

# Utjecaj ugljikovih nanocjevčica na toplinsku vodljivost polimera

---

Jensch, Ruth Eva

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:046876>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-28**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

**Ruth Eva Jensch**

UTJECAJ UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA NA  
TOPLINSKU VODLJIVOST POLIMERA

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić

Prof. dr. sc. Elvira Vidović

Zagreb, rujan 2018.

*Zahvaljujem se red. prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević,  
na mentorstvu i strpljenju prilikom izrade završnog rada.  
Dragoj obitelji zahvaljujem na bezuvjetnoj ljubavi i svesrdnoj  
podršci u svakom trenutku mog školovanja.*

## SAŽETAK

Nove mogućnosti za zamjenu metalnih dijelova u raznim primjenama (primjerice generatorima, električnim motorima i izmjenjivačima topline) omogućuje primjena toplinski vodljivih polimernih kompozita. Nanotehnologija je potencijalna tehnologija koja bi omogućila razvoj polimernih materijala s takvim svojstvima. Naime, smatra se da bi se poboljšanje u toplinskoj vodljivosti polimera ostvarilo dodatkom izrazito vodljivih nanopunila u polimernu matricu. Najčešće korišteno nanopunilo su ugljikove nanocjevčice (CNT).

U ovom završnom radu istraživan je utjecaj dodatka višestijenih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT) na toplinsku vodljivost polilaktidne kiseline (PLA), utjecaj debljine uzorka na toplinsku vodljivost sustava PLA+MWCNT, utjecaj funkcionalizacije MWCNT-a COOH i COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> skupinama na toplinsku vodljivost sustava PLA+MWCNT te utjecaj vrste polietilenske matrice na toplinsku vodljivost sustava PE+MWCNT. Ispitivanje toplinske vodljivosti provedeno je pomoću uređaja Transient Hot Bridge.

Rezultati istraživanja su pokazali da debljina uzorka znatno ne utječe na toplinsku vodljivost sustava PLA+MWCNT. Rezultati toplinske vodljivosti sustava PLA+MWCNT upućuju da dodatak ugljikovih nanocjevčica od 4 % mas uzrokuje porast toplinske vodljivosti za oko 80%. Ispitivanjem toplinske vodljivosti sustava PLA+ MWCNT-COOH te PLA+MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> ustanovljeno je da nema znatne razlike u vodljivosti uzrokovane funkcionalizacijom MWCNT-a. Rezultati ispitivanja utjecaja vrste polietilenske matrice na toplinsku vodljivost pokazuju da PE-HD ima znatno veću toplinsku vodljivost i znatno veći porast toplinske vodljivosti dodatkom MWCNT-a u odnosu na PE-LD. Porast toplinske vodljivosti sustava s PLA matricom znatno je veći od porasta uočenog kod sustava s PE matricom.

**Ključne riječi:** toplinska vodljivost nanokompozita, polilaktid, polietilen, višestijene ugljikove nanocjevčice (MWCNT)

## ABSTRACT

Thermally conductive polymer composites offer new possibilities for replacing metal parts in several applications (for example generators, electric motors and heat exchangers). Nanotechnology is a potential technology that would enable the development of polymer materials with properties. It is considered that the improvement in thermal conductivity of the polymer could be accomplished by the addition of highly conductive nanofillers in the polymer matrix. The most commonly used nanofillers are carbon nanotubes (CNT).

The objective of this study was to determine the effect of the addition of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) to the thermal conductivity of polylactide acid (PLA), the influence of the sample thickness on the thermal conductivity of the PLA + MWCNT system, the influence of the MWCNT COOH and COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> groups on the thermal conductivity of PLA + MWCNT and the influence of the polyethylene matrix on the thermal conductivity of PE + MWCNT. The heat conductivity was measured by using the Transient Hot Bridge.

The research results have shown that the thickness of the sample does not significantly affect the thermal conductivity of the PLA + MWCNT system. The thermal conductivity of the PLA + MWCNT system suggests that the addition of carbon nanotubes in 4% mass causes an increase in thermal conductivity by approximately 80%. Measuring the thermal conductivity of PLA + MWCNT-COOH and PLA + MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> showed that there was no significant difference in thermal conductivity caused by the functionalization of MWCNT. The results of the polyethylene matrix influence on thermal conductivity show that PE-HD has a significantly higher thermal conductivity and a significantly higher increase in thermal conductivity by adding MWCNT than PE-LD. The increase in thermal conductivity of the system with the PLA matrix is considerably higher than the observed increase in the PE matrix system.

**Key words:** thermal conductivity of nanocomposites, polylactide, polyethylene, multi-walled carbon nanotubes (MWCNT)

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	3
2.1. Polimerni nanokompoziti .....	3
2.1.1. Razlika između mikrokompozita i nanokompozita .....	4
2.1.2. Priprava i struktura polimernih sustava s ugljikovim nanocijevčicama .....	6
2.2. Ugljikove nanocijevčice (CNT) .....	8
2.2.1. Molekulska i supramolekulska struktura .....	8
2.2.2. Toplinska svojstva ugljikovih nanocijevčica .....	12
2.3. Toplinska vodljivost nanokompozitnih sustava polimer/CNT .....	13
2.3.1. Utjecaj međupovršine na toplinsku vodljivost .....	13
2.3.1.1. Utjecaj međufaznog otpora .....	14
2.3.1.2. Utjecaj kontaktnog otpora .....	15
2.3.2. Utjecaj dispergiraniosti na toplinsku vodljivost .....	18
2.3.2.1. Utjecaj funkcionalizacije .....	20
2.3.2.2. Utjecaj uvjeta miješanja .....	20
2.3.2.3. Lokalizacija toplinski vodljivih puteva .....	21
2.3.3. Utjecaj usmjerenosti ugljikovih nanocijevčica .....	21
2.3.4. Utjecaj kristalnosti polimerne matrice .....	22
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	23
3.1. Nanokompozitni sustavi .....	23
3.2. Određivanje toplinske vodljivosti .....	25
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	27
4.1. Ovisnost toplinske vodljivosti o debljini uzorka za sustave PLA+MWCNT .....	27
4.2. Utjecaj funkcionalizacije MWCNT-a na toplinsku vodljivost PLA+MWCNT sustava.....	28
4.3. Utjecaj vrste polietilenske matrice na toplinsku vodljivost PE+MWCNT sustava ...	31
5. ZAKLJUČAK .....	34
6. LITERATURA .....	35

## 1. UVOD <sup>1,2</sup>

Izmjena topline podrazumijeva prijenos energije s jednog mjesta na drugo pomoću nositelja energije. U plinovitom stanju nositelje energije predstavljaju molekule plina svojim slučajnim molekulnim gibanjem (difuzijom). U kapljevitom stanju se energija prenosi difuzijom ili advekcijom molekula. U krutinama fononi, elektroni ili fotoni predstavljaju prijenosnike energije. Fononi su kvantizirani modeli vibriranja u krutoj kristalnoj rešetci i primarni su za mehanizam toplinske vodljivosti kod većine polimera s obzirom da slobodno gibanje elektrona nije moguće.

Mnogim primjenama bi koristila upotreba polimera s poboljšanom toplinskom vodljivošću. Toplinska vodljivost polimera se uglavnom povećava dodatkom toplinski vodljivih punila, a to mogu biti grafit, ugljična vlakna te čestice metala i keramike. Da bi se postigla zadovoljavajuća vodljivosti polimera potrebno je dodati više od 30 % volumnog udjela punila. Međutim, to predstavlja velik izazov današnjoj tehnologiji budući da zahtjevi prerade, kao što su ekstrudiranje i injekcijsko prešanje, ograničavaju količinu punila u formulaciji i time ograničavaju izvedbu toplinske vodljivosti. Osim toga, veliki udjeli anorganskih punila značajno utječu na mehanička svojstva i gustoću polimera.

U zadnje vrijeme je velika pozornost usmjerena na nanotehnologiju kao tehnologiju koja bi omogućila razvoj materijala s jedinstvenim svojstvima. Nanotehnologija je skup disciplina koje se bave istraživanjem, razvojem i primjenom materijala, uređaja i sustava dimenzija od 0,1 do 100 nm. Nanokompoziti odnosno kompoziti koji sadrže dispergirane čestice nanometarskih veličina značajni su dio nanotehnologije i jedno od područja znanosti materijala i inženjerstva koje se danas najbrže razvija. Dimenzije reda veličine nanometra te velik omjer dimenzija čine nanopunila potencijalom za dobivanje polimernih materijala jedinstvenih svojstava.

Ugljikove nanocjevčice (CNT) imaju pri sobnoj temperaturi toplinsku vodljivost od 2800 - 6000 W/mK te omjer dimenzija oko  $10^3$ . Zbog tih svojstava se smatra da bi CNT-i bili prikladni za velik porast toplinske vodljivosti polimernih materijala. Međutim, eksperimentalno dobiveni rezultati toplinske vodljivosti sustava polimer + CNT ne daju očekivane vrijednosti. Toplinska vodljivost nanokompozitnog sustava puno je manja od procijenjene toplinske vodljivosti CNT-a. Osim toga uočena je velika raspršenost eksperimentalnih rezultata u rasponu od znatnog poboljšanja toplinske vodljivosti s malom količinom CNT-a do smanjenja vodljivosti s dodatkom CNT-a polimernoj matrici što ukazuje na složenost utjecaja CNT-a na toplinsku vodljivost polimera.

Nedavnim su istraživanjima ustanovljeni glavni uzroci nepredivivom djelovanju CNT-a na toplinsku vodljivost polimera:

- stvaranje agregiranih snopova CNT-a zbog Van der Waalsovih međudjelovanja između čestica CNT-a i inertna površina slična grafenskoj koja uzrokuje lošu dispergiranoost CNT-a u polimernoj matrici
- postojanje međupovršinskog otpora uzrokovanog fononskim neslaganjem na međupovršini CNT-a i polimerne matrice koje dovodi do raspršivanja fonona i značajnog pada toplinske vodljivosti kompozita.

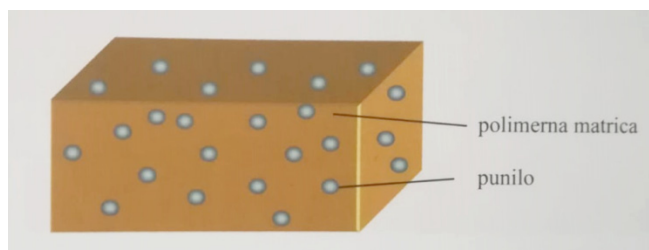
Cilj ovog završnog rada bio je istražiti utjecaj dodatka višestijenih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT) na toplinsku vodljivost polilaktida (PLA), utjecaj funkcionalizacije MWCNT-a na toplinsku vodljivost polilaktida (PLA), utjecaj debljine uzorka na toplinsku vodljivost sustava PLA+MWCNT te utjecaj vrste polietilenske matrice na toplinsku vodljivost sustava PE+MWCNT.



## 2. TEORIJSKI DIO

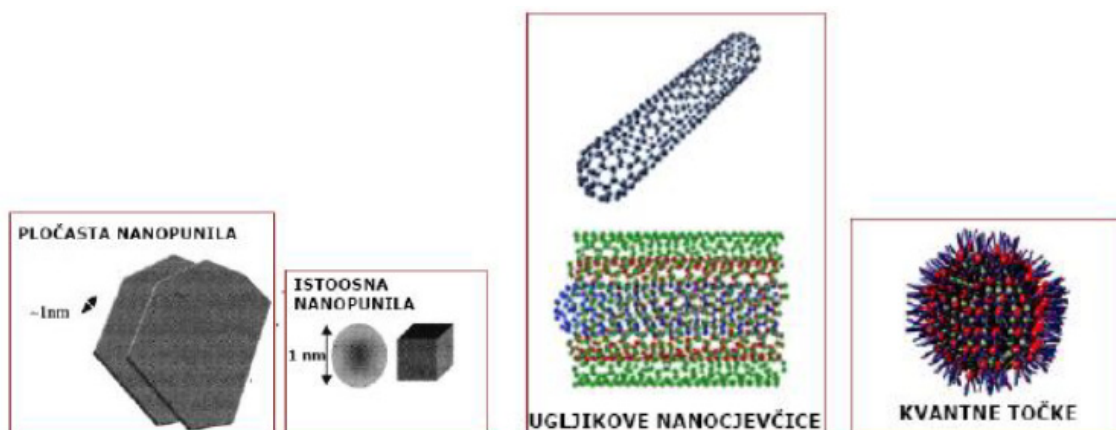
### 2.1. Polimerni nanokompoziti

Polimernim kompozitima nazivamo polimerne materijale koji sadrže punila. To su višefazni sustavi u kojima je kontinuirana faza polimerna matrica, a diskontinuirana anorganska komponenta punilo (slika 1).<sup>1</sup>



Slika 1. Prikaz polimernog kompozita<sup>1</sup>

Polimernoj se matrici dodaju sintetska ili prirodna anorganska punila radi sniženja cijene te poboljšanja svojstava polimernog materijala ili gotovog proizvoda. Polimerni nanokompoziti su višekomponentni sustavi koji sadrže polimer i punilo kojem je najmanje jedna dimenzija manja od 100 nm. Punila koja se dodaju u polimernu matricu mogu biti slojevite strukture koje imaju jednu nanometarsku dimenziju. Punila koja imaju dvije nanometerske dimenzije su ugljikove nanocjevčice (CNT), a sferična (istoosna) punila i kvantne točke imaju sve tri dimenzije manje od 100 nm. Navedena punila prikazana su na slici 2.<sup>1</sup>



