

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Tehnoloogiainstituut

Friedrich Krull

Pehme aktiivpipeti liigutusmehhanism

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Materjaliteaduse eriala

Juhendajad:

Indrek Must, PhD

Friedrich Kaasik, MSc

Tartu 2019

Resümee/Abstract

Pehme aktiivpipeti liigutusmehhanism

Käesolevas töös kavandati ja valmistati pehmeid aktiivpipetiotsikuid, mis sobiksid rakendusteks mikrofluidikas. Pipetiotsik oli viiekihiline laminaat, mis koosnes kapillaarist, membraanist, elektroodidest ja voolukollektoritest. Laminaadi armeeringuks oli klaaskiudriie, milles oli üks lõim asendatud kapillaariga. Töö käigus võeti pipettide valmistamisel elektroodide valmistamisel kasutusele tahm BP2000. Erinevate pipettide valmistamisel varieeriti kapillaare, elektroodi koostist ja laminaadi paksust ning uuriti nende tegurite mõju liikumisulatusel. BP2000-ga valmistatud täiturite puhul oli saavutatud pöördenurk üle 500°. Töö käigus valmistati aktiivpipetiotsik suurusega 20 × 7,5 mm, mille tipu liigutusulatus oli 3,9 mm.

CERCS: T150 Materjalitehnoloogia, T152 Komposiitmaterjalid

Märksõnad: mikrofluidika, aktiivpipett, täitur, pehmerobotika

Movement mechanism for soft active pipette's

The aim of this thesis is to devise and fabricate soft active pipette nozzles, which are suitable for microfluidics applications. Pipette nozzle was a five layered laminate, which consisted of a capillary, a membrane, two electrodes and two charge collectors. Glass fibre cloth, which had a thread replaced with a capillary, was used as reinforcement. Carbon black BP2000 was taken up as an electrode material to make the pipettes. In the fabrication of pipettes different capillaries, electrode recipes and laminate thicknesses were tested and the effect of these properties on the range of motion was studied. Actuators which were made with BP2000 had an angle of rotation of over 500°. An active pipette nozzle, with an area of 20 × 7.5 mm was made that had a range of motion of 3.9 mm.

CERCS: T150 Material Technology, T152 Composite materials

Keywords: microfluidics, active pipette, actuator, soft robotics

Sisukord

Resümees/Abstract	2
Sissejuhatus	5
2 Kirjanduse ülevaade	6
2.1 Mikrofluidika	6
2.2 Pehmerobotika	6
2.2.1 Elektroaktiivsed polümeerid	7
2.2.2 Tehislihas	7
2.2.3 Tehislihaste ajalugu	8
2.2.4 Dielektriline tehislihas	8
2.2.5 Ioonne tehislihas	9
2.3 Tahm	10
3 Töö teostamine	11
3.1 Töö eesmärk ja hüpotees	11
3.2 Kontseptsionaalne lahendus	11
3.2.1 Aktiivkateeter	12
4 Kasutatud materjalid ja seadmed	13
4.1 Kasutatud materjalid	13
4.2 Kasutatud seadmed	14
5 Metoodika	15

5.1	Paindejäikus	15
5.2	Liigutusulatuse mõõtmine	17
5.3	Kapillaari lisamine klaaskiudriidele	17
5.4	Armatuuri paigutamine tikkimisraamile	19
5.5	Membraanilahuse kandmine armatuurile	19
5.6	Elektroodi kandmine membraanile	20
5.7	Kulla kandmine elektroodile	21
5.7.1	Alumiiniumtoru abil kulla kandmine	21
5.7.2	Kulla kandmine otse raamile	22
5.8	Pipetiotsiku väljalõikamine	22
5.9	Pipetiotsiku karakteriseerimine	23
6	Tulemused ja arutelu	24
6.1	Töös valmistatud laminaadid	24
6.2	Tahma BP2000 testimiseks valmistatud täiturid	25
6.3	Valmistatud pipetiotsikute karakteristikud andmed	27
6.4	Läbiproovitud elektroodisuspensiooni retseptid	28
6.5	Kasutatud kapillaarid	30
6.6	Valmistatud pipetiotsikute paksused	31
	Kokkuvõte	32
	Movement mechanism for soft active pipette's	33
	Kasutatud kirjandus	35
	Lihtlitsents	38

Sissejuhatus

Pehmetel kujumuutvatel materjalidel põhinevaid pehmeid roboteid uuritakse kui võimalikke uusi tehnoloogiaid meditsiini- või militaarvaldkonnas. Pehmetel robotitel on võime kohanduda ümbritseva keskkonnaga, mis tuleneb robotite valmistamisel kasutatud materjalide madalast jäikusest. Pehme robotite võime kohanduda enda ümbruskonnaga vähendab vigastusohtu nii käsitletavatele õrnadele esemetele kui ka inimestele. Meditsiinis otsitakse pehmetest materjalidest süsteeme, mis ei lõhuks inimkudesid ning oleksid võimelised kohanduma end ümbritsevaga. Meditsiinis on tähtsal kohal ka vedelike juhtimine kehasse ja kehast välja, mille jaoks on kateetrid ning pehmete vedeliku süsteemide kasutusele võtt vähendab riski inimese tervisele. Sellise rakenduse jaoks sobiks pehme aktiivpipett, sest võime liigutada tippu tähendab, et pehmeid aktiivpipette on võimalik kasutada mikrofluidika rakendustes, kus on vaja kanda väike vedeliku kogus täpsesse punkti, ilma et tekiks kahjustumise risk.

Pehmed aktiivpipetid on antud töö raames pipetid, mis on valmistatud pehmetest kujumuutvatest materjalidest ning suudavad kohanduda end ümbritsevaga, mille kapillaariga otsa on võimalik stiimuli rakendamisega painutada või liigutada. Antud töö raames kasutatakse painde saavutamiseks elektrilist mõjutamist.

Töö eesmärk

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli välja töötada meetod, millega oleks võimalik valmistada pehmeid, ionsetel tehislühastel põhinevaid aktiivpipetiotsikuid, mida oleks võimalik elektrilise pinge rakendamisel liigutada.

Lisaeesmärgina antud töös sooviti leida sobivaid materjale, mida oleks võimalik komertsiaalselt saadaval.

2 Kirjanduse ülevaade

2.1 Mikrofluidika

Mikrofluidika (ingl *microfluidics*) alla kuuluvad süsteemid teaduses ja tehnoloogias, mis käsitlevad ja manipuleerivad väikeseid koguseid vedelikke ja gaase (alla mikrolitri), kasutades vedeliku juhtimiseks torusid, mille mõõtmed on kümnete ja sadade mikromeetrite vahel [1]. Mikrofluidika puhul peab väikeste mõõtmetega olema ainult vedelikku töötlev osa, ülejäänud süsteem võib olla miniatuurne, aga see ei ole kohustuslik [2]. Mikrofluidika tehnoloogiaid on võimalik rakendada ülesannetes, kus on vaja kasutada väikeseid koguseid proove või reagente. Mikrofluidikas kasutatakse ära suurust ning laminaarset voolamist [1].

Mikrofluidikal põhinevate seadmete peamiseks rakenduspaikadeks on biomeditsiin ja biokeemiline analüüs ning neid on võimalik kasutada mikrodosaatoritena. Mikrofluidikas on süsteemist läbi juhitava vedeliku väljutamise asukoha muutmiseks võimalik kasutada piesoelektrilistest materjalidest valmistatud täitureid, milles toimub elektrivälja toimel mehaaniline deformatsioon [2].

2.2 Pehmerobotika

Robotika on masinate valmistamise teadus, kus tahetakse saavutada nende liikumist, tajumisvõimet. Robotite võime teha keerulisi ja täpseid liigutusi on aja jooksul arenenud. Roboteid on enim arendatud tööstuse jaoks, aga mida rohkem uuritakse uusi rakendusi, seda laialdasemaks muutub nende kasutus [3].

Roboteid on võimalik jaotada kõvadeks ja pehmeteks, olenevalt materjalide vastastikmõjust keskkonnaga [4]. Traditsioonilised robotid on valmistatud jäikadest komponentidest, et nendel oleks suur jõudlus, täpsus ja lihtne kontrollitavus [5]. Pehmetel robotitel on lihtsam keskkonna-

ga ühilduda, mis tähendab, et nad ei kahjusta ümbritsevat, selle tõttu on võimalik neid kasutada meditsiini- ja päästerobotitena. Pehme robotite valmistamisel võetakse eeskujuloodusest, kus on palju pehmeid kujumuutvaid struktuure [4].

Pehme ja kuju muutvate robotite valmistamiseks on vaja välja arendada pehmed ja painduvad täiturid [6]. Sellised robotid on võimelised läbima pisikesi auke ning õrnalt haarama pehmeid objekte, millel on erinevad pinna morfoloogiad [7].

2.2.1 Elektroaktiivsed polümeerid

Erinevat tüüpi polümeerid omavad mitmeid kontrollitavaid omadusi ning neid on võimalik esile kutsuda erinevate stiimulite abil. Olenevalt polümeerist võib muutus olla pöörduv või pöördumatu. Polümeerides võib lisaks elektrilisele mõjutamisele elastset deformatsiooni põhjustada ka keemiline, termiline, pneumaatiline, optiline või magneetiline stimulatsioon. Polümeeride võime deformeeruda vastavalt signaali toimele pani aluse tehislihastele, mis jäljendavad bioloogilisi lihaseid [8].

Polümeere, mis on võimelised oma kuju või suurust muutma elektrivälja toimele kutsutakse elektroaktiivseteks polümeerideks ning nende toimele põhinevad tehislihased jaotatakse vastavalt mehhanismile, mis põhjustab nende liikumist, tavaliselt kahte rühma. Tehislihased jagunevad dielektrilisteks tehislihasteks, mille töötamist juhivad elektrivälja ja Coulomb'i jõud või ioonseteks tehislihasteks, mis muudavad kuju ionide liikuvuse või difusiooni tõttu aines [9]. Elektrivälja rakendamisel toimub elektrostaatiline tõmbumine kahe vastaslaenguga elektroodi vahel, mis põhjustab mehaanilist kokkusurumist ning tõukumine sama laenguga osakeste vahel, mis toob esile pindala suurenemise [10]. Elektroaktiivsetel polümeeridel põhinevate tehislihaste uurimise vastu tuntakse huvi, kuna elektrilise stiimuli tekitamine on praktikas lihtne.

2.2.2 Tehislihas

Looduslikud lihased on bioloogilised organid, mis on välja arenenud evolutsiooni käigus miljonite aastatega, et keemilist energiat muuta mehaaniliseks energiaks ja soojuseks. Lihaste toimimiseks on vaja vesikeskkonda, elektrilist impulssi, keemilisi reaktsioone, ionide liikumist, polümeeriahelates konformatsiooni muutust. Tehislikud seadmed, mis püüavad jäljendada lihaseid, peavad toimima samade mehhanismide abil [11].

