

# Učinak dodatka ugljikovih nanocjevčica na vodljivost polimera

---

**Pucko, Ivan**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2017**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:037010>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-18**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

Ivan Pucko

UČINAK DODATKA UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA  
NA VODLJIVOST POLIMERA

**ZAVRŠNI RAD**

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Članovi povjerenstva: Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević  
Dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić  
Dr. sc. Dajana Kučić

Zagreb, rujan 2017.

*Zahvaljujem se svojoj mentorici, prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević na predloženoj temi i pomoći pri izradi ovog rada te svim profesorima koji su mi svojim radom pomogli u stjecanju znanja potrebnog za izradu ovog rada.*

## SAŽETAK

Polimerni nanokompoziti su novi pripadnici skupine kompozitnih materijala koji zbog svojih specifičnosti i još uvijek neistraženih mogućnosti privlače pozornost kako industrije, tako i znanosti. Nanopunila koja pokazuju najbolje karakteristike u kombinaciji s polimernim matricama su ugljikove nanocjevčice zbog iznimnih mehaničkih i električnih svojstava.

U ovom završnom radu istraživana je utjecaj dodatka ugljikovih nanocjevčica na vodljivost polimera. Iz pregleda rezultata dosadašnjih istraživanja utvrđeno je da vodljivost u polimernim nanokompozitima s ugljikovim nanocjevčicama ovisi o brojnim čimbenicima, a najznačajniji od njih su udio, omjer dimenzija i modifikacija ugljikovih nanocjevčica, karakteristike matrice te dispergiranošću i usmjerenost ugljikovih nanocjevčica u polimernoj matrici.

Rezultati pregledanih istraživanja pokazuju da se vodljivost nanokompozita značajno povećava već pri vrlo niskim koncentracijama ugljikovih nanocjevčica, a s obzirom na način pripreme, odnosno dispergiranošću ugljikovih nanocjevčica, može se zaključiti da se veća vodljivost postiže kod aglomeriranih uzoraka. U nekim sustavima modifikacija uzrokuje promjenu strukture nanocjevčica zbog koje dolazi do smanjenja vodljivosti nanocjevčica što nadvladava poboljšanu dispergiranošću te neki sustavi s modificiranim nanocjevčicama imaju nižu vodljivost, dok u nekim sustavima modifikacija doprinosi povećanju vodljivosti boljim međudjelovanjima i raspodijeljenošću punila u matrici. Analizom mezopskog oblika ugljikovih nanocjevčica, odnosno u trodimenzionalnim sustavima omjera  $(l_{sp}/d)^2$ , utvrđeno je da za isti udio nanocjevčica vodljivost linearno raste povećanjem omjera dimenzija MWCNT-a. S obzirom na usmjerenost ugljikovih nanocjevčica u polimernim nanokompozitima, utvrđeno je da je porastom izotropnosti (povećanje FWHM) učestaliji kontakt između SWCNT-a i pri kritičnoj vrijednosti FWHM stvara se vodljiva mreža te se ujedno povećava i vodljivost, ali samo do određene FWHM vrijednosti, iznad koje se počinje smanjivati vodljivost. Što se tiče karakteristika matrice, značajnije poboljšanje električnih svojstava postiže se s amorfnim nego kristalnim matricama.

**Ključne riječi:** polimerni nanokompoziti, ugljikove nanocjevčice, vodljivost

## ABSTRACT

Polymeric nanocomposites are the new members of composite materials group which, due to their specifics and still insufficiently researched possibilities, draw the attention of industry, as well as science. Nanofillers which show the best characteristics combined with polymer matrices are carbon nanotubes due to their exceptional mechanical and electrical properties.

This Bachelor thesis is about the research of the influence of the addition of carbon nanotubes to the conductivity of polymers. By examining results of previous researches, it was determined that conductivity in polymeric nanocomposites with carbon nanotubes depends on a number of factors, the most significant of them being: content, dimension ratio and modification of carbon nanotubes, matrix characteristics and the dispersion and alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix.

The results from the researches show that the conductivity of polymeric nanocomposites increases significantly even at low concentrations of carbon nanotubes, and given the way of preparation, or dispersion of carbon nanotubes, it can be concluded that the higher conductivity is achieved with agglomerated samples. In some systems, modification causes a change of structure of the nanotubes that leads to decrease in conductivity of the nanotubes, which overcomes the improved dispersion, so some systems with modified nanotubes have lower conductivity, while in some systems, the modification contributes to the increase in conductivity through better interaction and distribution of fillers in the matrix. By analysing the mesopic shape of carbon nanotubes, that is, in three-dimensional systems with a ratio  $(l_{sp}/d)^2$ , it was determined that for the same content of nanotubes, the conductivity increases linearly with the increase of the dimension ratio of MWCNTs. Considering the alignment of carbon nanotubes in polymeric nanocomposites, it was established that the contact between SWCNTs is more frequent with the increase of isotropy (increase of FWHM) and that, at critical value of FWHM, a conductive network is created and conductivity is increased as well, but only to a certain value of FWHM, above which the conductivity decreases. As far as matrix characteristics are concerned, a more significant improvement of electrical properties is achieved with amorphous than with crystal matrices.

**Key words:** polymeric nanocomposites, carbon nanotubes, conductivity

## SADRŽAJ:

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Polimerni materijali .....	2
2.1.1. Struktura polimernih materijala .....	2
2.2. Ugljikove nanocjevčice .....	10
2.2.1. Sinteza ugljikovih nanocjevčica .....	10
2.2.2. Struktura ugljikovih nanocjevčica .....	11
2.2.3. Modifikacija ugljikovih nanocjevčica .....	15
2.2.4. Svojstva ugljikovih nanocjevčica .....	18
2.2.5. Primjena ugljikovih nanocjevčica .....	22
2.3. Polimerni nanokompoziti .....	23
2.3.1. Razlike između mikrokompozita i nanokompozita .....	23
2.3.2. Priprava nanokompozita .....	25
3. PREGLEDNI DIO .....	27
3.1. Teorija perkolacije .....	27
3.2. Tehnike određivanja vodljivosti .....	28
3.2.1. Metoda četiri kontakta .....	28
3.2.2. Dialektrična impedancijska spektroskopija .....	29
3.3. Utjecaj CNT na vodljivost polimera .....	29
3.3.1. Utjecaj udjela CNT u polimeru .....	29
3.3.2. Utjecaj dispergiranosti CNT u polimernoj matrici .....	33
3.3.3. Utjecaj modifikacije CNT .....	35
3.3.4. Utjecaj omjera dimenzija CNT .....	37
3.3.5. Utjecaj usmjerenosti CNT u polimernoj matrici .....	39
3.3.6. Utjecaj polimerne matrice .....	42
4. ZAKLJUČAK .....	44
5. LITERATURA .....	45

## 1. UVOD

Polimernim materijalima dodaju se prirodne ili sintetske čestice s ciljem poboljšavanja svojstava polimernog materijala, pri čemu je moguće kontrolirati konačna svojstva odabirom faza sustava.

Polimerni nanokompoziti su višekomponentni sustavi koji sadržavaju polimer i anorgansku komponentu kojem je najmanje jedna dimenzija manja od 100 nm. Sitne čestice imaju mnogo veću aktivnu površinu u odnosu na njihov obujam, što povisuje kemijsku aktivnost i povećava topivost u vodi.

Ugljikove nanocjevčice su molekule izgrađene samo od ugljikovih atoma, cilindričnog oblika s promjerom nanometarskog reda veličine te dužine od mikrometra do centimetra. Specifična električna svojstva ugljikovih nanocjevčica omogućuju njihovu primjenu u području nanoelektronike, posebice za nove generacije tranzistora, logičkih sklopova i integriranih krugova te ekrana koji rade na principu emisije elektrona pomoću jakih polja.

Ugljikove nanocjevčice dodane u nevodljive polimere znatno povećavaju vodljivost kompozitnog sustava stvaranjem neprekinute trodimenzionalne mreže ugljikovih nanocjevčica u nevodljivoj matrici te se ostvaruje vodljivost kao novo funkcionalno svojstvo polimera. Najmanji udio ugljikovih nanocjevčica koji osigurava značajno povećanje vodljivosti naziva se prag vodljivosti i obilježava se s  $p_c$ .

Cilj ovog rada je pregled različitih utjecaja dodatka ugljikovih nanocjevčica na vodljivost polimera na osnovi brojnih dosadašnjih znanstvenih istraživanja.

## **2. TEORIJSKI DIO**

### **2.1. Polimerni materijali**

Makromolekule su kemijski spojevi vrlo velikih relativnih molekulskih masa koje mogu biti u rasponu od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna, tako da su i njihove dimenzije vrlo velike, promjera 10-1000 nm, pa ulaze u područje koloidnog razdjeljenja tvari [1]. Velika većina makromolekula sastavljena je od istovrsnih ponavljanih jedinica pa se tada nazivaju polimerima. Danas se pod pojmom polimer razumijevaju sve sintetski priređene i modificirane prirodne molekule.

#### **2.1.1. Struktura polimernih materijala**

Struktura tvari iskazuje se kroz dva vida, statički i dinamički aspekt strukture. Statički aspekt strukture opisuje tipove i međusobne položaje strukturnih elemenata (geometriju molekule). Ovaj aspekt prevladava u većini razmatranja strukture pa se često termin struktura i shvaća samo u tom užem, statičkom smislu [2].

Dinamički aspekt strukture opisuje gibljivost makromolekula. Posebno dolazi do izražaja kada se povezuju fizička svojstva (odgovor tvari na vanjske sile: mehaničke, električne, magnetske) i struktura tvari, jer ta veza bitno ovisi o dinamici strukturnih elemenata. Statički aspekt strukture nedjeljiv je od dinamičkog jer se u svim molekulnim strukturama, pri temperaturama od praktičnog interesa, strukturni elementi gibaju barem oko ravnotežnih položaja.

##### **2.1.1.1. Statički aspekti strukture**

###### **1) Veličina makromolekule**

Sintetski polimer je uvijek polidisperzan sustav makromolekula. To je sustav makromolekula različitog broja ponavljanih jedinica i stoga različitih molekulnih masa. Samo su neki prirodni polimeri (biopolimeri) monodisperzni, kao što su to male molekule. Zato je poliplaste potrebno karakterizirati pomoću dvaju statičkih parametara, prosječnom molekulnom masom i raspodjelom molekulnih masa [2]. Prosječna molekulna masa nije definirana jednoznačno jer ovisi o eksperimentalnoj metodi kojom se određuje. Raspodjela molekulnih masa procjenjuje polidisperznost uzorka, a dobije se na temelju omjera masenog i brojčanog prosjeka molekulnih masa.

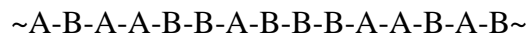


## 2) Broj tipova ponavljanih jedinica u makromolekuli

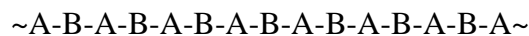
Obzirom na broj tipova ponavljanih jedinica razlikuju se dvije vrste polimera:

- homopolimeri – polimeri kod kojih su molekule izgrađene od kemijski samo jednog tipa ponavljanih jedinica, i
- kopolimeri - polimeri u kojima se pojavljuju kemijski različiti tipovi ponavljanih jedinica. Redoslijed pojavljivanja ponavljanih jedinica u makromolekuli može biti različit pa kopolimeri mogu biti:

-statistički kopolimeri - ponavljane jedinice se u makromolekuli pojavljuju slučajnim redom (nasumce):



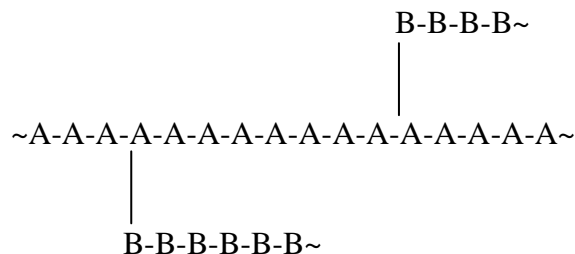
-alternirajući kopolimeri - ponavljane jedinice se u makromolekuli pojavljuju nekim pravilnim redoslijedom:



-blok kopolimeri - u lančastom se nizu naizmjenice smjenjuju duži odsječci s jednom ili drugom vrstom ponavljanih jedinica:



-cijepljeni (kalemljeni, graft) kopolimeri - na dugački glavni lanac jednog tipa ponavljanih jedinica kemijski se vežu kraći lanci drugog tipa ponavljanih jedinica:



## 3) Opći izgled makromolekule

Po općem izgledu makromolekule mogu biti linearne, granate, umrežene i ljestvaste.

a) Linearne makromolekule

Ponavljane jedinice linearnih makromolekula prikazane na slici 1. vezane su u kontinuiranom nizu u lancu, bez obzira je li lanac izdužen ili klupčast. Svaka ponavljana jedinica vezana je sa samo dvije susjedne ponavljane jedinice, a molekula ima samo dvije krajnje skupine. Zbog velikog broja ponavljanih jedinica krajnje skupine nemaju znatnog utjecaja na konačna svojstva polimera.



*Slika 1. Shematski prikaz linearnih makromolekula*

b) Granate (razgranate) makromolekule

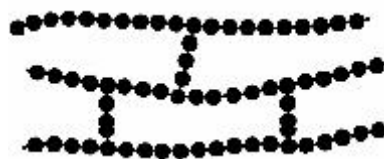
U granatim makromolekulama na slici 2. za neke od ponavljanih jedinica glavnog lanca vezani su bočni lanci koji su obično manjeg stupnja polimerizacije. Raspored i veličina bočnih lanaca određuju svojstva makromolekule.



*Slika 2. Shematski prikaz granatih makromolekula*

c) Umrežene (šivane) makromolekule

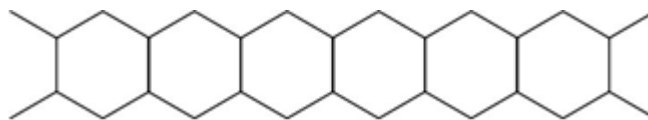
Bočni lanci u umreženim makromolekulama na slici 3. međusobno su povezani kovalentnim vezama. Nema glavnog lanca već su sve ponavljane jedinice spojene u jednu trodimenzijsku mrežu. Ovakvi trodimenzijski polimeri imaju bitno različita svojstva u odnosu na linearne polimere izgrađene od istih ponavljanih jedinica.



*Slika 3. Shematski prikaz umrežene makromolekule*

d) Ljestvaste makromolekule

Makromolekule na slici 4. posebne po općem izgledu su dvolančane linearne makromolekule u kojima su ponavljane jedinice dvaju lanaca vezane međusobno s po dvije kemijske veze. To je niz prstenastih struktura koje zajedno daju oblik ljestava:



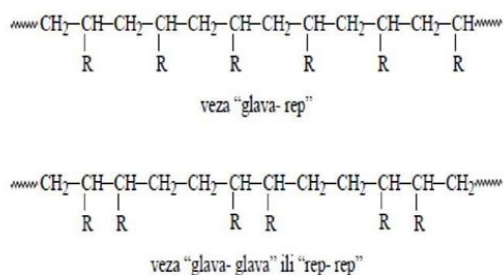
**Slika 4.** Shematski prikaz ljestvaste makromolekule

4) Konfiguracija makromolekule

Konfiguracijom molekula općenito u potpunosti je opisana kemijska struktura molekule, tj. broj atoma, tip atoma, duljine kemijskih veza među atomima i kutovi među tim vezama. Molekula može promijeniti konfiguraciju samo kidanjem kemijskih veza. Kod makromolekula postoje četiri hijerarhijske razine strukturiranja: konfiguracija ponavljane jedinice, bliski konfiguracijski poredak, daleki konfiguracijski poredak i konfiguracija makromolekule kao cjeline.