Slika 2. Najčešće korišteni nanoobjekti u polimernim nanokompozitima<sup>1</sup>

### 2.1.1. Razlika između mikrokompozita i nanokompozita

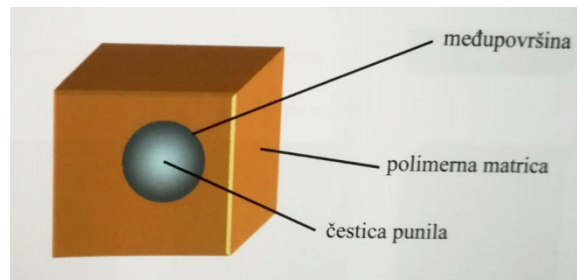
Prije upotrebe punila reda veličine nanometra koristila su se klasična mikropunila (npr. prirodni mljeveni kalcijev karbonat), staklena vlakna te slojevita punila (npr. talk). Takvi su polimerni kompoziti pokazali porast gustoće i krtosti, narušavanje prozirnosti i pogoršanje mehaničkih svojstava polimerne matrice. Primjena nanoobjekata kao punila predstavila je novi pomak u mogućnostima i primjeni polimernih kompozita. Naime, razvoj kemijskih procesa pripreme nanočestica i *in situ* pripreme nanokompozita, omogućio je kontrolu morfologije nanokompozita i kontrolu međudjelovanja na međupovršini punilo/polimerna matrica. Specifična električna, mehanička i optička svojstva CNT-a i kvantnih točaka pridonijela su razvoju i primjeni polimernih nanokompozita. Mikrokompoziti i nanokompoziti imaju različita svojstva zbog razlika u veličini čestica punila, veličini međupovršine, morfologiji kompozita te udjelu matrice u međufaznom sloju.<sup>1</sup>

#### *Razlike u veličini čestica punila*

Optička prozirnost nanokompozita proizlazi iz činjenice da nanopunila ne zakreću vidljivu svjetlost. Kod polimernih nanokompozita postignuta su bolja mehanička svojstva u odnosu na mikrokompozite, a to je primjerice čvrstoća kompozita. Zahvaljujući manjoj veličini čestica punila manja je i koncentracija naprezanja uslijed djelovanja vanjskog opterećenja na polimerni nanokompozit. Zbog toga je upravo mala veličina čestica zaslužna za specifična svojstva polimernih nanokompozita.<sup>1</sup>

#### *Veličina međupovršine*

Značajne razlike između mikrokompozita i nanokompozita proizlaze iz razlika u veličini međupovršine koja se formira u kompozitu između polimerne matrice i punila. Mehanička svojstva kompozita ovise o kemijskim vezama te raznim disperznim i polarnim međudjelovanjima koja se uspostavljaju na kontaktu dviju faza. Ako su ta međudjelovanja slaba, može se inicirati popuštanje na međupovršini pri relativno niskim vrijednostima naprezanja. Zbog toga je međupovršina između polimera i punila u kompozitu od izuzetne važnosti.<sup>1</sup>



*Slika 3. Prikaz međupovršine matrica – punilo<sup>1</sup>*

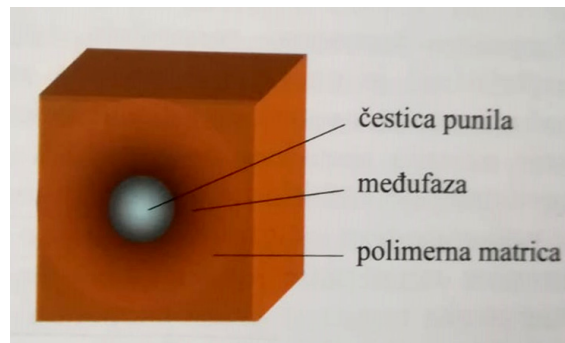
Veličina međupovršine odgovara veličini specifične površine punila koja značajno ovisi o veličini čestica punila. Za isti volumni udio nanopunilo ostvaruje znatno veću površinu kontakta s polimernom matricom u odnosu na mikropunilo. Veća površina kontakta očituje se kao veća međupovršina s okolnom polimernom matricom.<sup>1</sup>

#### *Morfologija kompozita*

Veličina, oblik i raspodjela punila unutar polimerne matrice opisuje se morfologijom polimernih kompozitnih sustava. Prilikom pripreve nanokompozita punilo bi trebalo biti pravilno i jednoliko raspodijeljeno te dispergirano u polimernoj matrici. Pojam raspodjele punila opisuje homogenost punila u polimernoj matrici, a dispergiranost punila razinu aglomeriranosti punila. Zbog toga što su nanopunila obično polarna, a polimerni materijali nepolarni, teško je postići dobru raspodjelu i dobru dispergiranost punila u polimernoj matrici. Smanjenjem veličine čestica na nanodimenziju za isti volumni udio u polimernoj matrici, dolazi do povećanja broja čestica u sustavu te smanjenja udaljenosti između čestica punila – bolja raspodjela punila u matrici.

#### *Udio matrice u međufaznom sloju*

Na međupovršini između polimera i punila uspostavljaju se međudjelovanja zbog kojih molekule polimera mijenjaju svojstva. Promjene svojstava ne odnose se samo na molekule polimera koje su u izravnom kontaktu s površinom punila, već se one prenose na sljedeće slojeve sve dublje u masu polimera sve dok se razlike između slojeva u potpunosti ne izgube. Kontakt između faza u kompozitnom sustavu je trodimenzionalan i prikazan je na slici 4.<sup>1</sup>



Slika 4. Međufaza u polimernim kompozitima<sup>1</sup>

Udio matrice u međufaznom sloju ovisi o specifičnoj površini punila. S obzirom na to da smanjenjem veličine čestica punila međupovršina znatno raste, udio matrice u međufaznom sloju u nanokompozitnom sustavu znatno je veći nego u mikrokompozitnom. S punilima nanodimenzija većina se utjecaja punila postiže već pri malim udjelima, a da se pritom ne naruše druga svojstva materijala.<sup>1</sup>

### 2.1.2. Priprava i struktura polimernih sustava s ugljikovim nanocjevčicama

Primarni cilj u pripravi nanokompozita je homogena raspodjela CNT-a u polimerima što je ujedno i najkritičniji parametar procesa pripreme kompozita. Naime, nečistoće prisutne u nakupinama CNT-a u polimeru predstavljaju defekte na kojima se može inicirati popuštanje. Stoga je za postizanje dobrih svojstava kompozita neophodna dobra raspodijeljenost i dispergiranoš CNT-a u polimernoj matrici. Kako bi se to osiguralo, pripravi kompozita često prethodi modifikacija površine ugljikovih nanocjevčica pomoću polimernih molekula. Modifikacija se postiže mehanizmom kovalentne ili nekovalentne modifikacije. Mehanizam kovalentne modifikacije predstavlja vezivanje odnosno graftiranje polimernih makromolekula jakim kovalentnim vezama na površinu nanocjevčica, dok mehanizam nekovalentne modifikacije uključuje uspostavljanje Van der Waalsovih međudjelovanja između površine CNT-a i polimernih makromolekula kojima se one modificiraju. Postoje dvije različite metodologije graftiranja : „graftiranje na“ i „graftiranje sa“. Prva od ovih dviju metodologija podrazumijeva kemijsko vezivanje prethodno sintetiziranih polimernih makromolekula na površinu CNT-a, a druga rast polimernog lanca s površine CNT-a postupkom *in situ* polimerizacije. Nekovalentna modifikacija može se ostvariti fizikalnom adsorpcijom molekula koje sadrže heteroatom sa slobodnim elektronskim parom koji uspostavlja međudjelovanja s površinom CNT-a.

Kompozitni sustavi s CNT-om mogu se pripremiti postupcima pripreme iz otopine, umješavanjem CNT-a u talinu polimera i *in situ* polimerizacijom.<sup>1</sup>

#### *Postupak pripreme iz otopine*

Ovim se postupkom pripremaju poli (vinil alkohol), poli (metil metakrilat), polistiren, polikarbonat, a provodi se na sljedeći način. Prvo se pripremlja otopina polimera i CNT-a u istom otapalu. Ta se otopina priprema uz sonifikaciju da bi se osiguralo razdvajanje CNT-a iz snopova. Slijedi isparavanje otapala iz homogenizirane otopine sa ili bez vakuuma. Kod ovog postupka može doći do reaglomeracije CNT-a tijekom procesa isparavanja te do zaostajanja otapala. Ti se nedosadci izbjegavaju metodom pripreme iz otopine koagulacijom. To je modificirana metoda pripreme iz otopine kojom se postiže niži stupanj reaglomeracije CNT-a tijekom nastajanja nanokompozita. Specifična je po tome što se dispergirana otopina polimera i CNT-a izlijeva u neotapalo u kojemu dolazi do promjene konformacije makromolekula polimera iz relativno ispružene u sklupčanu. Uslijed promjene konformacije makromolekula polimera, CNT ostaju u njima zarobljene što onemogućava njihovu reaglomeraciju.<sup>1</sup>

#### *Postupak pripreme iz taline*

Ovom se metodom pripremaju termoplastični semikristalini polimeri. Postupak uključuje miješanje polimerne taline s CNT-om u ekstruderu ili gnjetilici. Nakon toga slijedi preoblikovanje nanokompozita procesima prešanja, brizganja ili ekstrudiranja. Zbog znatno veće viskoznosti taline u odnosu na otopinu polimera vrlo je teško postići jednoliku dispergiranoost. Međutim, sa stajališta komercijalne pripreme nanokompozita postupak pripreme nanokompozita iz taline relativno je jednostavan.<sup>1</sup>

#### *Postupak pripreme in situ polimerizacijom*

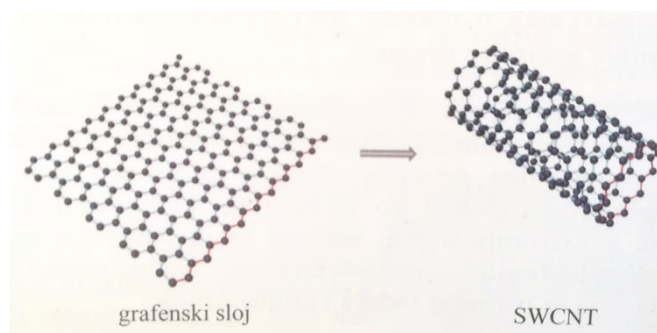
Postupkom *in situ* polimerizacije pripremljeni su nanokompoziti s brojnim polimerima uključujući poli (metil metakrilat), polipirol, poli (fenil acetilen), polistiren i drugi. Ovaj se postupak zasniva na provođenju polimerizacije makromolekula u prisutnosti CNT-a. Kovalentna veza između makromolekula i polimernih lanaca postiže se kemijskim vezanjem pogodnog inicijatora na površinu CNT-a. CNT su u takvom nanokompozitu grafitirane s polimernim lancima. Jedna je od prednosti ove metode da proces pripreme započinje s malim monomernim molekulama uz koje je moguće dobiti znatno bolju dispergiranoost i raspodjelu

nanopunila u kompozitu. *In situ* polimerizacija može se provoditi uz prisutnost konstantnog magnetskog ili električnog polja koji omogućavaju usmjerenost CNT-a u masi polimera.<sup>1</sup>

## 2.2. Ugljikove nanocjevčice (CNT)

### 2.2.1. Molekulska i supramolekulska struktura

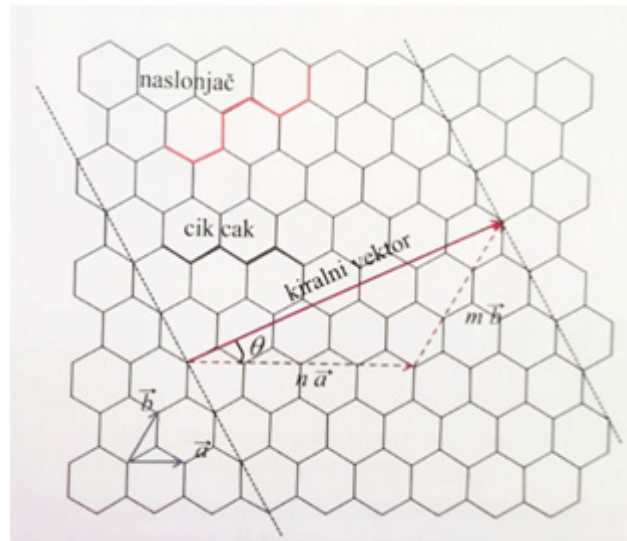
Molekule ugljikovih atoma složene u cilindrični oblik nazivaju se ugljikovim nanocjevčicama (CNT). Njihov je promjer nanometarskog reda veličine, a dužina može iznositi od nekoliko mikrometara do reda veličine centimetra. Otkriće se CNT-a pripisuje japanskom fizičaru Sumiu Iijimi koji je 1991. godine na grafitnoj anodi pronašao šuplja vlakna koja su se sastojala od koncentričnih slojeva zamotanih grafenskih listova vanjskog promjera 4 – 30 nm i dužine oko 1  $\mu\text{m}$ . Danas ta vlakna nazivamo višestijenim ugljikovim nanocjevčicama (MWCNT). Uskoro su drugi znanstvenici otkrili jednostijene ugljikove nanocjevčice (SWCNT) čiji je promjer cilindra u rasponu od 0,7 do 1,6 nm. Grafen, odnosno listići grafita, koji grade CNT, sastoje se od  $\text{sp}^2$  hibridiziranih ugljikovih atoma. Na slici 5. prikazan je shematski prikaz transformacije grafenskog listića u SWCNT.<sup>1</sup>



Slika 5. Transformacija grafenskog listića u SWCNT<sup>1</sup>

Postoji više načina na koji se grafenski listići mogu smotati u cilindre. Naime, mogu se spojiti krajevi bilo kojeg vektora koji su u sloju grafena i koji spajaju dvije kristalografski ekvivalentne točke. Struktura SWCNT-a opisuje se kiralnošću. Kiralnost je definirana kiralnim vektorom  $\vec{c}$  i kutnom kiralnosti  $\theta$ . Kiralni vektor je linearna kombinacija dva jedinična vektora rešetke  $\vec{a}$  i  $\vec{b}$  te se struktura SWCNT-a može opisati  $\vec{c} = n\vec{a} + m\vec{b}$ . Brojevi  $(n, m)$  označuju broj koraka u smjeru jediničnih vektora  $\vec{a}$  i  $\vec{b}$  te određuju vrstu odnosno molekulsku strukturu CNT-a. Iz vrijednost tih brojeva određuje se kiralni kut  $\theta$  koji

predstavlja kut između kiralnog vektora i jediničnog vektora  $\vec{a}$ . Poznavanjem navedenih brojeva matematičkim se jednadžbama može odrediti promjer ugljikove nanocjevčice.<sup>1</sup>