Tehislihasteks kutsutakse seadmeid, mis on võimelised kokku tõmbuma, paisuma või pöörduma

ning algse seisundi taastama välise mõjutaja toimet. Tehislihaste korral võib väliseks mõjutajaks olla pinge, vool, rõhk või mõni teine füüsikaline või keemiline tegur. Tehislihaste võimet kokku tõmbuda, paisuda ning pöörata on võimalik omavahel kombineerida, nii et lihases toimuks kombineeritud liigutus nagu paindumine. Need tehislihased ei hõlma endasse kunstlikult valmistatud bioloogilisi lihaseid, mida on võimalik *in vivo* kasutada inimkehas [12].

2.2.3 Tehislihaste ajalugu

Tehislihaste uurimise alguseks võib lugeda 1880. aastal Wilhelm Röntgeni poolt läbi viidud katset, kus ta elektriliselt laadis ja tühjendas kautšuki ribasid, mis olid ühest otsast kinnitatud ning teise otsa oli asetatud raskus. Röntgeni katse põhjal formuleeris Sacerdote 1899. aastal deformatsiooni vaste elektriväljale. Järgmine edusamm tehislihaste juures tehti 1925. aastal, kui avastati piesoelektriline polümeer elektreet, mida valmistati karnaubavaha, kampoli ja mesilasvaha tahkestamisel, rakendades alalisvoolu ning samal ajal jahutades [8].

Järgmine suurem läbimurre sündis 1969. aastal, kui Kawai avastas, et polü(vinülideendifluoriid) (PVDF) on poolkristalliline ja muutub ferroelektrikuks, kui polümeeri mehaaniliselt venitada ja rakendades sellele elektrivälja. Kawai katsetes näidati, et tähtis ei ole ainult keemiline koostis, vaid et tähtis on ka kasutada kindla orientatsiooniga kristalle [13].

Tehislihaste arengule andis palju kaasa Hideki Shirakawa, kes koos Alan MacDiarmidi ja Alan Heegeriga avastasid esimese juhtiva polümeeri 1977. aastal, milleks oli polüatsetüleen. Juhtivus plastide hulgas, mida peeti pikalt isolaatoriteks, oli võrreldav metallide juhtivusega ning see laiendas tehislihaste valdkonda [14].

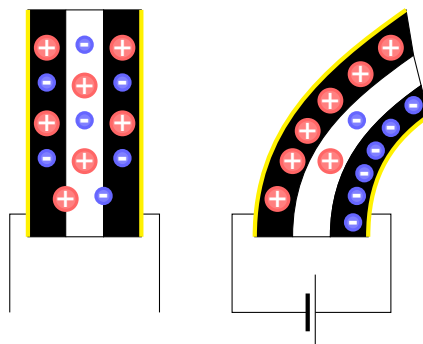
2.2.4 Dielektriline tehislihas

Dielektrilised tehislihased, mis võivad olla elektrostriktiivsed, elektrostaatilised, piesoelektrikud või ferroelektrikud. Dielektriliste tehislihaste võime hoida indutseeritud nihet alalispinge väljas võimaldab neid kasutada robotikas, lisaks saab neid materjale kasutada õhus, ilma suuremate piiranguteta [9]. Lihtsaima disainiga dielektrilisi tehislihaseid ehk elektrostaatiliselt striktreeritud polümeere saab valmistada, võttes polümeeri, millel on madal jäikus ja suur dielektriline konstant ning paigutada see kahe elektroodi vahele. Kõrge alalispinge rakendamisel reageerib tehislihas kiiresti (paari millisekundi jooksul) ning tekkiv nihe sõltub polümeeri olemusest [15].

2.2.5 Ioonne tehislihas

Ioonseteks tehislihasteks võivad olla geelid, ionopolümeer-metallkomposiidid ning nende aktiveerimiseks vajalik pinge on madal võrreldes dielektriliste tehislihastega ning jääb vahemikku 1-5 V. Ioonsete tehislihaste töökeskkond on niiske või peab sisaldama tahkeid elektrolüüte. Ioonsete tehislihased on tavaliselt võimelised end rohkem deformeerima kui dielektrilised tehislihased ning mehhanism, mis kutsub deformatsiooni esile, sarnaneb bioloogilistele lihastele tänu vastupidavusele, suurele reageerimisvõimele ning kahju taluvusele [9].

Ioonne tehislihas on üldiselt kolmekihiline laminaat, mis koosneb ioonjuhtivast membraanist, mida ümbritsevad mõlemal pool elektronjuhtivad elektroodid [16]. Elektroodidele lisatakse tihti kullakihi, mis toimivad voolukollektoritena [6]. Ioonsetele tehislihastele omase paindumise põhjustab tehislihases olevate ionide liikumine elektroodi pindadele, mida on kujutatud joonisel 1. Membraan toimib korraga nii elektroonse isolaatorina kui ka elektrolüüdi reservuaarina. Elektroodides toimub ionide liikumine, mida võimaldab suure eripinnaga süsinikmaterjali kasutamine [16].



Joonis 1. Ioonse tehislihase tööpõhimõte.

Ioonsete tehislihaste puhul on pinnatakistus kriitilisem, sest voolutugevus on suurem kui elektronsete tehislihaste korral. Nende süsinikmaterjalist elektroodide juhtivuse parandamiseks lisatakse voolukollektorid, mis vähendavad pinna takistust, ilma et see vähendaks laminaadi paindlikkust. Voolukollektorite lisamine tuleneb superkondensaatoritelt, millele lisatakse alumiiniumist voolukollektorid juhtivuse parandamiseks, seda kasutatakse, kuna ioonsete tehislihaste ehitus ja koostis sarnaneb superkondensaatoritele [6].

2.3 Tahm

Tahma on varasemalt kasutatud superkondensaatorites elektroodide valmistamisel [17], mis sarnanevad oma ehituse poolest ioonsetele täituritele.

Tahm (ingl *carbon black*) leiab laialdast kasutust elastomeerides ja plastikutes täiteainena, et muuta nende mehaanilisi, elektrilisi või optilisi omadusi. Elektrit juhtivad tahmad on suure tähelepanu all juhtivate polümeerkomposiitide tootmisel. Tahmasid kasutatakse elektrikaablite varjestamisel, autodes olevates elektrilistes komponentides ning kütuseelementide elektroodides. Tahmade elementaarosakesed on sfäärilise kujuga ning moodustavad agregate [18].

Tahm on amorfne süsinik, mille struktuur sarnaneb korrapärrata grafiidile. Tahmasid valmistatakse aromaatsetest süsivesinikest mittetäieliku põlemise käigus kõrgetel temperatuuridel. Sellistel tingimustel molekulid dissotsiatseeruvad C-H sideme purunemise käigus. Seejärel süsiniku aatomid ja aromaatsed radikaalid reageerivad, et moodustada kihilisi struktuure, mis koosnevad heksagonaalsetest süsinikurõngastest, mis on kuhjunud kolme kuni nelja kihti, moodustades kristallograafilisi struktuure. Kristalliidid moodustavad primaarosakesi, mis liituvad omakorda primaaragregaatideks. Van der Waalsi jõud põhjustab nende agregaatide ühinemise aglomeraatideks. Tahmade tootmine jaotatakse nende saamise viisi järgi viite alarühma: ahjutahm (ingl *furnace black*), termiline tahm (ingl *thermal black*), lambitahm ehk kiindrus (ingl *lamp black*), kanalitahm (ingl *channel black*) ning atsetüleen tahm (ingl *acetylene black*), millest kõige rohkem toodetakse on ahju ja termilist tahma [19].

Tahmade puhul on kõige tähtsamateks omadusteks eripind, mis on pöördvõrdeliselt seotud osakese diameetriga ning struktuur. Tahmade juures on täheldatud, et nende elektrijuhtivus oleneb struktuurist ja eripinnast [18].

3 Töö teostamine

3.1 Töö eesmärk ja hüpotees

Käesoleva bakalaureusetöö käigus püstitati hüpotees: pehmetesse täituritesse, mis on komposiitse koostisega on võimalik integreerida kapillaar, mis toimiks aktiivpipetiotsikuna. Sellest tulenevalt võeti bakalaureusetöö eesmärgiks valmistada pehme aktiivpipetiotsik, mille liikumisulatus oleks võimalikult suur.

Sellise aktiivpipetiotsiku valmistamiseks on kõigepealt vaja leida meetod, kuidas kapillaar valmistatava komposiidi armeeringusse sisestada. Lisaks on veel vaja valmistada kontaktid, millega oleks võimalik valmistatud aktiivpipetti karakteriseerida.

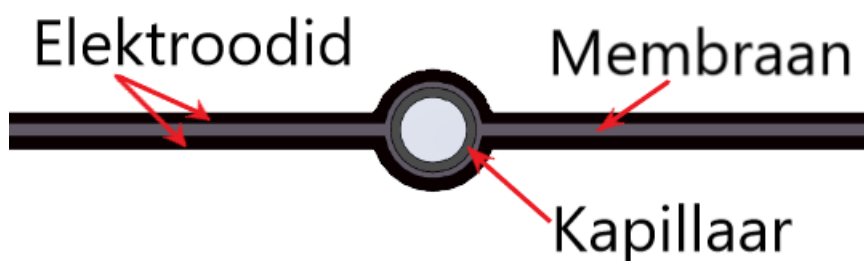
Selliste pipetiotsikute või üldse täiturite valmistamise hõlbustamiseks on vaja leida sobivaid koostisosi. Sobivad koostisosad võiksid olla lihtsasti ja kommertsiaalselt kättesaadavad ning säilitada komposiidi pehmust.

3.2 Kontseptsionaalne lahendus

Antud bakalaureusetöö raames käsitletakse aktiivpipetiotsikud kui viiekihilisi laminaate, mis koosnevad membraanist, mis on kantud riidest armatuurile ning mille mõlemale küljele on kantud süsinikelektroodid. Voolukollektoritena on elektroodide peale kantud kullalehed. Armatuuriks oleval klaaskiudriidel asendatakse soovitud lõim kapillaariga. Aktiivpipetiotsiku kontseptuaalset ristlõiget on kujutatud joonisel 2. Valmistatava aktiivpipetiotsiku puhul on aktiivseks osaks kapillaari mitte sisaldav laminaadi tükk ning mitteaktiivne fragment on kapillaari sisaldav lõik pipetiotsikust. Aktiivne osa laminaadist on see, kus ioonid suudavad elektripinge rakendamisel liikuda ühelt elektroodi pinnalt teisele ning mitteaktiivne osa on see, kus ioonid ei saa liikuda ühelt elektroodi pinnalt teisele. Kuna kapillaariga lõik on mitteaktiivne, siis otseselt ei

ole vajadust sinna elektroodi kanda, aga kuna see ei sega pipetiotsiku liikumist, siis ei tekkinud vajadust seda varjestada.

