

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Monika Šego

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Monika Šego

UTJECAJ KRISTALNOSTI POLIMERA NA VODLJIVOST NANOKOMPOZITA S
UGLJKOVIM NANOCJEVČICAMA

ZAVRŠNI RAD

Mentor: Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Članovi povjerenstva: Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić

Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2020.

Zahvaljujem se svojoj mentorici, prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević na ukazanom povjerenju, strpljenju i velikoj pomoći pri izradi ovog rada!

Zahvaljujem se svim profesorima koji su kroz protekle godine prenosili svoje znanje na moje kolege i mene.

Veliko hvala mojim roditeljima i bratu koji su nesebično ulagali u moje obrazovanje i bili mi ogromna podrška. Bez vas ništa od ovoga ne bi bilo moguće!

SAŽETAK

Polimerni nanokompoziti su relativno novi materijali čija svojstva nisu potpuno ispitana niti dokazana. S obzirom da polimeri izolacijski materijali, za dobivanje vodljivih kompozitnih materijala dodaju im se razna nanopunila od kojih su, za ovaj rad, najbitnije ugljikove nanocjevčice.

U ovom završnom radu istraživana je učinak kristalnosti polimera na vodljivost nanokompozita sa ugljikovim nanocjevčicama. No, izneseni su i mnogobrojni drugi parametri koji utječu na vodljivost nanokompozita kao što su učinak temperature, viskoznosti matrice, modifikacije, vrste, usmjerenosti i količine nanocjevčica te učinak načina pripreme nanokompozitnih materijala. Rezultati istraživanja izneseni u ovom radu pokazuju da se vodljivost nanokompozita i sa amorfnim i sa kristalastim matricama značajno ovise o svim navedenim parametrima.

Prijašnja istraživanja su pokazala da se znatnija poboljšanja vodljivosti mogu postići u nanokompozitima sa amorfnim matricama zbog bliskog položaja CNT-a, što je u kristalastim matricama spriječeno zbog postojanja kristaličnog sloja oko CNT-a. Ova razmatranja su i potvrđena nekim ispitivanjima iznesenim u ovom radu. Međutim, postoje i pojedine znanstvene spoznaje koje potvrđuju da prisutnost kristalaste matrice u nanokompozitnim materijalima itekako pozitivno djeluje na električnu vodljivost.

Ključne riječi: polimerni nanokompoziti, ugljikove nanocjevčice, električna vodljivost

ABSTRACT

Polymer nanocomposites are relatively new materials whose properties have not been fully tested or proven. Since insulating nature of polymers, various types of nanofillers are added in polymer matrix in order to obtain conductive composites materials, of which carbon nanotubes are the most important ones for this theme.

This Bachelor thesis is about research of the influence of polymer crystallinity on the conductivity of nanocomposites with carbon nanotubes. However, there are many other parameters which affect the conductivity of nanocomposites, such as effect of temperature, matrix viscosity, modification, type, alignment and content of carbon nanotubes and also the effect of preparation method of composites. The results from the research presented in this thesis show that the conductivity of nanocomposites with both amorphous and crystalline matrices significantly depends on all the specified parameters.

Previous research has shown that significant improvements in conductivity can be achieved in nanocomposites with amorphous matrices due to the close position of the CNT, which is prevented in crystalline matrices due to the existence of a crystalline layer. These considerations are also confirmed by some of the researches presented in this paper. However, there are some scientific findings that confirm that the presence of a crystalline matrix in nanocomposite materials has a very positive effect on electrical conductivity.

Key words: polymer nanocomposites, carbon nanotubes, electrical conductivity

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Polimerni materijali	2
2.1.1. Struktura polimernih materijala	2
2.2. Polimerni nanokompoziti	9
2.2.1. Metode pripreme nanokompozita	9
2.2.2. Svojstva nanokompozita	11
2.3. Ugljikove nanocjevčice	15
2.3.1 Struktura ugljikovih nanocjevčica	15
2.3.2. Modifikacija ugljikovih nanocjevčica	18
2.3.3. Svojstva ugljikovih nanocjevčica	19
3. PREGLEDNI DIO	23
3.1. Utjecaj ugljikovih nanocjevčica na vodljivost amorfni polimera	23
3.1.1. Utjecaj količine ugljikovih nanocjevčica na vodljivost amorfni polimera	23
3.1.2. Utjecaj karakteristika ugljikovih nanocjevčica na vodljivost amorfni polimera	25
3.1.3. Utjecaj parametara zamješavanja u procesu iz taline na vodljivost amorfni polimera	27
3.1.4. Utjecaj usmjerenosti ugljikovih nanocjevčica u polimernoj matrici na vodljivost amorfni polimera.....	28
3.2. Utjecaj ugljikovih nanocjevčica na vodljivost kristalasti nanokompozita	30
3.2.1. Utjecaj udjela ugljikovih nanocjevčica u polimeru na vodljivost kristalasti nanokompozita	31
3.2.2. Utjecaj načina pripreme nanokompozita na vodljivost kristalasti nanokompozita	32
3.2.3. Utjecaj modifikacije ugljikovih nanocjevčica na vodljivost kristalasti nanokompozita	34
3.2.4. Utjecaj vrste ugljikovih nanocjevčica na vodljivost kristalasti nanokompozita	37
3.2.5. Utjecaj temperature na vodljivost kristalasti nanokompozita	38
3.2.6. Utjecaj viskoznosti matrice na vodljivost kristalasti nanokompozita	39
3.2.7. Utjecaj kombinacije različitih nanopunila na vodljivost kristalasti nanokompozita	40
3.3. Utjecaj kristalnosti polimera na vodljivost nanokompozita s ugljikovim nanocjevčicama	41
4. ZAKLJUČAK	48
5. LITERATURA	50

1. UVOD

Prirodne ili sintetske tehnički upotrebljive tvari, čiju osnovu čine polimeri, nazivaju se polimernim materijalima te se ubrajaju u najvažnije tehničke tvari današnjice.

Polimerni nanokompoziti su tvorevine u kojima su punila ili ojačavala nanometarskih dimenzija raspršena u polimernoj matrici. To je skupina novih materijala u kojima punila nanometarskih veličina pridonose novim svojstvima koja ne posjeduju klasični kompoziti ili čiste komponente. Preduvjet za dobra svojstva nanokompozita jeste homogena i termodinamički stabilna dispergiranoost punila u polimernoj matrici.

Nanopunila koja su od najvećeg značaja za poboljšanje svojstava polimera su ugljikove nanocjevčice. To su, zapravo, alotropske modifikacije ugljika s cilindričnom nanostrukturom. Zbog svoje izuzetne toplinske vodljivosti te mehaničkih i električnih svojstava, od velikog su značaja za nanotehnologiju, elektroniku, optiku te mnoge druge znanosti o materijalima i tehnologijama. Također se primjenjuju kao aditivi u mnogim materijalima.

Zbog svoje dobre vodljivosti, ugljikove nanocjevčice dodane u polimer, znatno poboljšavaju vodljivost nanokompozita tako što stvaraju neprekinutu vodljivu mrežu unutar nevodljive polimerne matrice.

Cilj ovog rada je izložiti znanstvene spoznaje o utjecaju mnogobrojnih čimbenika na vodljivost nanokompozita, ali najbitnije o utjecaju stupnja kristalnosti polimerne matrice.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Polimerni materijali

Makromolekule su spojevi čija molekulska masa može biti od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna tako da su i njihove dimenzije jako velike, promjera od 10 do 1000 nm. Kondenzirani sustav makromolekula naziva se polimer. Danas se polimerima smatraju sve sintetski priređene i modificirane prirodne makromolekule. [1]

2.1.1. Struktura polimernih materijala

Struktura polimernih makromolekula može se promatrati iz dva aspekta, molekulskog i nadmolekulskog. Molekulska struktura predstavlja raspored ponavljajućih jedinica u makrolancu polimera. Nadmolekulska struktura opisuje raspored molekula unutar prostora. [2]

2.1.1.1. Molekulska struktura polimera

Postoji statički i dinamički aspekt molekulske strukture.

Statički aspekt strukture jeste struktura u stanju mirovanja, bez djelovanja vanjske sile. Predstavlja tipove i međusobne položaje strukturnih elemenata. Na ovaj aspekt strukture se može djelovati primjenom vanjske sile.

Dinamički aspekt strukture obuhvaća gibljivost makromolekule, odnosno odziv strukture na djelovanje vanjske sile. [2]

2.1.1.1.1 Statički aspekti strukture

1) Broj i vrsta ponavljajućih jedinica

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

- a) homopolimeri- polimeri čije su molekule izgrađene od kemijski samo jednog tipa ponavljajućih jedinica
- b) kopolimeri- polimeri u kojima se ponavljaju kemijski različiti tipovi ponavljajućih jedinica. Redoslijed pojavljivanja ponavljanih jedinica u makromolekuli može biti različit pa se prema tome kopolimeri mogu podijeliti na:

-statistički kopolimer- ponavljane jedinice u makromolekuli pojavljuju se Inasumično, bez reda



-alternirajući kopolimer- ponavljane jedinice u makromolekuli pojavljuju se u pravilnom redoslijedu

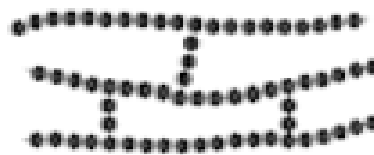




Slika 2. Shematski prikaz razgranate makromolekule [3]

c) Umrežene makromolekule

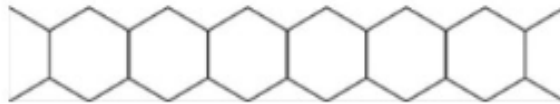
Kod umreženih polimera lanci makromolekula su međusobno povezani kovalentnim vezama. Sve ponavljajuće jedinice su povezane u jednu trodimenzionalnu mrežu (slika 3). Ovakve molekule imaju malu pokretljivost u statičnom stanju i pod djelovanjem vanjske sile u odnosu na linearne makromolekule izgrađene od istih monomera.[2]



Slika 3. Shematski prikaz umrežene makromolekule [3]

d) Ljestvaste makromolekule

Ljestvasta struktura polimera ima neprekinuti niz prstenova u kojoj su ponavljajuće jedinice povezane dvjema kemijskim vezama (slika 4). Također, postoji i poluljestvasta struktura gdje su neki od prstenova povezani jednostrukim vezama.[4]



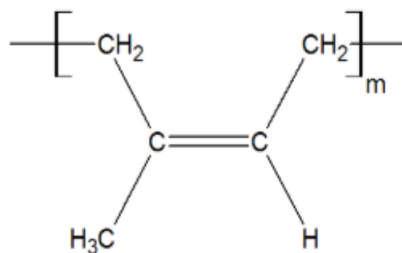
Slika 4. Shematski prikaz ljestvaste makromolekule [3]

3) Konfiguracija makromolekula

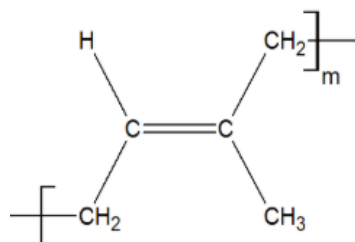
Konfiguracija makromolekula podrazumijeva prostorni razmještaj atoma ili skupina atoma oko jednog ugljikovog atoma u molekuli. Konfiguracija je određena prilikom nastajanja makromolekule. Molekula može promijeniti svoju konfiguraciju samo kidanjem postojećih veza i stvaranjem novih. [2] Konfiguracija može biti definirana prema:

a) razmještaju atoma obzirom na dvostruku vezu:

ako se prvi i četvrti ugljikov atom nalaze na istoj strani u odnosu na centralnu dvostruku vezu onda se radi o cis-konfiguraciji (slika 5), a ako se ti isti ugljikovi atomi nalaze na suprotnim stranama u odnosu na dvostruku vezu onda je riječ o trans-konfiguraciji (slika 6). [2]



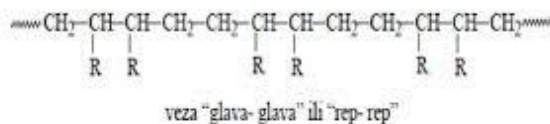
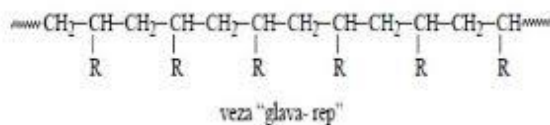
Slika 5. Primjer cis-polimera²



Slika 6. Primjer trans-polimera [2]

b) slijedu vezanja ponavljajućih jedinica:

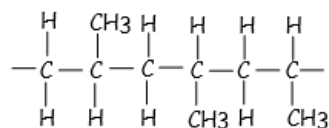
Slijed vezanja može biti oblika *glava-rep*, *glava-glava* ili *rep-rep* (slika 7).



Slika 7. Tipovi vezanja ponavljajućih jedinica [2]

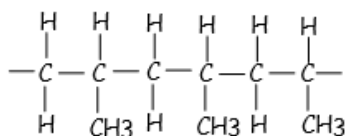
c) taktičnosti:

-ataktni polimer s nasumičnim rasporedom R skupina u makromolekuli (slika 8)



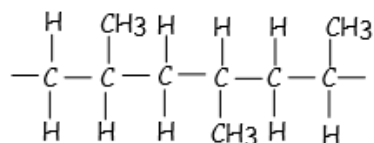
Slika 8. Primjer ataktnog polimera [2]

-izotaktni polimer s pravilnim rasporedom R skupina u makromolekuli (slika 9)



Slika 9. Primjer izotaktnog polimera [2]

-sindiotaktni polimer s pravilnim naizmjeničnim rasporedom R skupina u makromolekuli (slika 10)



Slika 10. Primjer sindiotaktnog polimera [2]

4) Konformacija makromolekula

Konformacijama se nazivaju oblici molekule koji zbog toplinskih gibanja ili utjecaja sekundarnih veza prelaze jedan u drugi rotacijom molekulnih skupina oko pojedinih kemijskih veza. Različite konformacije neke molekule nisu energijski ravnopravne. Stabilna konformacija ima minimalnu potencijalnu energiju molekule. Ostale konformacije su nestabilne i predstavljaju prijelazne oblike između dviju stabilnih konformacija.

Velika raznolikost konformacija posljedica je složenosti makromolekula i hijerarhije u razinama strukturiranja. Energijski povoljne konformacije ostvaruju se toplinskim gibanjem makromolekula, čime se ne mijenjaju koordinate centra mase makromolekule, jer je to uvijek gibanje jednog dijela makromolekule u odnosu na preostali dio.[1] Budući da konformacija makromolekula ovisi o interakcijama susjednih i udaljenih mera postoje četiri konformacijske razine:

- a) *Konformacija ponavljane jedinice* opisana je rotacijom skupina u ponavljanoj jedinici ili kod složenijih ponavljanih jedinica rotacijom oko kemijskih veza među atomima u okosnici lanca. Gibanja unutar ponavljanih jedinica podsjećaju na interna gibanja malih molekula, ali su ta gibanja ovisna od susjednih ponavljanih jedinica zbog intramolekulske interakcije atoma i molekulskih skupina iz raznih ponavljanih jedinica.[1]
- b) *Bliski konformacijski poredak* opisan je rotacijom oko kemijskih veza u glavnom lancu, a to su uglavnom veze među ponavljanim jedinicama. Sposobnost makromolekule da ostvaruje različite konformacije gibanjem ponavljanih jedinica oko C-C veze naziva se gipkost makromolekule. Samo u slučaju nekih složenih ponavljanih jedinica gipkost se može iskazati i unutar ponavljane jedinice. [1]
- c) *Daleki konformacijski poredak* određuje simetriju zavoja nastalih rotacijom većih segmenata makromolekule.[1]
- d) *Konformacija makromolekule kao cjeline* ostvaruje se kroz seriju rotacija oko veza među ponavljajućim jedinicama. Broj mogućih konformacija linearne polimerne molekule može se predočiti promatranjem segmenta sastavljenog od pet uzastopnih veza lančane makromolekule. [1]

5) Veličina makromolekula

Polimeri su polidisperzni sustavi makromolekula različitog broja ponavljanih jedinica i različitih molekulskih masa. Karakteriziraju se pomoću dva parametra, prosječnom molekulskom masom i raspodjelom molekulskih masa. [2] Prosječna brojčana molekulska masa jeste aritmetička sredina mase svih prisutnih molekula. Prosječna masena molekulska masa predstavlja doprinos masi svake pojedine skupine makromolekula u polimeru. Raspodjela molekulskih masa predstavlja omjer prosječne masene i brojčane molekulske mase.[1]

2.1.1.2. Nadmolekulska struktura polimera

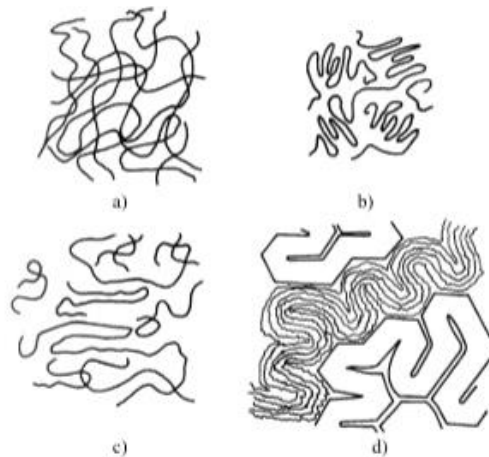
Nadmolekulska struktura općenito je struktura sastavljena od strukturnih elemenata većeg reda u odnosu na atome u molekulskoj strukturi. Ona nastaje kao rezultat prostornog uređivanja molekula zbog međumolekulskih privlačnih sila. Nadmolekulska struktura kondenzirane stvari može imati različite stupnjeve uređenosti, od bliskog poretka kakav je u kapljevina i amorfnim čvrstim tvarima, do dalekog poretka kakav je u kristalima. Raspored atoma u kristalnoj rešetki ima svojstvo periodičnosti u tri dimenzije. Daleki poredak je red na udaljenosti stotine i tisuće puta većoj od veličine molekula.

Sustav atoma ima najnižu energiju kad su atomi pravilno raspoređeni u kristalnoj rešetki, 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 gibljivost atoma i molekula, regularna struktura i povezanost molekula intermolekulskim silama. Nepovoljni uvjeti su razlog da kapljovina hlađenjem ne kristalizira, nego se na nekoj nižoj temperaturi samo fiksira jedna trenutna struktura kapljevine. Stoga se amorfna tvar može smatrati pothlađenom kapljevnom.