Konfiguracija ponavljane jedinice definira u prvom redu konfiguraciju bočnih skupina (primjerice orto- ili para- izomeri), ali za složenije ponavljane jedinice treba definirati i konfiguraciju skeletnih atoma koji čine okosnicu makromolekulnog lanca. Pokazuje u kojoj se mjeri ponavljana jedinica razlikuje od monomera.

Bliski konfiguracijski poredak opisuje vezu između susjednih ponavljanih jedinica. Regularne veze predstavljaju pravilan poredak ponavljanih jedinica uzduž lanca makromolekule. Polimeri s regularnim vezama nazivaju se regularni ili pravilni polimeri. Vezivanje može biti po tipu "glava-*rep*" te "glava-glava" ili "rep-*rep*" (slika 5) :



**Slika 5.** Modeli vezanja ponavljanih jedinica tijekom polimerizacije

Daleki konfiguracionjski poredak opisuje konfiguraciju znatnih dijelova makromolekule sastavljenih od nekoliko desetina pa i stotina ponavljanih jedinica. Tim poretkom opisuju se primjerice nizovi ponavljanih jedinica iste stereoregularnosti, tzv. stereoblokovi i nizovi raznih tipova ponavljanih jedinica u kopolimeru.

Konfiguracija makromolekule kao cjeline opisuje opći izgled makromolekule (linearnost, granatost, itd.)

## 5) Konformacija molekule

Konformacijama se nazivaju oblici molekule koji zbog toplinskih gibanja ili utjecaja sekundarnih veza prelaze jedan u drugi rotacijom molekulnih skupina oko pojedinih kemijskih veza u molekuli. Molekula prelazi iz jedne u drugu konformaciju bez kidanja kemijskih veza. Različite konformacije neke molekule nisu energijski ravnopravne. Stabilna konformacija je ona u kojoj je potencijalna energija molekule (energija interakcije atoma i molekulnih skupina u molekuli) minimalna. Slijedi da se većina molekula nalazi pretežito u samo jednoj ili razmjerno malom broju konformacija. Ostale konformacije su nestabilne i predstavljaju samo prijelazne oblike između dviju stabilnih konformacija [2].

Složenost makromolekula i hijerarhija u razinama strukturiranja imaju za posljedicu veliku raznovrsnost konformacija. Energijski povoljne konformacije makromolekula ostvaruju se toplinskim (unutrašnjim) gibanjem makromolekule. Gibanjem makromolekule ne mijenjaju se koordinate centra mase makromolekule jer je to uvijek gibanje jednog dijela makromolekule u odnosu na preostali dio jedne skupine atoma u odnosu na drugu. Budući da konformacija makromolekula ovisi o interakcijama kako susjednih tako i udaljenih mera moguće je analogno konfiguracionjskim razinama strukturiranja uočiti četiri konformacijske razine za koje također vrijedi hijerarhija i superpozicija: konformacija ponavljane jedinice, bliski konformacionjski poredak, daleki konformacionjski poredak i konformacija molekule u cjelini.

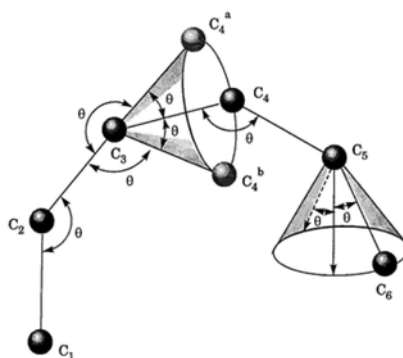
Konformacija ponavljane jedinice opisana je rotacijom (bočnih) skupina u ponavljanoj jedinici ili kod složenijih ponavljanih jedinica rotacijom oko kemijskih veza među atomima u okosnici lanca. Gibanja unutar ponavljanih jedinica umnogome podsjećaju na interna gibanja malih molekula, ali su ta gibanja ovisna od susjednih ponavljanih jedinica zbog intramolekulne interakcije atoma i molekulnih skupina iz raznih ponavljanih jedinica. Zato su

rotaciji bočnih skupina u makromolekuli uvijek nametnuta veća ograničenja nego rotaciji istih skupina u odgovarajućem monomeru.

Bliski konformacijski poredak opisan je rotacijom oko kemijskih veza u glavnom lancu, a to su redovito veze među ponavljanim jedinicama. Sposobnost makromolekule da ostvaruje različite konformacije gibanjem ponavljanih jedinica oko C-C veze naziva se gipkost ili fleksibilnost makromolekule.

Daleki konformacijski poredak određuje simetriju zavoja nastalih rotacijom većih segmenata makromolekule.

Konformacija makromolekule kao cjeline ostvaruje se kroz seriju rotacija oko veza među ponavljanim jedinicama. Broj mogućih konformacija linearne polimerne molekule može se predočiti promatranjem segmenta sastavljenog od pet uzastopnih veza lančane makromolekule.



*Slika 6. Prostorni prikaz segmenta linearne makromolekule*

### **2.1.1.2. Nadmolekulska struktura polimera**

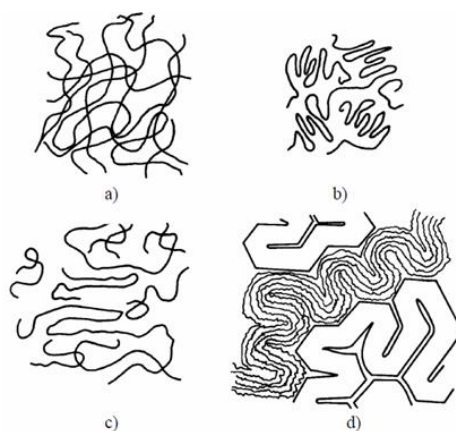
Nadmolekulna struktura općenito je struktura sastavljena od strukturnih elemenata većeg reda u odnosu na atome u molekuloj strukturi. Ona nastaje kao rezultat prostornog uređivanja molekula zbog međumolekulnih privlačnih sila. Nadmolekulna struktura kondenzirane tvari može imati različite stupnjeve uređenosti, od bliskog poretka kakav je u kapljevinama i amorfnim čvrstim tvarima (u kojima je definiran samo odnos prvih susjeda-molekula i to u kapljevinama samo u vrlo kratkom vremenu) do dalekog poretka kakav je u kristalima. Raspored atoma u kristalnoj rešetki ima svojstvo periodičnosti u tri dimenzije (ponavljanja određenog strukturnog trodimenzijskog motiva). Daleki poredak je red na udaljenosti stotine i tisuće puta većoj od veličine molekula [2].

Sustav atoma ima najnižu energiju kad su atomi pravilno raspoređeni u kristalnoj rešetci, pa je s termodinamičkog gledišta amorfna tvar uvijek u privremeno zamrznutom neravnotežnom, metastabilnom stanju koje će prijeći u kristalno stanje kad se ostvare povoljni sterički uvjeti, odgovarajuća gibiljivost atoma i molekula, regularna struktura i povezanost molekula intermolekulnim silama. Nepovoljni uvjeti u tom smislu razlog su da kapljevina hlađenjem ne kristalizira obvezatno, nego se na nekoj nižoj temperaturi samo fiksira jedna trenutna struktura kapljevine. Stoga se amorfnu tvar može smatrati pothlađenom kapljevinom.

Između bliskog i dalekog poretka, kao dvije krajnosti uređenosti kondenziranog stanja tvari, postoje mnogi međustupnjevi uređenosti, primjerice uređenost u jednoj ili dvije dimenzije (orijentiranost) te uređenost unutar većeg broja složenih strukturnih elemenata, što je značajka kristalastih tvari. Morfologija makromolekula posljedica je različitih nadmolekulnih struktura polimera. Obzirom na nadmolekulnu strukturu polimeri mogu biti amorfni, kristalni, kristalasti i kapljevit kristalni [2].

#### a) Amorfni polimeri

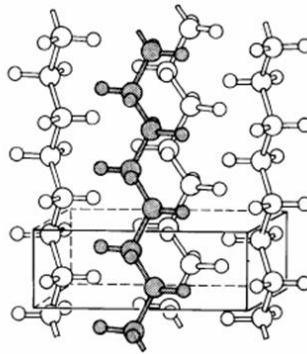
Potpuno amorfna polimerna struktura odlikuje se odsutnošću bilo kojeg pravilnog poretka molekula, sustav je uvijek u stanju nereda. Amorfni čvrsti polimeri su u staklastom ili u gumastom stanju ako su im makromolekulni lanci poprečno povezani (što je slučaj kod elastomera). Kristalni polimeri postaju amorfni iznad tališta. Nadmolekulska struktura amorfni polimera može se prikazati modelom statističkog klupka, konformacijom statistički savijenog lanca, modelom resastih micela od savijenih lanaca ili modelom vijugave strukture. (slika 7).



**Slika 7.** Nadmolekulna struktura amorfni polimera; a) model statističkog klupka, b) konformacija statistički savijenog lanca, c) model resastih micela od savijenih lanaca, d) model vijugave strukture (engl. meander model)

## b) Kristalni i kristalasti polimeri

Osnovni uvjet koji određuje mogućnost stvaranja kristalnih polimera je postojanje konfiguracioni regularnih makromolekula i konformacija velike geometrijske pravilnosti, tj. struktura ponavljanih jedinica koja omogućava da se pojedini makromolekulni segmenti mogu međusobno pravilno poredati. Nadalje, na mogućnost nastajanja kristalnih područja utječu međumolekulna privlačenja. Što su jače sekundarne veze između linearnih makromolekula to je i veća sklonost prema stvaranju uređenih kristalnih područja, osobito pri hlađenju iz taljevine. Polimeri skloni nastajanju kristala su npr. polietilen (slika 8), poli(oksimetilen), poliamid 66 i dr. kao i polimeri regularne izotaktične ili sindiotaktične konfiguracije.



*Slika 8. Uređenost polimernih lanaca u kristalima polietilena; kvadar pokazuje jediničnu ćeliju*

Većina polimernih sustava su kristalasti, sastavljeni od kristalnih (trodimenzijski uređenih) i amorfni (neuređenih) područja tj. područja s uređenim i savijenim lancima i područja s nasumce zapletenim lancima.

## c) Polimerni kapljeviti kristali

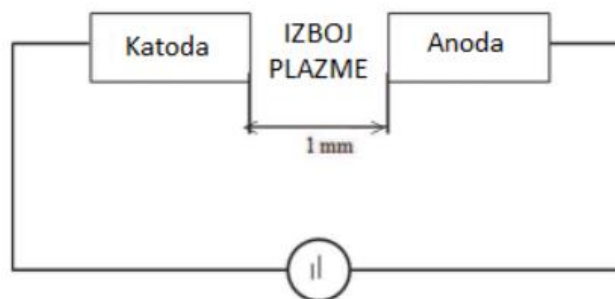
Poseban tip nadmolekulne strukture je kapljevita kristalna uređenost. Kapljeviti kristali su tvari čije molekule orijentiranjem (uređivanjem) ne stvaraju kristalnu strukturu nego međufazu između trodimenzijske uređenosti kristala i uređenosti bliskog poretka kapljevina. Tvari takve nadmolekulne strukture imaju određene strukturne karakteristike i svojstva kristalnih čvrstih tvari, a teku kao kapljevine.

## 2.2. Ugljikove nanocjevčice

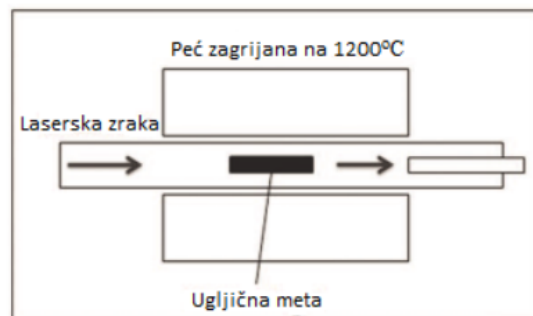
### 2.2.1. Sinteza ugljikovih nanocjevčica

Nakon otkrića ugljikovih nanocjevčica znatni naponi usmjereni su na istraživanje procesa sinteze koji bi omogućili ekonomski prihvatljivu selektivnu pripravu SWCNT-a ili MWCNT-a željenih promjera i kiralnosti, sa što manje defekata u strukturi i neželjenih nečistoća [4].

Općenito, razvijena su četiri različita načina kojima se mogu sintetizirati ugljikove nanocjevčice: procesi fizikalnog taloženja iz plinovite faze pomoću električnog luka (slika 9) i laserskom ablacijom (slika 10) te kemijskim taloženjem iz plinovite faze (slika 11) i raspadom organometalnog katalitičkog prekursora (raspadom katalizatora).



*Slika 9. Praznjenje električnog luka*

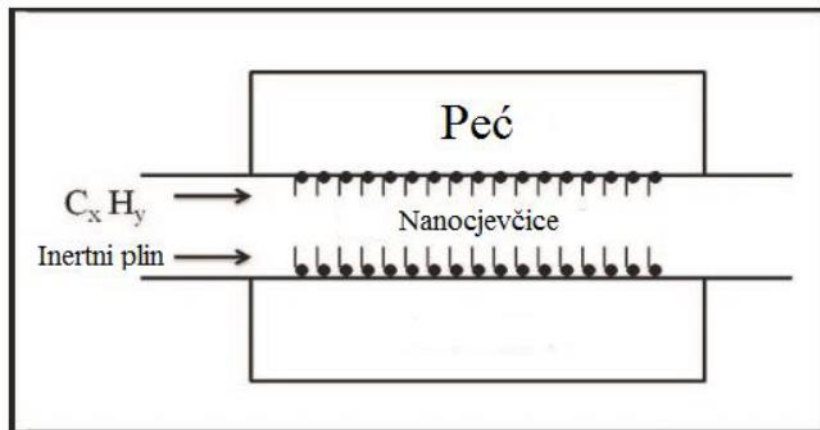


*Slika 10. Laserska ablacija*

S obzirom na navedene zahtjeve svaki od načina sinteze ima određene nedostatke i prednosti. Tehnikom laserske ablacije može se pripremiti mala količina ugljikovih nanocjevčica relativno visoke čistoće, dok se tehnikom pomoću električno luka dobiva veća količina produkta koji sadrži veći udio nečistoća. Kemijskim taloženjem iz plinovite faze mogu se pripremiti MWCNT i SWCNT koje imaju lošu kvalitetu, odnosno veći broj defekata u strukturi. Osim toga, u procesu pripreme kemijskim taloženjem iz plinovite faze teško je



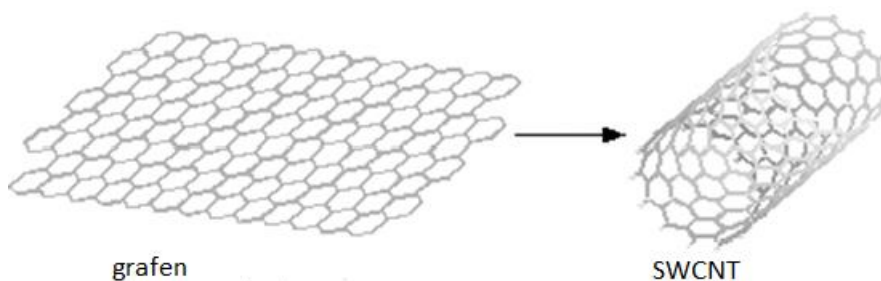
kontrolirati promjer SWCNT-a. S druge strane, ovaj pristup najpogodniji je za uvećanje te stoga za industrijsku proizvodnju većih količina ugljikovih nanocjevčica.



