

Utjecaj modifikacije višestijenih ugljikovih nanocjevčica na svojstva poliuretana

Zeljko, Martina

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:149:427969>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-27**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Kemija i inženjerstvo materijala

Martina Zeljko

UTJECAJ MODIFIKACIJE VIŠESTIJIENIH UGLJIKOVIH
NANOCJEVČICA NA SVOJSTVA POLIURETANA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Red. prof. dr .sc. Sanja Lučić Blagojević,

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

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, *rujan* 2016.

Zahvaljujem se mentorici dr. sc. Sanji Lučić Blagojević na pomoći, savjetima i razumjevanju tijekom izrade ovog rada.

Najljepše zahvaljujem svojoj majci Mili i ocu Marinku na nesebičnoj podršci tijekom studiranja. Zahvaljujem i ostalim članovima obitelji koji su me podržavali.

Zahvaljujem dragim prijateljima i kolegama što su mi uljepšali i sa mnom proživjeli studentske dane.

SAŽETAK

U ovom radu prvo su karakterizirane višestijene ugljikove nanocjevčice (MWCNT) te MWCNT modificiranih $-COOH$ skupinama. Karakterizacija MWCNT, MWCNT- $COOH$ provedena je Ramanovom spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom, zatim pomoću pretražne elektronske mikroskopije, mjerenjem kontaktnog kuta, te određivanjem disperzivnosti u različitim otapalima. Zatim je istraživana učinkovitost dodatka MWCNT te MWCNT- $COOH$ u rasponu udjela od 0-4% mas. na svojstva poliuretana. Uzorci nanokompozita pripremljeni su postupkom iz otopine poliuretana u acetonu te polaganim sušenjem otopina na sobnoj temperaturi. Učinak dodatka nanopunila na sferolitnu strukturu poliuretana te raspodjeljenost nanopunila u PU matrici analizirana je optičkom polarizacijskom mikroskopijom. Toplinska svojstva u neizotermnim i izotermnim uvjetima istraživana su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), a toplinska stabilnost termogravimetrijskom analizom (TGA). Električna provodnost uzoraka određivana je metodom četiri kontakta. Utjecaj dodatka punila na mehanička svojstva PU kompozita ispitana je testom jednoosnog istezanja.

Ramanova spektroskopija pokazala je da MWCNT imaju veći udio nečistoća nego MWCNT- $COOH$. TGA analiza pokazala je da su MWCNT- $COOH$ toplinski stabilnije od MWCNT. Rezultati SEM analize pokazali su da funkcionalizacija ne utječe na stupanj agregacije. Rezultati kontaktni kuteva ukazuju da se funkcionalizacijom s $-COOH$ skupinom uvelike mijenja polarnost nanocjevčica. Rezultati određivanja disperzivnosti pokazali su da su obje vrste nanocjevčica jako dobro dispergirane u acetonu. Optička polarizacijska mikroskopija pokazala je da dodatak oba punila razrušava krupnu sferolitnu morfologiju poliuretana. Uočeno je da su na makrorazini modificirane MWCNT- $COOH$ bolje dispergirane u masi uzorka nego čiste MWCNT. DSC rezultati pokazali su da u neizotermnim uvjetima do određenog udjela dodatak obje vrste MWCNT ubrzavaju kristalizaciju mekog segmenta poliuretana. U uvjetima izotermne kristalizacije MWCNT također znatnije ubrzavaju kristalizaciju nego MWCNT- $COOH$. Rezultati termogravimetrijske analize upućuju da se dodatkom obje vrste MWCNT znatno poboljšava toplinska stabilnost u čitavom rasponu udjela nanopunila. Rezultati vodljivosti pokazali su da se i dodatkom malih udjela MWCNT vodljivost znatno povećava. Rezultati ispitivanja mehanički svojstava nanokompozita ukazuju da dodatak obje vrste MWCNT punila snižava prekidnu čvrstoću i prekidno istezanje kompozita.

Ključne riječi : PU/MWCNT, PU/MWCNT- $COOH$, morfologija, kristalnost, toplinska svojstva, električna svojstva, mehanička svojstva

ABSTRACT

In this study carbon nanotubes (MWCNTs) and MWCNTs modified with COOH groups were characterized. Characterization of MWCNTs, MWCNTs-COOH was performed by Raman spectroscopy, thermal analysis, then using scanning electron microscopy, by measuring the contact angle, and determining dispersibility in various solvents. After that the effect of the addition of MWCNTs and MWCNTs-COOH in range of 0-4% wt. on the properties of polyurethane were investigated. Samples of nanocomposite were prepared from solution of polyurethane in acetone and slowly drying the solution at room temperature. The effect of the addition of nanofiller on spherulite structure of polyurethane and distribution nanofiller in PU matrix were analyzed by optical polarization microscopy. Thermal properties in the non-isothermal and isothermal conditions were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal stability by thermogravimetric analysis (TGA). The electrical conductivity of the samples was determined using four probe method. Effect of the addition of fillers on the mechanical properties of PU nanocomposites was examined by uniaxial deformation test.

Raman spectroscopy showed that MWCNTs have a higher proportion of impurities than MWCNTs-COOH. TGA analysis showed that MWCNTs-COOH are more thermally stable than MWCNTs. The results of SEM analysis showed that the functionalization does not affect the degree of aggregation. The results of the contact angles indicate that the functionalization by COOH groups significantly changes the polarity of the nanotubes. The results of determining dispersibility showed that both types of nanotubes are very well dispersed in the acetone. Optical polarization microscopy showed that the addition of both nanofillers disrupts the spherulite morphology of polyurethane. It was noted that at the macro level modified MWCNTs-COOH are better distributed in the the sample than pure MWCNTs. DSC results showed that in the non-isothermal conditions up to the addition of a certain amount of both types of MWCNTs accelerate the crystallization of the soft segments of polyurethane. In terms of isothermal crystallization MWCNTs also significantly accelerate crystallization than MWCNTs-COOH. The results of thermogravimetric analysis indicate that the addition of both types of MWCNTs significantly improves the thermal stability. Conductivity results showed that the the addition of small amount of MWCNTs significantly increases the conductivity. The results of the mechanical properties of the nanocomposite show that addition of both types of fillers MWCNTs reduced tensile strength and elongation of the composite.

Keywords: PU / MWCNT, PU / MWCNT-COOH, morphology, crystallinity, thermal properties, electrical properties, mechanical properties

Sadržaj:

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1 Poliuretani	2
2.1.1 Dobivanje poliuretana	2
2.1.2 Struktura poliuretana	5
2.1.3 Toplinska svojstva poliuretana	6
2.1.4 Mehanička svojstva poliuretana	7
2.2 Ugljikove nanocjevčice	9
2.2.1 Otkriće ugljikovih nanocjevčica	9
2.2.2. Vrste i struktura ugljikovih nanocjevčica	9
2.2.3 Električna svojstva	12
2.2.4 Mehanička svojstva	13
2.2.5. Termička stabilnost ugljikovih nanocjevčica	14
2.2.7. Funkcionalizacija ugljikovih nanocjevčice	14
2.3 Polimerni nanokompoziti	16
2.3.1 Razlika u veličini čestica punilo	17
2.3.2 Veličina međupovršine	17
2.3.3 Morfologija kompozita	18
2.3.4. Udio matrice u međufaznom sloju	19
2.4 Utjecaj ugljikovih nanocjevčica na strukturu i svojstva polimera	21
2.4.1 Utjecaj ugljikovih nanocjevčica na strukturu i svojstva epoksidne smole	21
2.4.2 Utjecaj višestijenih ugljikovih nanocjevčica na svojstva i strukturu PU	25
3. EKSPERIMENTALNI DIO	33
3.1 Materijali	33
3.2 Priprava PUR/MWCNT nanokompozita	33
3.3 Karakterizacija višestijenih ugljikovih nanocjevčica	34
3.2.1 Ramanova spektroskopija	34
3.2.2 Termogravimetrijska analiza (TGA)	36
3.2.3 Pretražna elektronska mikroskopija	37
3.2.4 Mjerenje kontaktnog kuta	38
3.2.5 Svojstva dispergiranja u različitim otapalima	40
3.4 Karakterizacija PU/MWCNT i PU/MWCNT-COOH nanokompozita	41
3.4.1 Ispitivanje optičkom polarizacijskom mikroskopijom	41
3.4.2. Ispitivanje toplinskih svojstva	41
3.4.3 Kristalizacija u izoterminim uvjetima	42

3.4.4 Ispitivanje mehaničkih svojstva	42
3.4.5 Ispitivanje toplinske stabilnosti	43
3.4.6 Ispitivanje električne vodljivosti	43
4. REZULTATI I RASPRAVA	45
4.1 Karakterizacija ugljikovih nanocjevčica	45
4.1.1 Ramanova spektroskopija	45
4.1.2 Toplinska stabilnost ugljikovih nanocjevčica	46
4.1.3. Morfološka struktura uzoraka	49
4.1.4. Svojstva površine ugljikovih nanocjevčica	50
4.1.5. Dispergiranje u različitim otapalima	52
4.2 Svojstva PU nanokompozita	54
4.2.1. Nadmolekulna struktura PU kompozitnih sustava	54
4.2.2. Toplinska svojstva PU nanokompozita pri neizotermnim uvjetima	57
4.2.3. Toplinska svojstva PU nanokompozita pri izotermnim uvjetima	66
4.2.4 Mehanička svojstva	69
4.2.5 Toplinska stabilnost.....	72
4.2.6 Električna provodnost	77
5. ZAKLJUČAK	81
6. LITERATURA	83

1. UVOD

U novije vrijeme područje polimernih nanokompozita predmet su brojnih istraživanja. Polimerni nanokompoziti su višefazni sustavi u kojima je polimerna matrica kontinuirana faza, a diskontinuirana faza je punilo kojem je najmanje jedna dimenzija reda veličine nanometra. Utjecaj punila na svojstva kompozitnog materijala ovisi o kemijskoj i morfološkoj strukturi, veličini čestica, specifičnoj površini i sposobnosti uspostavljanja interakcija s polimernom matricom. Nanopunila zbog malih dimenzija čestica i velike specifične površine, a time i kontakta s polimernom matricom ostvaruju značajne promjene u strukturi, morfologiji i svojstvima polimerne matrice već pri dodatku malih udjela.

Poliuretani su značajna skupina polimernih materijala koji imaju izuzetno široku primjenu zahvaljujući širokom rasponu svojstava, koja se mijenjaju od vrlo tvrdih i čvrstih do elastomernih, što je izravna posljedica dvofazne strukture. Naime, poliuretani imaju izuzetno složenu dvofaznu morfologiju koja ovisi o odabiru dizocijanata, poliola i produživača lanca iz kojih se sintetiziraju, što utječe na formiranje tvrdih i mekih domena.

Dodatak punila u poliuretane predstavlja mogućnost daljnjeg modeliranja svojstava poliuretana. Vrlo su često korištena nanopunila zbog svojih izvrsnih svojstava.