Između bliskog i dalekog poretka, kao dvije krajnosti uređenosti kondenziranog stanja tvari, postoje mnogi međustupnjevi uređenosti, na primjer uređenost u jednoj ili dvije dimenzije te uređenost unutar većeg broja složenih strukturnih elemenata, što je značajka kristalastih tvari. Morfologija makromolekula posljedica je različitih nadmolekulskih struktura polimera. Prema nadmolekulskoj strukturi polimeri se dijele na amorfne, kristalne, kristalaste i kapljevite kristalne polimere. [1]

1) Amorfni polimeri

Amorfna polimerna struktura odlikuje se odsutnošću bilo kojeg pravilnog poretka molekula, što znači da je sustav uvijek u stanju nereda. Amorfni čvrsti polimeri su u staklastom ili gumastom stanju ako su im makromolekulski lanci poprečno povezani, što je slučaj kod elastomera. Kristalni polimeri prelaze u amorfne iznad temperature taljenja. Uobičajno je da se amorfne makromolekule prikazuju modelom statističkog klupka. Pošto nadmolekulska struktura amornih polimera nije do kraja razjašnjena postoje neke teorije da u njihovoj strukturi ipak postoje neki elementi dalekog poretka, pa su se razvili i neki drugi modeli koji opisuju nadmolekulsku strukturu amorfne tvari (slika 11). [1]

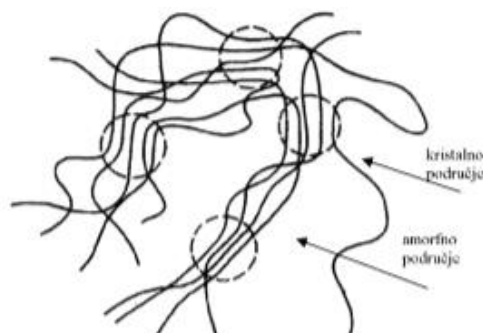


Slika 11. Nadmolekulska struktura amorfnih polimera: a) model statističkog klupka, b) konformacija statistički savijenog lanca, c) model resastih micela od savijenih lanaca, d) model vijugave strukture [1]

2) Kristalni i kristalasti polimeri

Osnovni uvjet koji određuje mogućnost stvaranja kristalnih polimera je postojanje konfiguracijski regularnih makromolekula i konformacija velike geometrijske pravilnosti, odnosno struktura ponavljajućih jedinica koja omogućava da se pojedini makromolekulski segmenti mogu pravilno poredati. Također, na mogućnost nastajanja kristalnih područja utječu međumolekulske sile. Što su sekundarne veze među linearnim makromolekulama jače to je veća i sklonost prema nastajanju uređenih kristalnih područja. [1]

Većina polimernih sustava su kristalasti, sastavljeni od kristalnih i amornih područja. Prema teoriji savijenog lanca, amorfna područja predstavljaju defekte u kristalnoj fazi. Prema starijoj teoriji resastih micela, budući da duljina makromolekule može biti tisuću puta veća od veličine kristalnih područja, jedan polimerni lanac prolazi kroz više kristalnih i amornih područja (slika 12).[1]



Slika 12. Model kristalastog polimera prema teoriji resastih micela [1]

3) Kapljeviti kristali

Ovo je poseban tip nadmolekulske strukture. Kapljeviti kristali nisu specifični samo za polimer. To su tvari čije molekule orijentiranjem ne stvaraju kristalnu strukturu nego međufazu između trodimenzionalne uređenosti kristala i uređenosti bliskog poretka kapljevina. Ovakve tvari imaju određene strukturne karakteristike i svojstva kristalnih čistih tvari, a teku kao kapljevine. [1]

2.2. Polimerni nanokompoziti

Polimerni nanokompoziti su višekomponentni sustavi koji se sastoje od polimera i anorganske komponente, kao punila ili ojačavala, kojoj je barem jedna dimenzija manja od 100 nm. Sitne čestice imaju puno veću specifičnu površinu u odnosu na njihov obujam, što povisuje njihovu topivost u vodi i kemijsku aktivnost. [5]

2.2.1. Metode pripreme nanokompozita

Nanokompoziti se mogu pripremiti iz otopine, miješanjem u masi, miješanjem u talini te *in situ* polimerizacijom polimera iz monomera u prisutnosti nanopunila. Češći način pripreme je miješanje iako i takav način pokazuje određene nedostatke. Prilikom pripreme nanokompozita, teško je postići da dispergirana faza bude nanometarske veličine jer nanočestice teže aglomeraciji kako bi smanjile površinsku energiju. Zbog teškoća prilikom razbijanja aglomerata, rezultat pripreme nanokompozita može biti zapravo mikrokompozit punjen aglomeratima nanočestica. [6]

2.2.1.1 Metoda pripreme iz otopine

Pripravom iz otopine pripremljeni su brojni nanokompoziti sa plastomerima i duromerima. Za proizvodnju kompozitnih proizvoda malih dimenzija na osnovi duromera, daljne faze procesa proizvodnje su sušenje disperzije na staklenoj podlozi i nanošenje duromera direktno na tanki sloj nanocjevčica. Nedostatak ove metode pripreme jeste to što u procesu isparavanja može doći do reaglomeracije nanocjevčica, kao i zaostajanje otapala. Priprema nanokompozita iz otopine sastoji se od dvije faze:

- 1) miješanje polimera i nanocjevčica u otapalu- snažno miješanje ili sonifikacija
- 2) kontrolirano isparavanje otapala sa ili bez vakuuma. [5]

2.2.1.2. Metoda pripreme miješanjem u masi

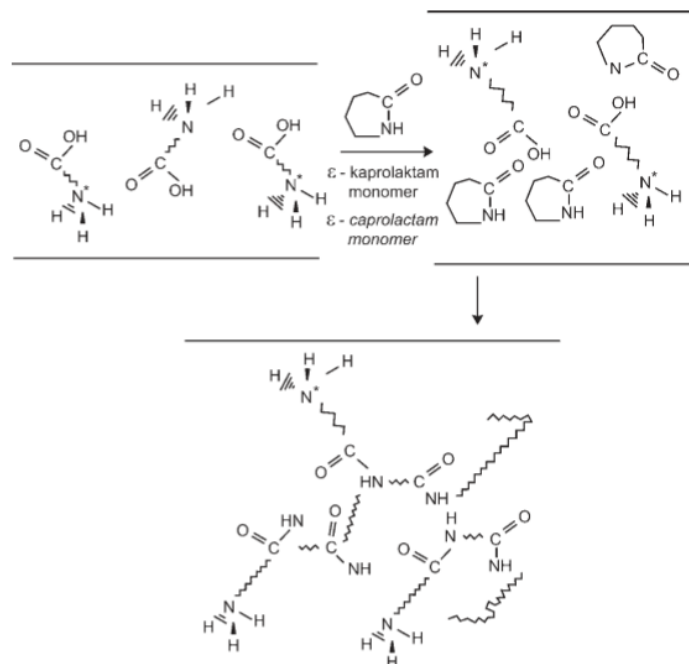
Miješanje u masi proizvoda provodi se homogenizacijom krutog polimera i nanocjevčica u različitim vrstama mlinova bez prethodnog taljenja polimerne matrice. Velika je mogućnost nastajanja porozne strukture zbog zaostalih mjehurića zraka što smanjuje mehanička svojstva.

2.2.1.3. Metoda priprave miješanjem u talini

Miješanje u talini omogućuje pripremu s polimerima koji su netopljivi u uobičajnim otapalima. U industrijske svrhe, miješanje u talini je najbolja opcija priprave nanokompozita zato što daje mogućnost visokoserijske proizvodnje, ali i manjih troškova. Ova metoda je pogodna za semikristalične polimere koji omekšavaju zagrijavanjem iznad temperature taljenja. Optimizacija temperature je jako važna. Miješanje se odvija pri visokim temperaturama što omogućuje kvalitetnije dispergiranje nanocjevčica zbog sniženja viskoznosti polimera, ali treba paziti jer previsoka temperatura može utjecati na razgradnju polimera. Proces uključuje blendanje polimerne taline sa nanocjevčicama intenzivnim smičnim silama te daljnje procesiranje na primjer ekstruzijom. [5]

2.2.1.4. In situ polimerizacija

In situ polimerizacija je postupak sintetiziranja polimera u prisutnosti nanopunila. Omogućena je znatno bolja homogenost nanokompozita nego kod sustava pripremljenih miješanjem nanocjevčica i polimera iz otopine, zbog male veličine monomernih molekula. Prednost ove metode jeste mogućnost priprave nanokompozita s velikim masenim udjelom nanocjevčica. [5]



Slika 13. Shematski prikaz nastajanja PA6 nanokompozita in situ polimerizacijom [5]

2.2.2. Svojstva nanokompozita

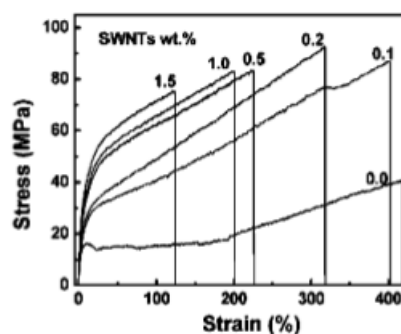
2.2.2.1. Mehanička svojstva sustava nanocjevčica/polimer

Struktura ugljikovih nanocjevčica, njihova niska gustoća i izvanredna mehanička svojstva čine ih jako poželjnim dodacima za poboljšanje svojstva polimera. Rastezni modul i čvrstoća nanokompozita obogaćenih nanocjevčicama rastu s povećanjem udjela nanocjevčica i njihovom dispergiranošću u polimernoj matrici zato što male čestice nanopunila ne stvaraju velike koncentracije naprezanja. Međutim, povećanje udjela nanocjevčica ograničeno je velikom viskoznošću nanokompozita. Također, aglomeracija nanocjevčice smanjuje modul punila u odnosu na izolirane nanocjevčice jer postoje samo slabe disperzne sile između cjevčica. Dokazano je da kovalentne veze između nanocjevčice i polimera mogu vrlo učinkovito ojačati materijal. [7]

Modul kompozitnih sustava

Uloga međupovršine matrica/punilo je značajna u kontroli modula punjenih polimera. Punila visokog modula mogu se dodati u matrice niskog modula pri čemu se opterećenje prenosi sa matrice na punilo, te dolazi do porasta modula elastičnosti nanokompozita. Drugi mehanizam koji utječe na povišenje modula, osim prijenosa opterećenja, jeste utjecaj površine punila na ograničenu gibljivost polimernih molekula, pri čemu se povećava temperatura staklastog prijelaza i modul matrice. [8]

Na slici 14 je prikazan dijagram naprezanje-deformacija za kompozit nylon 6-SWNT dobiven *in situ* polimerizacijom. Grafitiranjem polimernih lanaca na površinu SWNT dolazi do značajnog povećanja modula i prekidne čvrstoće. [9]

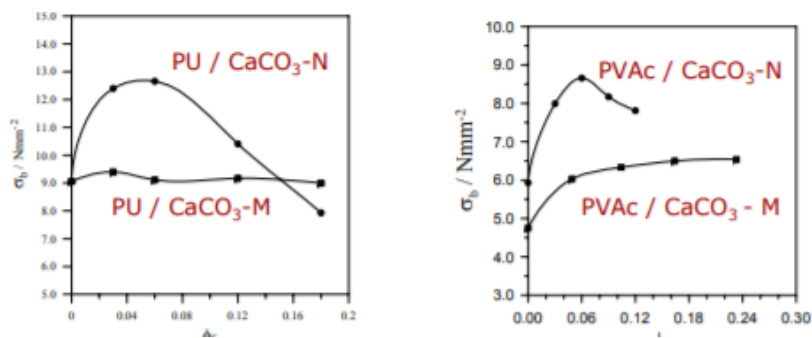


Slika 14. Naprezanje-deformacija dijagram SWNT-nylon-6 kompozita [9]

Prekidna čvrstoća

Teorije koje opisuju prekidne karakteristike nanokompozita slabo su razvijene. Utjecaj punila na svojstva nanokompozita pri djelovanju vanjskog naprezanja je poznat, ali su razlozi nejasni. Veličina, raspodjela i oblik čestica, kao i površinska modifikacija punila i agregacija utječu na proces popuštanja, a samim tim i na prekidnu čvrstoću i istežanje.

Za neke sustave sa mikropunilima moguće je postići povećanje prekidne čvrstoće, ali u sustavima sa dobro dispergiranim i raspodijeljenim nanopunilima ostvaruje se znatno veće povećanje prekidne čvrstoće sa manjim udjelima punila (slika 15.). [9]



Slika 15. Prekidna čvrstoća poliuretanskih i poli(vinil acetalnih) kompozitnih sustava sa mikropunilom (M) i nanopunilom (N) kalcijevim karbonatom [9]

Na vrijednost prekidne čvrstoće utječu i međudjelovanja između polimera i punila koja je moguće modelirati modifikacijom površine punila. [9]

Naprezanje i istežanje pri kidanju

Žilavost je površina ispod krivulje naprezanje-istežanje i jedno je od važnijih svojstava materijala. Promjena žilavosti dodatkom punila određena je promjenom prekidne čvrstoće i prekidnog istežanja, odnosno dodatkom punila dolazi do povećanja čvrstoće i smanjenja prekidnog istežanja pa se žilavost smanjuje. Razlog smanjenja prekidnog istežanja jeste smanjenje volumnog udjela polimera, budući da polimer pridonosi istežljivosti.

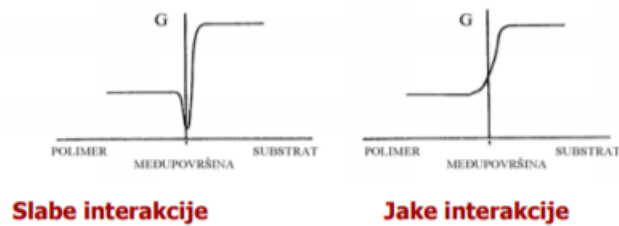
U nekim kompozitima dodatak punila uzrokovao je povećanje prekidnog istežanja što se može objasniti slabim međudjelovanjima na međupovršini polimer/čestica zbog čega nanočestice djeluju kao šupljine koje potiču popuštanje i smična naprezanja koja proširuju šupljine. [9]

2.2.2.2. Mehanizmi popuštanja u kompozitnim sustavima

Popuštanje materijala jeste proces uspostavljanja ravnotežnog stanja koji je prethodno bio narušen djelovanjem mehaničke sile ili temperaturnog gradijenta.

Na mehanizme popuštanja kod nanokompozita veliki utjecaj imaju adhezija (interakcije) i veličina čestica. Do popuštanja u materijalu dolazi na slabim mjestima u strukturi gdje je

umnožak modula i energije loma najniži. U kompozitnim materijalima taj umnožak ovisi o adheziji na međupovršini matrica/punilo (slika 16). [8]



Slika 16. Ovisnost umnoška modula i energije loma na međupovršini matrica/punilo o adheziji [8]

Do popuštanja u kompozitnim materijalima može doći:

- a) u polimernoj matrici mehanizmima smičnog popuštanja ili nastajanja i širenja napuklina.
- b) unutar agregata punila.
- c) na međupovršini matrica/punilo tzv. mehanizmom odvajanja [9]

2.2.2.3. Električna svojstva sustava nanocjevčica/polimer

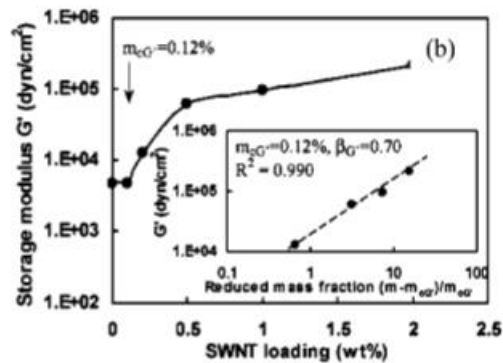
Ugljikove nanocjevčice su se pokazale kao jako dobra punila u raznim nanokompozitima. Dodatak ugljikovih nanocjevčica u polimere može poboljšati električnu vodljivost za nekoliko redova veličina bez narušavanja ostalih svojstava polimera kao što su njihova mala težina, optička prozirnost, niska viskoznost taline, itd. Sustavi nanocjevčica/polimer mogu se koristiti za prozirne vodljive premaze, premaze za zaštitu od elektromagnetskih smetnji, elektrostatsko bojanje itd. Dodatak međusobno povezanih nanocjevčica u nevodljive polimere značajno povećava električnu vodljivost nanokompozita. Svojstvo vodljivosti nanokompozita ovisi o mnogim parametrima, kao što su vrsta polimera, tip sinteze polimera, promjer nanocjevčice i mnogi drugi. [7]

Rezultati dosadašnjih istraživanja su pokazali da vodljivost i prag vodljivosti u sustavima ugljikova nanocjevčica/polimer najviše ovisi o značajkama matrice i ugljikovih nanocjevčica, kao i o dispergiranosti i raspodijeljenosti ugljikovih nanocjevčica u polimernoj matrici. Dokazano je da se značajnije poboljšanje električnih svojstava postiže s amorfnim nego s kristalnim matricama što je objašnjeno činjenicom da odsutnost kristalnog sloja polimera omogućuje međusobno blizak položaj MWCNT-ova u polimeru, a to je nužan uvjet da postizanje visoke vodljivosti. [9]

2.2.2.4. Reološka svojstva sustava nanocjevčica/polimer

Viskoelastična svojstva nanokompozita imaju primjensku važnost u svrhu obrade kompozita, kao i znanstvenu važnost u određivanju mikrostrukture kompozita. Na slici 17 prikazana je

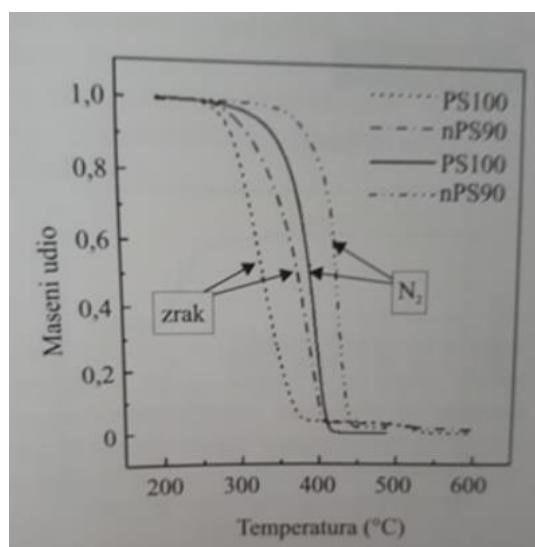
ovisnost modula pohrane o masenom udjelu punila za tipični primjer sustava nanocjevčica/polimer sa dobrom dispergiranošću nanocjevčica u poli(metil metakrilatu). Reološka svojstva ovise o dispergiranošću nanocjevčice u polimeru i promjeru nanocjevčice. Kod sustava nanocjevčica/polimer linearni viskoelastični odziv predstavlja kvalitativnu mjeru dispergiranog stanja nanocjevčice u kompozitu, pri čemu bolja dispergiranoost odgovara većoj vrijednosti modula pohrane (G') ili manjem nagibu krivulje. [7]



Slika 17. Ovisnost modula pohrane o masenom udjelu za SWNT/PMMA nanokompozit [7]

2.2.2.5. Toplinska stabilnost sustava nanocjevčica/polimer

Toplinska stabilnost se najčešće ispituje termogravimetrijskom analizom (TGA) kojom se prati promjena mase s porastom temperature. Ovo svojstvo predstavlja odraz procesa razgradnje koji se dešava u materijalu pri povišenoj temperaturi. TGA se može provoditi u struji inertnog plina (neoksidativna razgradnja) ili u struji kisika ili zraka (oksidativna razgradnja). Toplinska stabilnost se najviše povećava dodatkom slojevitih nanopunila što se objašnjava sniženjem propusnosti plinova, odnosno kisika dodatkom nanopunila čime je smanjena mogućnost oksidativne razgradnje (slika 18).



