

# Stabilizacija ugljikovih nanocijevi poli(vinil butiralom)

---

**Klonkay, Paola**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2022**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:336767>

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

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



*Repository / Repozitorij:*

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



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

Paola Klonkay

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Paola Klonkay

STABILIZACIJA UGLJIKOVIH NANOCIJEVI POLI(VINIL BUTIRALOM)

Voditelj rada: doc. dr. sc. Petar Kassal

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Petar Kassal

dr. sc. Irena Ivanišević

doc. dr. sc. Fabio Faraguna

Zagreb, rujan 2022.



Ovaj rad financirala je Hrvatska zaklada za znanost kroz projekte UIP-2020-02-9139 i DOK-2021-02-2362.

**Zahvala:**

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Petru Kassalu na zadanoj temi, dostupnosti i odličnoj organizaciji, asistentu Zubaku na strpljenu, razumijevanju, pomoći i opuštenoj atmosferi rada. Hvala doc. dr. sc. Fabiu Faraguni na ustupanju ugljikovih nanocijevi. Zahvaljujem se Hrvatskoj zakladi za znanost (Projekt: „Fotonsko sinteriranje inkjet printanih elektrokemijskih senzora i biosenzora na plastičnim podlogama“ UIP-2020-02-9139 i DOK-2021-02-2362) čijim je sredstvima osigurana oprema za provedbu eksperimentalnog dijela rada.

## SAŽETAK

Nanomaterijali i nanotehnologija postali su jedno od najistraživanijih područja u posljednjem desetljeću. Osim po njihovim izvrsnim svojstvima prepoznatljivi su i po mogućnosti primjene u gotovo svim granama industrije. Poseban interes izazivaju ugljikove nanocijevi. Izvanredna mehanička i električna svojstva omogućavaju njihovu primjenu u izradi minijaturiziranih vodljivih komponenti. Zbog svojih svojstava, stabilizacija ugljikovih nanocijevi predstavlja ključan problem za dobivanje funkcionalnih suspenzija za izradu vodljivih filmova.

U ovom radu cilj je bio pripremiti stabilne suspenzije višestjenčanih nanocijevi u organskim otapalima (etanol i smjesa otapala) uz polimerni stabilizator polivinil butiral (PVB). Stabilnost se pratila tijekom vremenskog perioda od tjedan dana snimajući UV-Vis apsorpcijske spektre. Dobivene su stabilnije suspenzije u smjesi otapala, a u oba otapala dolazi do pojave aglomeriranja. Nakapavanjem stabilnije suspenzije na polimerne podloge proizveli su se vodljivi filmovi, kojima je određen površinski električni otpor. Dobiveni uzorci su nakon toplinske obrade pokazali zadovoljavajuću električnu vodljivost (osobito uzorci sušeni na višim temperaturama) te potencijalnu primjenu u izradi vodljivih elektroničkih komponenti.

**KLJUČNE RIJEČI:** nanokompoziti; vodljivi filmovi; ugljikove nanocijevi; polivinil butiral

## **ABSTRACT**

Nanomaterials and nanotechnology have become one of the most researched areas in the last decade. In addition to their excellent properties, they are also recognizable by the possibility of application in almost all branches of industry. Carbon nanotubes are of particular interest. Outstanding mechanical and electrical properties enable their use in the production of miniaturized conductive components. Due to its properties, the stabilization of carbon nanotubes represents a key problem for obtaining functional suspensions for making conductive films.

In this work, the goal was to prepare stable suspensions of multi-walled nanotubes in organic solvents (ethanol and solvent mixture) with the polymer stabilizer polyvinyl butyral (PVB). Stability was monitored over a period of one week by recording UV-Vis absorption spectra. More stable suspensions were obtained in the mixture of solvents, and agglomeration occurs in both solvents. By dripping a more stable suspension onto polymer substrates, conductive films were produced, the surface electrical resistance of which was determined. After heat treatment, the obtained samples showed satisfactory electrical conductivity (especially samples dried at higher temperatures) and potential application in the production of conductive electronic components.

**KEYWORDS:** nanocomposites; conductive films; carbon nanotubes; polyvinyl butyral

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO.....</b>	<b>2</b>
2.1. UGLJIKOVE NANOCIJEVI .....	2
2.2. DISPERSIRANJE UGLJIKOVIH NANOCIJEVI .....	4
2.3. STABILIZACIJA UGLJIKOVIH NANOCIJEVI.....	6
2.3.1. Sterička stabilizacija ugljikovih nanocijevi.....	6
2.3.2. Elektrostatska stabilizacija ugljikovih nanocijevi.....	6
2.3.3. Stabilizacija ugljikovih nanocijevi pomoću polielektrolita.....	7
2.4. CNT/PVB KOMPOZITI.....	8
2.5. IZRADA VODLJIVIH TANKIH FILMOVA .....	9
2.5.1. Coffee ring efekt .....	10
2.6. UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIJA .....	11
2.7. MJERENJE POVRŠINSKOG OTPORA .....	12
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>14</b>
3.1. MATERIJALI.....	14
3.2. APARATURA .....	14
3.3. PRIPRAVA SUSPENZIJA STABILIZIRANIH POLIVINIL BUTIRALOM.....	16
3.4. PRAĆENJE STABILNOSTI SUSPENZIJA .....	18
3.5. NAKAPAVANJE SUSPENZIJA NA PODLOGE I ISPITIVANJE ELEKTRIČNE VODLJIVOSTI .....	19
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>19</b>
4.1. PRIPRAVA SUSPENZIJA STABILIZIRANIH POLIVINIL BUTIRALOM.....	19
4.1.1. Ugljikove nanocijevi dispergirane u etanolu s PVB stabilizatorom .....	20
4.1.2. Ugljikove nanocijevi dispergirane u smjesi otapala s PVB stabilizatorom .....	20
4.2. PRAĆENJE STABILNOSTI UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIJOM.....	21
4.2.1. Ugljikove nanocijevi dispergirane u etanolu s PVB stabilizatorom .....	21
4.2.2. Ugljikove nanocijevi dispergirane u smjesi otapala s PVB stabilizatorom .....	29
4.3. NAKAPAVANJE UZORAKA NA POLIMERNE PODLOGE I MJERENJE POVRŠINSKOG OTPORA .....	41
4.3.1. Nakapavanje suspenzija na PET foliju i mjerenje površinskog otpora .....	42
4.3.2. Nakapavanje suspenzija na staklo i mjerenje površinskog otpora .....	45
4.3.3. Nakapavanje suspenzija na poliimidu i mjerenje površinskog otpora .....	47
<b>5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>50</b>
<b>LITERATURA .....</b>	<b>51</b>
<b>POPIS SIMBOLA I OZNAKA .....</b>	<b>53</b>
<b>ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>54</b>

## 1. UVOD

Ugljikove nanocijevi (eng. *Carbon Nanotubes*, CNT) su relativno novi materijal koji je znanstvenicima diljem svijeta privukao pozornost zbog specifičnih strukturnih, električnih, optičkih, mehaničkih i toplinskih svojstva. Karakteristične su po visokoj vlačnoj čvrstoći, imaju izvrsna svojstva prijenosa topline i električne energije te su kemijski i fizički stabilni [1].

Postoje razne metode pripreme modificiranih ugljikovih nanocijevi, čime se dobivaju novi produkti poboljšanih svojstava za primjenu u raznim područjima poput nanotehnologije, biotehnologije, elektrotehnike, ekoinženjerstva, medicine i farmacije.

Sinteza modificiranih spojeva složen je proces, potrebno je očuvati strukturu i aromatski karakter nanocijevi dok se istovremeno mijenjaju njihova svojstva. Najzahtjevniji koraci u sintezi modificiranih nanocijevi su: osiguranje zadovoljavajuće disperzije unutar otapala, polielektrolizacija i solubilizacija, koji prethode postupku funkcionalizacije [1]. Funkcionalizacijom i modificiranjem ugljikovih nanocijevi omogućuje se promjena njihovih svojstava te se dobivaju nanomaterijali s potpuno drugačijim svojstvima.

Jedna od primjena CNT-a je u izradi suspenzija koje se koriste za proizvodnju fleksibilnih vodljivih komponenti. Metode nanošenja suspenzija na podloge su: nakapavanje, injekt ispis, metoda površinskog premaza i druge. CNT se najčešće dodaje u polimerne otopine čime se dobivaju kompoziti s poboljšanim svojstvima [2]. Tako se korisna mehanička, električna i toplinska svojstva CNT-a maksimalno iskorištavaju te ne dolazi do promjene njihove strukture. Polimerni stabilizator se obavija oko površine CNT-a te onemogućuje djelovanje Van der Waalsovih privlačnih sila između nanocijevčica.

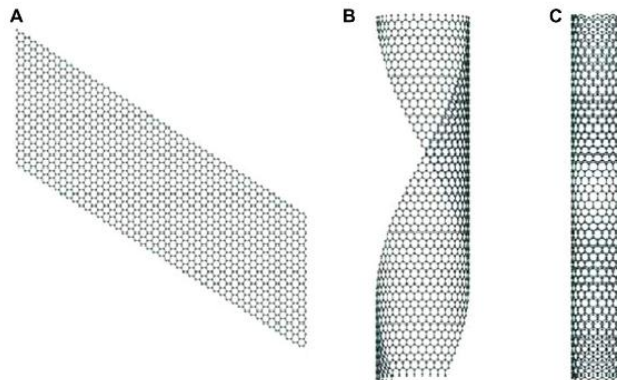
U ovome radu disperzija višestjenčanih ugljikovih nanocijevi provedena je u etanolu i smjesi organskih otapala (etanol, ksilen, diaceton alkohol i butanol) uz stabilizator polivinil butiral (PVB).



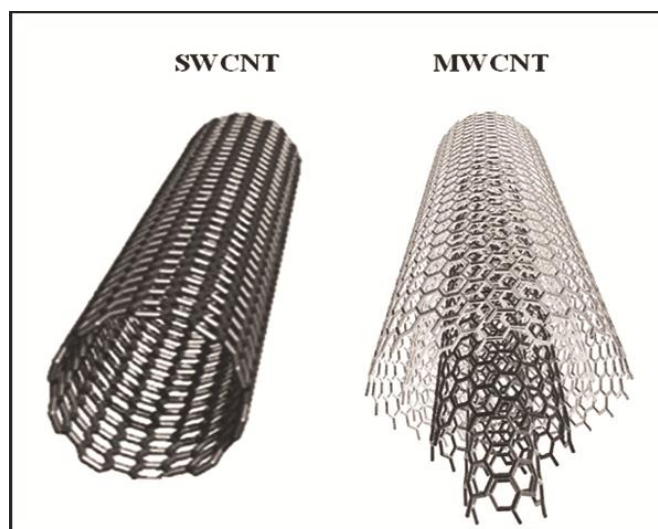
## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Ugljikove nanocijevi

Ugljikove nanocijevi su alotropske modifikacije ugljika, jedan atom ugljika je povezan kovalentnim vezama s tri susjedna atoma i na taj način tvori planarnu heksagonalnu strukturu (nalik benzenu). Takve planarne strukture spajaju se u grafenske ploče koje nakon savijanja oko osi simetrije čine cilindričnu nanocijev (Slika 1.). Razlikujemo jednostjenčane (eng. *Single-Walled Carbon Nanotubes*, SWCNT) promjera od 0,4 nm do 2 nm i višestjenčane nanocijevi (eng. *Multi-Walled Carbon Nanotubes*, MWCNT) promjera većeg od 100 nm [3]. Vrste CNT-a su prikazane na Slici 2.



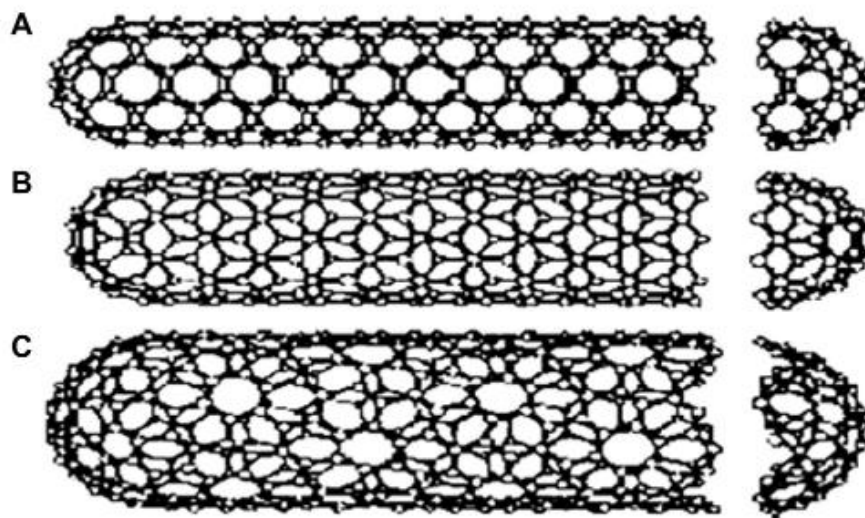
**Slika 1.** A-grafenska ploča, B-savijanje oko osi simetrije, C-nanocijev [3].



**Slika 2.** Prikaz SWCNT-a i MWCNT-a [4].

Promjer nanocijevi je puno manji od njihove duljine, a ovisi o vrsti sinteze. S obzirom na optička svojstva razlikujemo tri različite konfiguracije: cik-cak, naslonjač (eng. *armchair*) i kiralna konfiguracija (Slika 3.).

Sinteza CNT-a se najčešće provodi lučnim pražnjenjem, laserskom ablacijom, plinsko-faznim katalitičkim rastom iz ugljikovog monoksida i kemijskim taloženjem iz parne faze (eng. *Chemical vapor deposition, CVD*). Savršene SWCNT postoje samo u teoriji, prilikom sinteze dolazi do deformacija površine nanocijevi, a te deformacije su pogodna mjesta za reakciju i imaju važnu ulogu prilikom disperzije i funkcionalizacije CNT-a [5]. Sama modifikacija i funkcionalizacija ugljikovih nanocijevi je moguća i zbog njihove jedinstvene strukture bogate  $\pi$ -elektronima [1].



**Slika 3.** Shematski prikaz strukture različite kiralnosti za SWCNT. A- oblik naslonjača (eng. *armchair*), B-zig-zag struktura, C-kiralna struktura [3].

CNT mogu biti vodiči ili poluvodiči ovisno o promjeru i konfiguraciji što uzrokuje drugačije veličine energijskog procjepa (veliki, mali, nepostojeći). Kada je konfiguracija u obliku naslonjača CNT uvijek ima svojstva vodiča. Defekti unutar strukture drastično mijenjaju električna svojstva CNT-a. Zbog svoje karakteristične strukture, CNT su najtvrdi i najčvršći poznati materijal, no samo u aksijalnom smjeru. Iznosi Youngova modula, vlačna i tlačna čvrstoća materijala ovise o vrsti nanocijevi i o njihovom promjeru te o konfiguraciji. Neki od eksperimenata za MWCNT pokazuju iznos vlačne čvrstoće od 11 do 63 GPa, a za SWCNT od 13 do 52 GPa. Vrijednosti Youngova modula za MWCNT su u rasponu od 0,27 do 0,95 TPa, a za SWCNT od 0,32 do 1,47 TPa. Kiralna struktura posjeduje najgora mehanička svojstva što

su pokazala teorijska i eksperimentalna razmatranja. Toplinska svojstva - toplinska vodljivost, specifična toplina i toplinska snaga također ovise o vrsti i strukturi nanocijevi. Vrijednosti toplinske vodljivosti nemodificiranih, individualnih MWCNT mogu postići vrijednosti veće od  $3000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [6].

## 2.2. Dispergiranje ugljikovih nanocijevi

Jednostavno dispergiranje nanocijevi uspješno se može postići unutar određenih disperznih sredstava. Disperzno sredstvo u ovom slučaju može omogućiti ili olakšati kemijsku reakciju potrebnu za modificiranje ugljikovih nanocijevi. Prilikom dispergiranja koriste se razne tehnike i instrumenti kojima se postupak poboljšava i ubrzava. Jedna od najkorištenijih metoda je ultrazvučno homogeniziranje.

Spojevi koji se koriste u ovom postupku su obično aromatski, hidrofobni ili posjeduju ionska svojstva. Primjeri takvih spojeva su N-N-dimetilformamid (DMF), aceton, dietil eter, etanol, propanol i mnogi drugi (Tablica 1.) [1]. Kriteriji prema kojima se odabire pogodno otapalo su temperatura vrelišta te međudjelovanje otapala i stabilizatora ugljikovih nanocijevi. Sustavi se smatraju stabilnima ukoliko ne dolazi do aglomeriranja i taloženja nanocijevi.

Na primjer, DMF se koristi za dispergiranje CNT-a u mikrokapljicama tijekom nanoelektronskih postupaka. Nije pogodan za egzotermne reakcije jer je lako hlapljiv i nestabilan na visokim temperaturama. Aceton se koristi tijekom ultrazvučnog homogeniziranja sustava s oksidiranim ugljikovim nanocijevima. Dietil eter pospješuje proces fluoriranja karboksiliranih višestjenčanih ugljikovih nanocijevi. Ima nisko vrelište te visoki toplinski kapacitet, što ga čini nepogodnim za egzotermne reakcije. On služi za skladištenje modificiranih ugljikovih nanocijevi jer sprječava njihove međusobne interakcije. Uspješnost disperzije i odabir otapala uvelike ovisi o kemijskoj i geometrijskoj strukturi CNT-a [1].

Odabir tvari za disperziju/otapanje, ako se radi s čistim nanocijevima kojima želimo očuvati aromatsku strukturu, ovisi o promjeru nanocijevi odnosno zakrivljenosti površine te o kemijskim i fizikalnim značajkama otapala. CNT velikih promjera i manje zaobljenosti će se bolje dispergirati uz prisustvo velikih planarnih aromatskih molekula, dok će one manjeg promjera i veće zaobljenosti imati bolje sorpcijske sposobnosti uz manje molekule policikličkih aromatskih ugljikovodika. Uz to, CNT manjeg promjera pokazuje bolje rezultate sorpcije uz linearne aromatske molekule s više prstenova u nizu. Spojevi koji također pokazuju dobre rezultate dispergiranja modificiranih (oksidiranih) ugljikovih nanocijevi su fenoli. Što fenol ima više -OH skupina to je bolja disperzija CNT-a. Relativni sorpcijski kapacitet se povećava

kako se povećava udio OH skupina. Fenoli imaju jaku polarnu vezu između ugljika i hidroksilne skupine, stoga mogu reagirati relativno lako s ugljicima unutar ugljičnih heksagonalnih struktura.

U ovom slučaju polarno aprotično otapalo služi za osiguravanje dielektrične sredine kako bi se omogućila reakcija između elektron donora/akceptora i CNT-a. Neki od aprotičnih polarnih otapala koji se koriste u ove svrhe su dimetilsulfoksid (DMSO), tetrahidrofuran (THF), etil acetat, acetonitril i aceton [1].

Kako bi se dobile jednoliko raspršene nanocjevčice u disperznom sredstvu koristi se ultrazvuk koji razbija nakupine nanomaterijala. Razlikujemo disperziju pomoću vodene kupelji i pomoću sonde.

Ultrazvučne sonde različitih frekvencija se koriste na određeno vrijeme jer može doći do deformacija, pucanja manjih dijelova grafitnih slojeva ili pak do smanjenja debljine ili duljine same nanocijevi. Razina deformacija ovisi o vrsti otapala koja se koriste te temperaturi. Kako se deformacije šire i postaju veće, ultrazvuk može inducirati skraćivanje ili pucanje nanocijevi. Druga negativna posljedica korištenja ultrazvuka u postupku homogenizacije je otpuštanje nanočestica sa sonde koje onečišćuju krajnji proizvod [1], [2].

**Tablica 1.** Lista otapala pogodnih za disperziju CNT-a [1].

Otapalo	Karakter
DMF	amfifilan
Aceton	amfifilan
Dietil eter	amfifilan
Etanol	amfifilan
Propanol	amfifilan
PDDA	amfifilan
Polivinil alkohol	amfifilan
Metanol	amfifilan
DMSO	amfifilan/aprotičan
1-Naftanol	aromatski-polarni
1,2-benzendiol	aromatski-polarni
Pirogalol	aromatski-polarni
Tetracen	aromatski-polarni
Ionski policiklički aromatski ugljikovodici	aromatski-polarni
Polieteri	polimerni, amfifilan
Fenilamino malemidi	polimerni, poliimidni, amfifilan

## **2.3. Stabilizacija ugljikovih nanocijevi**

Općenito, spojeve koji poboljšavaju dispergiranje nanočestica te omogućavaju njihovu stabilnost dijelimo na surfaktante, ionske kapljevine (eng. *Room temperature ionic liquids*, RTIL), polielektrolite i polimere o kojima će biti više riječi u nastavku [1]. Oni služe kao međusloj između nanočestica i otapala te tako sprječavaju aglomeraciju i taloženje [2].

### **2.3.1. Sterička stabilizacija ugljikovih nanocijevi**

Sterički stabilizatori se adsorbiraju na površinu nanocijevi te onemogućavaju međusobno približavanje nanočestica koje bi omogućilo stvaranje aglomerata. U svrhu steričkog stabiliziranja sustava najčešće se koriste površinski aktivne tvari i polimeri. Površinski aktivne tvari imaju sposobnost uspješno dispergirati nanocijevi u vodenim disperznim sredstvima, a korištene su jer ih je u teoriji lako kasnije ukloniti. Primjeri površinski aktivnih tvari su natrijev dodecil sulfat, benzalkonijev klorid, natrijev dodecilbenzen sulfonat, te poliglikol eter velike molarne mase [1].