*Slika 11. Kemijsko taloženje iz parne faze*

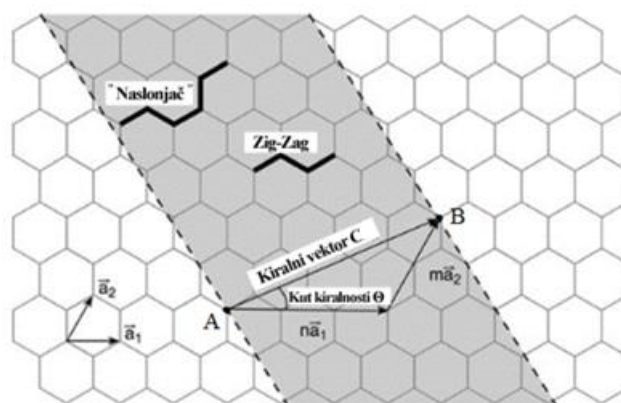
### 2.2.2. Struktura ugljikovih nanocjevčica

Osnovna struktura nanocjevčica sa jednom ili više stijenki proizlazi iz planarne strukture listića grafita. Izolirani listić grafita, odnosno grafen sastoji se od  $sp^2$  hibridiziranih atoma ugljika. Ugljikove nanocjevčice s jednom stijenkom (SWCNT) mogu se predočiti kao listić grafena smotan u cilindar bez rubova (slika 12).



*Slika 12. Shematski prikaz transformacije grafenskog listića u SWCNT*

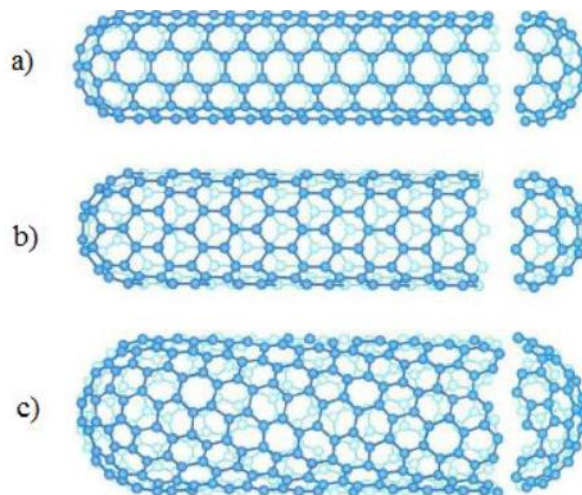
Velik je broj načina na koji se grafenski listić može smotati budući da se krajevi bilo kojeg vektora, koji u sloju grafena spajaju dvije kristalografski ekvivalentne točke, mogu spojiti. Molekulska struktura SWCNT-a opisuje se kiralnošću, koja je definirana kiralnim vektorom  $\vec{c}$  i kutom kiralnosti  $\theta$  (slika 13).



**Slika 13.** Shematski prikaz savijanja heksagonskog lista grafena u ugljikovu nanocjevčicu

Ovi parametri definiraju način na koji je grafenski listić smotan u SWCNT-u. Kiralni vektor je linearna kombinacija dva jedinična vektora rešetke  $\vec{a}$  i  $\vec{b}$  tako da se struktura SWCNT-a može opisati  $\vec{c} = n\vec{a} + m\vec{b}$  gdje brojevi (n, m) označuju broj koraka u smjeru jediničnih vektora  $\vec{a}$  i  $\vec{b}$ . Brojevi n i m jednoznačno definiraju vrstu, odnosno molekulsku strukturu ugljikove nanocjevčice. Iz tih vrijednosti može se odrediti kut  $\theta$  između kiralnog vektora i jediničnog vektora  $\vec{a}$ , koji se naziva kiralni kut te promjer ugljikove nanocjevčice.

Dvije skupine ugljikovih cjevčica posjeduju visok stupanj simetrije. Prva skupina akiralnih SWCNT-a koja je ima strukturu (n, n), odnosno  $m=n$  i kiralni kut  $\theta = \pi/6$  ili  $30^\circ$  nazivaju se „naslonjač“ (engl. „armchair“) nanocjevčice (slika 14.a), kao primjerice SWCNT strukture (10,10) ili (14,14). Druga skupina koje se zovu cik-cak (engl. zig zag) imaju strukturu (n, 0) i kiralni kut  $\theta = 0^\circ$  (slika 14.b), odnosno vrijednost broja m iznosi 0, primjerice SWCNT (7, 0) ili (10,0). Navedene nazivi povezani su s konfiguracijom ugljik-ugljik veza duž smjera kiralnog vektora  $\vec{c}$ , odnosno oko oboda nanocjevčice. S gledišta veličine kiralnoga kuta ove dvije skupine akiralnih SWCNT-ova predstavljaju strukture s najmanjim i najvećim mogućim kiralnim kutom. Sve ostale ugljikove nanocjevčice, strukture (n, m) s kiralnim kutom  $0 < \theta < \pi/6$  su kiralne, odnosno mogu postojati u dva različita zrcalno simetrična oblika (slika 14.c). Ovisno o načinu sinteze, odnosno mehanizmu rasta, nanocjevčice mogu s jedne strane biti zatvorene fullerenskim polukupolama koje sadrže topološke defekte odnosno pentagone u heksagonskoj rešetci [4].



**Slika 14.** Različiti tipovi nanocjevčica s jednom stjenkom: a) akiralna – „fotelja“, b) akiralna – „cik cak“, c) kiralna

Iako je teorijski moguć velik broj promjera i kiralnosti nanocjevčica, postoje određena ograničenja u vrstama cjevčica koje mogu nastati. Smotavanje listića grafena narušava preferiranu planarnu orijentaciju tri ekvivalentne  $sp^2$  molekulske orbitale ugljikovih atoma te se pojavljuje energija deformacije povezana s izobličenjem, zbog čega je za vrlo male radijuse zakrivljenosti smotavanje ugljikovih listića energijski nepovoljno. Stoga su izolirane nanocjevčice s jednom stijenkom koje imaju radijus manji od 1nm manje vjerojatne. Molekulska struktura, odnosno način na koji je smotana SWCNT, izrazito je važan jer utječe na svojstva. Tako su primjerice, neke SWCNT vodiči, a neke poluvodiči. Iako promjer nanocjevčica znatno ovisi o parametrima rasta, uobičajen promjer sintetiziranih nanocjevčica je  $1,4 \pm 0,5$  nm [4].

Zbog postojanja delokaliziranih  $\pi$  veza izvan i unutar površine stijenke, SWCNT imaju mogućnost uspostavljanja van der Waalsovih međudjelovanja s drugim molekulama ili međusobno. Međusobni afinitet tijekom sinteze rezultira nastajanjem supramolekulskih struktura odnosno snopova, koji mogu sadržavati do nekoliko stotina paralelnih SWCNT-ova.

Presjek snopa obično je nepravilan, ali je pakiranje unutar snopa SWCNT-ova sličnog promjera pravilno te se stvaraju kristalne supramolekulske strukture. Pakiranje cjevčica u snop moguće je samo za cjevčice sličnog promjera, pri čemu nastaje snop s pravilnim parametrom ćelije, npr. za cjevčice promjera 1,4 nm parametar ćelije iznosi  $\sim 1,7$  nm. Paralelna orijentacija cjevčica u snopu maksimalno povećava među-površinu na kojoj se

uspostavljaju van der Waalsova međudjelovanja, što rezultira energijski stabilnim strukturama.

Ugljikove nanocjevčice s više stijenki (MWCNT) su u osnovi nanocjevčice s jednom stijenkom koaksijalno smještene oko središnje šupljine (slika 15), koje u prosjeku imaju promjer između 2 i 25 nm. Svaka od koaksijalnih nanocjevčica u MWCNT-u može imati različitu kiralnost. Udaljenost između slojeva je oko 0,34 – 0,36 nm, što odgovara udaljenosti između slojeva u grafitu. Najjednostavniji primjer MWCNT-a su dvostruke ugljikove nanocjevčice (DWCNT). Njihova struktura osigurava kombinaciju jedinstvenih svojstava koje posjeduju SWCNT i stoga imaju veću stabilnost i krutost od SWCNT-a [4].



*Slika 15. Shematski prikaz višestijene nanocjevčice*

Definirani parametri, kiralni vektor i kut te radijus SWCNT-a, potpuno opisuje molekulsku strukturu idealnih SWCNT-ova. Iako je SWCNT općenito savršenije strukture u odnosu na MWCNT-e, tijekom sinteze dolazi do nastajanja defekata u strukturi stijenke. Najčešći defekti odnose se na nastajanje pentagona i heptagona u heksagonskoj strukturi. Ovisno o vrsti i položaju ovih defekata može doći do nastajanja različitih struktura. Jednostruki defekt pentagon/heptagon na suprotnim stranama SWCNT-a uzrokuje savijanje pa može doći do promjene kiralnosti, primjerice iz strukture „naslonjača“ u cik-cak strukturu. Također, mogući su strukturni defekti s dva pentagon-heptagon para koji se naziva Stone-Walesov defekt. Nastajanje pentagon-heptagon defekata jednoga kraj drugog ne mijenja geometriju rešetke.

### 2.2.3. Modifikacija ugljikovih nanocjevčica

Do danas su razvijeni brojni načini modifikacije koji se općenito dijele na tri pristupa, kovalentnu modifikaciju, nekovalentnu modifikaciju i punjenje središnje šupljine CNT-a [4].

#### a) Kovalentna modifikacija

Kovalentna modifikacija uključuje uspostavljanje kovalentnih veza između površine CNT-a i sredstva za modifikaciju. Jedna od značajnih prednosti ovog pristupa je stabilnost nastale veze, budući da su kovalentne veze vrlo jake. Unatoč tome, s nekih ovako modificiranih ugljikovih nanocjevčica ciljanim je postupcima ipak moguće ukloniti sredstvo za modifikaciju. Glavni nedostatak kemijske modifikacije je mogućnost da dođe do poremećaja u elektronskoj strukturi, što se može odraziti na svojstva CNT-a. Primjerice, vodljiva ugljikova nanocjevčica može nakon kovalentne modifikacije postati poluvodička.

Postupci kovalentne modifikacije mogu biti usmjereni na modifikaciju vrhova i defekata u strukturi ili modifikaciju stijenke. Modifikacija vrhova provodi se djelovanjem jakih oksidansa, kiselina ili njihovih smjesa, najčešće s  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ili smjesom  $\text{KMnO}_4$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ovaj postupak rezultira otvaranjem vrhova nanocjevčica te nastajanjem i vezivanjem karboksilnih  $-\text{COOH}$  skupina. Reaktivne karboksilne skupine omogućuju daljnju modifikaciju pri čemu se najčešće koriste reakcije amidacije i esterifikacije.

Iako su vrhovi i defekti CNT-a znatno reaktivniji, razvijeni su brojni pristupi kojima je moguće modificirati stijenku koja se sastoji samo od heksagona. Ovi pristupi općenito uključuju različite adicijske i supstitucijske reakcije, alternativne postupke kao što su ozonoliza, mehanokemijska modifikacija i plazma aktivacija, a kao zaseban pristup izdvaja se grafitiranje polimernim molekulama [4].

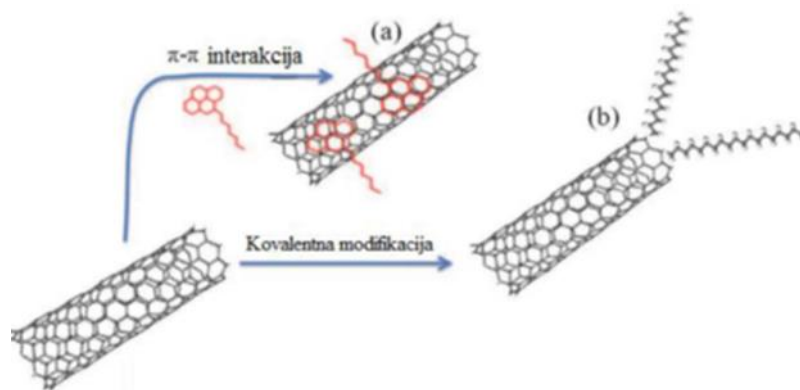
#### b) Nekovalentna modifikacija

Nekovalentna modifikacija omogućuje vezivanje spojeva i bimolekula procesima fizikalne adsorpcije, pri čemu ne dolazi do promjene elektronske strukture i svojstava CNT-a. Ovaj način modifikacije zasniva se na van der Waalsovima ili  $\pi - \pi$  međudjelovanjima između CNT-a i sredstva za modifikaciju, a kontroliran je termodinamikom procesa fizikalne adsorpcije. Površina CNT-a može se nekovalentno modificirati površinski aktivnim tvarima (tenzidima), poliaromatskim spojevima i polimernim molekulama.

Modifikacija tenzidima omogućuje vodotopljivost CNT-a što ima značajnu ulogu u području nanobiotehnologije.

Relativno male molekule poliaromatske strukture također se koriste za nekovalentnu modifikaciju CNT-a. Ciljanim odabirom molekule s pirenskom skupinom moguće je na površinu CNT-a vezati biomolekule, što omogućuje primjenu CNT-a kao biosenzora. Osim spojeva s pirenskom skupinom, kao sredstva za nekovalentnu modifikaciju, koriste se i druge heterociklične poliaromatske molekule kao što su porfirini i ftalocianini.

Nekovalentna modifikacija polimernim makromolekulama ima značajnu ulogu u području polimernih nanokompozita, a temelji se na omotavanju polimerne molekule oko CNT-a pri čemu je makromolekula često smotana oko nanocjevčice u heliksnom obliku. Kao sredstva za modifikaciju mogu se koristiti ravnolančane makromolekule kao što je poli(vinil pirolidon) koje se heliksno omotavaju oko CNT-a ili konjugirane makromolekule koje u glavnom lancu imaju dvostruke veze, primjerice poli (m-fenilen vinilen) [4].



**Slika 16.** Postupci modifikacije površine nanocjevčica: a) nekovalentna modifikacija  $\pi$ - $\pi$  interakcijama, b) kovalentna modifikacija

### c) Interkalacija i punjenje nanocjevčica

Modifikacija ugljikovih nanocjevčica može se provoditi i interkalacijom te punjenjem. Interkalacija, ili kako se još naziva egzohedralno dopiranje, uključuje unošenje drugih tvari u prostor između CNT-ova u snopu. Kalijevi i bromovi ioni mogu se interkalirati u prostore između nanocjevčica u snopu SWCNT-ova u stehiometrijskim omjerima  $KC_8$  i  $Br_2C_{52}$ . Postupak uključuje izlaganje snopova nanocjevčica parama K i  $Br_2$ . Unatoč tome što je K elektron donor, a Br elektron akceptor, interkalacija oba iona smanjuje električnu otpornost za ~30 puta, što se objašnjava pomicanjem Fermijeve razine u prostor izvan zabranjene vrpce. Interkalacija atoma K i Li može se provesti i elektrokemijskim postupkom, u kojem alkalijski metali izgrađuju anodu, SWCNT katodu. Litijem modificirani SWCNT-i imaju potencijalnu primjenu u pripremi napredne generacije Li baterija. Njihov kapacitet pohrane procjenjuje se na  $460 \text{ mA h g}^{-1}$ , dok današnje Li baterije imaju kapacitet oko  $330 \text{ mA h g}^{-1}$ .

Zbog malih dimenzija središnje šupljine punjenje ili endohedralno dopiranje CNT-a predstavlja velik izazov. Do danas su razvijeni brojni načini endohedralnog dopiranja različitim skupinama materijala. Modifikacija se može postići tijekom *in situ* sinteze kemijskim taloženjem iz plinovite faze ili otvaranjem i punjenjem prethodno sintetiziranih MWCNT-ova pripravljenih raznim postupcima. Ulazak materijala u šupljinu ugljikovih nanocjevčica ovisi o međupovršinskoj energiji između sredstva za modifikaciju i CNT-a. Općenito, ako je kontaktni kut između ova dva materijala manji od  $90^\circ$ , kapljevine će spontano ulaziti u centralnu šupljinu.