Slika 18. TGA krivulje razgradnje polistirenskog nanokompozita sa slojevitim punilom u zraku i u dušiku [8]

Na toplinsku stabilnost nanokompozita utječu intrinzička toplinska stabilnost polimera, udio nanopunila, vrsta organskog modifikatora punila, prisutnost kisika tijekom razgradnje te vrsta polimernog kompatibilizatora.

U nekim sustavima je uočeno da se toplinska stabilnost povećava do određenog udjela punila, nakon čega se stabilnost smanjuje. Taj učinak udjela punila se objašnjava utjecajem količine punila na morfologiju.

Istraživanja utjecaja nanopunila na toplinsku stabilnost uglavnom su usmjerena na sustave sa slojevitim nanopunilima. No, ugljikove nanocjevčice i istoosna nanopunila metala i metalnih oksida također mogu povećati toplinsku stabilnost. [9]

2.2.2.6. Gorivost sustava nanocjevčica/polimer

Važna karakteristika polimernih materijala za određene namjere jeste negorivost, odnosno smanjena gorivost. Najčešća usporavala gorenja polimera su spojevi koji sadrže elemente III., IV., i VII. skupine periodnog sustava, ali su oni ekološki neprihvatljivi i imaju korozivno djelovanje te povećavaju količinu gustog dima pri razgradnji materijala koji ih sadrže. Druga skupina usporavala gorenja su anorganske hidroksidne i karbonatne smjese koje se moraju dodati u velikoj količini kako bi bile djelotvorne, što za posljedicu ima sniženje fleksibilnosti, povećanje gustoće materijala te pogoršanje mehaničkih svojstava. Zbog navedenih nedostataka klasičnih usporivača gorenja, veliku pozornost pri smanjenju gorivosti polimera privukla su nanopunila. Uočeno je da dodatak slojevitih nanopunila, ugljikovih nanocjevčica i nanočestica metalnih oksida smanjuje gorivost polimernih materijala.

Učinak ugljikovih nanocjevčica na smanjenje gorivosti polimernih materijala ovisi o količini i dispergiranosti nanocjevčica u polimernoj matrici. Pri niskim koncentracijama i slaboj dispergiranosti nanocjevčica tijekom gorenja na površini se stvara struktura izoliranih otoka između kojih se nalaze pukotine kroz koje je omogućen dotok topline u nanokompozit i izlazak produkata razgradnje iz nanokompozita. Povećanjem količine i stupnja dispergiranosti ugljikovih cjevčica, u ranoj fazi gorenja se na površini stvara zaštitni kontinuirani sloj koji ima učinak toplinske barijere i sprječava izlazak produkata razgradnje iz nanokompozita. [9]

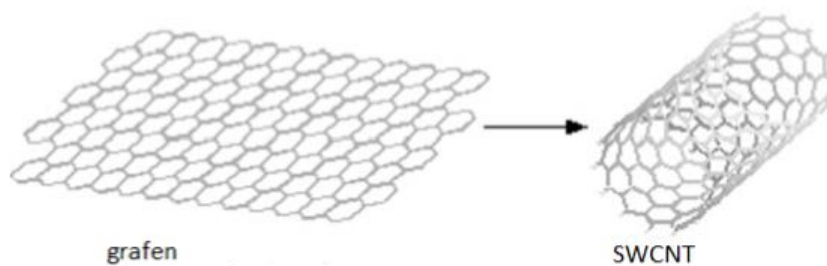
2.3. Ugljikove nanocjevčice

Ugljikove nanocjevčice su dugi cilindri kovalentno vezanih ugljikovih atoma. Postoje dva tipa ugljikovih nanocjevčica:

- 1) Ugljikove nanocjevčice sa jednom stijenkom,
- 2) Ugljikove nanocjevčice sa više stijenki

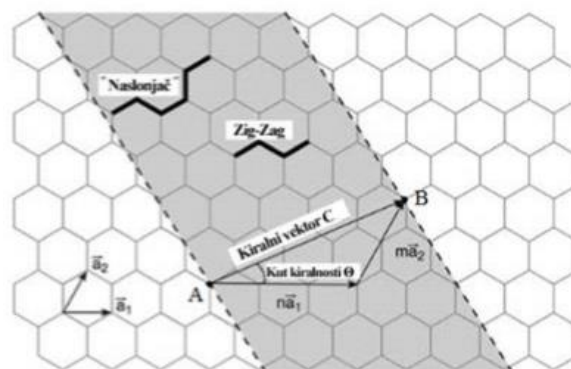
2.3.1 Struktura ugljikovih nanocjevčica

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 19).



Slika 19. Shematski prikaz transformacije grafenskog listića u SWCNT [9]

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 ϑ (slika 20).



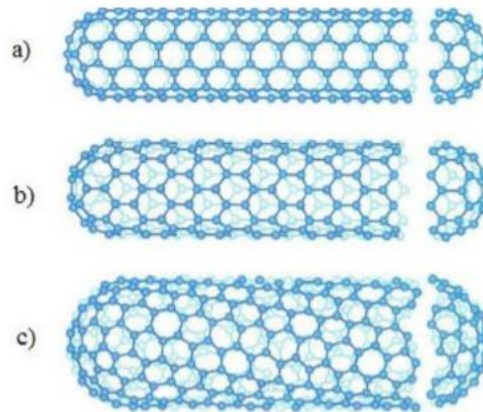
Slika 20. Shematski prikaz savijanja heksagonskog lista grafena u ugljikovu nanocjevčicu [9]

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} pa se struktura SWCNT-a može opisati $\vec{c} = n\vec{a} + m\vec{b}$, gdje n i m označavaju broj koraka u smjeru vektora \vec{a} i \vec{b} , odnosno oni definiraju molekulsku strukturu ugljikove nanocjevčice. Iz tih vrijednosti može se odrediti kiralni kut ϑ koji predstavlja kut između kiralnog i jediničnog vektora \vec{a} , te promjer ugljikove nanocjevčice.

Postoje dvije skupine ugljikovih cjevčica koje se odlikuju visokim stupnjem simetrije:

- 1) Prva skupina akiralnih SWCNT-a koja je ima strukturu (n, n) , odnosno $m=n$ i kiralni kut $\theta = \pi/6$ ili 30° nazivaju se „naslonjač“ (engl. „armchair“) nanocjevčice (slika 21a).
- 2) Druga skupina koje se zovu cik-cak (engl. zig zag) imaju strukturu $(n, 0)$ i kiralni kut $\theta = 0^\circ$ (slika 21b), odnosno vrijednost broja m iznosi 0.

Nazivi skupina su povezani sa konfiguracijom ugljik-ugljik veza u smjeru kiralnog vektora \vec{c} , odnosno oko oboda nanocjevčice. Te dvije skupine akiralnih SWCNT-ova predstavljaju strukture s najmanjim i najvećim mogućim kiralnim kutom., dok su sve ostale ugljikove nanocjevčice, strukture (n, m) s kiralnim kutom $0 < \theta < \pi/6$ kiralne (slika 21c). Ovisno o načinu sinteze nanocjevčice mogu s jedne strane biti zatvorene fullerenskim polukupolama koje sadrže topološke defekte odnosno pentagone u heksagonskoj rešetci. [9]



Slika 21. Različiti tipovi nanocjevčica sa jednom stijenkom: a) akiralna-„fotelja“, b) akiralna-„cik-cak“, c) kiralna [9]

S obzirom na postojanje delokaliziranih π veza izvan i unutar površine stijenke, SWCNT imaju mogućnost uspostavljanja van der Waalsovih veza s drugim molekulama ili međusobno. Međusobni afinitet tijekom sinteze rezultira nastajanjem supramolekulskih snopova, koji mogu sadržavati i do nekoliko stotina paralelnih SWCNT-ova.

Presjek snopa obično je nepravilan, ali je pakiranje unutar snopa SWCNT-ova sličnog promjera pravilno te se zbog toga stvaraju kristalne supramolekulske strukture. Samo je za cjevčice sličnog promjera moguće pakiranje istih u snop, pri čemu nastaje snop s pravilnim parametrom ćelije. Paralelna orijentacija cjevčica u snopu maksimalno povećava međupovršinu gdje 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 22), koje mogu imati promjer između 2 i 25 nm. Svaka od koaksijalnih nanocjevčica u MWCNT-u može imati različitu kiralnost. Udaljenost između slojeva od oko 0,34 – 0,36 nm odgovara udaljenosti između slojeva u grafitu. Najjednostavniji primjer MWCNT-a su dvostruke ugljikove nanocjevčice (DWCNT), čija struktura osigurava kombinaciju jedinstvenih svojstava koje posjeduju SWCNT te prema tome imaju veću stabilnost i krutost od SWCNT-a [9].



Slika 22. Shematski prikaz ugljikove nanocjevčice sa više stijenki [9]

2.3.2. Modifikacija ugljikovih nanocjevčica

Do danas su razvijeni brojni načini modifikacije koji se dijele na tri pristupa: kovalentnu modifikaciju, nekovalentnu modifikaciju i punjenje središnje šupljine CNT-a. [9]

a) Kovalentna modifikacija

Kovalentna modifikacija uključuje uspostavljanje kovalentnih veza između površine CNT-a i sredstva za modifikaciju. Bitna prednost ovog pristupa je stabilnost nastale veze, s obzirom da su kovalentne veze vrlo jake. Unatoč tome, ipak je moguće ukloniti sredstvo za modifikaciju s nekih ugljikovih cjevčica koje su modificirane na ovaj način. Glavni nedostatak kemijske modifikacije je mogućnost da dođe do poremećaja u elektronskoj strukturi, na primjer 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 HNO_3 i H_2SO_4 ili smjesom KMnO_4 i H_2SO_4 što rezultira otvaranjem vrhova nanocjevčica te nastajanjem i vezivanjem karboksilnih $-\text{COOH}$ skupina.

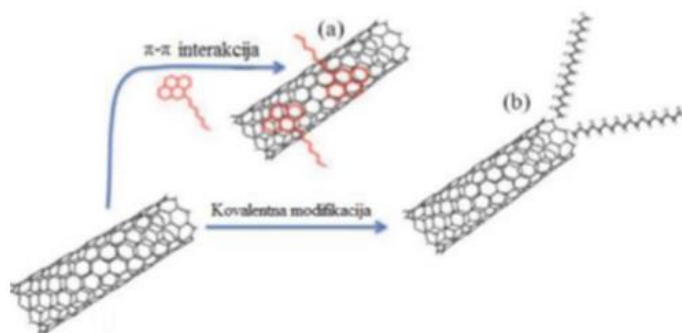
Također su razvijeni brojni pristupi kojima je moguće modificirati stijenku koja se sastoji samo od heksagona. Ovi pristupi općenito uključuju različite adicijske i supstitucijske reakcije, alternativne postupke kao što su ozonoliza, mehanokemijska modifikacija i plazma aktivacija, a kao zaseban pristup izdvaja se grafitiranje polimernim molekulama. [9]

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 Waalsovim ili $\pi - \pi$

međudjelovanjima između CNT-a i sredstva za modifikaciju. 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. Nevalentna 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). [9]



Slika 23. Postupci modifikacije površine nanocjevčica: a) nekovalentna modifikacija, b) kovalentna modifikacija [9]

2.3.3. Svojstva ugljikovih nanocjevčica

Iz strukture ugljikovih nanocjevčica proizlaze vrlo specifična svojstva koja se znatno razlikuju od svojstava drugih ugljikovih struktura, primjerice grafita ili dijamanta.

a) Intrinzička svojstva

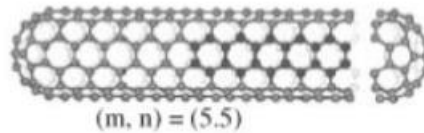
Zbog nepolarne prirode C-C veze, ugljikove nanocjevčice nisu topljive u vodi. Ugljikove nanocjevčice s jednom stijenkom ostvaruju stabilne suspenzije u nepolarnim organskim otapalima, primjerice, toluenu, dimetilformamidu i tetrahidrofuranu, ali su općenito netopive u bilo kojem mediju bez kemijske modifikacije ili površinski aktivnog sredstva.

Nanocjevčice mogu biti kovalentno funkcionalizirane zato što podliježu pravilima kemije ugljika. Krajevi nanocjevčica, koji sadrže pentagone su više deformirani i samim time reaktivniji, kao i cjevčice koje imaju manje promjere.

b) Električna svojstva

Objašnjenje električnih svojstava ugljikovih nanocjevčica proizlazi iz fizike čvrstog stanja te uključuje kvantnu teoriju strukture atoma i nastajanje kemijskih veza.

S gledišta (n,m) jako je jednostavno pravilo kojim se mogu odrediti električna svojstva SWCNT-a. Zbog velike simetrije SWCNT-i tipa strukture naslonjača, uvijek su metalni odnosno vodički. Primjer ove vrste je SWCNT (5,5) (slika 24) za koji je vidljivo da dopuštena elektronska stanja prolaze kroz K točku i da na Fermijevoj razini ima određenu gustoću elektronskih stanja te proizlazi da ima vodička svojstva. [9]



Slika 24. SWCNT (5,5) [9]

Vrlo je jednostavno odrediti svojstvo vodljivosti ostalih ugljikovih nanocjevčica na temelju teorijskih predviđanja. Opće pravilo je da su SWCNT 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.

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 može uzrokovati određeni stupanj sp^3 hibridizacije valentnih ugljikovih atoma umjesto isključivo sp^2 kao u grafenskom listiću, što rezultira odstupanjem od opisanih teorijskih predviđanja. Teorijska razmatranja vezana uz ovu problematiku mogu se sumirati na slijedeći način: 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

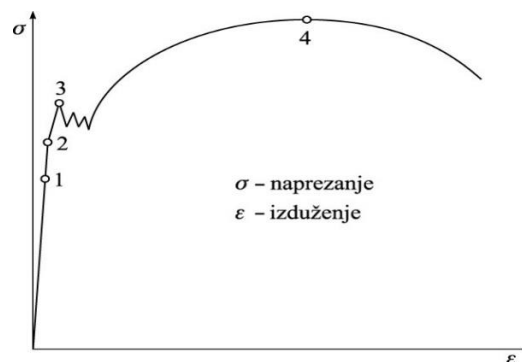
pomicanje Fermijeve razine i otvaranja nove male zabranjene zone čija je veličina proporcionalna $1/d^2$ gdje je d promjer SWCNT-a.

S obzirom da je broj dopuštenih elektronskih stanja u metalnim SWCNT-ima vrlo ograničen to može uzrokovati vrlo specifičan transport elektrona koji je nalik onom u kvantnim žicama gdje se vodljivost ostvaruje preko dobro razdvojenih diskretnih elektronskih stanja. U takvim 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 zagrijevaju, a to je vrlo važno svojstvo primjene. [9]

c) Mehanička svojstva

Mehanička svojstva opisuju ponašanje materijala pod djelovanjem mehaničke, odnosno vanjske sile, pri čemu se u materijalu javlja naprezanje i dolazi do deformacije materijala.

Na slici 25 prikazan je dijagram naprezanje (σ)- deformacija (ϵ). Na početku djelovanja mehaničke sile dolazi do elastične deformacije materijala (područje 1 na slici 25). U tom području je naprezanje materijala linearno proporcionalno deformaciji i može se opisati Hookovim zakonom, a nakon djelovanja vanjske sile materijal se vraća u prvobitni oblik. Daljnjim djelovanjem vanjske sile javljaju se trajne deformacije, karakterizirane odstupanjem od linearosti.



Slika 25. Dijagram naprezanje-deformacija [9]

Mehanička svojstva nanocjevčica ispitivana su posebnim tehnikama zbog njihovih malih dimenzija. Te tehnike su uključivale korištenje pretražnoga elektronskoga (SEM) ili transmisijskog elektronskog mikroskopa (TEM), pretražnoga sondnog mikroskopa (SPM), mikroskopa atomskih sila (AFM) ili mikromanimatora u kombinaciji sa SEM-om.

Eksperimentalnim i teorijskim spoznajama potvrđena su izvanredna mehanička svojstva ugljikovih nanocjevčica u linearnom, ali i u nelinearnom području deformacija. Mehanička svojstva 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.

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. [9]

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. 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. [9]

3. PREGLEDNI DIO

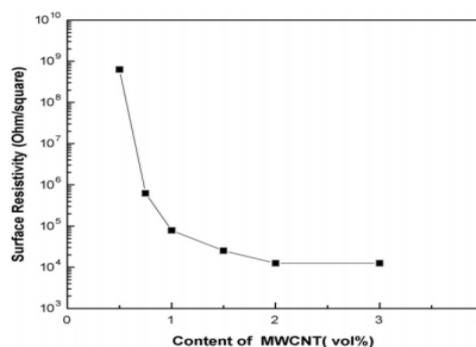
3.1. Utjecaj ugljikovih nanocjevčica na vodljivost amorfnih polimera

Utjecaj dodatka ugljikovih nanocjevčica na vodljivost polimera jeste kompleksna tema o kojoj su provedena brojna istraživanja. U ovom dijelu rada sažeto su iznesene dosadašnje znanstvene spoznaje o utjecaju ugljikovih nanocjevčica na vodljivost polimera koji imaju amorfnu matricu.