CNT se može dispergirati unutar polimerne otopine. Polimerna otopina djeluje na površinu nanocijevi nekovalentnim privlačenjem i nastaje polimerni gel. Polimerne makromolekule obavijaju površinu CNT-a. Polimerni gel se može dobiti zasićenjem u organskim bojilima, miješanjem s polivinil alkoholom uz metanol ili u otopinama drugih polimera. Organska bojila se sastoje od poli-prstenastih dijelova s funkcionalnim skupinama poput hidroksidne, epoksi, amidne, karboksilne ili sulfonske. Bojila razdvajaju nakupine nanocijevi kemijskim reakcijama između nanocijevi i funkcionalnih skupina čime zasićuju površinu jednostjenčanih nanocijevi [1]. Ova metoda je ujedno najčešće korištena jer se kao rezultat dobiju nenabijene, nemodificirane nanocijevi. Polivinil butiral (PVB) je jedan od spojeva koji se koristi i koji je pokazao u prijašnjim istraživanjima dobra svojstva stabilizacije CNT-a uz etanol kao otapalo [8], [9], [2].

### **2.3.2. Elektrostatska stabilizacija ugljikovih nanocijevi**

Između ugljikovih nanocijevi djeluju privlačne Van der Waalsove sile. Prisustvom nabijenih čestica u sustavu one se adsorbiraju na površinu nanocijevi čime nastaje električni dvosloj koji se sastoji od površinskog naboja, Stern-ovog sloja te difuznog sloja. Odgovarajućom koncentracijom iona u sustavu može se postići izjednačavanje Van der

Waalsovih privlačnih sila između nanocijevi i odbojnih Coulombovih sila čime se postiže stabilizacija sustava. Disperzija ugljikovih nanocijevi je također moguća u ionskim kapljevina (eng. *Room temperature ionic liquids*, RTIL). Između RTIL-a i CNT-a se stvaraju slabe Van der Waalsove sile, što su pokazala razna spektroskopska istraživanja. Disperzija se postiže dodavanjem nanocijevi unutar otopine imidazolijevog iona, a fizičkim umrežavanjem snopova CNT-a unutar ionske kapljevine dobiva se viskozni gel. Na viskoznost dobivenog gela se može utjecati korištenjem drugačijih ionskih kapljevina ili se gel nakon sinteze može razrijediti u vodenu suspenziju. Gelovi se ponašaju kao električni vodiči (putem nanocijevi) te kao ionski vodiči (putem ionske kapljevine) i imaju svojstva kvazi čvrstog materijala. Što je duži lanac ugljikovodika na imidazolijevom ionu to je bolja disperzija i može se postići veća koncentracija CNT-a u suspenziji. Dobivene vodene suspenzije pokazuju dobra svojstva prilikom proizvodnje vodljivih materijala [1].

### **2.3.3. Stabilizacija ugljikovih nanocijevi pomoću polielektrolita**

U osnovi postoje dvije metode pomoću kojih se mogu dobiti sustavi stabilizirani polielektrolitima. Prva metoda podrazumijeva pretvorbu CNT-a u polielektrolit uz alkaliske reducense, a druga je stabilizacija CNT-a pomoću polielektrolitskih molekula i naposljetku postoje metode koje su kombinacija prethodno navedenih. Krajnji rezultat svake metode je dobivanje stabilnih suspenzija. U sustavu CNT reagira s okolinom elektrostatskim odbijanjima novonastalih nabijenih čestica ili steričkim interakcijama s otopljenim ionskim molekulama.

Kako bi se dobili negativno nabijene ugljikove nanocijevi provodi se redukcija pomoću alkaljskih metala u jakom polarnom aprotičnom otapalu. Također za poboljšanje disperzije u nekim eksperimentima korištene su molekule krunskog etera (16-kruna-6). Maksimalna moguća koncentracija CNT-a je 9,4 mg/mL u dimetil sulfoksidu, nakon čega kapljevina prelazi u gel.

Drugom vrstom pripreme polielektrolitskih kapljevina dobivaju se modificirane nanocijevi (MWCNT i SWCNT) koje se mogu dispergirati u vodi, takvi produkti sadrže kovalentno vezane polielektrolite na svojoj površini ili nekovalentno vezane ionske policikličke aromatske molekule (derivati naftalena i pirena).

Primjer treće metode (kombinacija prva dva procesa) u kojoj se dobivaju negativno nabijene polielektrolitske otopine CNT-a pomoću natrijeva polistiren sulfonata (PSS) i pozitivno nabijene otopine pomoću poli(alilamin) hidroklorida. Nakon određenih postupaka (centrifugiranje, ultrazvučno homogeniziranje) dispergiraju se u vodi.

## 2.4. CNT/PVB kompoziti

CNT se koristi za poboljšanje svojstava raznih polimernih materijala tvoreći kompozite. Polimerne otopine služe kao matrica ili baza u koju se dodaje CNT. Pun potencijal ovakvih kompozita još se uvijek istražuje [7]. Problem nastaje prilikom disperzije nanocijevi i zbog loših međufaznih interakcija između matrice i CNT-a. Ponašanja MWCNT-a i SWCNT-a su potpuno drugačija tijekom disperzije i tijekom formiranja kompozita [2].

Dobar stupanj disperzije postiže se korištenjem odgovarajuće opreme (ultrazvučna kupelj / sonda), odgovarajućeg otapala (pogodna temperatura vrelišta, afinitet prema CNT-u, cijena, toksičnost) i odgovarajućeg stabilizatora. Uz to, treba odrediti optimalno vrijeme disperzije kako ne bi došlo do onečišćenja ili deformacija nanocijevi, a time i kompozita i na kraju treba održati smjesu u kapljevitom stanju (povećanjem koncentracije CNT-a dolazi do formiranja gela) [2].

## 2.5. Izrada vodljivih tankih filmova

Važna primjena CNT-a je u proizvodnji tankih vodljivih filmova. Metode dobivanja filmova su vakuumska filtracija, transferni tisak, injekt ispis, premazivanje uranjanjem (eng. dip coating), rotacijsko oblaganje (eng. *spin coating*), izravno kemijsko taloženje iz parne faze (eng. *Chemical Vapor Deposition, CVD*), nanošenje sloja na sloj, jednostavno nakapavanje na podloge...

U industrijskoj masovnoj proizvodnji javlja se problem prilikom pripreme suspenzije CNT-a koje služe za dobivanje filmova zbog već spomenutih svojstava CNT-a, koja uzrokuju aglomeraciju cjevčica. Posljedice toga su taloženje i nehomogena raspodjela cjevčica unutar filmova [7]. Kako bi se dobila što bolja električna svojstva, potrebno je koristiti nemodificirane nanocijevi. Zato se najčešće koriste polimerne otopine u organskim otapalima niskih temperatura vrelišta i provodi se homogenizacija ultrazvučnom sondom ili kupelji.

Polimeri kao sredstva za stabilizaciju obavijaju se oko nanocijevi i ne mijenjaju im kemijsku strukturu, tako se omogućuje iskorištavanje punog potencijala CNT-a kao sredstva za poboljšanje svojstava u filmovima. Najbolja mehanička i električna svojstva pokazali su filmovi u kojima su izolirane cijevi jednoliko raspoređene po površini podloge.

Orijentacija je isto bitna, osobito za električna svojstva. Što je veća koncentracija suspenzije to su bolja svojstva filmova, ali takve suspenzije se teško pripreme jer pojedinačne cjevčice zauzimaju veliki volumen te vrlo lako dolazi do formacije gela umrežavanjem pojedinačnih nanocijevi, što je u ovom slučaju neželjena pojava [2]. U Tablici 2. prikazani su rezultati prijašnjih istraživanja.



**Tablica 2.** Literaturni pregled sastava tinti, koncentracija CNT-a u suspenzijama, metoda mjerenja i dobivenih vrijednosti otpora.

Vrsta CNT	$d/nm$ $l/\mu m$	Otapalo	Aditivi	Stabilizator	$R_s,$ $\Omega sq^{-1}$	metoda mjerenja $R_s$	$\gamma,$ $mgml^{-1}$	Ref
MWCNT	- 1	voda	/	Neionski sufraktant s naftilnom skupinom	760	miliohmmetar, mjerenje u 4 točke	0,15	[8]
SWCNT	0,7-1,4 -	voda	Byk 348	SOLSPERSE 46000	156	miliohmmetar, mjerenje u 4 točke	1	[9]
MWCNT	3-5 0,5-10	voda	Byk 348	SOLSPERSE 46000	700-1600	Miliohmmetar, mjerenje u dvije točke	10	[10]
MWCNT	- -	voda	/	S27000	/	Digitalni ohmmetar	3	[11]
MWCNT-COOH	- -	voda	/	SDS	500	/	10	[12]

### 2.5.1. Coffee ring efekt

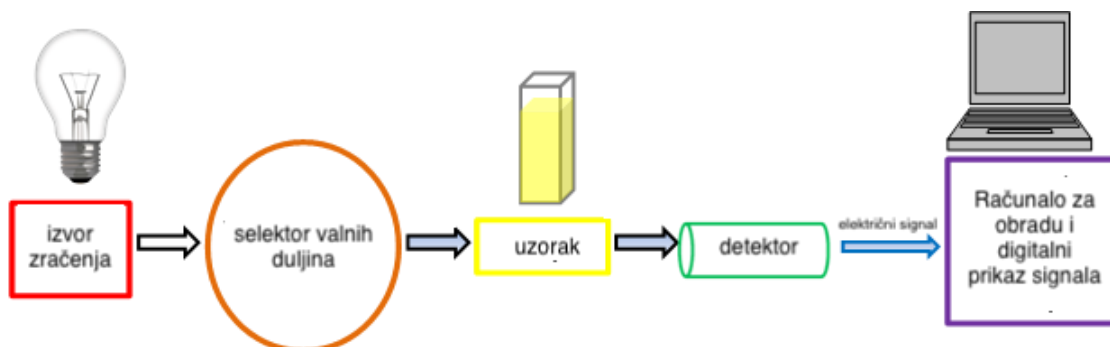
*Coffee ring* efekt (CRE) je pojava stvaranja prstenastih ostataka prilikom nakapavanja ili printanja filmova CNT-a. CRE se pojavljuje jer se nehlapljive dispergirane komponente u suspenzijama hlapljivih otapala nakupljaju na rubovima novonastalih „mrlja“ nakon isparavanja/hlapljenja otapala, što uzrokuje pojavu kapilarnih sila, koje čvrste čestice povlače na rubove. *Coffee ring* efekt CNT suspenzija ovisi o histerezi kontaktnog kuta, pričvršćivanju kontaktne linije, brzini isparavanja otapala, kapilarnom toku, prirodi CNT-a (naboj, geometrija, veličina), omjeru toplinske vodljivosti kapljevine i supstrata, te o prisustvu drugih spojeva poput polimera ili površinski aktivnih tvari. U industrijskoj proizvodnji CRE je najčešća neželjena pojava [13].

## 2.6. UV-Vis spektrofotometrija

Ultraljubičasta-vidljiva spektrofotometrija temelji se na interakciji između elektromagnetskog zračenja i tvari. To je neinvazivna analitička metoda pomoću koje možemo dobiti korisne podatke o uzorku, kao što je koncentracija te možemo provesti karakterizaciju tankih filmova. Uzorak može svjetlost reflektirati, apsorbirati ili propustiti, apsorbiranjem određene količine energije elektroni prelaze u pobuđeno stanje, iz vezne orbitale u protuveznu. Iz toga proizlazi da će za manju razliku u energijama između pobuđenog i osnovnog stanja, za pobudu elektrona, biti potrebno zračenje niže frekvencije ( $\nu$ ) i veće valne duljine ( $\lambda$ ). Kako svaka molekula ima specifičnu razliku između vezne i protuvezne orbitale tako će i apsorpcija zračenja biti karakteristična za svaku molekulu te će se apsorpcijski maksimumi pojavljivati, ovisno o analiziranoj tvari, na specifičnim valnim duljinama [14]. Dakle, maksimum apsorpcije na određenoj valnoj duljini daje nam informaciju o vrsti spoja u uzorku. Također, intenzitet apsorbiranog zračenja ovisiti će o količini ispitivane tvari. Prema Lambert-Beerovom zakonu relacija između apsorpcije i koncentracije tvari je:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon bc, \quad (1)$$

gdje je  $A$  apsorpcija na određenoj valnoj duljini,  $I$  je intenzitet propuštenog zračenja,  $I_0$  je intenzitet dolazne svjetlosti,  $c$  je koncentracija tvari,  $b$  je udaljenost koju svjetlost prolazi,  $\epsilon$  je molarni apsorpcijski koeficijent. Ovaj zakon vrijedi samo za monokromatsku svjetlost i koristi se za mjerenje niskih koncentracija u uzorku [15]. Na Slici 4. je prikazana pojednostavljena shema glavnih komponenti UV-Vis spektrofotometra.



Slika 4. Pojednostavljena shema UV-Vis spektrofotometra [16].

## 2.7. Mjerenje površinskog otpora

Instrument za mjerenje površinskog otpora je sonda u četiri točke (4 Point Probe). Koristi se za mjerenje otpora tankih materijala ili supstrata. Sastoji se od 4 jednako udaljene sonde u nizu. Struja se propušta kroz dvije vanjske sonde, a promjena napona se očitava na dvije unutrašnje sonde. Shema mjerenja 4 Point Probe instrumenta prikazana je na Slici 5.

Mjerenjem napona može se izračunati površinski otpor koji je neovisan o veličini kvadrata, a izraz glasi:

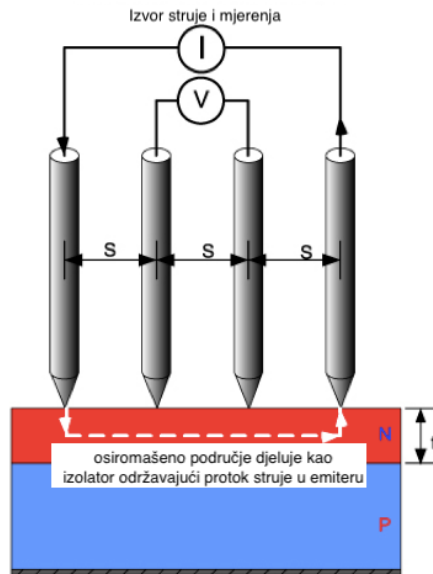
$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{\Delta U}{I}. \quad (2)$$

Gdje je  $I$  jakost struje,  $\Delta U$  je promjena (smanjenje) napona između dvije unutarnje sonde. Ova jednadžba se množi s faktorom geometrijske korekcije, na temelju oblika, veličine i debljine uzorka. Površinski otpor može se izračunati i iz sljedećeg izraza:

$$R_s = \frac{\rho}{t}, \quad (3)$$

gdje  $\rho$  predstavlja otpornost materijala, a  $t$  debljinu materijala. Mjerna jedinica je  $\Omega\text{sq}^{-1}$ , kako bi se naglasilo da se radi o površinskom otporu.

Prednosti ovog instrumenta su lako korištenje, visoka točnost, širok raspon mjerenja, ispitivanje bez razaranja materijala, brza karakterizacija uzorka (uz površinsku otpornost, računaju se otpor i konduktivnost) i ne zauzima puno prostora [17].



**Slika 5.** Shema mjerenja površinskog otpora, konduktivnosti i otpora pomoću mjerenja u četiri točke [18].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio rada sastoji se od pripreme suspenzija, praćenja stabilnosti suspenzija UV-Vis spektrofotometrijom, nakapavanja tinte na polimerne podloge i mjerenja površinskog otpora. Cilj ovoga eksperimenta je dobivanje stabilnog CNT-PVB vodljivog nanokompozita imobiliziranog na polimernim ili staklenim supstratima.

#### 3.1. Materijali

U Tablici 3. nalazi se popis kemikalija korištenih u eksperimentu.

**Tablica 3.** Popis korištenih kemikalija, njihovih proizvođača i država proizvodnje.

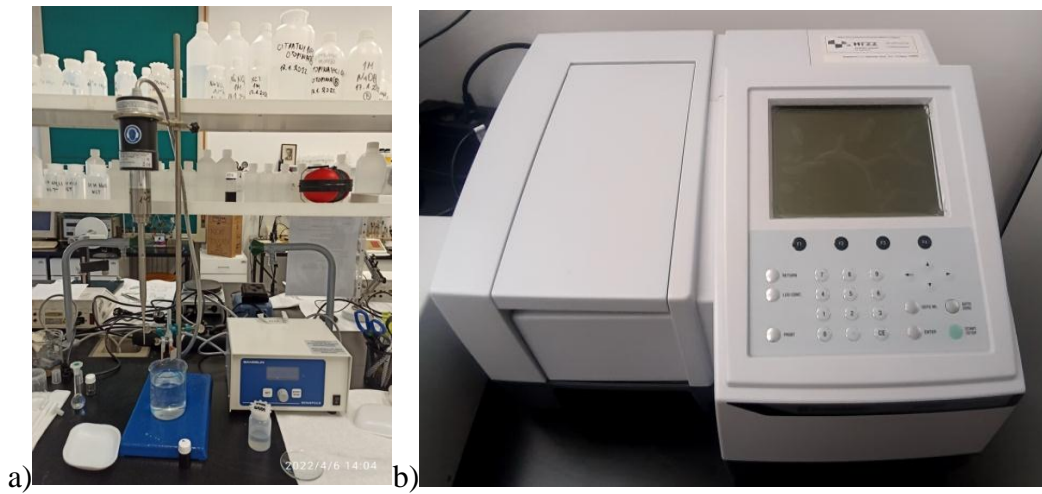
<b>Kemikalija</b>	<b>Proizvođač</b>	<b>Država proizvodnje</b>
MWCNT	NANOCYL	SAD
polivinil butiral	Sigma Aldrich	Njemačka
etanol, apsolutni p.a.	GRAM-MOL	Hrvatska
ksilen	GRAM-MOL	Hrvatska
butanol	GRAM-MOL	Hrvatska
diaceton alkohol	GRAM-MOL	Hrvatska

#### 3.2. Aparatura

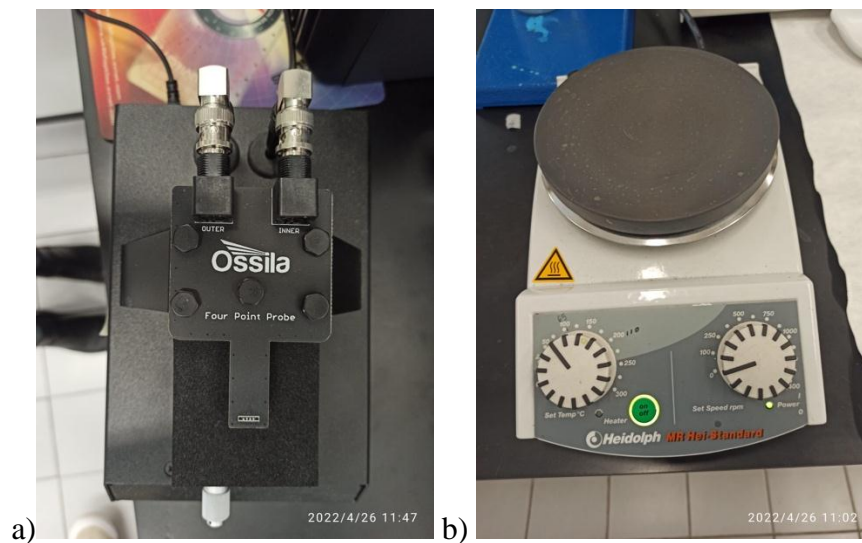
U eksperimentalnom dijelu koristila se sljedeća aparatura:

- ultrazvučna kupelj: Elma transsonic T-460/h
- ultrazvučna sonda: Bandelin Sonopuls
- sonda u četiri točke: Ossila four point probe
- UV-Vis spektrofotometar: Shimadzu UV-1280
- magnetska miješalica s grijačem: Heidolph, mr. Hei-standard
- sušionik: Instrumentaria
- peć za žarenje: Estherm Demiterm Easy6

U nastavku su Slike 6-8. sa prikazom instrumenata korištenih u eksperimentalnom dijelu.



**Slika 6.** a) Ultrazvučna sonda SONOPULS, b) UV-Vis spektrofotometar Shimadzu UV-1280.



**Slika 7.** a) Ossila Four Point Probe instrument za mjerenje otpora u četiri točke, b) Heidolph magnetska miješalica s grijačem.



**Slika 8.** Sušionik Instrumentaria.

### 3.3. Priprava suspenzija stabiliziranih polivinil butiralom

Pripremljene su dvije vrste suspenzija istih omjera CNT : PVB. Korištena su dva različita otapala: čisti etanol i smjesa otapala (etanol, diaceton alkohol, ksilen i butanol). U 40 ml smjese otapala dodano je 1,3812 g PVB-a, a u 40 mL etanola dodano je 1,267g PVB-a kako bi maseni udio PVB-a u obje suspenzije iznosio 4%. Omjeri CNT : PVB su isti u obje vrste suspenzija kako bi se mogao usporediti utjecaj otapala na stabilnost. U Tablici 4. se nalaze podaci o pripremljenim suspenzijama. Masene koncentracije CNT-a u smjesi otapala su u rasponu od 0,34 do 6,9 mg/ml, a u etanolu od 0,316 do 15,84 mgml<sup>-1</sup>. Suspenzije su homogenizirane u ultrazvučnoj kupelji ukupno 45 min i na ultrazvučnoj sondi ukupno 10 min.

