v=0,5 ml/h

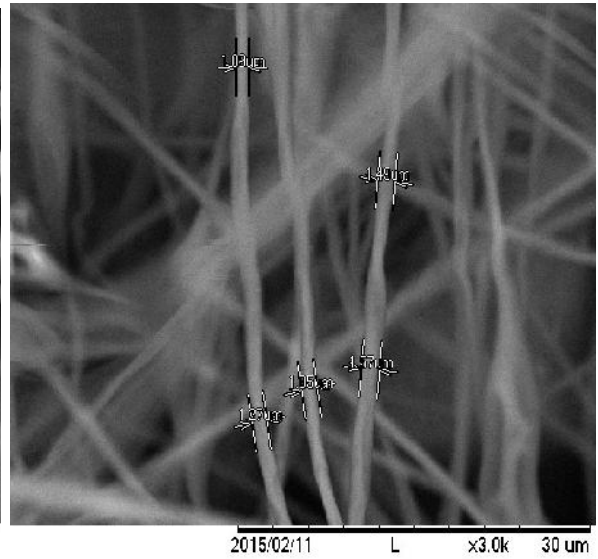


PS-DMA 30% U=20 kV, v=0,5 ml/h

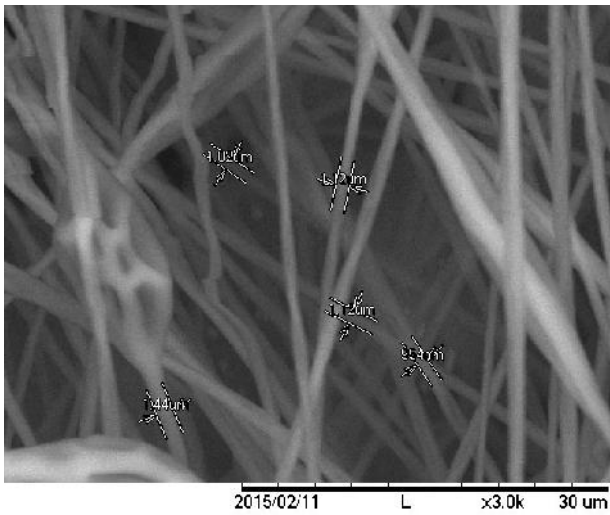
Lisa 1 jätkub...