3.1.1. Utjecaj količine ugljikovih nanocjevčica na vodljivost amorfnih polimera

U ovom dijelu prikazane su znanstvene spoznaje koje dokazuju da količina ugljikovih nanocjevčica značajno utječe na vodljivost amorfnih polimera.

Hun Jin i suradnici su ispitivali površinsku otpornost i reološka svojstva nanokompozita polikarbonat (PC)/MWCNT pripremljenog metodom precipitacije. Otpornost površine je mjerena pomoću mjerača otpornosti pri sobnoj temperaturi. Na slici 26 su prikazane promjene površinske otpornosti u ovisnosti o udjelu MWCNT-a. [10]



Slika 26. Otpornost površine u ovisnosti o udjelu MWCNT-a za nanokompozit PC/MWCNT [10]

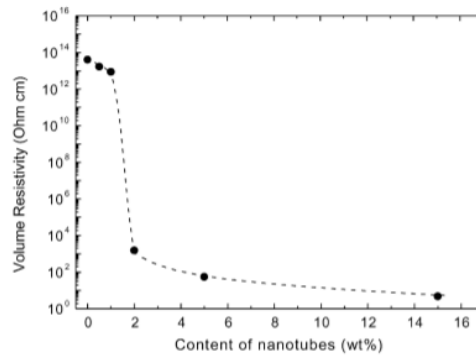
Vidljivo je da se otpornost smanjuje s porastom udjela ugljikovih nanocjevčica. Prema teoriji perkolacije, smanjenje električne otpornosti nanokompozita koji sadrži MWCNT bi trebao pratiti sljedeći izraz:

$$\sigma = k(p - p_c)^{-t} \quad (2)$$

gdje p označava volumni udio CNT-a, a p_c kritični volumni udio koji odgovara pragu vodljivosti, koji za ovaj nanokompozit iznosi 0,91 vol %. Niska vrijednost praga vodljivosti pripisuje se čistom MWCNT-u, bez dodatnih kemijskih modifikacija. [10]

Pötschke i suradnici su istraživali električna svojstva nanokompozita polikarbonat (PC)/MWCNT pripremljenog miješanjem u talini, koji sadrži od 0,5 mas. % do 15 mas. % MWCNT-a. Na slici 27 je prikazana ovisnost volumne otpornosti o udjelu MWCNT-a. Vidljivo je da dolazi do smanjenja otpornosti pri već jako malom udjelu ugljikovih nanocjevčica, te porastom udjela MWCNT-a volumna otpornost se dalje smanjuje. Pri masenom udjelu

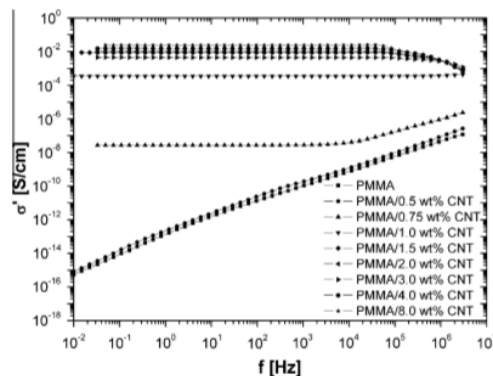
MWCNT-a od 2 % može se primijetiti stepenast pad otpornosti što se pripisuje stvaranju mreže CNT-a, te se ta vrijednost uzima kao prag električne vodljivosti. [11]



Slika 27. Učinak udjela ugljikovih nanocijevčica na volumnu otpornost nanokompozita [11]

To znači da se pri koncentraciji MWCNT-a od 1 do 2 % veliki postotak elektrona kreće kroz uzorak zahvaljujući nastaloj vodljivoj mreži nanocijevčica. Pri koncentracijama MWCNT-a većim od 2 mas. % otpornost nastavlja trend smanjenja kako se udio nanocijevčica povećava. [11]

Logakis i suradnici su istraživali termička, dinamičko-mehanička, električna i dielektrična svojstva nanokompozitnog sustava poli(metil metakrilat) (PMMA)/MWCNT pripremljenog miješanjem u talini. Električna svojstva su mjerena metodom dielektrične relaksacijske spektroskopije (DRS) u frekventijskom području od 10^{-2} do 10^6 Hz i temperaturnom području od -150 do 170 °C. Slika 28 prikazuje ovisnost električne vodljivosti o frekvenciji za uzorke čistog PMMA-a i nanokompozite sa različitim udjelima MWCNT-a, pri sobnoj temperaturi. [12]



Slika 28. Ovisnost električne vodljivosti o frekvenciji pri sobnoj temperaturi za razne uzorke [12]

Ovisno o koncentraciji nanocijevčica, primjećena su dva različita ponašanja nanokompozita. Za čistu polimernu matricu i nanokompozit PMMA/0,5 mas. % MWCNT vodljivost raste linearno sa frekvencijom, što je tipično ponašanje izolacijskog materijala. Međutim, uzorci sa udjelom MWCNT-a od najmanje 0,75 % pokazuju područje ravnog platoa što upućuje da je vodljivost neovisna o frekvenciji ispod kritične vrijednosti frekvencije. Takva neovisnost o frekvenciji je karakteristična za vodljive materijale te se proširuje u cijelom rasponu frekvencija kako se količina MWCNT-a povećava. Dakle, rezultati mjerenja vodljivosti pokazuju da se prijelaz iz

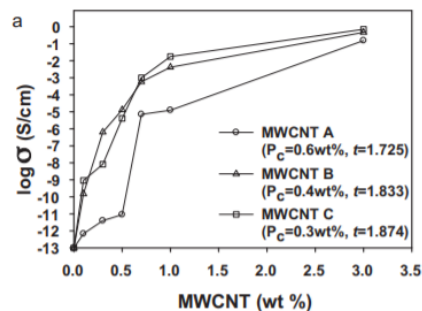
izolacijskog u vodljivi materijal, tzv. prag vodljivosti, nalazi između 0,5 i 0,75 mas. % MWCNT-a, nakon čega slijedi nagli porast vodljivosti za oko sedam redova veličina. [12]

Iz svih navedenih ispitivanja može se zaključiti da električna vodljivost amorfni polimera znatno ovisi o udjelu ugljikovih nanocjevčica. Dokazano je da se vodljivost povećava kako raste udio CNT-a. Već pri malim udjelima nanocjevčica postiže se prag vodljivosti, odnosno dovoljna količina ugljikovih cjevčica za stvaranje vodljive mreže u polimernoj matrici. Čak i nakon postizanja praga vodljivosti, električna vodljivost nastavlja trend rasta kako se udio ugljikovih nanocjevčica povećava.

3.1.2. Utjecaj karakteristika ugljikovih nanocjevčica na vodljivost amorfni polimera

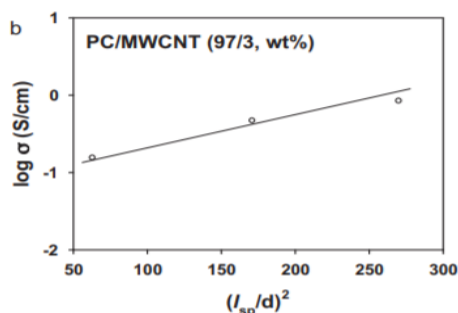
Znanstvene spoznaje iznesene u ovom dijelu rada pokazuju da karakteristike ugljikovih nanocjevčica itekako utječu na vodljivost amorfni polimernih matrica.

Istraživanja Sun Han i suradnika su se provodila na sustavu polikarbonat (PC)/MWCNT pripremljenog iz otopine uz prethodno dispergiranje ugljikovih nanocjevčica u THF-u ultrazvukom. Dokazano je da električna vodljivost nanokompozita ovisi o mezoskopskom faktoru oblika nanocjevčica (l_{sp}/d), gdje l_{sp} predstavlja statičku duljinu savijanja, a d promjer MWCNT-a. Za ispitivanje električnih svojstava PC/MWCNT nanokompozita, udio MWCNT-a se mijenjao u rasponu od 0,1 do 3,0 mas. %. Rezultati pokazuju da se električna vodljivost povećava sa povećanjem udjela ugljikovih nanocjevčica za sve nanokompozite bez obzira na vrijednosti l_{sp}/d (slika 29). [13]

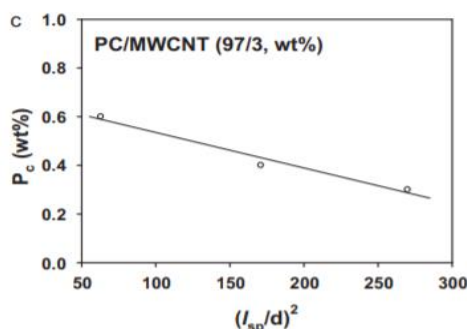


Slika 29. Električna vodljivost nanokompozita PC/MWCNT pri prazličitim udjelima MWCNT-a [13]

Slika 30 prikazuje poveznicu između električne vodljivosti nanokompozita i dimenzija nanopunila. Vidljivo je da se električna vodljivost povećava povećanjem omjera dimenzija $(l_{sp}/d)^2$ MWCNT-a, dok slika 31 prikazuje smanjenje praga vodljivosti sa povećanjem $(l_{sp}/d)^2$. [13]

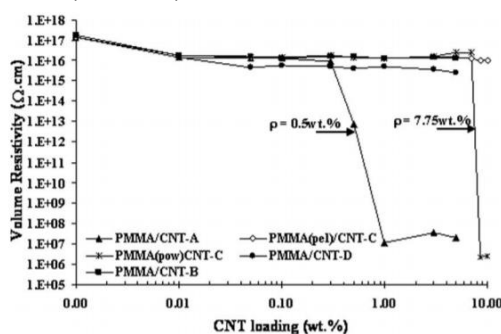


Slika 30. Ovisnost električne vodljivosti PC/MWCNT nanokompozita o omjeru dimenzija MWCNT-a [13]



Slika 31. Ovisnost praga vodljivosti PC/MWCNT nanokompozita o omjeru dimenzija MWCNT-a [13]

U radu McClory i suradnici ispitivan je poli(metil metakrilat) (PMMA)/MWCNT nanokompozit pripremljen metodom miješanja u talini u dvovijačnom ekstruderu. Za ovo istraživanje su korišteni različiti tipovi ugljikovih nanocjevčica (CNT-A, CNT-B, CNT-C i CNT-D). [14] Dobiveni rezultati upućuju na to da svakom tipu ugljikovih nanocjevčica odgovara određena veličina čestica polimerne matrice kako bi se postigla električna vodljivost. Primjerice, kada su u PMMA-a matricu promjera čestica 2mm (zrnca), dodane nanocjevčice tipa CNT-C masenog udjela 2 %, električna vodljivost se nije mogla izmjeriti. Međutim, promjenom veličine čestica PMMA-a na 250 μm (prah) dobiven je prag vodljivosti od 7,75 mas. % CNT-a. Dakle, manja veličina čestica olakšava miješanje polimernih lanaca i nanocjevčica što dovodi do povećanja vodljivosti. Najniži prag vodljivosti od 0,5 mas. % postignut je sa CNT-A tipom nanocjevčica koje se odlikuju najmanjim omjerom dimenzija (l/d), zato što se kao takve najlakše dispergiraju u polimernoj matrici (slika 32). [14]



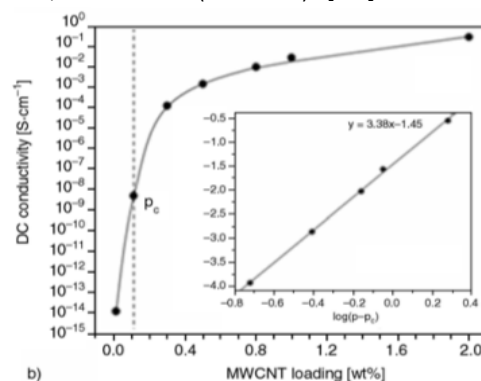
Slika 32. Promjena volumne otpornosti kao funkcija udjela CNT-a za različite uzorke PMMA (prah)/MWCNT nanokompozita [14]

Iz prikazanih rezultata istraživanja može se zaključiti da MWCNT s većim omjerom dimenzija (l/d) imaju niži prag vodljivosti te znatnije doprinose vodljivosti sustava.

3.1.3. Utjecaj parametara zamješavanja u procesu iz taline na vodljivost amorfnih polimera

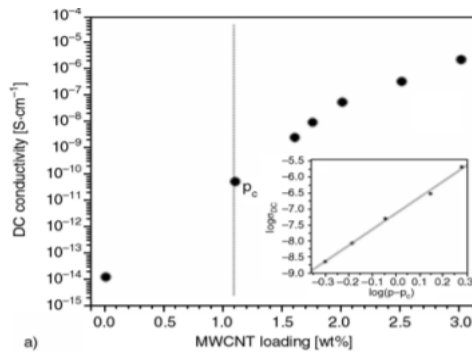
Dosadašnja istraživanja upućuju na značajan učinak parametara zamješavanja tijekom pripreve nanokompozita iz taline na vodljivost amorfnih polimera, što je objašnjeno u daljnjem tekstu.

Maiti i suradnici su ispitivali pripravu visoko vodljivog nanokompozita polikarbonat (PC)/MWCNT pri veoma niskim udjelima ugljikovih nanocjevčica koristeći jednostavnu metodu miješanja u talini te su analizirali toplinska i morfološka svojstva nanokompozita. Kako bi se dobio takav kompozit, miješanje u talini PC-a i MWCNT-a se provodi pri temperaturi oko 350 °C što rezultira jednolikom raspodjelom i dispergiranošću ugljikovih nanocjevčica u polimernoj matrici i velikim poboljšanjem električnih svojstava čak i pri malim udjelima MWCNT-a. Miješanje taline i CNT-a na tako visokoj temperaturi smanjuje viskoznost PC-a, te time povećava sposobnost kvašenja ugljikovih nanocjevčica s talinom polimera, što omogućava bolje dispergiranje MWCNT-a u matrici polimera. Dakle, visoka električna vodljivost PC/MWCNT nanokompozita postignuta je pri veoma maloj količini MWCNT-a sa niskim pragom vodljivosti, koji iznosi 0,11 mas. % (slika 33). [15]



Slika 33. Ovisnost električne vodljivosti o udjelu MWCNT-a za nanokompozit PC/MWCNT pripremljen miješanjem u talini pri temperaturi 350 °C [15]

Isti nanokompozit pripremljen miješanjem u talini pri nižoj temperaturi od 280 °C pri kojoj polimer ima veću viskoznost što rezultira slabijom dispergiranošću CNT-a u polimernoj matrici te samim time i većim pragom vodljivosti od 1,1 mas. % (slika 34). [15]



Slika 34. Ovisnost električne vodljivosti o udjelu MWCNT-a za nanokompozit PC/MWCNT pripremljen miješanjem u talini pri temperaturi od 280 °C [15]

U istraživanju Pötschke i suradnici također je pripremljen sustav polikarbonat (PC)/MWCNT ekstrudiranjem mješavine polikarbonata i koncentrata (*eng.* Mastebatch) u dvovijčanom ekstruderu sa različitim količinama MWCNT-a, od 0,5 do 5 mas. %. Dobiveni prag vodljivosti nanokompozita, pripremljenog pri temperaturi od 260 °C, iznosi 1,4 mas. % MWCNT-a. Produljenje vremena zamješavanja može značajno poboljšati raspodjelu MWCNT-a u polimernoj matrici. Pri koncentracijama blizu praga vodljivosti, produljeno vrijeme zamješavanja može pretvoriti nevodljivi sustav u vodljivi. Osim vremena zamješavanja, na dispergiranost ugljikovih nanocjevčica utječe i brzina okretaja pužnih vijaka, međutim ovaj učinak značajno ovisi o pragu vodljivosti. Za udjele MWCNT-a ispod praga vodljivosti pojačana brzina okretaja uzrokuje bolju dispergiranost nanopunila, dok za udjele MWCNT iznad praga vodljivosti učinkovit prijenos mehaničke energije, zbog stvaranja mreže nanocjevčica, može dovesti do loma MWCNT-a te samim time i smanjenja vodljivosti nanokompozita. [16]

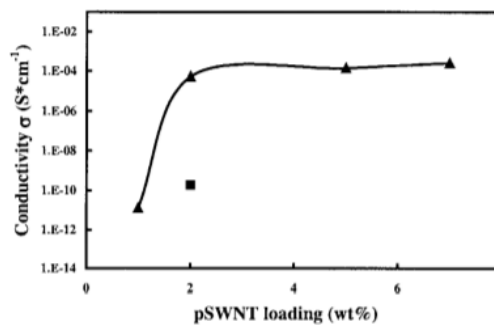
Navedene spoznaje upućuju na znatan učinak vremena zamješavanja, brzine okretaja pužnih vijaka te temperature pri kojoj se provodi miješanje u talini. Viša temperatura miješanja utječe na smanjenje viskoznosti polimera te samim time na bolju dispergiranost CNT-a u polimernoj matrici. Produljeno vrijeme zamješavanja također može poboljšati raspodjelu CNT-a. Parametar brzine okretaja pužnih vijaka ovisi o pragu vodljivosti. Dakle, za udjele CNT-a ispod praga vodljivosti veća brzina okretaja vijaka dovodi do bolje dispergiranosti nanocjevčica, dok za udjele iznad praga vodljivosti veća brzina može uzrokovati lom CNT-a što dovodi do smanjenja vodljivosti nanokompozita.

3.1.4. Utjecaj usmjerenosti ugljikovih nanocjevčica u polimernoj matrici na vodljivost amorfni polimera

Dosadašnja ispitivanja su pokazala da prag vodljivosti ovisi, ne samo o koncentraciji, nego i o usmjerenosti ugljikovih nanocjevčica.