**Tablica 4.** Prikaz sastava smjese otapala i temperature vrelišta.

Otapalo	V/ml	$\varphi/\%$	$T_v/^\circ\text{C}$
etanol	16	40	78,37
ksilen	12	30	138,4
butanol	6	15	177,7
diaceton alkohol	6	15	166

**Tablica 5.** Prikaz koncentracija CNT-a u smjesi otapala.

<b>Udio CNT-a u odnosu na masu PVB-a / %</b>	<b><math>m(\text{CNT}) / \text{mg}</math></b>	<b><math>\gamma / \text{mgml}^{-1}</math></b>
1	1,7	0,34
3	5,2	1,04
5	8,6	1,72
7	12,1	2,42
10	17,3	3,46
15	25,9	5,18
20	34,5	6,90

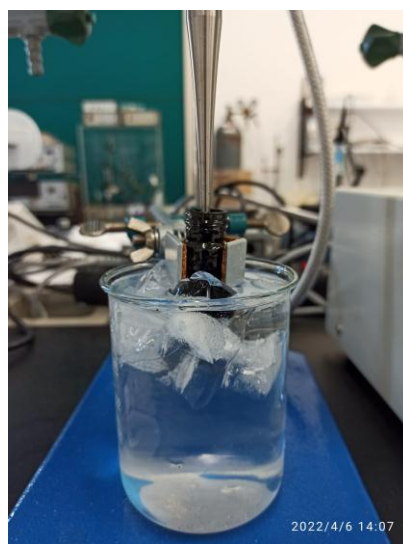
**Tablica 6.** Prikaz koncentracija CNT-a u etanolu.

<b>Udio CNT-a u odnosu na masu PVB-a / %</b>	<b><math>m(\text{CNT}) / \text{mg}</math></b>	<b><math>\gamma / \text{mgmL}^{-1}</math></b>
1	1,578	0,316
3	4,734	0,947
5	7,900	1,580
7	11,100	2,220
10	15,800	3,160
15	23,670	4,734
20	31,700	6,340
30	47,500	9,500
40	63,400	12,680
50	79,200	15,840



### 3.4. Praćenje stabilnosti suspenzija

Stabilnost se prati mjerenjem apsorbancije na UV-Vis spektrofotometru. Prvo se pratila stabilnost disperzija nakon homogeniziranja u ultrazvučnoj kupci, odmah nakon pripreme i nakon 24 h. Za suspenzije u etanolu razrijeđeni su alikvoti od 100  $\mu$ L, od svakog uzorka, u 4 ml etanola. Za suspenzije u smjesi otapala razrijeđeni su alikvoti od 40  $\mu$ l u 4 ml smjese otapala. Kako bi se poboljšala disperzija, korištena je ultrazvučna sonda. Frekvencija koju sonda emitira iznosila je 20 %. Svaki uzorak je homogeniziran ukupno 10 minuta, a nakon prvih 5 minuta homogenizacije, ručno su izmiješani. Na Slici 9. prikazan je uzorak tijekom homogenizacije ultrazvučnom sondom.



*Slika 9.* Uzorak tijekom homogenizacije ultrazvučnom sondom.

Po homogenizaciji sondom stabilnost se pratila UV-Vis spektrofotometrom tijekom 8 sati, svakih sat vremena i tijekom tjedan dana, svakih 24 sata. Za snimanje apsorpcijskih spektara provodilo se dvostruko razrjeđenje suspenzija (2000 puta). Za suspenzije u smjesi otapala razrijedio se alikvot od 10  $\mu$ l (svakog uzorka) u 4 ml etanola, a zatim 1 ml tako dobivene smjese u 4 ml etanola. Isti postupak razrjeđenja provodio se i za suspenzije u etanolu, a pratila se stabilnost tijekom 8 sati.

### 3.5. Nakapavanje suspenzija na podloge i ispitivanje električne vodljivosti

Dobivene stabilne suspenzije u smjesi otapala nakapavale su se na polimerne podloge (PET i poliimid) te staklo. U Tablici 7. prikazane su masene koncentracije uzoraka.

**Tablica 7.** Prikaz koncentracija suspenzija CNT-PVB koje su korištene za nakapavanje.

uzorak	$\gamma/\text{mgml}^{-1}$
1	0,34
2	1,04
3	1,72
4	2,42
5	3,46
6	5,18
7	6,90

Na podloge se nakapalo pipetom 40  $\mu\text{L}$  svakog uzorka. Suspenzije na svim podlogama su se prvo sušile na grijaču (75 °C) ukupno 2-3 min, nakon čega se mjerio površinski otpor.

Sljedeći korak je sušenje uzoraka na PET foliji u sušioniku na 120°C, a uzorci na staklu i poliimidu su se sušili u peći za žarenje na 300 °C, ukupno 60 min. Zatim se ponovo mjerio površinski otpor.

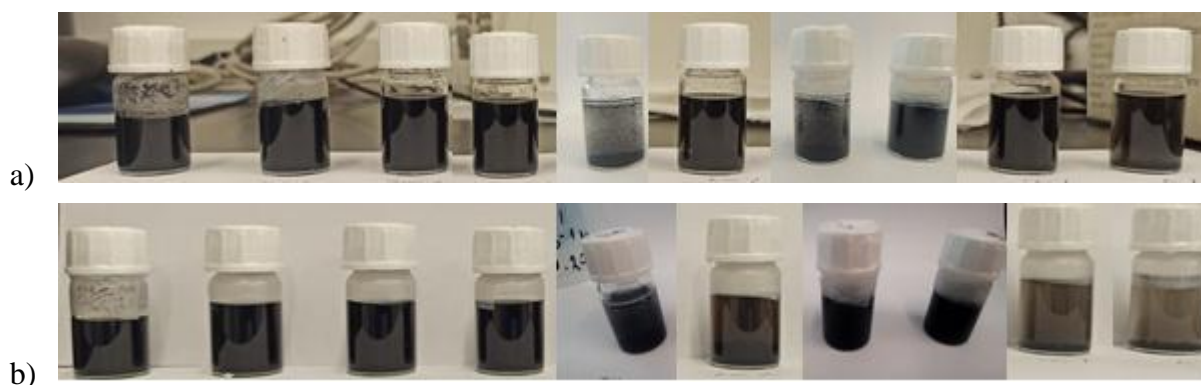
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Priprava suspenzija stabiliziranih polivinil butiralom

Prikazane su pripravljene suspenzije nemodificiranih MWCNT-a u etanolu (Slika 10.) i u smjesi otapala (Slika 11.) s PVB stabilizatorom. Slike prikazuju suspenzije odmah nakon pripreme i homogenizacije u ultrazvučnoj kupelji te nakon 24 sata.

#### 4.1.1. Ugljikove nanocijevi dispergirane u etanolu s PVB stabilizatorom

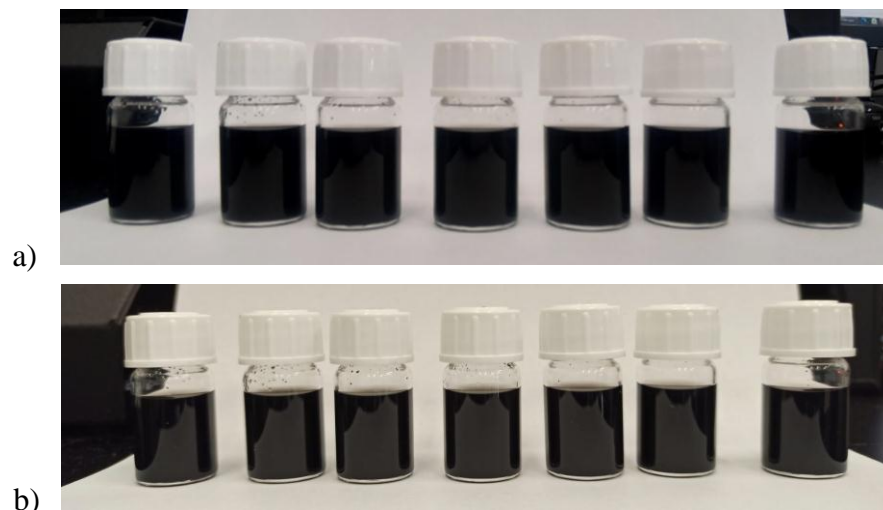
U Tablici 6. prikazan je maseni udio CNT-a u odnosu na masu PVB-a za odgovarajuće koncentracije. Najbolja stabilnost očekivala se u suspenziji najmanje koncentracije, no kao što je i vidljivo na Slici 10., nakon 24 sata nanocijevi su istaložile na dno bočice svakog uzorka. Za daljnja razmatranja odbačene su suspenzije u kojima je maseni udio CNT-a (u odnosu na masu PVB-a) veći od 20 % jer se već na početku stvarao talog te su vidljive aglomerirane čestice CNT-a po stijenka bočica. Makročestice se stvaraju jer prevladavaju Van der Waalsova privlačenja između CNT-a, zbog previsokih koncentracija CNT-a. Nije postignut dobar stupanj homogenizacije/disperzije niti jedne suspenzije CNT-PVB.



**Slika 10.** Suspenzije u etanolu odgovarajućih koncentracija (s desna na lijevo) od 15,840, 12,680, 9,500, 6,340, 4,734, 3,160, 2,220, 1,580, 0,947, 0,316  $\text{mgml}^{-1}$   
a) na početku i b) nakon 24 h.

#### 4.1.2. Ugljikove nanocijevi dispergirane u smjesi otapala s PVB stabilizatorom

Početne koncentracije MWCNT u smjesi otapala s PVB stabilizatorom (na Slici 11. s desna na lijevo) iznosile su 0,34, 1,04, 1,72, 2,42, 3,46, 5,18, 6,9  $\text{mgml}^{-1}$ . U Tablici 5. je prikazan maseni udio CNT-a u odnosu na masu PVB-a za odgovarajuće koncentracije.



**Slika 11.** Suspenzije u smjesi otapala odgovarajućih koncentracija 0,34, 1,04, 1,72, 2,42, 3,46, 5,18, 6,9 mgml<sup>-1</sup> a) na početku i b) nakon 24 sata.

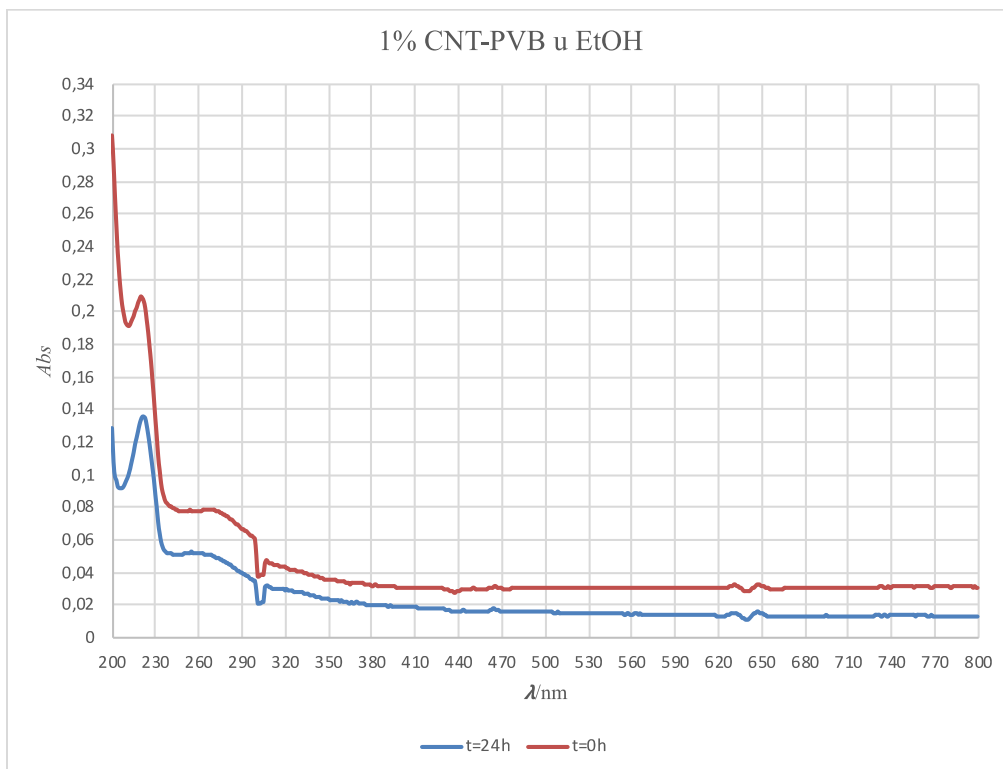
Kod koncentracija većih od 10% (>3,46 mgml<sup>-1</sup>) na stijenkama se talože makročestice CNT-a, kao i kod uzoraka u čistom etanolu. Nakon 24 sata vizualnom inspekcijom uzorci ostaju intenzivno crne boje.

## 4.2. Praćenje stabilnosti UV-Vis spektrofotometrijom

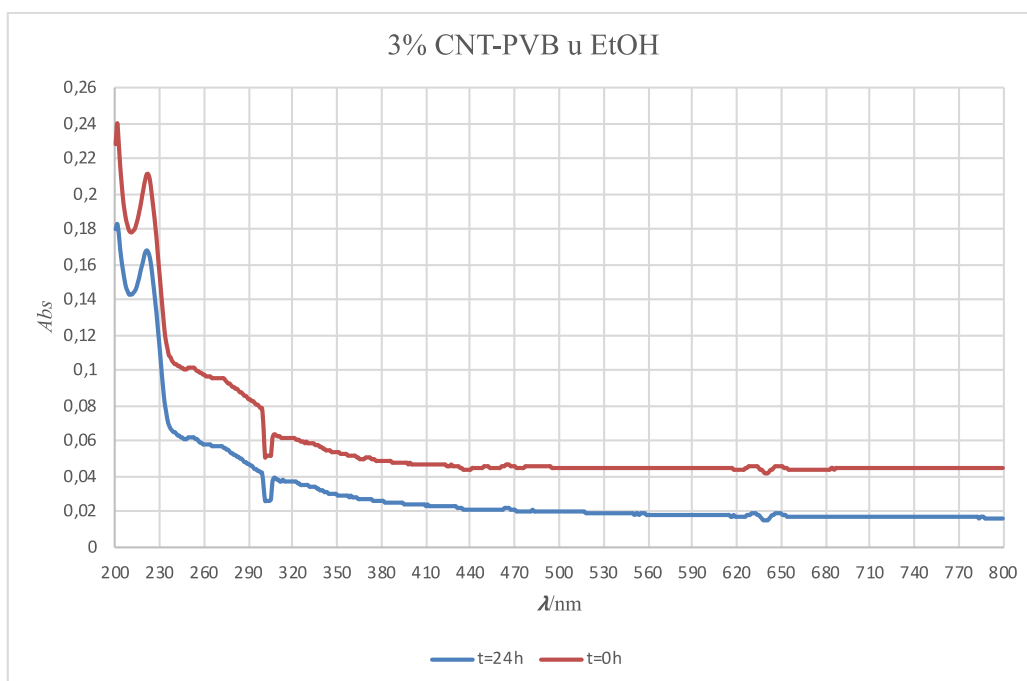
Na slikama koje slijede bit će prikazani rezultati mjerenja apsorbancije pomoću UV-Vis spektrofotometra. Maksimum apsorbancije stabilnih suspenzija ne bi se trebao mijenjati na duže vremenske periode. Mjerena je apsorbancija od 200 do 800 nm.

### 4.2.1. Ugljikove nanocijevi dispergirane u etanolu s PVB stabilizatorom

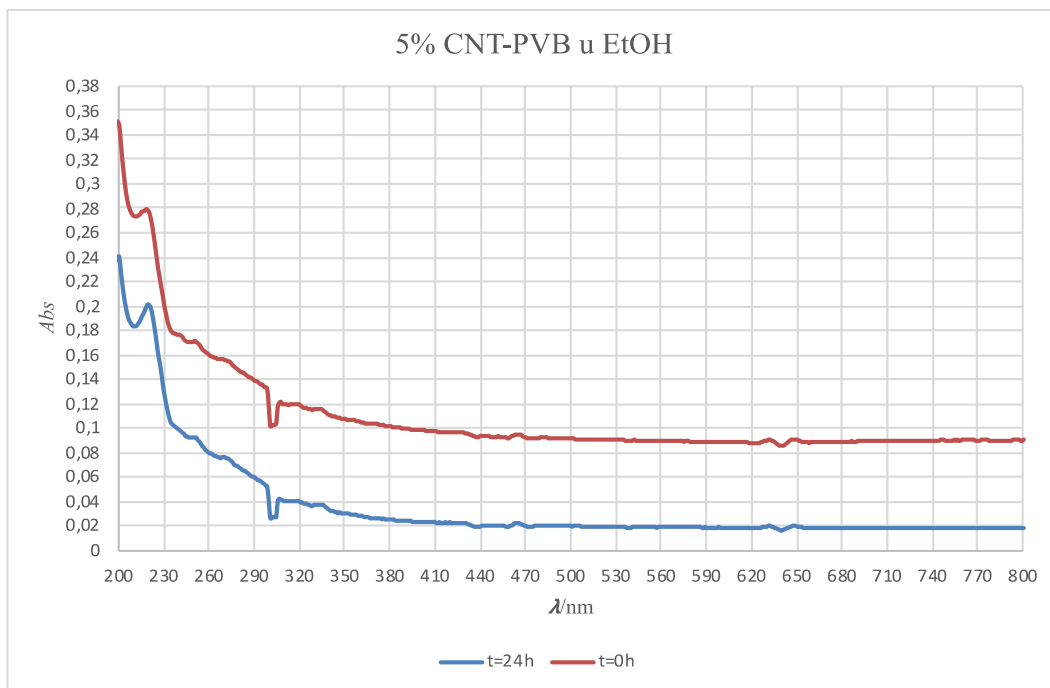
Na Slici 12. –18. prikazani su rezultati dobiveni snimanjem apsorpcijskih spektara u UV-Vis području nakon homogenizacije u ultrazvučnoj kupelji. Alikvot od 100 μL razrijeđen je u 4 mL EtOH.



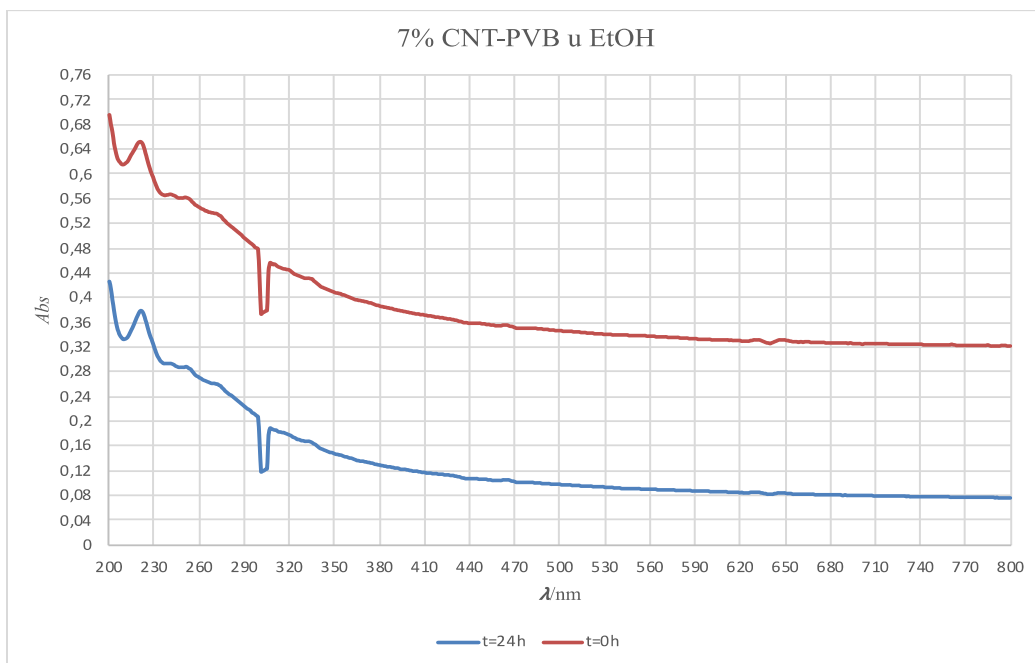
**Slika 12.** Apsorpcijski spektri 1 %- tnog CNT-a (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u etanolu nakon homogenizacije u ultrazvučnoj kupelji i nakon 24 sata.



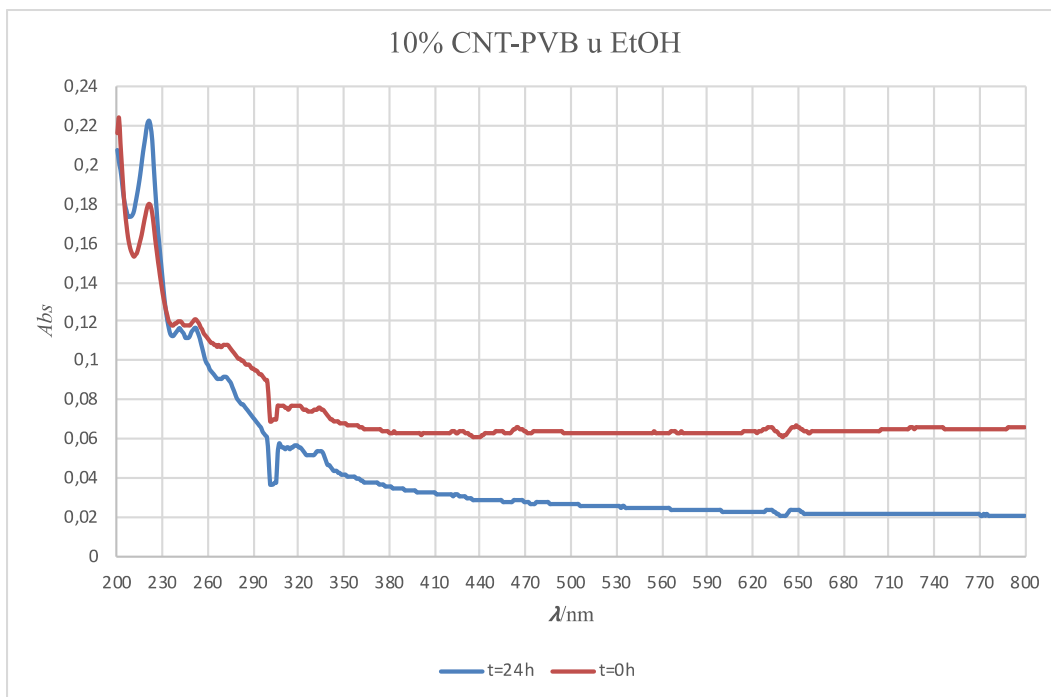
**Slika 13.** Apsorpcijski spektri 3 %- tnog CNT-a (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u etanolu nakon homogenizacije u ultrazvučnoj kupelji i nakon 24 sata.