Polimerni nanokompoziti mogu se pripremljati različitim postupcima; umješavanjem nanočestica u talinu polimera, umješavanjem nanočestica u otopinu polimera, *in situ* polimerizacijom monomera u prisutnosti nanočestica i istovremenom *in situ* sintezom nanočestica i polimera. Način pripreme utječe na raspodjeljenost i dispergiranost punila u polimernoj matrici, a time i na svojstva nanokompozita.

Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj dodatka višestijenih ugljikovih nanocjevčica na morfologiju, kristalnost, toplinska svojstva, električna svojstva te na mehanička svojstva termoplastičnog poliuretana. Daljni cilj bio je istražiti razlike u strukturi i svojstvima poliuretanskih nanokompozita sa MWCNT te sa modificiranim nanocjevčicama MWCNT-COOH.

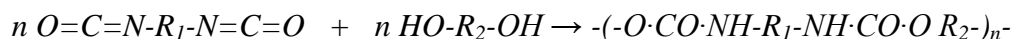
2. TEORIJSKI DIO

2.1 Poliuretani

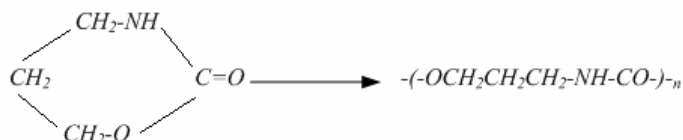
Poliuretani¹ polimeri su koji u svojim makromolekulama sadrže karakterističnu uretansku skupinu (-NH-CO-O-), mogu također sadržavati i druge dušikove strukture te makromolekulne dijelove s esterskim, eterskim i sličnim skupinama. Makromolekule poliuretana mogu biti linearne, razgranate i molekulno umrežene, što uz veći broj monomernih vrsta daje velike mogućnosti promjene svojstva. Prema fizikalnim svojstvima primjenjuju se kao celularni, pjenasti materijali, plastične mase, elastomeri, vlakna, premazi i ljepila.

2.1.1 Dobivanje poliuretana

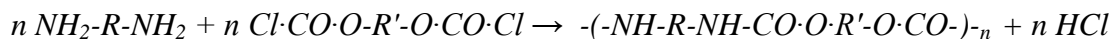
Prve poliuretane dobio je njemački kemičar Otto Bayer još 1937. Wurtzovom sintezom, stupnjevitom polimerizacijom diizocijanata i diola, što je danas osnovna reakcija njihova dobivanja.



Poliuretani nastaju i lančanim reakcijama polimerizacije, otvaranjem prstena cikličkih uretana npr. oksazolona:



Ali i reakcijama polikondenzacije između bisklorformata i diamina:



Ove dvije reakcije sinteze vrlo se rijetko primjenjuju zbog složenog postupka i zbog skupoće samog monomera.

Za dobivanje poliuretana upotrebljava se veliki broj izocijanata, ali najveću upotrebu imaju aromatski izocijanati, prije svega toluen-diizocijanat (TDI), difenil-4,4'-diizocijanat (MDI) i njegov oligomer (PMPPI). Dizocijanati kao što su heksametilen-1,6-diizocijanat,

1-izocijanat-3,5,5-trimetil-5-izocijantmetilcikloheksan i naftalen-1,5-diizocijanat se manje koriste za dobivanje poliuretana. Osim izocijanata i diizocijanata upotrebljavaju se dihidroksidi

monomera, a najčešći su niskomolekulski polieteri, poliesteri i polibutadieni čija je relativna molekulska masa do 3 000, zatim se upotrebljavaju 1,4-butandiol, etilen-glikol, glicerol i neki prirodni dioli kao što su ricinusovo ulje, trigliceridi hidroksioleinske kiseline i sorbitol.

Pri procesu dobivanja poliuretana otežavajući je čimbenik velika kemijska reaktivnost izocijanata zbog kojeg nastaje niz sporednih reakcija. Tako izocijanati reagiraju s vodom dajući nestabilnu karbaminsku kiselinu koja raspadom daje primarni amin i ugljikov dioksid. Ova reakcija se koristi za dobivanje celularnih poliuretana jer nastali CO_2 ujedno djeluje kao sredstvo za pjenjenje:

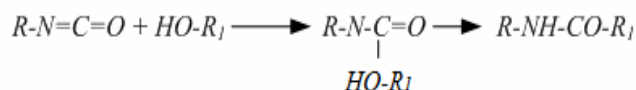


Nastali primarni amin može dalje reagirati s izocijanatom dajući ureu, a s viškom izocijanata biuretenu strukturu:



Slično nastaje umreženi poliuretan tako da linearne molekule nastale reakcijom kiselinskih skupina s viškom izocijanata stvaraju alofanantne strukture. Homopolimerizacija diizocijanata uz nastajanje polimera visokih molekulskih masa zbiva se samo pri nižim temperaturama uz prikladne inicijatore. Pri višim temperaturama nastaju nestabilne dimerne strukture (uret-dioni), a pri još višima stabilni ciklički izocijanurati. Ti su ciklički trimeri velike toplinske postojanosti i u uvjetima gorenja, pa je to temeljna reakcija sinteze vrste poliuretana smanjene gorivosti. Kemijska reaktivnost izocijanata proizlazi iz raspodjele elektronske gustoće te skupine u kojoj je ugljikov atom izrazit elektron-akceptor, dok je dušik jak, a kisik slab elektron-donor.

Osnovna reakcija nastajanja poliuretana je zato nukleofilna adicija spojeva s aktivnim vodikovim atomima na ugljikov atom izocijanatne skupine:



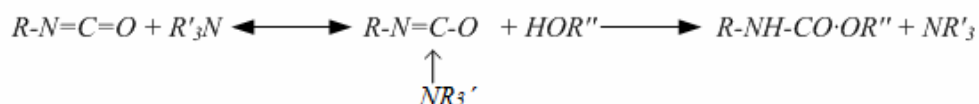
Aktivni vodikov atom imaju spojevi kao alkoholi, fenoli, amini i voda, u kojima je vodik dovoljno reaktivan da se može zamjeniti alkalijskim metalima. Svaka alkilna, (R) skupina s većim elektron-akceptorskim svojstvima povećava parcijalni pozitivni naboj C-atoma

izocijanatne skupine i na taj način njezinu reaktivnost. Svaka R₁ skupina poliola ili drugih spojeva s aktivnim H-atomom, koja ima elektron-donorska svojstva povećava njihovu reaktivnost. Zato je MDI reaktivniji od TDI-a, OH skupina na primarnom C -atomu reaktivnija je od one na sekundarnom, a amini su reaktivniji od diola. Međutim na ukupnu reakciju nastajanja poliuretana osim reaktivnosti monomera utječu i sterički čimbenici, reakcijska sredina, temperatura i nadasve katalitički sustav. Velika reaktivnost izocijanata otežava kontrolu procesa dobivanja poliuretana zbog navedenog niza sporednih reakcija i proizvoda. Dobrim izborom katalitičkog sustava moguće je potpuno usmjeravati odgovarajuće reakcije i bitno utjecati na svojstva polimera. Katalizatori reakcije izocijanata i diola su terciarni amini i organometalni spojevi.

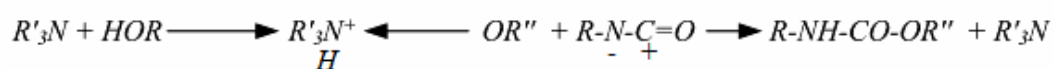
Tercijarni amini kao trietilendiamin N(CH₂CH₂)₃N kataliziraju reakciju izocijanata s primarnim alkoholima ili vodom dok organometalni spojevi kao dibutil-kositar-dilaurat kataliziraju reakciju izocijanata i poliola uz nastajanje međumolekulskih veza.

Dva su mehanizma kojima bazični katalizatori ubrzavaju reakciju:

1. Mehanizam stvaranja kompleksa izocijanat-katalizator, koji zatim brzo reagira s alkoholnom skupinom diola:



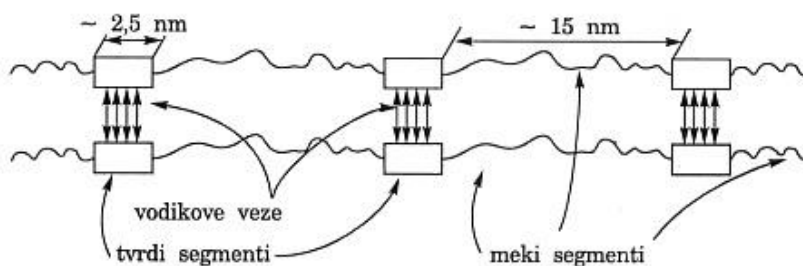
2. Mehanizam stvaranja kompleksa s hidroksilnom skupinom:



Ukupna brzina reakcije povećava se povećanjem elektrofilnosti R skupine u izocijanatu odnosno nukleofilnosti R'' skupine u diolima. Općenito su te reakcije vrlo brze, pa za određene monomere konstanta brzine reakcije za nekataliziranu reakciju iznosi $k=0,17 \times 10^{-2} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$, a za reakciju kataliziranu trietlaminom $k=23,0 \times 10^{-2} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$.

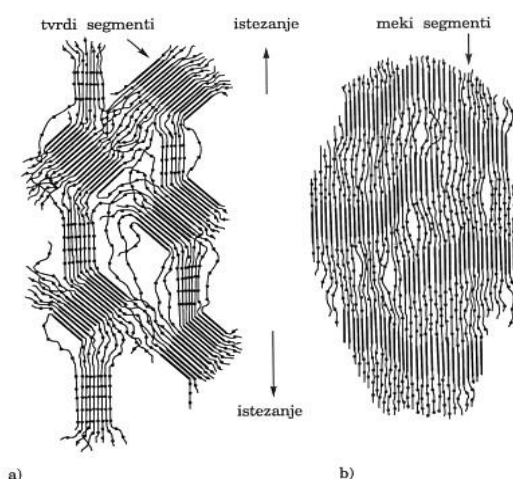
2.1.2 Struktura poliuretana

Struktura² poliuretana ovisi o izboru komponenata, njihovoj reaktivnosti kao i o metodi sinteze. Poliuretanske makromolekule dobivene sintezom iz izocijanata i smjese niskomolekulnog polimernog diola izgrađene su od segmenata blok-kopolimera. Uretanske skupine međumolekulski su povezane jakim vodikovim vezama i tvore "tvrde" segmente odnosno "tvrde" domene, a poliolna komponenta čini savitljivi dio makromolekule i naziva se "mekom" komponentom odnosno "mekom" domenom (Slika 1.). Tvrđi segmenti daju čvrstoću poliuretana i visoki modul dok meki segmenti pridonose visokim istezanjima i mogućnosti elastičnog povrata.



Slika 1. Shematski prikaz poliuretanskih blok-kopolimera

Prilikom istezanja segmenti se orijentiraju tako da povećavaju čvrstoću materijala (Slika 2.), a promjenom omjera segmenata mijenjaju se svojstva poliuretana od čvrstih do elastomernih materijala.