Sellise struktuuriga laminaate on võimalik kasutada meditsiinis, kus on vaja teha automatiseeritud vedelikusüsteemi liigutamist. Vedelikusüsteemis võib selle eesmärgiks olla kas vedelike juhtimine teatud punkti või nende ära juhtimine nendest kohtadest nagu teeb seda kateeter.



Joonis 2. Pehme aktiivpipetiotsiku ristlõike struktuur.

3.2.1 Aktiivkateeter

Kateetrid ehk õõnessondid on kitsad, painduvad, õõnsad torud, mis viiakse keha õõnsustesse, et võimaldada vedeliku liikumist või mõne meditsiinilise seadme sisestamist [21]. Traditsioonilised kateetrid ei suuda iseseisvalt liikuda ning liigutamiseks on vajalik inimkäsi. Kui oleks võimalik õõnessondi tipu asukohta muuta mingi teise mõjutaja toimet peale inimese, siis muutuks nende kasutamine lihtsamaks. Kateetrid, mis on võimelised end niimoodi liigutama, saab kutsuda aktiivkateetriteks [22].

Aktiivkateetrile peab jääma teatud struktuuriline jäikus, et aktiivkateeter oleks võimeline kuju hoidma. Pehme struktuur võimaldab aktiivõõnessondil siseneda soontesse, ilma midagi kahjustamata. Teisest küljest tekitab painduv kateetri ots parema manööverdamisvõimaluse, selle tõttu tuleb leida optimaalne jäikuse ja elastsuse suhe. Kateetrite jäikuse hindamiseks tuleb määrata vastavad parameetrid. Need parameetrid on seotud kateetrite telje-, painde- ja väändjäikusega [21].

4 Kasutatud materjalid ja seadmed

4.1 Kasutatud materjalid

Membraanilahuse valmistamisel kasutati polümeeri polü(vinülideendifluoriid) (PVDF) Sigma-Aldrich (tootekood 182702) sideainena.

Elektroodisuspensiooni valmistamisel kasutati polümeeri polü(vinülideendifluoriid-koheksafluoropropüleen) (PVDF-HFP) Sigma-Aldrich (427160) sideainena.

Ioonse vedelikuna täiturite valmistamisel kasutati 1-etiül-3-metüülimidiasooliumtrifluorometaansulfonaati (EMIM-Otf) Solvionic (L15062503).

Membraanilahuse valmistamisel kasutati lahustina N,N-dimetüülacetamiidi (DMAc) Sigma-Aldrich (38840) ning plastifikaatorina propüleenkarbonaati (PC) Alfa Aesar (A15552).

Elektroodisuspensiooni valmistamisel kasutati polümeeri lahustamiseks solvendina 4-metüülpentaan-2-ooni (MP) Alfa Aesar (A11618).

Elektroodisuspensiooni valmistamiseks kasutatud süsinikmaterjal oli Black Pearls[®] 2000 (BP2000) Cabot (LOT-3450755).

Armatuuri kinnitamiseks kasutati tikkimisrõngaid, mille diameeter oli 10 cm.

Pipetiotsiku valmistamisel kasutati armatuurina klaaskiudriiet, mille pindtihedus oli 18 g·m⁻² ning elektroodireseptide esialgsetel testimisel kasutati siidi ESAKI Silk #3, mille pindtihedus oli 11,5 g·m⁻².

Voolukollektorina kasutati 24 karaadilist kuldlehte Giusto Manetti, mille paksus on umbes 150 nm.

Töös kasutati kolme teflonist kapillaari, milleks olid 406 µm paksune kapillaar, mis sisaldas 254 µm õõnsust, 332 µm paksune kapillaar, milles oli 180 µm paksune õõnsus ja 610 µm paksune kapillaar, milles oli 508 µm tühemik.

4.2 Kasutatud seadmed

Keemiliste ühendite kaalumiseks kasutati analüütilist kaalu Mettler Toledo, AB204-SPH.

Lahuste ja suspensioonide valmistamiseks kasutati magnetsegajat Velp Scientifica, Arec.X *Heating Magnetic Stirrer*.

Elektroodisuspensiooni töötlemiseks kasutati ultrahelisondi Hielscher Ultrasound Technology, UP200S.

Membraani ja elektroodi kuivatamiseks kasutati Philips ThermoProtect 2100 W fööni.

Täiturite lõplikuks kuivatamiseks kasutati vaakumahju Memmert, VO200.

Täiturite karakteriseerimiseks kasutati Princeton Applied Research, Parstat[®] 2273 *Advanced Electrochemical System*.

Liikumisulatuse mõõtmiseks ning paindejäikuse korral toimunud painde mõõtmiseks kasutati kaamerat Canon EOS 60D.

5 Metoodika

5.1 Paindejäikus

Antud bakalaureusetöö raames valmistatud pipetiotsikud on pehmed laminaadid, mis kuju poolest meenutavad madala jäikusega konsooltalasid.

Kehale jõu rakendamisel toimub paindumine. Jõu ja painde vaheline suhe iseloomustabki keha jäikuseks. Kui toimuv paine on piisavalt väike ja kehale mõjuv jõud ei ületa selle voolavuspiiri, siis esineb kehale mõjuva jõu ja painde vahel lineaarne seos ja selle objekti tipus toimuva painde jaoks saab avaldada jõu [23].

$$F = \left(\frac{3 \cdot E \cdot I}{l^3} \right) \cdot h, \quad (1)$$

kus F on kehale mõjuv jõud, E on Youngi moodul, I on telginertsimoment, l on objekti pikkus kontaktist selle tipuni ning h on toimuva painde pikkus.

Keha jäikus oleneb tala geometriast ning materjalidest, millest see koosneb. Sirge tala, millel on ristkülikukujuline ristlõige omab telgintertsimomenti, mida on võimalik leida, kasutades valemit (2) [23].

$$I = \frac{d^3 \cdot a}{12}, \quad (2)$$

kus I on telginertsimoment, d on keha paksus ja a on keha laius.

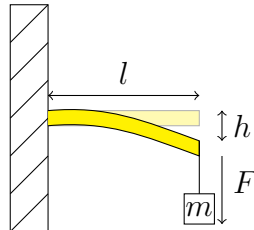
Kuna antud töö raames valmistatud laminaadid on muutliku geometriaga ning koosnevad erinevatest materjalidest, siis ei ole võimalik telgintertsimomenti avalda. Seetõttu tuleb võtta kasutusele paindejäikus.

Paindejäikus (ingl *bending stiffness*) on konsooltaladel mõõdetav jäikus, mida leitakse Youngi mooduli ja painde ristlõike telgintertsimomendi korrutise kaudu (Valem 3) [24].

$$BS = E \cdot I, \quad (3)$$

kus BS on paindejäikus, E on normaalelastsusmoodul ja I on telginertsimoment.

Täitur on algasendis kinnitatud risti seina külge ning kui täituri otsale avaldada jõudu, siis toimub täituri paine nagu näha jooniselt 3.



Joonis 3. Paindejäikuse mõõtmise skeem.

Täituri painutamiseks asetatakse täituri otsa kaaluvihit, mis tekitab painde. Täiturile mõjuv jõud on raskusjõud ning see on leitav valemi (4) abil.

$$F = m \cdot g, \quad (4)$$

kus F on raskusjõud, m on raskusvihi mass ja g on Maa raskuskiirendus.

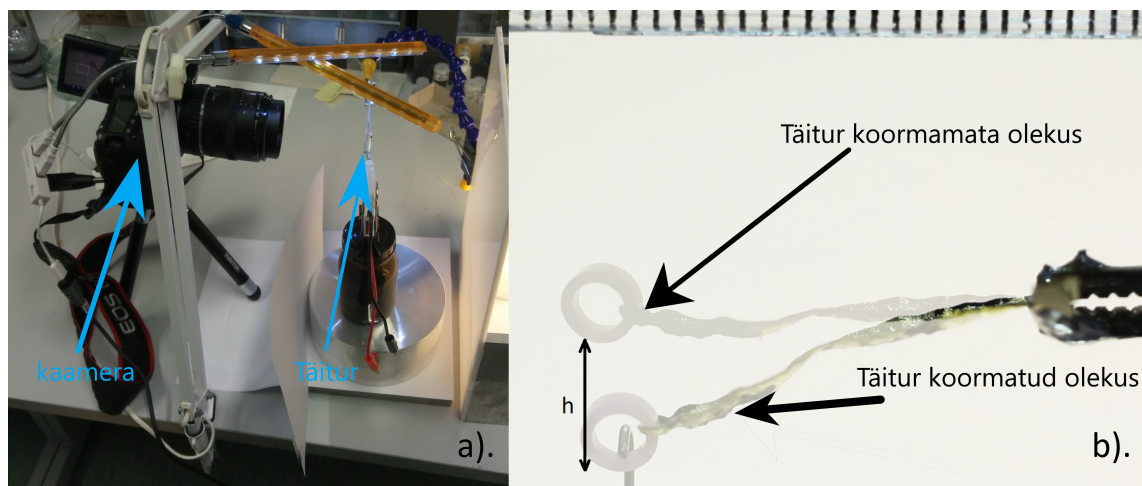
Täiturite paindejäikuse leidmiseks tuleb valemis (1) teha teisendusi, et oleks võimalik leida paindejäikus. Youngi mooduli ja telginertsimomendi korrutise saab asendada valemi (3) abil ning raskusjõud, mis mõjub täituri otsale saab asendada valemi (4) abil.

$$BS = \frac{m \cdot g \cdot l^3}{3 \cdot h}, \quad (5)$$

kus BS on paindejäikus, m on otsa lisatud raskusvihi mass, g on Maa raskuskiirendus, l on täituri pikkus kontakt punktist otsani ning h on toimunud painde pikkus.

Paindejäikuse mõõtmiseks kinnitati tehislhas ühest otsast kontaktide vahele ning tehislhase teise otsa lisati raskus ning marker, mida oleks hiljem võimalik videotöötuse käigus tuvastada lihase deformatsiooni mõõtmiseks nagu näha jooniselt 4b. Selleks et leida, kui palju täitur raskuse mõjul alla vajus, kasutati kaamerat nagu näha jooniselt 4a. Lihase jäikuse leidmiseks võrreldi tehislhasele asetatud markeri vertikaalkomponendi koordinaati raskusega ja ilma raskusega. Horisontaalkomponendi muutus jäeti arvestamata, sest see on vertikaalkomponendist palju

väiksem. Tehislihase deformatsiooniulatus määrati, kasutades LabVIEW keskkonnas koostatud videotuvastus programmi, mis määras markeri koordinaadid ajas.



