



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

POLÜMEERMATERJALIDE INSTITUUT
POLÜMEERIDE TEHNOLOOGIA ÕPPETOOL

Ioonvedeliku kasutamine kahekihilise kiu valmistamisel
koaksiaalse elektroketruse meetodil

Bakalaureusetöö

Kaia-Kristiina Kirikal

Juhendaja: Viktoria Gudkova
Polümeeride tehnoloogia õppetool
Nooremteadur

Materjalitehnoloogia 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 tööde korral) toodud autorlus välja põhitekstis.

Kaia-Kristiina Kirikal

SISUKORD

SISSEJUHATUS	5
1 ELEKTROKETRUS	6
1.1 Ajalugu.....	6
1.2 Elektroketrusmeetod ja aparatuur	6
1.3 Elektroketrust mõjutavad parameetrid	7
1.3.1 Polümeerlahuse parameetrid	7
1.3.2 Protsessi tingimused.....	9
1.3.3 Keskkonna parameetrid.....	12
1.4 Elektroketrusel saadud nanokiudude rakendused	13
2 KOAKSIAALNE ELEKTROKETRUS.....	15
3 IOONVEDELIKUD	17
4 EKSPERIMENTAALNE OSA	19
4.1 Kasutatud aparatuur	19
4.2 Kasutatud ained ja meetodikad.....	21
5 KATSETULEMUSED JA ARUTELU	22
5.1 Viskoossuse sõltuvus lahuste kontsentratsioonidest.....	22
5.2 Elektrijuhtivuse sõltuvus lahuste kontsentratsioonist	23
5.3 Pindpinevuse sõltuvus lahuste kontsentratsioonist	25
5.4 Kiu morfoloogia sõltuvused lahuste kontsentratsioonist	26
5.4.1 Välimise kihi kontsentratsiooni mõju kiu morfoloogiale ja koaksiaalsele elektroketrusprotsessile	29
5.4.2 Sisemise kihi koostise ja kontsentratsiooni mõju kiu morfoloogiale ja koaksiaalsele elektroketrusprotsessile	30
6 JÄRELDUSED	34
KOKKUVÕTE	35
KASUTATUD KIRJANDUS	36
SUMMARY	38
LISA 11-Butüül-3-metüülimidassolium kloriid	39
LISA 2 Polü(stüreen-ko-akrüülnitriil)	40
LISA 3 Lahustid dimetüülsulfoksiid ja 1,2-dikloroetaan	41

Tähiste ja lühendite loetelu

[Bmim]Cl– 1-Butüül-3-metüülimidasoolium-kloriid

DMSO – Dimetüülsulfoksiid

DCE – 1,2-Dikloroetaan

SAN–Polü(stüreen-ko-akrüülnitriil)

SEM – Skaneeriv elektronmikroskoop

Tähis	Ühik	
C	%	Kontsentratsioon

SISSEJUHATUS

Elektroketrus on protsess, mille abil saadakse nanokiude polümeerlahusest kõrgepinge toimel. Ühekihilist elektroketrust on kasutatud juba pikemalt laborites, aga sellel sajandil on kogunud populaarsust ka koaksiaalne elektroketrus. Sellel meetodil kasutatakse mitmeharulist süsteemi, mis koosneb välimisest ja sisemisest kihist.

Koaksiaalse elektroketrusega on võimalik saada mitmekihilist nanokiudu, millel on kõrge mehaaniline tugevus, suur eripind, paindumus ja ülimalt poorne struktuur ning neid on odav valmistada. Suurepäraste omaduste tõttu kasutatakse selliseid kiude filtrites, biomeditsiinis, optilistes vahendites ning patareides.

Töö teoreetiline osa jaguneb kolmeks peatükiks, kus kirjutatakse elektroketrust ning seda mõjutatavatest parameetritest ning nanokiudude kasutamisest, koaksiaalsest elektroketrust jaioonvedelike omadustest ning nende kasutamisest. Teooriale järgneb eksperimentaalne osa, milles kirjeldatakse kasutatavaid aineid ja aparatuuri, ning katsetulemuste analüüs.

Lõputöö eesmärk on läbi viia koaksiaalne elektroketrus polümeerlahuse ning ioonvedelikuga. Kõigepealt on vaja uurida, kas on võimalik kasutada puhast ioonvedelikku koaksiaalses elektroketrustes sisemises kihis ning uurida ioonvedeliku ja polümeerlahuse mõju mitmekihilise kiu morfoloogiale. Lisaks on vaja leida optimaalsed lahuste kontsentratsioonid sisemise ja välimise kihi pidevaks elektroketrusteks ning leida optimaalsed lahused, millega oleks võimalik saada silindrilise struktuuriga kiud. Selleks kasutatakse erineva kontsentratsiooniga polü(stüreen-ko-akrüülnitriil)-i lahuseid välimises kihis ning puhast 1-butüül-3-metüülimidassolium kloriidi lahuseid kahe erineva lahustiga sisemises kihis. Lõpptulemuste analüüsiks sooritatakse viskoossuse, elektrijuhtivuse ja pindpinevuse mõõtmised.

1 ELEKTROKETRUS

Elektroketrus on protsess, kus elektrostaatilisest jõu abil saadakse polümeerlahusest kiudu. Tänapäeval on see populaarne meetod nii laborites kui ka nanokiudude tootmises [1].

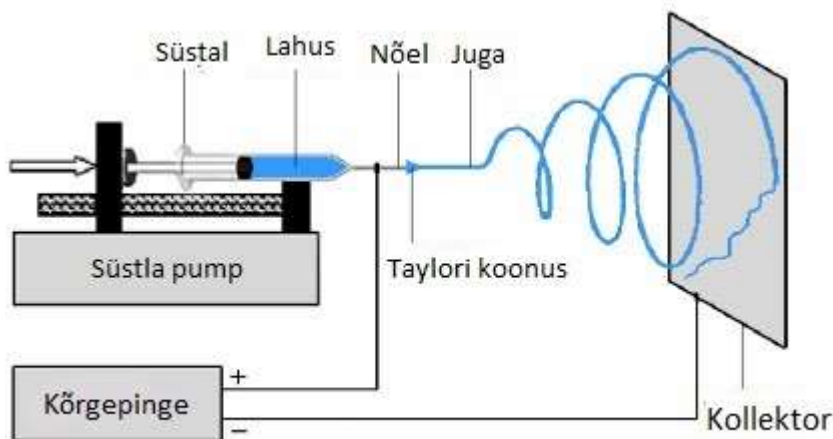
1.1 Ajalugu

William Gilbert oli esimene, kes uuris 1600. aastal elektrostaatika mõju vedelikele. Aastal 1846 tootis Christian Friedrich Schönbein nitrotselluloosi ning 1887. aastal kirjutas Charles Vernon Boys nanokiudude tootmisest. John Francis Cooley patenteeris esimesena elektroketruse protsessi aastal 1900. 1914. aastal avalikustas John Zeleney oma töö vedeliku piiskade käitumisest metalli kapillaari lõpus. Tema tõttu hakati katsetama vedelike käitumist elektrostaatiliste jõudude toimel. 1931-1944 tegi Anton Formhals 22 patenti elektroketrusele. 1938. aastal arendati genereeritud elektroketruse nanokiududest filtri materjalid. Vahemikus 1964 ja 1969 algatas Geoffrey Ingram Taylor teoreetilise aluspõhja elektroketruses koonuse kujule, mis moodustub vedeliku piisast elektrivälja rakendamisel. 1990ndatel demonstreerisid paljud teadlaste grupid nanokiudude elektroketrust ning 1995. aastast on sellest meetodist hakatud rohkem artikleid kirjutama [1]. Viimase aastakümne jooksul on saanud elektroketrus oluliseks nanotehnoloogias, kuna selle meetodiga saab valmistada odavalt kiude, mille diameeter varieerub nanomeetrite ja mikromeetrite vahepeal [2].

1.2 Elektroketrusmeetod ja aparatuur

Elektroketruse protsessi kolm olulist komponenti on kõrgepinge allikas, nõel väikese sisemise diameetriga ning maandatud kollektor (vt joonis 1). Sellel meetodil rakendatakse kõrgepinge, et saada süstlast elektriliselt laetud polümeerlahuse juga. Enne kollektori juurde jõudmist aurustub lahuse joast lahusti ning seejärel kogutakse kiudude võrguna kollektorile. Üks elektrood on nõela peal ning teine on kinnitatud kollektori külge. Tavaliselt on kollektor maandatud. Nõela lõppu pumbatakse elektroketruslahus, mis hoiab püsivana pindpinevuse tõttu. Elektrivälja suunatakse elektroketruslahuse peale, mille tulemusel tekitatakse sellele pinnale laeng. Elektroodi pinnalaengute vastastikune tõukejõud ning kokku tõmbumine

põhjustavad jõu, mis on vastupidine pindpinevusele. Taylori koonus moodustub, kui ületatakse pindpinevus ning kui tekitatakse juga. Elektrivälja intensiivsuse kasvamisega saavutatakse kriitiline väärtus, mille juures elektrostaatiline tõukejõud ületab pindpinevuse ning vedeliku laetud juga eemaldatakse Taylori koonuse otsast. Elektroketrusjuga tõmmatakse kollektori suunas, mille jooksul aurustub lahusti ja kiud muutub väga pikaks ja õhukeseks. Artiklites on avaldatud, et rohkem kui 50 erineva polümeeriga on saavutatud ketrusprotsessil nano- ja mikromõõtmetes kiud [3].



Joonis 1 Elektroketruse skeem [4]

1.3 Elektroketrust mõjutavad parameetrid

Elektroketrust mõjutavad parameetrid võib jagada suures laastus kolmeks osaks: polümeerlahuse parameetrid, protsessi tingimused ja ümbritseva keskkonna parameetrid. Nendest parameetritest sõltub kiu morfoloogia ning mehaanilised ja füüsikalised omadused [5].

1.3.1 Polümeerlahuse parameetrid

Polümeerlahuse parameetritel, mis on näiteks molekulmass, viskoossus, pindpinevus, elektrijuhtivus ning lahuse dielektriline mõju, on kõige suurem mõju elektroketruse protsessile ning saadud kiu morfoloogiale [5].

Polümeerimolekulmass, viskoossus ja pindpinevus

Elektroketrusprotsessi toimumiseks on vajalik minimaalne lahuse viskoossus. Kui see tingimus on tagatud, siis polümeerlahuses on piisavalt polümeeri molekuli takerdumisi, mille tõttu ületatakse lahuse pindpinevus ning hoitakse elektroketrusjuga konstantsena ja elektroketrusprotsess on pidev [5].

Polümeerlahus on termodünaamiliselt stabiilne ning molekulaarselt dispersne segu polümeeridest ning vedelikest, millel on madal molekulmass [6]. Kui kõrge molekulmassiga polümeer lahustada lahustis, siis selle viskoossus on kõrgem kui samal madalama molekulmassiga polümeerlahusel. Polümeeri molekulmass näitab, kui palju on ühe molekuli mass suurem aatommassiühikust. Molekulmass mõjutab lahuse viskoossust, kuna polümeeri pikkus määrab ahelate takerdumise hulga lahuses. Teine meetod viskoossuse suurendamiseks on lahuse kontsentratsiooni suurendamine. Ketruksel ei tohi viskoossus olla liiga kõrge mitmel põhjusel. Esiteks on lahuse sisestamine nõela raskendatud ning teiseks lahus võib kuivada nõela otsas enne, kui alustatakse elektroketrust [5].

Lahuse viskoossusel on kindel mõju kiu morfoloogiale. Madala viskoossuse juures võib kius olla lahusti mulle. Viskoossuse kasvamisega mulli kuju muutub järkjärguliselt sfäärilisest kujust spindlilaadseks, kuni saadakse sile kiud. Madala viskoossuse korral suurem hulk lahusti molekule ning väiksem ahelate takerdumine tähendab, et lahusti pindpinevusel on domineeriv mõju elektroketrukselisele joale, mis põhjustab lahusti mullide moodustumist piki kiudu. Kõrge kontsentratsiooni korral jaotuvad lahusti molekulid piki polümeeri molekule paremini ning lahusti mullid saavad spindlilaadse kuju ning kaovad kontsentratsiooni edasise kasvuga. Lisaks suurema viskoossuse juures on lahusti ja polümeeri molekulide vahel suurem vastastikune mõju, sest kui lahust venitatakse laengu tõttu, siis lahusti molekulid levivad üle põimunud polümeeri molekulide. See omakorda vähendab pindpinevuse mõju lahusti molekulide kokku saamiseks [7].