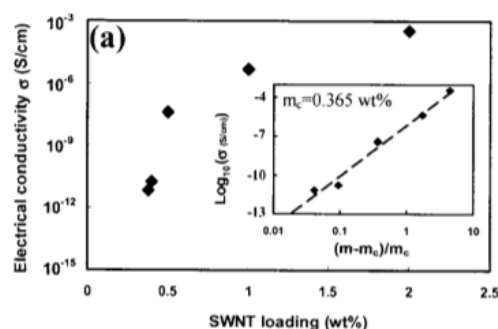
U istraživanju Du i suradnici su koagulacijskom metodom pripravili PMMA/SWCNT nanokompozite čija je električna vodljivost mjerena metodom četiri kontakta pri sobnoj temperaturi. Poravnanje nanocjevčica u polimernoj matrici uveliko utječe na električnu vodljivost nanokompozita. Kompozit sa poravnatim nanocjevčicama se odlikuje električnom

vodljivošću koja je za 5 redova veličina niža od one koju posjeduje kompozit sa nepravilnim nanocjevčicama i istim udjelom SWCNT-a. Na slici 35 je vidljivo da se električna vodljivost nanokompozita sa nepravilnim nanocjevčicama pri masenom udjelu nanocjevčica od 2 % značajno povećala, dok se kod onih sa poravnatim nanocjevčicama povećala neznatno. Električna vodljivost sustava s nepravilnim česticama ostaje konstantna sa daljnjim povećanjem udjela SWCNT-a, a prag vodljivosti se postiže pri udjelu nanocjevčica od 1 mas. %. [17]



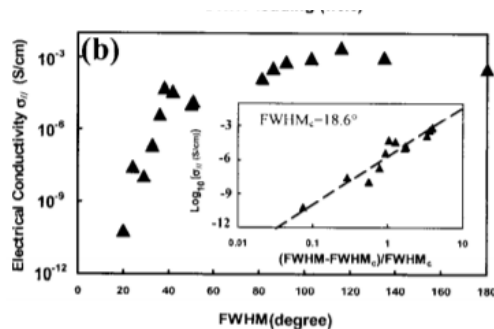
Slika 35. Električna vodljivost PMMA/SWCNT nanokompozita u ovisnosti o udjelu SWCNT-a sa različito usmjerenim nanocjevčicama [17]

Du i suradnici su pripravili nekoliko PMMA/SWCNT nanokompozita metodom koagulacije koja osigurava jednoliku dispergiranost snopova SWCNT-a u matrici PMMA-a. Električna vodljivost pripremljenih nanokompozita je mjerena visoko-impedancijskim elektrometrom pri sobnoj temperaturi. Dobiveni rezultati su opisani pomoću Lorentzove funkcije čija puna širina na pola maksimuma (FWHM, eng. full width at half-maximum) kvantitativno opisuje usmjerenost SWCNT-a u matrici. Povećanje FWHM-a od 0 ° (potpuno poravnati) do 180 ° (izotropni), odgovara povećanju izotropije SWCNT-a. Za vruće prešane kontrolne uzorke potvrđeno je, pomoću x-zraka, da su potpuno izotropni. Električna vodljivost izotropnih PMMA/SWCNT nanokompozita se povećava s povećanjem udjela SWCNT-a (slika 36a). [18]



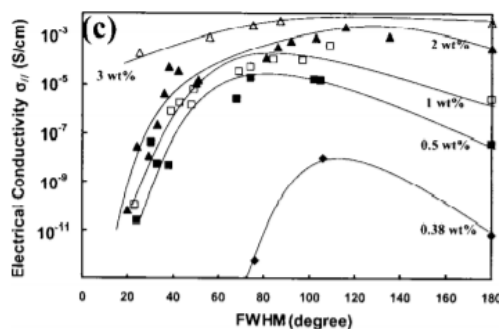
Slika 36a. Električna vodljivost izotropnog PMMA/SWCNT nanokompozita u ovisnosti o udjelu SWCNT-a [18]

Pri masenom udjelu SWCNT-a od 2 %, električna vodljivost, paralelna kutu usmjerenja poravnatih SWCNT-a, značajno raste od $6,5 \times 10^{-11}$ S/cm do $4,4 \times 10^{-6}$ S/cm, pri vrijednostima FWHM-a od 20 ° do 36 ° (slika 36b). [18]



Slika 36b. Električna vodljivost 2 mas. % PMMA/SWCNT nanokompozita u ovisnosti o usmjerenosti SWCNT-a [18]

Kada su SWCNT gotovo potpuno poravnate (mala vrijednost FWHM) rijetko se međusobno dotiču te zbog toga ne stvaraju vodljive mreže pri malim udjelima SWCNT-a (<3 mas. %). Povećanjem izotropije (raste FWHM vrijednost) SWCNT se počinju međusobno doticati te se pri kritičnoj vrijednosti FWHM-a stvara vodljiva mreža i električna vodljivost raste do određene vrijednosti FWHM-a, nakon čega se dalje smanjuje (slika 36c). [18]



Slika 36c. Električna vodljivost PMMA/SWCNT nanokompozita u ovisnosti o usmjerenosti SWCNT-a za različite koncentracije nanopunila [18]

Iz dobivenih rezultata istraživanja može se zaključiti da se bolja električna vodljivost postiže s neporavnatim nego s poravnatim ugljikovim nanocjevčicama. Potpuno poravnate nanocjevčice se rijetko dodiruju te zbog toga nije moguće stvoriti vodljivu mrežu pri malim udjelima CNT-a.

3.2. Utjecaj ugljikovih nanocjevčica na vodljivost kristalastih nanokompozita

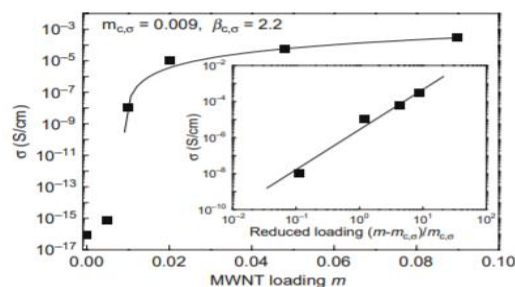
Kako je prikazano u prethodnom poglavlju (3.1) brojni su utjecaji dodatka ugljikovih nanocjevčica na vodljivosti nanokompozita na osnovi amorfnih polimera. U kristalastim polimerima učinci su znatno kompleksniji. Naime, dokazano je da ugljikove nanocjevčice kao i brojna druga nanopunila utječu na stupanj kristalnosti, uređenost kristalne faze i brzinu kristalizacije polimerne matrice. S obzirom na to da ovi utjecaji mijenjaju morfologiju kristalastog polimera time utječu na vodljivost nanokompozita, U ovom dijelu rada prikazana su istraživanja koja upućuju na koji učinci i kako utječu na kristalnost i na električnu vodljivost nanokompozita na osnovu kristalastih polimera.

3.2.1. Utjecaj udjela ugljikovih nanocjevčica u polimeru na vodljivost kristalastih nanokompozita

U ovom dijelu dan je pregled dosadašnjih istraživanja koja su pokazala da električna vodljivost znatno ovisi o udjelu ugljikovih nanocjevčica u nevodljivoj polimernoj matrici.

Hu i suradnici istraživali su utjecaj koncentracije ugljikovih nanocjevčica na vodljivost nanokompozita poli (etilen tereftalat) (PET)/MWCNT pripremljenog koagulacijskom metodom. [19] Raspodjela i dispergiranoost izvornih i pročišćenih ugljikovih nanocjevčica promatrane su TEM i SEM mikroskopima. TEM mikroskopom su uočene guste nakupine nepročišćenih nanocjevčica koje sadrže određene nečistoće, dok su pročišćene nanocjevčice puno manje zamršene. Također je uočena homogena dispergiranoost MWCNT-a u PET matrici

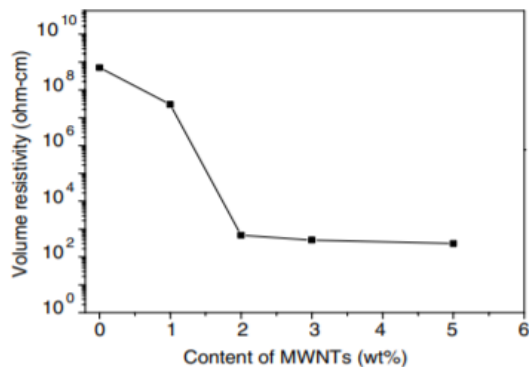
Električna vodljivost određena je mjerenjem jakosti struje pri različitim naponima. Dobivene I-U krivulje pokazuju dobru linearnost što ukazuje na to da prate Ohmov zakon. Električni otpor određen je kao recipročna vrijednost nagiba krivulja, a zatim se iz otpora izračunala vodljivost. Na grafu 37 je prikazana dobivena ovisnost vodljivost nanokompozita o udjelu MWCNT-a.



Slika 37. Električna vodljivost PET/MWCNT nanokompozita [19]

Čisti PET je odličan izolacijski materijal sa niskom vodljivošću ($8,6 \times 10^{-17}$ S/cm), a dodatkom MWCNT-a masenog udjela od 0,5 do 1,0 % vodljivost se poveća za 8 redova veličina što se može objasniti formiranjem vodljive mreže ugljikovih nanocjevčica kroz matricu PET-a. Dakle, zaključeno je da se povećanjem koncentracije ugljikovih nanocjevčica povećava vodljivost nanokompozita. Pri sobnoj temperaturi dobiven je jako nizak prag vodljivosti od 0,9% MWCNT-a, što se objašnjava homogenom dispergiranošću MWCNT-a u polimernoj matrici. [19] Rezultate vodljivosti u ovom radu nisu povezivali sa kristalnom strukturom polimera.

Seo i suradnici su istraživali utjecaj dodatka ugljikovih nanocjevčica (CNT) na električna i reološka svojstva sustava polipropilen (PP)/CNT pripremljenog miješanjem u talini. [20] Na slici 38 je prikazana ovisnost električne volumne otpornosti o udjelu MWCNT-a za sustav PP/MWCNT.



Slika 38. Električna otpornost sustava PP/MWCNT [20]

Vidljivo je da se pri određenom udjelu nanopunila otpornost sustava naglo snižava što je rezultat stvaranja vodljive mreže ugljikovih nanocjevčica. Prag vodljivosti je između 1 i 2 mas. % MWCNT-a. Otpornost ovog sustava mjerena je pri istosmjernoj struji iz čega se izračunala volumna vodljivost prema jednadžbi:

$$\rho = R * \frac{A}{l} \quad (3)$$

U ovom radu nije istraživana utjecaj dodatka punila na kristalnost polimerne polipropilenske matrice.

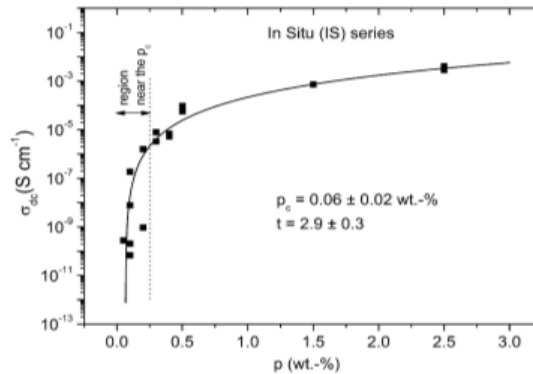
Iz prikazanih rezultata vidljivo je da se dodatkom vodljivih ugljikovih nanocjevčica električna vodljivost može znatno povećati i za više od desetak redova veličina. Ova istraživanja u skladu su s teorijom perkolacije koja upućuje da se znatno povećanje vodljivosti postiže iznad praga vodljivosti (p_c), odnosno kada je količina ugljikovih nanocjevčica dostatno velika da se stvori neprekinuta vodljiva mreža kroz polimernu matricu kuda prolazi električna struja (slika 37). Pri udjelima većim od praga vodljivosti vodljivost i dalje raste ali puno manje jer se daljnjim povećanjem količine ugljikovih nanocjevčica povećava broj kontakata među njima.

3.2.2. Utjecaj načina pripreme nanokompozita na vodljivost kristalastih nanokompozita

Ranija istraživanja pokazala su da način pripreme nanokompozita ima utjecaj na električnu vodljivost.

Logakis i suradnici su istraživali utjecaj dispergiranosti i raspodjele ugljikovih nanocjevčica u polimernoj matrici na električna svojstva, odnosno prag vodljivosti (p_c) nanokompozita poli(etilen tereftalat)/MWCNT pripravljenog na 3 različita načina: *in situ* polimerizacijom PET-a u prisutnosti MWCNT-a, dodatkom MWCNT-a u talinu PET-a i metodom miješanja u talini koncentrata PET-CNT (eng. Masterbatch), koji je pripravljen *in situ* polimerizacijom.[21] Raspodjela i dispergiranost MWCNT-a u polimernoj matrici proučavane su pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) i transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM). Pomoću oba mikroskopa uočeno je da su ugljikove nanocjevčice homogeno dispergirane i raspodjeljene unutar polimerne matrice bez ikakvih naznaka aglomeracije, bez obzira na

korišteni način pripreme nanokompozita. Vodljivost sustava mjerena je dielektričnom impedancijskom spektroskopijom. Grafički je prikazana ovisnost vodljivosti o masenom udjelu ugljikovih nanocjevčica za skupinu uzoraka pripremljenih *in situ* polimerizacijom (slika 39).



Slika 39. Ovisnost vodljivosti o udjelu ugljikovih nanocjevčica uzorake propravljene *in situ* polimerizacijom [21]

Vodljivost se dobila ekstrapolacijom točaka na y-os te se izračunao prag vodljivosti za različite udjele ugljikovih nanocjevčica, prema sljedećem izrazu:

$$\sigma(p) = (p - p_c)^t \quad (4)$$

gdje je p volumni udio ugljikovih cjevčica, p_c volumni udio koji odgovara pragu vodljivosti, a t eksponent povezan sa dimenzionalnošću istraživanog sustava koji bi teorijski, za statičku perkolacijsku mrežu, trebao iznositi 2. Rezultati istraživanja su pokazali da svi uzorci, bez obzira na način pripreme, imaju nizak prag vodljivosti. Međutim, najniži prag vodljivosti pokazuju uzorci pripremljeni *in situ* polimerizacijom ($p_c = 0.06$ mas. %) zbog niske viskoznosti monomera što olakšava dispergiranje ugljikovih nanocjevčica u polimernoj matrici. Najviši dobiveni prag vodljivosti imaju uzorci pripremljeni postupkom iz taline (p_c u rasponu punila 0.10–0.20 mas. %), dok sustavi pripremljeni metodom miješanja u talini koncentrata PET-CNT imaju prag vodljivosti p_c u rasponu 0.05–0.10 mas.%. Prema ovim istraživanjima, *in situ* polimerizacija se pokazala idealnom za pripremu vodljivih nanokompozita sa jako niskim pragom vodljivosti. Rezultate promjene vodljivosti autori ne povezuju s kristalastom strukturom polimera. [21]

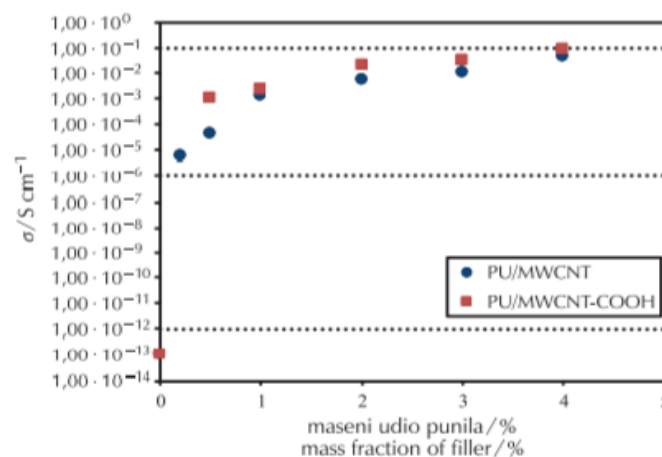
Zaključno, rezultati prikazanih istraživanja pokazala su da način pripreme nanokompozita ima značajnu ulogu u ostvarivanju vodljivosti nanokompozita. Iako je povećanje vodljivosti postignuto u svim nanokompozitnim sustavima bez obzira na način pripreme, udio punila kod kojeg dolazi do znatnog povećanja vodljivosti (p_c) znatno se razlikuje. Prema istraživanjima način pripreme utječe na homogenu raspodjelu ugljikovih nanocjevčica u polimernoj matrici, a time i na p_c vrijednost.

3.2.3. Utjecaj modifikacije ugljikovih nanocjevčica na vodljivost kristalastih nanokompozita

U ovom poglavlju prikazane su znanstvene spoznaje koje upućuju da modifikacija ugljikovih nanocjevčica utječe na vodljivost sustava na osnovu kristalastih matrica.

U istraživanju Logakis i suradnici također su ispitivana električna svojstva nanokompozita s MWCNT-ovim funkcionaliziranim OH-skupinama pripremljenih *in situ* polimerizacijom.[21] Rezultati pokazuju da takvi kompoziti imaju lošija električna svojstva u usporedbi sa nefunkcionaliziranim nanokompozitima što je vjerovatno posljedica kidanja π veza između sp^2 hibridiziranih orbitala što rezultira smanjenjem vodljivosti ugljikovih nanocjevčica i posljedično smanjenjem vodljivosti sustava.

Lučić Blagojević i suradnici istraživali su utjecaj dodatka višestjenih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT) te MWCNT-a modificiranog COOH skupinama u rasponu udjela od 0 do 4% na mehanička, električna i toplinska svojstva poliuretana. [22] Nanokompoziti su pripremljeni dispergiranjem nanopunila u otopini poliuretana u acetonu i laganim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi. Električna vodljivost ovih sustava mjerena je metodom četiri kontakta pri jakosti struja od 0,001 mA do 2 mA pri čemu je mjerena pad napona kroz uzorak. S obzirom da dostupnim instrumentima nije bilo moguće odrediti vodljivost čistog PU-a, korištena je literaturna vrijednost koja iznosi $10^{-13} \text{ Scm}^{-1}$. Na slici 40 je vidljivo da se dodatkom punila vodljivost povećava za više od 11 redova veličina, s tim da je najveća promjena u vodljivosti vidljiva u rasponu od 0 do 0,5 % nanopunila za sustav PU/MWCNT-COOH, odnosno u rasponu od 0 do 0,2 % nanopunila za sustav PU/MWCNT, gdje se vodljivost povećava za oko 7 redova veličina.