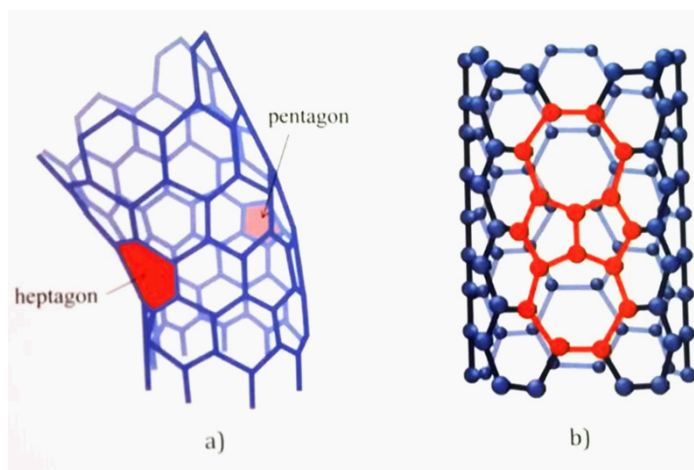
Slika 6. Shematski prikaz motanja heksagonskog lista grafena u CNT<sup>1</sup>

Visok stupanj simetrije pojavljuje se u dvjema skupinama ugljikovih nanocjevčica. Cik – cak skupina ima strukturu  $(n, 0)$  i kiralni kut  $\theta = 0^\circ$ . Dakle vrijednost broja  $m$  iznosi 0. Druga skupina naziva se „ naslonjač“, a ima strukturu  $(n, n)$ , odnosno  $n=m$  i kiralni kut  $\theta = \pi/6$  odnosno  $30^\circ$ . Ove dvije skupine akiralnih SWCNT-ova predstavljaju strukture s najmanjim i najvećim mogućim kiralnim kutom, a sve ostale ugljikove nanocjevčice su kiralne. Teorijski je moguć velik broj promjera i kiralnosti nanocjevčica, međutim, postoje određena ograničenja u vrstama cjevčica koje mogu nastati. Smotavanje listića grafena narušava preferiranu planarnu orijentaciju  $sp^2$  hibridiziranih  $p$  orbitala atoma ugljika. Posljedica toga jest pojava energije deformacije koja je povezana s izobličenjem. Stoga je smotavanje ugljikovih listića za vrlo male radijuse energijski nepovoljno te su SWCNT koje imaju radijus manji od 1 nm manje vjerojatne. Način na koji je smotana SWCNT odnosno njezina struktura vrlo je značajna za svojstva SWCNT-a. Tako su neke SWCNT vodiči, a neke poluvodiči. Uobičajeni promjer sintetiziranih nanocjevčica je  $1,4 \pm 0,5$  nm. Zbog postojanja delokaliziranih  $\pi$  veza SWCNT uspostavljaju Van der Waalsova međudjelovanja s drugim molekulama ili međusobno. Ta međudjelovanja između SWCNT-a dovode do nastajanja tzv. supramolekulskih struktura odnosno snopova. Snopovi mogu sadržavati nekoliko stotina paralelnih SWCNT-ova koji su pravilno pakirani.



*Slika 7. Poprečni presjek kristalnog snopa koji sadrži oko 100 SWCNT-ova (pravilno pakiranje u obliku trokuta)*

Ako su cjevčice paralelno orijentirane u snopu, međupovršina na kojoj se uspostavljaju Van der Waalove sile maksimalno se povećava. Rezultat toga je energijski stabilnija struktura. Tijekom sinteze SWCNT-a dolazi do nastajanja defekata u strukturi stijenke koji se očituju kao prisutnost pentagona i heptagona u heksagonskoj strukturi. Unatoč tome SWCNT su u pravilu savršenije strukture u odnosu na MWCNT. Postojanje defekata na suprotnim stijenkama SWCNT-a dovodi do savijanja strukture koje uzrokuje promjene u kiralnosti. Osim savijanja i promjena u kiralnosti može doći i do nastajanja Stone Walesov strukturnog defekta (postojanje dva pentagon-heptagon para) koji ne mijenja geometriju rešetke SWCNT-a.<sup>1</sup>

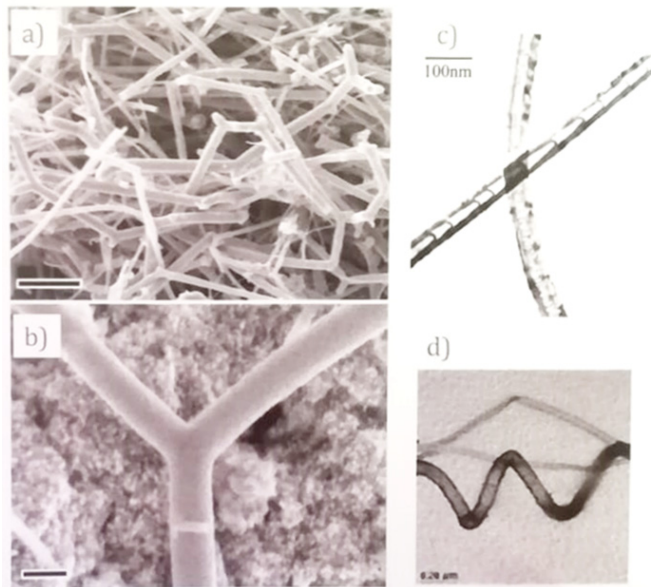


*Slika 8. Shematski prikaz: a) savijanje i promjena kiralnosti b) Stone Walesov defekt<sup>1</sup>*

MWCNT su u osnovi SWCNT koaksijalno smještene oko središnje šupljine te imaju promjer između 2 i 25 nm. Udaljenost između slojeva odgovara udaljenosti između slojeva grafita. Njihova struktura osigurava kombinaciju jedinstvenih svojstava koje posjeduju SWCNT te zbog toga imaju veću stabilnost i krutost od SWCNT-a. Međutim, već je rečeno da su SWCNT u pravilu savršenije strukture u odnosu na MWCNT. Osim defekta savijanja,



MWCNT nerijetko imaju različitu udaljenost između stijenki CNT-a koje su koaksijalno smještene s jedne i druge strane centralne šupljine. Prijelaz cjevčica preko šupljine stvara zatvorenu strukturu s manjim brojem cjevčica, a to predstavlja još jedan od defekata prisutnih kod MWCNT-a. Također, zamijećene su i kompleksnije strukture MWCNT-a koje uključuju razgranatos L, Y ili T oblika, strukture s morfologijom bambusa te spiralne ili heliksne MWCNT.<sup>1</sup>



Slika 9. a) i b) razgranatost Y oblika , c) struktura bambusa, d) heliksne nanocjevčice<sup>1</sup>

### *Sinteza ugljikovih nanocjevčica*

Nakon što su CNT otkrivene znanost značajno ulaže u pronalasku ekonomski prihvatljivih postupaka za njihovo sintetiziranje. Općenito su razvijena četiri različita načina kojima se mogu sintetizirati CNT :

- 1.) Procesom fizikalnog taloženja iz plinovite faze pomoću električnog luka – između dvije blisko smještene grafitne elektrode narine se dovoljno visok napon da se uspostavi električni luk uslijed čega ugljik isparava. Ispareni ugljik se potom taloži na katodi i stijenkama komore u formi grafitnih nanočestica, fulerena i MWCNT-a.
- 2.) laserskom ablacijom – ova se metoda zasniva na isparavanju izvora ugljika pulsirajućim laserom u peći kroz koju protječe argon. Na hladnijim se stijenkama komore kondenziraju SWCNT i drugi produkti.
- 3.) kemijskim taloženjem iz plinovite faze – kao izvor ugljika se u ovom procesu koristi plinoviti ugljikovodični prekursor (metan, ugljikov monoksid, acetylen) koji se uvodi u

zagrijanu komoru u kojoj se nalaze čestice katalizatora. Uslijed djelovanja različitih izvora energije dolazi do raspada molekula prekursora te nastaje elementarni ugljik koji difundira prema česticama katalizatora.

4.) raspadom katalitičkog prekursora – organometalni prekursor (najčešće ferocen ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ )) sublimira te se pomoću inertnog plina uvodi u peć koja je na visokoj temperaturi te se tamo raspada. Metalni se atomi prekursora spajaju u nakupine koje pospješuju rast nanocjevčica.<sup>1</sup>

### *Modifikacija ugljikovih cjevčica*

Povećanje primjene ugljikovih nanocjevčica može se ostvariti njihovom modifikacijom odnosno otvaranjem fullerenskih polukupola na vrhovima cjevčica te njihovim punjenjem. Naime, raznim istraživanjima je nađeno da su CNT znatno reaktivnije na vrhovima cjevčica i na mjestima gdje su prisutni defekti u strukturi (pentagoni i /ili heptagoni). Do danas je razvijeno mnogo načina kojima se CNT mogu modificirati, a najčešći pristupi su kovalentna modifikacija, nekovalentna modifikacija koje su opisane na prethodnim stranicama.<sup>1</sup>

### **2.2.2. Toplinska svojstva ugljikovih nanocjevčica**

Karakteristične veličine specifičnog toplinskog kapaciteta,  $c$  (J /g K) i koeficijenta toplinske vodljivosti,  $\lambda$  (W/m K ) definiraju toplinska svojstva materijala. Ugljikove strukture imaju od svih poznatih materijala najveći izmjereni koeficijent toplinske vodljivosti. Za usporedbu se navodi čisti dijamant čiji koeficijent toplinske vodljivosti iznosi od 2000 – 2500 W/m K te grafit koji u smjeru grafenske plohe dostiže vrijednost do 2000 W/m K. Teorijska predviđanja koeficijenta toplinske vodljivosti CNT-a strukture (10,10) pri sobnoj temperaturi su 6600 W/mK. Utjecaj prisutnosti defekata u strukturi na toplinsku vodljivost MWCNT-a ustanovljen je usporedbom koeficijenta toplinske vodljivosti MWCNT-ova dobivenih na različite načine. Tako je eksperimentalno dobivena toplinska vodljivost MWCNT-a pripremljenih isparavanjem u električnom luku oko 3000 W/mK, a toplinska vodljivost MWCNT-ova sintetiziranih kemijskim taloženjem iz plinovite faze znatno niža. Međutim, najveći doprinos toplinskom kapacitetu materijala daju vibracije kristalne rešetke. Način na koji atomi kolektivno vibriraju unutar kristala određenom frekvencijom opisuje se kvantno mehanički - fononima. Fononima su dakle određeni specifični toplinski kapacitet i koeficijent toplinske vodljivosti. S obzirom da je pri sobnoj temperaturi većina fononskih podvrpci u nanocjevčici zauzeta njihov je specifični toplinski kapacitet sličan kao kod

dvodimenzionalnih grafenskih struktura. Međutim, pri niskim temperaturama fononi znatno pridonose vrijednostima specifičnog toplinskog kapaciteta i koeficijenta toplinske vodljivosti jer su u niskotemperaturnom području popunjene samo akustičke vrpce. Pretpostavlja se da će specifična toplina u niskotemperaturnom području imati ovisnost o temperaturi karakterističnu za jednodimenzijske sustave. To znači da će biti popunjene samo akustičke vrpce. Rezultati istraživanja ovisnosti toplinske vodljivosti mreže SWCNT-a o temperaturi u području do 7 K potvrdile su navedene pretpostavke te su uočene znatne razlike između toplinske vodljivosti mreže SWCNT-ova i grafena. Za razliku od grafena, toplinska vodljivost SWCNT-ova linearno ovisi o temperaturi  $T$ . Ovi se rezultati objašnjavaju linearnom ovisnošću  $k$ -vektora o frekvenciji akustičnih fonona. Linearna ovisnost zamijećena je i mjerenjem specifičnog toplinskog kapaciteta o temperaturi u rasponu od 10 do 300K. Iz toga se izvodi zaključak da je toplinska vodljivost, baš kao i električna, kvantizirana odnosno ograničena u jednom smjeru. To je posljedica jednodimenzijske prirode ovih struktura. Kvantizirana toplinska vodljivost zamijećena je u eksperimentu koji je pokazao da SWCNT imaju velik srednji slobodni put fonona reda veličine 1  $\mu\text{m}$ .<sup>1</sup>

### **2.3. Toplinska vodljivost nanokompozitnih sustava polimer/CNT**

Dodavanje ugljikovih nanocjevčica polimeru uzrokuje porast njegove toplinske vodljivosti. Brojnim je istraživanjima ustanovljeno da porast vrlo često nije predvidiv. Toplinska vodljivost polimernih nanokompozita ovisi o brojnim čimbenicima koji uključuju međufazne otpore, dispergiranošću ugljikovih nanocjevčica u polimernoj matrici, usmjerenost ugljikovih nanocjevčica u polimernoj matrici te kristalnost polimerne matrice. Poznavanje je i kontroliranje tih čimbenika nužno za postizanje očekivane vodljivosti. U ovom je poglavlju opisan utjecaj navedenih čimbenika na toplinsku vodljivost, a temelji se na nizu provedenih istraživanja. Međutim, treba napomenuti da su čimbenici nerijetko isprepleteni te da je opisivanje utjecaja zasebnog čimbenika vrlo složeno.<sup>2</sup>

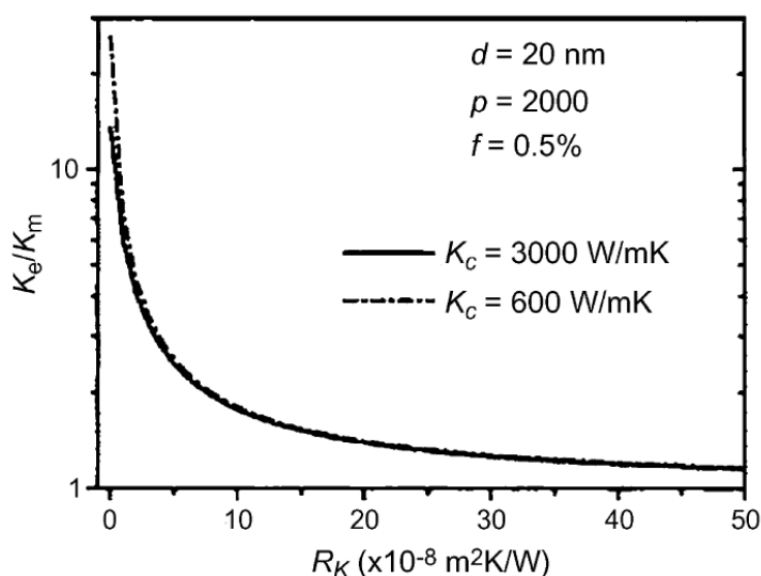
#### **2.3.1. Utjecaj međupovršine na toplinsku vodljivost**

U polimernim je nanokompozitima međupovršina između polimerne matrice i punila (ugljikovih nanocjevčica) velika s obzirom da ona odgovara specifičnoj površini punila. Osim toga broj kontaktnih mjesta između čestica punila u perkolacijskoj mreži raste sa smanjenjem veličine čestica. Stoga je utjecaj međupovršine na toplinsku vodljivost nanokompozita od

velike važnosti. U ovom odlomku opisan je utjecaj međupovršine CNT/polimer (međufazni otpor) i međupovršine CNT/CNT (kontaktni otpor).