Joonis 4. a). Paindejäikuse mõõtmise jaoks koostatud süsteem. b). Paindejäikuse mõõtmisel vertikaalkomponendi koordinaadi muutus.

5.2 Liigutusulatuse mõõtmine

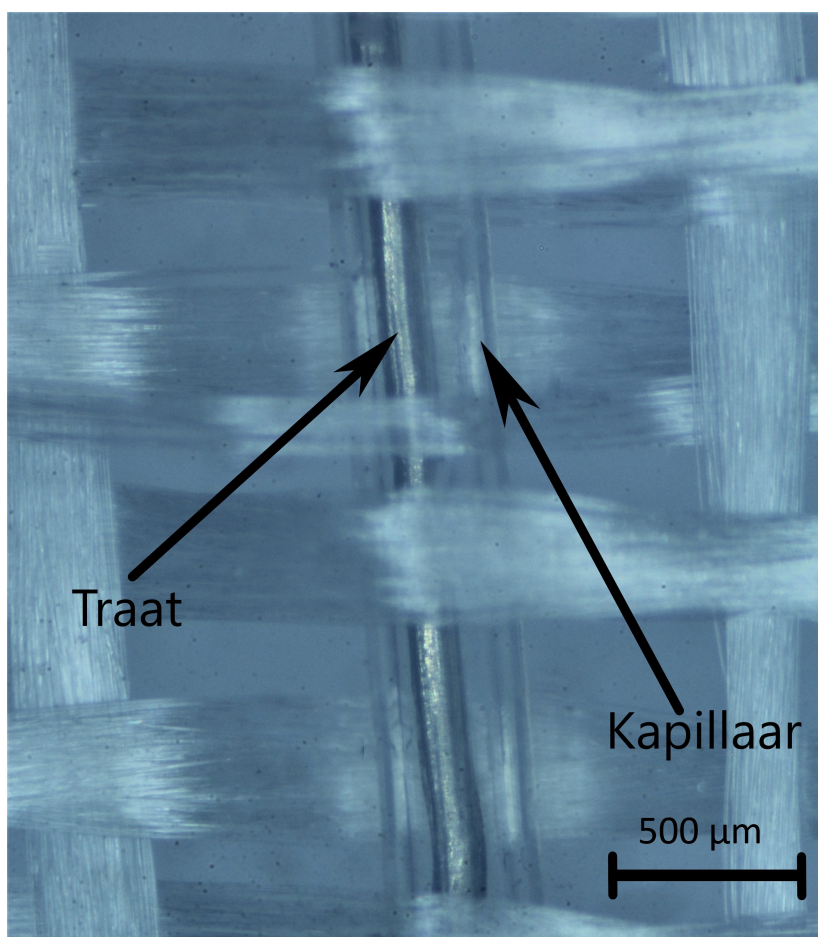
Pipetiotsiku paindumisulatuse mõõtmiseks kasutati videotuvastust, kus laminaadi tippu asetati ringikujuline marker, mida on näha joonisel 4b, mida oleks hiljem võimalik ülejäänud süsteemist eristada. Liigutust jäädvustati Canon EOS 60D kaameraga. Videole lisati mõõtepiirkond, millega oleks hiljem võimalik liigutusulatust leida. Pipetiotsiku liigutamiseks kasutati perioodilisi galvaanilisi impulsse (ingl *recurrent galvanic pulses*). Jäädvustatud pildilt saadi andmed LabVIEW keskkonnas koostatud videotuvastusprogrammiga, mis leidis markeri horisontaal- ja vertikaaltelje koordinaadid. Vaadeldi vertikaalkoordinaadi muutust, mis teisendati määratud mõõtepiirkonna abil pikkusühikuteks.

5.3 Kapillaari lisamine klaaskiudriidele

Valmistatud ioonsete tehislihaste armatuuriks oli klaaskiudriide, sest tegemist on materjaliga, mis on vastupidav solventidele ning riidekiud ei ole omavahel jäigalt kinni ehk ilma kiudusid lõhkumata on võimalik eemaldada soovitud lõim riidest. Lõime eemaldamine lihtsustas kapillaari paigutamist klaaskiudriide vahele, sest siis ei teki probleemi, et kapillaar paigutub armatuuri vahele kõveralt ehk ei ole mitte kahe lõimega paralleelselt, vaid kapillaar lõikub fiibritega,

mis võib takistada lihasel liikumist. Peale lõime eemaldamist jääb riidesse tühimik, mida on võimalik kapillaariga täita.

Alustuseks tuli lõigata klaaskiudriie mõõtmetega 13×13 cm ning selle keskelt eemaldada üks lõim. Lõime eemaldamisega tekkinud vahemikku tuli hakata süstlanõelaga põimima ning selle abil sisestada süstlanõel lõimede vahele umbes 8 cm ulatuses, nii et kapillaar jääks mõlemast riide otsast umbes samale kaugusele. Valitud süstlanõel oli piisavalt suur, et kapillaar mahtus süstlanõela otsast sisse. Enne kapillaari sisestamist süstlanõela tuli paigutada kapillaari sisse peenike terastraat, et järgmiste kihtide pealekandmise jooksul kapillaar kasutatud lahuseid endasse ei imendaks kapillaarjõudude toimetel ning selle käigus kasutuks ei muutuks. Kui süstlanõelaga oli saavutatud soovitud pikkus ja traat oli kapillaari sisse viidud, siis lükati kapillaar süstlanõela sisse, nii et traadi ots oli nõelateravikust väljas ning hoides traadi otsa kinni tõmmati süstlanõel riidest välja ning asemele jäi kapillaar koos traadiga. Kapillaari paigutust klaaskiudriide lõimede vahel on kujutatud joonisel 5.



Joonis 5. Kapillaar koos terastraadiga klaaskiudriide vahel.

5.4 Armatuuri paigutamine tikkimisraamile

Klaaskiudriie, mille vahele oli põimitud kapillaar, asetati 10 cm diameetriga tikkimisraamile. Klaaskiudriide paigutamisel tikkimisraamile tuli olla ettevaatlik, sest kuigi lõimede omavaheline libisemine oli kapillaari paigutamise mõttes hea, siis raamile paigutamisel tekitas see probleeme. Riide raamile asetamisel ning pingesse tõmbamisel võisid lõimed liikuda ning tekitada suuri auke, mida oli hiljem keeruline täita. Peale riide pingule tõmbamist tuli lõime natukene üksteise suhtes nihutada, et vähendada aukude suurust. Väiksemad augud lihtsustasid järgmisi etappe. Viimase etapina armatuuri paigutamisel tikkimisrõngale tuli lõigata raamist välja jäävad kiud maha, et hilisema töötluse käigus kiud ei hakkaks sealt lenduma.

Kui armatuur oli tikkimisraamile paigutatud, siis asetati tikkimisrõngas erilisele alusele, millel raam sai pöörelda. Sellele alusele paigutati ka foon, mille abil oli võimalik raami ühtlaselt kuivatada.

5.5 Membraanilahuse kandmine armatuurile

Kasutatud membraanilahus valmistati polümeerist ja ioonset vedelikust, millele lisati lahustid. Membraanilahus sisaldas polümeeri ja ioonset vedelikku massi järgi võrdses koguses [25]. Membraanilahuse valmistamiseks kaaluti 2 g polümeeri PVDF ja 2 g ioonset vedelikku EMIM-Otf. Sellele lisati lahustina 18 ml DMAc-i ja plastifikaatorina 4 ml PC-i. Peale kemikaalide lisamist asetati segu 24 tunniks magnetsegajale 60 °C juures segunema, et polümeer ära lahustada.

Membraanilahus kanti korraga ainult ühele poole riidet pintsliga abil, nii et lahus kataks ühtlaselt kogu pinda. Peale ühe lahuse kihi kandmist kuivatati riide fööni abil seni, kuni oli näha, et riide ei olnud enam märg. Sama protsessi korrati ka teise riide poolega. Kogu protsessi korrati kolm kuni viis korda olenevalt sellest, kas membraanis oli auke näha. Aukudest, mis asuvad kapillaari ümbruses oli vaja vabaneda, sest need võivad põhjustada tehislühastes lühist, mille tagajärjel lihased ei toimi, aga need augud, mis paiknesid raami äärtes ei olnud probleemiks, sest seda ala ei kasutatud katsetes.

Peale membraani pealekandmist jäeti tikkimisraam koos alusega tõmbekappi 24 tunniks kuivama, enne kui alustati järgmise etapiga.

5.6 Elektroodi kandmine membraanile

Elektroodisuspensioon, mida kasutati laminaadi valmistamisel koosnes polümeerist, ioonset vedelikust ja süsinikust, millele oli lisatud lahusti. Polümeeri ja solvendi segu asetati magnetsegajale 24 tunniks 85 °C juurde, et polümeer punduks ja lahustuks. Järgmisel päeval valmistati uude kolbi süsinikku ja ioonset vedelikku sisaldav suspensioon, millele lisati juurde lahustina MP-i. Valmistatud suspensioonile lisati eelmisel päeval valmistatud polümeeri lahus. Kolb, mis sisaldas polümeeri lahust loputati lahustiga ning kallati suspensioonile juurde. Valmistatud suspensioon asetati magnetsegajale 20 minutiks, et polümeeri osa seguneks ioonse vedeliku ja süsinikmaterjali osaga. Peale seda töödeldi segu ultrahelisondiga veel 20 minutit, et lahus seguneks ning söeosakesed paremini lahuses disperseeruksid.

Enne elektroodikihi pealekandmist mõõdeti membraani paksus üle, et hiljem oleks võimalik elektroodide paksust määrata. Membraani paksus jäi 50-100 µm vahele. Seepeale kinnitati raam koos fööniga alusele ning kontrolliti, kas raam pöörles korralikult ega ei tuleks aluse küljest lahti. Peale kontrolli kallati osa elektroodisuspensioonist aerograafi mahutisse ning alustati suspensiooni membraanile pihustamisega. Aerograafiga tuli lasta umbes 10 kuni 15 cm kauguselt membraanist, sest liiga lähedalt lastes võis aerograafiga membraani augud lasta ning sellega lühise tekitada. Elektrood kanti korruga ühele poole membraani ning peale kihi kandmist kuivatati elektrood fööni abil. Seda protsessi korrati ka teise membraani poolega. Kogu protsessi korrati seni, kuni saavutati soovitud elektroodi paksus. Peale elektroodikihi pealekandmist ja kuivatamist oli võimalik paksust mõõta kruvikuga ning selle abil saadi teada, kui palju oli veel vaja pihustada saavutamaks soovitud elektroodikihi paksust. Õhemate lihaste, kus elektroodi paksus oli ca 50 µm, valmistamise puhul piisas, kui mõlemale poole lasti kolm kuni viis kihti ning paksemate lihaste, kus elektroodi paksus oli ca 100 µm, korral läks umbes seitse kuni üheksa kihti suspensiooni.