Slika 40. Utjecaj masenog udjela MWCNT na vodljivost poliuretana [22]

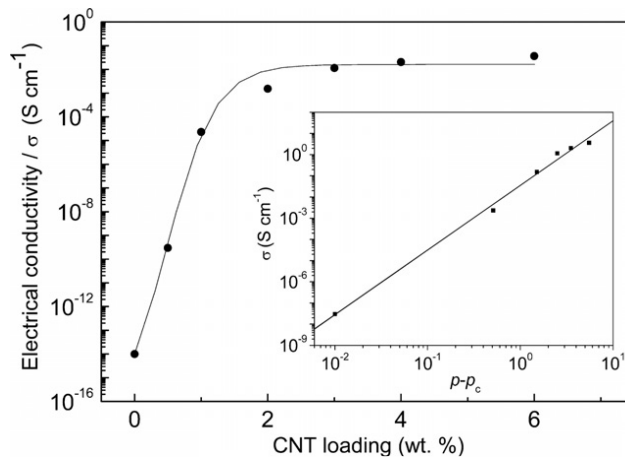
Ova promjena upućuje na formiranje trodimenzionalne mreže ugljikovih nanocjevčica u nevodljivom polimeru koja potiče povećanje vodljivost nanokompozita. Za sustav PU/MWCNT prag vodljivosti je ispod 0,2 % masenog udjela nanopunila, dok se za sustav PU/MWCNT-COOH prag vodljivosti proteže od 0,2 do 0,5% masenog udjela nanopunila. Sustav PU/MWCNT-COOH ima veću vodljivost zbog boljih međudjelovanja i raspodjeljenosti nanopunila u matrici polimera. Ovakvi nanokompoziti imaju mogućnost primjene za odvođenje elektrostatskog naboja i elektrostatskog bojanja. [22]

Lučić Blagojević i suradnici također su istraživali utjecaj dodatka višestjenih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT) te ugljikovih nanocjevčica modificiranih COOH skupinama (MWCNT-COOH) u rasponu masenih udjela od 0 do 4 mas. % na morfologiju i toplinska svojstva termoplastičnog poliuretana (TPU). [23] Optičkim polarizacijskim mikroskopom ispitivana je morfologija nanokompozita i raspodijeljenost ugljikovih nanocjevčica. Iz dobivenih mikrografija vidljivo je da se dodatkom obje vrste punila narušava krupna sferolitna morfologija PU-a tako što se dodatkom nanopunila povećava prosječna gustoća sferolita, dok se njihova veličina smanjuje. Također je vidljivo da se bolja raspodjeljenost punila unutar matrice PU-a postiže u sustavu PU/MWCNT-COOH. Razlog tome može biti da je u otopini PU-a u acetonu prije sušenja filma punilo MWCNT slabije raspodjeljeno zbog svoje nepolarne prirode, kako je utvrđeno metodom kontaktnog kuta. Također, međudjelovanja između skupina COOH na površini MWCNT-a i esterskih karbonilnih skupina u poliuretanskom lancu te smanjenje van der Waalsovih sila između MWCNT-COOH, utječu na bolju dispergiranoost MWCNT-COOH punila. [23] Rezultati DSC-a u neizotermnim i izotermnim uvjetima pokazali su da dodatak punila MWCNT i MWCNT-COOH znatno utječe na toplinska svojstva matrice PU. Oba punila ubrzavaju kristalizaciju mekog nepolarnog segmenta i povećavaju kristalnost matrice PU u neizotermnim i izotermnim uvjetima. [23] Unatoč slabijoj raspodijeljenosti punila MWCNT, taj učinak znatnije je izražen za sustave PU s tim punilom nego s punilom MWCNT-COOH, što se može pripisati boljoj kompatibilnosti između nepolarnog punila MWCNT i nepolarne faze matrice PU, kao i činjenici da skupine na površini MWCNT-a, u ovom slučaju skupine COOH, smanjuju nukleacijski učinak tog nanopunila. Analizom pikova taljenja nakon faze zagrijavanja može se zaključiti da u sustavima PU s punilom MWCNT u odnosu na sustave s punilom MWCNT-COOH nastaje veći udio slabije uređene kristalne faze mekog segmenta matrice PU. U okviru istraživanja [22,23] uočene razlike u vodljivosti sustava s MWCNT i MWCNT-COOH punilom ne povezuju se s razlikama u kristalnosti nanokompozita.

Zeng i suradnici su istraživali povećanje električne vodljivosti nanokompozita gdje su ostvarene slabe interakcije između polimera i nanopunila. [24] Nanokompozitni sustav je pripremljen metodom miješanja u talini.

Interakcije između polimera i nanopunila bitno ovise o svojstvima površine obje komponente. Vrijednosti energije površine pokazuju da nanopunila imaju daleko veću energiju površine od polimera iz čega se može zaključiti da postoji težnja polimera da se nakupljaju na površini punila kako bi se smanjila ukupna energija sustava. Međutim, to može izazvati povećanje otpora između punila što može dovesti do niske električne vodljivosti. [15] Dakle, smanjenje energije površine punila može biti rješenje za ovaj problem. Modificirane ugljikove nanocjevčice (g-CNT) pripravljene su zagrijavanjem komercijalno sintetiziranih MWCNT pri temperaturi 2600 °C u argonu visoke čistoće kako bi se uklonili strukturni defekti i smanjila slobodna energija MWCNT. [24]

Tako modificirane ugljikove nanocjevčice (g-CNT) imaju manju vrijednost površinske energije te kao takve mogu utjecati na interakcije između CNT-a i polimera, čime se može smanjiti kontaktna otpornost između CNT-a i posljedično povećati električna vodljivost nanokompozitnog sustava (slika 41).



Slika 41. Električna vodljivost POM/g-CNT sustava [24]

Ispitivan je učinak g-CNT-a na svojstva kristalnosti g-CNT/POM (polioksimetilen) sustava. U usporedbi sa čistim POM-om, sustav g-CNT/POM ima manju brzinu kristalizacije što je posljedica slabih interakcija između CNT-a i POM-a. [15] Inače, ugljikove nanocjevčice imaju ulogu agenasa nukleacije koji potiču kristalizaciju polimera, međutim u ovom istraživanju g-CNT nisu potakli kristalizaciju i samim time nisu povećali brzinu kristalizacije POM-a. Razlog tome je što g-CNT imaju malu površinsku energiju i slabu sposobnost kvašenja te je teško potaknuti nagomilavanje polimernih lanaca na njihovoj površini. Prisutnost g-CNT-a u talini POM-a može spriječiti preuređivanje polimernih lanaca tijekom kristalizacije i tako rezultirati smanjenjem brzine kristalizacije nanokompozita. Nanokompozitni sustav g-CNT/POM sa masenim udjelom CNT-a od 1% pokazuju najmanju brzinu kristalizacije. Ako je udio CNT-a 2% i veći onda se vodljiva mreža nanocjevčica u polimernoj matrici formira i prije same kristalizacije zbog čega brzina kristalizacije ostaje ista kao kod čistog POM-a. [24]

Sustav g-CNT/POM ima visok stupanj kristalnosti što pri malim udjelima nanocjevčica potpomaže povećanje električne vodljivosti ovog kompozita zbog selektivnog nagomilavanja CNT-a u amorfnoj fazi polimerne matrice POM-a. Prag vodljivosti ovog nanokompozita je pri 0,5 mas. %. Visoka vodljivost i nizak prag vodljivosti ovog sustava se može povezati sa slabim interakcijama između punila i polimera te visokom kristalnošću POM-a. [24]

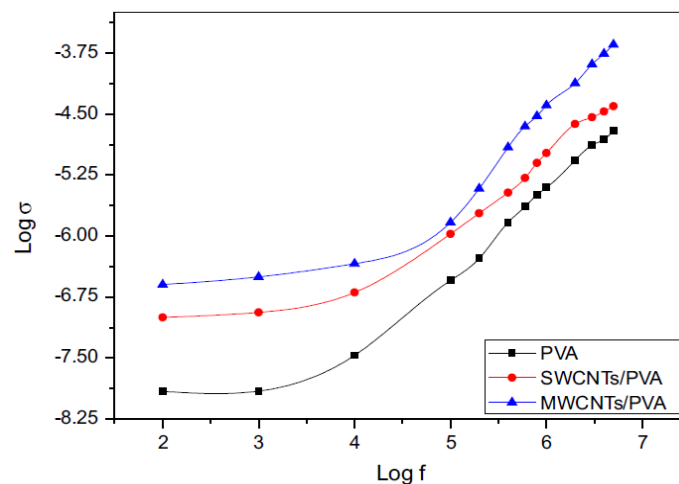
Iz prikazanih spoznaja može se zaključiti da modifikacija ugljikovih nanocjevčica ima znatan učinak na električnu vodljivost sustava. Rezultati pokazuju da modifikacija može imati dvojak utjecaj. Kemijsko vezivanje na dvostruku vezu na heksagonima ugljikovih nanocjevčica što rezultira smanjenjem vodljivosti ugljikovih nanocjevčica i posljedično smanjenjem vodljivosti nanokompozita u odnosu na sustav s nemodificiranim punilom. [21] Međutim također je pokazano da u nekim sustavima modifikacija ugljikovih nanocjevčica utječe na bolju dispergiranost u polimernoj matrici, što utječe na poboljšanje vodljivosti čime se prag vodljivosti dostiže pri nižim udjelima ugljikovih nanocjevčica.[22] Također je pokazano da dodatak i modifikacija ugljikovih nanocjevčica utječe na brzinu kristalizacije, na stupanj kristalizacije i uređenost kristalne strukture polimerne matrice. [23] Dostizanja visoke vodljivosti vrlo inovativnim pristupom smanjenja površinske energije ugljikovih nanocjevčica zagrijavanjem na visokim temperaturama pokazalo da je toplinskom modifikacijom CNT-a

moguće modelirati kristalastu strukturu POM-a te ostvariti nisku brzinu kristalizacije i visoki stupanj kristalnosti. Visok stupanj kristalnosti pri malim udjelima ugljikovih nanocjevčica potpomaže povećanje električne vodljivosti zbog selektivnog nagomilavanja CNT-a u amorfnoj fazi polimerne matrice POM-a i stoga lakšeg formiranja vodljive mreže CNT-a.

3.2.4. Utjecaj vrste ugljikovih nanocjevčica na vodljivost kristalastih nanokompozita

Istraživanja navedena u ovom poglavlju upućuju da vodljivost nanokompozita ovisi o vrsti CNT-a, odnosno da li su jednostjenčane (SWCNT) ili višestjenčane (MWCNT).

Alghnuaim i suradnici istraživali su utjecaj ugljikovih nanocjevčica s jednom (SWCNT) i više stjenki (MWCNT) na vodljivost polivinilalkohola (PVA). [25] Postupkom pripreme nanokompozita iz otopine pripremili su sustave s 1 mas. % SWCNT i MWCNT. Dobiveni rezultati izmjenične vodljivosti na frekvencijama u rasponu od 100 Hz – 5 MHz pri sobnoj temperaturi struje prikazani su na slici 42.



Slika 42. Izmjenična vodljivost PVA sustava u ovisnosti o frekvenciji [25]

Izmjenična vodljivost procijenjena je iz jednadžbe :

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (5)$$

gdje je L debljina, R je otpor uzorka i A je površina presjeka elektrode.

Ponašanje izmjenične vodljivosti čistog polimera pokazuje frekvencijsku ovisnost izolacijskih (nevodljivih) materijala. Sustavi s MWCNT-om i SWCNT-om imaju znatno različite krivulje i pokazuju frekvencijsku neovisnost, kao i vrijednosti vodljivosti više za nekoliko redova veličine od polimerne matrice. Najveća vrijednost izmjenične vodljivosti zabilježena je na maksimalnoj frekvenciji (5 MHz) za sustav s MWCNT-om dok sustav s SWCNT-om pokazuje niže vrijednosti izmjenične vodljivosti.

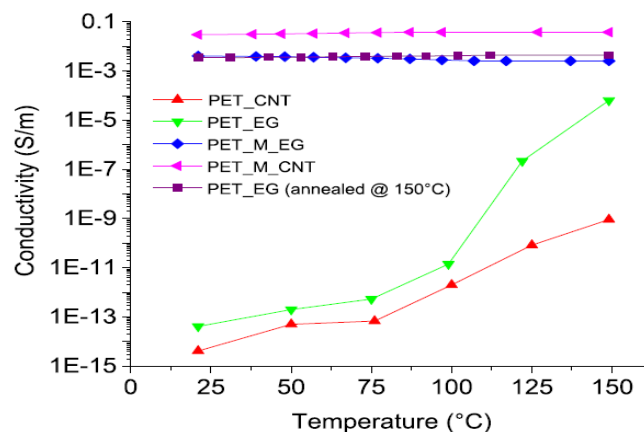
Iz dobivenih rezultata je vidljivo da dodatak obje vrste punila povećava izmjeničnu vodljivost polimerne matrice, međutim viša se vrijednost vodljivosti postiže dodatkom MWCNT-a.

Povećanje vodljivosti autori objašnjavaju stvaranjem vodljive mreže CNT-ova u nevodljivoj polimernoj matrici pri čemu ne objašnjavaju razloge zašto je veća vodljivost postignuta dodatkom MWCNT u odnosu na SWCNT. [25]

3.2.5. Utjecaj temperature na vodljivost kristalastih nanokompozita

U ovom poglavlju prikazana su znanstvena istraživanja koja upućuju na to da temperatura utječe na vodljivost kristalastih nanokompozita.

Gorrasi i suradnici su ispitivali utjecaj temperature i morfologije na električna svojstva poli(etilen tereftalata) (PET) s oksidiranim ugljikovim nanocjevčicama (CNT) i eksfoliranim grafitom (EG) te navedena nanopunila u kombinaciji sa $MgOH_2$ (koji se primarno koristi kao aditiv za smanjenje gorivosti) dispergirani preko CNT-a i EG-a (M_CNT i M_EG). Udio CNT punila u sustavu je 3 mas. %. Nanokompoziti su pripremljeni metodom homogenizacije PET praha i CNT-a (*eng.* ball milling) pri sobnoj temperaturi te nakon toga prešanjem u preši na 270 °C. Električna svojstva su ispitivana u temperaturnom području od 25 °C do 150 °C. SEM mikroskopom je promatrana morfologija nanopunila. EG je izgrađen od brojnih i jako tankih listića nepravilnog oblika, dok su ugljikove nanocjevčice jako zamršene cijevi. XRD spektar pokazuje da dodatak EG-a i CNT-a u matricu PET-a ne mijenja amorfnu strukturu makromolekularnih lanaca čistog PET-a. DSC metodom za čisti PET je dobiven termogram tipičan za amorfnu tvar, koji zagrijavanjem kristalizira hladnom kristalizacijom. Također su DSC metodom ispitivani i nanokompoziti sa svim vrstama punila. Električna svojstva ovih nanokompozita su određivana pri različitim naponima, održavajući struju ispod 15 mA. Dobiven je I-U dijagram sa linearnim krivuljama iz čijih je nagiba izračunata vodljivost σ .



Slika 43. Utjecaj temperature na vodljivost nanokompozitnih sustava [26]

Na slici 43 je prikazana ovisnost vodljivosti o temperaturi za četiri uzorka nanokompozita. Čisti PET jeste izolacijski materijal sa jako niskom vodljivošću (3×10^{-17} S/cm) te mjerni instrument, koji se koristio u ovom istraživanju, nije mogao izmjeriti njegovu vodljivost u zadanom temperaturnom području. Rezultati su pokazali da pri sobnoj temperaturi dolazi do povećanja vodljivosti za tri reda veličina za sustav PET/CNT, međutim količina nanopunila od 3 mas. % nije dovoljna da se postigne prag vodljivosti. Vodljivost se lagano povećava do temperature staklastog prijelaza (oko 77 °C), a zatim se naglo povećava do 150 °C, što odgovara području temperatura u kojem PET kristalizira. Dakle, pokazano je da se vodljivost ovih uzoraka povećava sa povećanjem temperature. Proces hladne kristalizacije uzorka PET/CNT kao i kristalizacija iz taline, vjerojatno istiskuju punila iz kristalne faze u amorfnu pri čemu CNT

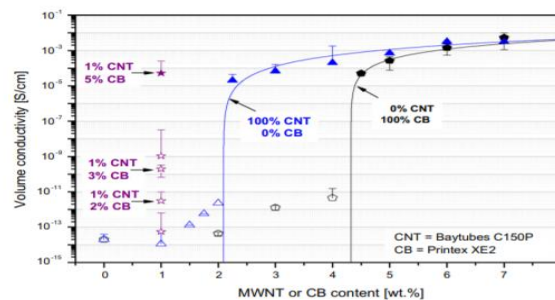
ostvaruju veći broj međusobnih kontakata što u konačnici omogućava vrlo visoku električnu vodljivost.

Iz dobivenih rezultata se može zaključiti da se povećanjem temperature povećava i vodljivost ispitivanih nanokompozitnih sustava. Dobiveni rezultati ukazuju da strukturna organizacija, odnosno kristalnost ima značajniju ulogu u sniženju praga vodljivosti nego temperatura. Viši stupanj kristalnosti pogoduje nastajanju vodljive mreže kroz matricu potrebne za ostvarenje visoke vodljivosti. [26]

3.2.6. Utjecaj viskoznosti matrice na vodljivost kristalastih nanokompozita

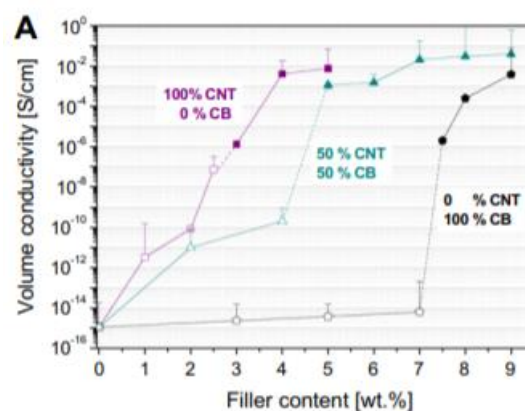
U ovom poglavlju izneseni su rezultati istraživanja koje otkriva utječe li viskoznost matrice na vodljivost kristalastih nanokompozitnih sustava.

Socher i suradnici su istraživali utjecaj viskoznosti polimerne matrice na električna i toplinska svojstva nanokompozitnog sustava PA12/MWCNT koji je pripremljen miješanjem u talini. [27] Za sustave s MWCNT-om kao punilom i PA12 matricom niske viskoznosti, određen je prag vodljivosti od 2,1 mas. % MWCNT-a, kao što je vidljivo na slici.



Slika 44. Električna vodljivost kompozita na bazi PA12 niske viskoznosti sa MWCNT punilom [27]

Kako bi odredili potencijalni učinak viskoznosti polimerne matrice, ispitivan je i nanokompozitni sustav PA12/MWCNT s polimernom matricom visoke viskoznosti. Na slici 45 je prikazan prag vodljivosti za ovaj sustav u odnosu na udio mješavine punila.