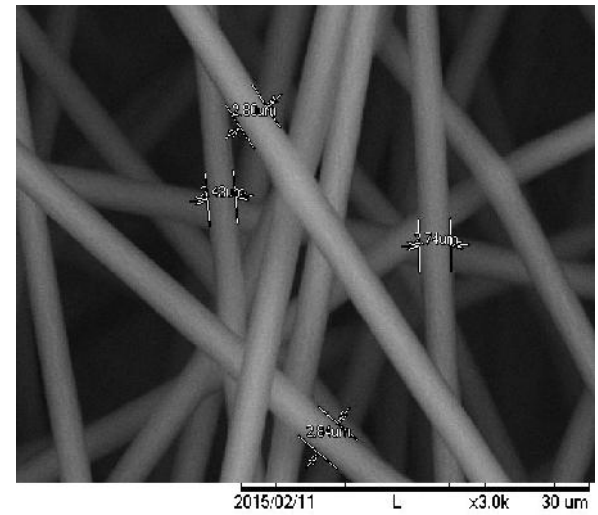
PS-DMA 30% U=20 kV, v=0,8 ml/h



PS-DMA 30% U=15 kV, v=0,8 ml/h

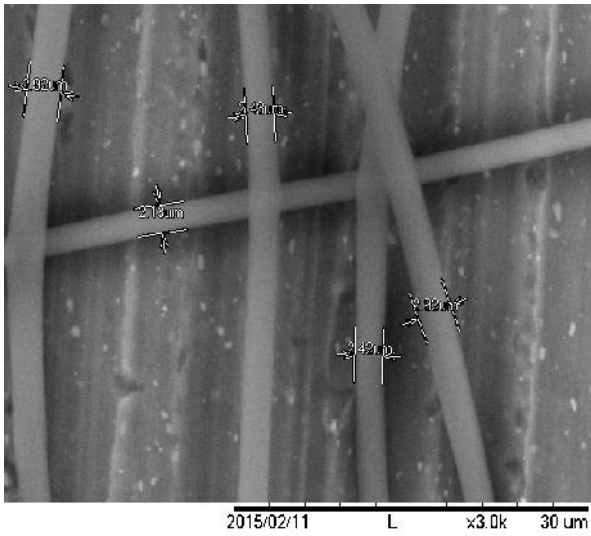


PS-DMA 30% U=10 kV, v=0,8 ml/h

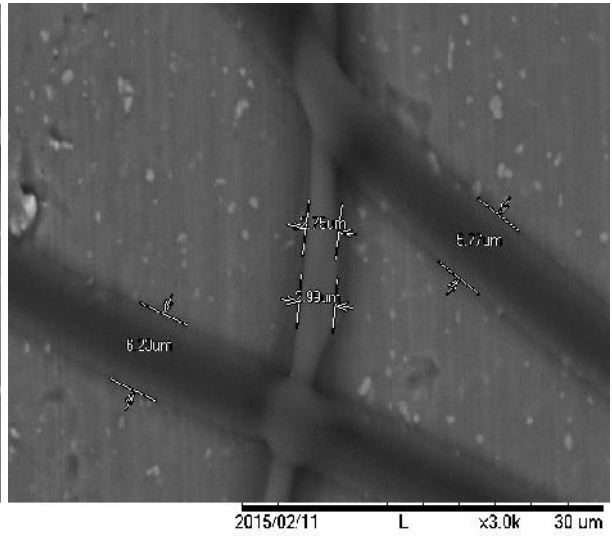


PS-DMA 35% U=10 kV, v=0,5 ml/h

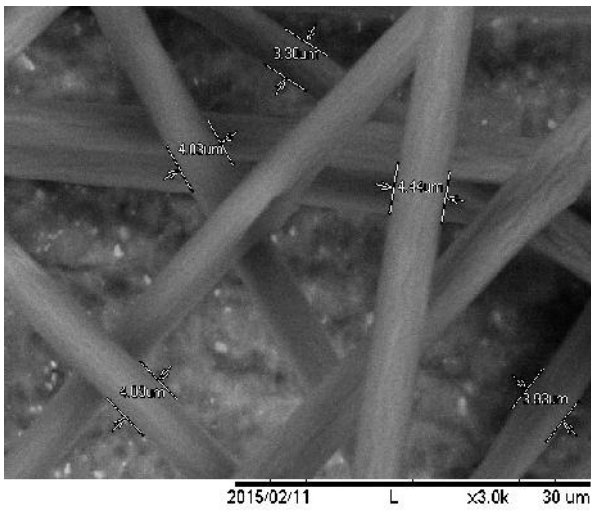
Lisa 1 jätkub...