Peale soovitud elektroodi paksuse saavutamist jäeti kolmekihiline laminaat 24 tunniks tõmbe-kappi kuivama. Joonisel 6 on kujutatud laminaat, millele on elektrood peale kantud.



Joonis 6. Pipeti valmistamisprotsessis on elektroodid pihustatud membraanile.

5.7 Kulla kandmine elektroodile

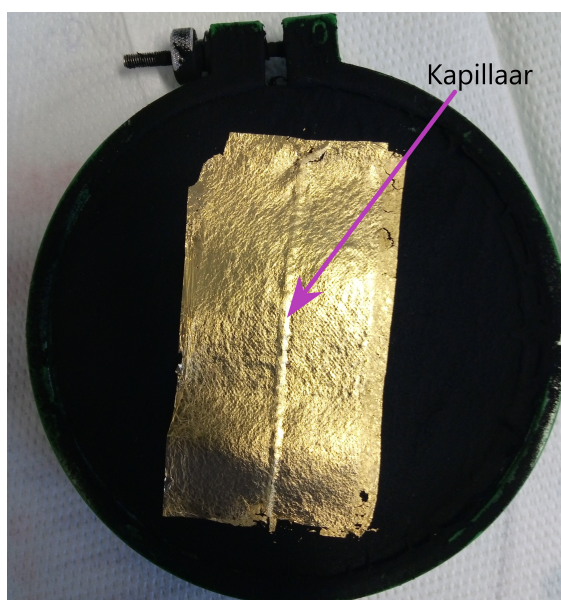
Peale elektroodi kuivamist lisati elektroodi kihtide peale kullalehekese, mis toimivad voolukollektoritena. Kullalehtede liimimiseks kasutati alajaotuses 5.5 valmistatud membraanilahust.

5.7.1 Alumiiniumtoru abil kulla kandmine

Esimesed täiturid valmistati meetodiga, kus kuld kanti elektroodile alumiiniumtoru abil [6]. Täitur, mis oli välja lõigatud mõõtmetega 20×25 mm, kinnitati mõlemast otsast 1-2 mm ulatuses kleeplindiga toru külge. Kullaleht, mis kanti elektroodile, oli lõigatud suuremana kui täitur ning asetati vahtplastist alusele. Liimi kihi pealekandmiseks kasutati aero graafi, mille mahutisse valati membraanilahust. Lahus lasti elektroodile, nii et oli näha, et kogu elektroodi pind oli kattu-
tunud liimi kihiga ning seejärel rulliti laminaat üle kullakihi. Peale kullakihi kinnitamist paigutati rull koos laminaadiga infrapunalambi alla kaheks minutiks, et liim kuivaks. Peale kuivamist kontrolliti, kas kuld oli elektroodi külge kinnitunud ning need kohad, mis olid lahtised eemaldati pintsliga. Selle meetodiga kokku kanti mõlemale küljele kaks kihti kulda. Peale kulla kandmist jäeti täiturid tõmbekappi 24 tunniks kuivama. Peale kuivamist lõigati 20×25 mm tüki-
d 10 \times 20 mm tükkideks.

5.7.2 Kulla kandmine otse raamile

Hilisemad täiturid valmistati meetodiga, kus kuld kanti elektroodile, siis kui seda ei olnud veel raamilt maha võetud. Selle meetodi kasutamise eeliseks oli võimalus saada sirgemaid lihaseid ning korraga oli võimalik kullata suuremat ala. Liim kanti elektroodi peale aerograafiga lastes 10-15 cm kauguselt, sest lähemalt lastes on selle meetodiga võimalik komposiiti auk lasta. Peale liimi kandmist asetati kullaleht elektroodile ning õrnalt suruti kuld elektroodile. Järgmisena võeti pintsel ning ettevaatlikult vajutati pintsliga kulla peale, et lahtised otsad liimi vastu suruda ning jäeti tõmbekappi viieks minutiks kuivama. Pärast kuivamist korrati protsessi ning kanti mõlemale poole kaks kullakihti. Peale kullakihtide lisamist asetati viiekihiline komposiit vaakumahju 24 tunniks 45 °C juurde kuivama. Kullalehte elektroodile kantuna on kujutatud joonisel 7.



Joonis 7. Voolukollektor elektroodile kantuna.

5.8 Pipetiotsiku väljalõikamine

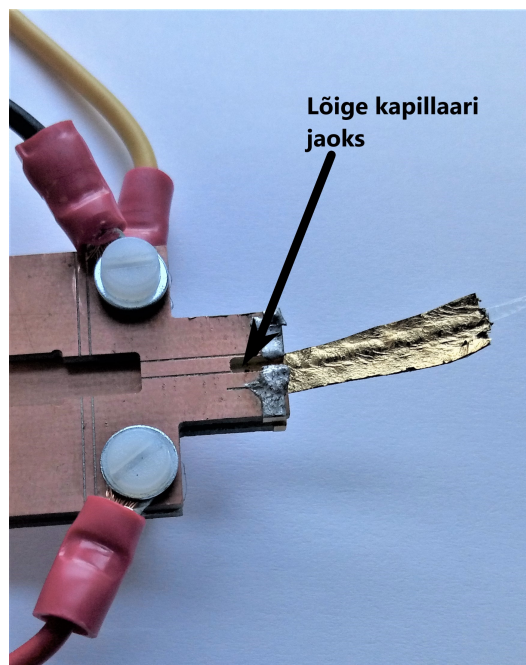
Peale täituri kuivatamist vaakumahjus eemaldati kapillaariga täitur raamilt ning lõigati skalpelliga aktiivpipett välja. Aktiivpipeti täituri osa lõigati raamilt välja suurusega 10 × 20 mm, nii et mõlemale poole kapillaari jäi umbes 5 mm aktiivset osa. Pipeti otsas jäeti kapillaar umbes 5 mm ulatuses välja. Raamilt välja lõigatud pipetti on kujutatud joonisel 8.



Joonis 8. Pehme aktiivpipetiotsik välja lõigutuna.

5.9 Pipetiotsiku karakteriseerimine

Viimase etapina karakteriseeriti pipetiotsikud elektrokeemia mõõtekompleksi ehk potentsio-
staadi abil. Valmistatud pipetiotsik asetati spetsiaalselt valmistatud kuldkontaktide vahele, mil-
les oli eriline lünk, mis võimaldas pipetiotsikut testida. Pipetiotsiku paiknemist kontaktide vahel
on kujutatud joonisel 9.



Joonis 9. Pehme aktiivpipetiotsik asetatuna kuldkontaktide vahele.

6 Tulemused ja arutelu

6.1 Töös valmistatud laminaadid

Käesoleva bakalaureusetöö käigus muudeti elektroodi koostisosade omavahelisi suhteid ning kasutati erinevate mõõtmetega kapillaare. Elektroodi koostise muutmise eesmärgiks oli leida parema juhtivusega ning parema liikumisulatusega täitureid. Kapillaari muudeti, et valmistada väiksema jäikusega ja õhemat pipetiotsikut. Esimesed katsed viidi läbi ilma kapillaarita siidi peal, et kontrollida, kas BP2000 tahmaga on võimalik täitureid valmistada ning armeeringuna kasutati siidi, sest siidile on mugavam membraani peale kanda. Mugavus tulenes sellest, et erinevalt klaaskiudriidest on lõimed tugevasti omavahel seotud ning ei teki auke. Siidi ei olnud võimalik kasutada pipeti valmistamisel, sest lõimed olid põimitud ning üritades ühte siidi lõime eemaldada see purunes. Valmistatud täiturite ja pipetiotsikute koostised on toodud tabelis 1, kus täiturite paksusena on märgitud laminaadi paksus ilma kapillaarita. Valmistatud täiturid on tabelis 1 toodud koodiga T# ja pipetiotsikud on toodud koodiga P#.

Tabel 1. Valmistatud täiturite ja pipetiotsikute retseptid.

Täitur\ Pipett	Paksus (μm)	BP2000 (%)	EMIM-Otf (%)	PVDF-HFP (%)	Armeering	Õõnsus (μm)	Sein (μm)
T1	150	33	33	33	siid	-	-
T2	150	42	29	29	siid	-	-
P1	180	42	29	29	klaasfiiber	254	76
P2	300	42	29	29	klaasfiiber	254	76
P3	300	39	34	27	klaasfiiber	254	76
P4	280	37	33	30	klaasfiiber	180	76
P5	160	33	33	33	klaasfiiber	508	51

6.2 Tahma BP2000 testimiseks valmistatud täiturid

Varasemalt on kasutatud superkondensaatorite valmistamisel elektroodides süsinikmaterjalina juhtivat, kommertsiaalselt kätte saadavat tahma BP2000 [17], aga ioonsete täiturite valmistamise puhul pole teadaolevalt veel valitud tahma kasutatud. Kuna seda süsinikmaterjali on varasemalt kasutatud superkondensaatorite valmistamisel, siis võib see olla ka potentsiaalseks elektroodimaterjaliks pehmete täiturite valmistamisel. BP2000 on tahm, mis on peente osakesetega, suure eripinnaga ($1635 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [18]) ning kõrgstruktuuriga ehk igas agregaadis on palju primaarosakesi. Tegemist on tahmaga, mis on mõeldud head juhtivust ning suurt eripinda vajateks rakendusteks [20].

Valitud süsinikmaterjal BP2000 moodustas hõlpsasti agregaatide. Tekkinud agregaadid põhjustasid aerograafi ummistumise ning agregaatide teke sundis alguses aerograafi peale iga elektroodikihi kandmist puhastama. Aerograafi ummistumise eemaldamiseks prooviti suspensiooni töödelda ultrahelisoni abil või kuumutamise käigus segu vedeldada, aga need ei aidanud. Aerograafi ummistumisest saadi lahti, kui kogu suspensioonile lisati 5 ml MP-i ning segati süsteemi magnetsegajal 20 minutit. Selle käigus muutus segu vedelamaks ning suurema vedeliku sisaldusega suspensioon kõrvaldas vajaduse aerograafi peale iga kihi kandmist puhastada.

Alustuseks valmistati täiturid süsinikmaterjalist, mida teadaolevalt pole veel täiturite valmistamisel kasutatud, et kontrollida, kas valitud süsinikmaterjali (BP2000) on võimalik kasutada täiturite ning potentsiaalselt pipettide valmistamisel. BP2000 valiti, sest sellel on suur eripind, kuna tegemist on tööstuslikult toodetava produktiga, siis on lihtsasti kättesaadav ning on valmistatud otstarveteks, kus on vaja elektrit juhtivat tahma. Süsinikmaterjali testimiseks valmistati alustuseks täitur, mille elektroodi koostises oli polümeeri, ioonset vedeliku ja tahma võrdses koguses.