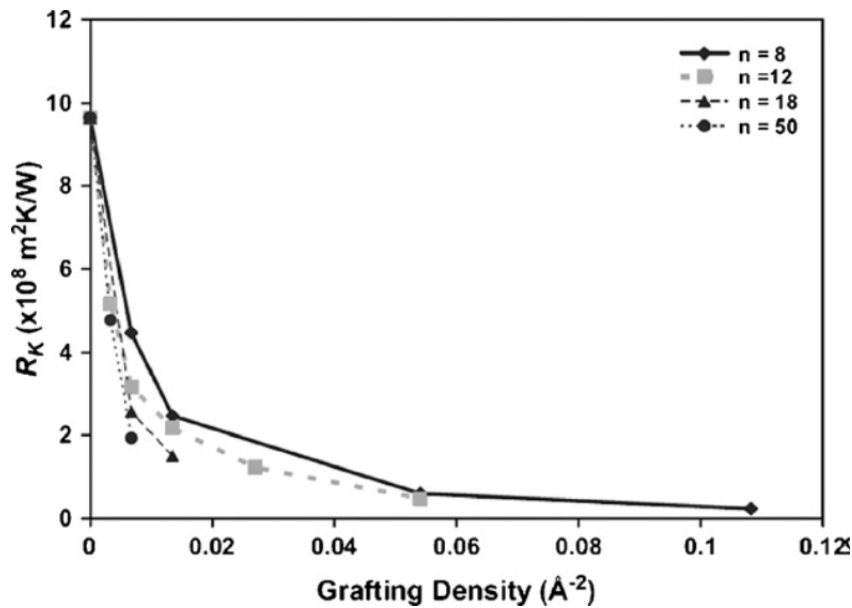
### 2.3.1.1. Utjecaj međufaznog otpora

Granični sloj između ugljikovih nanocjevčica i polimera predstavlja otpor prijenosu topline zbog razlika u fononskim spektrima između dvije faze te zbog jačine kontakata na međupovršini (koji ovisi o rasporedu atoma i gustoći). Razlog otporu prijenosa topline proizlazi iz slabe mogućnosti kontakata molekula dviju faza. Veliki broj radova upućuje na utjecaj međupovršinskog toplinskog otpora ugljikovih nanocjevčica.<sup>2</sup> Kako je prikazano na Slici 10, relativna se toplinska vodljivost značajno smanjuje porastom međupovršinskog otpora.<sup>3</sup>



Slika 10. Utjecaj međufaznog otpora na toplinsku vodljivost.  $K_e$  predstavlja učinkovitu toplinsku vodljivost,  $K_m$  toplinsku vodljivost matrice, a  $R_k$  međupovršinski otpor.<sup>3</sup>

Učinak funkcionalizacije (kemijske modifikacije, graftiranje nekih skupina na površinu CNT) na međufazni otpor odnosno na toplinsku vodljivost istraživao je za nanokompozite poli(etilen vinil acetata). Dobiveni rezultati pokazuju da graftiranje linearnih lanaca ugljikovodika na površinu SWCNT-a kovalentnim kemijskim vezama uzrokuje porast toplinske vodljivosti nanokompozita. Razlog proizlazi iz smanjenja međufaznog otpora između SWCNT-a i okolne polimerne matrice uslijed kemijske funkcionalizacije.<sup>4</sup>



Slika 11. Ovisnost međufaznog otpora,  $R_k$  o gustoći graftiranja.<sup>4</sup>

Navedeni primjeri dokazuju ulogu međupovršinskog otpora na izmjenu topline između ugljikovih nanocjevčica i polimerne matrice. Međutim, postavlja se pitanje koliko je ovaj mehanizam učinkovit u postizanju visoke vodljivosti kompozita s CNT. Naime, čak i u slučaju savršenog kontakta između CNT-a i polimerne matrice kompoziti ne pokazuju zadovoljavajući porast toplinske vodljivosti. Generalno, pristup bliskog molekuskog kontakta između CNT-a i polimera je koristan pristup za postizanje učinkovite izmjene topline između faza kompozita. Međutim, prosječni slobodni put fonona u polimeru (koji iznosi nekoliko angstrema) puno je manji od slobodnog puta ugljikovih nanocjevčica (nekoliko stotina nanometara). Zbog toga je teorijska zamisao o savršeno dispergiranim CNT-ima koja podrazumijeva da one nisu u međusobnom kontaktu neprikladna za postizanje učinkovite toplinske vodljivosti. Povećanje električne vodljivosti dodatkom vodljivih nanoobjekata primjerice CNT-a objašnjava se teorijom perkolacije. Ta teorija uključuje stvaranje neprekinute trodimenzionalne mreže ugljikovih nanocjevčica u nevodljivoj matrici što osigurava značajan porast električne vodljivost nanokompozita za desetak redova veličina Chen pretpostavlja da otpor lateralne površine nanocjevčica nije odlučujući čimbenik toplinske vodljivosti jer ona prvenstveno ovisi o otporima na krajevima CNT.<sup>5</sup> U tom se slučaju toplina prenosi kroz ugljikove nanocjevčice zahvaljujući njihovom visokom omjeru dimenzija. Prijenos se topline ostvaruje na vrhu poprečnog presjeka nanocjevčice, a učinkovitost izmjene topline ovisi o lokalnom otporu matrice. Prema tome funkcionalizacija lateralne površine odnosno stijenki CNT-a u svrhu smanjenja međupovršinskog otpora ne bi

bila učinkovita. Štoviše, mogla bi naškoditi toplinskoj vodljivosti nanocjevčica budući da čvrste veze između nanocjevčica i polimernih lanaca mogu dovesti do prigušenja fonona ili njihovog raspršivanja na granicama pri čemu im se smanjuje brzina i srednji slobodni put fonona. Rezultati dobiveni eksperimentom ne pokazuju opći trend promjene vodljivosti kompozita u odnosu na kemijsku modifikaciju međupovršine CNT/polimer. Time se zaključuje da je utjecaj međufaznog otpora na toplinsku vodljivost vrlo složen. Poboljšanje će toplinske vodljivosti osim toga ovisiti i o prisutnosti drugih mogućih mehanizama izmjene topline kao što su primjerice interakcije između CNT o kojima je riječ u sljedećem odlomku.<sup>2</sup>

### 2.3.1.2. Utjecaj kontaktnog otpora na toplinsku vodljivost

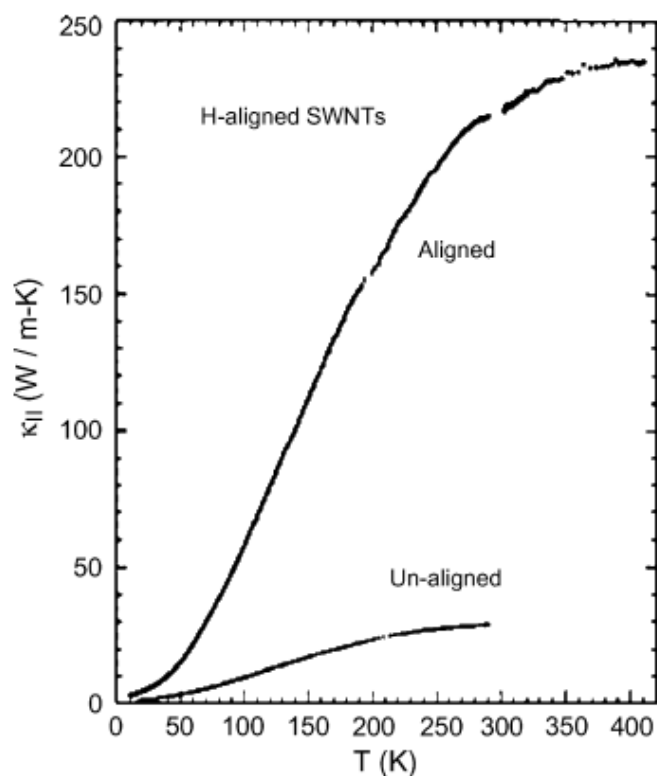
Prilikom istraživanja električne vodljivosti nađeno je da sustavi polimernih nanokompozita s CNT stvaraju perkolacijsku mrežu pri koncentracijama iznad perkolacijskog praga. Ta činjenica ukazuje na postojanje izravnog kontakta među nanocjevčicama. Značajke tih kontakata uglavnom su nepoznate, a posebice kod toplinske vodljivosti.

Istarživanju porasta toplinske vodljivosti posvetio se Feoyge sa skupinom znanstvenika te su na perkolacijskom modelu primijenili tzv. Monte Carlo simulaciju kako bi dobili parametre toplinske vodljivosti iz jednadžbe (1)<sup>6</sup> :

$$\lambda(\varphi; a) = \lambda_0[\varphi - \varphi_c(a)]^{t(a)} \quad (1)$$

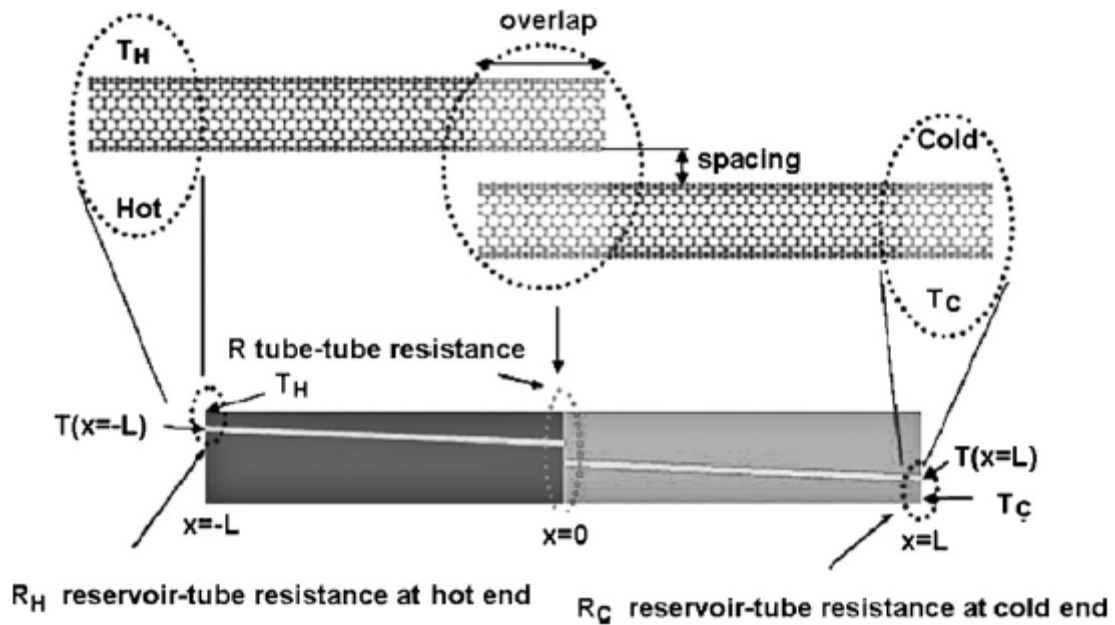
u kojoj  $\lambda$  predstavlja toplinsku vodljivost,  $\lambda_0$  preeksponencijalni faktor koji uzima u obzir vodljivost nanocjevčica te njihov međusobni kontakt,  $\varphi$  je volumni udio, a  $\varphi_c$  je kritični volumni udio za perkolaciju odnosno prag vodljivosti,  $a$  je omjer dimenzija nanocjevčice, a  $t$  predstavlja faktor koji obuhvaća karakteristike perkolacijske mreže.