Faza otvaranja krajeva provodi se oksidacijom na zraku ili kemijskom oksidacijom, nakon čega slijedi uvođenje kapljevine koja ima površinsku napetost ne veću od 100 do 200 mN/m. Ulazak kapljevine u šupljinu CNT-a moguć je zbog kapilarnosti. Uspješno su provedeni postupci potpunoga ili djelomičnog punjenja MWCNT metalima Ag, Au, Ni, Bi, Fe, Re, Co, određenim oksidima te određenim nitratskim i kloridnim solima.

Punjenje SWCNT-a provedeno je s metalima Ru, Au, Ag, Pt, metalnim oksidima i solima te nekim drugim spojevima, ali zbog znatno manjeg promjera SWCNT-a i visoke površinske napetosti kapljevine postoje ograničenja za punjenje SWCNT-a ovom metodom. Stoga je znatno pogodnija metoda punjenja SWCNT-a plinovitom fazom pri čemu se, za razliku od prethodnog pristupa u kojem su korištene taline, koristi uvođenje plina. Znatan napor usmjeren je u pripremu vrlo zanimljivih struktura u kojima su jednostijene (SWCNT) i dvostijene (DWCNT) ugljikove nanocjevčice, endohedralno dopirane molekulama fulerena  $C_{60}$  ili  $C_{80}$ . Pri tome nastaju strukture  $X@CNT$ , gdje znak @ označuje da CNT u unutrašnjosti sadrži nekovalentno vezane molekule fulerena. Postupak se provodi isparavanjem  $C_{60}$  u prisutnosti CNT-a koje su otvorene oksidacijom. Isparene čestice fulerena sudaraju se sa SWCNT-om i fizikalno se adsorbiraju  $\pi - \pi$  međudjelovanjima. Ulaženje molekula fulerena u unutrašnjost CNT-a je energijski povoljno, i molekule fulerena se periodički slažu u unutrašnjosti SWCNT-a, u rasporedu koji ovisi o promjeru [4].

## 2.2.4. Svojstva ugljikovih nanocjevčica

### a) Intrinzička svojstva

Iz strukture ugljikovih nanocjevčica proizlaze vrlo specifična svojstva koja se znatno razlikuju od svojstava drugih ugljikovih struktura, primjerice grafita ili dijamanta. Zbog nepolarne prirode C-C veze, ugljikove nanocjevčice nisu topljive u vodi. Ugljikove nanocjevčice s jednom stijenkom ostvaruju stabilne suspenzije u nepolarnim organskim otapalima, primjerice, toluenu, dimetilformamidu i tetrahidrofuranu, ali su općenito netopive u bilo kojem mediju bez kemijske modifikacije ili površinski aktivnog sredstva.

Nanocjevčice podliježu pravilima kemije ugljika, što znači da mogu biti kovalentno funkcionalizirane. Više deformirana područja na krajevima cjevčice koja sadrže pentagone su reaktivnija. Također, nanocjevčice manjeg promjera reaktivnije su od većih.

### b) Električna svojstva

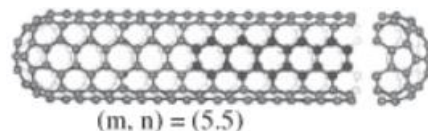
Objašnjenje električnih svojstava ugljikovih nanocjevčica proizlazi iz fizike čvrstog stanja te uključuje kvantnu teoriju strukture atoma i nastajanje kemijskih veza. Razumijevanju električnih svojstava CNT-a može pomoći poznavanje elektronske strukture grafena. Kako je navedeno, ugljikov atom ima četiri valentna elektrona te s okolnim ugljikovim atomima u heksagonskoj strukturi grafena formira tri  $\sigma$  veze i jednu  $\pi$  vezu. Prema teoriji molekularnih orbitala, kemijska veza nastaje preklapanjem valnih funkcija valentnih elektrona, pri čemu se formiraju vezna i protuvezna orbitala, od kojih vezna ima nižu energiju. U strukturi grafena vezan je velik broj ugljikovih atoma zbog čega, uslijed principa zabrane, dolazi do razdvajanja energijskih razina te nastaju vezne i protuvezne vrpce. Na temperaturi 0 K vezna  $\pi$  vrpca potpuno je popunjena i stoga predstavlja valentnu vrpcu, dok je protuvezna  $\pi^*$  vrpca potpuno prazna i predstavlja vodljivu vrpcu. Ove vrpce su najznačajnije za definiranje električnih svojstava nanocjevčica jer se između njih nalazi Fermijeva razina, odnosno najviša popunjena razina u čvrstim tvarima pri temperaturi apsolutne nule. Vezne  $\sigma$  i protuvezne  $\sigma^*$  vrpce, nastale preklapanjem  $sp^2$  atomskih hibridnih orbitala formiraju vrpce na energijama znatno ispod, odnosno iznad energija vezne  $\pi$  i protuvezne  $\pi^*$  vrpce koje su nastale preklapanjem  $p_z$  valentnih elektrona, tj. znatno su udaljene od Fermijeve razine pa nisu značajne za razmatranje vodljivosti [4].



Bitno za objašnjenje vodljivosti SWCNT-a je da su u heksagonskoj grafenskoj rešetci  $\pi$  i  $\pi^*$  vrpce degenerirane i dodiruju se u simetrijskoj točki K prve dvodimenzionalne Brillouinove zone, koja proizlazi iz simetrije heksagonalne strukture grafita. U blizini točke simetrije K su  $\pi$  i  $\pi^*$  vrpce u grafenu degenerirane. Energija ove degeneracije odgovara energiji Fermijeve razine te stoga definira vodljivost. Fermijeva površina idealnog grafena sadrži šest K točaka. Stoga, s obzirom na to da se valentne  $\pi$  i vodljive  $\pi^*$  vrpce u grafenu dodiruju na Fermijevoj razini, između njih ne postoji zabranjena zona te se listić grafena definira kao vodič sa zabranjenom zonom nula.

Za razliku od grafena koji je vodič, SWCNT može biti vodič ili poluvodič ovisno o kiralnosti i promjeru. Elektronska struktura grafena razmatra se s gledišta beskonačnoga grafenskog listića. Teorijsko razmatranje elektronske strukture ugljikovih nanocjevčica uzima u obzir da je samo dio beskonačnoga grafenskog listića smotan u nanocjevčicu. Stoga postoje periodički granični uvjeti u smjeru oboda ugljikove nanocjevčice. Ako se uzmu u obzir ovi granični uvjeti u ugljikovim nanocjevčicama, u smjeru oboda dopušten je samo određeni broj elektronskih stanja  $k$ , odnosno valnih vektora koji prema kvantnom modelu opisuju elektron. Ovaj broj stanja u Brillouinovoj zoni grafena može se prikazati nizom paralelnih linija. Broj i položaj linija ovisi o kiralnosti nanocjevčica, odnosno o paru vrijednosti  $(n,m)$ . S obzirom na to da prema teoriji energija degeneracije u K točki odgovara energiji Fermijeve razine, vrijedi pravilo da ako neka od linija dopuštenih  $k$  stanja prolazi kroz K točku tada je taj SWCNT metalni, a kad ne prolazi, SWCNT ima poluvodička svojstva [4].

S gledišta  $(n,m)$  pravilo kojim se mogu odrediti električna svojstva SWCNT-a vrlo je jednostavno. Zbog velike simetrije SWCNT-i tipa  $(n,n)$ , odnosno strukture naslonjača, uvijek su metalni odnosno vodički. Primjer ove vrste je SWCNT (5,5) (slika 17) za koji je vidljivo da dopuštena elektronska stanja  $k$  prolaze kroz K točku i da na Fermijevoj razini ima određenu gustoću elektronskih stanja te proizlazi da ima vodička svojstva.



**Slika 17.** SWCNT (5,5)

Na temelju teorijskih predviđanja svojstvo vodljivosti ostalih ugljikovih nanocjevčica vrlo je jednostavno odrediti. Opće pravilo je da su SWCNT metalne odnosno vodičke ukoliko  $n$  i  $m$  vrijednosti zadovoljavaju sljedeću relaciju

$$n - m = 3j \quad (1)$$

gdje je  $j$  cijeli broj. Sve ostale SWCNT, čije vrijednosti  $n$  i  $m$  ne zadovoljavaju relaciju (1) su poluvodičke.

Kako je već navedeno, osim o kiralnosti, svojstva vodljivosti ovise i o promjeru SWCNT-a. Daljnja teorijska razmatranja vodljivosti uključila su zakrivljenost dijela grafenskog listića od kojeg je izgrađen SWCNT. Zakrivljenost grafenske strukture po obodu, posebice kod SWCNT-ova malih promjera može uzrokovati određeni stupanj  $sp^3$  hibridizacije valentnih ugljikovih atoma umjesto isključivo  $sp^2$  kao u grafenskom listiću, što za posljedicu može imati odstupanje od opisanih teorijskih predviđanja. Teorijska razmatranja vezana uz ovu problematiku mogu se sumirati kako slijedi. Za SWCNT-ove strukture  $(n,n)$  odnosno strukture naslonjača, zakrivljenost utječe na neznatno pomicanje Fermijeve razine od idealne K točke, ali on još uvijek ostaje unutar dopuštene linije, tako da se vodljivost ne mijenja, odnosno ova vrsta SWCNT-ova uvijek je metalna bez obzira na zakrivljenost. Međutim, za sve ostale SWCNT-e odnosno one koji zadovoljavaju uvjet (1) zakrivljenost može znatno utjecati na pomicanje Fermijeve razine i otvaranja nove male zabranjene zone čija je veličina proporcionalna  $1/d^2$  gdje je  $d$  promjer SWCNT-a.

Činjenica da je broj dopuštenih elektronskih stanja u metalnim SWCNT-ima vrlo ograničen uzrokuje vrlo specifičan transport elektrona koji je sličan onom u kvantnim žicama u kojima se vodljivost ostvaruje preko dobro razdvojenih diskretnih elektronskih stanja. U ovim dvodimenzionalnim nanostrukturama otpornost ne ovisi o dužini. Osim toga, specifičan je i prolaz elektrona kroz ovakve strukture, budući da elektron prolazi bez ikakva skretanja koje mogu uzrokovati nečistoće i fononi. S obzirom na to da elektroni ne nailaze ni na kakav otpor ne dolazi do rasipanja energije, što znači da ove strukture mogu provoditi velike struje bez da se zagrijavaju, a to je vrlo važno svojstvo primjene [4].

### c) Mehanička svojstva

Mehanička svojstva opisuju ponašanje materijala pri djelovanju vanjske sile, zbog čega se u materijalu javlja naprezanje te dolazi do deformacije materijala. Na početku djelovanja vanjske sile u materijalu se javljaju elastične deformacije. U tom području naprezanje u

materijalu je linearno proporcionalno deformaciji i može se opisati Hookovim zakonom, a deformacije su potpuno povratne, odnosno nakon uklanjanja vanjske sile materijal se vraća u prvobitni oblik. Daljnjim djelovanjem vanjske sile dolazi do trajnih deformacija, što se očituje odstupanjem od linearnosti. Mehanička ispitivanja materijala mogu se provoditi djelovanjem vlačne, tlačne, savojne ili torzijske sile.

Zbog malih dimenzija nanocjevčica eksperimentalno određivanje mehaničkih svojstava direktnim tehnikama pogodnim za makroskopske uzorke nije izvedivo te je bilo potrebno uvesti nove pristupe i tehnike, koji su uključivali korištenje pretražnoga elektronskoga (SEM) ili transmisijskog elektronskog mikroskopa (TEM), pretražnoga sondnog mikroskopa (SPM), mikroskopa atomskih sila (AFM) ili mikromanipulatora u kombinaciji sa SEM-om.

Dosadašnje eksperimentalne i teorijske spoznaje potvrdile su iznimna mehanička svojstva ugljikovih nanocjevčica kako u linearnom tako i u nelinearnom području deformacija. Značajke materijala u linearnom području definiraju se Youngovim modulom elastičnosti. Modul elastičnosti ovisi o debljini grafitnog sloja i o načinu kako je smotana nanocjevčica te o broju i vrsti defekata u strukturi. Za SWCNT-e koje nemaju defekte u strukturi modul elastičnosti je vrlo velik, reda veličine 1000 GPa (1 TPa), što je potvrđeno raznim teorijskim modelima kao i eksperimentalnim mjerenjima. Za usporedbu, aluminij, ugljični čelik, kevlar, titan i ugljikova vlakna imaju redom sljedeće vrijednosti modula elastičnosti: 350, 210, 130, 110 i 680 GPa, što svrstava SWCNT-e u najkručije poznate materijale koji pri djelovanju vanjske sile imaju veliku otpornost na deformaciju. Općenito, teorijske i eksperimentalne spoznaje upućuju da modul elastičnosti, a time i krutost ugljikovih nanocjevčica, ovisi o strukturi i promjeru, odnosno da cjevčice manjeg promjera imaju manji modul odnosno nižu krutost.

Eksperimentalno je dokazano da tijekom djelovanja savojne, tlačne ili torzijske sile, ugljikove nanocjevčice mogu podnijeti visoke, višestruke promjene kutova savijanja i drugih deformacija koje su potpuno povratne. Nakon uklanjanja vanjske sile nema znakova plastičnih (trajnih) deformacija te se ugljikove nanocjevčice vraćaju u prvobitni oblik bez trajnih oštećenja. Rezultati prikazani ovim istraživanjem kao i brojni drugi pokazuju da i u području nelinearnih deformacija, koje slijedi nakon Hookova linearnog područja, ugljikove nanocjevčice imaju iznimna svojstva te da podnose velike nelinearne deformacije [4].

#### d) Toplinska svojstva

Toplinska svojstva materijala definirana su specifičnim toplinskim kapacitetom ( $J g^{-1} K^{-1}$ ) i koeficijentom toplinske vodljivosti,  $k$  ( $W m^{-1} K^{-1}$ ). U usporedbi sa svim poznatim materijalima ugljikove strukture imaju najveći izmjereni koeficijent toplinske vodljivosti. Dok za čisti dijamant koeficijent toplinske vodljivosti iznosi 2000-2500  $W m^{-1} K^{-1}$ , a za grafit u smjeru grafenske plohe može doseći vrijednost do 2000  $W m^{-1} K^{-1}$ , za ugljikove nanocjevčice (10, 10) teorijski predviđena vodljivost na sobnoj temperaturi iznosi 6600  $W m^{-1} K^{-1}$ . Za usporedbu, bakar na sobnoj temperaturi ima koeficijent toplinske vodljivosti 400  $W m^{-1} K^{-1}$ . Eksperimentalna mjerenja MWCNT-ova pripremljenih isparavanjem u električnom luku potvrdila su visoke vrijednosti toplinske vodljivosti koje na sobnoj temperaturi iznose oko 3000  $W m^{-1} K^{-1}$ . Međutim, toplinska vodljivost MWCNT-ova sintetiziranih kemijskim taloženjem iz plinovite faze znatno su niža, što upućuje da defekti u strukturi imaju znatan učinak i na toplinsku vodljivost.