Kõrge kontsentratsiooni mõju kajastub väikeses sadestumispiirkonnas. Suurendatud kontsentratsiooni korral lahuse viskoossus on piisavalt tugev, et ära hoida venitamise ebapüsivust pikemal alal. Selle tulemusel joa teepikkus väheneb, lahust venitatakse vähem ja kiu diameeter suureneb. Sel juhul lahusti ei jõua aurustuda ning kiud sulab kollektori pinna peal ning moodustab võrke [5].

Viskoossuse kasvamisega suureneb venitamisel lahuse vastupidavus ning seetõttu ka kiu diameeter [8]. Mida vähem on laenguid joal ja lahusel, seda nõrgemalt toimub tõmbamine ja selle tulemusel on kiu diameeter suurem [5].

Lahuse elektriline juhtivus

Pinnalt eemalduvad laengud põhjustavad elektroketrusel lahuse venitamise. Kui suurendada lahuse juhtivust, siis elektroketruse juga suudab kanda rohkem laenguid ning selle tulemusel suureneb tõmbejõud kollektori poole. Elektroketruslahuse elektrilise juhtivuse suurendamiseks võib lisada väikeses koguses soola, polüelektrolüüti või metall ioone [5,9].

Ioonide lisamisel suurenenud laengute tõttu venitamise ebastabiilsus suureneb ning selle tulemusel kiudude sadestumispiirkond suureneb. Kuna joa teepikkus on suurenenud, siis tekivad ühtlased, katkemata ning väiksema diameetriga kiud.

Orgaanilised lahused on madala juhtivusega ained, kuid siiski paljudel on piisav elektrijuhtivus elektroketrusprotsessi toimimiseks. Juhul, kui lahusel on null juhtivus, siis ei teki kiudu üldse [5].

Ioonide suurus mõjutab kiudude morfoloogiat. Kui ioonidel on väiksem aatomite raadius, siis neil on välises elektriväljas parem liikuvus. Selle tulemusel suureneb tõmbejõud ja moodustuvad väiksema diameetriga kiud [9]. Ioonide sisalduvate pindaktiivsete ainete lisamisel suureneb lahuse juhtivus ning samal ajal väheneb pindpinevus. Sellega kaasneb ka kiu diameetri vähenemine [5].

Lahuse dielektriline mõju

Lahusti dielektrilisel konstandil on tohutult suur mõju ketrusele. Dielektrilise konstandi suurenemisega kaasneb ketruse joa painduvuse ebastabiilsuse suurenemine, mille tulemusel suureneb kiudude sadestumisala ja lendamise teepikkus. Viimase kasvuga väheneb kiu diameeter ja paraneb kiu morfoloogia [5].

1.3.2 Protsessi tingimused

Olulised parameetrid, mis veel mõjutavad ketrust, on välised tegurid. Need on kõrgepinge, pealeandmiskiirus, lahuse temperatuur, kollektori tüüp, nõela diameeter, kaugus kollektori ja nõela otsa vahel. Nende mõju kiu morfoloogiale on siiski väiksem kui lahuse parameetrite mõju [5,7].

Pinge

Kõrgepinge tekitab lahusele vajalikud laengud ja kui lahuse elektrostaatiline jõud ületab pindpinevuse, siis algatab koos välise elektriväljaga elektroketruse protsessi. Kõrgepinge on oluline, et saavutada stabiilne Taylori koonus. Kui pinge on optimaalsest kõrgem, siis suurem hulk laenguid kiirendavad juga ning suurem kogus lahust väljub nõela otsast, mille tulemusena võib tekkida väiksem ja ebastabiilsem Taylori koonus. Suuremat pinget rakendades on ka kuloni jõud joas ning elektriväli võimsam ja see tingib lahuse tugevama venitamise. Need parameetrid omakorda vähendavad kiu diameetrit [5]. Lahusti aurustub kiiremini ja saadakse kuivemad kiud [7]. Suurema lennuaja tõttu kiud venivad ning pikenevad enne, kui jõuavad kollektorile. Lennuaega suurendavad madal pinge, vähendatud joa kiirendus ja nõrgem elektriväli. Selle tulemusel saadakse peened kiud [5].

Lisaks kiudude morfoloogia mõjutamisele, avaldab kõrgepinge ka mõju polümeerkui kristalliinsusele. Elektrostaatiline väli põhjustab polümeeri molekulide korrapärasuse ketrusel ehk kristalliinsus kius suureneb. Siiski üle teatud pinge kristalliinsus kius hoopis väheneb. Suurema pinge korral kiudude kiirendus suureneb ning selle tulemusel väheneb joa lennuaeg. Kuna polümeeride molekulide orientatsioon võtab aega, siis vähendatud lennuaeg tähendab seda, et kiud kogutakse enne, kui polümeeri molekulid suudavad joonduda. Piisava lennuajaga kiudude kristalliinsus suureneb kõrgema pingega [5].

Pealeandmiskiirus

Pealeandmiskiiruse määrab ära lahuse kogus, mis on vajalik elektroketruseks. Stabiilse Taylori koonuse saavutamiseks peavad kõrgepinge ja pealeandmiskiirus olema üksteisega vastavuses [5]. Pealeandmiskiirust tõstes suureneb kiu diameeter ja juga kuivab aeglasemini [7]. Jääklahustid võivad põhjustada kiudude kokku sulamise, kui nad kontakteeruvad võrke moodustades. Madal pealeandmiskiirus on eelistatum, kuna siis on lahustil rohkem aega aurustumiseks [5].

Lahuse Temperatuur

Lahuse temperatuuri suurendamisel kasvab aurustumise kiirus ning väheneb polümeerlahuse viskoossus. Sel juhul lahuse venitamine on tugevam. Madala viskoossuse juures on lahuse vastupanu väiksem ning saadakse väiksema ja ühtlase diameetriga kiude. Kõrgema temperatuuri juures polümeeri molekulide liikuvus suureneb ning selle tõttu kuloni jõud saavad lahust venitada vastavalt lahustele. Lisaks väheneb molekulide liikuvuse suurenemisel kiu diameeter [5].

Kollektori mõju

Elektroketruse toimimiseks peab olema nõela ja kollektori vahel elektriväli. Kollektor on elektriliselt maandatud nii, et nõela ja kollektori vahel on stabiilne potentsiaalide vahe. Kui kasutada mittejuhtivast materjalist kollektorit, siis laengud kuhjuvad kollektorile ning selle tulemusel saadakse madalama pakkimistihedusega kiudmaterjal. Seda põhjustavad akumulatsioonid laengute tõukejõud kollektoril. Juhtiva kollektori korral on laengud kiududele hajutatud, mis võimaldab tekkida kollektorile kõrgema pakkimistihedusega kiudmaterjali.

Mittejuhtiva kollektori korral võib laengute kuhjumine tõukejõudude toimel tekitada 3D struktuuriga kiudusid. Meekärje struktuur tekib, kui kiu võrgus on laengutel piisav tihedus. Juhtiva kollektori korral, kui sadestumise kiirus on kõrge ning kui kiu võrk on paks, siis toimub samuti laengute kuhjumine kiududel, kuna polümeerne kiud on tavaliselt mittejuhtiv. Selle tulemusel tekivad lohud kiudude võrku.

Kollektori poorsus mõjutab saadud kiudude pakkimistihedust. Suur pindpinevus põhjustab poorsel pinnal kiirema lahusti liia arustumise. Madala aurustumiskiiruse tõttu toimub lahusti akumulatsioon kiudude ümbruses siledatel pindadel ning kiude tõmmatakse kokku, et tekiks tihedalt pakitud struktuur. Kiire aurustumise korral jäävad kiududele poorsel kollektoril jääklaengud, mis tõrjuvad tagasi järgnevad kiud. Siledal pinnal juhitakse jääklahuste tõttu jääklaengud eemale kollektori poole.

Ketruse protsessi mõjutab ka see, kas kollektor on staatiline või liikuv. Joondatud kiudude saamiseks kasutatakse pöörlevat kollektorit. Selline kollektor on sobilik kedratavatel lahustel, mille aurustumiskiirus on madal. Pöörlemisel on lahusel rohkem aega aurustuda ning saada kuive kiude [5].

Nõela diameeter

Väiksem nõela sisemine diameeter vähendab ummistust ning lahusti mullide teket kiududes. Ummistuse vähenemine tuleneb sellest, et elektroketrusel puutub lahus õhuga vähem kokku. Lisaks väiksema diameetriga nõela puhul väheneb ka kiu diameeter ning nõela otsas oleva tilga suurus väheneb ja tilga pindpinevus suureneb. Sama lahuse elektroketrusel on vaja suuremat kulonijõudu, mis algataks joa. Selle tulemusel joa kiirendus suureneb ning saadakse peenem juga ja seetõttu lahusel on rohkem aega venimiseks enne kollektorile jõudmist [5].

Nõela otsa ja kollektori vahekaugus

Lennuaeg ning elektriväli mõjutavad elektroketruse protsessi ning saadud kiudude morfoloogiat [9]. Kui nõela otsa ja kollektori vahelist kaugust muuta, siis muutuvad ka lennuaeg ning elektriväljatugevus. Kiudude saamiseks on oluline see, et ketruse joal oleks piisavalt aega lahusti aurustumiseks. Kui vähendada kaugust nõela otsa ja kollektori vahel, siis suureneb elektriväljatugevus ning see suurendab joa kiirendust kollektorini. Selle tulemusel ei ole lahusti aurustumiseks piisavalt aega ja saadud kiudmaterjal vajab lisakuivatamist enne kasutamist. Kui nõela otsa ja kollektori vahekaugust suurendada, siis suureneb ka lennuaeg ning lahuse venitamiseks on rohkem aega enne, kui see jõuab kollektori juurde. Siiski suurema vahekauguse korral võib ka suurenda kiu diameeter, sest elektriväli väheneb ning kiudu venitatakse nõrgemini. Kui aga vahekaugus on liiga suur, siis kiudu ei teki üldse [5].

1.3.3 Keskkonna parameetrid

Ümbritseva keskkonna mõju elektroketrusele ei ole väga palju uuritud. Igasugune vastastikune reageerimine keskkonna ja elektroketruslahuse vahel võib mõjutada kiu morfoloogiat [9]. Keskkonna parameetrid on näiteks niiskus, atmosfääri tüüp, rõhk, temperatuur ja vaakum [5].

Niiskus

Keskkonna niiskus võib mõjutada saadud kiudude morfoloogiat, kui polümeer on lahustunud lenduvates lahustites. Kõrgel niiskusel kondenseerub vesi kiu pinnal, kui ketrus toimub atmosfäärilistes tingimustes. Suurenenud niiskus ketrusel põhjustab kiudude pinnal ringikujuliste pooride teket. Ringikujulised poorid ning nende sügavus suurenevad niiskuse kasvamisega kuni moodustuvad mitteühtlase kujuga struktuurid [5].

Keskkonna niiskus määrab ära ka lahusti aurustumise kiiruse elektroketrusprotsessi jooksul [9]. Madala niiskuse korral lenduvad lahustid aurustuvad väga kiiresti. Lahusti aurustumine võib olla kiirem, kui lahusti eemaldumine nõela otsast ning see võib põhjustada nõela ummistust.

Kõrgel niiskusel elektrostaatiline laeng, mis tekib kollektorile kogutud kiu pinnal, juhitakse maandatud kollektorile kiu pinnal kondenseerunud vee tõttu. Madalal õhuniiskusel

elektrostaatilise laengu kontsentratsioon on suurem ja tekib väiksema pakkimistihedusega matt [5].