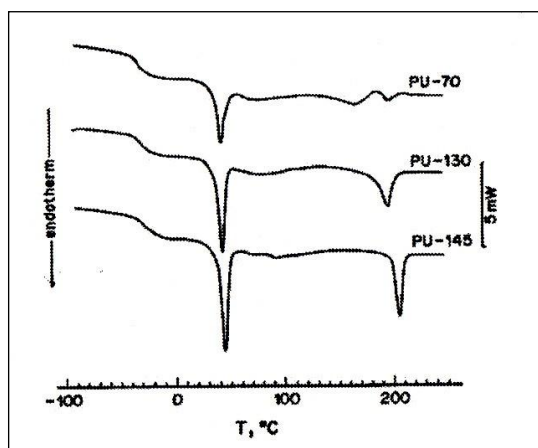


Slika 2. Shematski prikaz strukture poliuretana a) bez opterećenja b) pod izduženom deformacijom

Na temperaturi primjene meki segmenti su u viskoznom, a kruti segmenti u staklastom ili polukristalnom stanju. Morfologija je definirana kao znanost strukturnih formi. Na tri različita nivoa strukture, može se proučavati morfologija segmentiranih poliuretana, koji se razlikuju u veličini domena. Središnji nivo razlikuje dvije fazne strukture, dimenzija reda veličine 5-100 nm. Veća povećanja ukazuju na grublje, krupnije strukturne forme kao što su sferuliti (mikronsko područje) i može se promatrati optičkim mikroskopom.

2.1.3 Toplinska svojstva poliuretana

Prema⁴ ranijim istraživanjima temperatura pripreme bitno utječe na toplinska svojstva poliuretana. Termogram DSC poliuretana pripremljenih na različitim temperaturama pokazuje tri prijelaza u rasponu od -100°C do 250°C. Prvi prijelaz se uočava pri temperaturi od -31 °C do -29 °C što se pripisuje staklastom prijelazu mekih segmenata makromolekule. Drugi prijelaz je endoterman na temperaturi od 41 °C do 43 °C (T_{m1}) i treći prijelaz na temperaturi od 195 °C do 205 °C koji predstavlja talište tvrdih segmenata sferulita (T_{m2}), (Slika 3.).



Slika 3. DSC termogrammi PU filmova pripremljenih na različitim temperaturama (70 °C, 10 °C, 145 °C)

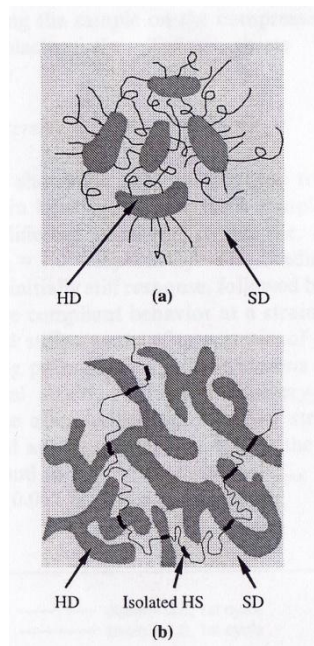
Kod PU pripremljenog pri 70 °C prijelaz T_{m2} je vrlo slab i mali egzoterm. Ovi podaci su u skladu sa podacima optičke mikroskopije gdje je utvrđen mali udio tvrdog segmenta PU pripremljenog pri 70 °C ($\Delta H_2 = 1,4$ J/g). Rezultati pokazuju kako ovi uvjeti nisu pogodni za nastajanje tvrdih segmenata dok više temperature (145 °C) pogoduju nastajanju savršenih kristala, ali u manjoj količini, zbog bržeg isparavanja otapala.

2.1.4 Mehanička svojstva poliuretana

Segmentirani⁶ poliuretani skupina su materijala u širokom rasponu upotrebe jer im se svojstva kreću od tvrdih plastika do vrlo mekih guma, što ovisi o dužini i koncentraciji mekih segmenata. Pri razmatranju mehaničkih svojstava segmentiranih poliuretana mora se uzeti u obzir kako se radi o dvije klase materijala: tvrdoj plastici i elastomerima od kojih zadnja ima veći interes primjene. Elastomeri su definirani kao materijali koji pokazuju visoke reverzibilne deformacije, a u cilju dobivanja reverzibilnosti istezanja elastomeri moraju biti umreženi. U segmentiranim PU postoje umreženja koja mogu biti fizikalne i kemijske prirode. Tvrdi segmenti imaju ulogu fizikalnih umreženja, a s obzirom da tvrde domene mogu podlijevati fizikalnim i faznim transformacijama (T_g i taljenje), ova vrsta umreženja je toplinski reverzibilna. Navedeni fenomene čine mehanička svojstva PU temperaturno ovisnima.

Elastomeri⁴ koji kristaliziraju uslijed istezanja generiraju kristalne domene, što vjerojatno započinje u visoko deformiranim područjima u blizini započetih ili već postojećih mikropukotina. Pri visokim energijama istezanja plastična deformacija domene uzrokuje rasipanje energije, što se odražava u visokoj čvrstoći i tvrdoći. Jake intermolekulske sile i visoka tendencija kristalizaciji razlog su visoke čvrstoće PU na osnovi polietera u usporedbi sa elastomerima na osnovu polietera, polibutadiena ili siloksana. Tvrde domene mogu biti efektivno sredstvo za ojačanje ukoliko se osigura da je njihov volumni udio preko 2.0, njihova veličina manja od $0.1\mu\text{m}$ i temperatura mekšanja značajno viša od mjerene temperature. Plastična deformacija tvrdih domena smanjuje koncentraciju naprezanja, odgađa nastajanje mikropukotina, otupljuje vrh pukotine što povećava čvrstoću i tvrdoću elastomera. Konačna mehanička svojstva ovise o temperaturi i stupnju istezanja.

Uz strukturne parametre, vlačna svojstva ovise o eksperimentalnim parametrima, tj. brzini istezanja i temperaturi. Jedana od bitnih metoda ispitivanja mehaničkih svojstava PU je i test histereze. Histereza se definira kao energija utrošena u toplinskoj formi⁸, koja je karakterizirana cikličkom ovisnosti krivulje opterećenja i krivulje rasterećenja uzorka. Pojava histereze kod PU je posljedica dvofaznog sastava PU kopolimera. Termoplastični PU se sastoje od različitih udjela tvrde i meke domene (*Slika 4.*) koji čine dvofaznu mikrostrukturu i uzrokuju faznu separaciju sustava koji za posljedicu ima jako izraženu histerezu. Fazna separacija često puta nije potpuna tako da se tvrdi segmenti mogu izolirati i u mekim domenama (*Slika 4.*) što u konačnici utječe na promjenu mehaničkih svojstava PU.



Slika 4. Tvrde domene (HD) i meke domene (SD) termoplastičnog poliuretana a) manji udio tvrdog segmenta b) viši udio tvrdog segmenta

Meke domene⁴ imaju temperaturu staklišta ispod 0°C pa se na sobnoj temperaturi ovaj dio PU matrice ponaša kao guma (elastičan je), dok su tvrde domene krute i taj dio makromolekule je odgovoran za pojavu histereze, trajne deformacije, visokog modula.

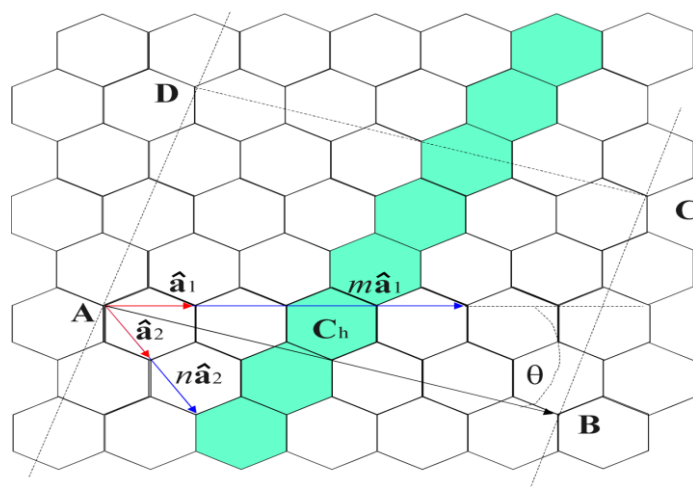
2.2 Ugljikove nanocjevčice

2.2.1 Otkriće ugljikovih nanocjevčica

Još 1959. godine Roger Bacon¹¹ je producirao slike višestijenih ugljikovih nanocjevčica. U 1980. Howard Tennant podnio je zahtjev za dobivanje patenta za metodu proizvodnje višestijenih ugljikovih nanocjevčica. 1991. godine Sumio Iijima, istraživač u NEC, nije samo slikao nanocjevčice, već je i objasnio što su zapravo i dao im ime. Iijima je ispitivanjem ugljikovih materijala pod elektronskim mikroskopom pronašao iznimno tanke materijale nalik na iglu. Ubrzo nakon toga otkriveno je da materijal ima grafitnu strukturu. Iijima je nazvao ove materijale ugljikovim nanocjevčicama jer su imale cjevastu strukturu listova ugljikovih atoma, sa debljinom od nekoliko nanometara, a dobivene su metodom električnog luka. Ugljik pri tome isparava u prisustvu katalizatora (Fe, Ni, Co, ...) u reducirajućoj atmosferi (tj. uz prisustvo inertnog plina). Samo isparavanje je uzrokovano prelaskom energije luka na grafitnu anodu, što dovodi do stvaranja plazme, no velika erozija anode ne dovodi nužno do veće proizvodnje nanocijevi. Reaktor u procesu je cilindar dimenzija otprilike 0,3 x 1 m. SWCNT se deponiraju oko katode, iznad katode, po zidovima reaktora i na njegovom dnu, dok se MWCNT deponiraju na samoj katodi.

2.2.2. Vrste i struktura ugljikovih nanocjevčica

Višestijene ugljikove nanocjevčice mogu biti jednostjenčane i višestjenčane. Višestjenčane nanocjevčice se sastoje od nekoliko koncentričnih jednostjenčanih nanocjevčica. Jednostjenčane nanocjevčice različitog tipa možemo dobiti tako da izaberemo jedan sloj grafita i smotamo ga na različite načine. U sloju grafita ugljikovi atomi su raspoređeni tako da tvore šesterokutnu rešetku. Ta dvodimenzionalna rešetka se zove grafen. Na *Slici 5.* je prikazana struktura grafena.

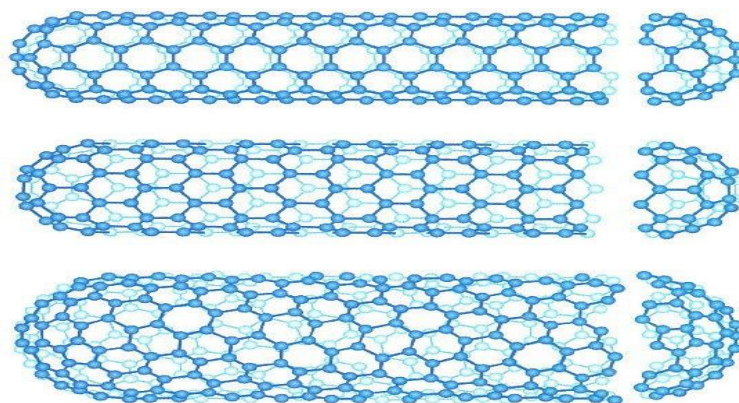


Slika 5. Šesterokutna rešetka ugljikovih atoma.