#### 2.2.5. Primjena ugljikovih nanocjevčica

Veoma brzo nakon otkrića ugljikovih nanocjevčica spoznaje o njihovim izuzetnim svojstvima potaknule su brojna istraživanja usmjerena na njihovu primjenu. Brojne mogućnosti kovalentne i nekovalentne modifikacije CNT-a omogućava primjenu u području nanobiotehnologije, posebice za biosenzore, ciljanu dostavu lijekova, terapijske svrhe te inženjerstvo tkiva. Funkcionalizacijom stijenki nanocjevčica moguće je na nanocjevčicu kovalentno vezati specifične antigene ili biofunkcionalne ligande koji su neophodni za ciljano djelovanje lijekova. Poseban izazov za ove namjene u pripravi CNT-a, koji još nije postignut, predstavlja kontrola dimenzija duljine i promjera nanocjevčica s obzirom na to da je sterička struktura važan čimbenik na ponovljivost i predvidljivost ponašanja agensa *in vivo*. Općenito, budući da su kemijski inertne, nanocjevčice se smatraju netoksičnim za sisavce. Međutim, do sada nisu provedena opširnija istraživanja toksičnosti nanocjevčica [4].

Specifična električna svojstva ugljikovih nanocjevčica omogućuju njihovu primjenu u području nanoelektronike, posebice za nove generacije tranzistora, logičkih sklopova i integriranih krugova te ekrana koji rade na principu emisije elektrona pomoću jakih polja. Mehanička svojstva ugljikovih nanocjevčica mogu se iskoristiti za poboljšanje svojstava konstrukcijskih materijala, polimera, metala ili keramike.

Iz već prije pokazanih primjera očito je da dodatak CNT-ova u polimerne materijale omogućuje poboljšanje mehaničkih svojstava, toplinske stabilnosti i negorivosti ili pak postizanje potpuno novih funkcionalnih svojstava, kao što su električna i toplinska vodljivost. Ta poboljšana svojstva omogućuju proširenje uporabnih značajki polimernih materijala za velik broj konstrukcijskih ili specifičnih namjena u automobilske ili zrakoplovnoj industriji. Osim toga, ugljikove nanocjevčice imaju potencijalnu primjenu kao elementi naprednih senzora i jedinica za pohranu energije te osjetila za različite tehnike karakterizacije i nanoelektromehaničke sustave elementa.

## **2.3. Polimerni nanokompoziti**

Polimerni nanokompoziti su višekomponentni sustavi koji sadržavaju polimer i anorgansku komponentu kojem je najmanje jedna dimenzija manja od 100 nm. Sitne čestice imaju mnogo veću aktivnu površinu u odnosu na njihov obujam, što povisuje kemijsku aktivnost i povećava topivost u vodi [3].

### **2.3.1. Razlike između mikrokompozita i nanokompozita**

Mikrokompoziti i nanokompoziti se značajno razlikuju u veličini čestica punila, veličini međupovršine, morfologiji kompozita te udjelu matrice u međufaznom sloju.

#### ***2.3.1.1. Razlika u veličini čestica punila***

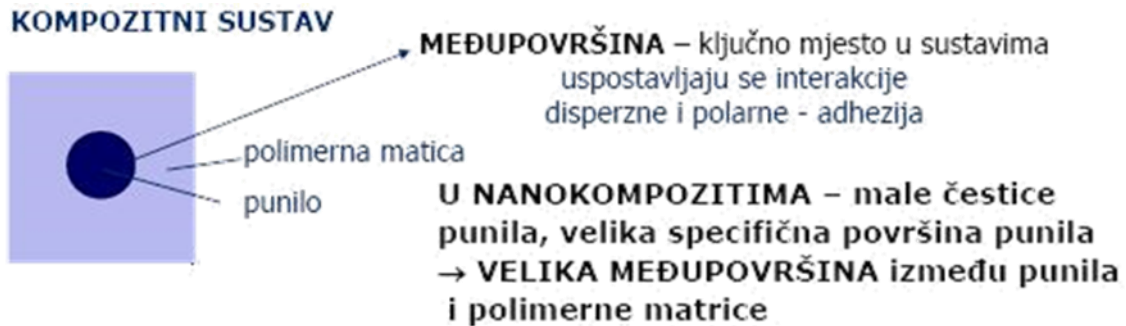
Neke od razlika u svojstvima između mikrokompozita i nanokompozita proizlaze jednostavno iz razlika u veličini čestica punila. Male čestice ne utječu na stvaranje velike koncentracije naprezanja pri djelovanju vanjskog opterećenja, pa se može ostvariti značajnije povećanje čvrstoće kompozita.

Mala veličina čestica može utjecati na jedinstvena specifična svojstva samih čestica. Npr. ugljikove nanocjevčice s jednostrukom stijenkom su u osnovi molekule bez grešaka u strukturi pri čemu modul elastičnosti može doseći vrijednosti do 1 TPa, i čvrstoće do 500 GPa [3].

Čestice izgrađene od jednog kristala koje su optički aktivne, na makrorazini nisu podesive za rukovanje ali mogu se kombinirati s polimerom. Tako se može dobiti optički kvalitetan materijal dobiven jednostavnom proizvodnjom.

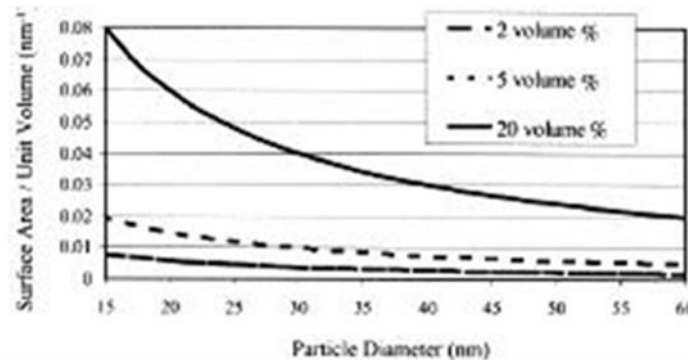
### 2.3.1.2. Razlike u veličini međupovršine

Značajne razlike između mikrokompozita i nanokompozita proizlaze iz razlike u veličini međupovršine između polimera i punila koja se formira u kompozitu. Međupovršina je izuzetno važna jer se na kontaktu dvije faze uspostavljaju međudjelovanja (interakcije; disperzne polarne ili kemijske veze) (slika 18). O jačini ovih međudjelovanja ovisi da li će međupovršina biti slabo mjesto u strukturi kompozita, na kojoj će doći do popuštanja ukoliko se kompozit podvrgne vanjskom opterećenju.



Slika 18. Struktura kompozitnog sustava

Dakle, za isti volumni udio nanopunilo ostvaruje daleko veću površinu kontakta (veću međupovršinu) sa okolnom polimernom matricom (slika 19).



Slika 19. Specifična površina punila po jedinici volumena u ovisnosti o veličini sferičnih čestica koje su idealno dispergirane – ispod 100 nm značajno povećanje specifične površine.

Međupovršina kontrolira stupanj interakcija u sustavu, a time i svojstva kompozita.

### 2.3.1.3. Razlika u morfologiji kompozita

Sniženjem veličine čestica na nanodimenzije za isti volumni udio u polimernoj matrici dolazi do značajnih promjena u morfologiji višefaznih kompozita. Dakle, smanjenjem veličina čestica punila, povećava se broj čestica punila u sustavu, a time posljedično smanjuje udaljenost između čestica punila, što osobito dolazi do izražaja u sustavima s nižim volumnim udjelom punila.

### 2.3.1.4. Razlika u udjelu matrice u međufaznom sloju

Promjene svojstava polimernih molekula koje su u direktnom kontaktu s površinom punila prenose se na svaki slijedeći sloj polimernih molekula dok se razlike između slojeva u potpunosti ne izgube. Kontakt između faza sustava je trodimenzionalan i definira se kao međufazni sloj (međufaza), a koji može biti debljine od 2 do 50 nm [4], prikazano na slici 20.



*Slika 20. Trodimenzionalni kontakt između faza sustava*

U odnosu na sustave s mikropunilima, u nanokompozitnim sustavima je znatno veći udio matrice u međufaznom sloju. Npr. za 15 nm čestice i volumni udio punila 10%, razmak među česticama je oko 10 nm [4].

## 2.3.2. Priprava nanokompozita

### 2.3.2.1. Priprava i struktura sustava nanocjevčice/polimer

Za postizanje efektivnih svojstava kompozita nužna je dobra raspodijeljenost i dispergiranoš nanocjevčica u polimernoj matrici te optimalne međufazne interakcije između nanocjevčica i polimerne matrice. Navedeno osigurava učinkovit prijenos naprezanja pri djelovanju vanjskog opterećenja između faza sustava. Proces priprave sustava polimer / CNT su priprava iz otopine, miješanje u masi polimera, miješanje u talini te *in situ* polimerizacija [3].

Pripravom iz otopine pripremljeni su brojni nanokompoziti sa plastomerima i duromerima. Za proizvodnju kompozitnih proizvoda malih dimenzija na osnovi duromera daljnje faze procesa proizvodnje su sušenje disperzije na staklenoj podlozi i nanošenje duromera direktno na tanki sloj nanocjevčica. Nedostatak je što u procesu isparavanja može doći do reaglomeracije nanocjevčica, kao i moguće zaostajanje otapala. Priprava nanokompozita iz otopine odvija se u dvije faze: 1. miješanje polimera i nanocjevčica u otapalu - snažno miješanje i/ili sonifikacija i 2. kontrolirano isparavanje sa ili bez vakuuma.

Metoda pripreme miješanja u masi proizvoda provodi se homogenizacijom krutog polimera i nanocjevčica u različitim vrstama mlinova bez prethodnog taljenja polimerne matrice. Velika je mogućnost porozne strukture zbog zaostalih mjehurića zraka što smanjuje mehanička svojstva.

Miješanje u talini omogućava pripravu s polimerima koji su netopljivi u uobičajenim otapalima. Za industrijsku uporabu, miješanje u talini je najbolja opcija zbog mogućnosti visokoserijske proizvodnje, ali i nižih troškova. Pogodan je za semikristalinične polimere koji omekšavaju zagrijavanjem iznad temperature taljenja. Optimizacija temperature je od velike važnosti. Miješanje se nužno odvija pri povišenoj temperaturi što omogućuje kvalitetniju disperziju nanocjevčica zbog snižavanja viskoznosti polimera, s time da previsoka temperatura može degradirati svojstva polimera. Proces uključuje blendanje polimerne taline s nanocjevčicama intenzivnim smičnim silama te daljnje procesiranje primjerice ekstruzijom .

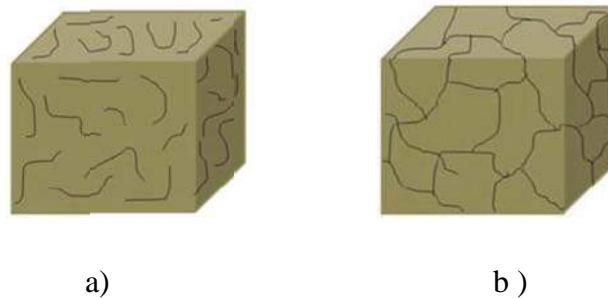
*In situ* polimerizacija je postupak sintetiziranja polimera u prisutnosti nanopunila. Dobiveni nanokompozit se sastoji od nanocjevčica na čije su površine nadodani polimerni lanci i "slobodnih" polimernih lanaca. Mala veličina monomernih molekula omogućava znatno bolju homogenost nanokompozita nego u sustavima pripremljenim miješanjem nanocjevčica i polimera iz otopine. Moguća je priprava nanokompozita s velikim masenim udjelom nanocjevčica. Jedna od prednosti ove metode je što je moguća priprava nanokompozita s velikim udjelom nanocjevčica [3].



### 3. PREGLEDNI DIO

#### 3.1. Teorija perkolacije

Dodatak ugljikovih nanocjevčica u nevodljive polimere znatno povećava vodljivost kompozitnog sustava, što se može objasniti teorijom perkolacije [5]. Ova teorija uključuje stvaranje neprekinute trodimenzionalne mreže ugljikovih nanocjevčica u nevodljivoj matrici te je moguće ostvariti vodljivost kao novo funkcionalno svojstvo polimera (slika 21). Najmanji udio ugljikovih nanocjevčica koji osigurava značajno smanjenje otpornosti odnosno povećanje vodljivosti naziva se prag vodljivosti i obilježava se s  $p_c$  [7].



*Slika 21. Shematski prikaz rasporeda MWCNT a) prije praga vodljivosti i b) nakon praga vodljivosti u polimernim nanokompozitima*

Prema teoriji perkolacije promjena vodljivosti u volumnom udjelu ugljikovih nanocjevčica može se opisati sljedećom jednačinom (2):

$$\sigma(p) \sim (p - p_c)^t \quad (2)$$

gdje je  $p$  volumni udio ugljikovih nanocjevčica,  $p_c$  volumni udio koji odgovara pragu vodljivosti, a  $t$  eksponent povezan s dimenzionalnošću istraživanih sustava koji bi teorijski za statičku perkolacijsku mrežu trebao iznositi oko 2 [6]. Dakle, prag vodljivosti definira se kao minimalni udio ugljikovih nanocjevčica koji omogućava električnu vodljivost polimernog kompozita.

## 3.2. Tehnike određivanja vodljivosti

Postoji veliki broj tehnika kojom bi se mogla odrediti vodljivost uzorka. U istraživanjima vodljivosti nanokompozita najčešće korištene metode su metoda četiri kontakta te dielektrična impedancijska spektroskopija.

### 3.2.1. Metoda četiri kontakta

Električna provodnost uzoraka može se određivati metodom četiri kontakta. Kroz vanjske točke kontakta na uzorku pušta se struja  $I$  različitih jakosti, a na unutarnjim točkama kontakta voltmetrom se mjeri pad napona  $U$  uzorkovan prolazom struje kroz uzorak [5]. Raspon jakosti struje koja se koristi ovisi o nanokompozitu. Iz vrijednosti jakosti struje  $i$  pada napona iz Ohmova zakona (3) izračunava se otpor uzorka  $R$ .

$$I=U/R \quad (3)$$

Kako bi za različite uzorke dobivene vrijednosti bile usporedive, određuje se otpornost uzoraka  $\rho$

$$\rho=R \cdot A/l \quad (4)$$

gdje je  $A$  poprečni presjek uzorka, a  $l$  udaljenost dva unutarnja kontakta između kojih se mjeri pad napona. Iz dobivenih vrijednosti otpornosti može se izračunati provodnost  $\sigma$ .

$$\sigma=1/\rho \quad (5)$$

Ova metoda osigurava pouzdana mjerenja materijala s višim vrijednostima otpornosti, odnosno manjom vodljivosti.

### 3.2.2. Dialektrična impedancijska spektroskopija

Spektroskopija se kao znanstvena disciplina koristi dugi niz godina u fundamentalnim i primijenjenim istraživanjima. Ona nam daje uvid u dinamiku promatranog sustava, tj. prikazuje interakciju elektromagnetskog zračenja i materije.

Uzorak se stavlja između ploča kondenzatora, uz konstantan napon mjeri se impedancija  $Z$  te se permitivnost  $\varepsilon$  uzorka računa iz jednadžbe (6):

$$\varepsilon(\omega) = \frac{1}{i\omega * Z(\omega) * C_0} \quad (6)$$

gdje je  $\omega$  kutna frekvencija ( $\omega = 2\pi f$ ) primijenjenog električnog polja, a  $C_0$  ekvivalentni kapacitet vakuuma [6]. Zatim se električna provodnost određuje iz jednadžbe (7):

$$\sigma(\omega) = \varepsilon_0 * \omega * \varepsilon(\omega) \quad (7)$$

gdje je  $\varepsilon_0 = 8,85 * 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$  permitivnost vakuuma.

### 3.3. Utjecaj CNT na vodljivost polimera

Rezultati dosadašnjih istraživanja pokazali su da vodljivost i prag vodljivosti u polimernim nanokompozitima s ugljikovim nanocjevčicama ovisi o brojnim utjecajima, a najznačajniji od njih su udio, omjer dimenzija i modifikacija ugljikovih nanocjevčica, karakteristike matrice te dispergirano i usmjerenost ugljikovih nanocjevčica u polimernoj matrici.