Atmosfääri tüüp

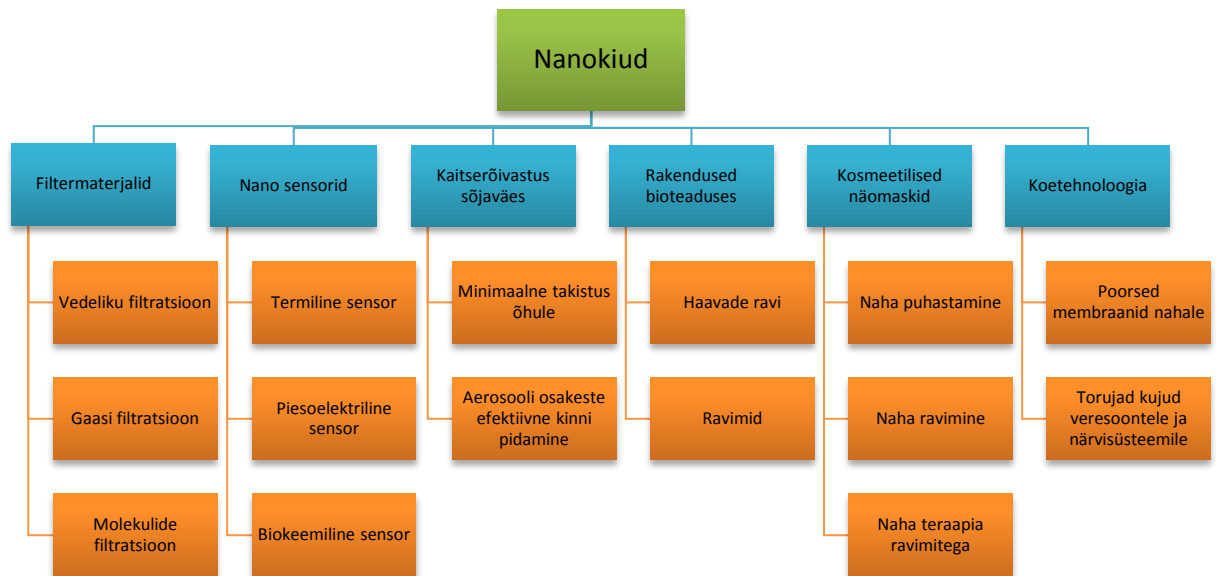
Õhu koostis elektroketruse keskkonnas mõjutab protsessi. Erinevatel gaasidel on erinev mõju kõrge elektrostaatilise välja all. Näiteks heelium laguneb sellistes tingimustes ning seetõttu elektroketrus ei ole võimalik. Kui kasutada gaase, millel on suurem läbilöögipinge taluvus, nagu näiteks diklorodifluorometaani, siis kiudude diameeter on suurem nendest kiududest, mille protsessis kasutati õhku [5].

Rõhk

Suletud tingimustes on võimalik uurida rõhu mõju ketruse joale. Ketruse juga ümbritseva rõhu vähendamine ei paranda elektroketruse protsessi. Kui rõhk on alla atmosfäärilise rõhu, siis polümeerlahus voolab sujuvamalt nõelast välja ja see põhjustab ebastabiilse joa. Rõhu vähenemisel tekivad nõela otsas lahusesesse mullid. Väga madala rõhu juures ei ole võimalik läbi viia elektroketrust otsese elektrilaengute vabanemise tõttu [5].

1.4 Elektroketrusel saadud nanokiudude rakendused

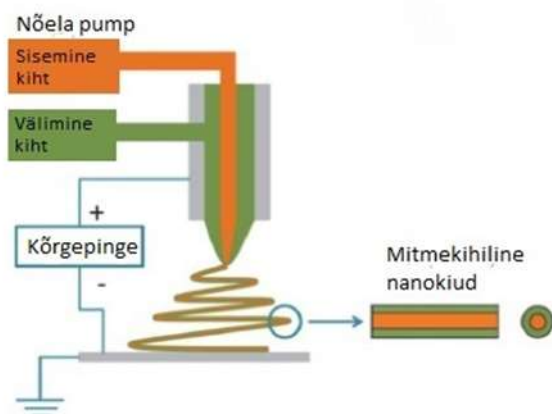
Elektroketrusel saadud nanokiud on suure eripinnaga, suure tõmbetugevusega ning madala tihedusega. Selle meetodiga on võimalik valmistada poorseid kiude. Lisaks on nanokiudude tootmine odav. Suurepärase füüsikaliste omaduste tõttu võib nanokiude kasutada erinevates valdkondades. Nanoiudude rakendused on toodud joonisel 2 [3].



Joonis 2 Elektrokedratud nanokiudude rakendused [3]

2 KOAKSIAALNE ELEKTROKETRUS

Koaksiaalset elektroketrust demonstreeris esimest korda 2002. aastal Loscertales. See meetod tagab tootmise stabiilsuse spetsiaalselt disainitud mitmeharulise mehhanismi tõttu, mis koosneb sisemisest ja välimisest kihist. Kui rakendada piisavat pinget, siis kahe lahuse juga väljub nõelast ning kogutakse nanokiude (vt joonis 3). Koaksiaalselt kedratud kiududel on suur eripind, kõrge mehaaniline tugevus, ülimalt poorne struktuur, paindumus ning neid on odav valmistada [10]. Sellisel ketrusprotsessil võib saada vedelikest, millel on madal viskoossus ning väikene molekulmass, ühtlaseid kiude [11].



Joonis 3 Koaksiaalse elektroketruse mehhanism [10]

Koaksiaalse elektroketruse parameetrid sõltuvad samadest tingimustest nagu ühekihilise ketruse omad. Lisaks tuleb arvestada ainete segunemist üksteises ning viskoossuse erinevust ja individuaalset füüsikalist käitumust erinevates faasides. Ketrusel välimine kiht võib käituda kui barjäär ning viivitada aurustumist materjalis ning võimaldab sileda massi ülekande. Juba aitab säilitada vedeliku pikemat faasi, et toimuks täielik venimise protsess. Välimise ja sisemise kihi kontsentratsioonid peaksid jääma kriitilise väärtuse piirkonda, et tekiks ühtlane kiu morfoloogia, mis mõjutab ka kiu mõõtmeid. Mõlema kihi voolukiiruse kasvamine põhjustab vastava faasi ning kogu mõõtmete suurenemise. Kihtidel peaks olema sama voolukiirus kapseldatud struktuuri tõttu. Väga väikese voolukiiruse juures ei toimu jätkuv ja sujuv sisemine faas. Kiiruse tõstmisel aga sisemine kiht muutub järjestikuliseks ning paksemaks. Sisemise kihi materjali liig võib moodustuda mulle või isegi tilgakesi. Madala pinge korral pumbatud lahus voolab maha, kuna elektrostaatiline jõud ei ole piisav, et saada mitmekihilist kiudu. Sellisel juhul on joas ainult välimine kiht. Suurema pinge korral toimub

efektiivne lahuse venitamine. Kui pinge on liiga kõrge, siis see suurendab keskkonna temperatuuri ning halvendab elektroketrusprotsessi [10].

Sujuva koaksiaalse elektroketruse protsessiks peavad olema täidetud mitmed tingimused. Näiteks välimise kihi lahusel peab olema suurem viskoossus kui sisemise kihi lahusel, et välimiselt kihilt sisemisele kihile kantav viskoossuse jõud oleks piisav pindpinevusest üle saamiseks. Lisaks peab välimise kihi elektrijuhtivus olema suurem sisemise kihi omast, et pinna laengu tihedus oleks piisavalt kõrge venimise jõu põhjustamiseks. Veel peab olema välimisel kihil suurem voolamiskiirus ning mõlema lahuse aururõhud peavad olema piisavalt madalad, et välimine ja sisemine kiht kuivaksid samal ajal. Mõlemal lahusel peab olema madal pindpinevus, et tekiks stabiilne Tayloriga koonus.

Üldiselt hea kiu struktuuri saamiseks peavad olema välimine ja sisemine kiht segunematud ning ketruse vältel ei tohiks faasid omavahel seguneda. Kuid siiski on ka täheldatud, et on võimalik saada nanokiude, kui kasutada segunevaid polümeerlahuseid. Kui kihtide lahused on omavahel segunematud, siis terve koaksiaalse elektroketrusprotsessis vältel on nende faasid eraldatud ning on võimalik saada õõnsaid ning ühtlaseid silindrilise struktuuriga nanokiude. Poolseguneva süsteemiga koaksiaalsel elektroketrusmeetodil saadud kiud on poorse struktuuriga. On ka täheldatud, et seguneva süsteemiga on saadud koaksiaalsel elektroketrusprotsessil poorseid kiude, kuid on ka juhtumeid, kus pole üldse kiudu saadud [2].

Heade füsiokeemiliste omaduste ning painduvuse tõttu saab mitmekihilisi nanokiude kasutada erinevates rakendustes: energiasalvestamisel, luminofoorides, katalüsaatorites, filtrites, biomeditsiinis, optilistes vahendites ning nanokaablites, mis on valmistatud mikroelektroodide jaoks. Oluline säästva energia allikas on patarei ning kiude on võimalik kasutada liitium-ioon patareide valmistamisel. Sellised patareid on kõrgepingega, kestavad kauem ning neil on lai temperatuurivahemik ja minimaalne mälu efekt [2,10].

3 IOONVEDELIKUD

Ioonvedelikud on orgaanilised soolad, mis sulavad allpool temperatuuri 100°C. Neid mainiti esimest korda 1910ndatel, kuid akadeemilist ja tööstuslikku huvi hakkasid ioonvedelikud pakkuma 20 aastat tagasi [12]. Nad koosnevad täielikult ioonidest: tavaliselt suurest orgaanilisest katioonist ja väikesest mitteorgaanilisest anioonist. Katioonid on imidasoolium, püridiinium, ammoonium, fosfoonium ning aniooniks on haliid $[AlCl_4]^-$ $[BF_4]^-$, või $[PF_6]^-$ [13].

Ioonvedelikul on head keemilised ja füüsikalised omadused. Lisaks on ka kõrge kuumataluvus, suur ioonne tihedus ja termiline stabiilsus. Antud aine on mittelenduv ja -süttiv ning hea ioonjuhtivusega [14,15]. Ioonvedelikul on ülimalt madal aururõhk, mis võimaldab keemiaga seotud tööstuses puhast tootmist [13]. See omadus vähendab riski, et lahusti võib sattuda atmosfääri [14]. Tabelis nr 1 on toodud ioonvedeliku põhilised omadused [16].

Tabel 1 [16]

Sool	Katioon ja /või anioon
Külmumispunkt	Eelistatult alla 100°C
Vedela oleku piirkond	Tihti > 200°C
Termiline stabiilsus	Kõrge
Viskoossus	Tavaliselt < 100cP
Dielektriline konstant	≤ 30
Polaarsus	Mõõdukas
Spetsiifiline juhtivus	Tavaliselt < 10mScm ⁻¹
Molaarne juhtivus	< 10Scm ² mol ⁻¹
Elektrokeemiline aken	> 2V, Võib olla isegi 4.5V (v.a Brønsted'i happe süsteemis)
Lahusti ja/või katalüsaator	Suurepärane paljudes orgaanilistes reaktsioonides

Koos heade keemiliste ja füüsikaliste omadustega on ioonvedelikud universaalsed elektrolüüdid ning nende kasutusvaldkond on mitmekülgne. Näiteks kasutatakse neid patareide valmistamisel, fotoelektrilistes patareides ja teistes elektrokeemilistes seadmetes [14]. Ioonvedeliku kasutusvaldkondi on uuritud eriti rohelises keemias ning neid on kasutatud

laialdaselt orgaanilistes sünteesides, eraldamisprotsessides, biotransformatsioonis, uute materjalide ettevalmistamisel, taastuvate ressursside kasutamisel ning katalüsaatoritena [13,17]. Tootmises on võimalus, et ioonvedelikud satuvad keskkonda lekete või heitvee kaudu või tekib veekogu pinnareostus. Seetõttu tuleb olla tööstuses ioonvedeliku kasutamisel ettevaatlik, kuna see võib halvasti mõjutada keskkonda ning ökoloogiat oma biojätmete kuhjumise ja toksilisuse tõttu [13].