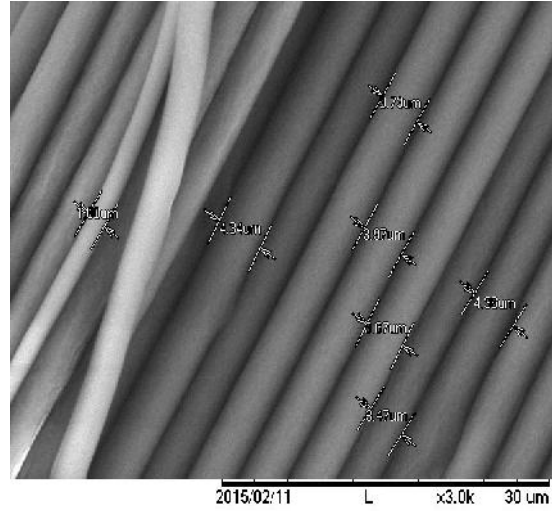
PS-DMA 35% U=15 kV, v=0,5 ml/h



PS-DMA 35% U=20 kV, v=0,5 ml/h

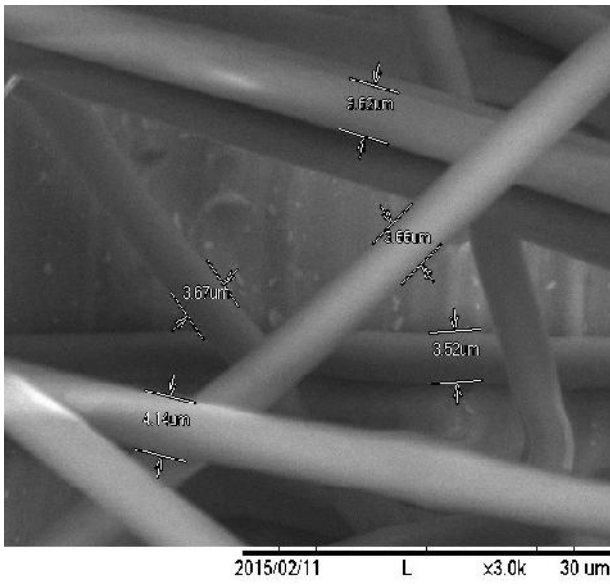


PS-DMA 35% U=6 kV, v=1,0 ml/h

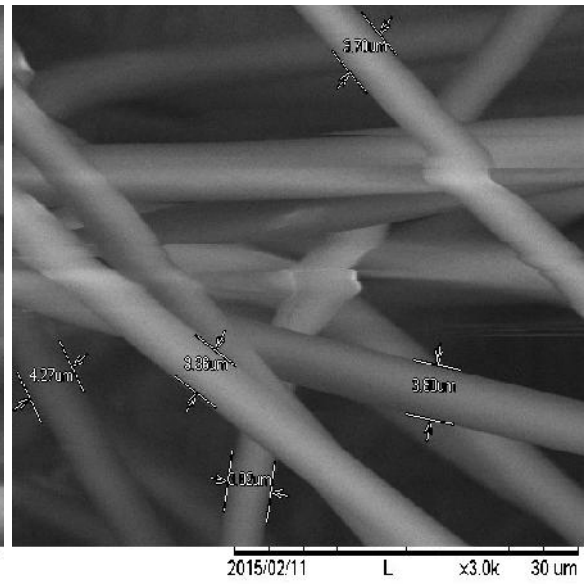


PS-DMA 40% U=10 kV, v=0,5 ml/h

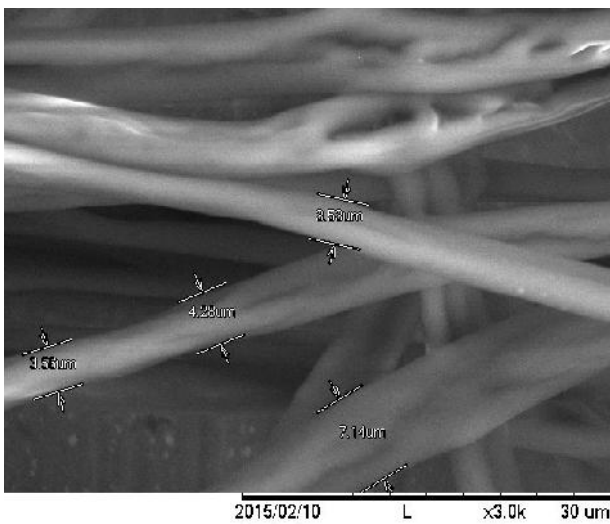
Lisa 1 jätkub...