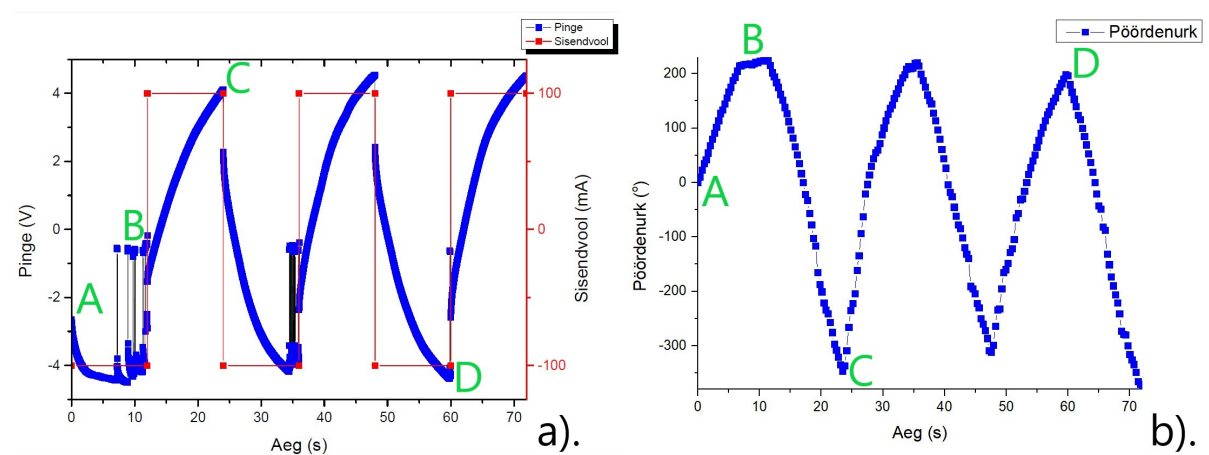
Valmistatud täiturit kuivatati ainult õhu käes 24 tundi ning tehislhase esialgse testimise käigus jäi mulje, et täitur ei ole piisavalt jäik, et seda oleks võimalik kasutada täiturina. Sellest hoolimata täitur paindus pinge rakendamisel, mis näitas et valitud süsinikmaterjaliga on võimalik täitureid valmistada. Valmistatud täituri takistus oli suhteliselt madal, aga kuna täitur jäi liiga pehme ning vajuks enda raskuse all läbi, siis tehti oletus, et süsinikmaterjali on vaja juurde lisada, et muuta täiturit jäigemaks.

Uuele täiturile lisati juurde tahma, nii et selle sisaldus elektroodisuspensioonis oli 42%. Muudetud retsepti põhjal valmistatud täitur oli võrreldes eelmisega jäigem ning liigutusulatus oli suu-

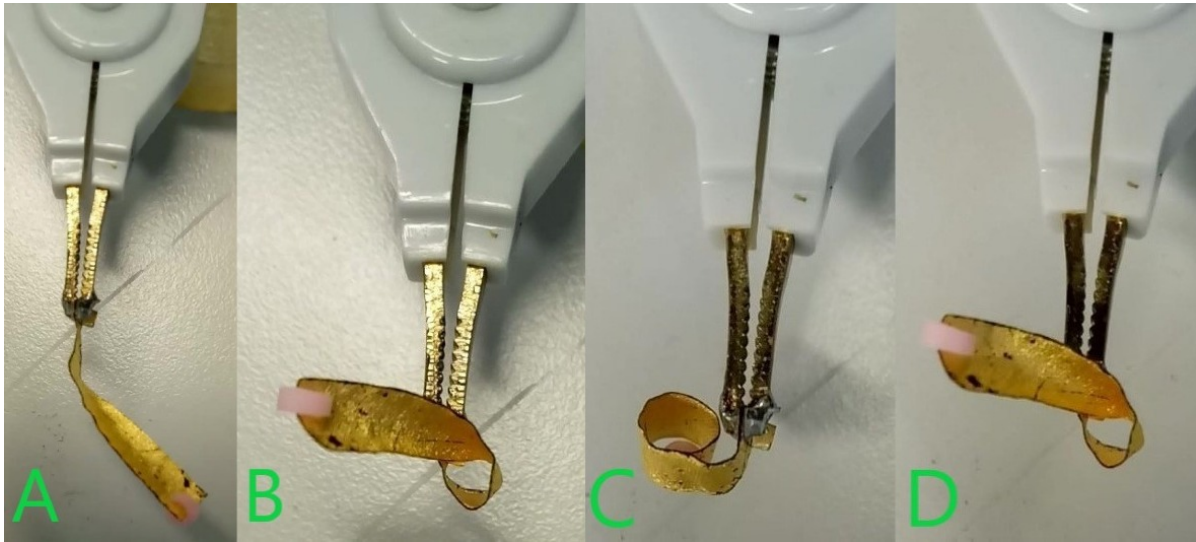
renenud. Suurema süsiniku sisaldusega täituril oli probleemiks see, et voolukollektorina peale kantud kullakiht hakkas kergelt pragunema kuivamise käigus.

Täiturile, milles oli valmistamisel elektroodis polümeeri, ioonset vedelikku ja süsinikku võrdses koguses, tehti peale kahte kuud õhu käes kuivamist kordusmõõtmised, et uurida, kas kuivamine pikema aja jooksul on ehk parandanud täituri mehaanilisi omadusi. Peale kuivamist oli näha, et täitur oli muutunud jäigemaks ning ei vajunud enam enda raskuse tõttu alla. Selle põhjal oletati, et esialgsete mõõtmiste käigus polnud täitur saanud piisavalt kuivaks ning see põhjustas täituri pehmust. Täituri liigutamiseks kasutati perioodilisi galvaanilisi impulsse ning seda on kujutatud joonisel 10a.

Joonisel 10a on näha, et teatud punktid on normaalist kõrvale kaldunud. Nende punktide asukohta ebakorrapärasus on tingitud sellest, et täituri liikumisulatus osutus nii suureks, et täitur pöördus vastu kontakte ning põhjustas sellega lühise lühise. Tekkinud lühise tagajärjel hakkas täitur suitsema. Täituri liigutusulatuse sõltuvus ajast on kujutatud joonisel 10b, mille jooksul saavutati üle 500° suurune painutus. Ülesvõtted täituri erinevatest paiknemiskohtadest erinevatel ajahetkedel on kujutatud joonisel 11. Joonisel 11 kujutatud kaadrid vastavad joonisel 10 märgitud tähtede asukohtadele.



Joonis 10. a). Täituri liigutamiseks tehtud mõõtmine, kus perioodiliste galvaaniliste impulsside sisendvooludeks on 100 ja -100 mA. b). Täituri pöördenurga muutus ajas.



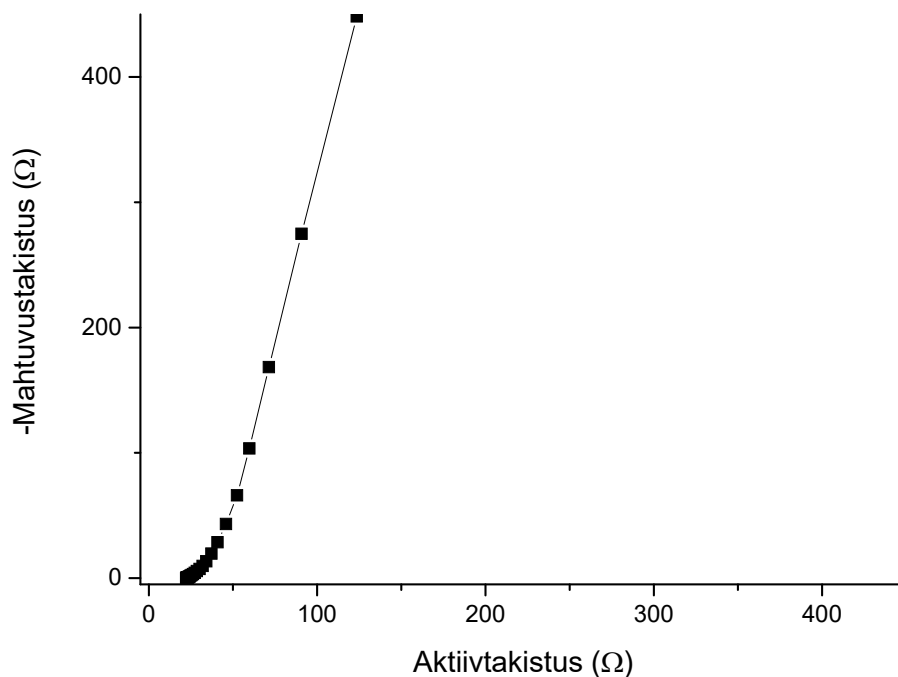
Joonis 11. A. Täituri positsioon ajahetkel 0 s. B. Täituri positsioon ajahetkel 9 s. C. Täituri positsioon ajahetkel 24 s. D. Täituri positsioon ajahetkel 60 s.

6.3 Valmistatud pipetiotsikute karakteristiklikud andmed

Töös valmistatud kapillaare sisaldavate täituritega läbiviidud mõõtmiste tulemused on kokkuvõtvalt koondatud tabelisse 2. Valmistatud komposiitide puhul mõõdeti esimesena nende ekvivalentset järjestik takistust, mis leiti impedantsgraafiku abil (kujutatud joonisel 12). Mahtvusliku komponendiga takistuse korral leitakse ekvivalentset järjestik takistust kõige suurema aktiivtakistuse väärtuse korral, kus graafik lõikab horisontaaltelge.

Tabel 2. Valmistatud pipetiotsikute mehaaniliste omaduste võrdlus.