4 EKSPERIMENTAALNE OSA

4.1 Kasutatud aparatuur

Ainete kaalumiseks kasutati analüütilist kaalu Mettler AE 163 (Mettler-Toledo International Inc, USA) (vt joonis 4). Polümeerlahuste ja ionvedelikuga lahuste segamiseks kasutati integreeritud magnetsegajaga pliiti IKA Hotplate Stirrer C-MAGHS7 (IKA® Group, Saksamaa) ja 2MAGMix Drive 6 magnetsegajat (2mag AG, Saksamaa) (vt joonis 4).



a)



b)



c)

Joonis 4. a) Analüütiline kaal Mettler AE 163 b) Integreeritud magnetsegaja pliit IKA Hotplate Stirrer C-MAGHS7 c) 2MAG Mix Drive 6 magnetsegaja

Polümeerlahuste ja ionvedelikuga lahuste viskoossuse mõõtmiseks kasutati BrookfieldVII+ rotatsioonreomeetrit (Brookfield ENG LABS INC, USA). Konstantset temperatuuri hoidmist 23°C juures võimaldas MGW Lauda C6 termostaat (Berner osakythio, Soome) (vt Joonis 5). Pindpinevuse väärtused leiti Dataphysics Contact Angle System OCA 20-ga (DataPhysics Instruments GmbH, Saksamaa). Elektrilise juhtivuse mõõtmised viidi läbi Metler Toledo SevenCompact elektrijuhtivuse mõõtjaga (Mettler-Toledo International Inc, USA) (vt joonis 5).



a)



b)

Joonis 5 a) BrookfieldVII+ viskosimeeter b) Metler Toledo elektrijuhtivuse mõõtja

Koaksiaalse elektroketruse protsessiks kasutati kõrgepingeallikat (Ormond Beach, FL, USA), kahte süstla pumpa (NewEra Pump Systems, Inc, USA), millel olid 3ml-sed süstlad sisemise diameetriga 10mm. Süstlad olid ühendatud 30cm-ste voolikutega, mis kinnitusid düüsiga (TONG LI TECH, Hiina) (vt joonis 6). Protsessis kasutati välimist ava sisemise diameetriga 1,2 ning sisemist nõela välimise diameetriga 0,8mm. Kiudu koguti pöörlevale kollektorile, mis oli kaetud fooliumiga. SEM analüüsi tehti TM-1000 Hitachi skaneeriva elektronmikroskoobiga (Hitachi, Ltd, Jaapan).



Joonis 6 Koaksiaalse elektroketruse aparatuur

4.2 Kasutatud ained ja meetodid

Koaksiaalseks elektroketrusprotsessiks ning viskoossuse, juhtivuse ja pindpinevuse mõõtmiseks valmistati polümeerilahused ja ioonvedelikuga lahused. Välimises kihis kasutati polümeerilahuseid ning sisemises kihis ioonvedeliku lahuseid.

Valmistatud polümeerilahused olid polü(stüreen-ko-akrüülnitriil) polümeerist (SAN) massilises kontsentratsioonis 13, 14, 15, 16, 20% dimetüülsulfoksiidis (DMSO). SAN polümeerilahuseid segati 24 tundi 60 °C juures. Polümeeri kogused lahustes arvutati järgmise valemi järgi

$$C = \frac{\text{polümeeri mass}}{\text{polümeeri mass} + \text{lahusti mass}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

kus C on lahuse kontsentratsioon (%)

Ioonvedelikuna kasutati 1-butüül-3-metüülimidasoolium-kloriidi ([Bmim]Cl). Lahuste valmistamiseks kuivatati ioonvedelikku kõigepealt tund aega kuumusel 105°C. Seejärel valmistati kahekomponendilised lahused DMSO-ga, kus [Bmim]Cl kontsentratsioon oli 70, 75, 80, 85, 90, 95%. Lahused segati mehaaniliselt ühe tunni jooksul magnetseguriga. Et võrrelda erinevate lahustite mõju kiu morfoloogiale, valmistati kahekomponendilised lahused 1,2-dikloroetaaniga (1,2-DCE), kus [Bmim]Cl kontsentratsioon oli 75, 80, 85, 90, 95%. Lahused segati mehaaniliselt ühe tunni jooksul magnetseguriga.

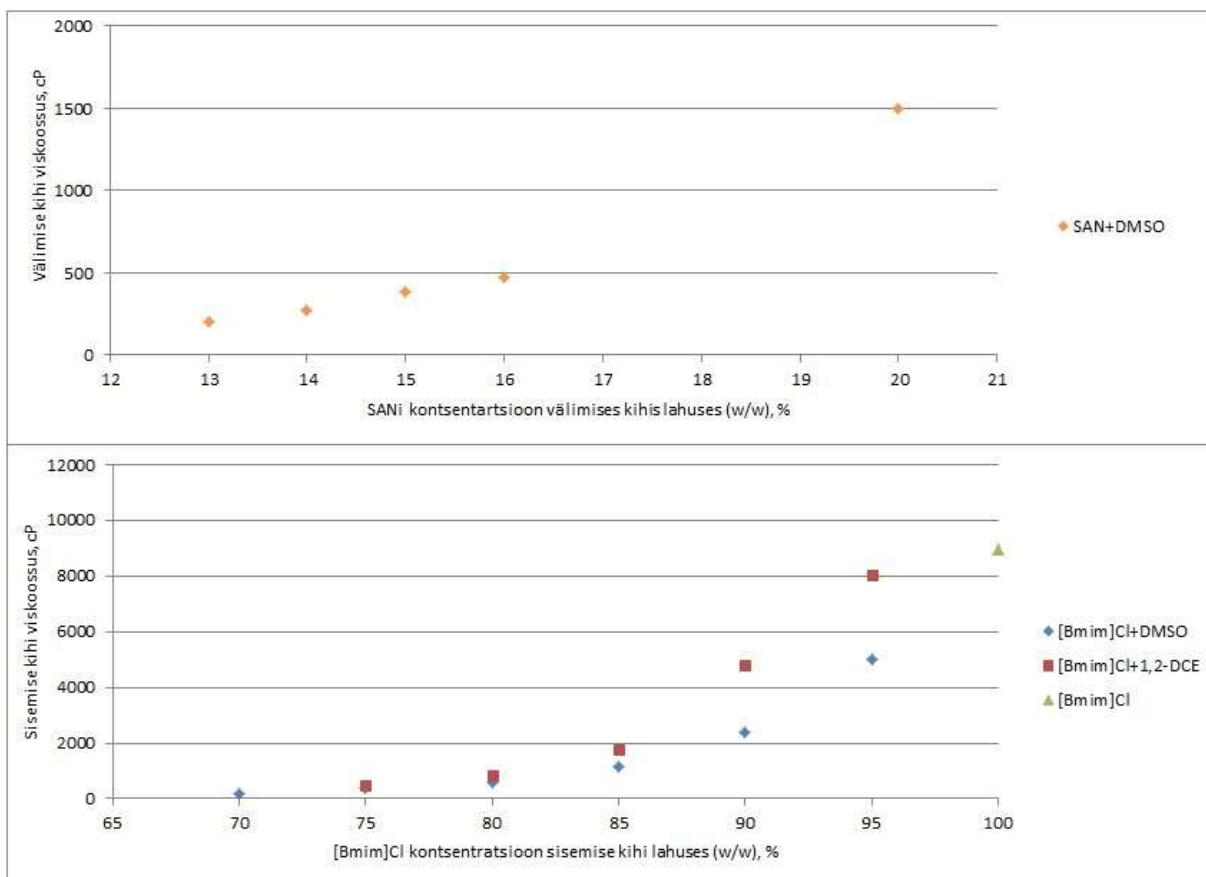
5 KATSETULEMUSED JA ARUTELU

5.1 Viskoossuse sõltuvus lahuste kontsentratsioonidest

Viskoossuse sõltuvuste uurimiseks valmistati ning mõõdeti rootorviskosimeetriga viskoossusarvud järgmistel lahustel: 13 kuni 20% SAN DMSO-s, 70 kuni 95% [Bmim]Cl DMSO-s ja 75 kuni 95% [Bmim]Cl 1,2-DCE-s. Lisaks oli ka mõõdetud puhaste komponentide elektrijuhtivused: DMSO, 1,2-DCE ning [Bmim]Cl (vt joonis 7).

SAN polümeeri kontsentratsiooni kasvamisel 13 kuni 20% lahuse viskoossuse väärtused kasvasid 208 kuni 1500cPa. Madala viskoossuse juures on polümeeri ahelate takerdumised väiksemad. Hea lahusti korral on pikad ahelate molekulid ümbritsetud jätkuvatest energeetiliselt ühtlastest lahusti molekulidest. See vähendab polümeeride omavahelist kontakti ning seetõttu tekivad lahti hargnenud konfiguratsioonid. Seega suurema lahusti koguse juures ehk väiksema polümeeri kontsentratsiooniga lahusel on ka väiksem viskoossus. Sõltuvus on mittelineaarne, sest SAN käitub mittenjuuton vedelikuna ehk aine viskoossus sõltub rohkemast kui ainult kiiruse gradiendist. Polümeerlahuse viskoossus sõltub molekulide kujust, molekulmassist, hüdrofiilsest käitumisest ning polümeeride ja lahuse molekulide vastastikusest reageerimisest.

[Bmim]Cl kontsentratsiooni kasvamisel lahuses viskoossus kasvab mõlemal juhul nii DMSO kui 1,2-DCE-ga. Kasutades DMSO-d, viskoossused kasvasid 193cP [Bmim]Cl kontsentratsioonil 70% kuni 5010cP kontsentratsioonil 95%. Samas aga 1,2-DCE-ga kasvasid 470cP kontsentratsioonil 75% kuni 8040cP kontsentratsioonil 95%. DMSO-ga lahustel on väiksemad viskoossused, sest DMSO-l on suurem dielektriline konstant kui 1,2 DCE-il. Ioonvedelike viskoossus sõltub katioonide ja anioonide omavahelisest reageerimisest ning eriti Van der Waalsi jõust ja vesiniksidemest. Ioonvedeliku enda viskoossus on suurem kui enamuse orgaaniliste lahustite oma ning mida rohkem sisaslab lahus ioonvedelikku, seda paksem ta on ning seda suurem on ka viskoossus. [Bmim]Cl-ga lahuste viskoossuste sõltuvused on mõlemal juhul mittelineaarsed, kuna ioonvedelik käitub mittenjuuton vedelikuna. Ioonvedeliku ja orgaanilise lahusti lahuse viskoossuse vähenemine sõltub palju selle lahusti iseloomust, sest lahustitel on erinevad polaarsused, mille tõttu toimuvad erinevad vastasmõjud ioonidega ioonvedelikus.