Slika 45. Električne vodljivosti kompozita na bazi visokoviskoznog PA12 sa MWCNT punilom u odnosu na udio mješavine punila [27]

U ovakvoj matrici, prag vodljivosti se postiže pri udjelu MWCNT-a od 2,75 %. Treba spomenuti da je za postizanje praga vodljivosti u visoko viskoznom matricama potreban veći udio MWCNT-a nego kod nisko viskoznih matrica. [27]

Zaključno, nešto veća količina MWCNT-a, za postizanje praga vodljivosti, potrebna je u matrici visoke viskoznosti. Iz svih dobivenih rezultata može se zaključiti da viskoznost matrice nema velikog učinka na vodljivost kristalastih nanokompozita, a dobivene razlike autori ne objašnjavaju kroz rad.

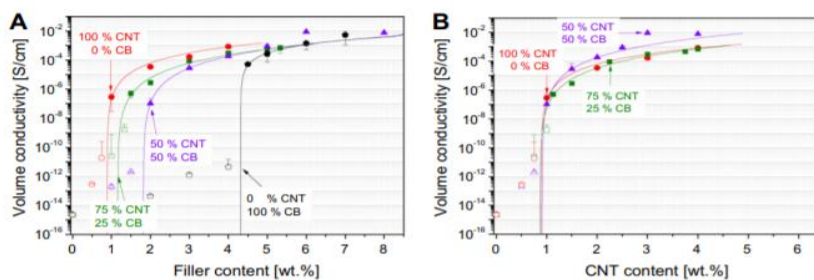
3.2.7. Utjecaj kombinacije različitih nanopunila na vodljivost kristalastih nanokompozita

Ovaj dio prikazuje znanstvene spoznaje koje upućuju na to da kombinacija različitih nanopunila utječe na vodljivost kristalastih nanokompozitnih sustava.

Gorassi i suradnici su ispitivali utjecaj kombinacije nanopunila na vodljivost nanokompozitnih sustava već spomenutih u poglavlju 3.2.5. Električna vodljivost nanokompozita PET/Mg(OH)₂_CNT je za oko 15 redova veličina veća od vodljivost čistog PET-a, te se ne mijenja sa temperaturom (slika 43). Sa slike 43 je također vidljivo da se modifikacijom MWCNT-a s Mg(OH)₂ česticama postižu znatno veće vrijednosti vodljivosti u cijelom temperaturnom rasponu, a posebice pri nižim temperaturama. Rezultati su pokazali da dodatak CNT-a u PET ne mijenja amorfnu strukturu polimerne matrice, dok dodatak kombinacije ovog punila s Mg(OH)₂ potiče kristalizaciju PET-a što znatno povećava vodljivost. [26]

Socher i suradnici su također istraživali utjecaj kombinacije različitih nanopunila na vodljivost kristalastih nanokompozita koji su spomenuti u poglavlju 3.2.6. Utjecaj hibridnog punila na prag vodljivosti polimerne matrice ispitan je uspoređivanjem uzoraka koji sadrže 50 % MWCNT-a i 50 % CB-a, te 75 % MWCNT-a i 25 % CB-a sa uzorcima koji sadrže čista punila. [27] Prag vodljivosti je određen iz ovisnosti volumne vodljivosti o udjelu punila (slika 46). Za mješavine sa odnosom udjela MWCNT-a i CB-a od 50/50 % prag vodljivosti je postignut pri 0,9 mas. % MWCNT-a, odnosno pri 1,8 mas. % hibridnog punila. Za uzorak sa odnosom udjela MWCNT-a i CB-a od 75/25 % prag vodljivosti je postignut pri 0,9 mas. % MWCNT-a, tj. 1,2 mas. % hibridnog punila. S obzirom da je isti prag vodljivosti postignut i u sustavima sa samo MWCNT-om kao punilom, može se zaključiti da dodatak čađe ne utječe na udio MWCNT-a potrebnog za postizanje električne vodljivosti, stoga se pretpostavlja da MWCNT ima glavnu ulogu pri formiranju vodljive mreže unutar polimerne matrice. Međutim, iznad praga vodljivosti čađa može poslužiti kao prenositelj naboja na mjestu dodira dviju nanocjevčica, te su za sustave s hibridnim punilom MWCNT i CB u omjeru 50/50 % iznad praga vodljivosti postignute nešto više vodljivosti (slika 46B).

Osim toga, u sustavima koji sadrže samo MWCNT kao punilo uočene su nakupine aglomerata koje se nisu do kraja dispergirale u matrici. Dodatkom čađe aglomerati su se smanjili što upućuje na to da prisutnost čađe u uzorcima potpomaže disperziju MWCNT-a i smanjuje veličinu aglomerata nanocjevčica. Međutim, bitno je naglasiti da pozitivan utjecaj čađe na disperziju MWCNT-a u matrici ne smanjuje prag vodljivosti. [27]



Slika 46. Ovisnost volumne vodljivosti polimera PA12 o udjelu: A) hibridnog punila, B) CNT-a [27]

Za ispitivanje toplinskih svojstava korištena je metoda diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC). Poznato je da MWCNT i CB utječu na kristalizaciju polimera, no još uvijek se ispituje je li porast kristalnosti posljedica toga što nanopunila imaju ulogu centara nukleacije ili su nanocjevčice smještene u amorfna područja između kristalita. U oba slučaja očekivan je utjecaj i na električnu vodljivost nanokompozita. Ako su nanocjevčice prekrivene kristalitima očekuje se smanjenje vodljivosti. No, ako su nanocjevčice smještene u amorfna područja između kristalita doći će do porasta stupnja kristalnosti kao i električne vodljivosti, odnosno do smanjenja praga vodljivosti. U ovom istraživanju utjecaj hibridnih punila na taljenje i kristalizaciju očitivalo se u povećanju temperature kristalizacije. Međutim, ovaj efekt je gotovo neovisan o vrsti i udjelu punila. [27]

Zaključno, korištenje kombinacije nanopunila utječe na električna svojstva nanokompozitnih sustava. Za različite polimerne matrice korištene su različite kombinacije nanopunila. U prvom slučaju došlo je do znatnog povećanja vodljivosti PET nanokompozita koji sadrži hibridno punilo $Mg(OH)_2$ -CNT u odnosu na čistu polimernu matricu, kao i na sustav koji sadrži samo CNT. [26] U drugom slučaju zaključeno je da očekivano sinergističko djelovanje hibridnih punila na bazi MWCNT-a i čađe na sniženje praga vodljivosti ne može biti zadovoljeno korištenjem ovog sustava. No, ovaj sustav punila pri udjelima višim od praga vodljivosti jeste pokazao veće vrijednosti vodljivosti nego što je to bilo postignuto u sustavima sa punilima samo jedne vrste. [27]

3.3. Utjecaj kristalnosti polimera na vodljivost nanokompozita s ugljikovim nanocjevčicama

U pethodnim poglavljima, 3.1. i 3.2., iznesena su objašnjenja kako dodatak ugljikovih nanocjevčica utječe na vodljivost amorfni i kristalasti polimera. Ovo poglavlje će dati uvid u utjecaj same kristalnosti polimera na vodljivost nanokompozitnih sustava polimer/ugljikove nanocjevčice. Pregled niže sumiranih istraživanja daje odgovor na pitanje: ovisi li povećanje vodljivosti nanokompozita o stupnju kristalnosti polimerne matrice?

Sullivan i suradnici su istraživali utjecaj kristalnosti polimerne matrice na mehanička i električna svojstva nanokompozitnog sustava polilaktidna kiselina (PLA)/grafitne nanopločice (GNP) pripremljenog postupkom miješanja u talini. [28] Dakle, kao punilo su korištene GNP

umjesto CNT-a, no zbog slične strukture ta dva punila, ovo istraživanje je vrijedno istaknuti za ovu temu. Rezultati dobiveni SEM metodom prikazuju homogenu dispergiranost GNP-a u polimernoj matrici i minimalne defekte i praznine.

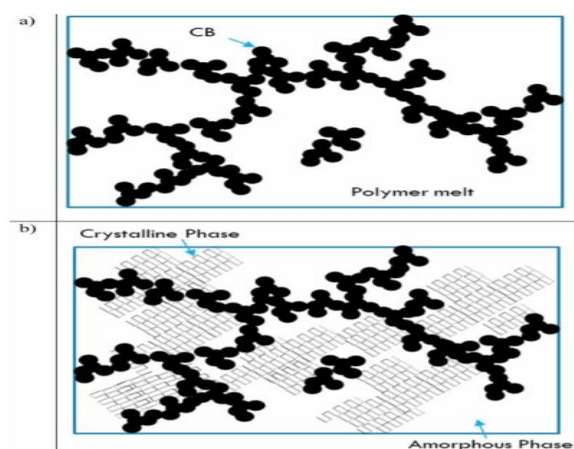
Brzina hlađenja tijekom oblikovanja filmova je varirala kako bi došlo do promjene u stupnju kristalnosti PLA matrice te kako bi se mogao ispitati učinak kristalizacije na mehanička i električna svojstva filmova. Termogrami obuhvaćaju i SC (*eng.* Slow cooling) i FC (*eng.* Fast cooling) filmove pri istraživanju njihove kristalnosti u ovisnosti i o brzini hlađenja i o udjelu GNP-a. FC filmovi ne pokazuju ovisnost stupnja kristalnosti o udjelu GNP-a. Svi uzorci imaju jako nisku kristalnost zbog toga što velika brzina hlađenja ne dozvoljava polimernim lancima da se preurede u kristalne lamele što rezultira amorfnom strukturom polimera. SC filmovi imaju višu kristalnost koja se povećava sa povećanjem udjela GNP-a zbog toga što polimerni lanci imaju više vremena tijekom hlađenja da se preurede u kristalne lamele, što indicira da se GNP ponašaju kao nukleacijski agensi koji potiču kristalizaciju, te to dalje utječe na promjenu temperature kristalizacije tijekom procesa hlađenja. Kako se udio GNP-a povećava tako je manje energije potrebno za hladnu kristalizaciju što dovodi do pomaka pikova hladne kristalizacije prema nižim temperaturama.

Električna vodljivost je mjerena impedancijskom spektroskopijom duž z-osi i x-y ravnine. Za PLA kompozit s 15 mas. % električna vodljivost u x-y ravnini je za 3 - 4 redova veličina veća za visoko kristalični (SC) uzorak zahvaljujući smanjenju raspršenja elektrona u kristalnim lamelama. Ne samo da se povećala električna vodljivost u x-y ravnini za visoko kristalične SC filmove nego su im se poboljšala i mehanička svojstva. SC filmovi imaju veće module nego FC filmovi sa istim udjelom GNP-a. Povećanjem udjela GNP-a se povećava modul što upućuje na dobra međudjelovanja između polimerne matrice i GNP-a. [28]

Al-Saleh je istraživao utjecaj strukture polimera na električnu otpornost nanokompozitnih materijala s tri vrste nanopunila: ugljikove nanocjevčice, grafen i čađa (CB). Kao polimeri sa različitom strukturom, a sličnom viskoznošću za ispitivanje su izabrani polistiren (PS) amorfne strukture i polipropilen (PP) semikristalaste strukture. Nanokompoziti su pripremljeni miješanjem u talini. [29] Iz krivulja ovisnosti okretnog momenta o vremenu miješanja uočen je veći okretni moment CNT-a u PP matrici nego u PS matrici, iz čega se može zaključiti da je CNT bolje dispergiran unutar PP matrice. Iz rezultata dobivenih za entalpiju taljenja, temperaturu taljenja i kristalizacije za PP matricu sa CNT, grafenom i čađom kao nanopunilima uočeno je da dolazi do porasta temperature kristalizacije i stupnja kristalnosti u odnosu na čisti PP. Razlog tome je to što se nanopunila ponašaju kao nukleacijski agensi koji stvaraju brojna mjesta nukleacije unutar PP matrice. Najveći porast kristalnosti dobiven je s ugljikovim nanocjevčicama što upućuje na to da struktura i geometrija nanocjevčica najbolje odgovaraju PP matrici. Optičkom mikroskopijom proučavana je dispergiranost nanopunila unutar polimerne matrice. Proučavajući mikrografe nanokompozitnih sustava sa CNT-om uočeno je da kod sustava PP/CNT agregati zauzimaju 2,8 % ukupne slike, dok kod sustava PS/CNT zauzimaju 1,8 %. Iz eksperimentalno dobivenih energija površine CNT-a, PS-a i PP-a izračunate su međufazne napetosti nanokompozita. Međufazna napetost za PS/CNT je manja nego za PP/CNT kompozite iz čega se može zaključiti da CNT ima veći afinitet prema PS-u nego prema

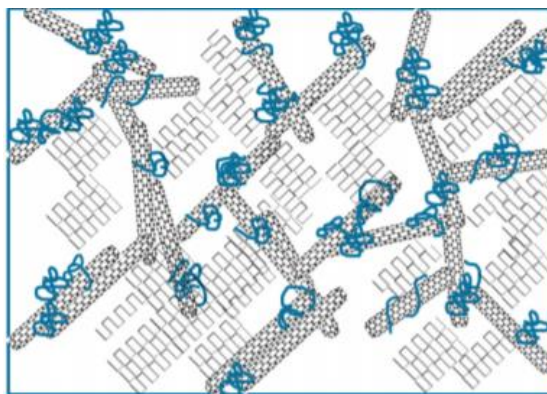
PP-u. Kako je prethodno spomenuto, okretni moment je veći za PP/CNT kompozite nego za PS/CNT kompozite, a dispergiranoš CNT-a je bolja u PS-u nego u PP-u. Ovaj zaključak je potvrđen rezultatima dobivenim DSC analizom, koja pokazuju poboljšanu kristalnost PP matrice kojoj su dodane ugljikove nanocjevčice. Za sustav CNT-a u PS matrici je dobivena manja električna otpornost nego za sustav CNT-a u PP matrici što upućuje da semikristalična priroda PP-a nema nikakvih prednosti kad je u pitanju poboljšanje električne vodljivosti. Ako su čestice nanopunila istisnute iz kristalne faze polimera tijekom procesa hlađenja, u amorfnoj fazi polimera se stvara veća koncentracija punila što dovodi do povećanja električne vodljivosti. Međutim, za PP/CNT kompozit to nije slučaj jer je on vodljiv pri maloj koncentraciji punila, ali ima veću električnu otpornost nego PS/CNT kompozit što upućuje na to da istiskivanje punila iz kristalne faze polimera ne dovodi do poboljšanja električne vodljivosti ovog nanokompozita.

U slučaju čađe očekivano je bilo da će čestice nanopunila biti lokalizirane u amorfnoj fazi semikristaličnog PP-a što bi rezultiralo većom koncentracijom punila u amorfnoj fazi PP-a nego u PS-u, zbog čega bi nanokompozit s PP-om trebao imati veću električnu vodljivost od nanokompozita na bazi PS-a. No, to nije bio slučaj jer su i PS/CB i PP/CB kompoziti pokazali jednaku vodljivost što znači da ova teorija nije valjana za istraživane sustave. Zapravo je tijekom miješanja u talini mreža nanopunila postala kinetički zarobljena, dok su tijekom hlađenja polimerni kristali ili rasli na površini nanopunila što je dovelo do nižih vrijednosti električne vodljivosti, ili su kristaliti rasli između čestica nanopunila što je dovelo do zarobljavanja PP kristalita između čestica punila kao što je prikazano na slici 47. [29]



Slika 47. Mreža CB-a u PP matrici: a) prije hlađenja, b) nakon hlađenja [29]

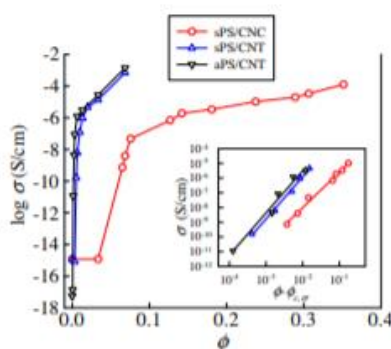
U slučaju kompozita sa CNT-om kao punilom iz rezultata je zaključeno da se CNT bolje podudara sa PS matricom nego sa PP jer postoje fizičke interakcije između lanaca PP-a i CNT čestica. Poboljšana adhezija na CNT/PP međupovršini dovodi do omotavanja ugljikovih nanocjevčica PP lancima te do rasta kristaličnog PP sloja oko CNT-ova tijekom faze hlađenja. U tom slučaju je niža električna vodljivosti nanokompozita s PP matricom očekivana zbog djelomičnog ili potpunog sprječavanja kontakta između susjednih čestica CNT-a, što je vidljivo na slici 48. [29]



Slika 48. Djelomično omotavanje nanocjevčica sa lancima PP-a [29]

Huang i Wang su istraživali reološka svojstva i električnu vodljivost kristalastog sindiotaktnog polistirena (sPS) sa ugljikovim nanokapsulama (CNC) i nanocjevčicama (CNT) kao punilima. Amorfni ataktni PS (aPS) je korišten za pripremu nanokompozita s ugljikovim nanocjevčicama kako bi se mogao prikazati učinak taktičnosti polimerne matrice. [30]

Na slici 49 su prikazane električne vodljivosti sustava sPS/CNC, sPS/CNT i aPS/CNT u ovisnosti o udjelu punila.



Slika 49. Ovisnost vodljivosti o udjelu nanopunila za ispitivane nanokompozitne sustave [30]

U usporedbi sa čistom matricom, kod aPS kompozita dolazi do povećanja vodljivosti za 12 redova veličina pri udjelu punila od 0,5 %, a kod sPS za 8 redova veličina pri udjelu punila od 1 %. Pri istom udjelu CNT-a sPS kompoziti imaju manju vrijednost vodljivosti od aPS kompozita. Osim toga autori su za istraživane sustave analizirali razlike u perkolacijskom pragu dobivene reološkim ispitivanjima u rastaljenom stanju ($f_{c,G'}$) kao i vrijednosti perkolacijskog praga dobivene mjerenjem električne vodljivosti u čvrstom stanju ($f_{c,s}$) (Tablica 1).

Tablica 1. Vrijednosti perkolacijskih pragova i njihovih eksponenata dobivenih reološkim ispitivanjima i mjerenjem električne vodljivosti.