Definiramo vektor:

$$\mathbf{C}_h = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 \quad m, n \in \mathbf{Z} \quad (1)$$

gdje su \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}_2 jedinični vektori šestorokutne rešetke, a \mathbf{Z} je skup cijelih brojeva. Pomaknemo li se na rešetki od točke \mathbf{A} u smjeru vektora \mathbf{C}_h , dolazimo do točke \mathbf{B} . Raspored ugljikovih atoma oko točke \mathbf{B} jednak je rasporedu atoma oko točke \mathbf{A} . Rešetku analiziramo kao koordinatni sustav u kojem je svaki atom određen parom (m, n) . Zbog simetrije šestorokutne rešetke možemo analizirati samo $0 \leq m \leq n$. Na rešetki definiramo i kut θ , kao kut između vektora \mathbf{C}_h i \mathbf{a}_1 . Taj kut se zove kut kiralnosti (iz grčkog, engl. chiral; kiralna struktura u kemiji je ona molekula koja se ne može poklopiti sa svojom slikom u zrcalu). Vektor \mathbf{C}_h je vektor kiralnosti. Sada zamislimo da sloj grafita smotamo na način da se vrh vektora \mathbf{C}_h spoji s krajem, odnosno da se točka \mathbf{A} spoji s točkom \mathbf{B} , i točka \mathbf{C} s točkom \mathbf{D} . Na taj smo način dobili cilindrični dio nanocjevčice čiji je opseg jednak duljini vektora \mathbf{C}_h . Ako krajevima cilindra dodamo kapice od polovica kuglastih fulerena dobivamo ugljikovu nanocjevčicu. Nekad se u laboratorijima sintetiziraju i otvorene nanocjevčice. Različitim (m, n) odgovaraju cjevčice različitih promjera. Kut θ ovisi o izboru (m, n) , jer je definiran kao kut između \mathbf{C}_h i \mathbf{a}_1 . Osjenčani dio na rešetki predstavlja pojas šesterokuta koji se, kada zarolamo sloj grafita u cjevčicu, obavija oko nje poput puzavca. Postoje tri tipa nanocjevčica: fotelje (engl. armchair), cik-cak i kiralne. Razlikuju se prema kutu kiralnosti, odnosno prema vrijednostima (m, n) . Kod fotelja kut kiralnosti iznosi 30° i pojas šesterokuta je paralelan s osi cjevčice. Dobile su ime prema obliku poprečnog prstena ugljikovih atoma. Atomi su raspoređeni na taj način da veze između njih formiraju oblik koji podsjeća na fotelju. Kada je kut kiralnosti $q = 0^\circ$ formiraju se cik-cak nanocjevčice. Kod njih na poprečnom presjeku veze idu cik-cak od jednog ugljikovog atoma do drugog. Fotelje i cik-cak pripadaju tipu nekiralnih nanocjevčica. Nekiralne nanocjevčice su one kod kojih zrcalna slika ima identičnu strukturu kao i original. Kiralne nanocjevčice se formiraju kada je kut kiralnosti između 0° i 30° . Njihova zrcalna slika se ne može poklopiti s originalom. Ta su tri tipa nanocjevčica prikazana na *Slici 6*.



Slika 6. Različiti tipovi jednostjenčanih nanocjevčica. Od gore prema dolje su redom: fotelja, cik-cak i kiralna nanocjevčica

Tip nanocjevčice se može odrediti prema vrijednostima (m, n) . Nanocjevčice sa vrijednostima (m, m) su fotelje. Ako je $(m, 0)$ ili $(0, n)$ nanocjevčice su cik-cak. Kiralne nanocjevčice određuju (m, n) , pri čemu je $m \neq n$. Pregled strukture višestijenih ugljikovih nanocjevčica prikazan je u *Tablici 1.*

Tablica 1. Klasifikacija višestijenih ugljikovih nanocjevčica

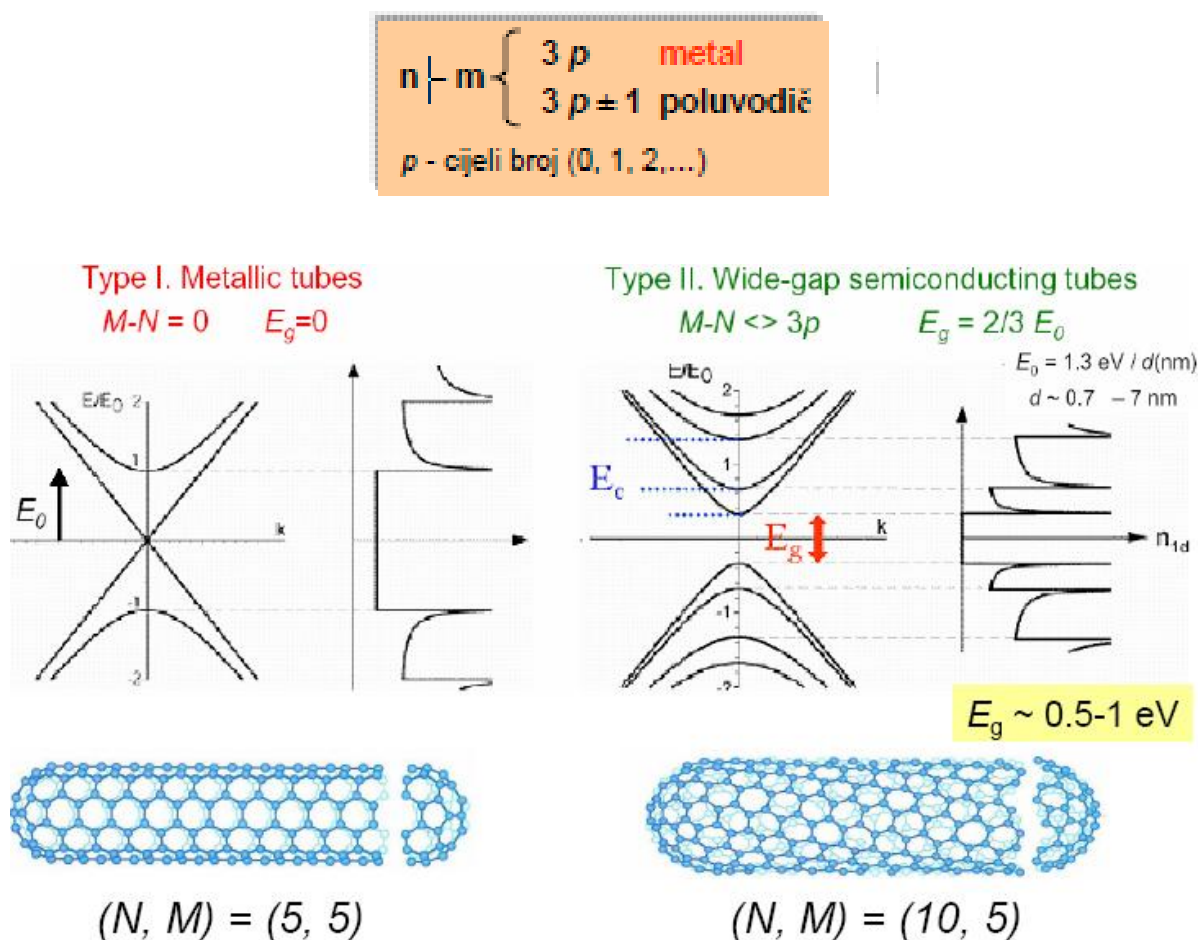
Tip nanocjevčice	Kut kiralnosti θ	Kiralni vektor C_h	Izgled presjeka nanocjevčice
fotelje	30°	(m, m)	
cik-cak	0°	$(m, 0)$	
kiralne	$0 < \theta < 30^\circ$	(m, n)	mješavina presjeka fotelja i cik-cak

Višestijene ugljikove nanocjevčice su školne formiranju snopova što čini njihovu nadmolekulnu strukturu. Zbog postojanja delokaliziranih π veza izvan i unutar površine stjenke, cjevčice imaju mogućnost uspostavljanja van der Waalsove interakcije s drugim molekulama ili međusobno, a to dovodi do spontanog agregiranja SWCNT u kristalne snopove (engl. ropes), koji mogu sadržavati nekoliko i do stotine cjevčica. Pakiranje cjevčica u snop je pravilno s parametrom

ćelije ~ 1.7 nm za promjer cjevčica 1.4 nm. Samo cjevčice sličnog promjer mogu kokristalizirati, a presjek snopa može biti nepravilan.

2.2.3. Električna svojstva

Preklapanjem pz orbitala formira se π (vezna) i π^* (protuvezna) vrpca koje su odvojene Fermijevim nivoom^{12,13}. Stoga su pz orbitale najznačajnije za određivanje električnih svojstava nanocjevčica. Višestijene ugljikove nanocjevčice mogu biti metali ili poluvodiči, ovisno o promjeru nanocjevčice i njihovoj kiralnosti tj. načinu kako su savijene. Na Slici 7. prikazane su vrste nanocjevčica.



Slika 7. Prikaz metalnih i poluvodičkih nanocjevčica

Višestijene ugljikove nanocjevčice pokazuju široku primjenu kao punila u različitim nanokompozitima. Povećavaju električnu vodljivost materijala za nekoliko redova veličina, ne mijenjajući svojstva samih polimera kao što su niska masa, niska viskoznost taline itd. Ovako

vodljivi polimeri mogli bi se koristiti kao vodljivi premazi te kao zaštita od elektromagnetskih smetnji.

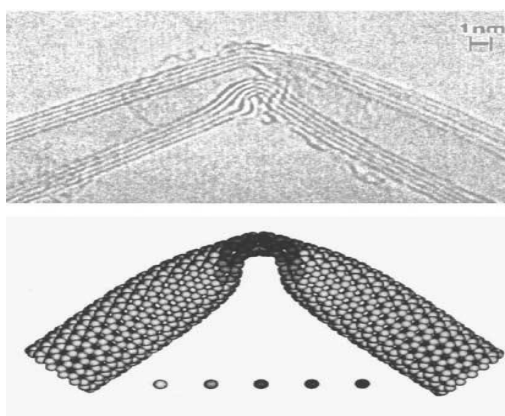
2.2.4. Mehanička svojstva

Istraživanja¹⁶ su pokazala da višestijene ugljikove nanocjevčice posjeduju izvanredana mehanička svojstva poput iznimno visokog modula elastičnosti i otpornosti na lom, kao što je i prikazano u *Tablici 2*.