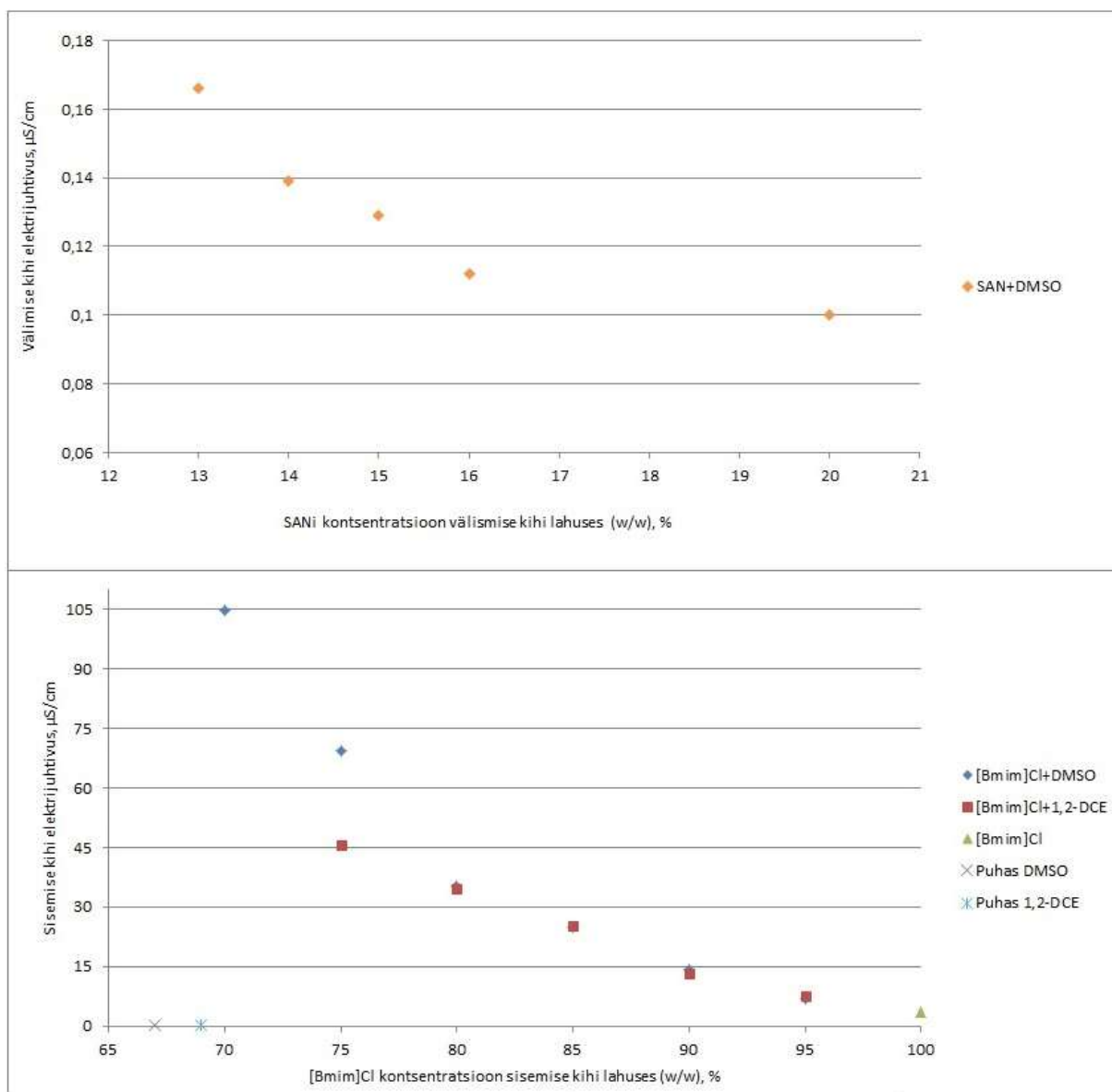


Joonis 7 Viskoossuse sõltuvus välimise ja sisemise kihi lahuste kontsentratsioonist

5.2 Elektrijuhtivuse sõltuvus lahuste kontsentratsioonist

Elektrijuhtivuse sõltuvuse uurimiseks elektrijuhtivuse mõõtjaga valmistati ette järgnevad lahused: 13 kuni 20% SAN DMSO-s, 70 kuni 95% [Bmim]ClDMSO-s ja 75 kuni 95% [Bmim]Cl 1,2-DCE-s. Lisaks oli ka mõõdetud puhaste komponentide elektrijuhtivused: DMSO, 1,2-DCE ja [Bmim]Cl (vt joonis 8).

SAN polümeeri kontsentratsiooni kasvamisel 13 kuni 20% lahuse elektrijuhtivuse väärtused kahanesisid 0,166 kuni 0,100 μ S/cm. See on seotud sellega, et SAN on ise mittejuhtiv polümeer ning polümeerlahuse elektrijuhtivuse põhjustab lahusti. Ehk mida suurem on DMSO kontsentratsioon polümeerlahuses, seda suurem on lahuse juhtivus.

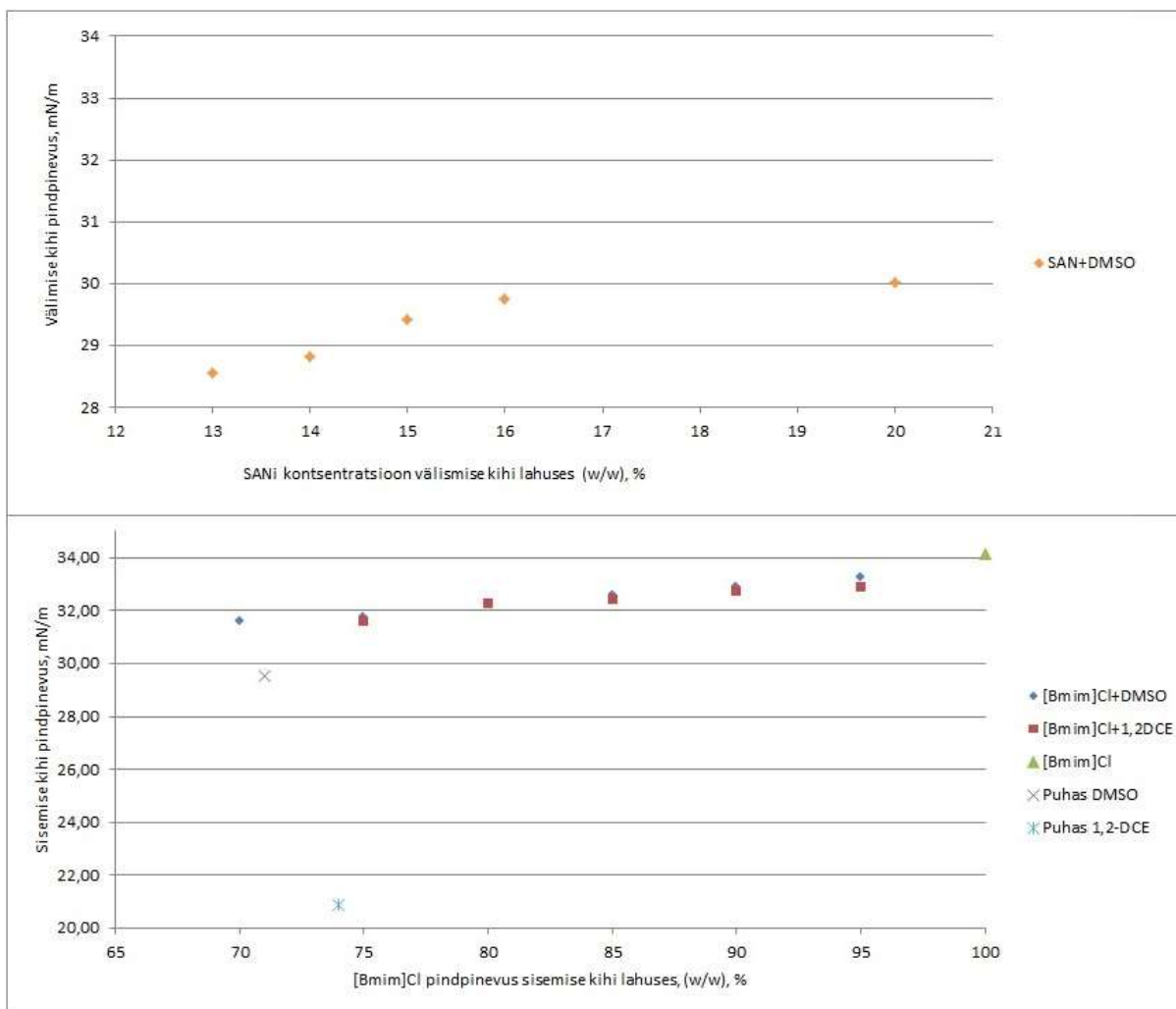


Joonis 8 Elektri juhtivuse sõltuvus välimise ja sisemise kihi lahuste kontsentratsioonist

Kasutades ionvedelikuga lahustes DMSO-d, juhtivused vähenesid 104,77 $\mu\text{S}/\text{cm}$ [Bmim]Cl ionvedeliku kontsentratsioonil 70% kuni 6,98 $\mu\text{S}/\text{cm}$ kontsentratsioonil 95% ning 1,2-DCE-ga kahanesid ionvedeliku kontsentratsioonil 75% 45,73 $\mu\text{S}/\text{cm}$ kuni 7,66 $\mu\text{S}/\text{cm}$ kontsentratsioonil 95% (vt joonis 8). Elektri juhtivuse kahanemist [Bmim]Cl kontsentratsiooni kasvamisega põhjustab ionide liikumise piirang vastasmärgiliste laengute tõttu, mis on omakorda põhjustatud ionide vahekauguse vähenemisega. Ioonvedeliku lahuste elektri juhtivus sõltub lisaks ka kasutatavast lahustist. Lahustite suured dielektrilised konstandid suurendavad soolade dissotsiatsiooni ning tekitavad ionide suurendatud liikuvuse, mille tulemusel kasvab elektri juhtivus. Kui [Bmim]Cl-id lahustati DMSO-s, siis saadi suuremad elektri juhtivuse väärtused kui 1,2-DCE-ga, sest puhta DMSO dielektriline konstant 20°C juures on 47,24 ning 1,2-DCE dielektriline konstanttemperatuuril 20°C on 10,65.

5.3 Pindpinevuse sõltuvus lahuste kontsentratsioonist

Pindpinevuse sõltuvuse uurimiseks valmistati järgnevad lahused: 13 kuni 20% SAN DMSO-s, 70 kuni 95% [Bmim]Cl DMSO-s ja 75 kuni 95% [Bmim]Cl 1,2-DCE-s. Lisaks oli ka mõõdetud puhaste komponentide elektrijuhtivused: DMSO, 1,2-DCE ja [Bmim]Cl (vt joonis 9).



Joonis 9 Pindpinevuse sõltuvus välimise ja sisemise kihi lahuste kontsentratsioonist

SAN polümeeri kontsentratsiooni kasvamisel 13 kuni 20% lahuse pindpinevuse väärtused kasvavad 28,55 kuni 30,01mN/m. Pindpinevus on töö, mis kulub vedeliku pinna suuruse vähendamiseks ehk potentsiaalse energia vähendamiseks. Puhta lahusti pindpinevus ise on väike, aga kui lisada polümeeri, siis lahusti ja polümeeri molekulid segunevad omavahel. Molekulide vahel tekib interaktsioon ehk kasvab potentsiaalne energia ja töö, mis kulub pinna energia hoidmiseks minimaalsel tasandil.

[Bmim]Cl kontsentratsiooni kasvamisel lahuses pindpinevus kasvab mõlemal juhul nii DMSO kui 1,2-DCE-ga. Kasutades DMSO-d, pindpinevuse väärtused kasvasid 31,75mN/m

[Bmim]Cl kontsentratsioonil 70% kuni 33,30mN/m kontsentratsioonil 95% ning 1,2-DCE-ga kasvasid 31,82mN/m iooneveliku kontsentratsioonil 75% kuni 33,21mN/m kontsentratsioonil 95% (vt joonis 9). Ioonvedeliku pindpinevus on suurem lahustite omast ning seetõttu nende segamisel pindpinevus väheneb[Bmim]Cl kontsentratsiooni langedes.

Ühe ja sama kontsentratsioonide juures DMSO-ga lahused olid kõrgema pindpinevusega võrreldes 1,2-DCE-ga lahustega, sest DMSO pindpinevus oli 29,54mN/m ning 1,2-DCE pindpinevuse tulemus oli 20,88mN/m.

5.4 Kiu morfoloogia sõltuvused lahuste kontsentratsioonist

Mitmed süsteemid oli elektrokedratud, et uurida puhta [Bmim]Cl-i ning tema lahustite kontsentratsiooni ning SAN polümeeri lahuste kontsentratsiooni mõju elektroketrusprotsessile ja kiu morfoloogiale. Saadud kiud uuriti SEM mikroskoobi all. Süsteemide välimises kihis kasutati SAN-i lahuseid DMSO-s 13 kuni 20%, sisemises kihis [Bmim]Cl 1,2-DCE-s 75 kuni 95% ja [Bmim]Cl DMSO-s 70 kuni 95%. Kõik elektroketruskatsed olid läbiviidud järgmiste parameetrite juures: kõrgepinge 20 kuni 25kV, distants 5,5 kuni 10,5cm, pealeandmiskiirus välimises kihis 0,9 kuni 1,6ml/hr ja sisemises kihis 0,40 kuni 1,15ml/hr. Saadud tulemused on presenteeritud tabelis 2.