Eksperimentalno je dobiveno da efektivna toplinska vodljivost CNT mreže,  $\lambda_0$ , iznosi između 64 i 137 W/mK. Tako dobivena vrijednost efektivne toplinske vodljivosti je znatno niža od teorijske. Navedeno odstupanje rezultata objašnjava se postojanjem kontaktnog otpora između CNT-a u perkolacijskoj mreži te je procijenjeno da on iznosi od  $10^7$  do  $10^8$  K/W.<sup>6</sup> Daljnja eksperimentalna istraživanja potvrđuju relativno nisku toplinsku vodljivost između CNT-a. Tako je primjerice, Hone u svojem radu objavio da toplinska vodljivost SWCNT-a ima različite vrijednosti kod usmjerenog i neusmjerenog rasporeda SWCNT mreže pri istoj temperaturi. Prema rezultatima vidljivim na slici 12. vrijednost toplinske vodljivosti za usmjereni raspored SWCNT-a pri sobnoj temperaturi iznosi oko 200W/mK, dok za neusmjereni raspored SWCNT mreže iznosi svega 30 W/m K.<sup>7</sup>



Slika 12. Toplinska vodljivost usmjerenog i neusmjerenog rasporeda SWCNT mreže u nanokompozitu<sup>7</sup>

Očito je da utjecaj usmjerenja ima veliki značaj kod postizanja učinkovite toplinske vodljivosti nanokompozita. To je povezano s činjenicom da se usmjeravanjem ostvaruje manji broj kontaktnih mjesta CNT-a zbog njihovog velikog omjera dimenzija uslijed čega se smanjuje kontaktni otpor.<sup>2</sup> Osim toga, kod usmjerenih CNT-a ulogu ima i efikasnost preklapanja CNT-a. Model kontakta između CNT-a kojeg predlaže Shenogina smatra da je prijenos topline izravnim kontaktom CNT-a vrlo neučinkovit. Razlog proizlazi iz slabih Van der Waalsovih sila koje vežu CNT i uzrokuju toplinski otpor te zbog male kontaktne površine između CNT-a. Već je rečeno da postoji znatna razlika između električne i toplinske vodljivosti nanokompozita. Omjer vodljivosti CNT-a i polimerne matrice za toplinsku vodljivost iznosi  $10^4$ , a za električnu vodljivost od  $10^{12}$  do  $10^{16}$ . S obzirom na relativno nizak omjer toplinske vodljivosti, glavni kanal prijenosu topline nije perkolacijska mreža, već sama polimerna matrica.<sup>8</sup> Prema kontaktnom modelu Zhonga i Lukesa ustanovljeno je da se otpor između CNT-a smanjuje produljenjem nanocjevčica i smanjenjem njihovog razmaka te povećanjem njihovog međusobnog preklapanja. Navedeni zaključci vidljivi su na slici 13.<sup>9</sup>



Slika 13. Prikaz 2- D scenarija međusobnog kontakta CNT-a i njihovog temperaturnog profila<sup>9</sup>

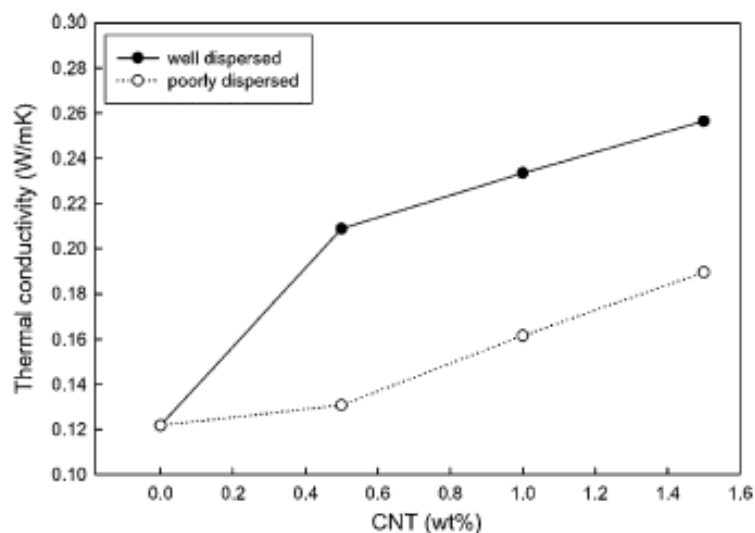
Iz svega je navedenog jasno da je za povećanje toplinske vodljivosti između CNT-a neophodno unaprjeđenje njihovog međusobnog kontakta. Otpor prijenosu topline u međusobnom kontaktu CNT-a i ukupnoj kontaktnoj površini od presudne su važnosti za polimerne nanokompozite. Naime, niska toplinska vodljivost polimerne matrice čini prijenos topline između CNT-a u polimeru vrlo neučinkovitim. Na ukupnu kontaktnu površinu u polimernim nanokompozitima utjecaj imaju dispergiranoš i usmjerenje CNT-a. Međusobni kontakti ostvareni kod agregiranih i usmjerenih CNT-a osiguravaju stvaranje dvodimenzionalne strukturne mreže te opsežna preklapanja CNT-a koja su ključna za učinkovit prijenos topline. Nasumično dispergirane i neusmjerene CNT u polimeru nemaju mogućnost stvaranja puteva za prijenos fonona te zbog toga imaju slabiju toplinsku vodljivost.<sup>2</sup>

### 2.3.2. Utjecaj dispergiranoš na toplinsku vodljivost

Dispergiranoš pojedinačnih nanočestica jedan je od glavnih problema pripreve polimernih nanokompozita s CNT. S obzirom da su CNT male čestice koje imaju veliki omjer dimenzija njihovo agregiranje je česta pojava.<sup>10</sup> Razvijeni su različiti načini za postizanje dobro dispergiranih CNT-a u polimeru, međutim glavni faktor koji dovodi do dobre dispergiranoš CNT-a u polimeru pa samim time i do dobre toplinske vodljivosti dobivenog nanokompozita



je mogućnost upravljanja agregacijom CNT-a. Kontrola agregacije CNT-a omogućuje dobivanje mreže koja međusobno povezuje čestice CNT-a i time osigurava učinkovitu izmjenu topline. Naime, već je rečeno da dispergiranost CNT-a u izolirane jedinice s malim ili nikakvim kontaktom dovodi do vrlo lošeg prijenosa topline. Djelovanje Van der Waalsovih sila među česticama CNT-a uzrokuje stvaranje snopova koji sadrže stotine CNT-a i uzrokuju smanjenje toplinske vodljivosti nanokompozita. Kako bi se tako nastali snopovi razdvojili često se koristi ultrazvuk.<sup>2</sup> Korisnost takve obrade potvrđena je eksperimentom. Naime, provedeno je istraživanje u kojemu je uspoređena toplinska vodljivost ultrazvukom obrađenih i neobrađenih MWCNT-a u kompozitu s istom matricom. Rezultati pokazuju da je dispergiranost, pa samim time i toplinska vodljivost kompozita s obrađenim MWCNT znatno viša od onih kojima MWCNT nisu obrađene ultrazvukom.<sup>11</sup>



Slika 14. Toplinska vodljivost nanokompozita u odnosu na udio CNT-a<sup>11</sup>

Opisivanje utjecaja dispergiranosti CNT-a na toplinsku vodljivost nanokompozita je vrlo kompleksno. Dispergiranost CNT-a u polimeru ovisi o drugim parametrima koji također utječu na toplinsku vodljivost nanokompozita. Tako je primjerice dispergiranost povezana s funkcionalizacijom CNT-a koja također utječe na toplinsku vodljivost polimera i iz tog je razloga nemoguće proučavanje jednog čimbenika zasebno. Osim toga, dispergiranost ovisi i o energiji miješanja koja se ulaže tijekom pripreve nanokompozita. Energija miješanja utječe na toplinsku vodljivost CNT-a zbog mogućnosti pojave defekata ili skraćivanja CNT-a za vrijeme njihova miješanja.<sup>2</sup>

### 2.3.2.1. Utjecaj funkcionalizacije

Neobrađene snopove CNT-a teško je separirati u dispergirane i povezane nanocjevčice. Međutim, njihova se separacija pospješuje funkcionalizacijom.<sup>12,13</sup> Uspoređena je dispergiranost MWCNT-a u kompozitu u kojemu su MWCNT funkcionalizirane COOH skupinama u odnosu na kompozit s nefunkcionaliziranim MWCNT-om. Ustanovljeno je da su kod MWCNT-COOH prisutne pojedinačne nanocjevčice odnosno manje nakupine, a kod neobrađenih MWCNT-a veće nakupine čije su dimenzije dosezale red veličine mikrometra.<sup>14</sup> Međutim, tretman jakim oksidansima kojim se provodi funkcionalizacija CNT-a COOH skupinama može dovesti do defekata u strukturi CNT-a koji utječu na njihovu toplinsku vodljivost. Nanokompozitni sustav, čiju matricu čini PMMA (polimetil metakrilat), a punilo CNT funkcionaliziran COOH skupinama, pokazao je nižu toplinsku vodljivost u odnosu na isti takav sustav s nefunkcionaliziranim CNT.<sup>15</sup>

Funkcionalizacija CNT-a znatno utječe na toplinsku vodljivost nanokompozita djelovanjem na vodljivost CNT-a, na kontaktni otpor između CNT-a, na međupovršinski otpor između CNT-a i na dispergiranoost CNT-a u polimeru.<sup>2</sup>

### 2.3.2.2. Utjecaj uvjeta miješanja

Miješanje za vrijeme pripreme nanokompozita može dovesti do skraćivanja CNT-a koje uzrokuje promjene u dispergiranoosti CNT-a u polimernoj matrici uslijed čega se mijenjaju svojstva toplinske vodljivosti. Hong je usporedio toplinske vodljivosti poli(dimetil siloksana)(PDMS) kompozita pripremljenih s neobrađenim MWCNT i s koncentratom oksidiranih MWCNT u polimeru (master batch). Bolja raspršenost i za oko 10% bolja toplinska vodljivost kompozita dobivena je za sustave pripremljene s koncentratom MWCNT-a u polimeru.<sup>16</sup> Neki znanstvenici smatraju da skraćivanje CNT-a tijekom pripreme nanokompozita može nepovoljno utjecati na toplinsku vodljivost nanokompozita. Međutim, s obzirom da bi skraćivanje CNT-a doprinijelo boljoj dispergiranoosti CNT-a u polimeru, ono je dopustivo do određene vrijednosti. Wang je našao mehaničku metodu skraćivanja SWCNT-a u svrhu poboljšanja dispergiranoosti SWCNT-a u polimeru, a da pritom ne dolazi do smanjenja toplinske vodljivosti. U usporedbi s kiselinski oksidiranim SWCNT, mehanički skraćeni uzorci zadržali su netaknutu strukturu te su lakše dispergirani u polimerne matrice čime su postigli bolju toplinsku vodljivost.<sup>17</sup>

### 2.3.2.3. Lokalizacija toplinski vodljivih putova

U nastojanju povećanja toplinske vodljivosti nanokompozita kroz povećanje kontaktne površine vodljivih čestica od koristi može biti lokalizacija toplinski vodljivih čestica u kokontinuirana područja.

Tehnike koje omogućuju stvaranje vodljivih puteva lokaliziranjem CNT-ova ili kontroliranjem agregacije opisane su u ovom odlomku. Lokalizirana agregacija CNT-a može se postići korištenjem polimernih emulzija ili lateksa. Kada se polimerne emulzije ili lateksi miješaju s CNT-ima stvara se segregirana mreža CNT-a samo u prostorima između polimernih čestica. Tako formirana segregirana mreža CNT-a poboljšava toplinsku vodljivost sustava čak i pri izrazito niskim koncentracijama CNT-a.<sup>2</sup> Vrlo učinkovita primjena ove metode dobivena je za sustav poliuretana (PU) i MWCNT-a. Naime, kontinuirana faza bogata ugljikovim nanocjevčicama u međučestičnom prostoru u česticama PU uzrokovala je porast toplinske vodljivosti kompozita. Toplinska je vodljivost kompozita s 3% MWCNT-a od vrijednosti 0,15 W/m K porasla na 0,47 W/m K, što znači povećanje toplinske vodljivosti oko 210 %.<sup>18</sup>

### 2.3.3. Utjecaj usmjerenosti ugljikovih nanocjevčica

Usmjerenost podrazumijeva preferiranu orijentaciju uzdužne osi ugljikovih nanocjevčica u trodimenzionalnom uzorku koja znatno pridonosi povećanju toplinske vodljivosti. CNT se u polimernoj matrici mogu usmjeriti različitim pristupima obrade: tijekom pripreve iz taline zbog usmjerenog toka taline, priprevom kompozita iz sintezom usmjerenih CNT-a ili djelovanjem vanjske sile (magnetske, električne ili mehaničke) tijekom pripreve.<sup>2</sup>

Usmjeravanje CNT-a u polimernoj matrici tijekom pripreve iz taline vrlo je značajno za poboljšanje mehaničkih svojstava nanokompozita. Prilikom procesa taljenja polimernog kompozita s CNT-om, nanocjevčice se obično usmjeravaju paralelno s tokom taline.<sup>19,20</sup> Međutim, djelovanje usmjerenosti CNT-a na toplinska svojstva polimera vrlo je nejasno zbog toga što su učinci o kojima ovisi formiranje vodljive mreže u nanokompozitu složeni.<sup>2</sup> Ghose je sa skupinom znanstvenika analizirao uzorke sustava EVA+MWCNT (poli(etilen vinil-acetat)) s paralelno usmjerenim nanocjevčicama, okomito usmjerenim nanocjevčicama te s neusmjerenim nanocjevčicama. Uočio je da je toplinska vodljivost paralelno usmjerenih nanocjevčica veća u odnosu na uzorke s neusmjerenim i okomito usmjerenim nanocjevčicama. Rezultati koji to potvrđuju dani su u tablici 1.<sup>21</sup>

Tablica 1. Toplinska vodljivost (W/mK) kompozita EVA/MWCNT <sup>21</sup>

Uzorak	Okomito	Paralelno	Neusmjereno
EVA	0,311	0,324	0,318
EVA + 20% MWCNT	0,356	2,318	0,555
EVA + 20% nefunkcionalizirane MWCNT	0,573	3,395	0,655
EVA + 30% MWCNT	0,469	2,942	0,705
EVA + 30% Al + 20 % MWCNT	0,725	3,299	-
EVA + 30% Al + 30 % MWCNT	1,025	3,853	-

### 2.3.4. Utjecaj kristalnosti polimerne matrice

Kristalnost makromolekula odnosno pakiranje polimernih lanaca u strukturu kristalne rešetke od velike je važnosti za toplinsku vodljivost nanokompozita. Naime, učinkoviti prijenos fonona zahtijeva geometrijski pravilne i jake veze među makromolekulama. Prisutnost kristalne rešetke i njezine značajke utječu na prijenos topline u polimernoj fazi, ali isto tako i u međupovršini CNT-a i polimerne matrice. U kristalastom polimeru CNT mogu biti nukleacijska mjesta i tako ubrzati kristalizaciju te utjecati na oblik kristala.<sup>2</sup>