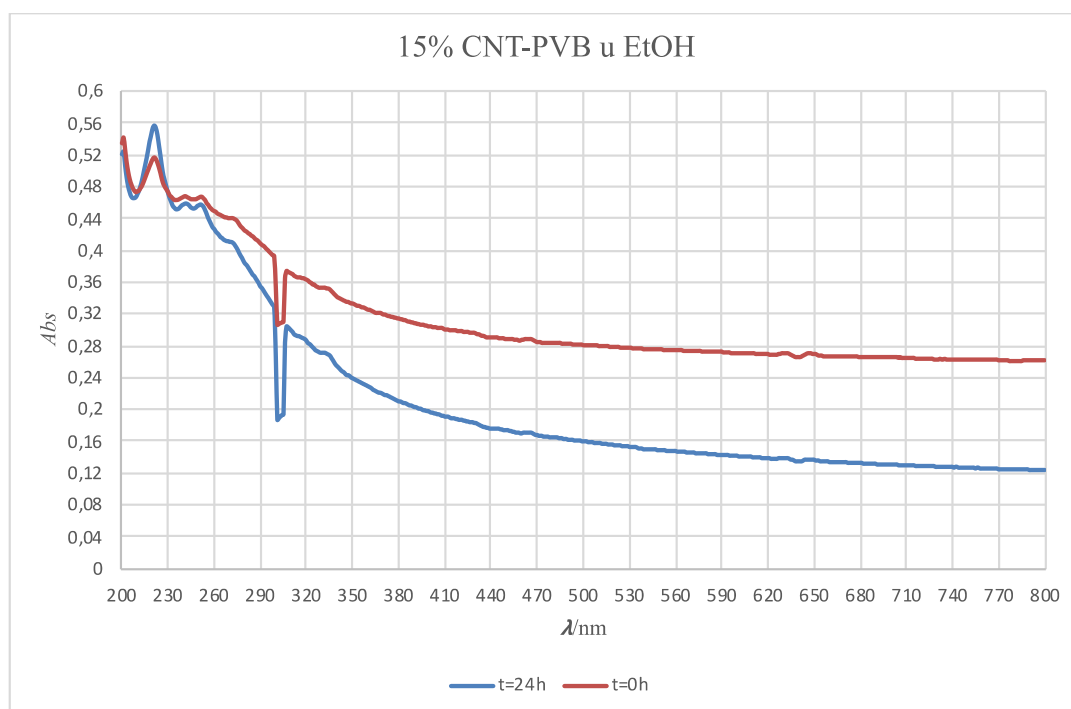
**Slika 14.** Apsorpcijski spektri 5 %- tnog CNT-a (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u etanolu nakon homogenizacije u ultrazvučnoj kupelji i nakon 24 sata.



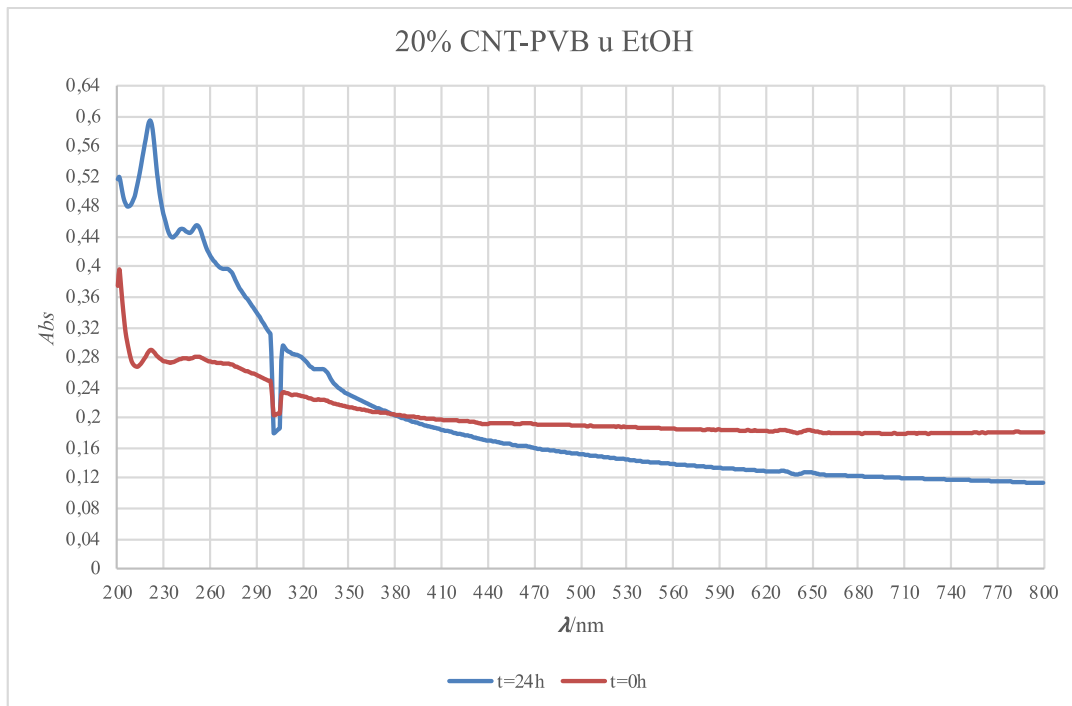
**Slika 15.** Apsorpcijski spektri 7 %- tnog CNT-a (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u etanolu nakon homogenizacije u ultrazvučnoj kupelji i nakon 24 sata.



**Slika 16.** ApSORPCIJSKI spektri 10 %- tNOG CNT-a (u odnosu na masu PVB-a) dispergirANOG u etanolu nakon homogenizacije u ultrazvučnoj kupelji i nakon 24 sata.



**Slika 17.** ApSORPCIJSKI spektri 15 %- tNOG CNT-a (u odnosu na masu PVB-a) dispergirANOG u etanolu nakon homogenizacije u ultrazvučnoj kupelji i nakon 24 sata.

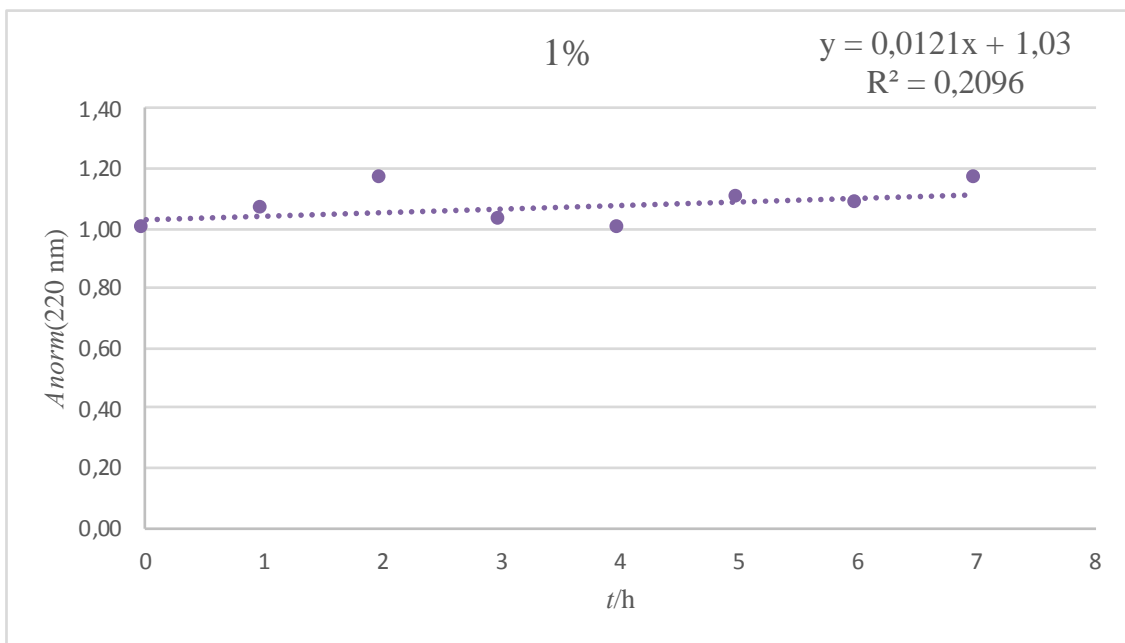


**Slika 18.** Apsorpcijski spektri 20 %- tnog CNT-a (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u etanolu nakon homogenizacije u ultrazvučnoj kupelji i nakon 24 sata.

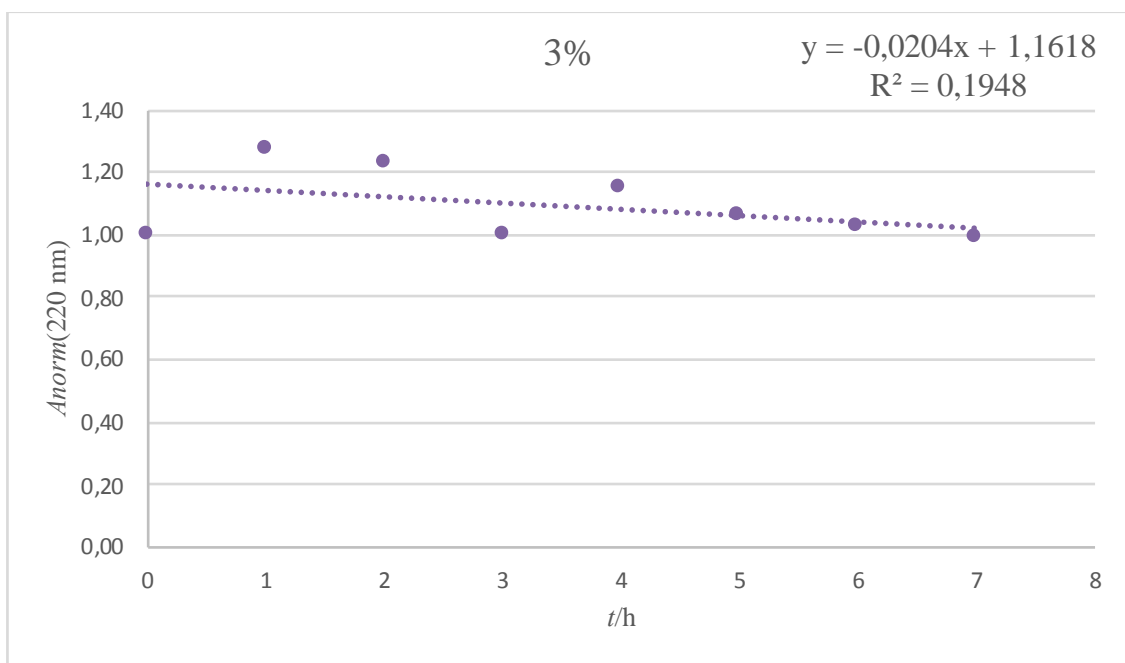
Rezultati pokazuju pad maksimuma apsorpcije za uzorke od 1%, 3%, 5% i 7%, nakon 24 sata, što ukazuje na taloženje CNT-a, kako se vidi i na Slici 10. Kod uzoraka od 10%, 15% i 20% maksimum apsorpcije raste nakon 24 sata. Naime, poznato je kako pojedinačne ugljikove nanocijevi jače apsorbiraju svjetlost u UV području (220 nm), nakon taloženja aglomeriranog CNT-a iznad taloga se nalaze neaglomerirane ugljikove nanocijevi čija je koncentracija veća nego netom nakon homogenizacije. Stoga će sustav s većom koncentracijom neaglomeriranih cjevčica imati izraženiji maksimum apsorpcije od onoga s većom koncentracijom aglomerata. Kod uzoraka većih od 15% ( $<4,734 \text{ mgml}^{-1}$ ) vidi se širenje maksimuma apsorpcije do čega dolazi zbog nejednolike raspodjele čestica u suspenziji, odnosno zbog nastajanja aglomerata. Oni prikrivaju maksimum apsorpcije i uzrokuju pojavu takozvanih „ramena“ na apsorpcijskim vrpčama.

Na Slici 19. - 25. prikazani su normalizirani maksimumi apsorpcije pri 220 nm u ovisnosti o vremenu za CNT dispergiran u etanolu i stabiliziran PVB-om. Nakon homogenizacije ultrazvučnom sondom. Rezultati su normalizirani prema početnoj apsorpciji (u vremenu 0). Snimana je apsorpcija svakih sat vremena kroz 8 sati.

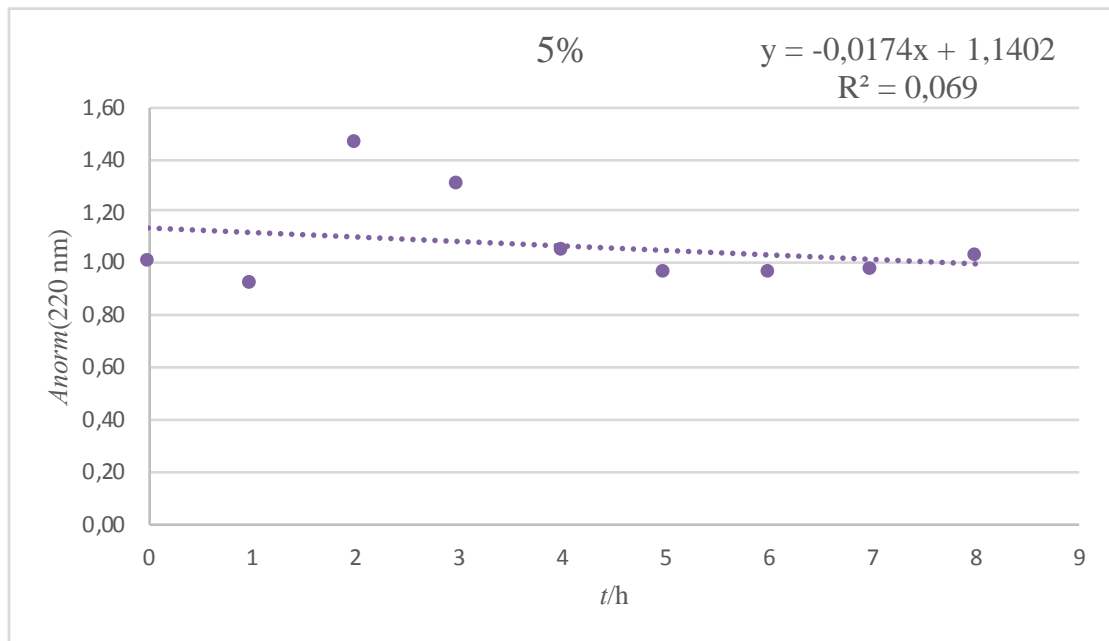




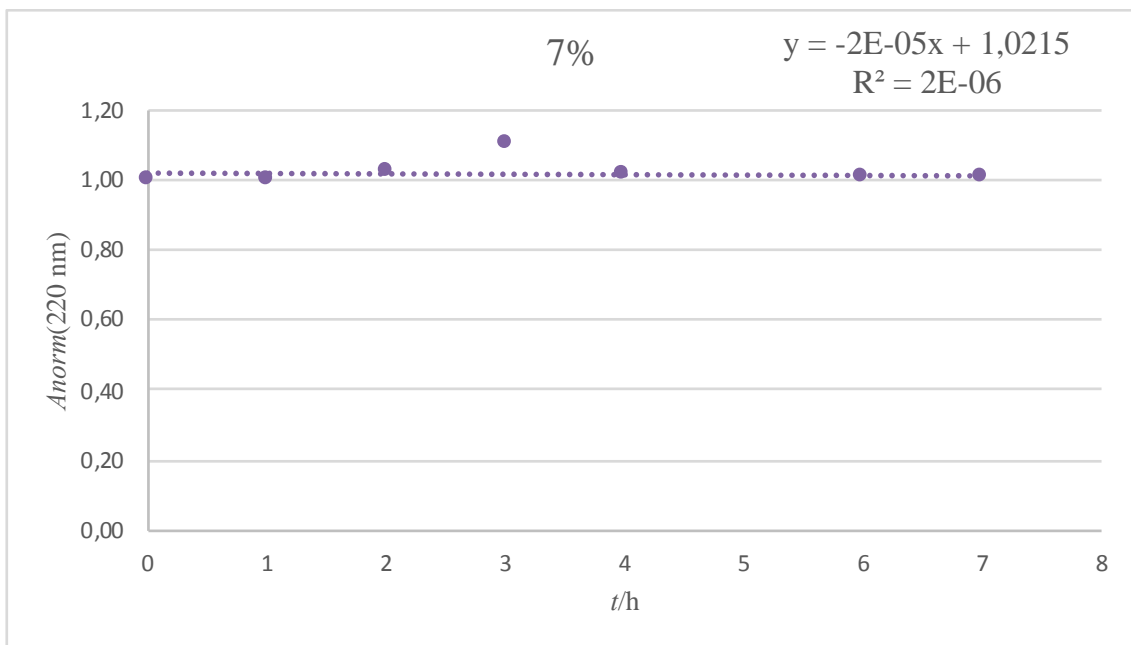
**Slika 19.** Prikaz ovisnosti normaliziranog maksimuma apsorbancije pri 220 nm za 1 %- tni CNT (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u etanolu u ovisnosti o vremenu.



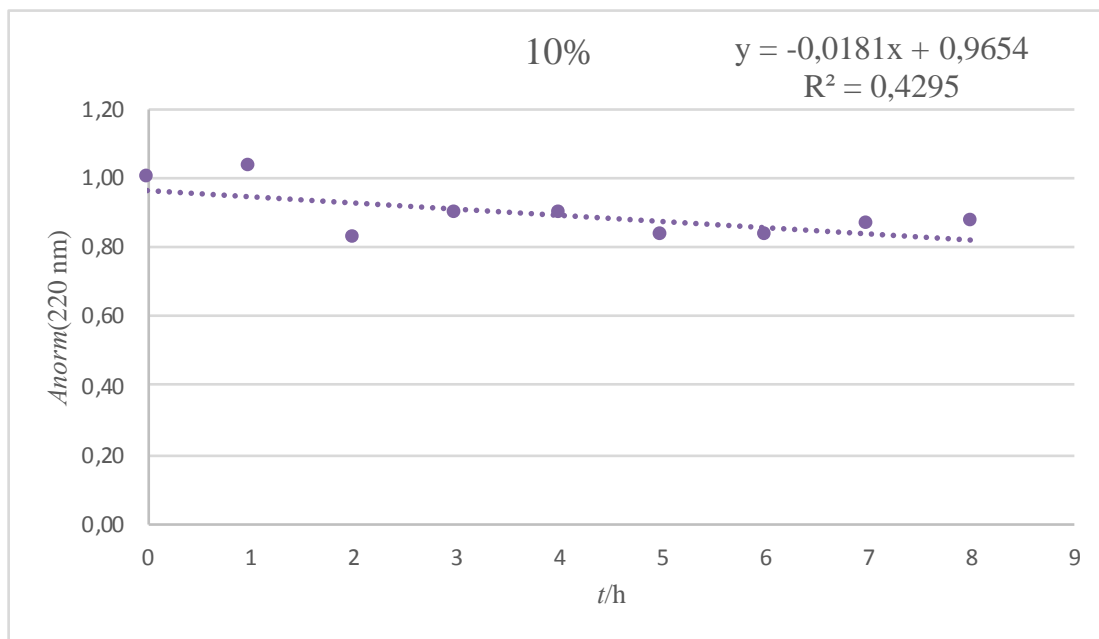
**Slika 20.** Prikaz ovisnosti normaliziranog maksimuma apsorbancije pri 220 nm za 3 %- tni CNT (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u etanolu u ovisnosti o vremenu.



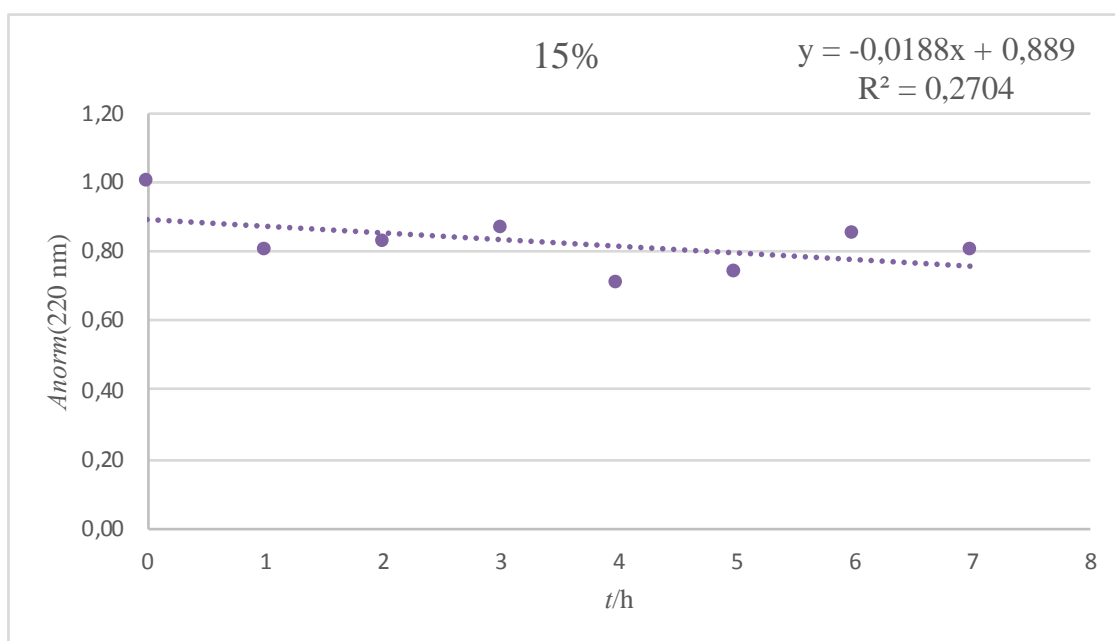
**Slika 21.** Prikaz ovisnosti normaliziranog maksimuma apsorbancije pri 220 nm za 5 %- tni CNT (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u etanolu u ovisnosti o vremenu.