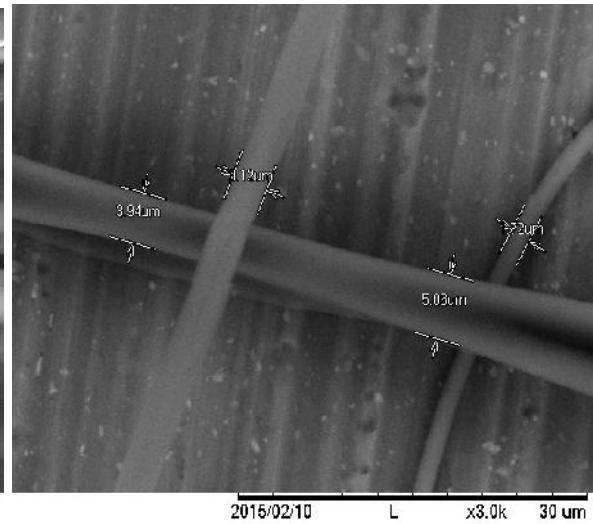
PS-DMA 40% U=15 kV, v=0,5 ml/h



PS-DMA 40% U=20 kV, v=0,5 ml/h

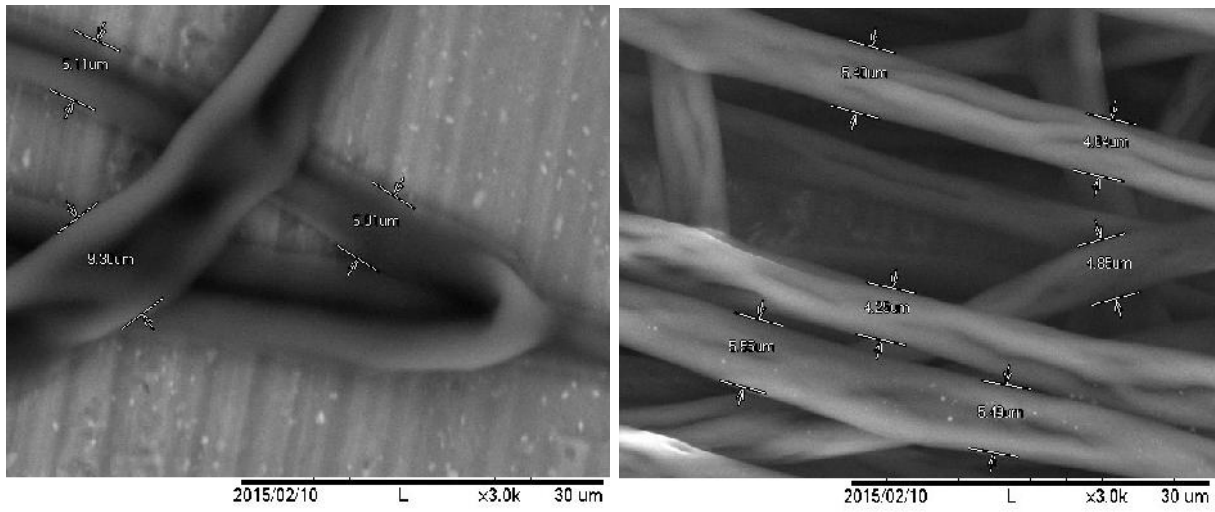


PS-(DMF-THF 4:1) 35% U=10 kV, v=0,5 ml/h

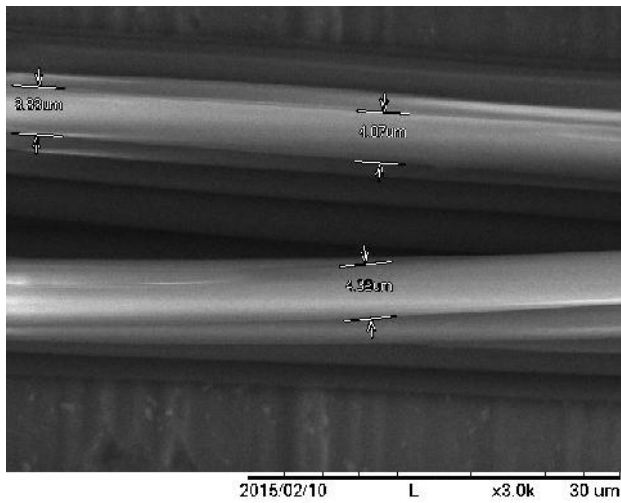


PS-(DMF-THF 4:1) 35% U=15 kV, v=0,5 ml/h

Lisa 1 jätkub...