Haggenmueller je istraživao toplinsku vodljivost nanokompozitnog sustava PE+SWCNT uspoređujući sustave s različitim stupnjem kristalnosti polimerne matrice. Porast toplinske vodljivosti nanokompozita (u kojemu je udio SWCNT-a 20%) je za polietilen niske gustoće (LDPE) iznosio 1,8 W/mK, a za polietilen visoke gustoće (HDPE) 3,5 W/mK. Razlika u porastu toplinske vodljivosti sustava SWCNT+HDPE u odnosu na sustav SWCNT+LDPE ukazuje na znatan utjecaj kristalnosti polimerne matrice. Taj bi se utjecaj mogao objasniti smanjenjem međupovršinskog otpora kod HDPE.<sup>22</sup>

Utjecaj kristalnosti na dispergiranost MWCNT-a u PP matrici opisao je Liao <sup>23</sup>. Proučavao je uzorke s visokom kristalnosti PP (HC-PP), srednjom kristalnosti PP (MC-PP) te niskom kristalnosti PP (LP-PP). Ustanovio je da su MWCNT najbolje dispergirane u LC-PP, a to je povezao s amorfnom (neuređenom) strukturom. Uz moguću nukleacijsku aktivnost koja je potaknuta CNT-om u nanokompozitima s visokom koncentracijom CNT-a većina nanocjevčica je u amorfnoj fazi. U polimerima s relativno visokom kristalnosti to može rezultirati nakupljanjem CNT-a u amorfnoj fazi gdje velika koncentracija CNT-a može uzrokovati povećanje kontaktnog otpora između CNT i time smanjiti toplinsku vodljivost polimernog nanokompozita.<sup>23</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

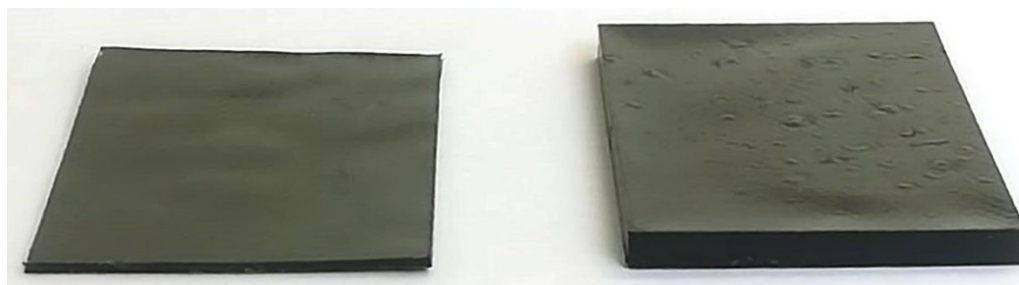
#### 3.1. Nanokompozitni sustavi

U okviru ovog završnog rada istraživana je toplinska vodljivost različitih nanokompozita pripremljenih u ranijim istraživanjima. Svi uzorci PLA nanokompozita dobiveni su postupkom zamješavanja u talini u Brabender gnjetilici i zatim prešanjem na laboratorijskoj hidrauličkoj preši. Uzorci PE nanokompozita pripremljeni su postupkom zamješavanja u talini u ekstruderu i zatim prešanjem na laboratorijskoj hidrauličkoj preši.

Kako bi se istražio utjecaj debljine uzorka na toplinsku vodljivost istraživani su nanokompozitni sustavi polilaktidne kiseline (PLA) i višestijenih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT) debljina 0,8 mm i 3 mm (Slika 15) i masenih udjela nanopunila u rasponu 0 – 4 % (Tablica 2). Mjerenja su provedena na uzorcima različitih debljina jer su uzorci debljine 0,8 mm pripremljeni za ranija istraživanja<sup>24,25</sup>, a instrument Transient Hot Bridge, koji se koristio u ovom istraživanju, zahtjeva provedbu mjerenja na uzorcima debljine 3 mm. Detaljni opis pripreme ovih uzoraka dan je u literaturi.

Tablica 2. Uzorci nanokompozita PLA/MWCNT

Uzorak	Maseni udio punila, %
PLA	0
PLA + MWCNT 1%	1
PLA + MWCNT 2%	2
PLA + MWCNT 3%	3
PLA + MWCNT 4%	4



Slika 15. Uzorci sustava PLA + MWCNT različitih debljina

U ovom završnom radu ispitan je i utjecaj funkcionalizacije na toplinsku vodljivost PLA nanokompozita. U tu svrhu korišteni su uzorci s MWCNT-ovima funkcionaliziranim

skupinom  $-\text{COOH}$  (PLA+MWCNT-COOH) i  $-\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}$  (PLA+MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>) debljine oko 0,8 mm pripremljeni u ranijim istraživanjima.<sup>26</sup> Mjerenja toplinske vodljivosti provedena su na sustavima s različitim masenim udjelima MWCNT-a u rasponu 0 – 4 mas% (Tablica 3).

Tablica 3. Uzorci PLA nanokompozita s funkcionaliziranim MWCNT

Uzorak	Maseni udio punila , [%]
PLA	0
PLA + MWCNT – COOH 0,5%	0,5
PLA + MWCNT – COOH 1%	1
PLA + MWCNT – COOH 2%	2
PLA + MWCNT – COOH 3%	3
PLA + MWCNT – COOH 4%	4
PLA + MWCNT – COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 0,5%	0,5
PLA + MWCNT – COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 1%	1
PLA + MWCNT – COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 2%	2
PLA + MWCNT – COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 3%	3
PLA + MWCNT – COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 4%	4

Kako bi se istražio utjecaj kristalnosti polimerne matrice i učinak MWCNT-a na toplinsku vodljivost istraživani su ranije pripremljeni nanokompoziti<sup>27,28</sup> polietilena (PE) - visoke gustoće (PE-HD) i niske gustoće (PE-LD) s različitim udjelima MWCNT-a u rasponu 0 – 4 mas % debljine oko 0,8 mm (Tablica 4).

Tablica 4. Uzorci PE-HD i PE-LD nanokompozita PE-HD i PE-LD s MWCNT nanopunilom

Uzorak	Maseni udio punila, [%]
PE-HD	0
PE-HD + MWCNT 0,5%	0,5
PE-HD + MWCNT 1%	1
PE-HD + MWCNT 2%	2
PE-HD + MWCNT 3%	3
PE-HD + MWCNT 4%	4
PE-LD	0
PE-LD + MWCNT 0,5%	0,5
PE-LD + MWCNT 1%	1
PE-LD + MWCNT 2%	2
PE-LD + MWCNT 3%	3
PE-LD + MWCNT 4%	4

### 3.2. Određivanje toplinske vodljivosti

Za određivanje toplinske vodljivosti korišten je uređaj Transient Hot Bridge (THB). Osim određivanja toplinske vodljivosti, ovaj uređaj omogućuje određivanje i drugih važnih parametara kao što su toplinska difuzivnost i toplinska energija na različitim geometrijama uzoraka i različitim materijalima.



Slika 16. Transient Hot Bridge – uređaj kojim su provedena mjerenja

Toplinska vodljivost navedenih polimernih nanokompozita izmjerena je na sljedeći način. Prije početka mjerenja toplinske vodljivosti uređaj je kalibriran PMMA-om (poli metil-metakrilat). Zatim je uzet uzorak (dvije pločice) između kojih je smješten senzor.

Ovisno o vrsti uzorka, na raspolaganju su različiti senzori odnosno senzor za tekućine i senzor za krutine. U ovom je radu korišten senzor za krutine koji je prikazan na slici 17.



*Slika 17. Senzor za krute uzorke korišten za mjerenje toplinske vodljivosti nanokompozitnih sustava*

Prije početka mjerenja toplinske vodljivosti potrebno je u softverskom sustavu navesti broj mjerenja za svaki uzorak – za svaki je uzorak napravljeno 6 mjerenja. Pritiskom na *start* u softverskom programu započinje mjerenje. Pri svakom mjerenju senzor zagrijava uzorak 60 s te potom mjeri brzinu hlađenja. Nakon što je proveden zadani broj mjerenja rezultati se prikazuju u tekstualnom obliku na računalu. U interpretaciji rezultata korištena je prosječna vrijednost toplinske vodljivosti izračunata iz svih mjerenja za pojedini uzorak.

Iz izmjerenih vrijednosti toplinske vodljivosti za pojedine uzorke izračunato je povećanje vodljivosti  $\Delta$  [W/mK] i postotno povećanje vodljivosti  $\Delta_p$  [%] prema jednadžbama (2) i (3):

$$\Delta = \lambda_x - \lambda_0 \quad (2)$$

$$\Delta_p = \frac{\lambda_x - \lambda_0}{\lambda_0} \times 100\% \quad (3)$$

u kojoj  $\lambda_x$  predstavlja toplinsku vodljivost uzorka u kojemu je koncentracija MWCNT jednaka  $x$ , a  $\lambda_0$  toplinsku vodljivost uzorka kojemu je udio MWCNT jednak nuli odnosno za polimernu matricu.



## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je istražiti kako dodatak višestijenih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT) u različitim udjelima utječe na toplinsku vodljivost polilaktida (PLA) i različitih poletilenskih (PE) matrica te kako različiti čimbenici utječu na toplinsku vodljivost nanokompozita. Ispitivan je utjecaj debljine uzorka i utjecaj funkcionalizacije MWCNT-a na toplinsku vodljivost sustava PLA+MWCNT te utjecaj vrste odnosno stupnja kristalnosti polietilenske matrice na toplinsku vodljivost sustava PE+MWCNT.

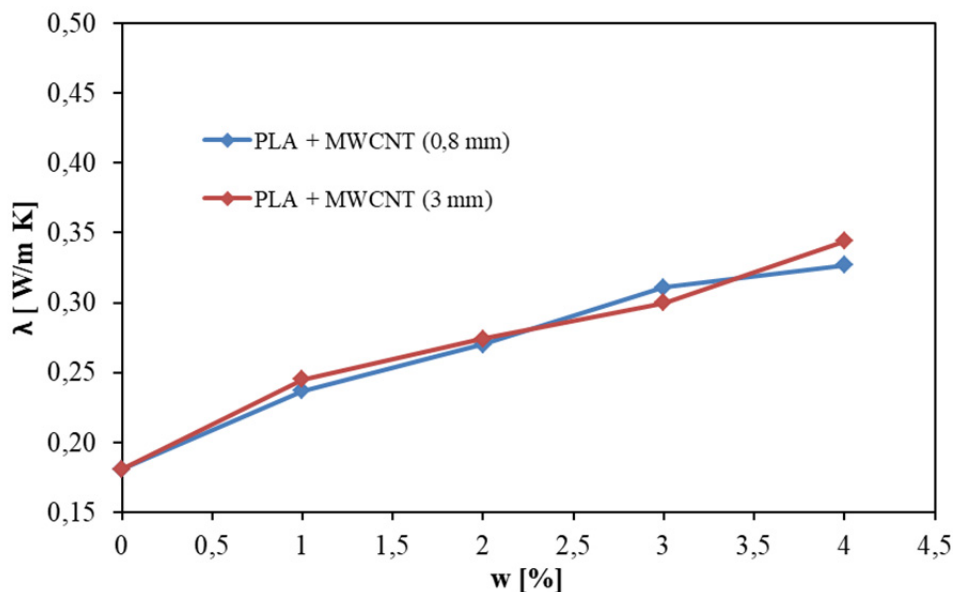
### 4.1. Ovisnost toplinske vodljivosti o debljini uzorka za sustave PLA + MWCNT

Prva serija mjerenja toplinske vodljivosti provedena je na uzorcima sustava PLA+MWCNT s udjelima MWCNT-a od 1, 2, 3, 4 mas %. Mjerenja su provedena na uzorcima različitih debljina (0,8 mm i 3 mm) u svrhu ispitivanja utjecaja debljine uzorka na toplinsku vodljivost nanokompozitnog sustava. Rezultati mjerenja prikazani su u Tablici 5 i na Slici 18.

Toplinska vodljivost istih uzoraka različitih debljina razlikuje se za maksimalno 0,017 W/mK, te se tako mala razlika u toplinskoj vodljivosti smatra zanemarivom (Slika 18). Stoga su se daljnja mjerenja provodila isključivo na uzorcima debljine 0,8 mm.

Tablica 5. Toplinska vodljivost uzoraka PLA s povećanjem udjela MWCNT u uzorku

Uzorci debljine 0,8 mm		Uzorci debljine 3 mm	
Uzorak	$\lambda$ [ W/m K]	Uzorak	$\lambda$ [ W/m K]
PLA	0,181	PLA	0,181
PLA + MWCNT 1%	0,237	PLA + MWCNT 1%	0,245
PLA + MWCNT 2%	0,270	PLA + MWCNT 2%	0,274
PLA + MWCNT 3%	0,311	PLA + MWCNT 3%	0,300
PLA + MWCNT 4%	0,327	PLA + MWCNT 4%	0,344



Slika 18. Toplinska vodljivost sustava PLA/MWCNT u ovisnosti o udjelu MWCNT za uzorke različitih debljina

## 4.2. Utjecaj funkcionalizacije MWCNT-a na toplinsku vodljivost

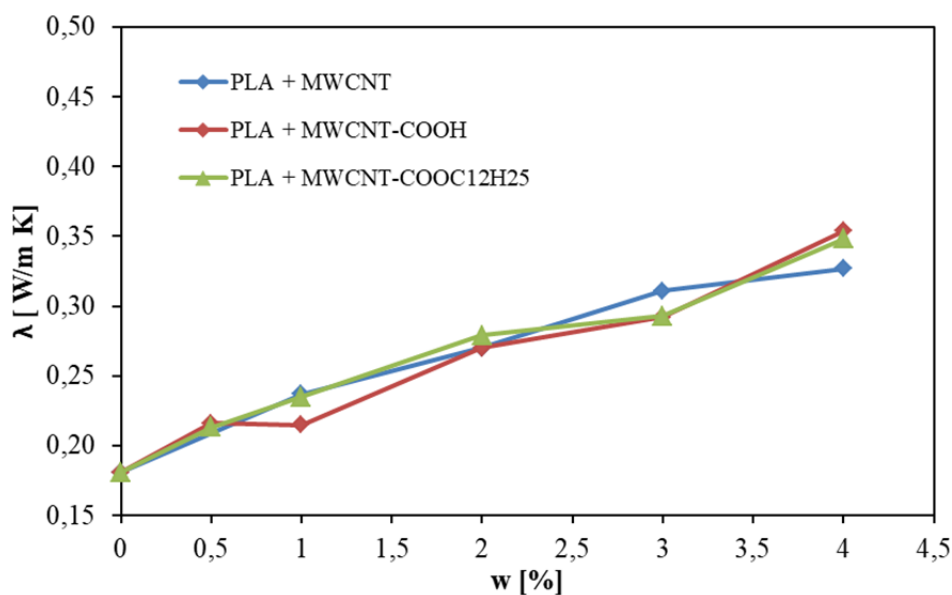
### PLA + MWCNT sustava

Ispitivanje utjecaja funkcionalizacije MWCNT-a na toplinsku vodljivost nanokompozita provedeno je na sustavima PLA+MWCNT, PLA+MWCNT-COOH te PLA+MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>. Rezultati ispitivanja prikazani su u Tablici 6 i na slici 19.