Tabel 2 Elektroketrusprotsessi kirjeldus ning saadud kiu morfoloogia

Sisemine kiht [Bmim] Cl (% , DMSO)/ Välimine kiht SAN (% , DMSO)	Kiu morfoloogia	Elektroketrusprotsess	Pealeandmis-kiirus (sisemine/välimine, ml/h)	Vahekaugus cm	Kõrgepinge, kV	Sisemine kiht [Bmim] Cl (% , 1,2-DCE)/ Välimine kiht SAN (% , DMSO)	Kiu morfoloogia	Elektroketrusprotsess	Pealeandmis-kiirus (sisemine/välimine), ml/h	Vahekaugus cm	Kõrgepinge, kV
100 [Bmim]Cl/ 12:88 SAN:DMSO	-	Ebastabiilne, pritsib, kiudu ei teki	-	-	-						
100 [Bmim]Cl/ 13:87 SAN:DMSO	Ribakujuline lahusti mullid, d= 789nm	Ebastabiilne, protsess ei ole pidev, tekivad suured tilgad nõela otsa, ketrab	0,7/0,9	7,5	20						
100 [Bmim]Cl/ 14:86 SAN:DMSO	Lahusti mullid, ribakujuline, d=1022nm	Ebastabiilne, protsess ei ole pidev, ketrab	0,8/1,0	7	25						
100 [Bmim]Cl/ 15:85 SAN:DMSO	Lahusti mullid, ribakujuline, d= 672nm	Ebastabiilne, protsess ei ole pidev, ei pritsi vaid ketrab	0,8/1,0	7	25						
100 [Bmim]Cl/ 16:84 SAN:DMSO	-	Ebastabiilne, pritsib, kiudu ei tule	-	-	-						
95:5 [Bmim]Cl:DMSO/ 13:87 SAN:DMSO	Lahusti mullid, diameeter ei ole ühtlane, ribakujuline struktuur,	Ebastabiilne, protsess ei ole pidev, pritsib, aga kiud tekib	0,9/1,5	7,5	25	95:5 [Bmim]Cl:1,2-DCE/ 20:80 SAN:DMSO	Lahusti mullideta, struktuur on ribakujuline, diameeter kõigub,	Ebastabiilne, protsess ei ole pidev, ketrab	0,7/1,6	7	20

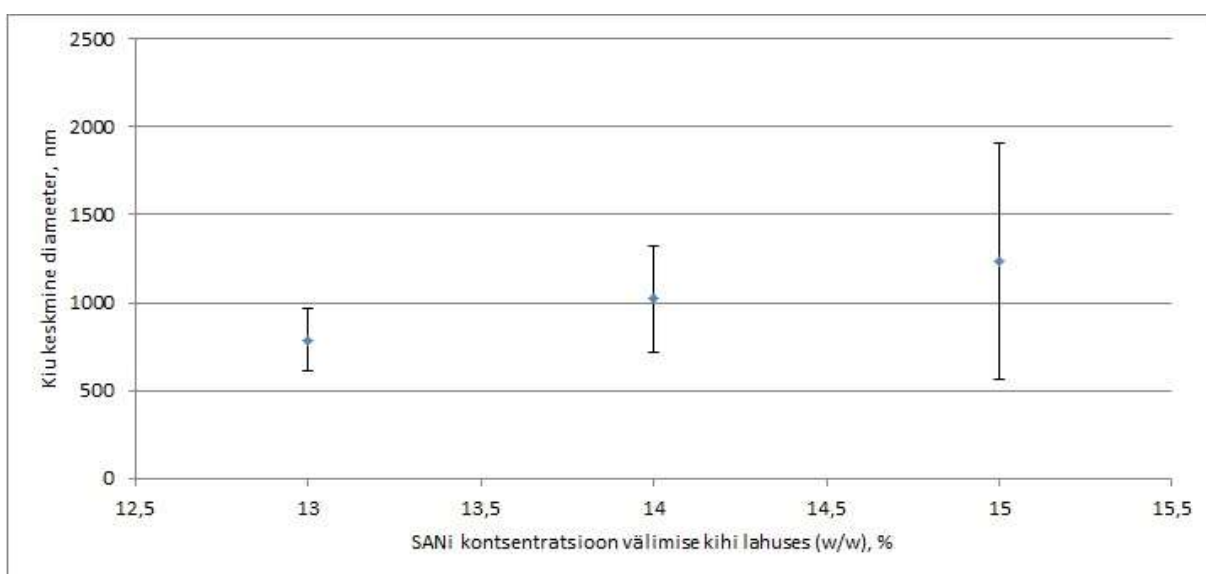
	d=1003nm						d= 635 nm,				
90:10 [Bmim]Cl:DMSO/ 13:87 SAN:DMSO	Lahusti mullid, ribakujuline, d= 999nm	Stabiilne, protsess ei ole pidev, ei pritsi, ketrab	1,0/1,5	7,5	25	90:10 [Bmim]Cl:1,2-DCE/ 20:80 SAN:DMSO	Lahusti mullideta, diameeter kõigub, d= 832nm	Stabiilne, protsess ei ole pidev, pritsib, tekib kiud	0,5/1,5	7	20
85:15 [Bmim]Cl:DMSO/ 13:87 SAN:DMSO	Lahusti mullid, d= 814	Stabiilne, protsess ei ole pidev, kiudu tuleb mitmest kohast, ketrab	0,95/1,45	5,5	25	85:15 [Bmim]Cl:1,2-DCE/ 20:80 SAN:DMSO	Lahusti mullideta. Kuju on silindrialaadne, kiud on vedel (pole kuivanud), d= 1353nm	Stabiilne, pidev, ei pritsi, ketrab	0,4/1,3	9	25
80:20 [Bmim]Cl:DMSO/ 13:87 SAN:DMSO	Lahusti mullid, d= 732nm, ei ole lameda struktuuriga	Stabiilne, protsess ei ole pidev, kiudu tuleb mitmest kohast, ketrab	0,95/1,45	5,5	25	80:20 [Bmim]Cl:1,2-DCE/ 20:80 SAN:DMSO	Lahusti mullid, diameeter kõigub, d=1209nm	Ebastabiilne, pidev, vahepeal kogus matti, siis jälle kiudu, ei pritsinud	0,4/1,2	10,5	25
75:25 [Bmim]Cl:DMSO/ 13:87 SAN:DMSO	Lahusti mullid, diameeter kõigub, kiud on kimpudena, d= 1004nm	Ebastabiilne, protsess ei ole pidev, pritsib palju, kiudu saada raske	1,15/160	9,5	25	75:25 [Bmim]Cl:1,2-DCE/ 20:80 SAN:DMSO	-	Ebastabiilne, pritsib, kiudu ei teki	-	-	-
70:30 [Bmim]Cl:DMSO/ 13:87 SAN:DMSO	-	Ebastabiilne, pritsib, kiudu ei teki	-	-	-						

5.4.1 Välimise kihi kontsentratsiooni mõju kiu morfologiale ja koaksiaalsele elektroketrusprotsessile

Kõigepealt uuriti, kas on võimalik kasutada puhast [Bmim]Cl-i sisemises kihis pideva kahekihilise kiu saamiseks. Selleks kedrati näidised, milles oli puhas [Bmim]Cl sisemises kihis ja välimises kihis SAN DMSO-s kontsentratsioonidel 13 kuni 16%.

Leiti, et 16%-lise SAN-i kontsentratsioon lahuses oli liiga kõrge stabiilse protsessi saavutamiseks ning 13%-line SAN-i kontsentratsioon oli minimaalne kontsentratsioon, mille juures protsess toimus. Kiu keskmine diameeter kasvas lahuse kontsentratsioonidel 13-15% 789nm kuni 1238nm-ni (vt joonis10). See tuleneb sellest, et viskoossuse suurenemisega kasvab lisaks venitamisel lahuse vastupidavus tõmbamisele, mis tingib diameetri suurenemise.

Joonisel 12 a)-b) on 13, 14, 15%-lise SAN DMSO-s ja puhta [Bmim]Cl-i koaksiaalse elektroketruse meetodil saadud kiudude SEM pildid. Lahuse kontsentratsiooni suurenemine tingis polümeeri ahelate takerdumise, mis on vajalik jätkuva joa saavutamiseks elektroketrusel. Polümeerlahuse kontsentratsiooni vähenemisel kasvab lahuse elektrijuhtivus ja sellega ka laengukandjate arv lahuses. See omakorda tingib tõmbetugevuse kasvu kollektori poole ning protsess muutub seetõttu ebastabiilseks. Sisemise kihi viskoossus oli 9000cP-d, mis oli tunduvalt suurem välimise kihi lahuste viskoossustest, mis kasvasid kontsentratsioonidel 13 kuni 16% 208 kuni 471cP-d. Selline suur viskoossuse vahe tingis ebastabiilse koaksiaalse elektroketrusprotsessi, sest välimiselt kihilt sisemisele kihile kantav



Joonis 10 Kiu keskmine diameetri sõltuvus välimise kihi lahuse kontsentratsioonist

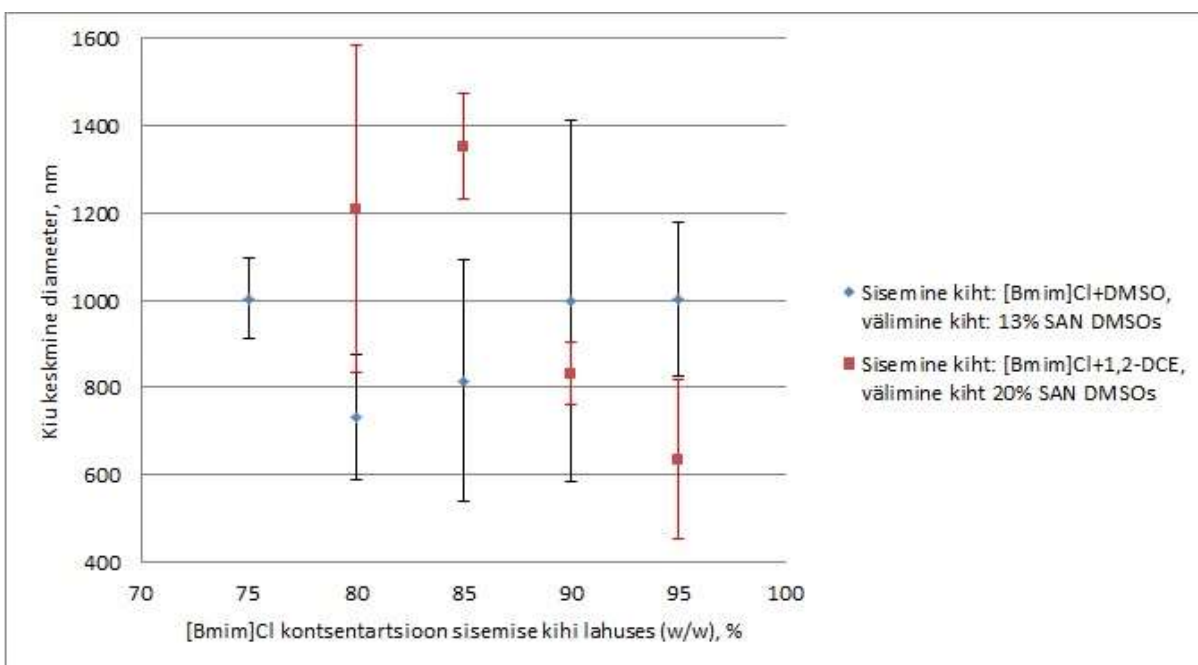
viskoossuse jõud ei olnud piisav pindpinevusest üle saamiseks.

Ketrusel ei tohi viskoossus olla liiga suur, sest lahuse sisestamine nõela oleks siis raskendatud ning lahus võib kuivada nõela otsas enne kui alustatakse elektroketrusprotsessi. Optimaalse välimise kihi lahuseks valiti 13%-line SAN polümeerlahus DMSO-s, sest sellel kontsentratsioonil saavutati kõige stabiilsem protsess ning kõige väiksem kiu keskmine diameeter. Puhta [Bmim]Cl-iga ei saavutatud pidevat koaksiaalset elektroketrust ning seetõttu jätkati katseid [Bmim]Cl lahuste erinevate kontsentratsioonidegasisemises kihis.