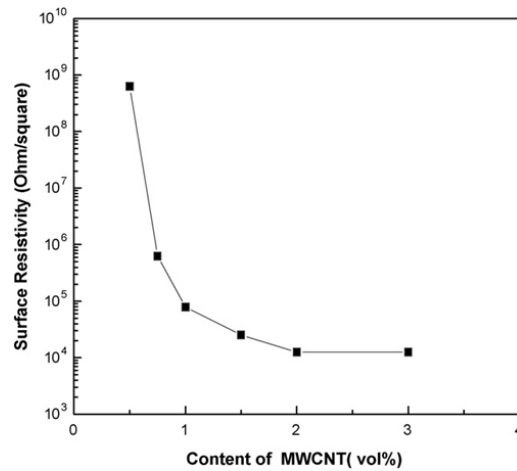
#### 3.3.1. Utjecaj udjela CNT u polimeru

Kao što je već i ranije u teorijskome dijelu opisano, ugljikove nanocjevčice imaju vrlo specifična električna svojstva. Ovisno o kiralnosti mogu imati vodička ili poluvodička svojstva. Stoga se dodatkom dovoljne količine ugljikovih nanocjevčica u nevodljivi polimer stvara mreža vodljivih nanocjevčica kroz koju je moguće provoditi struju te se očekuje značajno povećanje vodljivosti. S obzirom na najmanji udio ugljikovih nanocjevčica koji značajno povećava vodljivost polimera promatrani su sustavi u kojima vodljivost raste pri udjelima većim od 0,5 % te onima manjim od te vrijednosti.

a) Ostvarivanje praga vodljivosti ( $p_c$ ) pri količinama većim od 0,5%

U istraživanju Sung Hun Jin-a i suradnika sustava polikarbonat(PC)/MWCNT [9] pripremljenog precipitacijskom metodom mjerena je otpornost pri sobnoj temperaturi.

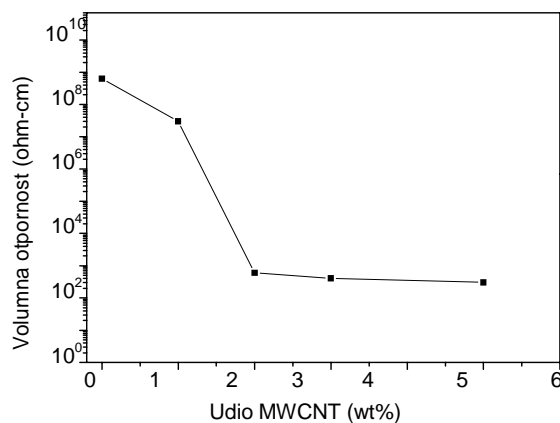
Dobiveni rezultat je pokazao da su se otpornost i prag vodljivosti smanjili s povećanjem udjela MWCNT pri relativno niskoj količini od 0,91 vol. % (slika 22).



*Slika 22. Ovisnost površinske otpornosti o udjelu MWCNT u PC/MWCNT nanokompozitu*

Rezultati istraživanja Seo-a i suradnika sustava polipropilen(PP)/MWCNT pripremljenog dodatkom ugljikovih nanocjevčica u taljevinu propilena pokazali su pad otpornosti pri veoma malom udjelu MWCNT-a [10]. Otpornost se mjerila pri istosmjernoj struji te se izmjerena vrijednost preračunala u volumnu vodljivost pomoću jednadžbe (4).

Između masenog udjela MWCNT-a 1 i 2% stvara se neprekinuta trodimenzionalna mreže ugljikovih nanocjevčica te se značajno smanjuje otpornost, odnosno povećava vodljivost (slika 23). Pri udjelima većim od 2% zanemariv je pad otpornosti.

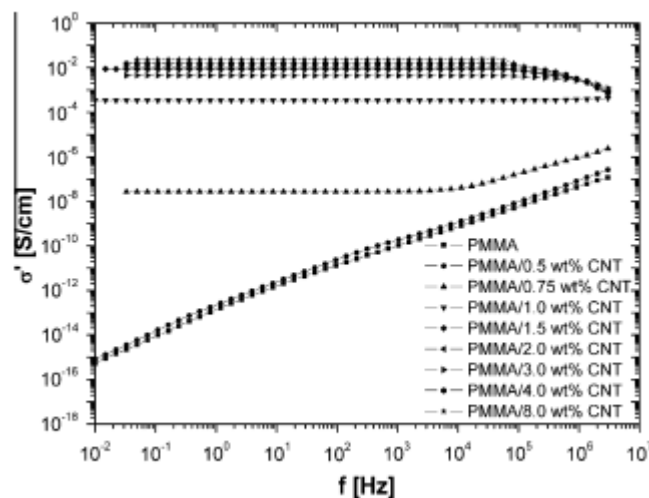


*Slika 23. Električna volumna otpornost u ovisnosti o udjelu MWCNT u PP/MWCNT nanokompozitu*

Na slične zaključke upućuje istraživanje P. Potschke i suradnika sustava polikarbonat(PC)/MWCNT pripremljenog ekstrudiranjem mješavine polikarbonata i koncentarata (engl. masterbatch) pomoću dvovijčanog ekstrudera da bi se održale željene koncentracije ugljikovih nanocjevčica (0.5,1,2 i 5%) u polikarbonatu [11]. U ovome istraživanju se također mjereći otpornost došlo do zaključka da se pri udjelima nanocjevčica većim od 0,5 % otpornost smanjuje.

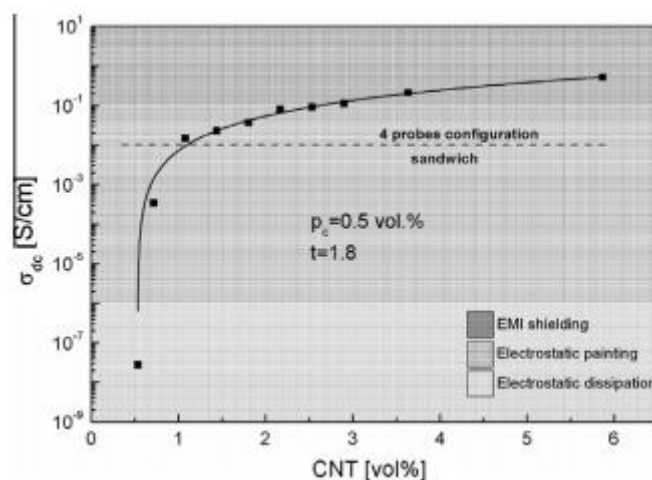
b) Ostvarivanje praga vodljivosti ( $p_c$ ) pri količinama manjim od 0,5%

Pri istraživanju Logakisa i suradnika sustava poli(metil metakrilat)(PMMA)/MWCNT pripremljenog miješanjem taljevina dielektričnom relaksacijskom metodom mjerila se vodljivost nanokompozita [12]. Eksperimentalno je određeno značajno povećanje vodljivosti pri masenom udjelu MWCNT od 0,5 % što je veoma blizu teoretski izračunatoj vrijednosti od 0,4 % jednadžbom (3). Ovisnost električne vodljivosti o frekvenciji za čisti PMMA i za nanokompozit različitih udjela MWCNT-a mjerena na sobnoj temperaturi prikazuje slika 24.



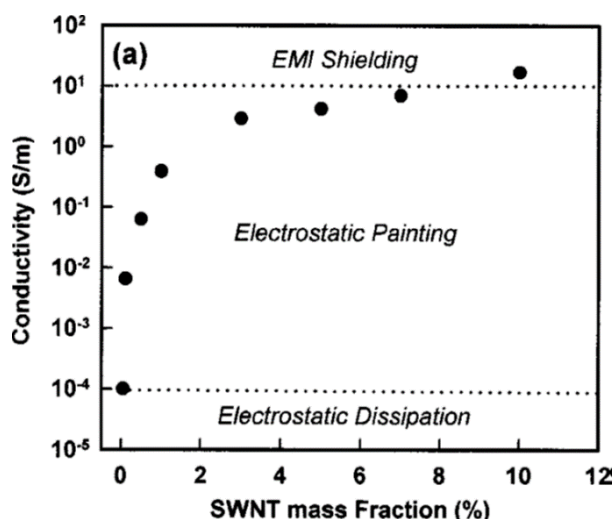
**Slika 24.** Ovisnost vodljivosti o frekvenciji pri sobnoj temperaturi za navedene uzorke

Ovisno o koncentraciji nanocjevčica promatrana su dva izražena ponašanja. Za čistu matricu kao i za PMMA/0,5 wt.% MWCNT nanokompozit vodljivost raste linearno sa frekvencijom pokazujući tipično ponašanje nevodljivih materijala. Nasuprot tome, uzorci koji su u sebi imali minimalno 0,75% masenog udjela MWCNT-a ne pokazuju ovisnost o frekvenciji pri vrijednostima ispod kritične frekvencije. Neovisnost o frekvenciji, što je odlika vodljivih materijala, se proširuje na čitav interval prilikom povećanja udjela MWCNT-a (slika 25).

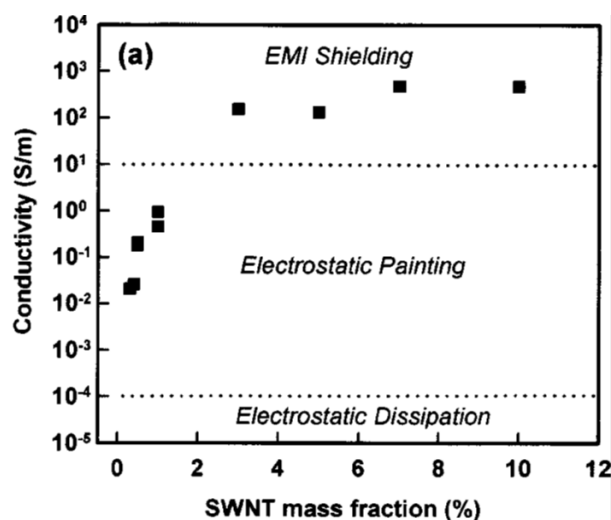


**Slika 25.** Ovisnost vodljivosti o volumnoj koncentraciji MWCNT iznad praga vodljivosti te primjer mogućnosti primjene u elektronicima pri određenim vrijednostima vodljivosti

Do sličnog zaključka dolaze Liu i suradnici [13] analizom sustava u kojima se jednostijene ugljikove nanocjevčice nekovalentno modificirane poli(fenilenetilen)-om (PPE). Mjerenje vodljivosti metodom četiri kontakta provedeno je na sustavima PPE-SWCNT/polistiren i PPE-SWCNT/polikarbonat te se znatno povećanje vodljivosti postiže pri veoma niskim udjelima punila. Kod sustava PPE-SWCNT/polistiren (slika 26) do značajnog povećanja vodljivosti dolazi već pri udjelima SWCNT od 0,045 % , a za sustav PPE-SWCNT/polikarbonat pri udjelima 0,110 % (slika 27).



**Slika 26.** Ovisnost električne vodljivosti PPE-SWNT/polistiren nanokompozita o masenom udjelu SWNT; isprekidane linije prikazuju potrebnu vodljivost za određene primjene u elektronicima



*Slika 27. Ovisnost električne vodljivosti PPE-SWNT/polikarbonat nanokompozita o masenom udjelu SWNT; isprekidane linije prikazuju potrebnu vodljivost za određene primjene u elektronici*

Značajno povećanje vodljivosti pri tako niskim udjelima punila događa se zbog dobre dispergiranosti SWCNT u polimernoj matrici te se posljedično pri nižim udjelima punila formira vodljiva mreža koja olakšava prijenos elektrona.

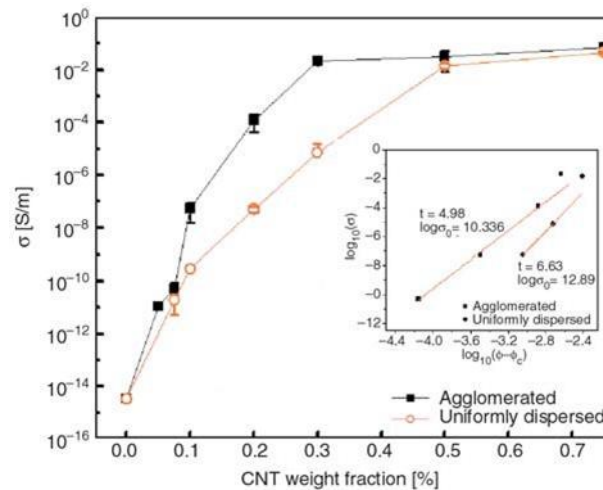
U istraživanju Hu-a i suradnika sustava poli(etilen tereftalat)(PET)/MWCNT pripremljenog koagulacijskom metodom došlo se do gotovo jednakih zapažanja. Mjerila se jakost struje pri različitim naponima te se računski došlo do vrijednosti vodljivosti [14]. Kao i u prethodnim istraživanjima povećanjem udjela MWCNT došlo je do povećanja vodljivosti, a prag vodljivosti ostvaren je pri udjelu malo ispod 0,5%.

Iz svih prethodnih istraživanja može se zaključiti da se vodljivost nanokompozita drastično povećava već pri vrlo niskim koncentracijama ugljikovih nanocjevčica te takvi polimerni nanokompozitni materijali mogu imati raznoliku primjenu koja se razmatra u brojnim istraživanjima, a uključuje moguću primjenu za odvođenje elektrostatskog naboja, elektrostatsko bojanje i zaštitu od interferencije elektromagnetskih radio frekvencija (EMI).

### **3.3.2. Utjecaj dispergiranosti CNT u polimernoj matrici**

Vodljivost polimernih nanokompozita ovisi značajno i o načinu pripreme, odnosno dispergiranosti ugljikovih nanocjevčica. Rezultati istraživanja Aguilar-a i suradnika su to i potvrdila. Istraživanja su provedena za polisulfon(PSF)/MWCNT nanokompozit koji je pripremljen dispergiranjem MWCNT-a u kloroformu u ultrazvučnoj kupelji te je zatim u nju dodan polisulfon [15]. Ovim postupkom pripremljen je sustav u kojemu su ugljikove

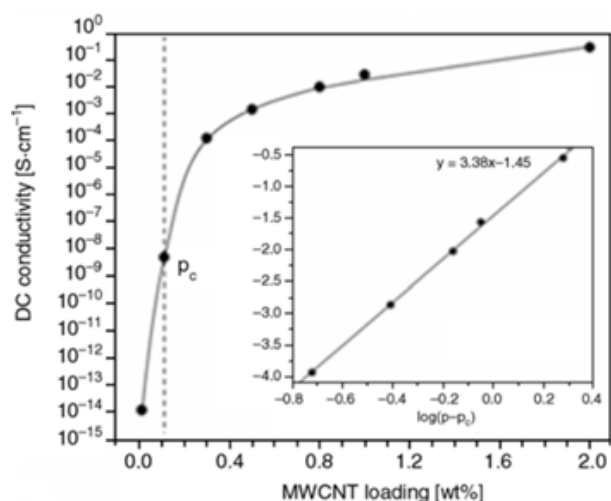
nanocjevčice jednoliko dispergirane u polimernoj matrici. Sustav u kojem je punilo aglomerirano u matrici pripremljen je na način da se smanjila količina kloroforma korištena u prethodnome postupku. Rezultati su pokazali da se veća vodljivost postiže kod aglomeriranih uzoraka (slika 28) što se može objasniti povećanjem kontakta između nanocjevčica nakon uspostavljanja vodljive mreže što olakšava prijenos elektrona.