Tablica 2. Prikaz modula elastičnosti za različite materijale

Materijal	Modul elastičnosti (GPa)
Čelik	190-210
SWcNT	1,000+
Dijamant	1,050-1,200

Iijima i suradnici su ispitivali reakciju nanocjevčica pod velikim opterećenjima pomoću molekularne dinamičke simulacije. Simulirali su savijanje SWCNT i MWCNT pod velikim kutovima, tj. ispitivali deformacijska svojstva. Njihovi eksperimentalni i teorijski podaci su pokazali da su višestijene ugljikove nanocjevčice iznimno fleksibilne. Savijanje je potpuno reverzibilno pri kutovima do 110°. *Slika 8.* pokazuje njihove eksperimentalne rezultate koji pokazuju izuzetnu otpornost nanocjevčica velikim naprezanjima.



Slika 8. TEM mikrografija i računalna simulacija savijanja ugljikovih nanocjevčica

Modul elastičnosti za SWCNT ovisi o radijusu cijevi i o kiralnosti. Elastična svojstva MWCNT nisu osjetljiva na kiralnost, promjer cijevi i broj slojeva. Elastična svojstva su ista za ugljikove

nanocjevčice koje imaju radijus veći od 1 nm. Kako se MWCNT sastoje od koncentričnih SWCNT koje zajedno drže slabe Van der Waalsove sile, prilikom izvijanja nanocijevi može doći do radijalnog pomaka međuslojeva, pri čemu ti međuslojni pomaci nisu zanemarivi, osim ako Van der Waalsove sile nisu izrazito jake.

2.2.5. Termička stabilnost ugljikovih nanocjevčica

Kristalaste nanocjevčice^{16,17} pokazuju najveću izmjerenu toplinsku vodljivost od svih do sada poznatih materijala. Toplinska vodljivost, k , za čisti dijamant iznosi $2000-2500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, a za grafit pri sobnoj temperaturi doseže $2000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Prema nekim proračunima, vrijednosti za izolacijske višestijene ugljikove nanocjevčice (10,10) pri sobnoj temperaturi mogu doseći vrijednost od $6600 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Ranija su eksperimentalna istraživanja provedena na snopu cjevčica s jednom stjenkom, pri čemu se vodljivost uzorka, koji je činio snop zapetljenih cjevčica, na sobnoj temperaturi kretala između vrijednosti od $2 - 35 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Vrijednosti za pojedinačne snopove vlakna iznosile su $1750 - 5800 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Također, ista su mjerenja izvedena i pri temperaturi od 7 K , prilikom čega je kod grafita zabilježena značajna razlika u toplinskoj vodljivosti.

Mjerenja toplinske vodljivosti pojedinačnih nanocjevčica sa jednom stjenkom do sada nisu provedena, što svakako predstavlja veliki eksperimentalni izazov. Kod višestjenčanih cjevčica je zabilježena velika vodljivost, barem za one dobivene metodom električnog luka. Prilikom ispitivanja dobivene su vrijednosti veće od $3000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ na sobnoj temperaturi. Za cjevčice dobivene katalitičkim postupkom vodljivost je značajno manja i kreće se oko $200 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Dodatak ugljikovih nanocjevčica polimernoj matrici poboljšava toplinska svojstva i stabilnost nanokompozita.

2.2.7. Funkcionalizacija ugljikovih nanocjevčice¹⁸

Kako se višestijene ugljikove nanocjevčice sastoje od sp^2 hibridnih ugljikovih atoma koji mogu kemijski reagirati, na njihovu površinu mogu se vezati željene funkcionalne skupine (kovalentna funkcionalizacija). Nanocjevčice se mogu također nekovalentno funkcionalizirati, pri čemu se nekovalentne interakcije uspostavljaju između nanocjevčica i željene skupine ili molekule. Nanocjevčice se najčešće funkcionaliziraju iz tri razloga: a) smanjenje sklonosti aglomeraciji, b) poboljšanje interakcija (kovalentno i nekovalentno) s polimernom matricom i c) uvođenje posebnih funkcionalnosti samim nanocjevčicama u svrhu ispunjavanja pojedinih ciljeva.

Funkcionalizacija se može provoditi:

- a) mehanički, gdje dolazi do usitnjavanja nanocjevčica te nastajanja reaktivnih mjesta mehaničkim putem;
- b) zračenjem, gdje energija zračenja stvara reaktivna mjesta na nanocjevčicama;
- c) fizikalno-kemijskim metodama, gdje određena molekula, spoj ili tvar kemijski reagira s ugljikovim atomima nanocjevčice (kovalentno funkcionaliziranje) ili uspostavlja interakcije s ugljikovim nanocjevčicama (nekovalentno funkcionaliziranje).

Mehanička funkcionalizacija

Kod ovog procesa dolazi do usitnjavanja nanocjevčica u nekoliko stupljenja: u atmosferi dušika ili vakuumu, propuštanjem reaktivnog plina prilikom usitnjavanja, uklanjanje suvišnog plina propuhivanjem dušika ili u vakuumu te ispitivanje i sušenje modificiranih nanocjevčica. Kod ovog usitnjavanja dolazi do pucanja veza na nanocjevčicama i nastajanje defekata, upravo zbog tih defekata dolazi do stvaranja reaktivnih mjesta na koja se vežu molekule ili dijelovi molekula reaktivnog plina. Ovako nastale nanocjevčice podjednake su duljine, ali se smanjuje omjer duljine i širine.

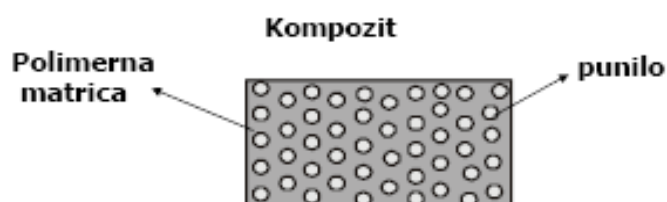
Funkcionalizacija zračenjem

Površina nanocjevčica se tretira plazmom, γ -zračenjem i snopom elektrona. Ova funkcionalizacija ima prednosti lakše kontrole stupnjeva reakcije, niže reakcijske temperature, kratko trajanje, te ekološku prihvatljivost (nema upotrebe otapala).

Plazma generira pobuđene molekule i radikale, dolazi do stvaranja defekata na C=C vezama, odnosno mjesta za reakciju funkcionalizacije. Kod zračenja snopom elektrona može uz stvaranje defekata (mjesta vezivanja funkcionalnih skupina) doći i do skraćivanja, uzdužnog otvaranja, te raspada nanocjevčice i postepenog prelaska u amorfni ugljik.

2.3 Polimerni nanokompoziti¹³

Polimernim materijalima se dodaju sintetski ili prirodni anorganski materijali s ciljem da se poboljšaju svojstva polimernog materijala i da se snizi cijena koštanja. Od ranih početaka primjene polimernih materijala dodavala su se klasična mikro punila u obliku čestica (kalcijev karbonat...), vlakana (staklena vlakna...) ili pločastih nanopunila (mica...). Odabir faza sustava, ovisno o njihovim svojstvima omogućava krojenje (modeliranje) konačnih svojstava kompozita. Kompozitni sustavi su višefazni sustavi koji se sastoje od dva ili više istovrsnih ili različitih materijala sastavljenih radi postizanja nove vrijednosti postojećeg sustava (povećana žilavost, čvrstoća...), željene promjene svojstava ili postizanja novih svojstava. Polimerni kompozitni sustavi sastoje se od kontinuirane faze (polimerne matrice) i diskontinuirane faze (punila) (Slika 9.). Na granici te dvije faze stvara se međupovršina koja bitno utječe na promjenu svojstava kompozitnog sustava.



Slika 9. Prikaz polimernog kompozita kao višefaznog sustava

Polimerni nanokompoziti⁵ su višekomponentni sustavi koji sadržavaju polimer (matrica) i anorgansku komponentu (punilo) kojoj je najmanje jedna dimenzija manja od 100 nm. Značajne razlike između mikro i nanokompozita su posljedica razlika u veličini čestica punila, veličini međupovršine, morfologiji kompozita i udjelu matrice u međufaznom sloju.

Punilo u kompozitu uzrokuje promjene u strukturi matrice i stoga utječe na promjene u morfološkim svojstvima kompozita. Djelovanje punila u matrici ne ovise samo o njegovoj vrsti nego i o količini, raspodjeli i kemijskoj prirodi te o interakcijama koje se uspostavljaju na međupovršini matrica/punilo. Punila mogu djelovati i kao ojačavala, modelatori sustava, ali mogu bitno utjecati i slabiti mehanička svojstva kompozita. Punila anorganskog porijekla mogu utjecati na kristalnost nekih polimera. Mogu djelovati kao centri nukleacije kristalne faze i stoga iako u pravilu ne utječu na strukturnu prirodu kristalnosti, mijenjaju veličinu i broj kristalnih faza, što utječe na svojstva kompozitnog sustava.

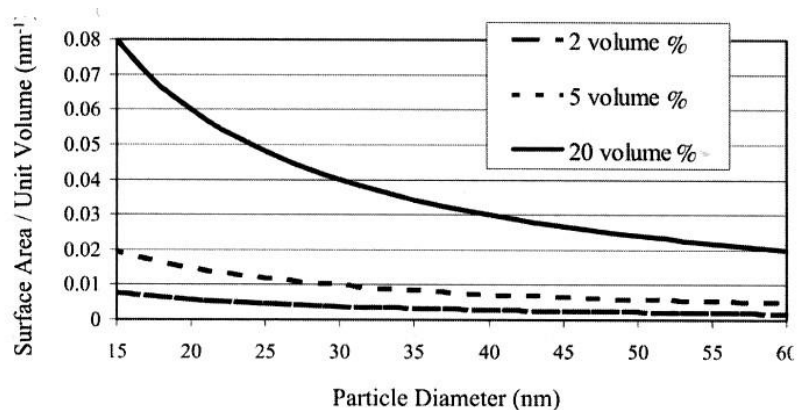
Sve karakteristike punila, od kemijske strukture, specifične površine, raspodjele veličine čestica, oblika čestica punila, utječu na kemijske, fizikalne, reološke, optičke, termičke promjene u kompozitu.

2.3.1 Razlika u veličini čestica punilo¹³

Neke od razlika između mikrokompozita i nanokompozita proizlaze jednostavno iz razlika u veličini čestica punila. Tako na primjer male čestice ne skreću značajno svjetlo pa je moguće održati optičku prozirnost (čistoću) i dobiti kompozit s dobrim električnim i mehaničkim svojstvima. Male čestice ne utječu na stvaranje velike koncentracije naprezanja pri djelovanju vanjskog opterećenja pa se može ostvariti značajnije povećanje čvrstoće kompozita. Također, mala veličina čestica može utjecati na jedinstvena specifična svojstva samih čestica. Čestice izgrađene od jednog kristala koje su optički aktivne, na makrorazini nisu podesne za rukovanje, ali se kombiniranjem s polimerom može dobiti optički kvalitetan materijal uz jednostavnost proizvodnje koju osigurava polimer.