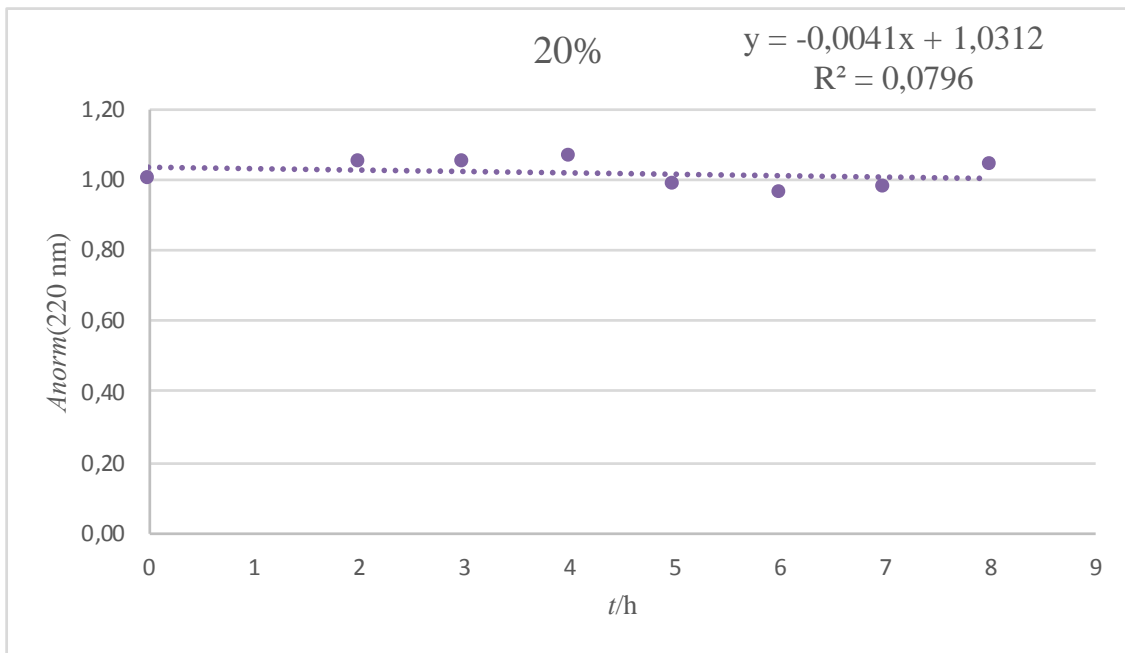
**Slika 22.** Prikaz ovisnosti normaliziranog maksimuma apsorbancije pri 220 nm za 7 %- tni CNT (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u etanolu u ovisnosti o vremenu.



**Slika 23.** Prikaz ovisnosti normaliziranog maksimuma apsorbancije pri 220 nm za 10 %- tni CNT (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u etanolu u ovisnosti o vremenu.



**Slika 24.** Prikaz ovisnosti normaliziranog maksimuma apsorbancije pri 220 nm za 15 %- tni CNT (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u etanolu u ovisnosti o vremenu.

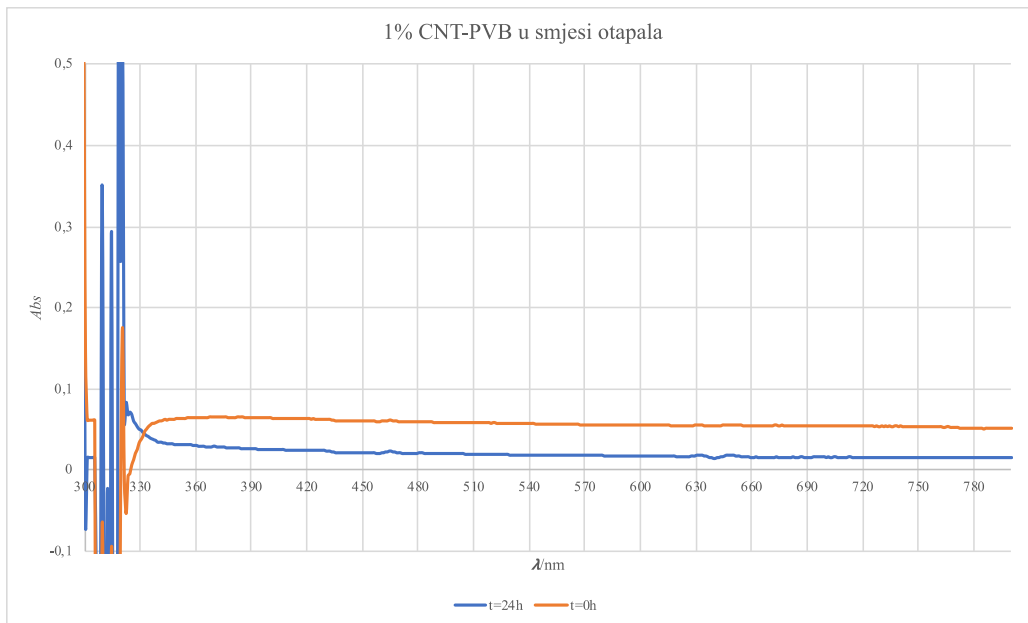


**Slika 25.** Prikaz ovisnosti normaliziranog maksimuma apsorbancije pri 220 nm za 1 %- tni CNT (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u etanolu u ovisnosti o vremenu.

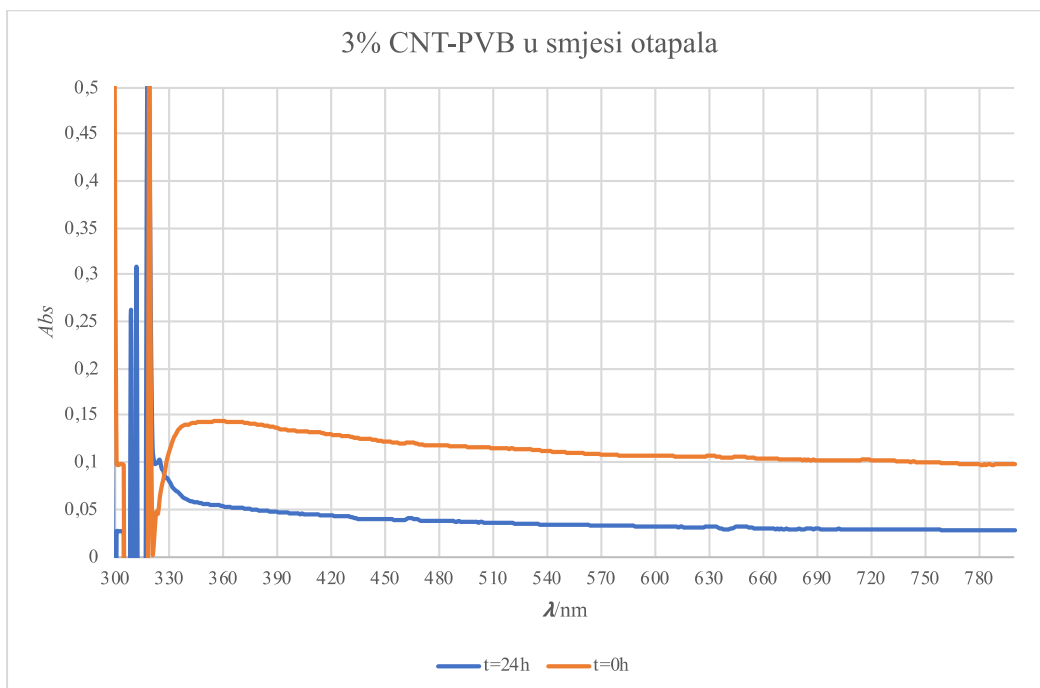
Nagibi pravca na grafovima na Slici 19. - 25. prikazuju brzine taloženja CNT-a u suspenzijama. Na grafovima se vidi pozitivno i negativno odstupanje od baždarnog pravca zbog nepreciznosti prilikom uzimanja alikvota (idealno bi bilo uzimati alikvot na točno određenoj udaljenosti od dna bočice). Također, uočljivo je da dolazi do pojave taloženja i aglomeriranja čestica što ukazuje da nije postignuta zadovoljavajuća stabilnost. Najmanja brzina taloženja je dobivena u suspenziji gdje je udio CNT-a u odnosu na masu PVB-a 20% ( $6,340 \text{ mgml}^{-1}$ ). Nisu se provodila daljnja ispitivanja stabilnosti ovih uzoraka jer se iz dobivenih podataka može zaključiti da niti jedna suspenzija nije stabilna tijekom 8 sati.

#### 4.2.2. Ugljikove nanocijevi dispergirane u smjesi otapala s PVB stabilizatorom

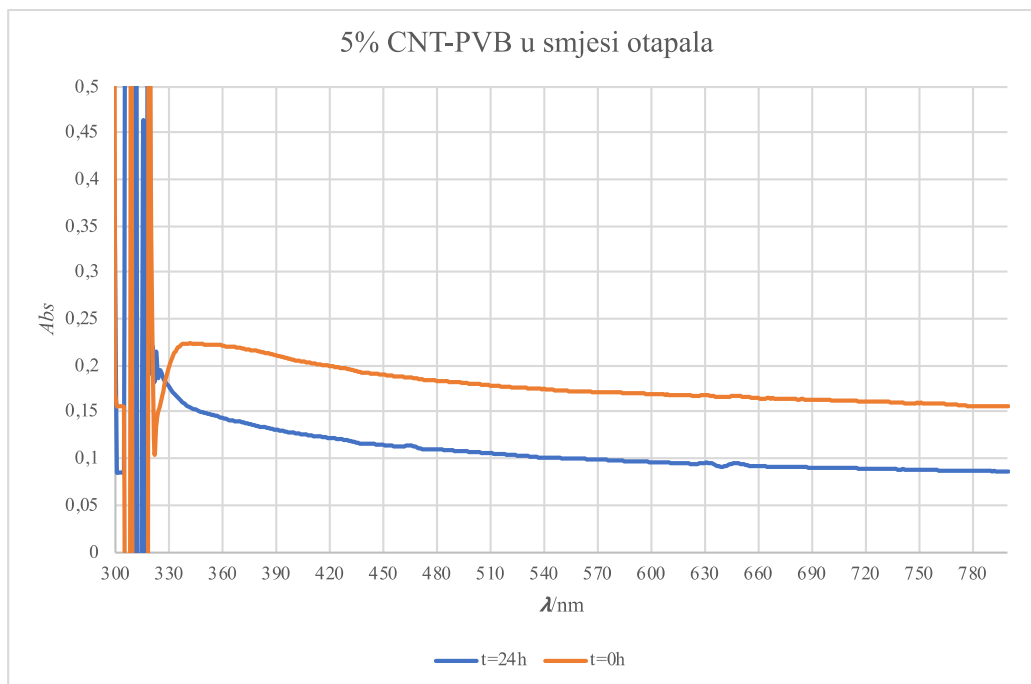
Na Slici 26. - 32. prikazani su rezultati dobiveni snimanjem UV-Vis apsorpcijskih spektara nakon homogenizacije u ultrazvučnoj kupelji. Alikvoti od  $40 \mu\text{L}$  razrijeđen je u 4 mL smjese otapala.



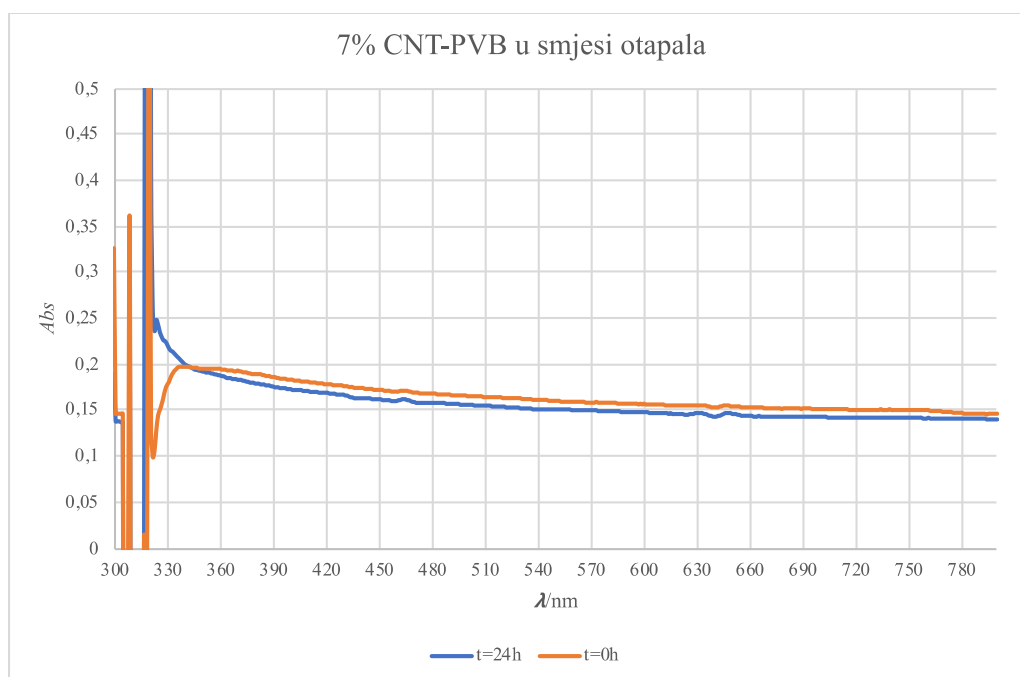
**Slika 26.** ApSORPCIJSKI spektri 1 %- tNOG CNT-a (u odnosu na masu PVB-a) dispergirANOG u smjesi otapala nakon homogenizacije u ultrazvučnoj kupelji i nakon 24 sata.



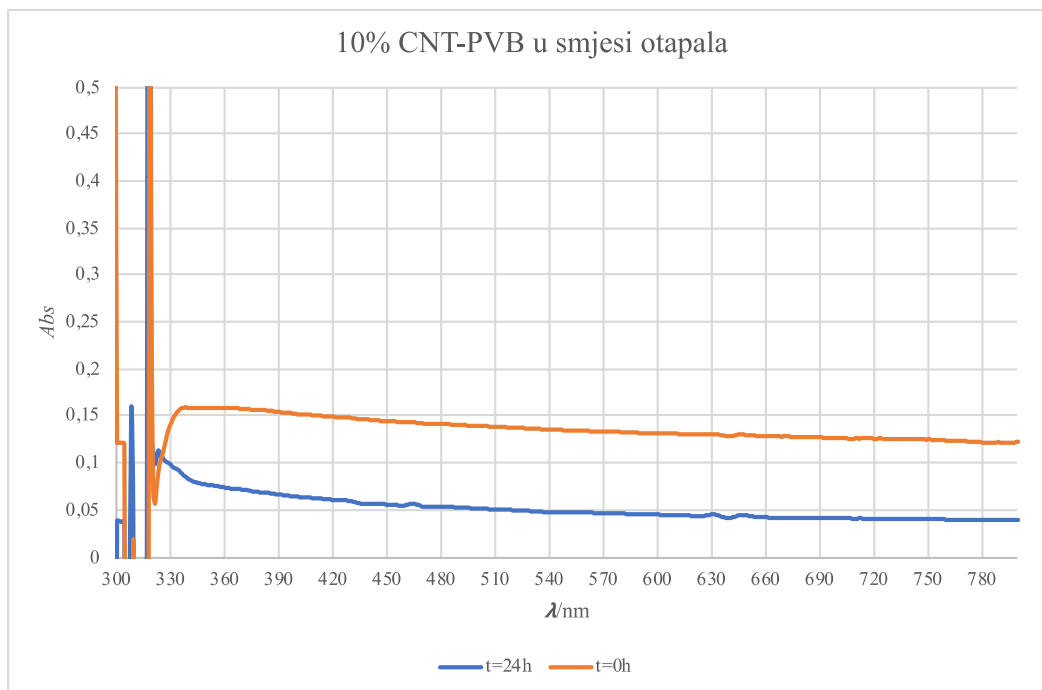
**Slika 27.** ApSORPCIJSKI spektri 3 %- tNOG CNT-a (u odnosu na masu PVB-a) dispergirANOG u smjesi otapala nakon homogenizacije u ultrazvučnoj kupelji i nakon 24 sata.



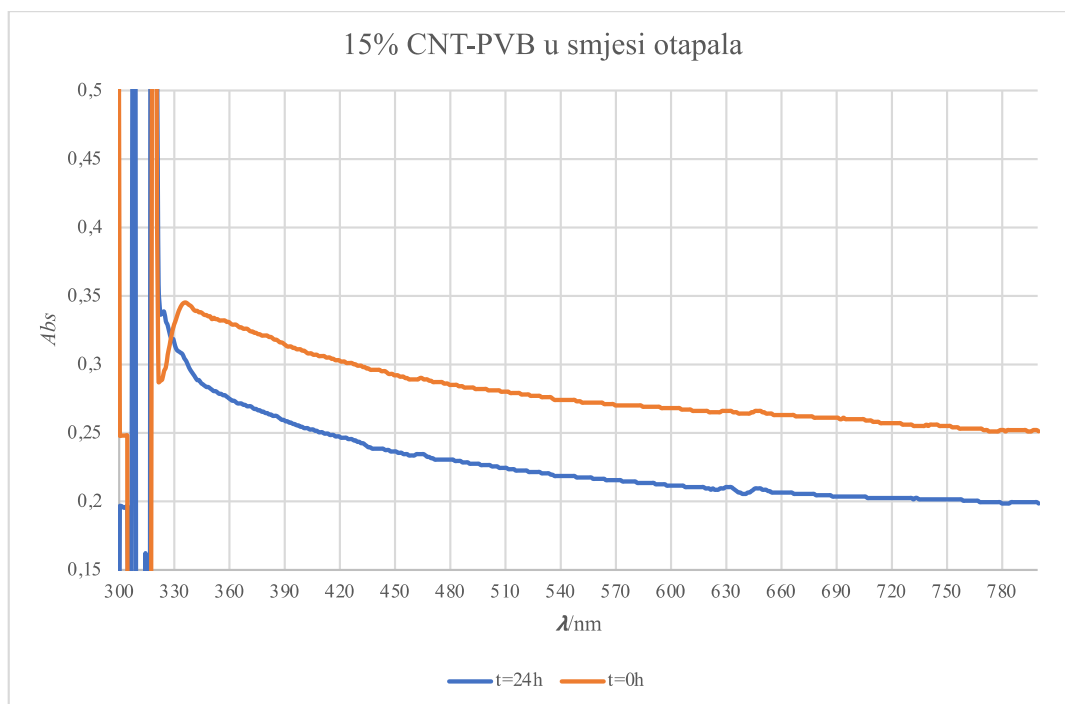
**Slika 28.** ApSORPCIJSKI spektri 5 %- tNOG CNT-a (u odnosu na masu PVB-a) dispergirANOG u smjesi otapala nakon homogenizacije u ultrazvučnoj kupelji i nakon 24 sata.



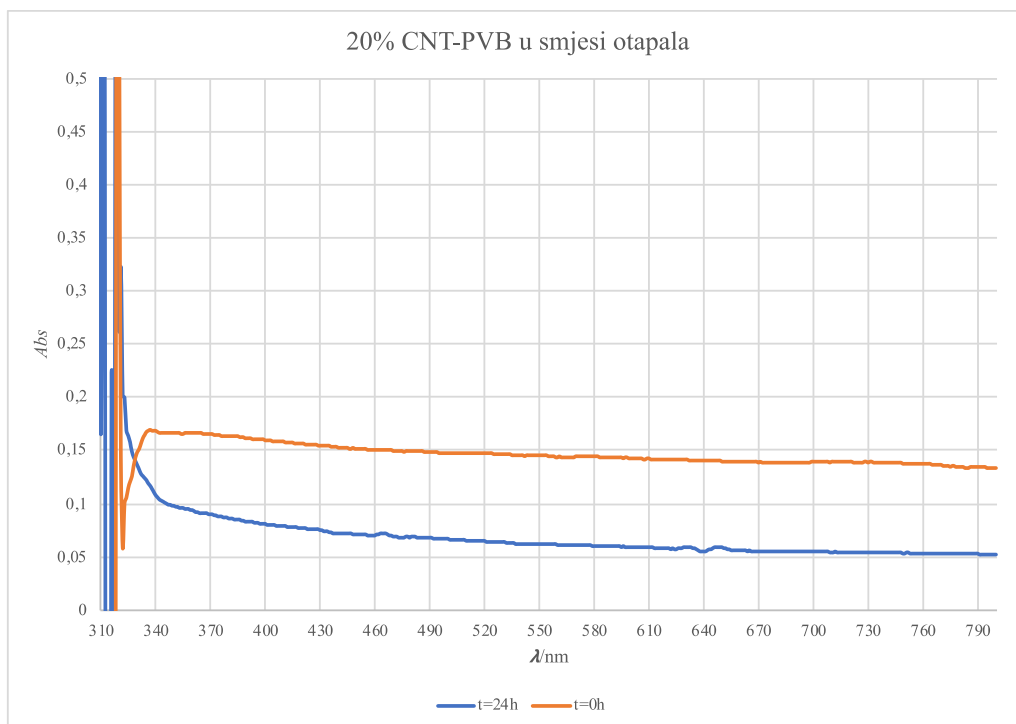
**Slika 29.** ApSORPCIJSKI spektri 7 %- tNOG CNT-a (u odnosu na masu PVB-a) dispergirANOG u smjesi otapala nakon homogenizacije u ultrazvučnoj kupelji i nakon 24 sata.