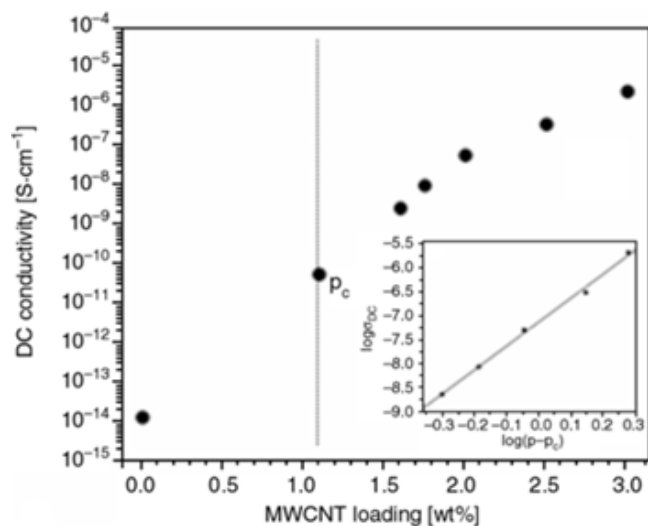
**Slika 28.** Vodljivost jednoliko dispergiranih i aglomeriranih uzoraka pri različitim masenim udjelima nanocjevčica

Na slične zaključke upućuje istraživanje Maiti-a i suradnika polikarbonat(PC)/MWCNT nanokompozita pripremljenog miješanjem u talini pri dvije različite temperature, 280°C i 350°C [7]. Mjerenjem vodljivost metodom četiri kontakta rezultati su pokazali veće vrijednosti vodljivosti kod nanokompozita pripremljenih pri višoj temperaturi. Za kompozit pripremljen pri 350°C (slika 29) prag vodljivosti se postiže pri nižoj koncentraciji MWCNT u odnosu na onaj pri 280°C (slika 30) što se pripisuje pravilnijoj dispergiranoosti ugljikovih nanocjevčica u polimeru.





*Slika 29. Promjena vodljivosti PC/MWCNT nanokompozita sa promjenom udjela MWCNT pripremljenog pri 350°C*

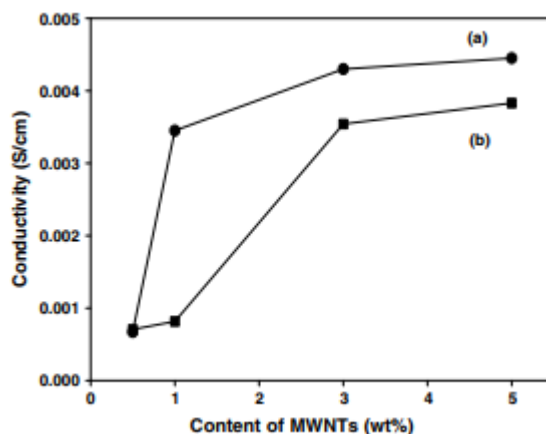


*Slika 30. Promjena vodljivosti PC/MWCNT nanokompozita sa promjenom udjela MWCNT pripremljenog pri 280°C*

### 3.3.3. Utjecaj modifikacije CNT

U brojnim istraživanjima povećanje vodljivosti poboljšanjem dispergiranosti i raspodijeljenosti ugljikovih nanocjevčica u polimernoj matrici nastojalo se postići kemijskom funkcionalizacijom ugljikovih nanocjevčica. Međutim, istraživanja su pokazala da neki sustavi s funkcionaliziranim nanocjevčicama mogu imati nižu vodljivost nego s nemodificiranim unatoč boljoj raspodjeljenosti i dispergiranosti nanocjevčica.

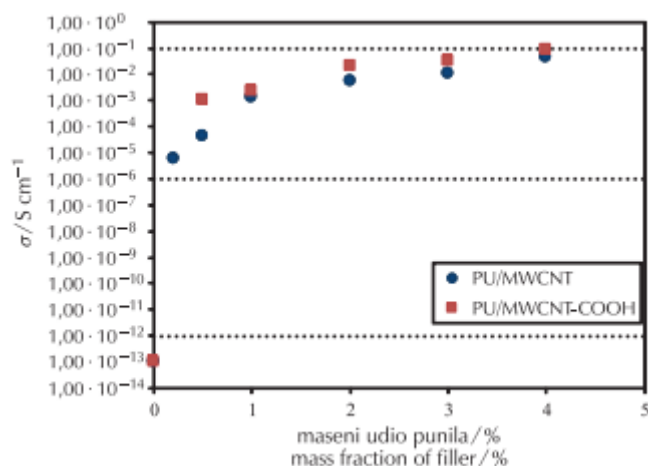
Rezultati istraživanja Hwa Soa i suradnika [16] sustava polimid(PI)/MWCNT-COOH pripremljenog *in situ* polimerizacijom pokazala su da je vodljivost dobro dispergiranih MWCNT-COOH u polimidnoj (PI) matrici pri istim masenim udjelima ugljikovih nanocjevčica manja od vodljivosti slabije dispergiranih nemodificiranih MWCNT (slika 31).



**Slika 31.** Ovisnost električne vodljivosti o udjelu MWNT za: a) PI/MWNT nanokompozit, b) PI/MWNT-COOH nanokompozit

Dobiveni rezultati objašnjavaju se djelomičnom promjenom  $sp^2$  strukture ugljikovih atoma u  $sp^3$  koja se događa kemijskom modifikacijom nanocjevčica što smanjuje njihovu električnu vodljivost, a time i električnu vodljivost nanokompozita. U konačnici, smanjenje vodljivosti nanocjevčica nadvladava poboljšanu dispergiranoost te neki sustavi s modificiranim nanocjevčicama imaju nižu vodljivost.

S. Lučić Blagojević i suradnici istraživali su učinak dodatka MWCNT modificiranih COOH skupinama (MWCNT-COOH) u rasponu masenih udjela 0 do 4 % na svojstva poliuretana(PU) [5]. Uzorci nanokompozita pripravljeni su dispergiranjem nanopunila u otopini poliuretana u acetonu te polaganim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi, a vodljivost uzoraka određivana je metodom četiri kontakta. U suprotnosti sa prethodno spomenutim istraživanjem Hwa Soa i suradnika [16] mjerenjem vodljivosti ustanovljeno su veće vrijednosti vodljivosti kod nanokompozita sa modificiranim punilima pri jednakoj količini punila (slika 32).



**Slika 32.** Utjecaj masenog udjela punila na vodljivost PU/MWCNT I PU/MWCNT-COOH nanokompozita

Nešto veća vodljivost postignuta dodatkom punila MWCNT-COOH može se pripisati boljim međudjelovanjima i raspodijeljenosti punila u matrici PU.

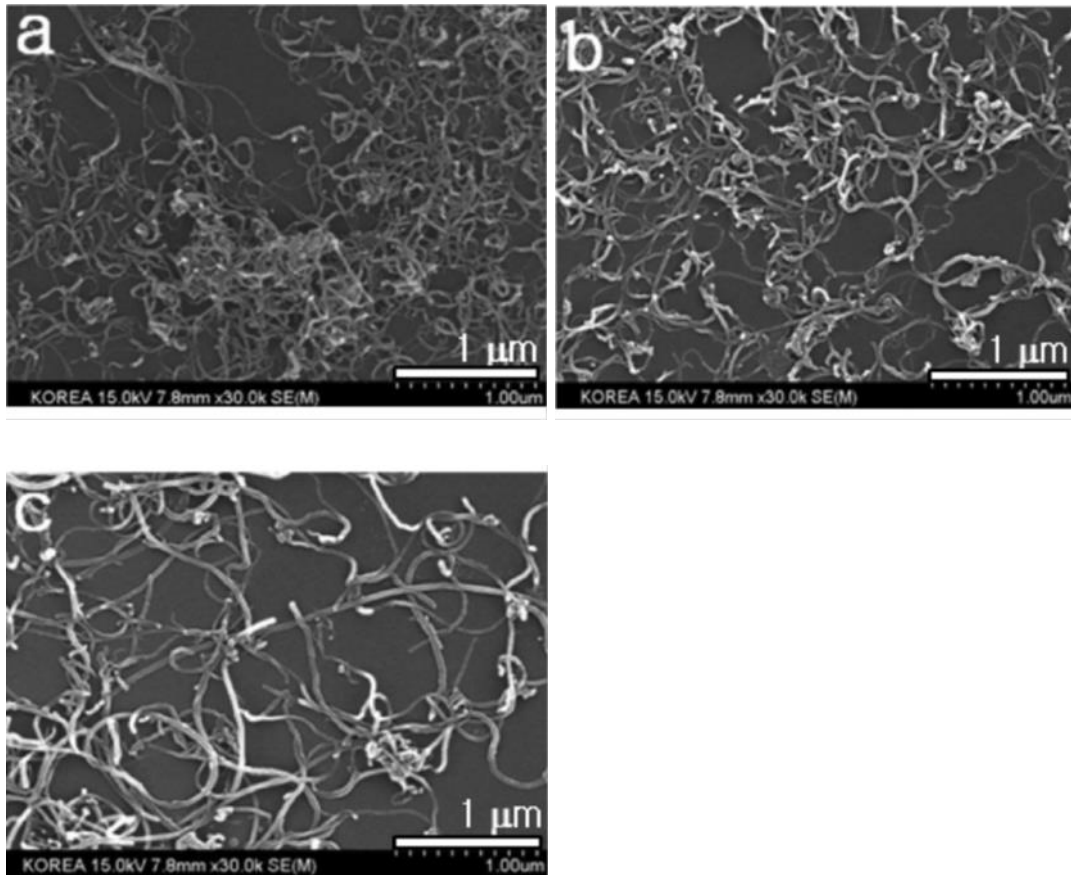
Još jedno istraživanje u kojemu se modifikacijom ugljikovih nanocjevčica povećava vodljivost je istraživanje Kuan-a i suradnika sustava polilaktid (PLA)/MWCNT [17]. Nanocjevčice su modificirane dodatkom malinskog anhidrida (MA-g-MWCNT) te se mjerila površinska otpornost pripremljenog nanokompozita. Zbog modifikacije dolazi do kovalentnih ili vodikovih veza između MA-g-MWCNT i poliaktida što poboljšava dispergiranost, a time i vodljivost.

S obzirom na različite rezultate istraživanja ne može se ustvrditi da će se modifikacijom ugljikovih nanocjevčica uvijek povećati vodljivost polimernog nanokompozita. Nekada modifikacija uzrokuje promjenu strukture nanocjevčica zbog koje dolazi do smanjenja vodljivosti nanocjevčica što nadvladava poboljšanu dispergiranost te neki sustavi s modificiranim nanocjevčicama imaju nižu vodljivost [16], a postoje i situacije u kojima modifikacija doprinosi povećanju vodljivosti boljim međudjelovanjima i raspodijeljenošću punila u matrici [5].

### 3.3.4. Utjecaj omjera dimenzija CNT

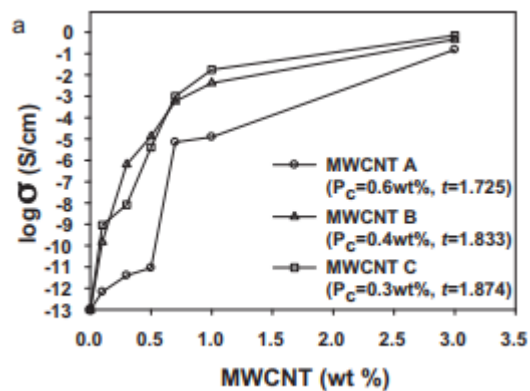
Istraživanja Sun Han-a i suradnika [18] sustava polikarbonat (PC)/MWCNT pripremljenog prethodnim dispergiranjem MWCNT ultrazvukom pokazala su da električna vodljivost značajno ovisi i o mezopskom obliku ugljikovih nanocjevčica (slika 33) odnosno u

trodimenzionalnim sustavima o omjeru  $(l_{sp}/d)^2$  gdje je  $l$  statička duljina savijanja MWCNT, a  $d$  promjer MWCNT.



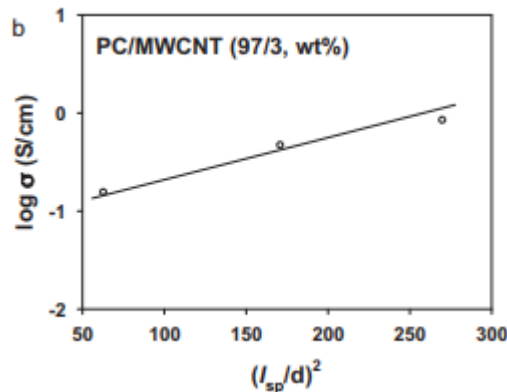
**Slika 33.** Oblik MWCNT-a pri a)  $l_{sp} = 175 \text{ nm}$ , b)  $l_{sp} = 275 \text{ nm}$ , c)  $l_{sp} = 385 \text{ nm}$

Na slici 34. vidljive su razlike u specifičnoj vodljivosti za PC sustave s MWCT koje imaju različite vrijednosti  $(l_{sp}/d)^2$ .

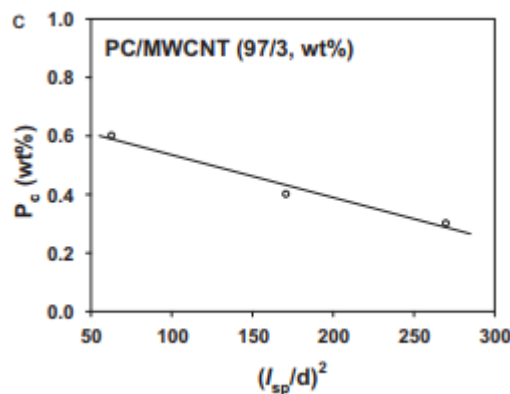


**Slika 34.** Električna vodljivost PC/MWCNT nanokompozita pri različitim udjelima MWCNT

Prema rezultatima ovog istraživanja za isti udio nanocjevčica specifična vodljivost linearno raste (slika 35), a prag vodljivosti linearno smanjuje (slika 36) u ovisnosti o omjeru dimenzija MWCNT-a.



*Slika 35. Električna vodljivost PC/MWCNT nanokompozita u ovisnosti o omjeru dimenzija MWCNT-a*



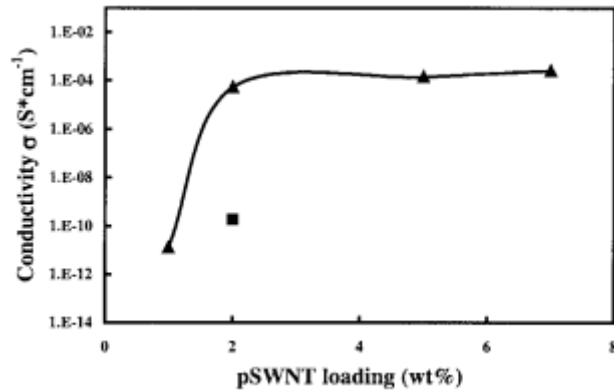
*Slika 36. Ovisnost praga vodljivosti ( $p_c$ ) PC/MWCNT nanokompozita o omjeru dimenzija MWCNT-a*

### 3.3.5. Utjecaj usmjerenosti CNT u polimernoj matrici

Prag vodljivosti ovisi o usmjerenju ugljikovih nanocjevčica u polimernoj matrici kao i o koncentraciji. Dosadašnja istraživanja pokazala su da se najveća vodljivost ne postiže izotropno usmjerenim nanocjevčicama već neznatno poravnatim.