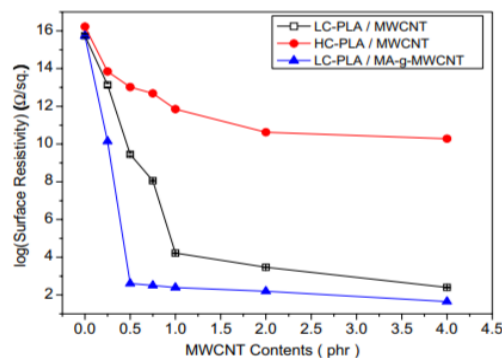
Kompozit	$f_{c,G'} (x10^2)$	$\beta_{G'}$	$f_{c,s} (x10^2)$	β_s
sPS/CNC	1,34	2,94	6,13	2,42
sPS/CNT	0,10	2,64	0,49	2,87
aPS/CNT	0,07	2,59	0,12	2,87

Rezultati prikazani u tablici 1. pokazuju da perkolacijski prag u rastaljenom stanju u kojem su i amorfni i kristalasti PS u amorfnom stanju za oba sustava ima slične vrijednosti. Međutim, vrijednosti perkolacijskog praga vodljivosti u čvrstom stanju za ova dva sustava znatno se razlikuju. Dobiveni rezultati upućuju da je vrijednost perkolacijskog praga vodljivosti za sustav sindiotaktnog kristalastog PS-a s CNT-om četiri puta veća od vrijednosti sustava s ataktnim amorfni PS-om. Autori zaključuju da kristalizacija tijekom očvršćavanja odnosno prelaska iz rastaljenog u čvrsto stanje znatno mijenja dispergiranost CNT-a u PS-u. WAXD analizom autori utvrđuju da se kristalna forma čistog kristalastog PS-a razlikuje od onog u sustavu u kojem je dodan CNT. Osim toga DSC analizom je utvrđeno da dodatak CNT-a u sPS matricu neznatno mijenja temperaturu taljenja i staklastog prijelaza, ali znatno povećava brzinu kristalizacije i stupanj kristalnosti, što upućuje da su CNT nukelacijski agensi. Uslijed toga, tijekom kristalizacije oko površine CNT-a se formira transkristalni sloj i daljnji rast kristala je preferirano okomit na os CNT-a. U fazi rane kristalizacije, ovi kristali koji rastu iz dva najbliža CNT-a mogu izazvati neuravnotežena naprezanja, koja uzrokuju preuređenjem relativnog položaja CNT-a. Drugim riječima, CNT-CNT mreža u sPS matrici znatno se mijenja tijekom očvršćavanja, što rezultira povećanjem udaljenosti između susjednih CNT-a. Rezultat toga je znatno veći perkolacijski prag vodljivosti u kristalastom nego u amorfnom PS-u. [30]

Lučić Blagojević i suradnici su istraživali utjecaj dodatka višestjenih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT) na mehanička i električna svojstva PE niske gustoće (LDPE) i PE visoke gustoće (HDPE). Nanokompozitni sustavi sa masenim udjelima MWCNT-a od 0,5 do 4 mas. % pripremljeni su metodom miješanja u talini u dvovijčanom ekstruderu. [31] Morfologija i raspodijeljenost MWCNT-a u matrici LDPE-a i HDPE-a ispitivani su optičkom polarizacijskom mikroskopijom, iz čega je uočeno da se za sustave LDPE/MWCNT povećanjem udjela punila povećava broj i veličina nakupina punila, dok za sustave HDPE/MWCNT to nije slučaj, što se može objasniti time da kristalizacijom HDPE dolazi do istiskivanja MWCNT nanopunila u područja vidljiva na mikrofotografijama kao tamne pruge za koje se može pretpostaviti da su amorfna područja u polimernoj matrici. Utjecaj MWCNT na kristalnost polimera ispitivana je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Rezultati ove analize su pokazali da dodatak MWCNT u HDPE matricu stupanj kristalnosti nanokompozita raste, dok se dodatkom punila u LDPE matricu kristalnost smanjuje, tj. raste udio amorfne faze. Učinak dodatka MWCNT na vodljivost HDPE/MWCNT i LDPE/MWCNT ispitivan je metodom četiri kontakta. Na dostupnoj opremi pad napona na uzorku koji je bilo moguće izmjeriti odgovara električnoj vodljivosti od oko $3 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$. Prema literaturnim podacima električna vodljivost polietilenske matrice reda je veličine $10^{-20} \text{ S cm}^{-1}$. Mjerenja provedena u ovom radu pokazala su da niti jedan nanokompozit LDPE/MWCNT kao ni HDPE sustavi s manje od 3 mas. % MWCNT ne pokazuju mjerljiv pad napona. Dobiveni rezultati ukazuju na to da se dodatkom punila masenog udjela od 3 % u HDPE vodljivost povećava za oko 14 redova veličina u odnosu na čisti HDPE, a dodatkom punila masenog udjela od 4 % električna vodljivost dalje povećava za manje od jednog reda veličine. Ovi rezultati mogu se objasniti činjenicom da je u ovim sustavima tijekom kristalizacije MWCNT punilo koncentrirano u gotovo ravnu crtu uz rub uzorka te se time stvorila mreža povezanih MWCNT koja omogućava vodljivost nanokompozita. Sustavi HDPE/MWCNT sa masenim udjelom MWCNT od 3% mogu se koristiti

kao antistatički materijali, dok se oni sa 4 mas. % MWCNT-a koriste i za elektrostatsko bojanje. [31]

Kuan i suradnici su istraživali mehanička i električna svojstva PLA/MWCNT nanokompozita pripremljenog postupkom iz otopine. [32] Značajnije povećanje vlačne čvrstoće primijećeno je kod PLA matrice sa nižom kristalnošću (LC-PLA) nego kod one sa višom kristalnošću (HC-PLA), zbog bolje dispergiranosti MWCNT u LC-PLA. Osim toga, modifikacija površine MWCNT s maleinskim anhidridom omogućava kemijsko i fizikalno vezivanje sa PLA što rezultira povećanjem vlačne čvrstoće. Dispergiranost je poboljšana povezivanjem MA-g-MWCNT (maleinski anhidrid graftiran na površinu MWCNT-a) i LC-PLA kovalentnim ili vodikovim vezama. Na slici 50 je prikazana ovisnost površinske otpornosti o udjelu MWCNT-a.



Slika 50. Ovisnost površinske otpornosti o udjelu MWCNT-a [32]

Povećanjem udjela MWCNT-a smanjuje se električna otpornost nanokompozita. Međutim, pad električne otpornosti uveliko ovisi o dispergiranosti MWCNT-a u PLA matrici. Kada udio MWCNT-a pređe 0,5 phr (*eng.* Parts per Hundred Rubber) površinska otpornost LC-PLA/MWCNT kompozita se jako razlikuje od HC-PLA/MWCNT. Iz rezultata DSC analize je vidljivo da kristalna faza PLA nije nestala dodatkom 0,5 phr MWCNT-a što upućuje na to da MWCNT nije umetnut u kristalnu fazu PLA, odnosno da se većina MWCNT dispergirala izvan kristalne faze PLA-a. Stoga, većina ugljikovih nanocjevčica se dispergira unutar amorfne faze polimerne matrice, što znači da je dispergiranost MWCNT-a slabija u HC-PLA nego u LC-PLA. Dakle, prijenos elektrona u kristaličnom HC-PLA/MWCNT nanokompozitu je slabiji nego u LC-PLA/MWCNT nanokompozitu. Dodatak ugljikovih nanocjevčica uzrokuju bolju električnu vodljivost i mehanička svojstva u LC-PLA matrici nego u HC-PLA matrici. [32]

Dosadašnja istraživanja su pokazala da se znatnija poboljšanja vodljivosti postižu s amornim nego kristaličnim matricama, što je objašnjeno činjenicom da odsutnost kristaličnog sloja polimera omogućava blizak položaj vodljivih CNT-a u polimeru. U skladu s tim, dokazano je da povećanje električne vodljivosti uveliko ovisi o dispergiranosti CNT-a te da je dispergiranost slabija u kristaličnom polimeru što znači da dodatak CNT-a ima veći učinak na vodljivost nisko kristaličnih polimernih matrica u odnosu na visoko kristalične matrice. [32] Također, rezultati istraživanja pokazuju da istiskivanje čestica punila iz kristalne faze polimera neće dovesti do poboljšanja električne vodljivosti što znači da kristalična priroda polimera nema nikakvih prednosti kad je u pitanju poboljšanje vodljivosti. [29] Veoma zanimljivo istraživanje

provedeno je s ataktnim amorfnim i sindiotaktnim kristaličnim matricama PS-a. Dobivene vrijednosti perkolacijskog praga za sindiotaktni kristalični PS u čvrstom stanju su četiri puta veće od perkolacijskog praga ataktnog amorfnog PS-a također u čvrstom stanju, dok su vrijednosti perkolacijskog praga obje matrice u rastaljenom stanju sličnih vrijednosti. Ova pojava se objašnjava činjenicom da kristalizacija prilikom očvršćavanja značajno mijenja dispergiranost CNT-a u PS matrici. Dakle, CNT-CNT mreža u sPS matrici se mijenja tijekom prelaska iz rastaljenog u čvrsto stanje, što rezultira povećanjem udaljenosti između susjednih CNT-a, a samim time i većim perkolacijskim pragom u kristalnoj sindiotaktnoj PS matrici. [30]

Na, u ovom poglavlju su iznesena pojedina istraživanja u kojima je dokazano da kristalnost polimera može pozitivno djelovati na povećanje vodljivosti nanokompozita. Prikazano je da stupanj kristalnosti polimera ovisi i o brzini hlađenja filmova (sporo hlađenje daje visoko kristalične filmove), te da se električna vodljivost povećava sa smanjenjem brzine hlađenja polimernih filmova zbog smanjenog raspršenja elektrona unutar kristalnih lamela. [28]

Također je u nanokompozitima sa kristaličnim matricama dobivena mjerljiva vrijednost električne vodljivosti pri masenim udjelima CNT-a od 3 i 4 %, dok sustav sa amorfnom matricom uopće nije postigao prag vodljivosti. To se može objasniti činjenicom da je tijekom kristalizacije punilo koncentrirano u ravnu crtu uz rub uzorka čime se stvorila vodljiva mreža ugljikovih nanocjevčica. [31]

4. ZAKLJUČAK

- Dosadašnje znanstvene spoznaje dokazuju da vodljivost nanokompozita sa amorfnim polimerima ovisi o količini dodanih ugljikovih nanocjevčica, karakteristikama, odnosno omjeru dimenzija nanocjevčica, parametrima zamješavanja u postupku pripreve iz taline, kao što su vrijeme zamješavanja i brzina okretaja vijaka, te o usmjerenosti ugljikovih nanocjevčica u polimernoj matrici.
- Vodljivost nanokompozita sa kristalastim polimernim matricama značajno ovisi o udjelu ugljikovih nanocjevčica. Čak i mala količina nanocjevčica može povećati električnu vodljivost nanokompozita za nekoliko redova veličina.
- Dokazano je da način pripreve ima znatan utjecaj na vodljivost kristalastih nanokompozita. Iako do povećanja vodljivosti dolazi u svim sustavima bez obzira na način pripreve, najniži prag vodljivosti se postiže u sustavu koji je pripremljen *in situ* polimerizacijom, zbog manje viskoznosti monomere u odnosu na polimer i stoga bolje dispergiranošću CNT-a u nanokompozitu.
- Zbog različitih dobivenih rezultata istraživanja, ne može se sa sigurnošću tvrditi da će se modifikacijom ugljikovih nanocjevčica uvijek povećati vodljivost nanokompozita sa kristalastim matricama. Modifikacija može uzrokovati kemijsko vezivanje na dvostruku vezu na heksagonima ugljikovih nanocjevčica što dovodi do smanjenja vodljivosti nanokompozita, dok u drugim slučajevima modifikacija može rezultirati boljom dispergiranošću nanocjevčica u matrici što posljedično dovodi do povećanja vodljivosti.
- S obzirom na vrstu ugljikovih nanocjevčica, oba tipa, i SWCNT i MWCNT, pozitivno djeluju na vodljivost nanokompozita, no ipak se veća vodljivost postiže korištenjem višestjenih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT).
- Rezultati istraživanja pokazuju da se povećanjem temperature povećava i vodljivost kristalastih nanokompozita jer rastuća temperatura potiče kretanje elektrona iz jednog izolacijskog stanja u drugo što rezultira pojavom ohmičke vodljivosti koja eskponencijalno ovisi o temperaturi. Viskoznost matrice nema velikog učinka na vodljivost nanokompozitnih sustava.
- Kombinacija različitih nanopunila s MWCNT-om može pozitivno djelovati na električnu vodljivost nanokompozita sa kristalastim polimernim matricama.

- Dokazano je da se bolja električna svojstva postižu u nanokompozitima s amornim nego sa kristalastim matricama, zato što odsutnost kristaličnog sloja omogućava kontakt nanocjevčica. Međutim, u ovom radu su iznesene neke znanstvene spoznaje kojima je dokazano da kristalnost polimera pozitivno djeluje na vodljivost nanokompozita.

5. LITERATURA

- [1] Kovačić, T., *Struktura i svojstva polimera*, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split, 2010.
- [2] Govorčin-Bajsić, E., *Struktura i svojstva polimernih materijala*, Materijali za predavanja, FKIT, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2019.
- [3] Tuttle, M. E., *A Brief Introduction to Polymeric Materials*, University of Washington, Seattle, WA 98195-2600.
- [4] Chanda, M., *Introduction to Polymer Science and Chemistry*, Boca Raton, Florida, 2006.
- [5] Lučić Blagojević, S., *Polimerni nanokompoziti*, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2012.
- [6] Macan, J., *Kompozitni materijali*, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
- [7] Moniruzzaman, M., Winey, K. I., *Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes*, *Macromolecules* **39** (2006) 5194-5205.
- [8] Lučić Blagojević, S., *Uvod u nanotehnologiju*, Materijali za predavanja, Fkit, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2017.
- [9] Kurajica, S., Lučić Blagojević, S., *Uvod u nanotehnologiju*, knjiga, HDKI, 2017.
- [10] Hun Jin, S., Kyu Choi, D., Soo Lee, D., *Electrical and rheological properties of polycarbonate/multiwalled carbon nanotube nanocomposites*, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **313–314** (2008) 242–245.
- [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, Ch., 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] Sun Han, M., Kyun Lee, Y., Hun Jun, Ch., Sang Lee, H., Jin Lee, Ch., Nyon Kim, W., *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.

[14] McClory, C., McNally, T., Baxendale, M., Pötschke, P., Blau, W., Ruether, M., Electrical and rheological percolation of PMMA/MWCNT nanocomposites as a function of CNT geometry and functionality, *European Polymer Journal* **46** (2010) 854–868.

[15] Maiti, S., Shrivastava, 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 thermo-mechanical properties, *eXPRESS Polymer Letters* **7**(6) (2013) 505–518.

[16] Pötschke, P., Dudkin, S. M., Alig, I., Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate—multiwalled carbon nanotube composites, *Polymer* **44** (2003) 5023–5030.

[17] Du, F., Fischer, 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.

[18] Du, F., Fischer, J. E., Winey, K. I., Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites, *Physical Review B* **72**, 121404 (R), September 2005.

[19] 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.

[20] Seo, M. K., Park, S. J., Electrical resistivity and rheological behaviors of carbon nanotubes-filled polypropylene composites, *Chemical Physics Letters* **395** (2004) 44-48.

[21] 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.

- [22] 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.
- [23] Lučić Blagojević, S., Zeljko, M., Pustak, A., Utjecaj modifikacije višestjenih ugljikovih nanocjevčica na svojstva poliuretana: I. Morfologija i toplinska svojstva, *Kemija u industriji* **66** (3-4) (2017) 119-128.
- [24] Zeng, Y., Liu, P., Du, J., Zhao, L., Ajayan, P. M., Cheng, H. M., Increasing the electrical conductivity of carbon nanotube/ polymer composites by using weak nanotube–polymer interactions, *Science Direct, Carbon* **48** (2010) 3551-3558.
- [25] Alghunaim, N. S., Optimization and spectroscopic studies on carbon nanotubes/PVA nanocomposites, *Results in Physics* **6** (2016) 456-460.
- [26] Gorrasi, G., Bugatti, V., Milone, C., Mastronardo, E., Effect of temperature and morphology on the electrical properties of PET/conductive nanofillers composites, *Composites Part B* **135** (2018) 149-154.
- [27] Socher, R., Krause, B., Hermasch, S., Wursche, R., Pötschke, P., Electrical and thermal properties of polyamide 12 composites with hybrid fillers systems of multiwalled carbon nanotubes and carbon black, *Composites Science and Technology* **71** (2011) 1053-1059.
- [28] Sullivan, E. M., Oh, Y. J., Gerhardt, R. A., Wang, B., Kalaitzidou, K., Understanding the effect of polymer crystallinity on the electrical conductivity of exfoliated graphite nanoplatelet/polylactic acid composite films, *J Polym Res* **21** (2014) 563.
- [29] Al Saleh, M. H., Influence of polymer structure on the electrical resistivity of nanocomposite materials, *Synthetic Metals* **265** (2020) 116409.
- [30] Huang, C. L., Wang, C., Rheological and conductive percolation laws for syndiotactic polystyrene composites filled with carbon nanocapsules and carbon nanotubes, *Carbon* **49** (2011) 2334-2344.
- [31] Lučić Blagojević, S., Stančić, N., Šantolić, M., Utjecaj višestjenih ugljikovih nanocjevčica na mehanička i električna svojstva polietilena, V. hrvatski simpozij o kemiji i tehnologiji makromolekula, Zbornik radova, Zagreb, 2016.

[32] Kuan, C. F., Kuan, H. C., Ma, C. C. 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.

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI

Ime i prezime: Monika Šego

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

ŠKOLOVANJE

Razdoblje: 2004.-2012.

Mjesto: Sarajevo

Ustanova: OŠ "Katolički školski centar sveti Josip"

Razdoblje: 2012.-2016.

Mjesto: Sarajevo

Ustanova: Opća-realna gimnazija "Katolički školski centar sveti Josip"

Razdoblje: 2016.-2020.

Mjesto: Zagreb

Ustanova: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Zvanje: Prvostupnik kemijskog inženjerstva

OSOBNJE VJEŠTINE I KOMPETENCIJE

Maternji jezik: Hrvatski

Strani jezici:

1) Engleski jezik

Govori: DA

Piše: DA

Čita: DA

Strana pisma:

1) Ćirilica

Piše: DA

Čita: DA

2) Grčki alfabet

Piše: DA

Vozačka dozvola: DA