Dobiveni rezultati pokazuju znatan porast toplinske vodljivosti ispitivanih uzoraka. Trend porasta toplinske vodljivosti je relativno linearan i sličan za sva tri sustava. Dodatak od 4% ugljikovih nanocjevčica PLA matrici uzrokovao je porast od 0,181 W/mK do 0,327 W/mK. Dakle, toplinska je vodljivost porasla za 0,146 W/mK što čini oko 80%. U sustavu kojemu su ugljikove nanocjevčice funkcionalizirane s COOH skupinom toplinska je vodljivost najviše porasla - za 4% dodanog punila porast iznosi oko 95%. Naime, s obzirom na čistu PLA matricu (0,181 W/mK) toplinska je vodljivost sustava za 4%-tni dodatak MWCNT-COOH (0,354 W/mK) porasla za 0,173 W/mK. Ugljikove nanocjevčice funkcionalizirane s COOHC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> skupinom pokazuju sličan porast toplinske vodljivosti. Za 4% masenog udjela MWCNT-COOHC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> vodljivost je porasla za 0,167 W/mK, dakle malo više od 92%. Iako je porast toplinske vodljivosti znatan, rezultati pokazuju da nema znatne razlike u povećanju toplinske vodljivosti funkcionalizacijom ugljikovih nanocjevčica.

Tablica 6. Toplinska vodljivost, povećanje toplinske vodljivosti i postotak povećanja toplinske vodljivosti na uzorcima PLA+MWCNT, PLA+MWCNT-COOH te PLA+MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> s povećanjem udjela MWCNT-a do 4%.

Uzorak	$\lambda$ [ W / m K ]	$\Delta$ [ W / m K ]	$\Delta_p$ [ % ]
PLA	0,181	0,000	0,000
PLA + MWCNT 1%	0,237	0,056	30,939
PLA + MWCNT 2%	0,270	0,089	49,171
PLA + MWCNT 3%	0,311	0,130	71,823
PLA + MWCNT 4%	0,327	0,146	80,663
PLA + MWCNT – COOH 0,5 %	0,216	0,035	19,337
PLA + MWCNT – COOH 1 %	0,215	0,034	18,785
PLA + MWCNT – COOH 2 %	0,270	0,089	49,171
PLA + MWCNT – COOH 3 %	0,292	0,111	61,326
PLA + MWCNT – COOH 4 %	0,354	0,173	95,580
PLA + MWCNT – COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 0,5%	0,213	0,032	17,680
PLA + MWCNT – COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 1%	0,235	0,054	29,834
PLA + MWCNT – COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 2%	0,279	0,098	54,144
PLA + MWCNT – COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 3%	0,293	0,112	61,878
PLA + MWCNT – COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 4%	0,348	0,167	92,265

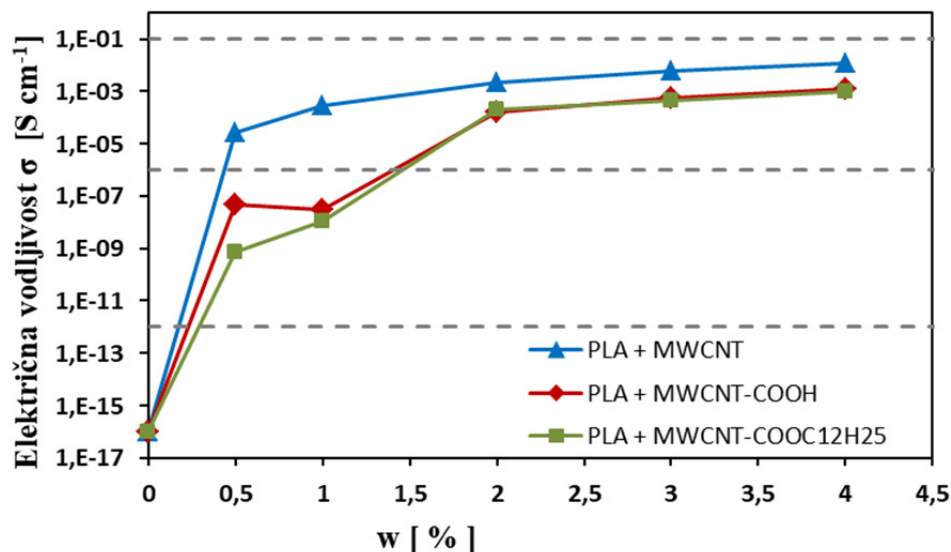


Slika 19. Toplinska vodljivost sustava PLA+MWCNT, PLA+MWCNT-COOH i PLA+MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> u ovisnosti o postotku MWCNT u nanokompozitu

Kako bi objasnili dobivene rezultate analizirani su rezultati ranijih istraživanja ovih sustava koji su relevantni za promjenu toplinske vodljivosti uzrokovane modifikacijom. Rezultati ranijih istraživanja ovih sustava pokazali su da su nemodificirane MWCNT dobro dispergirane i raspodjeljene u PLA matrici budući da nisu vidljivi veći agregati.<sup>25</sup> Modifikacija s COOH skupinama mijenja hidrofobnu prirodu MWCNT nanopunila u jako hidrofilnu što uzrokuje agregaciju punila u PLA matrici.<sup>26</sup> Punilo MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> je bolje raspodijeljeno u PLA matrici, a razlog tome su dugi hidrofobni -COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> lanci graftirani na površinu MWCNT.<sup>26</sup> S obzirom na dispergiranoost očekuje se niža toplinska vodljivost sustava s MWCNT-COOH nanopunilom.

Osim toga, rezultati ranijih istraživanja ovih sustava DSC tehnikom pokazali su da nemodificirani MWCNT kao i modificirana MWCNT-COOH te MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> punila tijekom kristalizacije povećavaju brzinu kristalizacije ali smanjuju stupanj kristalnosti PLA matrice.<sup>24,26</sup> Nemodificirano MWCNT punilo i MWCNT-COOH slično utječu na smanjenje kristalnosti dok MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> ima nešto znatniji učinak na smanjenje kristalnosti.<sup>24,26</sup> Moguće objašnjenje je da dugi alkilni C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> lanci graftirani na površinu MWCNT zbog svoje dužine i ulaženja u okolnu PLA matricu znatnije ometaju slaganje PLA lanaca u kristalne forme, nego male COOH skupine.<sup>26</sup> S obzirom na promjene kristalnosti očekuje se bolja toplinska vodljivost sustava s MWCNT i MWCNT-COOH punilima nego s MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> punilom.

Iz dobivenih rezultata vidljivo je znatno povećanje toplinske vodljivosti svih sustava, bez obzira na modifikaciju, dok su ranija istraživanja električne vodljivosti ipak pokazala stanovite učinke. Naime, ranija istraživanja električne vodljivosti ovih sustava pokazala su da se u sustavima sa svim punilima doseže granični udio punila već s 0,5 % mas pri kojem je stvorena perkolacijska mreža (Slika20).<sup>25,26</sup> Stoga, već sa ovako malim udjelom svih punila električna vodljivost značajno raste se za sedam do devet redova veličina u odnosu na PLA matricu. Daljnjim dodatkom svih nanopunila do 5,0 % mas električna vodljivost dalje raste za četiri do šest redova veličina. Najznačajniji porast električne vodljivosti postignut je u sustavima s nefunkcionaliziranim MWCNT-om dok PLA+MWCNT-COOH i PLA+MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> sustavi imaju slične vrijednosti električne vodljivosti osim za sustave s 0,5 % mas za koje PLA+MWCNT-COOH ima za jedan red veću električnu vodljivost od PLA+MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> sustava.<sup>26</sup>



Slika 20. Električna vodljivost PLA sustava s različitim MWCNT nanopunilima<sup>25,26</sup>

Iz provedene analize ranijih istraživanja može se zaključiti da modifikacija MWCNT ima vrlo složen utjecaj na toplinsku vodljivost, pri čemu ista modifikacija može s različitih stajališta imati oprečne učinke na toplinsku vodljivost. Primjerice, modifikacija COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> skupinama sa stanovišta dispergiranosti ima pozitivan učinak, međutim sa stanovišta kristalnosti PLA matrice učinak je negativan. S obzirom na navedeno vrlo je teško objasniti dobivene rezultate toplinske vodljivosti PLA sustava, odnosno učinke koje uzrokuje različita modifikacija MWCNT nanopunila.

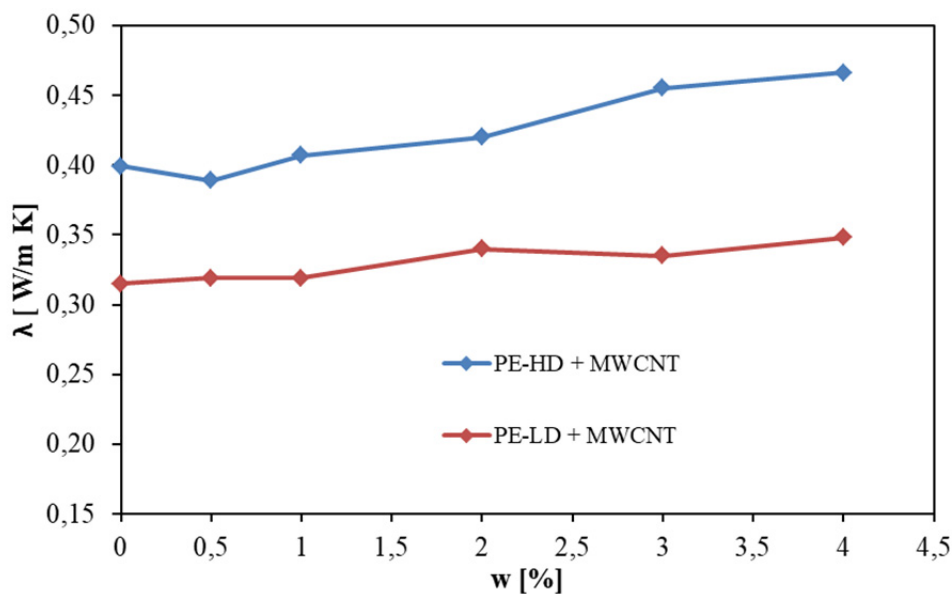
#### 4.3. Utjecaj vrste polietilenske matrice na toplinsku vodljivost PE+MWCNT sustava

Ispitivanje utjecaja vrste odnosno stupnja kristalnosti polietilenske matrice provedeno je na uzorcima sustava PE+MWCNT s polietilenom visoke gustoće (PE-HD) i polietilenom niske gustoće (PE-LD) s udjelima MWCNT-a do 4%. Rezultati ispitivanja toplinske vodljivosti prikazani su u Tablici 7 i na Slici 21.

Eksperimentalni rezultati pokazuju mali porast toplinske vodljivosti u polietilenskim sustavima dodatkom ugljikovih nanocjevčica. Za čisti polietilen visoke gustoće (PE-HD) izmjerena je toplinska vodljivost od 0,399 W/mK. Dodatkom ugljikovih nanocjevčica od 4% toplinska je vodljivost porasla na 0,466 W/mK dakle, za 0,067 W/m K. Polietilenskoj matrici niske gustoće (PE-LD) izmjerena toplinska vodljivost iznosi 0,315 W/mK, a uz 4% dodanih ugljikovih nanocjevčica 0,348 W/mK. Porast toplinske vodljivosti za sustav PE-LD manji je nego za sustav PE-HD, a iznosi 0,033 W/mK.

Tablica 7. Toplinska vodljivost, povećanje toplinske vodljivosti i postotak povećanja toplinske vodljivosti na uzorcima PE-HD+ MWCNT i PE-LD+MWCNT

Uzorak	$\lambda$ [ W/ m K]	$\Delta$ [ W/ m K]	$\Delta p$ [ % ]
PE-HD	0,399	0,000	0,000
PE-HD + MWCNT 0,5 %	0,389	-0,010	-2,506
PE-HD + MWCNT 1 %	0,407	0,008	2,005
PE-HD + MWCNT 2 %	0,420	0,021	5,263
PE-HD + MWCNT 3%	0,455	0,056	14,035
PE-HD + MWCNT 4%	0,466	0,067	16,792
PE-LD	0,315	0,000	0,000
PE-LD + MWCNT 0.5 %	0,319	0,004	1,270
PE-LD + MWCNT 1 %	0,319	0,004	1,270
PE-LD + MWCNT 2 %	0,340	0,025	7,937
PE-LD + MWCNT 3 %	0,335	0,020	6,349
PE-LD + MWCNT 4 %	0,348	0,033	10,476



Slika 21. Toplinska vodljivost sustava PE – HD i PE – LD u ovisnosti o udjelu MWCNT-a u polimernoj matrici

Usporedbom rezultata porasta toplinske vodljivosti uzrokovanog čistim ugljikovim nanocjevčicama može se ustanoviti da se u PLA sustavima može puno znatnije povećati toplinska vodljivost dodatkom ugljikovih nanocjevčica. Naime, porast vodljivosti u PLA

sustavima iznosi maksimalno za oko 80%, a u PE sustavima 10% - 16% za isti maseni udio ugljikovih nanocjevčica od 4%.