Pipeti-otsik	Pindala (cm ²)	Paindejäikus (N·mm ²)	Liikumisulatus (mm)	Takistus (Ω)	Voolutugevus (mA)
P1	2	1,57	1,82	20	60
P2	2	3,47	2,03	30	70
P3	1,5	3,63	2,19	34	80
P4	1,5	4,18	1,38	55	30
P5	1,5	0,82	3,93	36	50

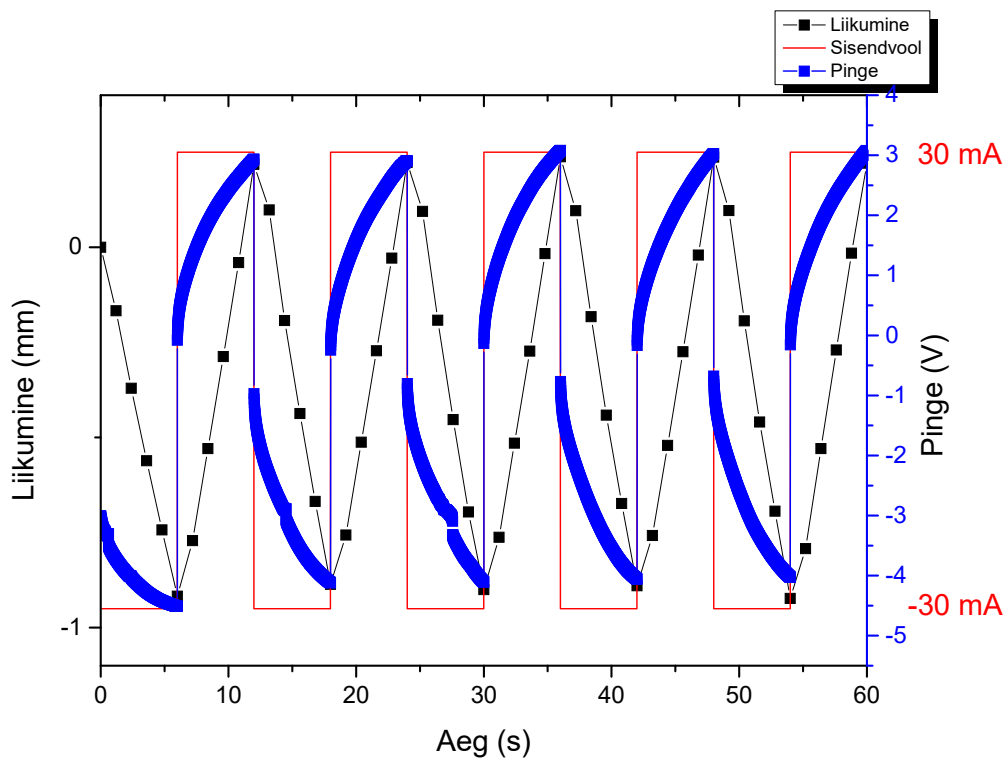


Joonis 12. P5-le tehtud impedantsigraafik.

6.4 Läbiproovitud elektroodisuspensiooni retseptid

Elektroodide valmistamisel kasutati erinevaid elektroodisuspensiooni retsepte, kus varieeriti ioonse vedeliku, polümeeri ja süsinikmaterjali koguseid, et leida variant, millega saavutatav liigutusulatus oleks maksimaalne. Joonisel 13 on kujutatud ühe valmistatud pipetiotsiku liikumise graafilist sõltuvust ajast.

Esimesed pipetiotsikud P1 ja P2 on valmistatud sama elektroodisuspensiooni retseptiga, mis sisaldas massi järgi 42% BP2000-t, 29% EMIM-Otf-i ning 29% PVDF-HFP-i. See retsept saadi BP2000 sobivusena elektroodimaterjali valmistamisel, aga selle retseptiga valmistatud pipetiotsikutelt tulid voolukollektorid kohati lahti ning pinnale tekkisid mōrad. P2 testimisel kontrolliti, et ega ioonse vedeliku kogus liiga väike ole. Testimise käigus tilgutati täiturile 1% ioonse vedeliku lahust DMAc-is ning lasti kuivada. Selle käigus avastati, et 2-3 tilga lisamine parandas täituri juhtivust, mille tulemusena otsustati järgnevates pipetiotsikutes suurendada ioonse vedeliku kontsentratsiooni.



Joonis 13. P2 20×5 mm tüki liigutamine sisendvoolu 30 mA rakendamisel.

P2 testimise tulemusel leiti, et ioonse vedeliku kontsentratsioon on väike, valmistati P3, milles suurendati ioonse vedeliku sisaldust. P3-e elektroodisuspensioon sisaldas 39% süsinikmaterjali, 34% ioonset vedelikku ja 27% polümeeri. Sellise retseptiga valmistatud pipetiotsik osutus aga kasutamatuks, sest toimus delamineerumine. Delamineerumine toimus elektroodikihis—kuld tuli koos osa elektroodikihiga laminaadi küljest lahti. Täituri delamineerumise põhjal oletati, et elektroodi valmistamisel kasutatud suspensioon sisaldas ioonset vedelikku liiga suures koguses ning polümeerset komponenti liiga väikeses koguses. Selle põhjal otsustati, et uue suspensiooni valmistamisel tuleb tõsta polümeeri sisaldust.

Valmistati uue koostisega suspensioon sisaldas 37% tahma, 33% ioonset vedelikku ja 30% polümeeri. Sellise koostisega oli P4, aga pipetiotsiku karakteriseerimisel tuli välja, et sellise retseptiga valmistatud laminaat delamineerub samamoodi nagu P3 ehk sellise retseptiga ei ole võimalik pipetiotsikuid valmistada. Selle katse ebaõnnestumise tõttu otsustati T1-le teha kordusmõõtmised, et näha, kas pikema ajalisem kuivamine on selle omadusi parandanud, mis oli ka toimunud.

Peale T1 kordusmõõtmisi otsustati P5 valmistada sama retseptiga nagu T1 ehk P5 elektroodisuspensioonis oli nii BP2000-t, EMIM-Otf-i kui ka PVDF-HFP-i 33%. Sellise retseptiga val-

mistatud laminaadi puhul ei täheldatud, ei voolukollektorite pragunemist ega ka delamineerumist.

6.5 Kasutatud kapillaarid

Pipetiotsikute valmistamisel kasutati erineva diameetriga ja jäikusega kapillaare, mille andmed on toodud tabelis 3, et leida kapillaari, mida aktiivne osa pipetiotsikust suudab kõige enam liigutada.

Tabel 3. Töös kasutatud kapillaaride omadused.

Kapillaar	Materjal	Paindejäikus (N·mm ²)	Sein (µm)	Õõnsus (µm)
1	Teflon	0,8	76	254
2	Teflon	1,8	76	180
3	Teflon	0,6	51	508

Esimeste pipetiotsikute valmistamisel kasutati teflonist kapillaari, paindejäikusega 0,8 N·mm², mille õõnes osa oli diameetriga 254 µm ja seina paksus oli 76 µm. Sellise paksusega kapillaarist valmistati pipetiotsikud P1, P2 ja P3. P1 oli pipetiotsiku valmistamise esimene katse ning selle karakteriseerimisel oli näha, et liigutusulatus on väiksem võrreldes täituriga T2, mis ei sisaldanud kapillaari. Liigutusulatuse vähenemine tulenes kapillaari jäikusest, mis takistas paindumist. Katsete käigus prooviti veel kapillaari, paindejäikusega 1,8 N·mm², mille sisediameeter oli 180 µm ja seina paksus oli 76 µm. Sellisest kapillaarist valmistati pipetiotsik P4, aga seda kapillaari sisaldanud pipetiotsiku liigutusulatus oli eelmistest väiksem. Selle lühenenud liigutusulatuse põhjuseks on tõenäoliselt kapillaar, mille paindejäikus oli suurem, kui eelnevalt kasutatud kapillaaril. Kuigi P4 liikumisulatus võis vähendada ka delamineerumine, siis see ei saa olla ainus põhjus, sest ka P3 delamineerus, aga selle liikumisulatus oli märgatavalt suurem. Selle tulemuse põhjal otsustati otsida väiksema jäikusega kapillaar ning et kapillaari diameeter ei pea ilmtingimata olema väga väike.

P4 tulemuste põhjal otsustati valmistada lisaks P5, milleks kasutati kapillaari paindejäikusega 0,6 N·mm², mille sisediameeter oli 508 µm ja seina paksus oli 51 µm. Valmistatud pipetiotsik oli kõige väiksema paindejäikusega ning selle liikumisulatus oli ka suurem, kui eelnevate

katsete käigus valmistatud pipetiotsikutel.

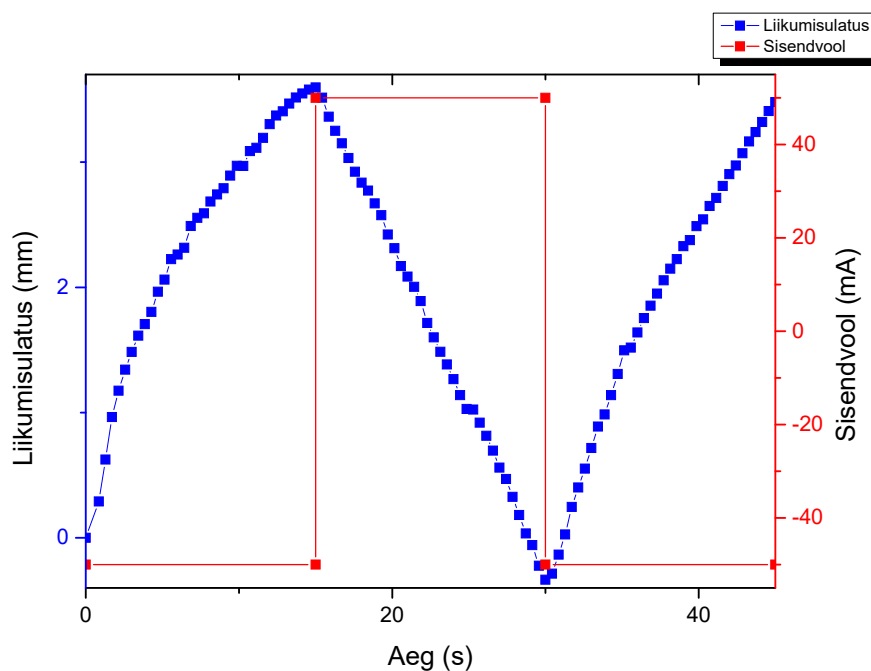
6.6 Valmistatud pipetiotsikute paksused

Pipetiotsikute valmistamisel muudeti laminaadi paksust, et leida kas paksem komposiit suudab pipetiotsikule rakendada suuremat jõudu ning sellega liikumisulatust suurendada.

Esimene valmistatud pipetiotsik P1 valmistati membraanist, mis oli 80 μm paksune ning 50 μm paksustest elektroodidest. Laminaadi valmistamisel üritati produtseerida sama paksusega laminaat nagu T1 ja T2 puhul, aga armeeringus olnud aukude täitmise tõttu tuli membraan paksem. P1 liigutusulatuse oli oluliselt väiksem kui T2-l, mistõttu eeldati, et aktiivne osa ei suuda rakendada piisavat jõudu, et kapillaari painutada ning seetõttu otsustati valmistada paksemate elektroodidega pipetiotsik.

P2, P3, P4 valmistati nii, et nende elektroodid olid *ca* 100 μm paksused. Paksema pipetiotsiku valmistamisega suurenes liikumisulatus aga vähesel määral.