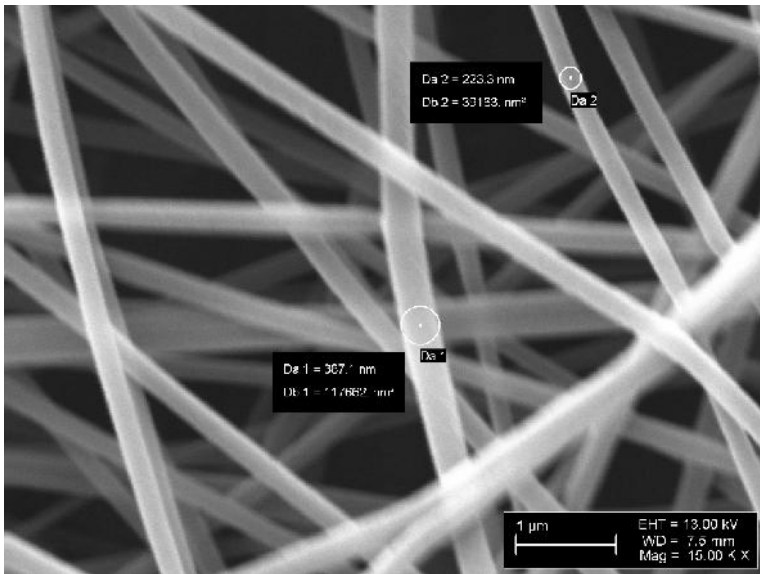


PS-(DMF-THF 4:1) 35% U=20 kV, v=0,5 ml/h PS-(DMF-THF 4:1) 35% U=7 kV, v=0,5 ml/h



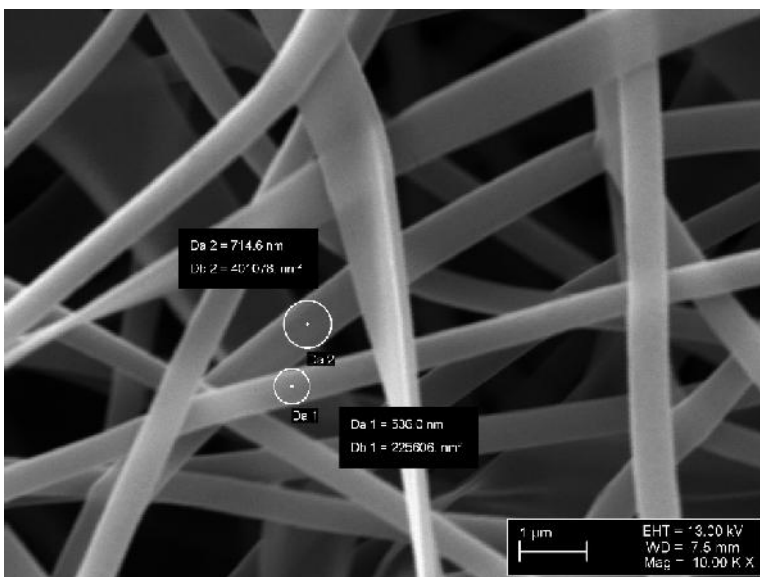
PS-(DMF-THF 4:1) 40% U= 8kV, v=0,5 ml/h

Lisa 2. SEM pildid PVA katsekehadedest



PVA 8% vesilahus, U=30 kV v=1,0 ml/h 15000x suurendus

Pildistatud TTÜ Materjaliuuringute Teaduskeskuses



PVA 10% vesilahus U=30 kV, v=1,0 ml/h 10000x suurendus

Pildistatud TTÜ Materjaliuuringute Teaduskeskuses