**Slika 30.** Apсорpcijski spektri 10 %- tnog CNT-a (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u smjesi otapala nakon homogenizacije u ultrazvučnoj kupelji i nakon 24 sata.



**Slika 31.** Apсорpcijski spektri 15 %- tnog CNT-a (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u smjesi otapala nakon homogenizacije u ultrazvučnoj kupelji i nakon 24 sata.

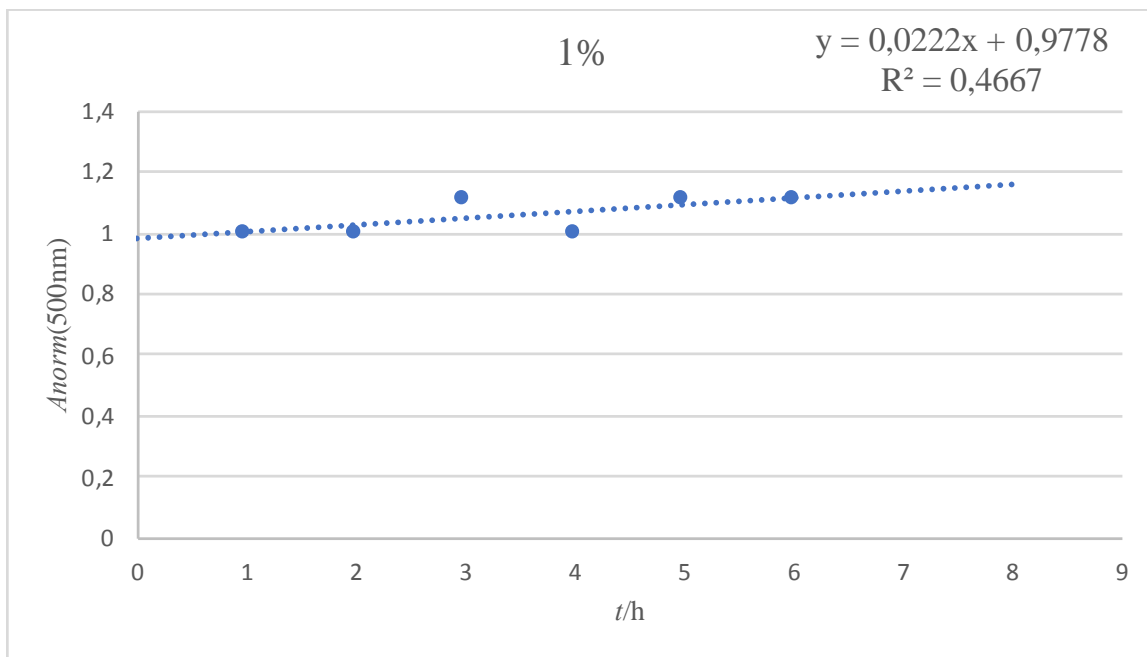


**Slika 32.** ApSORPCIJSKI SPEKTRI 20 %- TNOG CNT-a (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u smjesi otapala nakon homogenizacije u ultrazvučnoj kupelji i nakon 24 sata.

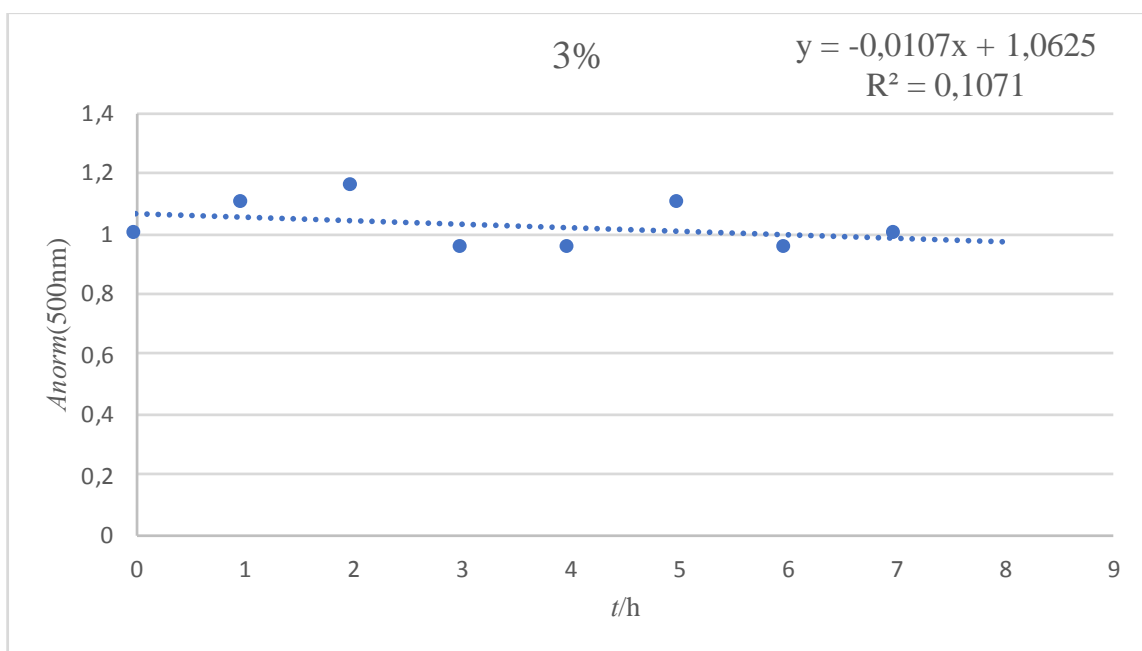
U svakom od grafova ispod otprilike 330 nm pojavljuju se šumovi, ove smetnje uzrokovane su aglomeriranim nanocijevima u smjesi otapala. ApSORBANCIA pada kod svih uzoraka nakon 24 sata, a najmanje se mijenja za suspenziju od 7% ( $2,42 \text{ mgml}^{-1}$ ). U usporedbi s uzorcima u etanolu dolazi do manje promjene koncentracije, sporijeg taloženja i dobivene su stabilnije suspenzije CNT-PVB.

Na Slici 33. - 39. prikazani su normalizirani maksimumi apSORBANCije pri 500 nm u ovisnosti o vremenu za CNT dispergiran u smjesi otapala i stabiliziran PVB-om te homogeniziran ultrazvučnom sondom. Mjerena je apSORBANCija svakih sat vremena ukupno 8 sati.

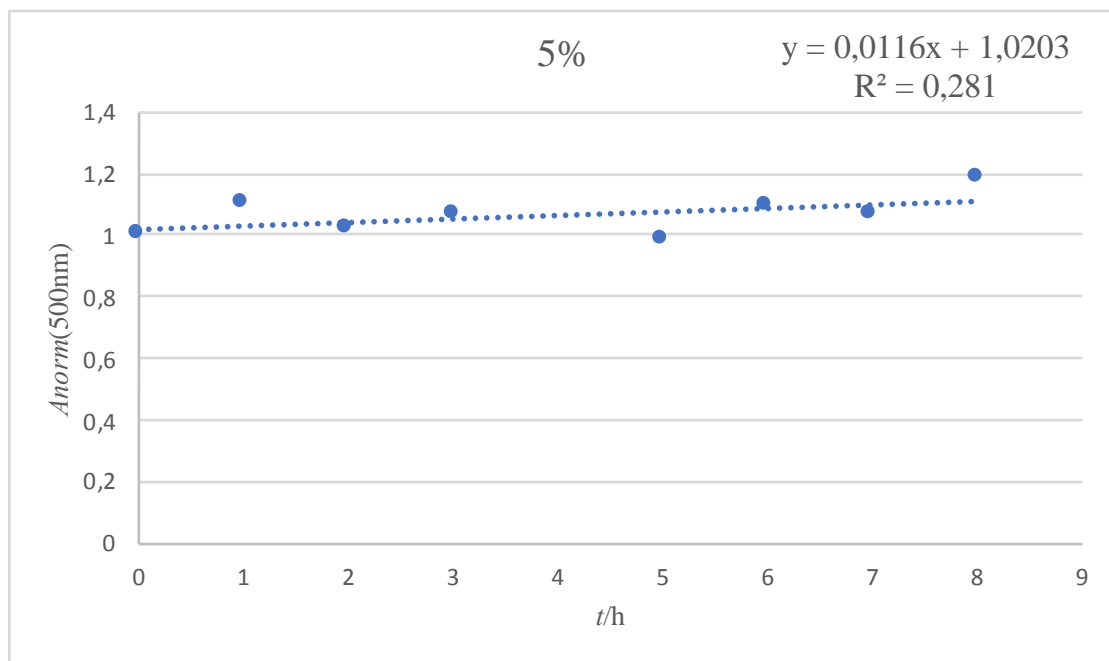




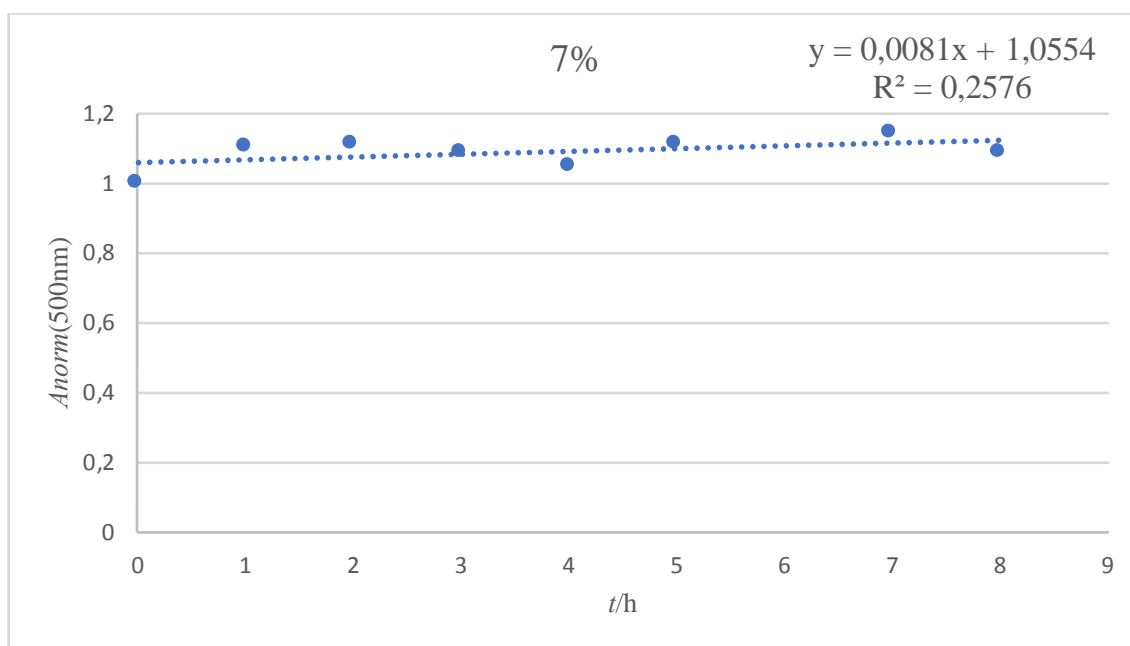
**Slika 33.** Prikaz ovisnosti normaliziranog maksimuma apsorbancije pri 500 nm za 1 %- tni CNT (u odnosu na masu PVB-a) dispergirano u smjesi otapala u ovisnosti o vremenu.



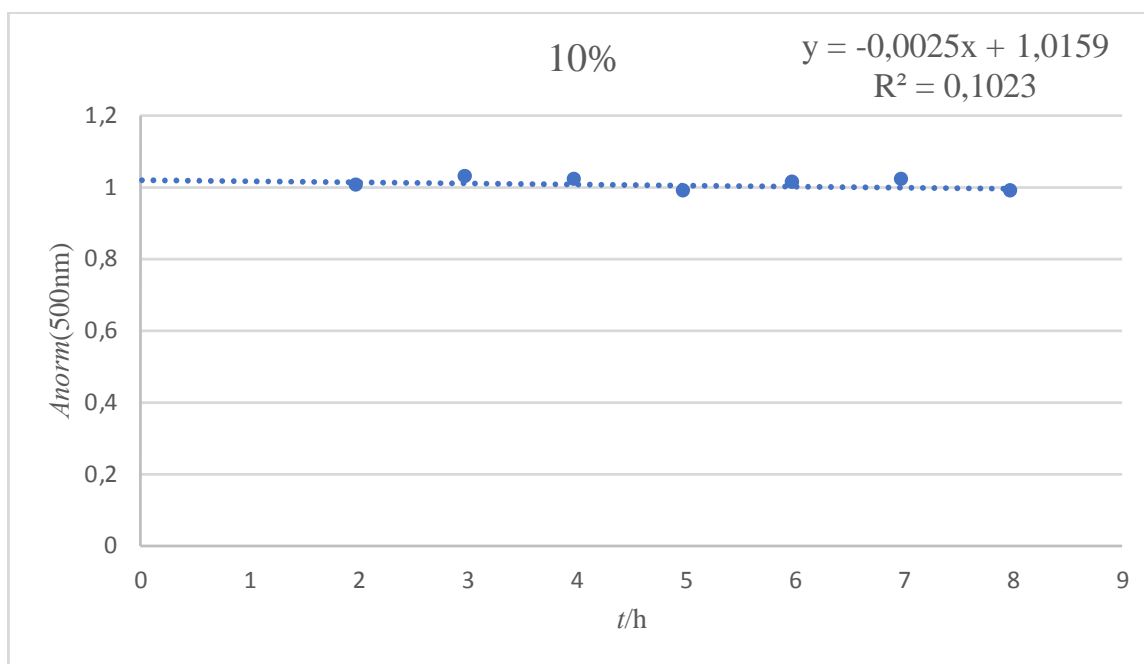
**Slika 34.** Prikaz ovisnosti normaliziranog maksimuma apsorbancije pri 500 nm za 3 %- tni CNT (u odnosu na masu PVB-a) dispergirano u smjesi otapala u ovisnosti o vremenu.



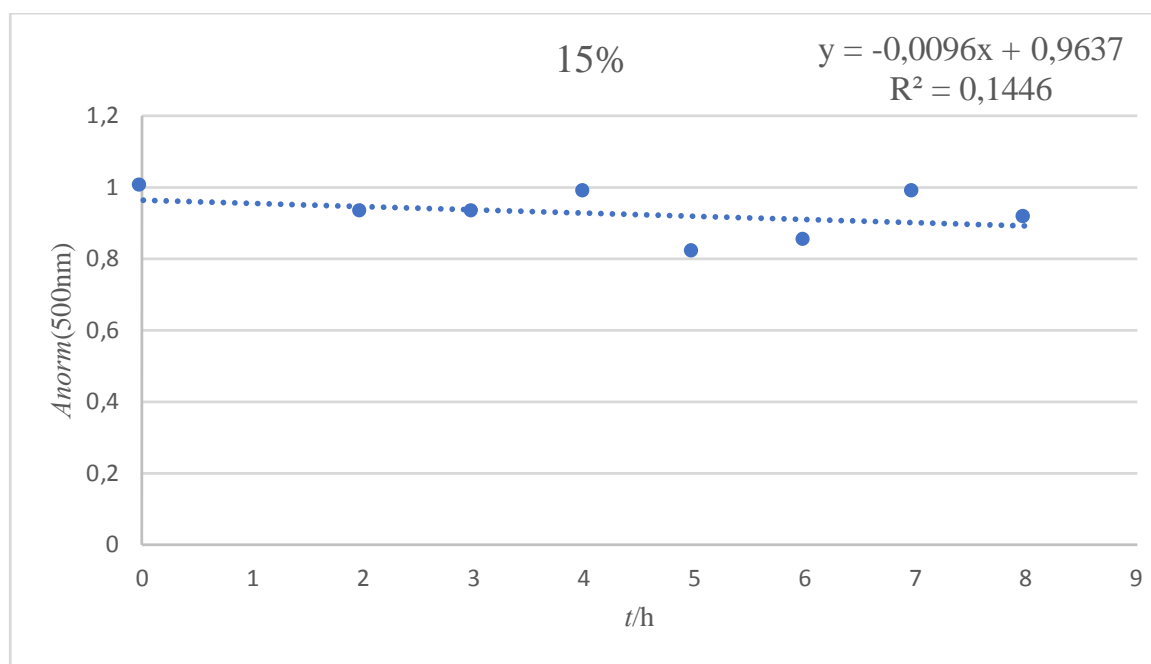
**Slika 35.** Prikaz ovisnosti normaliziranog maksimuma apsorbancije pri 500 nm za 5 %- tni CNT (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u smjesi otapala u ovisnosti o vremenu.



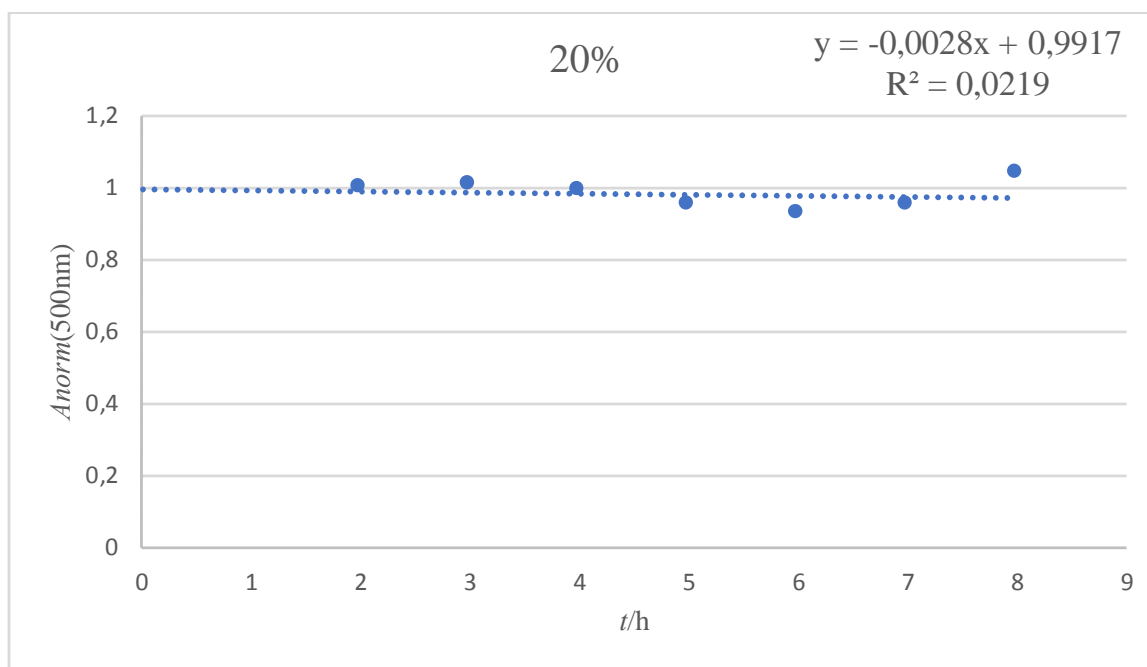
**Slika 36.** Prikaz ovisnosti normaliziranog maksimuma apsorbancije pri 500 nm za 7 %- tni CNT (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u smjesi otapala u ovisnosti o vremenu.



**Slika 37.** Prikaz ovisnosti normaliziranog maksimuma apsorbancije pri 500 nm za 10 %- tni CNT (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u smjesi otapala u ovisnosti o vremenu.



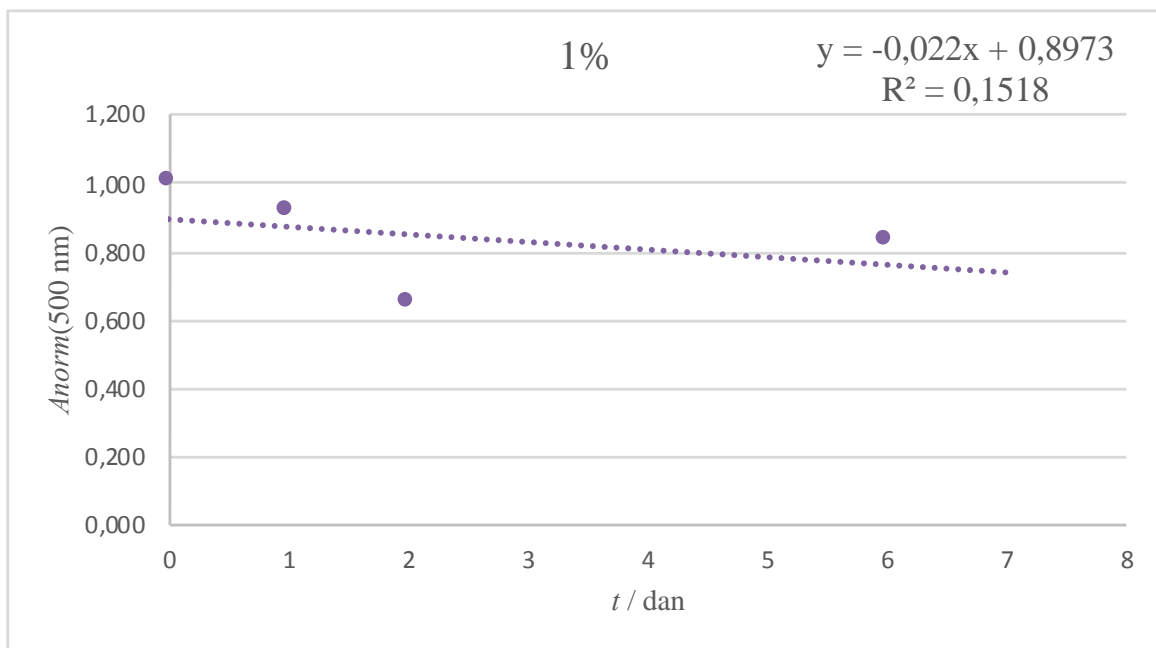
**Slika 38.** Prikaz ovisnosti normaliziranog maksimuma apsorbancije pri 500 nm za 15 %- tni CNT (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u smjesi otapala u ovisnosti o vremenu.