Prikazani rezultati pokazuju da je vrijednost toplinske vodljivosti PE-HD (0,399 W/mK) znatno viša od vodljivosti PE-LD (0,319W/mK). Ova razlika pripisuje se znatno većem stupnju kristalnosti PE-HD, što je dokazano ranijim istraživanjima<sup>28</sup>, budući da je prijenos fonona u uređenim kristalnim strukturama znatno učinkovitiji te je toplinska vodljivost veća.

Za oba istraživana sustava na osnovi polietilena uočava se porast toplinske vodljivosti dodatkom MWCNT nanopunila. Međutim, povećanje je znatnije za sustave s PE-HD (Tablica 7, Slika 21). Kako bi se objasnili dobiveni rezultati analizirani su rezultati ranijih istraživanja ovih sustava. Ranija istraživanja ovih sustava pokazala su da tijekom kristalizacije PE-HD dolazi do koncentracije MWCNT nanopunila u izdužena područja, dok je u PE-LD matrici punilo gotovo homogeno raspodijeljeno, ali lošije dispergirano što je navedeno kao razlog znatnijeg povećanja električne vodljivosti dodatkom MWCNT-a u PE-HD nego u PE-LD matricu.<sup>27</sup> Ovakva morfologija u PE-HD+MWCNT omogućava lokalizaciju toplinski vodljivih putova te znatnije povećanje toplinske vodljivosti. U skladu s ovim objašnjenjem su i znatno veće vrijednosti električne vodljivosti sustava PE-HD+MWCNT koje su dobivene u ranijim istraživanjima<sup>27</sup>. Osim toga ranija istraživanja ovih sustava su pokazala da dodatak MWCNT-a u PE-LD smanjuje kristalnost polimera i uzrokuje nastajanje lošije uređenih kristalnih formi. Nasuprot tome dodatak MWCNT-a u PE-HD povećava stupanj kristalnosti te da nastaju bolje uređene kristalne forme<sup>28</sup>. Dosadašnjim istraživanjima<sup>28</sup> ovisnosti toplinske vodljivosti o polimernoj matrici ustanovljeno je da polietilen visoke gustoće (PE-HD) ima bolju toplinsku vodljivost zbog svoje pravilnije kristalnosti koja uzrokuje smanjenje međupovršinskog otpora između PE-HD i CNT-a. Prisutnost geometrijski pravilne kristalne rešetke koja uzrokuje jake veze među makromolekulama neophodna je za učinkoviti prijenos fonona.<sup>2</sup>

Navedene spoznaje ranijih istraživanja objašnjavaju znatniji porast toplinske vodljivosti PE-HD+MWCNT sustava nego PE-LD+MWCNT sustava koje se mogu pripisati morfologiji koja omogućava lokalizaciju toplinski vodljivih putova te povećanju stupnja kristalnosti i nastajanju uređenijih kristalnih formi PE-HD matrice nego u PE-LD. Ovi razlozi osiguravaju učinkovitiji prijenos fonona i stoga znatnije povećanje toplinske vodljivosti PE-HD matrice nego PE-LD matrice.

## 5. ZAKLJUČAK

- Ispitivanjem ovisnosti toplinske vodljivosti sustava PLA+MWCNT o debljini uzroka uočeno je da nema znatne razlike u toplinskoj vodljivosti uzoraka s obzirom na njihovu debljinu.
- Rezultati mjerenja toplinske vodljivosti sustava PLA+ MWCNT pokazuju da dodatak višestijenih ugljikovih nanocjevčica PLA matrici uzrokuje znatan porast toplinske vodljivosti. Dodatak od 4% mas ugljikovih nanocjevčica u PLA matricu uzrokuje porast vodljivosti od 80%.
- Ispitivanjem utjecaja funkcionalizacije MWCNT-a na toplinsku vodljivost sustava PLA+MWCNT zaključeno je da funkcionalizacija MWCNT-a ima složen utjecaj na toplinsku vodljivost. Ista funkcionalizacija može s različitih stajališta imati oprečne učinke. Funkcionalizacija COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> skupinama ima pozitivan učinak na dispergiranoost sustava, ali negativno utječe na kristalnost PLA matrice. S druge strane, funkcionalizacija COOH skupinom uzrokuje lošiju dispergiranoost, ali na kristalnost ima bolji učinak u odnosu na COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> skupinu. Iz navedenog je vrlo teško objasniti dobivene rezultate toplinske vodljivosti PLA sustava, odnosno učinke koje uzrokuje različita funkcionalizacija MWCNT nanopunila.
- Dodatak ugljikovih nanocjevčica polietilenskim sustavima uzrokuje mali porast toplinske vodljivosti. Naime, dodatak od 4 mas % MWCNT-a uzrokuje porast toplinske vodljivosti za 16% kod PE-HD i 10% za PE-LD što je znatno manje u odnosu na porast toplinske vodljivosti kod sustava PLA+MWCNT.
- Veći stupanj kristalnosti PE-HD uzrokuje smanjenje međupovršinskog otpora između PE-HD i CNT-a, a time i veću toplinsku vodljivost u odnosu na PE-LD budući da je prijenos fonona u uređenim kristalnim strukturama znatno učinkovitiji. Naime, tijekom kristalizacije PE-HD dolazi do koncentracije MWCNT nanopunila u izdužena područja. Ovakva morfologija u PE-HD+MWCNT omogućava lokalizaciju toplinski vodljivih putova te znatnije povećanje toplinske vodljivosti u odnosu na PE-LD matricu u kojoj je punilo gotovo homogeno raspodijeljeno, ali lošije dispergirano.



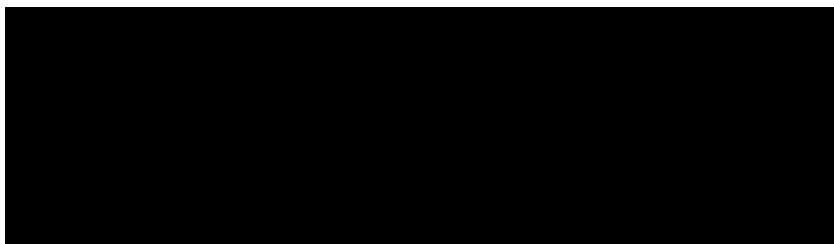
## 6. LITERATURA

1. Kurajica, S., Lučić Blagojević, S., Uvod u nanotehnologiju , Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017.
2. Han, Z., Fina, A., Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes and their Polymer Nanocomposites: A review, *Progress in Polymer Science*, **36** (2011) 914 – 944.
3. Nan, C.W., Liu, G., Lin, Y., Li, M., Interface Effect on Thermal Conductivity of Carbon Nanotube Composites, *Appl. Phys. Lett.*, **85** (2004) 3549 – 3551.
4. Clancy, T.C., Gates, T.S., Modeling of Interfacial Modification Effects on Thermal Conductivity of Carbon Nanotube Composites, *Polymer*, **47** (2006) 5990 – 5996.
5. Chen, T., Weng, G.J., Liu, W.C., Effect of Kapitza Contact and Consideration of Tube-end Transport on the Effective Conductivity in Nanotube-based Composites, *J. Appl. Phys.*, **97** (2005) 104312/ 1 – 4.
6. Foyge, M., Morris, R.D., Anez, D., French, S., Sobolev, V.L., Theoretical and Computational Studies of Carbon Nanotube Composites and Suspensions: Electrical and Thermal Conductivity, *Phys. Rev. B.*, **71** (2005) 104201/ 1 – 8.
7. Hone, J., Llaguno, M.C., Nemes, N.M., Johnson, A.T., Fischer, J.E., Walters, D.A., Casavant, M.J., Schmidt, J., Smalley, R.E., Electrical and Thermal Transport Properties of Magnetically Aligned Single Wall Carbon Nanotube Films, *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 666 – 668.
8. Shenogina, N., Shenogin, S., Xue, L., Keblinski, P., On the Lack of Thermal Percolation in Carbon Nanotube Composites, *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 133106/ 1 – 3.
9. Zhong, H., Lukes, J.R., Interfacial Thermal Resistance Between Carbon Nanotubes: Molecular Dynamic Simulations and Analytical Thermal Modeling, *Phys. Rev. B.*, **74** (2006) 125403/ 1 – 10.
10. Endo, M., Hayashi, T., Kim, Y.A., Large-scale Production of Carbon Nanotubes and their Applications, *Pure. App. Chem.*, **78** (2006) 1703 – 1713.
11. Song, Y.S., Youn, J.R., Influence of Dispersion States of Carbon Nanotubes on Physical Properties of Epoxy Nanocomposites, *Carbon*, **43** (2005) 1378 – 1385.
12. Zhou, Z., Wang, S., Lu, L., Zhang, Y., Zhag, Y., Isothermal Crystallization Kinetics of Polypropylene with Silane Functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes, *J. Polym. Sci. B. : Polym. Phys.*, **45** (2007) 1616 – 1624.
13. Shen, J., Hu, Y., Qin, C., Li, C., Ye, M., Dispersion Behavior of Single-walled Carbon Nanotubes by Grafting of Amphiphilic Block Copolymer, *Composites A.*, **39** (2008) 1679 – 1683.
14. Špitalsky, Z., Matejka, L., Šlouf, M., Konyushenko, E.N., Kovarova, J., Zemek, J., Kotek, J., Modification of Carbon Nanotubes and its Effect on Properties of Carbon Nanotube/Epoxy Nanocomposites, *Polym. Compos.*, **30** (2009) 1378 – 1387.
15. Hong, W.T., Tai, N.H., Investigations on the Thermal Conductivity of Composites Reinforced with Carbon Nanotubes, *Diam. Relat. Mater.*, **17** (2008) 1577 – 1581.

16. Hong, J., Lee, J., Hong, C.K., Shim, S.E., Effect of Dispersion State of Carbon Nanotube on the Thermal Conductivity of Poly(Dimethyl Siloxane) Composites, *Curr. Appl. Phys.*, **10** (2010) 359 – 363.
17. Wang, S., Liang, R., Wang, B., Zhang, C., Dispersion and Thermal Conductivity of Carbon Nanotube Composites, *Carbon*, **47** (2009) 53 – 57.
18. Cai, D., Song, M., Latex Tecnology as a Simple Route to Improve the Thermal Conductivity of a Carbon Nanotube / Polymer Composite, *Carbon*, **46** (2008) 2107 – 2112.
19. Minus, M.L., Chae, H.G., Kumar, S., Interfacial Crystallization in Gel-spun Poly(Vinil Alcohol)/Single Wall Carbon Nanotube Composite Fibers, *Macromol. Chem. Phys.*, **210** (2009) 1799 – 1808.
20. Perrot, C., Piccione, P.M., Zakri, C., Gaillard, P., Poulin, P., Influence of the Spinning Conditions on the Structure and Properties of Polyamide 12/Carbon Nanotube Composite Fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114** (2009) 3515 – 3523.
21. Ghose, S., Watson, K.A., Working, D.C., Connell, J.W., Smith Jr., J.G., Sun, Y.P., Thermal Conductivity of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer/Nanofiller Blends, *Compos. Sci. Technol.*, **68** (2008) 1843 – 1853.
22. Hagenmueller, R., Guthy, C., Lukes, J.R., Fischer, J.E., Winey, K.I., Single Wall Carbon Nanotube/Polyethylene Nanocomposites: Thermal and Electrical Conductivity, *Macromolecules*, **40** (2007) 2417 – 2421.
23. Liao, S.H., Yen, C.Y., Weng, C.C., Lin, Y.F., Ma, C.M., Yang, C.H., Tsai, M.C., Yen, M.Y., Hsiao, M.C., Lee, S.J., Xie, X.F., Hsiao, Y.H., Preparation of Properties of Carbon Nanotube/Polyethylene Nanocomposite Bipolar Plates for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, *J. Power Sources*, **185** (2008) 1225 – 1232.
24. Batur, A., Utjecaj ugljikovih nanocjevčica na toplinska svojstva i stabilnost polilaktida / diplomski rad. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 26. rujna 2014., mentor Lučić Blagojević, S.
25. Brletić, D., Utjecaj ugljikovih nanocjevčica na mehanička i električna svojstva polilaktida / diplomski rad. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 16. srpnja 2014., mentor Lučić Blagojević, S.
26. Kazalac, A., Utjecaj obrade ugljikovih nanocjevčica na strukturu i svojstva polilaktida / diplomski rad. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 16. srpnja 2015., mentor Lučić Blagojević, S.
27. Stančić, N., Mehanička i električna svojstva PE/MWCNT nanokompozita /završni rad – prediplomski studij. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 21. rujna 2016., mentor Lučić Blagojević, S.
28. Schlosser, D., Toplinska svojstva i stabilnost PE/MWCNT nanokompozita, / završni rad – prediplomski studij. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 21. rujna 2016., mentor Lučić Blagojević, S.

## ŽIVOTOPIS

Ruth Eva Jensch



### OBRAZOVANJE

2015. - sada

Preddiplomski studij kemijskog inženjerstva, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

2014. – 2015.

Preddiplomski studij ekoženjerstva, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

2010. – 2014.

Opća gimnazija, Srednja škola Ambroza Haračića, Mali Lošinj

### OSOBNJE VJEŠTINE

Materinski jezik

hrvatski i njemački

Ostali jezici

engleski

Poznavanje rada u programskim paketima:

Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint, Outlook)

Wolfram Mathematica

MatLab

Vozačka dozvola:

AM, B, F, G kategorija

voditelj brodice / boat skipper B kategorija