5.4.2 Sisemise kihi koostise ja kontsentratsiooni mõju kiu morfoloogiale ja koaksiaalsele elektroketrusprotsessile

Selleks, et saavutada pidevat koaksiaalset elektroketrusprotsessi ja uurida erinevate lahustite ning nende kontsentratsioonide mõju kiu morfoloogiale, olid elektrokedratud kahekihilised kiud kahe erineva süsteemiga:

- Sisemises kihis [Bmim]Cl lahus DMSO-s kontsentratsioonidel 70 kuni 95% ja välimises kihis 13%-line SAN DMSO-s.
- Sisemises kihis [Bmim]Cl lahus 1,2-DCE-s kontsentratsioonidel 75 kuni 95% ja välimises kihis 20%-line SAN DMSO-s.



Joonis 11 Kiu keskmise diameetri sõltuvus sisemise ja välimise kihi lahuste kontsentratsioonidest

Katseid sooritades selgus, et minimaalne sisemise kihi [Bmim]Cl kontsentratsioon, mille juures ketrus toimus, oli 75%-line [Bmim]Cl DMSO-s ning 80%-line [Bmim]Cl 1,2-DCE-s.

Sellest madalamate kontsentratsioonide juures elektroketruse asemel toimus elektripihustamine. Minimaalse lahuse viskoossus on nõutud pideva elektroketrusjoa tekkimiseks. Elektroketrusjoa pidevuse tagab lahuse ahelate keerdumus, mis saavutati nimetatud kontsentratsioonidel.

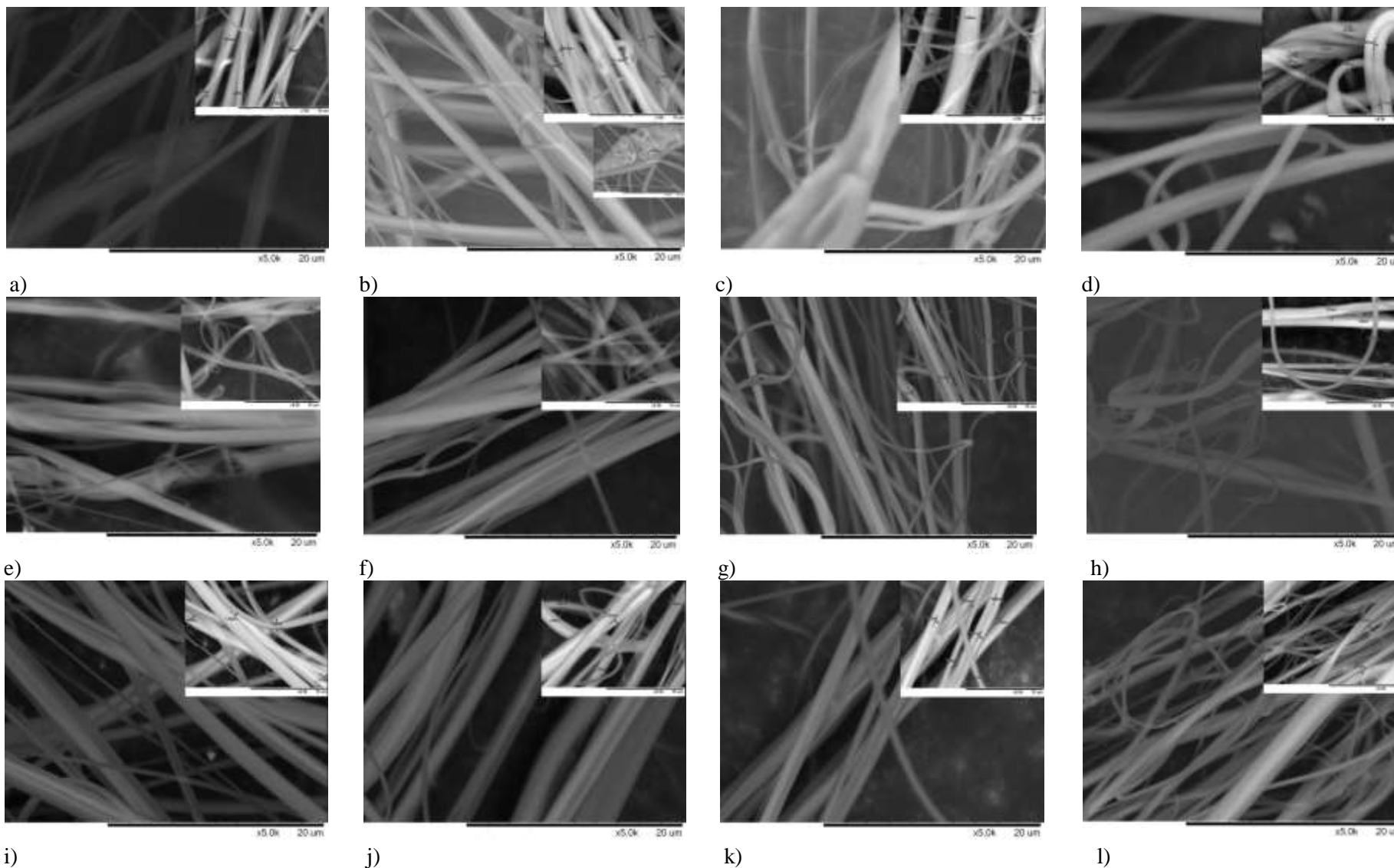
[Bmim]Cl kontsentratsiooni vähenemisel sisemise kihi elektrijuhtivus suureneb. See omakorda tähendab, et laengukandjate arv kasvab ja tõmbejõud kollektori poole kasvab. Samas väiksema kontsentratsiooni juures sisemise kihi viskoossus on väiksem ning selle tulemusel avaldab see väiksemat vastupanu tõmbamisele. See tähendab, et koos suurenenud elektijuhtivusega tõmmatakse rohkem lahust kollektori poole ja sellest kasvab saadud kiu keskmine diameeter (vt joonis 11). Kontsentratsioonidel 90 ja 95% DMSO lahustiga kiu keskmine diameeter on väiksem kui samadel kontsentratsioonidel kasutades 1,2-DCE lahustit. See tuleneb sellest, et DMSO-ga antud kontsentratsioonidel kedrates kasutati kõrgemat pinget kui 1,2-DCE-ga. Lisaks kontsentratsioonidel 80 ja 85% DMSO lahustiga kiu keskmine diameeter on suurem kui 1,2-DCE lahustiga, sest DMSOga kedrates kasutati elektroketrusel suuremaid pealeandmiskiiruseid.

Kasutades lahustina DMSO-d, saavutati kõige väiksema keskmise diameetriga kiud 80%-lise [Bmim]Cl lahusega. Selle lahusega saadud keskmine kiu diameeter oli 732 nm. Kõige suurem keskmine diameeter oli 1004 nm, mis kedrati 75%-lise ioonvedeliku lahusega. 1,2-DCE-ga saavutati kõige väiksem kiu keskmine diameeter 95%-lise ioonvedelikuga, mille tulemus oli 635nm, kuid siiski kiu diameetrid kõikusid palju. Kõige suurem kiu keskmine diameeter oli 1353nm, mis saavutati 85%-lise ioonvedelikuga. Selle kiu diameetrid olid kõige stabiilsemad.

Joonisel 12 d) – h) on 13%-lise SAN DMSO-s ja 75, 80, 85, 90, 95%-lise [Bmim]Cl DMSO-s ning i)-l) on 20%-lise SAN DMSO-s ja 80, 85, 90, 95%-lise [Bmim]Cl 1,2-DCE-s lahustest valmistatud kiudude SEM pildid. Kõige rohkem lahusti mulle esines väiksema ioonvedeliku kontsentratsioonil. See tuleneb sellest, et viskoossuse kasvamisel väheneb lahusti mullide hulk ning lisaks muutub nende kuju ning ka lahusti mullide vahekaugus suureneb viskossuse suurenemisel. Sisemises kihis DMSO-ga kedratud kiududel esines iga kontsentratsiooni juures lahusti mulle, mille hulk suurenes lahusti kontsentratsiooni kasvuga. 1,2-DCE-d kasutades esinesid mulle ainult 80%-lise [Bmim]Cl lahusega kedratud kius. Antud lahustiga oli vähem lahusti mulle kui DMSO-ga kedrates, sest välimise ja sisemise kihi lahuste viskoossuse erinevus oli antud süsteemis väiksem.

DMSO-ga kedrates saavutati ribalaadse struktuuriga kiud. Kõige parem kiu kuju saavutati 80%-lise [Bmim]Cl DMSO-s lahusega. Ribakujuline kiud moodustub, kui sisemises kihis on eriti vedel aine või ei jõua sisemisest kihist lahusti aurustuda ja toimub välimise kihi seinte kokkutõmbamine. 1,2-DCE-ga olid ka enamus kiud ribalaadsed, aga 85%-lise [Bmim]Cl-ga saavutati silindrikujuga kiud.

Kiu keskmise diameetri ja SEM piltide põhjal võib järeldada, et 1,2-DCE oli parem lahusti kui DMSO. Seda lahustit kasutades saavutati kontsentratsioonil 95% kõige väiksem kiu keskmine diameeter, mis oli 635nm. Lisaks saadi ka kõige parema struktuuriga kiud lahusega 85% [Bmim]Cl+1,2-DCE, mille korral saavutati silindrilise struktuuriga kiud.



i) Joonis 12 SEM pildid erinevatest kahekihilistest kiududest, kus sisemises ja välimises kihis elektroketrusel kasutati järgmised lahused vastavalt: a)-c) välimine kiht SAN DMSO-s kontsentratsioonid 13,14,15% ning sisemine kiht [Bmim]Cl. d)-h) välimine kiht 13% SAN DMSO-s ja sisemine kiht vastavalt 75, 80, 85, 90, 95% [Bmim]Cl+DMSO. i)-l) välimine kiht: 20% SAN DMSO-s ja sisemine kiht vastavalt 80, 85, 90, 95% [Bmim]Cl+1,2-DCE.

6 JÄRELDUSED

- Nii SAN+DMSO lahuste kui ka [Bmim]Cl+DMSO ja [Bmim]Cl+1,2-DCE lahuste kontsentratsiooni kasvades suurenes lahuste viskoosus.
- SAN+DMSO lahuste, [Bmim]Cl+DMSO ning [Bmim]Cl+1,2-DCE lahuste kontsentratsiooni suurenedes vähenes lahuste elektriline juhtivus.
- SAN+DMSO lahuste ja [Bmim]Cl+DMSO ning [Bmim]Cl+1,2-DCE lahuste kontsentratsiooni suurenedes kasvas lahuste pindpinevus.
- Puhta [Bmim]Cl-i kasutamine koaksiaalses elektroketruses sisemise kihina ei ole võimalik ioonvedeliku suure viskoossuse tõttu.
- DMSO kasutamisel sisemises ja välises kihis koaksiaalses elektroketruses, kus sisemine kiht sisaldab [Bmim]Cl-i, ei anna soovitud ringikujulist vormi ketratavatele kiududele, vaid annab ribalaadse kuju.
- 1,2-DCE kasutamine sisemises kihis ja välises kihis DMSO kasutamine koaksiaalses elektroketruses, kus sisemine kiht sisaldab [Bmim]Cl-i, annab ringilaadse kujuga vormi ketratavatele kiududele.
- Kõige väiksema keskmise diameetriga kiud, mis oli 635nm, saavutati lahusega 95% [Bmim]Cl+1,2-DCE.
- Kõige pidevam protsess saavutati lahustiga 1,2-DCE ioonvedeliku kontsentratsioonidel 80 ja 85%.

KOKKUVÕTE

Töö eesmärgiks oli uurida ioonvedeliku mõju koaksiaalses elektroketrusprotsessis saadud mitmekihilise kiu morfoloogiale. Kõigepealt uuriti, kas on võimalik sooritada koaksiaalset elektroketrusprotsessi puhta ioonvedelikuga. Selleks sooritati koaksiaalne elektroketrus [Bmim]Cl-iga sisemises kihis ja välimises kihis kasutatati SAN-i lahuseid erinevate kontsentratsioonidega DMSO-s. Tulemused näitasid, et koaksiaalne elektroketrus toimub puhta ioonvedelikuga, aga ei ole võimalik saavutada pidevat protsessi ning saada ringikujulise struktuuriga kiudu. Saadud kiu keskmine diameeter kasvas SAN lahuse kontsentratsiooni kasvuga.