2.3.2 Veličina međupovršine

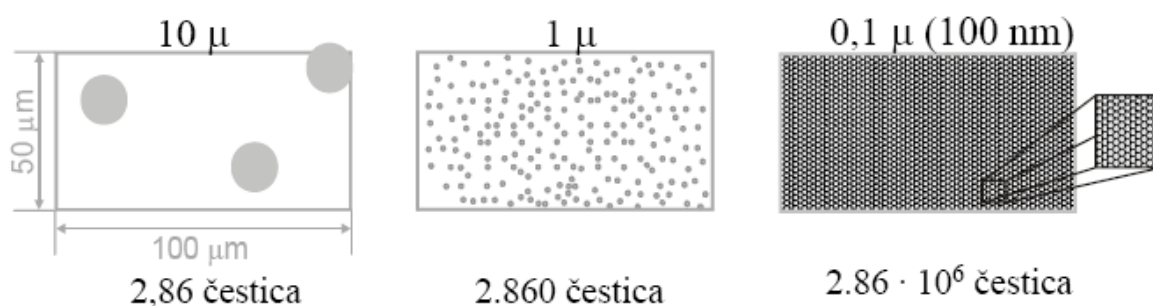
Značajne razlike između mikrokompozita i nanokompozita proizlaze iz razlike u veličini međupovršine koja se formira u kompozitu između polimera i punila. Međupovršina je izuzetno važna jer se na kontaktu dvije faze uspostavljaju međudjelovanja (disperzne, polarne ili kemijske veze). O jačini ovih međudjelovanja ovisi da li će međupovršina biti slabo mjesto u strukturi kompozita, na kojoj će doći do popuštanja ukoliko se kompozit podvrgne vanjskom opterećenju. Veličina međupovršine odgovara veličini specifične površine punila koja značajno ovisi o veličini čestica punila. Za isti volumni udio nano punilo ostvaruje daleko veću površinu kontakta (veću međupovršinu) sa okolnom polimernom matricom. Na *Slici 10.* prikazana je promjena specifične površine punila po jedinici volumena u ovisnosti o veličini sferičnih čestica koje su idealno dispergirane. Vidljivo je da se smanjenjem veličine čestica omjer volumena i površine značajno povećava.



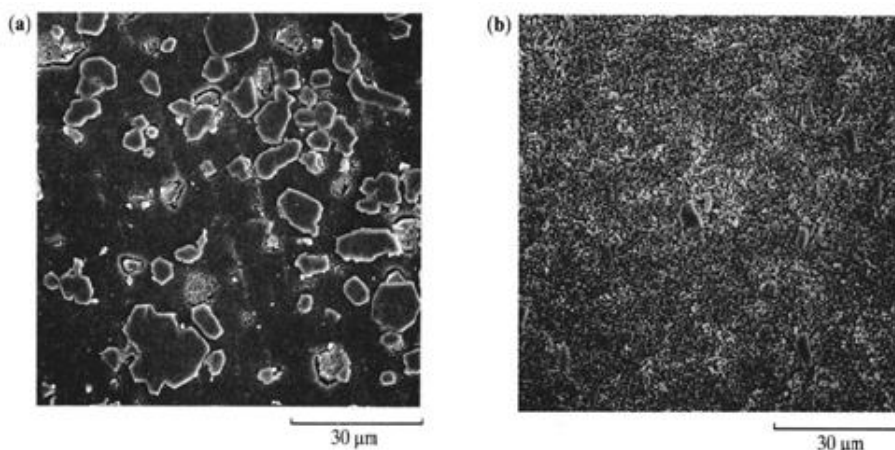
Slika 10. Specifična površina punila po jedinici volumena u ovisnosti o veličini sferičnih čestica koje su idealno dispergirane

2.3.3 Morfologija kompozita

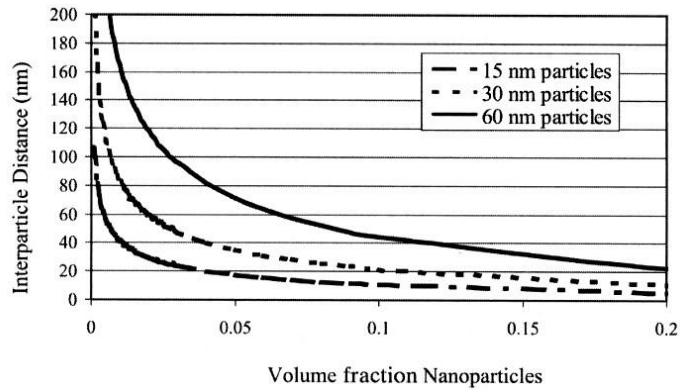
Smanjenjem veličine čestica punila na nanodimenzije za isti volumni udio u polimernoj matrici dolazi do značajnijih promjena u morfologiji višefaznih kompozita. Značajno se povećava broj čestica u sustavu i smanjuje se udaljenost između čestica punila, što osobito dolazi do izražaja u sustavima s nižim volumnim udjelom punila (*Slike 11., 12., 13.*).



Slika 11. Morfologija kompozita



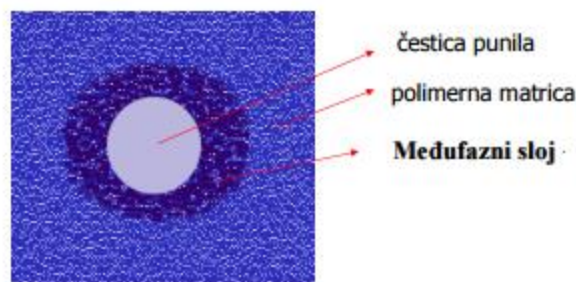
Slika 12. Primjer morfologije za a) mikro i b) nano PMMA/Al(OH)₃ kompozita



Slika 13. Promjena međučestičnog razmaka u funkciji volumnog udjela punila i veličine čestica za sferične idealno dispergirane čestice

2.3.4. Udio matrice u međufaznom sloju

Prijelaz iz jedne faze kompozitnog sustava u drugi, definira međupovršinu¹ odnosno međupovršinsko područje (Slika 14.) čija se svojstva bitno razlikuju od svojstva komponenata sustava. Međupovršina ima značajnu ulogu u prijenosu naprezanja između matrice i punila u kompozitima.



Slika 14. Međufazni sloj u kompozitima

U polimernim kompozitima međufazni sloj ima kompleksnu strukturu i svojstva koja ovise o udaljenosti od međupovršine. Razlikuje se adsorbirani sloj kojeg čine svi segmenti vezani na površinu i segmenti koji tvore petlje i krajeve lanaca. Debljina adsorbiranog sloja znatno je manja od udaljenosti od površine na kojem postoji međufazni sloj iz razloga što se promjene u adsorbiranom sloju interakcijama između makromolekula prenose dalje kroz međufazni sloj. Svojstva polimera u međufaznom sloju definirana su karakterističnim parametrima: slobodnom energijom površine punila, slobodnom energijom površine polimera i fleksibilnošću makromolekula polimera. Udio matrice u međufaznom sloju v , prema Lipatovu je:

$$v = f(S, \sigma, \gamma_s/W_c) \quad (2)$$

S – specifična površina punila, σ – fleksibilnost lanaca matrice, γ_s – energija površine punila, W_c – kohezijski rad matrice

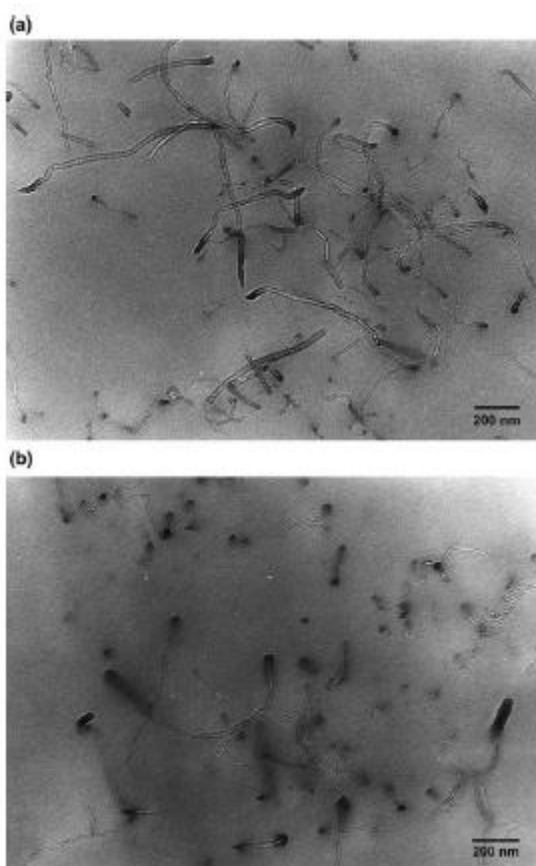
Konformacijske karakteristike makromolekula na međupovršini polimer-krutina jedan su od glavnih faktora koji određuje ne samo strukturu i svojstva međufaznog sloja, već i strukturu i svojstva cijelog kompozitnog sustava. Teorijski pristup koji može objasniti konformaciju lanca u površinskom sloju, zasniva se na adsorpcijskoj teoriji. Osnovni pristup koji opisuje konformacijska svojstva makromolekula u adsorbiranom sloju pretpostavlja da površina punila predstavlja zaštitnu barijeru koja ne dozvoljava makromolekulama polimerne faze da zauzmu isti broj konformacija kao makromolekule u masi. Konformacijska ograničenja povezana su s entropijskim faktorima, povećava se stupanj središtenosti makromolekula u amorfnom području međufaznog sloja, a stupanj povećanja ovisi o prirodi polimera. Uslijed konformacijskih ograničenja mijenja se i gustoća pakiranja makromolekula u međufaznom sloju. U realnim polimernim kompozitnim sustavima debljina međufaznog sloja može biti u rasponu od 1 do 50 nm.

Kako je vidljivo iz relacije udio u međufaznom sloju ovisi o veličini specifične površine punila. Kako smanjenjem veličine čestica, specifična površina raste, u nanokompozitnim sustavima znatno je veći udio matrice u međufaznom sloju, u odnosu na sustave s mikro punilima. Stoga se većina utjecaja postiže već pri malim volumnim udjelima punila, a pri tom se ne narušavaju druga svojstva materijala. Nanopunila se mogu svrstati u nekoliko vrsta: nanovlakna i nanocjevčice, pločasta punila, istoosna nanopunila i kvantne točke.