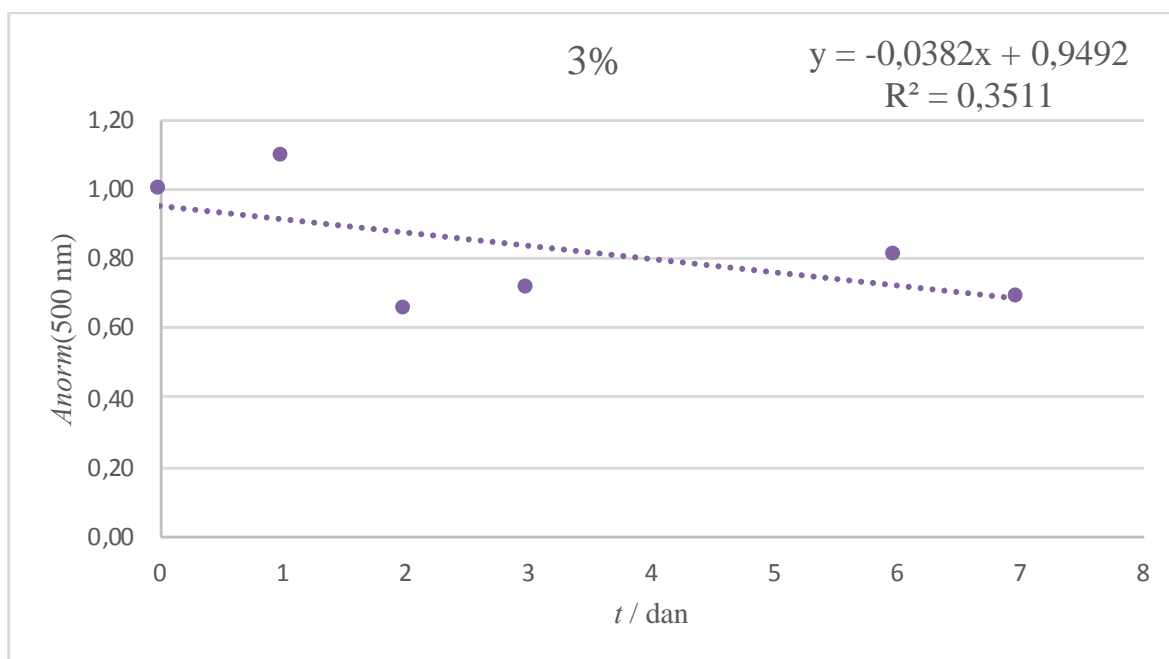
**Slika 39.** Prikaz ovisnosti normaliziranog maksimuma apsorbancije pri 500 nm za 20 %- tni CNT (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u smjesi otapala u ovisnosti o vremenu.

Podaci normalizirani na grafovima (Slika 33. - 39.) pokazuju sporiji pad koncentracije, tj. brzina taloženja je manja od brzine taloženja nanocijevi dispergiranih u etanolu. U svakom slučaju dolazi do taloženja čestica, ali u puno manjoj mjeri što ukazuje da je smjesa organskih otapala pogodnija za disperziju CNT-a.

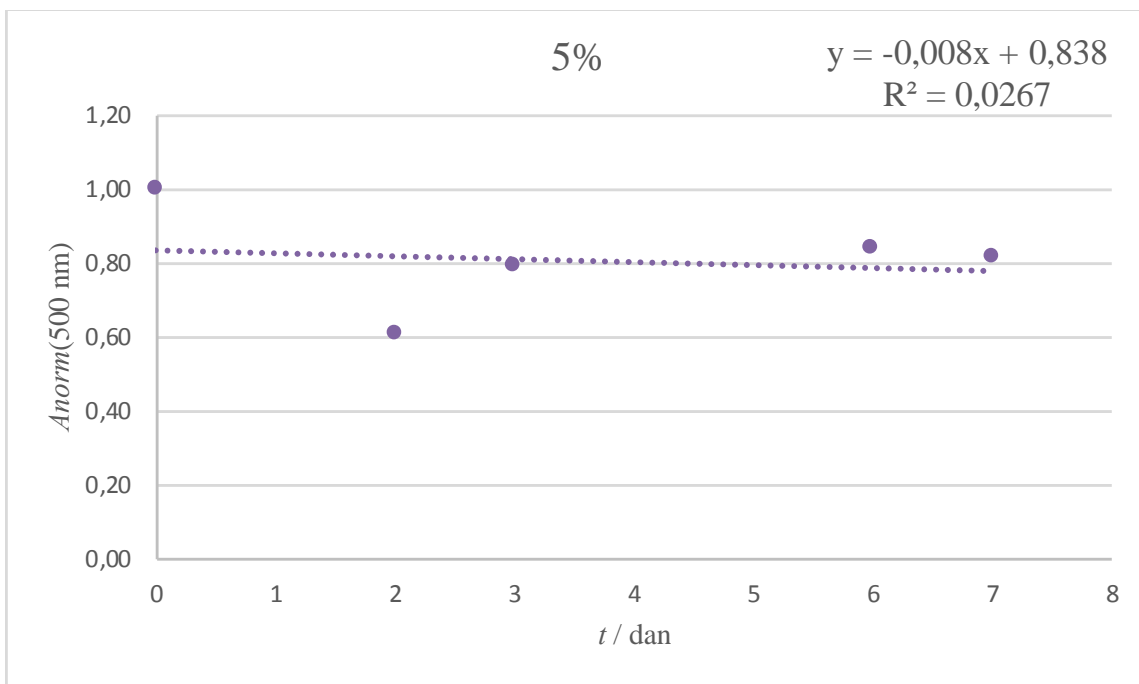
Na Slici 40. – 46. prikazani su normalizirani maksimumi apsorbancije pri 500 nm u ovisnosti o vremenu za CNT dispergiran u smjesi otapala i stabiliziran PVB-om te homogeniziran ultrazvučnom sondom. Mjerena je apsorbancija kroz vremenski period od 1 tjedan.



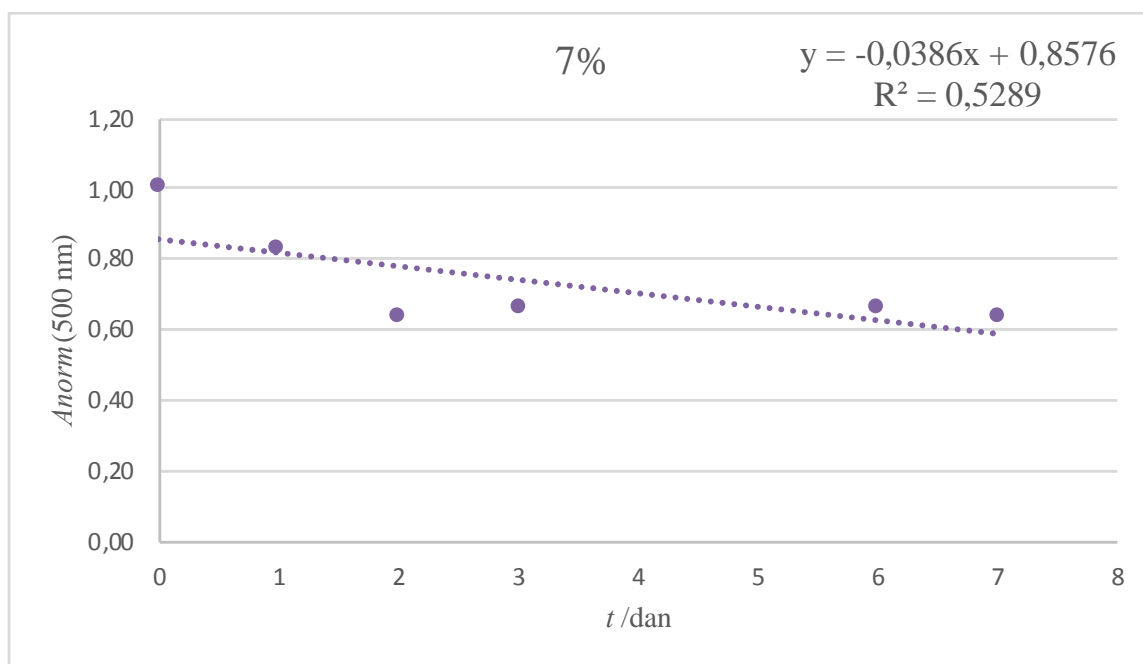
**Slika 40.** Prikaz ovisnosti normaliziranog maksimuma apsorbancije pri 500 nm za 1 %- tni CNT (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u smjesi otapala u ovisnosti o vremenu.



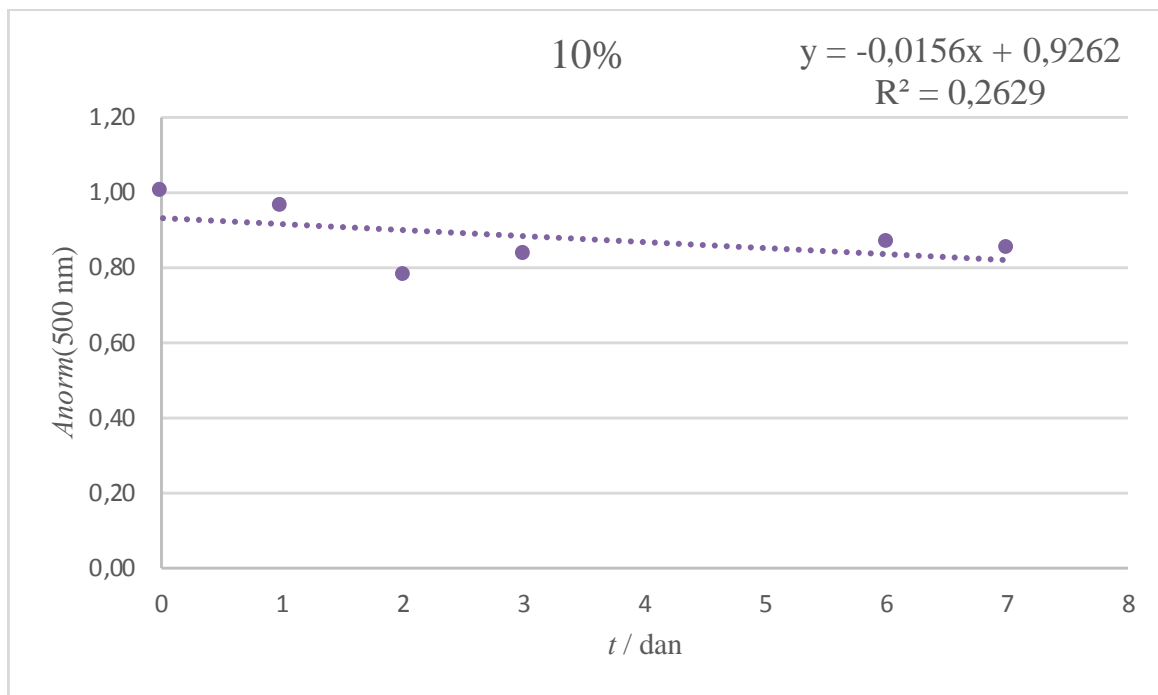
**Slika 41.** Prikaz ovisnosti normaliziranog maksimuma apsorbancije pri 500 nm za 3 %- tni CNT (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u smjesi otapala u ovisnosti o vremenu.



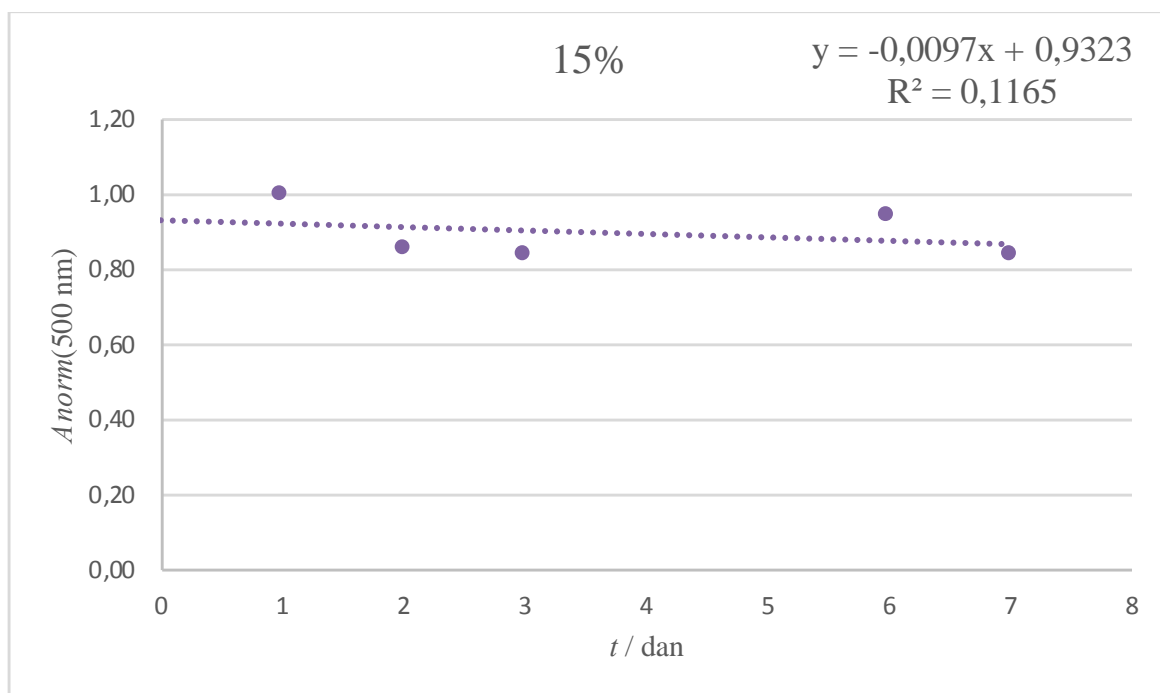
**Slika 42.** Prikaz ovisnosti normaliziranog maksimuma apsorbancije pri 500 nm za 5 %- tni CNT (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u smjesi otapala u ovisnosti o vremenu.



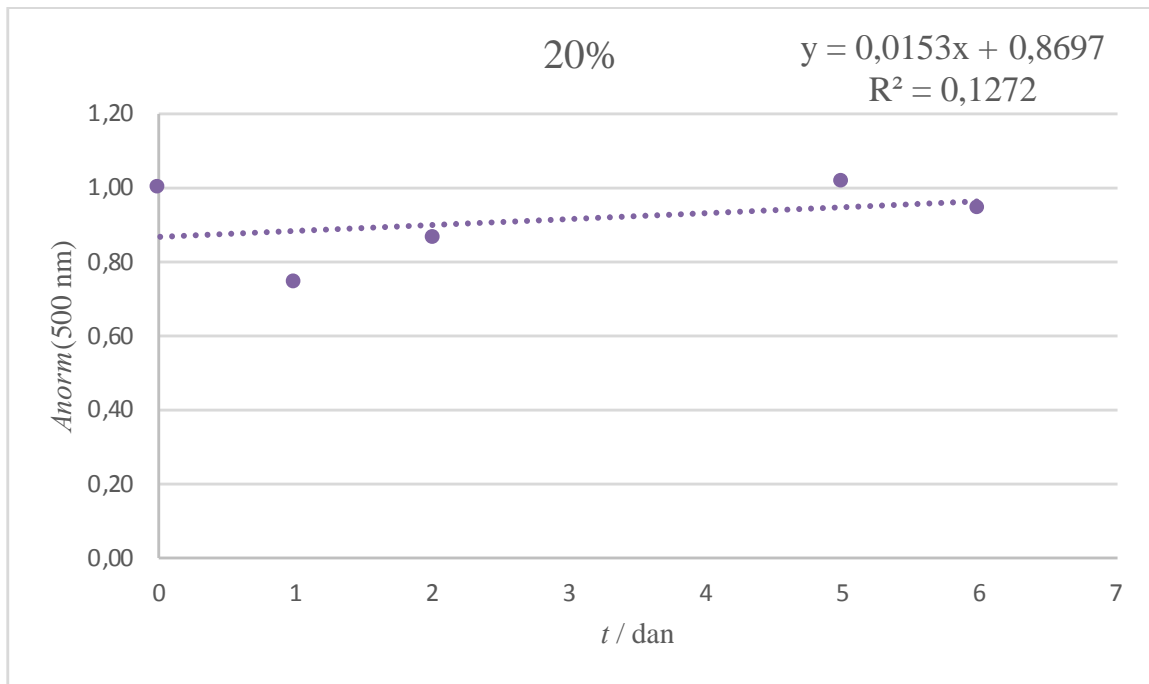
**Slika 43.** Prikaz ovisnosti normaliziranog maksimuma apsorbancije pri 500 nm za 7 %- tni CNT (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u smjesi otapala u ovisnosti o vremenu.



**Slika 44.** Prikaz ovisnosti normaliziranog maksimuma apsorbancije pri 500 nm za 10 %- tni CNT (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u smjesi otapala u ovisnosti o vremenu.



**Slika 45.** Prikaz ovisnosti normaliziranog maksimuma apsorbancije pri 500 nm za 15 %- tni CNT (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u smjesi otapala u ovisnosti o vremenu.



**Slika 46.** Prikaz ovisnosti normaliziranog maksimuma apsorbancije pri 500 nm za 20 %- tni CNT (u odnosu na masu PVB-a) dispergiranog u smjesi otapala u ovisnosti o vremenu.

Brzine taloženja CNT-a poprimaju vrlo niske vrijednosti tako da se može reći da su suspenzije pripravljene u smjesi i homogenizirane ultrazvučnom sondom znatno stabilnije od onih dispergiranih u etanolu.

### 4.3. Nakapavanje uzoraka na polimerne podloge i mjerenje površinskog otpora

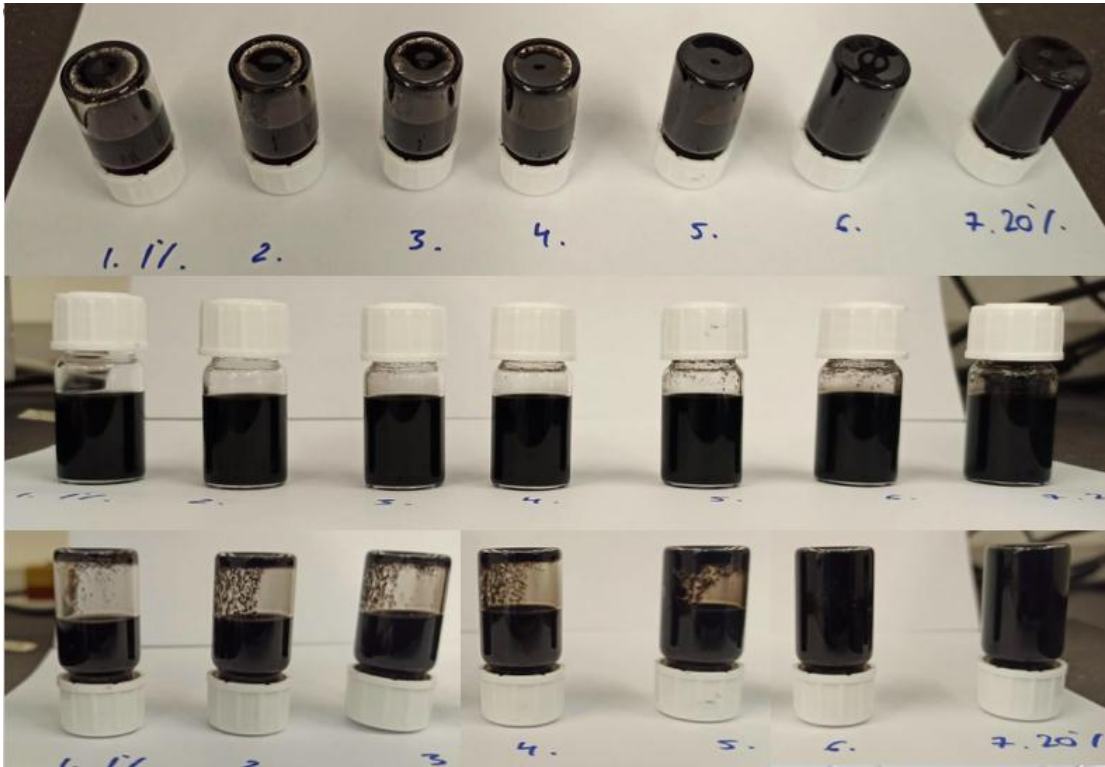
Rezultati praćenja stabilnosti pokazali su da je postignuta bolja disperzija i dugotrajnija stabilnost u sustavima sa smjesom otapala. Postupak nakapavanja opisan je u poglavlju 3.5.

U nastavku su prikazane tablice s rezultatima mjerenja površinskog otpora filmova na polimernim podlogama instrumentom 4 Point Probe.

Mjerenja su provedena 5 puta za svaki uzorak, izračunata je srednja vrijednost i standardna devijacija.

Slika 47. prikazuje suspenzije koje su se nakapavale na polimerne podloge. Uočljivo je da svi uzorci talože zbog aglomeriranja nanocijevi.