P5 valmistamisel kasutati väiksema paindejäikusega kapillaari, mistõttu otsustati valmistada pipetiotsik õhemana. Valmistatud pipetiotsik koosnes 60 μm paksusest membraanist ja 50 μm paksustest elektroodidest. Sellise koostisega pipetiotsik saavutas suurima liigutusulatuse. P5 liigutusulatuse mõõtmise graafikut on kujutatud joonisel 14.



Joonis 14. P5 20 \times 7,5 mm tüki liikumisulatus.

Kokkuvõte

Käesoleva bakalaureusetöö raames valmistati aktiivpipetiotsikud, mida oleks võimalik mikrofluidika rakendustes väikeste koguste vedelike või gaaside liigutamiseks kasutada. Sellise ehitusega komposiitidele on rakendusi meditsiinis näiteks aktiivkateetrite valmistamisel.

Esimese etapina selle töö raames otsiti parema kättesaadavusega materjale. Selleks uuriti komertsiaalset süsinikmaterjali BP2000 kui potentsiaalset süsinikmaterjali tehisliahaste elektroodide valmistamisel. BP2000-de katsetamisel saadud tulemuste põhjal hakati sellega pipetiotsikuid valmistama.

Aktiivpipetiotsiku valmistamisel oli vaja leida meetod, kuidas kapillaar armeeringuks valitud klaaskiudriide vahele põimida.

Pipetiotsikute konstrueerimise käigus muudeti pipetiotsikute valmistamisel kasutatud elektroodiretsepte, kapillaare ja laminaatide paksusi. Töö tulemustest selgus, et parima liigutusulatuse saavutamiseks on vaja leida nende õige kombinatsioon. Pipetiotsikute valmistamisel mõjutab liigutusulatust valitud kapillaari jäikus, mis vähendab oluliselt liigutusulatust võrreldes sama retseptiga valmistatud täiturite puhul. Elektroodi retseptis on oluline, et komponentide suhe oleks optimaalne. Laminaadi paksus suurendamisega on võimalik kapillaarile rakendada suuremat jõudu, millega on võimalik parandada liigutusulatust.

BP2000-st valmistatud elektroodisuspensiooni kasutati täiturite valmistamisel ning sellest valmistatud täiturite puhul saavutatud pöördenurk oli üle 500° . Sellisel meetodil valmistatud pipetiotsikute puhul saavutati $20 \times 7,5$ mm suuruse tüki puhul liigutusulatus 3,9 mm.

Järgmise sammuna tuleks uurida madalama jäikusega kapillaare ning konstrueerida seade, mis kasutab valmistatud aktiivpipetiotsikut.

Movement mechanism for soft active pipette's

In the framework of this bachelor's thesis an active pipette nozzles were produced, which could be used in microfluidics applications to move small amounts of liquids or gases. These composites have applications in medicine, for example producing active catheters.

The first step was to find materials which were easier to obtain. For that reason commercially available carbon black BP2000 was tested as a potential carbon material in making electrodes. As an outcome of BP2000 testing pipette nozzles were made.

To produce active pipette nozzles a method to intertwine a capillary between glass fibre threads was developed.

During the construction of pipette nozzles electrode recipes, capillaries and the thicknesses of the laminates were altered. As an outcome of the work, it turned out that to find the best range of motion, it was necessary to find the right combination of altered properties. The range of motion of the active pipette nozzle is dependent on the stiffness of the capillary, which lessens the range of motion compared to actuators made with the same electrode recipe. In the electrode recipe, it is important that the ratio between components is in optimal. Increasing the thickness of the laminate can help apply more force onto the capillary, which can improve the range of motion on stiffer capillaries.

Electrode suspensions made with BP2000 were used to make actuators, which achieved an angle of rotation of over 500° . With this method a pipette nozzle, with the size of 20×7.5 mm was made which had a range of motion of 3.9 mm.

Further research needs to be conducted with capillaries with lower stiffness and to construct a device, which uses active pipette nozzles.

Tänuavaldused

Sooviksin tänada oma juhendajaid Indrek Musta ja Friedrich Kaasikut, kes aitasid mind tekkinud küsimuste ja probleemide lahendamisel. Lisaks sooviksin tänada Pille Rinnet, kelle soovitusel lihtsustasid töö korraldamist. Samuti sooviksin tänada oma lähedasi, kes mind tööd edasi innustasid tegema.

Kasutatud kirjandus

- [1] G. M. Whitesides, "The origins and the future of microfluidics," *Nature* 442, lk 368-373 (2006).
- [2] N.-T. Nguyen, S. T. Wereley, *Fundamentals and applications of microfluidics second edition* (Artech House, Norwood, 2006).
- [3] C. Laschi, B. Mazzolai, M. Cianchetti, "Soft Robotics: Technologies and systems pushing the boundaries of robot abilities," *Science Robotics* 1, 1, lk 1-11 (2016).
- [4] D. Trivedi, C. D. Rahn, W. M. Kier, I.D. Walker, "Soft Robotics: Biological Inspiration, State of the Art, and Future Research," *Applied Bionics and Biomechanics* 5, 3, lk 99-117 (2008).
- [5] T. Yang, Y. Xiao, Z. Zhang, Y. Liang, G. Li, M. Zhang, S. Li, T.-W. Wong, Y. Wong, T. Li, Z. Huang, "A soft artificial muscle driven robot with reinforcement learning," *Scientific Reports* 8, 14518 (2018).
- [6] I. Must, F. Kaasik, I. Põldsalu, L. Mihkels, U. Johanson, A. Punning, A. Aabloo, "Ionic and Capacitive Artificial Muscle for Biomimetic Soft Robotics," *Advanced Engineering Materials* 17, 1, lk 84-94 (2015).
- [7] F. Kaasik, I. Must, I. Baranova, I. Põldsalu, E. Lust, U. Johanson, A. Punning, A. Aabloo, "Scalable fabrication of ionic and capacitive laminate actuators for soft robotics," *Sensors and Actuators B: Chemical* 246, lk 154-163 (2017).
- [8] Y. Bar-Cohen, *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as artificial Muscles Reality, Potential, and Challenges Second Edition* (SPIE-The International Society for Optical Engineering, Bellingham, Washington, 2004).

- [9] R. Samatham, K. J. Kim, D. Dogruer, H. R. Choi, M. Konyo, J. D. Madden, Y. Nakabo, J.-D. Nam, J. Su, S. Tadokoro, W. Yim, M. Yamakita, "Active Polymers: An Overview," kogumikus *Electroactive polymers for robotic applications: Artificial muscles and sensors*, K. J. Kim, S. Tadokoro, eds. (Springer-Verlag, London, 2007), lk 1-36.
- [10] S.S. Dearing, J. F. Morrison, L. Iannucci, "Electro-active polymer (EAP) "dimple" actuators for flow control: Design and characterisation," *Sensors and Actuators A: Physical* 157, 2, lk 210-218 (2010).
- [11] T. F. Otero, J. G. Martinez, J. Arias-Pardilla, "Biomimetic electrochemistry from conducting polymers. A review: Artificial muscles, smart membranes, smart drug delivery and computer/neuron interfaces," *Electrochimica Acta* 84, lk 112-128 (2012).
- [12] S. M. Mirvakili, I. W. Hunter, "Artificial Muscles: Mechanisms, Applications, and Challenges," *Advanced Materials* 30, 6 (2017).
- [13] P. Ueberschlag, "PVDF piezoelectric polymer," *Sensor Review* 21, 2, lk 118-126 (2001).
- [14] V. L. Finkenstadt, "Natural polysaccharides as electroactive polymers," *Applied Microbiology and Biotechnology* 67, 6, lk 735-745 (2005).
- [15] W. N. Sharpe Jr, *Springer Handbook of Experimental Solid Mechanics* (Springer US, New York, 2008).
- [16] A. Punning, K. J. Kim, V. Palmre, F. Vidal, C. Plesse, N. Festin, A. Maziz, K. Asaka, T. Sugino, G. Alici, G. Spinks, G. Wallace, I. Must, I. Põldsalu, V. Vunder, R. Temmer, K. Kruusamäe, J. Torop, F. Kaasik, P. Rinne, U. Johanson, A.-L. Peikolainen, T. Tamm, A. Aabloo, "Ionic electroactive polymer artificial muscles in space applications," *Scientific Reports* 4, 6913 (2014).
- [17] D. Weingarh, H. Noh, A. Foelske-Schmitz, A. Wokaun, R. Kötz, "A reliable determination method of stability limits for electrochemical double layer capacitors," *Electrochimica Acta* 103, lk 119-124 (2013).
- [18] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, C. Roy, "Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology," *Applied Surface Science* 217, 1-4, lk 181-193 (2003).

- [19] J.-C. Huang, "Carbon Black Filled Conducting Polymers and Polymer Blends," *Advances in Polymer Technology* 21, 4, lk 299-313 (2002).
- [20] "Black Pearls® 2000 carbon black," Cabot Corporation (2014), http://163.171.128.77/7577748.s21d-7.faiusrd.com/61/ABUIABA9GAAggr6nuwUokOGqzGE.pdf?wsiphost=local&wsrid_tag=5cd13f39_psdgflkffra1tb7_19474-6320 (viimati vaadatud: 27.05.2019).
- [21] T. Shoa, J. D. Madden, N. R. Munce, V. X. D. Yang, "Steerable Catheters," kogumikus *Biomedical Applications of Electroactive Polymer Actuators*, F. Carpi, E. Smela (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2009), lk 229-248.
- [22] K. Asaka, K. Oguro, "Active Microcatheter and Biomedical Soft Devices Based on IPMC Actuators," kogumikus *Biomedical Applications of Electroactive Polymer Actuators*, F. Carpi, E. Smela (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2009), lk 121-136.
- [23] M. Gedeon, "Cantilever Beams Part 1 - Beam Stiffness," *Technical Tidbits*, 20 (2010), <https://materion.com/-/media/files/alloy/newsletters/technical-tidbits/issue-no-20--cantilever-beams---part-1-beam-stiffness> (viimati vaadatud: 27.05.2019).
- [24] C. T. F. Ross, J. Case, A. Chilver, "*Strength of Materials and Structures Fourth Edition* (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999).
- [25] I. Baranova, "Ioonsete Mahtuvuslike laminaatide massitootmismeetodi väljatöötamine," Bakalaureusetöö, (Tartu Ülikool, 2015).

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Friedrich Krull,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose
„Pehme aktiivpipeti liigutusmehhanism“,
mille juhendajad on Indrek Must ja Friedrich Kaasik,
reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace
kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu
Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i
litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada
ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates
31.05.2022 kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isik-
kuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Tartu, 31.05.2019