2.4 Utjecaj ugljikovih nanocjevčica na strukturu i svojstva polimera

2.4.1 Utjecaj ugljikovih nanocjevčica na strukturu i svojstva epoksidne smole

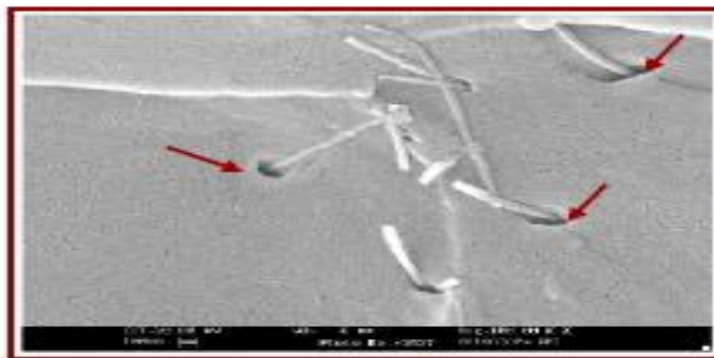
Provedena su istraživanja²¹ raspodjele MWCNT i modificiranih MWCNT-NH₂ u epoksidnoj smoli. Na TEM slikama prikazanim na *Slici 15*, vidljiva je velika disperzivnost obje skupine punila unutra epoksidne matrice. Nešto bolja raspodjela je kod kompozita sa modificiranim MWCNT jer se modifikacijom sa NH₂ povećava polarnost MWCNT pa samim time dolazi do reakcije vezane amino skupine sa epoksidom smolom gdje se tvori kovalentna veza.



Slika 15 .TEM slike kompozita epoksidne smole sa a)MWCNT, b)modificiranim MWCNT sa amino skupinom (MWCNT-NH₂)

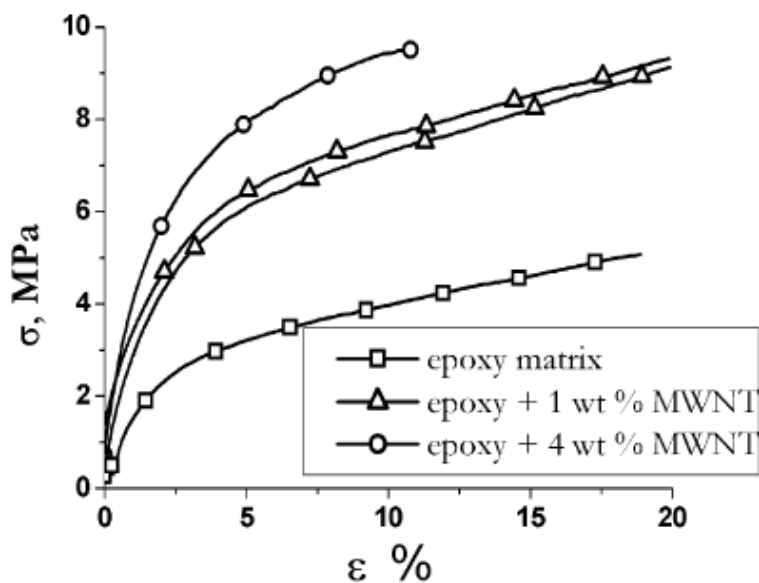
Dodatak MWCNT polimernoj matrici utječe na mehanička svojstva nanokompozita. Kod sustava s MWCNT mehanizam popuštanja događa se po tzv. "sablja i korica" principu. Opterećenje se prenosi na vanjsku cjevčicu, a unutarne se izvlače i ne nose opterećenje. Ovaj mehanizam ograničava učinkovitost dodatka nanocjevčica zato što se opterećenje prenosi na mali dio MWCNT. Sličan mehanizam popuštanja može se dogoditi i u sustavima sa SWCNT,

ukoliko se u nanokompozitu nalaze u obliku snopova. Unutarnje nanocjevčice mogu pri djelovanju vanjskog opterećenja iskliznuti jer samo površina vanjskih SWCNT prenosi opterećenje. Interakcije između površine SWCNT i matice moraju biti dobre iz razloga što međupovršina predstavlja slabo mjesto u strukturi kompozita (*Slika 16.*) te dolazi do mehanizma odvajanja polimera od površine SWCNT.



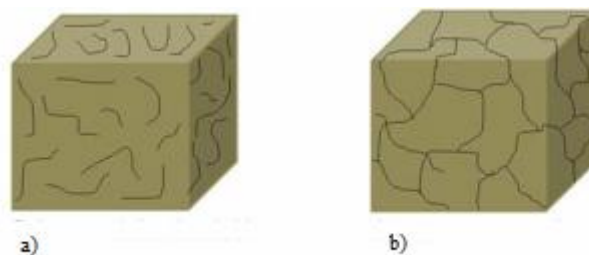
Slika 16. Sustav SWCNT/polimer - mehanizam odvajanja na međupovršini u sustavu

Dodatak ugljikovih nanocjevčica²⁰ utječe i na mehanička svojstva epoksidne smole. Dodatkom MWCNT se povećava količina naprezanja koju je potrebno upotrijebiti da bi došlo do pucanja materijala. Youngov modul i čvrstoća popuštanja se udvostručuju dodatkom samo 1 mas.% MWCNT ,a dodatkom 4 mas.% se učetverostručuju kako je i prikazano na *Slici 17.* Dvije krivulje za kompozit sa 1 mas.% MWCNT pokazuju ponovljivost rezultata.



Slika 17. Krivulja naprezanja i istezanja

Vodljivost nanokompozita s ugljikovim nanocjevčicama objašnjava se teorijom perkolacije. Električki vodljive nanocjevčice stvaraju trodimenzionalnu mrežu u nevodljivoj polimernoj matrici koja osigurava električnu vodljivost kroz polimerni nanokompozit.(Slika 18) .

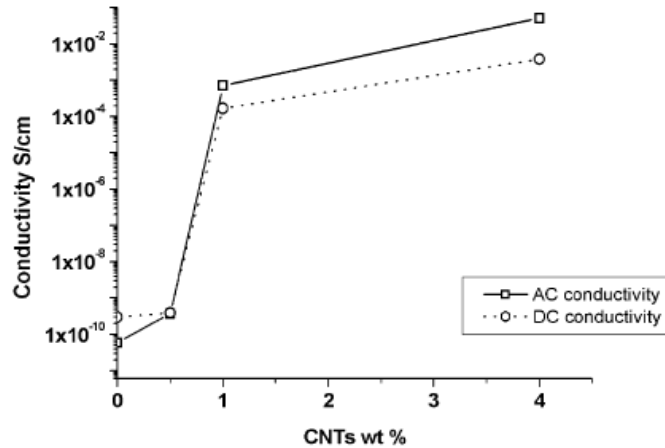


Slika 18. Shematski prikaz rasporeda MWCNT a) prije prelokacijskog praga, b) nakon prelokacijskog praga

Električna⁸ vodljivost ovisi o stvaranju trodimenzionalne mreže višestijenih ugljikovih nanocjevčica, tipu polimerne matrice, metodi sinteze, udjelu nanocjevčica, aglomeraciji punila i pravilnoj dispergiranosti pojedine čestice punila.

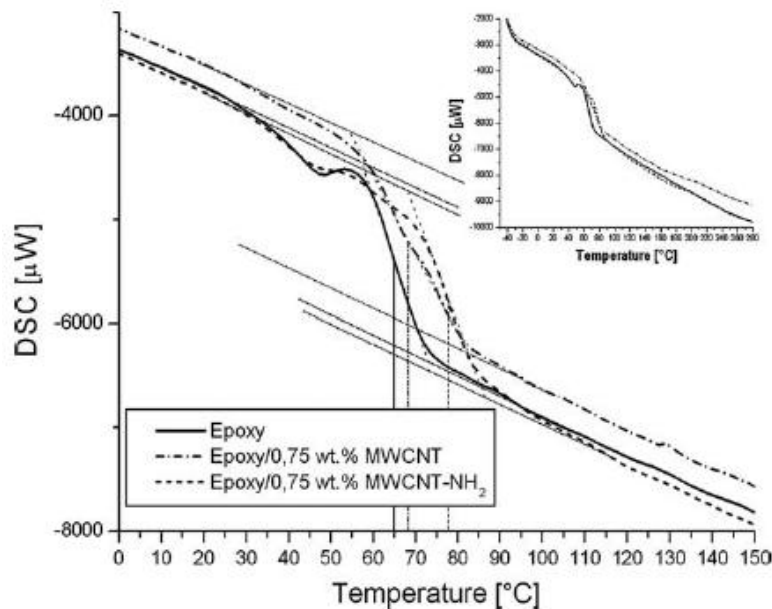
Prag vodljivosti⁹ (p_c) označava najmanji udio višestijenih ugljikovih nanocjevčica kod kojeg dolazi do povećanja vodljivosti, a uzima u obzir volumni udio nanocjevčica, volumni udio koji označava prag vodljivosti, te dimenzionalnost sustava.

U daljnjim istraživanjima promatran je utjecaj MWCNT na električnu vodljivost epoksidne smole. U istraživanju vodljivost je mjerena i AC i DC tehnikom i obe tehnike su bile u slaganju. Dodatkom 0,5 mas. % MWCNT kompozit epoksi/MWCNT je i dalje izolator, daljnim povećavanjem koncentracije MWCNT (1-4 mas.%) kompozit prelazi u vodljivi materijal kako je i prikazano na Slici 19. Prag vodljivosti postiže se dodatkom 1 mas. % MWCNT . Dodatkom 4 mas.% MWCNT došlo je do povećanja vodljivosti za 1 red veličina ali ne toliko kao pri dodatku 1 mas.% MWCNT što znači da velika koncentracija MWCNT neće pridonijeti značajnom povećanju električne vodljivosti.



Slika 19. AC i DC vodljivost u ovisnosti o koncentraciji MWCNT

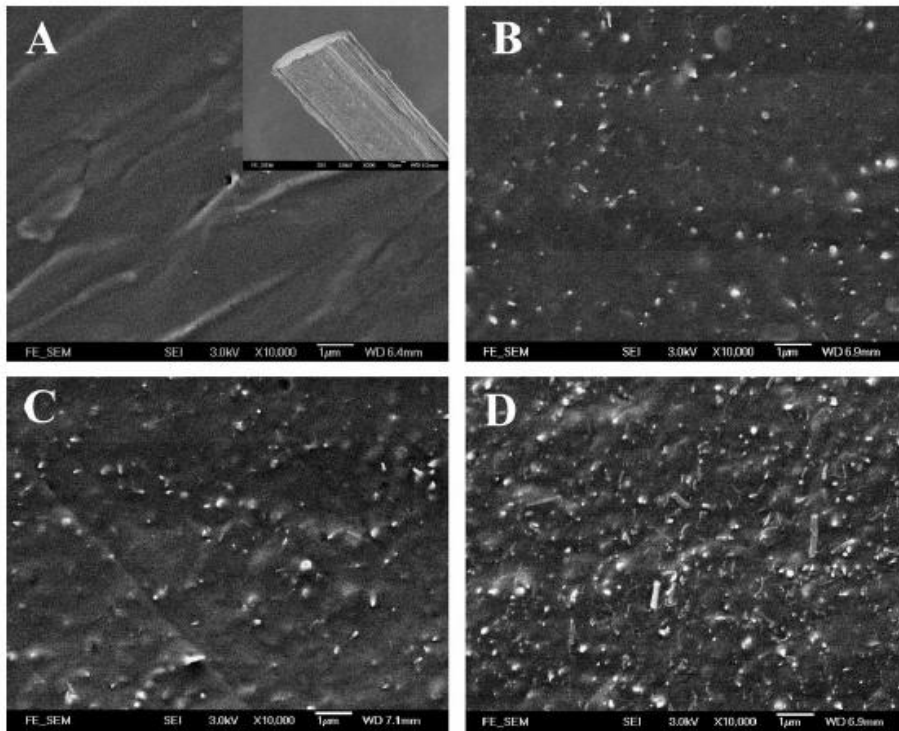
Dodatak ugljikovih nanocjevčica utječe na temperaturu staklastog prijelaza (T_g) epoksidne smole. T_g se pomiče sa 60°C za čisti polimer na 80°C za kompozit koji sadrži 0,75 mas.% MWCNT. Dodatkom modificiranih MWCNT-NH₂ staklište se pomiče sa 60°C na 83°C . (Slika 20.) Razlog većeg pomicanja staklišta kod modificiranih MWCNT je zbog stvaranja kovalentne veze između amino skupine i epoksidne smole. Porast u toplinskoj stabilnosti epoksidne smole može se pripisati ograničavanju pokretljivosti lanaca unutar polimerne matice zbog interakcije samog polimera sa MWCNT.