Järgmine eesmärk oli leida sobiva viskoossusega [Bmim]Cl lahust pideva protsessi saavutamiseks. Selleks kasutati sisemises kihis [Bmim]Cl+DMSO erinevaid kontsentratsioone ja välimises kihis 13% SAN-i polümeeri DMSO-s. Kui kasutati lahustina DMSO-d, siis leiti, et kiud sisaldab ioonvedeliku mulle ning struktuur oli pigem ribalaadne. Ringikujulise struktuuri saavutamiseks kasutati sisemises kihis lahustina 1,2-DCE-d. Selle lahustiga kedrates oli kius vähem ioonvedeliku mulle, aga kiu keskmine diameeter kõikus palju. Töö põhieesmärgid nagu protsessi pidevus [Bmim]Cl kasutamisel sisemises kihis ja kiu ringikujulise struktuuriga koaksiaalne elektroketrus olid saavutatud 20%-lise SAN DMSO-ga välimises kihis ja 85%-lise [Bmim]Cl 1,2-DCE-ga sisemises kihis.

Edastisteks koaksiaalse elektroketruse katseteks on võimalik kasutada ioonvedelikus lahustuvaid juhtivaid materjale koos ioonvedelikuga sisemises kihis või siis polüioonseid vedelikke. Polüioonseid vedelikke valmistatakse ioonvedeliku monomeeride polümerisatsioonil. Neile on leitud rakendus energia, keskkonna ja katalüsaatorite valdkonnas. Näiteks kasutatakse stabilisaatoritena, lahusti puhastamisel ja süsihappegaasi absorbendina ning süsiniknanomaterjalide tootmises.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. Tucker, N., Stanger, J., Staiger M., Razzaq H., Hofman K., The History of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995. *Journal of Engineering Fibers and Fabrics*, 2012.
2. Kurban Z., Lovell A., Bennington S., Jenkins D., Ryan K., Jones M., Skipper N., David W., A Solution Selection Model for Coaxial Electrospinning and Its Application to Nanostructured Hydrogen Storage materials. *The Journal of physical chemistry*, 114 (49), pp 21201–21213, 2010.
3. Huang Z., Zhang Y., Kotakic M., Ramakrishna S., A review on polymer nanofibres by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63 (2003) 2223–2253, 2013.
4. Elektroketruse aparatuur. [WWW]
<http://www.scielo.br/img/revistas/bjce/v26n1/a06fig01.jpg> (23.02. 2015)
5. An introduction to electrospinning and nanofibres. /Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W., Lim T., Ma, Z. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005, leheküljed 90-116
6. Polümeerlahus. [WWW]
<http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Polymer+Solution> (12.01.2015)
7. Qin. Y., *Micro-Manufacturing Engineering and Technology*, Elsevier, 2010, leheküljed 220-222.
8. Hu. J., *Adaptive and Functional Polymers, Textiles and their Applications*, World Scientific, 2011, leheküljed 268-270.
9. Li Z., Wang C., *One-Dimensional nanostructures*, SpringerBriefs in Materials, 2013, leheküljed 15-28.
10. Qu H., Wei S., Guo Z., *Coaxial electrospun nanostructures and their applications*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013.
11. Malherbe I., Sanderson R., Smit E., *Reversibly thermochromic micro-fibres by coaxial electrospinning*. Elsevier Ltd., 2010.
12. Kokorin A. *Ionic liquids: theory, properties, new approaches*, InTech, 2011, 748 lehekülge

13. Tonga Y., Wang Q., Bia Y., Leia M., Lva Y., Liua Y., Liua J., Lua L., Maa Y., Wua Y., Zhu S., Influence of Ionic Liquid 1-butyl-3-methylimidazolium Chloride on the Soil Micro-Ecological System. *The Open Biotechnology Journal*, 6, 1-4, 2012.
14. Domanska U. , Solubilities and thermophysical properties of ionic liquids. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 77, No. 3, pp. 543–557, 2005.
15. Tshibangu P., Ndwandwe S., Dikio E., Density, Viscosity and Conductivity Study of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromide. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2201 - 2213 2011.
16. Johnson K., What's an Ionic Liquid? *The Electrochemical Society Interface*, 2007.
17. Sen K., Singh K., Mukhopadhyay S., Shenoy K., Ghosh S., Continuous, solvent free, high temperature synthesis of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide in a microreactor. *Barc Newsletter ISSUE NO. 334*, 2013.
18. Masten S., 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride (CAS No. 79917-90-1). 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Chloride (CAS No. 479500-35-1). N-Butylpyridinium Chloride (CAS No. 1124-64-7) Review of Toxicological Literature - *Integrated Laboratory Systems, Inc.*, 2004.
19. 1-Butüül-3-metüülimidassolium kloriid. [WWW]
<http://www.basionics.com/en/ionic-liquids/products/data/st70.htm> (02.03.2015)
20. Polü(streen-ko-akrüülnitriil). [WWW]
<http://www.pattersonrothwell.co.uk/images/services/materialinformation.pdf>
(02.03.2015)
21. Polü(stüreen-ko-akrüülnitriil). [WWW]
http://en.wikipedia.org/wiki/Styreneacrylonitrile_resin (02.03.2015)
22. Wypych G., *Handbook of Polymers*. ChemTec Publishing, 2012.
23. Dimetüülsulfoksiid. [WWW] http://en.wikipedia.org/wiki/Dimethyl_sulfoxide
(14.03.2015)
24. 1,2-Dikloroetaan. [WWW] <http://en.wikipedia.org/wiki/1,2-Dichloroethane>
(14.03.2015)
25. Dimetüülsulfoksiid. [WWW]
http://www.gaylordchemical.com/uploads/images/pdfs/literature/101B_english.pdf
(14.03.2015)
26. 1,2-Dikloroetaan. [WWW]
http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_2-dichloroethane#section=Top
(14.03.2015)

SUMMARY

1-Butyl-3-methylimidazolium chloride assisted coaxial electrospinning of styrene-acrylonitrile

The purpose of this thesis was to find out 1-butyl-3-methylimidazolium chloride's influence on core-sheath fiber's morphology that was electrospun during coaxial electrospinning. Firstly, it was examined if it was possible to do coaxial electrospinning with 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. Pure [Bmim]Cl was used in the inner layer and in the outer layer was SAN in DMSO solution at different concentrations. It was found that coaxial electrospinning is possible with pure ionic liquid in inner layer, but the process itself is unstable. Cylindrical shape of fibers was achieved. Furthermore, the diameter of fiber increased with the increase of polymer's solution concentration.

Secondly, for coaxial electrospinning was used in the inner layer [Bmim]Cl+DMSO at different concentrations and in the outer layer was 13% SAN in DMSO solution. It was found that the fibers were beaded and their structure was ribbon-like. Finally, to achieve fibers with cylindrical shape, solution of [Bmim]Cl+1,2-DCE at different concentrations was used in the inner layer and in the outer layer was used 20% SAN in DMSO solution. Although there were less beads in the fibers, the fiber diameter was not uniform.

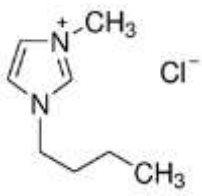
Coaxial electrospinning's stability with using [Bmim]Cl in the inner layer and cylindrical shape was achieved using 85% [Bmim]Cl in 1,2-DCE solution in the inner layer and 20% SAN in DMSO solution in the outer layer.

Literature review showed, that simple ionic liquids can be modified into poly(ionic liquid)s. These liquids are made during ionic liquid's monomers polymerization. They are used in energy, environment, catalysis oriented applications. It is planned to continue this work using poly(ionic liquid)s in inner layer and create with coaxial electrospinning method multiwalled fibers of new generation with improved properties as electrical conductivity, tensile tension, thermal stability, biocompatibility etc.

LISA 11-Butüül-3-metüülimidassolium kloriid

1-Butüül-3-metüülimidassolium kloriid on imidasooliumipõhine ioonvedelik. [Bmim]Cl on laialdaselt kasutusel metateesi reaktsioonides (anioonide vahetusel) koos ainetega, mis sisaldavad metallkatioone ning soovitud aniooni, et saada ioonvedelik, mille sulamistemperatuur on allpool toatemperatuuri. Kloriidid on vees lahustuvad ning polaarsed orgaanilised lahustid. Kloriide kasutatakse lisaks katalüsaatoritena, lahustitena, elektrolüütidena (patareid) ning teistes elektrokeemilistes seadmetes [19]. Tabelis 3 on toodud [Bmim]Cl-i peamised parameetrid.

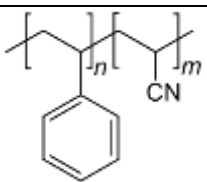
Tabel 3 1-butüül-3-metüülimidassolium kloriidi parameetrid [12, 18,19]

Parameeter	Väärtus
Keemiline struktuur	
Sulamistemperatuur	55-69°C
Leekpunkt	192°C
Molaarmass	174,68g/mol
Tihedus (80 °C)	1,0528g/cm ³
Lahustuvus	Aine on lahustuv atsetoonis, atsetonitriilis, etüülatsetaadis, isopropüülalkoholis, metüleenkloriidis ning vees
Segunevus	Mittesegunev heksaani, tolueni, veega
Kokkupuude	Mõjub nahale ja silmadele ärritavalt

LISA 2 Polü(stüreen-ko-akrüülnitriil)

Polü(stüreen-ko-akrüülnitriil) on kopolümeer, mis koosneb stüreenist ja akrüülnitriilist. Polümeeril on väga head mehaanilised omadused, keemiline vastupidavus ning kuumakindlus [20]. SAN-i kasutatakse toidukarpides, köögitarvetes, arvuti toodetes ja pakkimismaterjalina [21]. Tabelis 4 on kirjutatud SAN-i põhilised parameetrid.

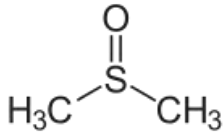
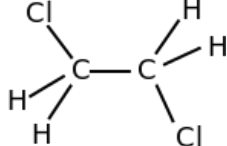
Tabel 4 SAN-i parameetrid [21,22]

Parameeter	Väärtus
Struktuuri valem	 The diagram shows the chemical structure of a SAN copolymer. It consists of two repeating units: a styrene unit (represented by a benzene ring attached to a carbon atom) and an acrylonitrile unit (represented by a carbon atom attached to a cyano group, -CN). The units are connected by a backbone of carbon atoms, with subscripts 'n' and 'm' indicating the number of each unit in the chain.
Värvus	Värvitu
Tõmbetugevus	6179MPa
Molaarmass	165,000g/mol
Tihedus (20 °C)	1,07g/cm ³
Lahustuv	Atsetoon, atsetofenoon, butüülatsetaat, klorobenseen, tsükloheksanoon, dierüüleeter, MEK, THF
Mittelahustuv	Atsetamiid, dietüleenglükool, atseethape, metaanhape

LISA 3 Lahustid dimetüülsulfoksiid ja 1,2-dikloroetaan

DMSO on värvitu vedelik, mis on polaarne protoonne lahusti. Antud lahusti lahustub nii polaarsetes kui ka mittepolaarsetes ainetes ning on segunev paljude orgaaniliste lahustitega ning seetõttu kasutatakse põhiliselt lahustitena keemilistes reaktsioonides [23]. 1,2-DCE on klooritud süsivesinik ning põhilisest kasutatakse lahustit vinüülkloriidi monomeeride tootmiseks ning on polüvinüülkloriidi lähtematerjal [24]. Tabelis 5 on DMSO ja 1,2-DCE peamised parameetrid.

Tabel 5 DMSO ja 1,2-DCE parameetrid [23,24,25,26]

Parameeter	Väärtus	
	DMSO	1,2-DCE
Struktuuri valem		
Keemistemperatuur	189°C	84°C
Leekpunkt	89°C	13°C
Molaarmass	78,13g/mol	98,96g/mol
Tihedus	1,1004g/cm ³	1,53 g/cm ³
Dielektriline konstant	47,24 (20°C juures)	10,65 (20°C juures)
Elektrijuhtivus	0,171μS/cm	0,069μS/cm
Pindpinevus	29,54m/Nm	20,88m/Nm
Ohtlikkus	Nahale ärritav, süttiv	Toksiline, süttiv
Värvus	Värvitu	Värvitu