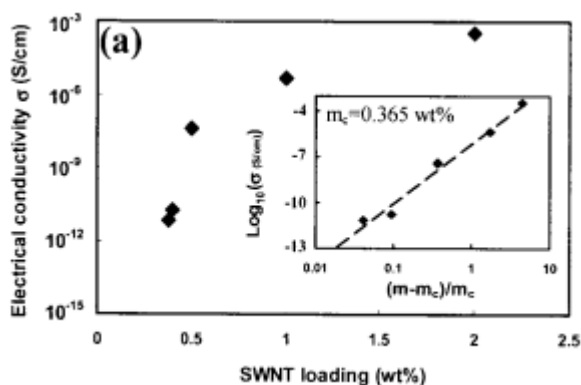
U istraživanju Du i suradnici pripremili su SWCNT/poli(metil metakrilat)(PMMA) nanokompozite koagulacijskom metodom te su vodljivost mjerili metodom četiri kontakta [19]. Kompoziti s različito usmjerenim nanocjevčicama u polimernoj matrici pripremljeni su dodatkom pročišćenih SWCNT-a različitih masenih udjela (0,1-7%). Za nanokompozite s

neporavnatim nanocjevčicama pri masenom udjelu nanocjevčica od 2% električna vodljivost se značajno povećala u odnosu na one s poravnatim gdje se smanjila. Daljnjim povećanjem udjela SWCNT-a vodljivost ostaje otprilike ista te se prag vodljivosti postigao pri koncentraciji nanocjevčica od 1% (slika 37).

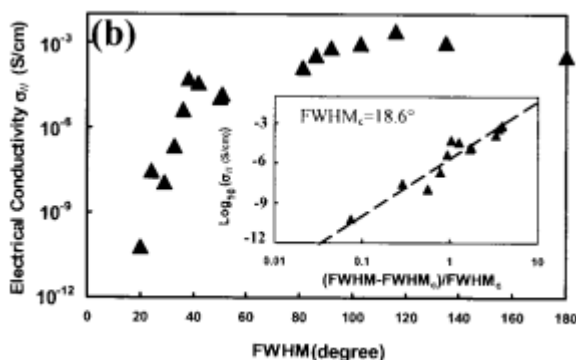


*Slika 37. Ovisnost električne vodljivosti SWCNT/PMMA o količini SWCNT pri različito usmjerenim nanocjevčicama*

Du i suradnici pripremili su niz SWCNT/poli(metil metakrilat)(PMMA) nanokompozita koagulacijskom metodom te su vodljivost mjerili pri sobnoj temperaturi uz pomoć visoko-impedancijskog elektrometra [20]. S obzirom na veliki raspon dobivenih podataka vrijednosti su izrazili pomoću Lorentzove krivulje čija puna širina na pola maksimuma (FWHM) kvantitativno opisuje usmjerenje SWCNT-a. Povećanje FWHM-a s  $0^\circ$  (idealno poravnati) do  $180^\circ$  (izotropni) odgovara porastu izotropnosti. Vodljivost izotropnih SWCNT/PMMA nanokompozita raste s povećanjem dodatka SWCNT-a kao i u ostalim istraživanjima (slika 38). Za sustave s 2 mas % SWCNT vodljivost do tada paralelna kutu usmjerenja poravnatih SWCNT-a značajno raste pri FWHM vrijednostima od  $20^\circ$  do  $36^\circ$  (slika 39).

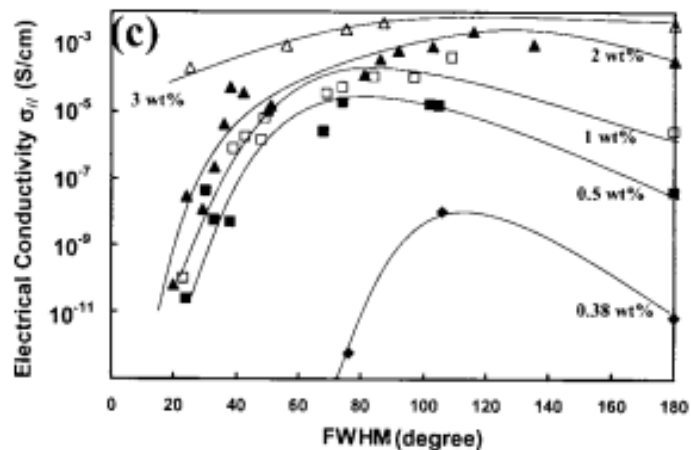


*Slika 38. Ovisnost vodljivosti izotropnih SWCNT/PMMA nanokompozita povećanjem dodatka SWCNT-a*



*Slika 39. Ovisnost električne vodljivosti SWCNT/PMMA nanokompozita pri masenom udjelu SWCNT-a 2% o kutu usmjerenosti SWCNT-a*

Kada su SWCNT gotovo potpuno poravnate (mali FWHM) veoma rijetko se dodiruju te pri malim koncentracijama (< 3 mas %) ne dolazi do stvaranja vodljive mreže ugljikovih nanocjevčica. Porastom izotropnosti (povećanje FWHM) učestaliji je kontakt između SWCNT-a te se pri kritičnoj vrijednosti FWHM stvara vodljiva mreža te se ujedno povećava i vodljivost, ali samo do FWHM vrijednosti 120°, iznad toga se počinje smanjivati vodljivost (slika 40).



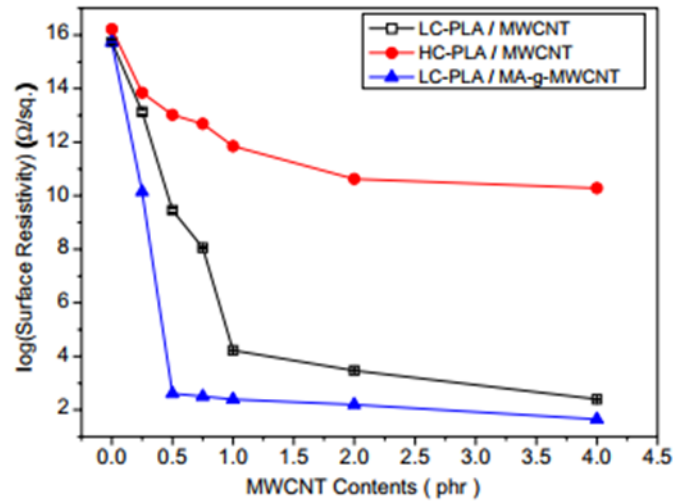
*Slika 40. Električna vodljivost u ovisnosti o kutu usmjerenja SWCNT-a pri različitim koncentracijama punila*

### 3.3.6. Utjecaj polimerne matrice

Rezultati ranijih istraživanja pokazali su da vrijednosti električne vodljivosti kao i prag vodljivosti ovise o polimernoj matrici. Generalno, dosadašnje spoznaje upućuju da se značajnije poboljšanje električnih svojstava postiže s amorfnim nego kristaličnim matricama. Ova znanstvena spoznaja objašnjena je činjenicom da odsutnost kristaličnog sloja polimera, posebice oko MWCNT omogućava međusobno blizak položaj vodljivih MWCNT u polimeru, što je nužan uvjet za ostvarivanje visoke vodljivosti.

Kuan i suradnici analizirali su otpornost polilaktidnih (PLA) nanokompozita s nemodificiranim MWCNT te s MWCNT na koje je kemijski vezan (grafitiran) malinski anhidrid (MA-g-MWCNT) [17]. Istraživanja su provedena za sustave s PLA matricama visokog (HC-PLA) i niskog stupnja kristalnosti (LC-PLA). Rezultati su pokazali da je pri udjelima MWCNT od 1phr i više otpornost za osam redova veličina manja, odnosno vodljivost veća, za sustave s LC-PLA u odnosu na sustave s HC-PLA (slika 41).





*Slika 41. Utjecaj udjela MWCNT na površinsku otpornost MWCNT/PLA nanokompozita*

Dobiveni rezultati objašnjeni su činjenicom da se tijekom pripreve sustava s HC-PLA nanopunilo koncentrira u amorfnim područjima pa stoga dolazi do njihove agregacije, te se posljedično stvara slabija mreža MWCNT uslijed čega je prijenos elektrona u kristalnim područjima manje učinkovit. Također je vidljivo da kemijska modifikacija MWCNT s malinskim anhidridom povećava vodljivost nanokompozita, što je posljedica bolje dispergiranoosti MA-g-MWCNT u odnosu na MWCNT.

## 4.ZAKLJUČAK

- Iz prethodnih istraživanja može se zaključiti da se vodljivost nanokompozita značajno povećava već pri vrlo niskim koncentracijama ugljikovih nanocjevčica te takvi polimerni nanokompozitni materijali mogu imati raznoliku primjenu koja se razmatra u brojnim istraživanjima, a uključuje moguću primjenu za odvođenje elektrostatskog naboja, elektrostatsko bojanje i zaštitu od interferencije elektromagnetskih radio frekvencija (EMI).
- Vodljivost polimernih nanokompozita ovisi značajno o načinu pripreme, odnosno dispergiranošću ugljikovih nanocjevčica. Rezultati su pokazali da se veća vodljivost postiže kod aglomeriranih uzoraka što se objašnjava povećanjem kontakta između nanocjevčica nakon uspostavljanja vodljive mreže što olakšava prijenos elektrona.
- S obzirom na različite rezultate istraživanja ne može se ustvrditi da će se modifikacijom ugljikovih nanocjevčica uvijek povećati vodljivost polimernog nanokompozita. U nekim sustavima modifikacija uzrokuje promjenu strukture nanocjevčica zbog koje dolazi do smanjenja vodljivosti nanocjevčica što nadvladava poboljšanu dispergiranošću te neki sustavi s modificiranim nanocjevčicama imaju nižu vodljivost, dok u nekim sustavima modifikacija doprinosi povećanju vodljivosti boljim međudjelovanjima i raspodijeljenošću punila u matrici.
- Električna vodljivost značajno ovisi i o mezopskom obliku ugljikovih nanocjevčica odnosno u trodimenzionalnim sustavima o omjeru  $(l_{sp}/d)^2$  te za isti udio nanocjevčica vodljivost linearno raste povećanjem omjera dimenzija MWCNT-a.
- S obzirom na usmjerenost ugljikovih nanocjevčica u polimernim nanokompozitima može se zaključiti da je porastom izotropnosti (povećanje FWHM) učestaliji kontakt između SWCNT-a te se pri kritičnoj vrijednosti FWHM stvara vodljiva mreža te se ujedno povećava i vodljivost, ali samo do određene FWHM vrijednosti, iznad koje se počinje smanjivati vodljivost.
- Može se zaključiti da se značajnije poboljšanje električnih svojstava postiže s amornim nego kristalnim matricama. Istraživanja provedena za sustave s PLA matricama visokog (HC-PLA) i niskog stupnja kristalnosti (LC-PLA) pokazuju da je pri udjelima MWCNT od 1phr i više otpornost za osam redova veličina manja, odnosno vodljivost veća, za sustave s LC-PLA u odnosu na sustave s HC-PLA.

## 5. LITERATURA

- 1) Janović Z., Polimerizacije i polimeri, knjiga, HDKI, Zagreb, 1997.
- 2) Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split, 2010.
- 3) Lučić Blagojević S., Polimerni nanokompoziti, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2012.
- 4) Kurajica S., Lučić Blagojević S., Uvod u nanotehnologiju, knjiga, HDKI, 2017.
- 5) Lučić Blagojević S., Zeljko M., Kraljić Roković M., Utjecaj modifikacije višestjenih ugljikovih nanocjevčica na svojstva poliuretana: II. Mehanička svojstva, električna provodnost i toplinska postojanost, *Kemija u Industriji* **66** [5-6] (2017) 241-248.
- 6) Logakis E., Pissis P., Pospiech D., Korwitz A., Krause B., Reuter U., Pötschke P., Low electrical percolation threshold in poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites, *European Polymer Journal* **46** (2010) 928–936.
- 7) Maiti S., Shrivastava N. K., Suin S., Khatua B.B., A strategy for achieving low percolation and high electrical conductivity in melt-blended polycarbonate (PC)/multiwall carbon nanotube (MWCNT) nanocomposites: Electrical and thermomechanical properties, *eXPRESS Polymer Letters* **7** (2013) 505–518.
- 8) Pötschke P., Dudkin S. M., Alig I., Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate – multiwalled carbon nanotube composites, *Polymer* **44** (2003) 5023-5030.
- 9) Jin S. H., Choi D. K., Lee D. S., Electrical and rheological properties of polycarbonate /multiwalled carbon nanotube nanocomposites, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **313–314** (2008) 242–245.
- 10) Seo M. K., Park S. J., Electrical resistivity and rheological behaviors of carbon nanotubes – filled polypropylene composites, *Chemical Physics Letters* **395** (2004) 44-48.
- 11) Pötschke P., Fornes T. D., Paul D. R., Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites, *Polymer* **43** (2002) 3247-3255.
- 12) Logakis E., Pandis C., Pissis P., Pionteck J., Pötschke P., Highly conducting poly(methyl methacrylate) carbon nanotubes composites: Investigation on their thermal, dynamic-mechanical, electrical and dielectric properties, *Composites Science and Technology* **71** (2011) 854-862.

- 13) Ramasubramaniam R., Chen J., Liu H., Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications, *Applied Physics Letters* **83** (2003) 2928-2930.
- 14) Hu G., Zhao C., Zhang S., Yang M., Wang Z., Low percolation thresholds of electrical conductivity and rheology in poly(ethylene terephthalate) through the networks of multi – walled carbon nanotubes, *Polymer* **47** (2006) 480-488.
- 15) Aguilar J. O., Bautista-Quijano J. R., Aviles F., Influence of carbon nanotube clustering on the electrical conductivity of polymer composite films, *eXPRESS Polymer Letters* **4** (2010) 292-299.
- 16) So H. H., Cho J. W., Sahoo N. G., Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide/carbon nanotubes nanocomposites, *European Polymer Journal* **43** (2007) 3750–3756.
- 17) Kuan C. F., Kuan H. C., Ma M., Chen C. H., Mechanical and electrical properties of multi – wall carbon nanotube/poly(lactic acid) composites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69** (2008) 1395-1398.
- 18) Han M. S., Lee Y. K., Yun C. H., Lee H. S., Lee C. J., Kim Y. N., Bent-shape effects of multi-walled carbon nanotube on the electrical conductivity and rheological properties of polycarbonate/multi-walled carbon nanotube nanocomposites, *Synthetic Metals* **161** (2011) 1629-1634.
- 19) Du F., Ficher J. E., Winey K. I., Coagulation Method for Preparing Single – Walled Carbon Nanotube/Poly(methyl methacrylate) Composites and Their Modulus, Electrical Conductivity, and Thermal Stability, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **41** (2003) 3333-3338.
- 20) Du F., Ficher J. E., Winey K. I., Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites, *Physical Review B*, **72** (2005) 121404.

# ŽIVOTOPIS

## OSOBNI PODACI

Ime i prezime: **Ivan Pucko**

[REDACTED]  
[REDACTED]  
[REDACTED]  
[REDACTED]  
[REDACTED]

## ŠKOLOVANJE

Razdoblje: 2002. – 2010.

Mjesto: Zagreb

Ustanova: OŠ "Brezovica"

Razdoblje 2010. – 2014.

Mjesto: Zagreb

Ustanova: XI. Gimnazija, Zagreb

Razdoblje: 2014. – 2017.

Mjesto: Zagreb

Ustanova: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Zvanje: Prvostupnik kemijskog inženjerstva

## OSOBNNE VJEŠTINE I KOMPETENCIJE

Materinji jezik: Hrvatski

Strani jezici:

1)Engleski

Govori: Da

Piše: Da

Čita: Da

2)Njemački

Govori: Da

Piše: Da

Čita: Da

**VOZAČKA DOZVOLA:** Da