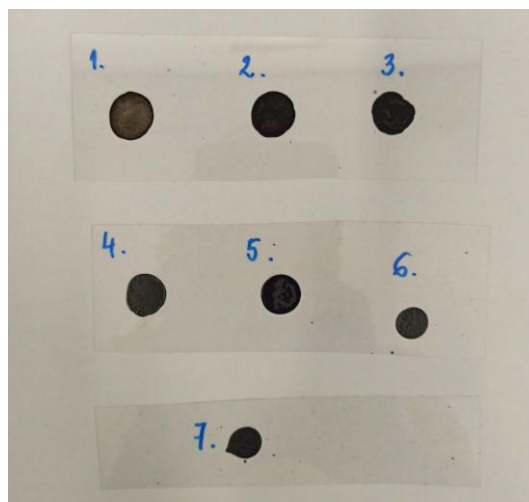




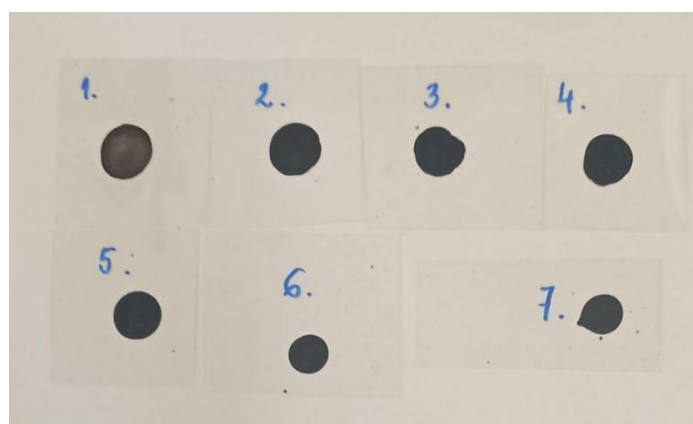
**Slika 47.** Suspenzije u smjesi otapala korištene za nakapavanje - nakon homogenizacije u kupelji i na sondi.

#### 4.3.1. Nakapavanje suspenzija na PET foliju i mjrenje površinskog otpora

Na Slici 48. i 49. prikazani su dobiveni filmovi nakon sušenja na grijaču i nakon sušenja u sušioniku. Kod uzorka masene koncentracije CNT-a  $0,34 \text{ mgml}^{-1}$  vidljiv je *Coffee Ring* efekt. Općenito, u proizvodnji vodljivih filmova to je neželjeni efekt [2].



**Slika 48.** Tanki filmovi na PET foliji nakon sušenja na grijaču.



**Slika 49.** Tanki filmovi na PET foliji nakon sušenja u sušioniku..

Kod uzoraka većih koncentracija ne vidi se golim okom *Coffee ring* efekt no mjerenja površinskog otpora su pokazala manji otpor na rubovima filmova, što se može pripisati i većoj koncentraciji nanocijevi u tim dijelovima.

Vidljive su makročestice u svim uzorcima što znači da nije postignut željeni stupanj disperzije.

U Tablici 8. - 11. prikazani su rezultati mjerenja površinskog otpora imobilizirane suspenzije na PET foliji. Nemoguće je izmjeriti otpor sve do koncentracije uzorka od  $5,18 \text{ mgmL}^{-1}$  nakon sušenja na grijaču, a  $3,46 \text{ mgmL}^{-1}$  nakon sušenja u sušioniku ( $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Nakon sušenja na povišenoj temperaturi ( $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ) dolazi do dodatnog isparavanja teže hlapivih organskih otapala i zato se uspio izmjeriti otpor za manju koncentraciju. Otapala prisutna u filmu djeluju kao izolatori i time povećavaju otpor. Standardne devijacije za izmjerene uzorke su vrlo visoke zbog nehomogenosti uzorka.

**Tablica 8.** Rezultati mjerenja površinskog otpora na PET foliji nakon sušenja na grijaču.

UZORAK	$\gamma/\text{mgmL}^{-1}$	$R_s/\Omega\text{sq}^{-1}$				
1	0,34	/	/	/	/	/
2	1,04	/	/	/	/	/
3	1,72	/	/	/	/	/
4	2,42	/	/	/	/	/
5	3,46	/	/	/	/	/
6	5,18	6,53	272,15	656,50	11,22	397,35
7	6,9	1618,30	585,75	679,02	777,19	990,58

**Tablica 9.** Srednje vrijednosti otpora filmova na PET foliji nakon sušenja na grijaču.

UZORAK	$\gamma/\text{mgmL}^{-1}$	$R_s/\Omega\text{sq}^{-1}$	$\sigma$
1	0,34	/	/
2	1,04	/	/
3	1,72	/	/
4	2,42	/	/
5	3,46	/	/
6	5,18	268,75	537,35
7	6,9	930,17	824,23

**Tablica 10.** Rezultati mjerenja površinskog otpora na PET foliji nakon sušenja u sušioniku.

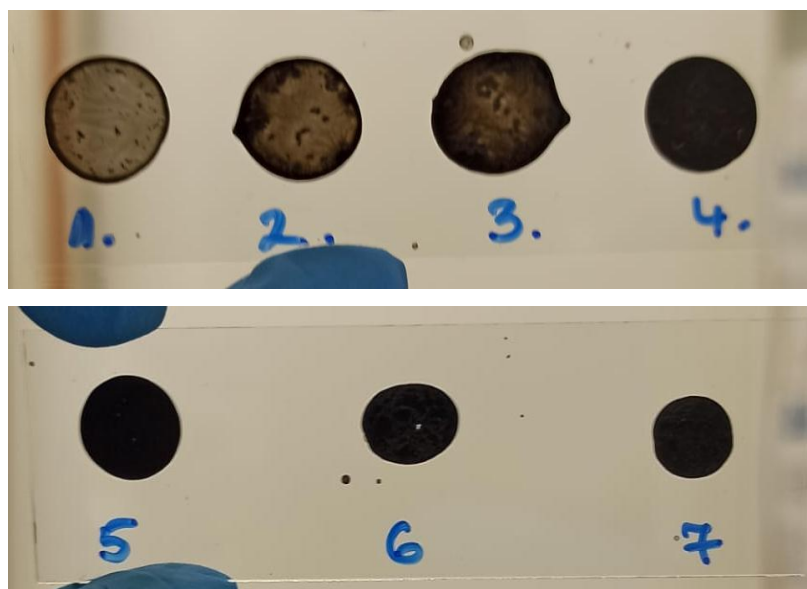
UZORAK	$\gamma/\text{mgmL}^{-1}$	$R_s/\Omega\text{sq}^{-1}$				
1	0,34	/	/	/	/	/
2	1,04	/	/	/	/	/
3	1,72	/	/	/	/	/
4	2,42	/	/	/	/	/
5	3,46	1796000,00	240,61	102850,00	2410800,00	4802,60
6	5,18	457,60	538,83	366,03	1727,90	375,34
7	6,9	185,63	269,03	214,03	203,27	170,85

**Tablica 11.** Srednje vrijednosti otpora filmova na PET foliji nakon sušenja u sušioniku.

UZORAK	$\gamma/\text{mgml}^{-1}$	$R_s/\Omega\text{sq}^{-1}$	$\sigma$
1	0,34	/	/
2	1,04	/	/
3	1,72	/	/
4	2,42	/	/
5	3,46	862938,64	2176175,64
6	5,18	693,14	1130,14
7	6,90	208,56	67,27

### 4.3.2. Nakapavanje suspenzija na staklo i mjerenje površinskog otpora

Na Slici 50. i 51. prikazani su dobiveni filmovi nakon sušenja na grijaču i nakon sušenja u peći za žarenje. Ponovo je prisutan *Coffee Ring* efekt kod prva 3 uzorka, a vidljive su i makročestice. Nakon sušenja u peći izgled filmova se ne mijenja.



*Slika 50.* Tanki filmovi na staklu nakon sušenja na grijaču.



*Slika 51.* Tanki filmovi na staklu nakon sušenja u peći za žarenje.

U tablicama 12. – 15. prikazane su izmjerene vrijednosti, dobivene srednje vrijednosti površinskog otpora i standardne devijacije. Nakon sušenja u sušioniku uspješno je izmjeren površinski otpor za sve uzorke, a za uzorak najveće koncentracije iznosi svega  $25,27 \Omega\text{sq}^{-1}$ . Standardne devijacije su niže u usporedbi s uzorcima na PET foliji. Sušenjem u peći za žarenje

dolazi do potpunog isparavanja otapala visokih temperatura vrelišta (diaceton alkohol, ksilen, butanol) i do raspada PVB-a koji djeluje kao izolator.

**Tablica 12.** Rezultati mjerenja površinskog otpora na staklu nakon sušenja na grijaču.

UZORAK	$\gamma/\text{mgmL}^{-1}$	$R_s/\Omega\text{s}q^{-1}$				
1	0,34	/	/	/	/	/
2	1,04	/	/	/	/	/
3	1,72	/	/	/	/	/
4	2,42	/	/	/	/	/
5	3,46	/	/	/	/	/
6	5,18	6,46	1316,70	2275,10	31,64	750,61
7	6,90	629,16	1096,20	7116,00	856,05	491,61

**Tablica 13.** Srednje vrijednosti otpora filmova na staklu nakon sušenja na grijaču.

UZORAK	$\gamma/\text{mgmL}^{-1}$	$R_s/\Omega\text{s}q^{-1}$	$\sigma$
1	0,34	/	/
2	1,04	/	/
3	1,72	/	/
4	2,42	/	/
5	3,46	/	/
6	5,18	876,10	1903,65
7	6,90	2037,80	5525,73

**Tablica 14.** Rezultati mjerenja površinskog otpora na staklu nakon sušenja u peći za žarenje.

UZORAK	$\gamma/\text{mgmL}^{-1}$	$R_s/\Omega\text{s}q^{-1}$				
1	0,34	2752,10	3014,30	2939,10	3395,70	3219,40
2	1,04	662,80	576,47	652,98	787,85	620,52
3	1,72	352,38	380,91	203,87	432,17	480,24
4	2,42	/	/	/	/	/
5	3,46	87,07	76,07	64,68	69,48	118,38
6	5,18	28,34	42,31	38,41	40,57	38,71
7	6,9	28,86	24,47	18,32	26,35	28,38

**Tablica 15.** Srednje vrijednosti otpora filmova na staklu nakon sušenja u peći za žarenje.

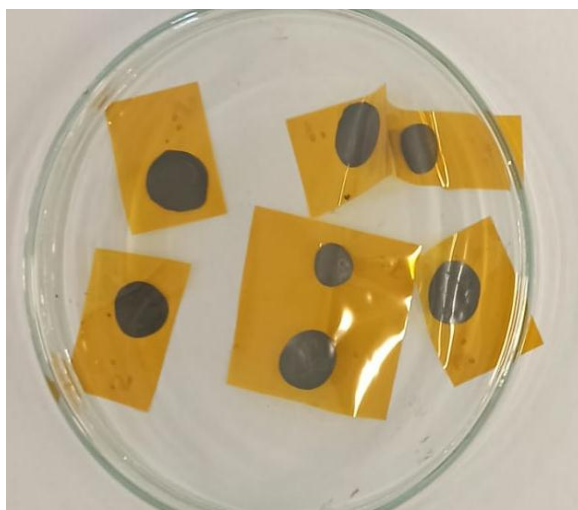
UZORAK	$\gamma/\text{mgmL}^{-1}$	$R_s/\Omega\text{sq}^{-1}$	$\sigma$
1	0,34	3064,12	479,83
2	1,04	660,12	153,90
3	1,72	369,91	185,23
4	2,42	/	/
5	3,46	83,14	29,00
6	5,18	37,67	10,85
7	6,9	25,28	8,06

#### 4.3.3. Nakapavanje suspenzija na poliimidu i mjerenje površinskog otpora

Na Slici 52. nakon sušenja na grijaču i Slici 53. nakon sušenja u peći za žarenje ne vidi se promjena u izgledu filmova. Poliimid se uvio sušenjem na povišenoj temperaturi.



**Slika 52.** Tanki filmovi na poliimidu nakon sušenja na grijaču.



**Slika 53.** Tanki filmovi na poliimidu nakon sušenja u peć za žarenje.

Za filmove na poliimidu tek nakon sušenja u peći za žarenje (na 300 °C) uspješno je izmjeren otpor za sve uzorke, prije toga izmjereni su otpori za 6. i 7. uzorak. Vrijednosti otpora padaju s povećanjem koncentracije CNT-a u suspenziji i dobivene su vrlo male vrijednosti standardnih devijacija (Tablica 16. - 19.).

Sušenjem u peći za žarenje dolazi do potpunog isparavanja otapala visokih temperatura vrelišta (diaceton alkohol, ksilen, butanol), a do poboljšanja vodljivosti dolazi i zbog raspada PVB-a, koji djeluje kao izolator. PVB se lagano počinje raspadati već na 200 °C, a na 260-300 °C dolazi do brzog raspada zbog eliminacije funkcionalnih skupina PVB-a [21], [22].

**Tablica 16.** Rezultati mjerenja površinskog otpora na poliimidu nakon sušenja na grijaču.

UZORAK	$\gamma/\text{mgmL}^{-1}$	$R_s/\Omega\text{sq}^{-1}$				
1	0,34	/	/	/	/	/
2	1,04	/	/	/	/	/
3	1,72	/	/	/	/	/
4	2,42	/	/	/	/	/
5	3,46	/	/	/	/	/
6	5,18	130,27	541,81	1659,00	1789,00	4433,00
7	6,9	781,25	1103,80	916,47	852,94	333,67

**Tablica 17.** Srednje vrijednosti otpora filmova na poliimidu nakon sušenja na grijaču.

UZORAK	$\gamma/\text{mgmL}^{-1}$	$R_s/\Omega\text{sq}^{-1}$	$\sigma$
1	0,34	/	/
2	1,04	/	/
3	1,72	/	/
4	2,42	/	/
5	3,46	/	/
6	5,18	1710,62	2314,02
7	6,90	797,63	392,74

**Tablica 18.** Rezultati mjerenja površinskog otpora na poliimidu nakon sušenja u peći za žarenje.

UZORAK	$\gamma/\text{mgmL}^{-1}$	$R_s/\Omega\text{sq}^{-1}$				
1	0,34	6937,00	404,57	/	/	/
2	1,04	611,37	898,88	1115,90	923,14	726,15
3	1,72	385,09	17,09	2809,70	36,61	3838,50
4	2,42	1050,60	150,15	218,84	138,43	/
5	3,46	73,69	117,87	73,38	80,97	72,48
6	5,18	31,59	35,64	44,86	47,68	48,93
7	6,90	27,02	22,02	17,40	21,05	21,75

**Tablica 19.** Srednje vrijednosti otpora filmova na poliimidu nakon sušenja u peći za žarenje.

UZORAK	$\gamma/\text{mgmL}^{-1}$	$R_s/\Omega\text{sq}^{-1}$	$\sigma$
1	0,34	3670,79	7140,07
2	1,04	855,09	370,53
3	1,72	1417,40	2836,19
4	2,42	389,51	785,40
5	3,46	83,68	37,51
6	5,18	41,74	13,98
7	6,90	21,85	6,87



## 5. ZAKLJUČAK

U prijašnjim istraživanjima PVB se pokazao kao djelotvoran stabilizator, odnosno sredstvo za disperziju CNT-a. U ovome radu pripravljene su dvije vrste suspenzija. U prvom slučaju ugljikove nanocijevi dispergirane su u etanolu, a u drugom slučaju u smjesi otapala. Na temelju dobivenih rezultata utvrđeno je da su nanocijevi dispergirane u smjesi otapala značajno stabilnije od onih dispergiranih u etanolu.

Nakapavanjem suspenzija na polimerne podloge i staklo te sušenjem na grijaču, u sušioniku (120 °C) i u peći za žarenje (300 °C) dobili su se vodljivi filmovi. Filmovi u sebi sadrže makročestice CNT-a, što ukazuje da nije dobiven odgovarajući stupanj homogenosti. Iz tog razloga izmjereni otpori za iste uzorke su različiti ovisno o mjestu mjerenja, a standardne devijacije poprimaju visoke vrijednosti. Najbolju konduktivnost pokazuju uzorci visokih koncentracija CNT-a na poliimidu i na staklu. Sušenjem u peći za žarenje dolazi do isparavanja otapala, ksilena, butanola i diaceton alkohola i do raspada PVB-a koji ometaju vodljivost CNT-a i djeluju kao izolatori. Sušenjem na grijaču i u sušioniku ostaju prevelike količine otapala u uzorcima stoga su površinski otpori previsoki.

Navedeni sustav CNT/PVB dispergirani u smjesi otapala pomoću ultrazvučne sonde, temeljem rezultata spektrofotometrijske analize, pokazao je zadovoljavajuću stabilnost tijekom 8 sati kao i vrlo niski površinski otpor. Stoga se tako pripravljena suspenzija može koristiti kao jednokratni sustav za izradu vodljivih filmova ili elektroničkih sklopova nakapavanjem ili *spin coating-om*. Za primjenu u *inkjet* ispisu opisanom sustavu bi trebalo prilagoditi reološka svojstva te veličinu dispergiranih čestica.

## LITERATURA

- [1] Manzetti, S., Gabriel, J-C. P., Methods for dispersing carbon nanotubes for nanotechnology applications: liquid nanocrystals, suspensions, polyelectrolytes, colloids and organization control, *International Nano Letters*, **9** (2019), 31-49.
- [2] Lavagna, L., Marchisio, S., Merlo, A., Nistico R., Pavese M., Polyvinyl butiral-based composites with carbon nanotubes: Efficient dispersion as a key to high mechanical properties, *Wiley*, (2020), 25661.
- [3] Aqel, A., Abou El-Nour, K. M., Ammar, R. A., Al-Warthan, A., Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation, *Arabian Journal of Chemistry*, **5** (2012), 1-23.
- [4] ResearchGate, [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagrams-of-single-wall-carbon-nanotube-SWCNT-and-multi-wall-carbon-nanotube\\_fig4\\_221914525](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagrams-of-single-wall-carbon-nanotube-SWCNT-and-multi-wall-carbon-nanotube_fig4_221914525). (Pristup 20. svibanj 2022.).
- [5] Nano-c, <https://nano-c.com/technology-platform/what-is-a-nanotube/> (Pristup 20. svibnja 2022.).
- [6] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Charlier, J. C., Hernández, E., Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **362** (2004), 2065-2098.
- [7] Naqvi, S.T.R., Rasheed, T., Hussain, D., Najam ul Haq, M., Majeed, S., Shafi, S., Ahmed, N., Nawaz, R., Modification strategies for improving the solubility/dispersion of carbon nanotubes, *Journal of Molecular Liquids*, (2019).
- [8] Li, Y., Yu, T., sur., Fabrication of transparent and conductive carbon nanotube/polyvinyl butyral films by a facile solution surface dip coating method, *Nanoscale*, **3** (2011), 2469.
- [9] Li, Y., Yu, T., sur., Fabrication and characterization of recyclable carbon nanotube/polyvinyl butyral composite fiber, *Composites Science and Technology*, **71** (2011), 1665-1670.
- [10] Kwon O.S. i sur., Fabrication and characterization of inkjet-printed carbon nanotube electrode patterns on paper, *Carbon*, **58** (2013), 116-127.
- [11] Shimoni, A., Azoubel, S., Magdassi, S., Inkjet printing of flexible high-performance carbon nanotube transparent conductive films by “coffee ring effect“, *Nanoscale*, **6** (2014), 11084-9.
- [12] Azoubel, A., Shemesh, S., Magdassi, S., Flexible electroluminescent device with inkjet-printed carbon nanotube electrodes, *Nanotechnology*, **23** (2012), 344003.
- [13] Fan, Z., Wei, T., Luo, G., Wei, F., Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes-based ink, *Journal of Materials Science*, **40** (2005), 5075-5077.
- [14] Gbaguidi, A. i sur., Multifunctional inkjet printed sensors for MMOD impact detection, *Smart Materials and Structures*, **29** (2020) , 085052.
- [15] Mampallil, D., Burak Eral, H., A review on suppression and utilization of the coffee-ring effect, *Advances in Colloid and Interface Science*, **252** (2018), 38-54.
- [16] DeNovix, <https://www.denovix.com/blog/what-is-a-uv-vis-spectrophotometer/>. (Pristup 19. svibnja 2022.).
- [17] CROSBİ, <https://www.bib.irb.hr/944880>. (Pristup 19. svibnja 2022.).
- [18] Tehnology Networks, <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/uv-vis-spectroscopy-principle-strengths-and-limitations-and-applications-349865>. (Pristup 19. svibnja 2022.)

- [19] Ossila, <https://www.ossila.com/products/four-point-probe-system>. (Pristup 21. svibnja 2022.).
- [20] PVEducation, <https://www.pveducation.org/pvcdrom/characterisation/four-point-probe-resistivity-measurements>. (Pristup 21. svibnja 2022.).
- [21] Dhaliwal, A.K., Hay, J.N., The characterization of polyvinyl butyral by thermal analysis, *Thermochimica Acta*, **391** (2002), 245-255.
- [21] Šooš, L., Matúš, M., Pokusová, M., Čačko, V., Bábics, J, The Recycling of Waste Laminated Glass through Decomposition Technologies, *Recycling*, **6** (2021), 26.

## POPIS SIMBOLA I OZNAKA

$R_s$	površinski otpor, $\Omega\text{sq}^{-1}$
$\gamma$	masena koncentracija, $\text{mgmL}^{-1}$
$A$	apsorbancija na određenoj valnoj duljini
$I$	intenzitet propuštenog zračenja, cd
$I_0$	intenzitet dolazne svjetlosti, cd
$c$	koncentracija tvari, $\text{mol dm}^{-3}$
$b$	udaljenost koju svjetlost prolazi, cm
$\varepsilon$	molarni apsorpcijski koeficijent, $\text{dm}^3\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$
$I$	jakost struje, A
$\Delta U$	promjena napona između dvije unutarnje sonde, V
$\rho$	otpornost materijala, $\Omega$
$t$	debljina materijala, $\text{sq}^{-1}$
$\varphi$	volumni udio, %
$T_v$	temperatura vrelišta, $^{\circ}\text{C}$
$m$	masa tvari, mg
$\sigma$	standardna devijacija

## ŽIVOTOPIS

Paola Klonkay [REDACTED] Nakon završetka X. gimnazije “*Ivan Supek*”, 2017. upisuje se na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.