Slika 20. DSC krivulja epoksidne smole i nanokompozita

2.4.2 Utjecaj višestijenih ugljikovih nanocjevčica na svojstva i strukturu PU

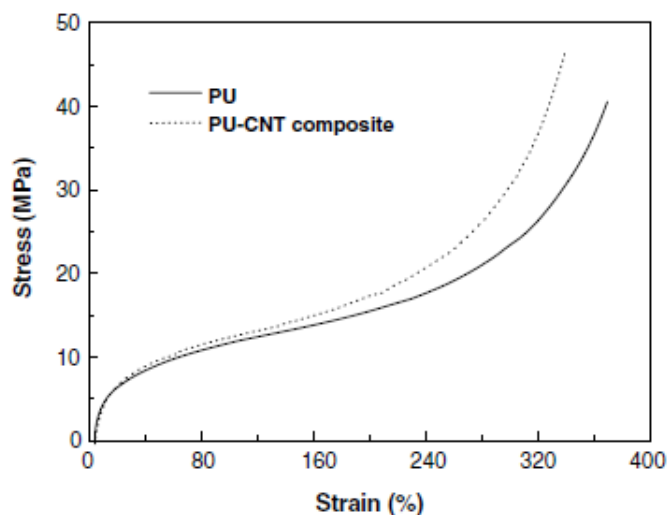
Dodatakom³ MWCNT čestica u PU matricu dolazi do značajane promjene u morfologiji nanokompozita. Na *Slici 21.* prikazana je SEM mikrografija čistog PU te mikrografije PU/MWCNT kompozitinih sustava sa različitim masenim udjelima MWCNT.



Slika 21. SEM slike površine: A) čistog PU, B) kompozita PU/ (5,6 %) MWCNT, C) PU/ (9,3 %) MWCNT, D) PU/ (17,7 %) MWCNT

Na *Slici 21.* vidljive su dobro dispergirane točkice i linije koje predstavljaju čestice MWCNT u polimernoj matrici, te se točkice i linije povećavaju sa sve većim dodatkom MWCNT. Dobra disperzija punila u polimernoj matrici postiže se dodatkom MWCNT čestica do 9,3 mas. %, dok do lokalne agregacije u kompozitu može doći dodatkom veće količine MWCNT npr. 17,7 mas. %. Rezultati SEM analize također pokazuju da poliuretanska matica obavija površinu MWCNT čestica, to prekrivanje površine MWCNT čestica poliuretanom prepisuje se dobrom adhezijom između dviju faza.

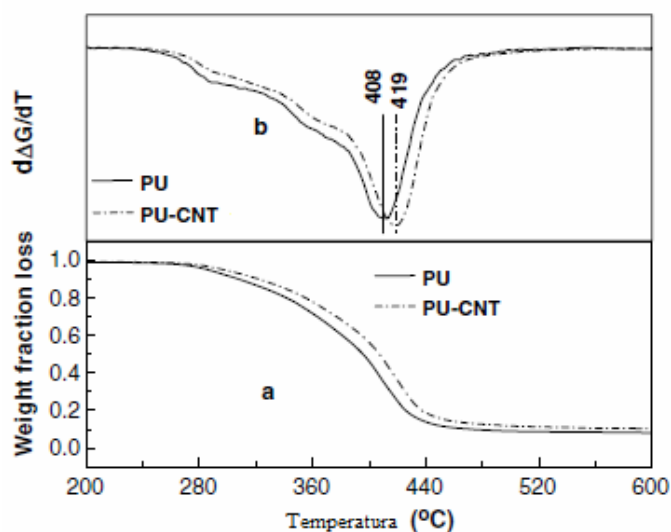
U drugim istraživanjima⁵ otkriveno je da dodatak MWCNT čestica poboljšava mehanička svojstva poliuretana. Na *Slici 22.* prikazana je krivulja napreznja-istezanja za čisti PU te za PU/MWCNT kompozit sa udjelom MWCNT od 2 mas. %.



Slika 22. Krivulja naprezanja-istezanja za čisti PU i za PU/MWCNT kompozit

Iz *Slike 23.* vidljivo je da za istu deformaciju(istezanje) kod kompozita potrebno veće naprezanje nego kod čistog PU. Iz krivulje je također vidljivo da kod kompozita do pucanja materijala (loma) dolazi pri većem naprezanju u usporedbi sa čistim PU. Poboľšanje mehaničkih svojstva poliuretana dodatkom MWCNT čestica pripisuje se dobrom prijenosu opterećenja MWCNT u polimernoj matrici.

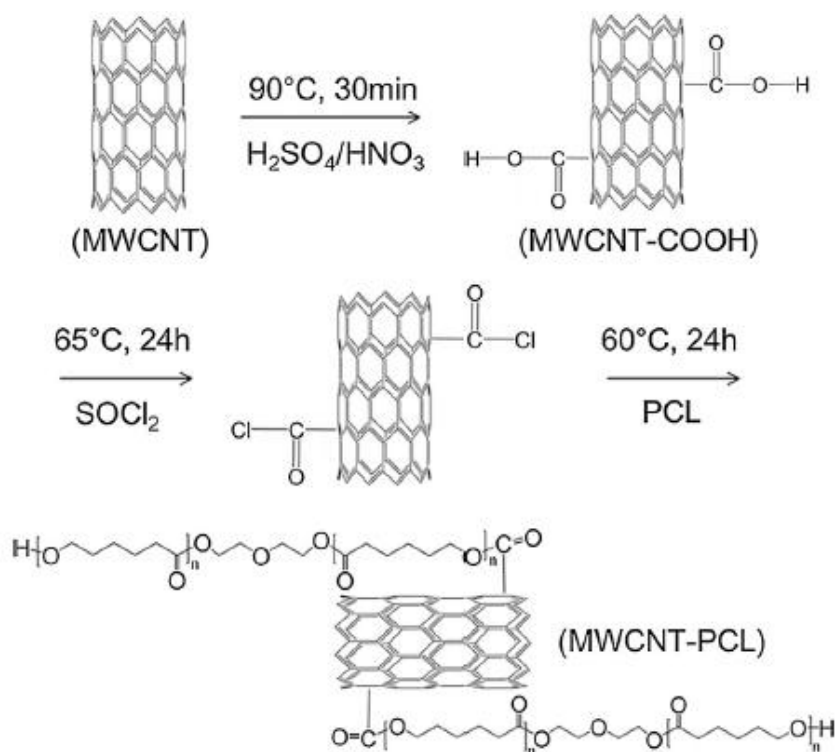
U daljnjim istraživanjima⁵ ispitivan je utjecaj količine dodanih MWCNT na toplinska svojstva ponajprije toplinsku stabilnost poliuretana.. Na *Slici 23.* prikazana je TGA i DTG krivulja za čisti poliuretan te za PU/MWCNT kompozit.



Slika 23. Toplinska stabilnost PU i PU/MWCNT kompozita a)TG krivulja ;b)DTG krivulja

Iz TGA krivulje vidljivo je da dolazi do povećanja toplinske stabilnosti poliuretana dodatkom MWCNT čestica, jer se krivulja PU/MWCNT pomiče prema većim temperaturama. Temperatura maksimalne razgradnje, prikazana na DTG krivulji, povećava se sa 408°C za čisti poliuretan do 419°C za PU/MWCNT kompozit. Povećanje toplinske stabilnosti PU dodatkom MWCNT može se pripisati dobroj interakciji između dviju faze te izvrsnim toplinskim svojstvima samih MWCNT čestica.

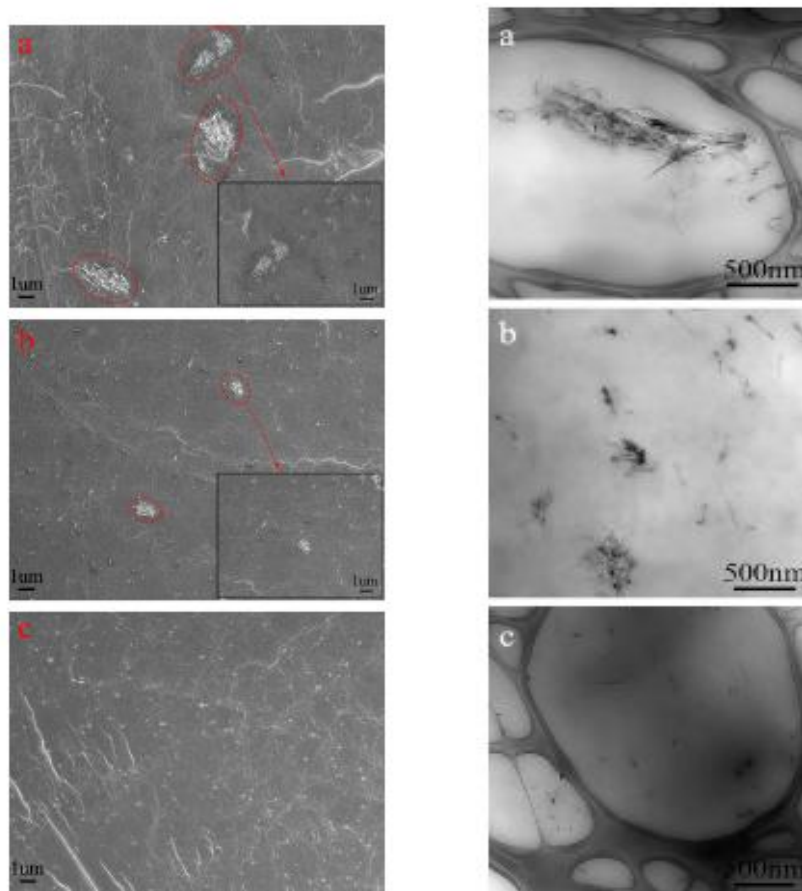
U istraživanju Jinga¹⁹ i suradnika promatran je utjecaj MWCNT, modificiranih MWCNT-COOH te MWCNT-PCL na svojstva i strukturu poliuretana. Funkcionalizacija MWCNT je provedena kako je prikazano na *Slici 24*.



Slika 24. Prikaz modifikacije MWCNT sa COOH i PCL skupinom

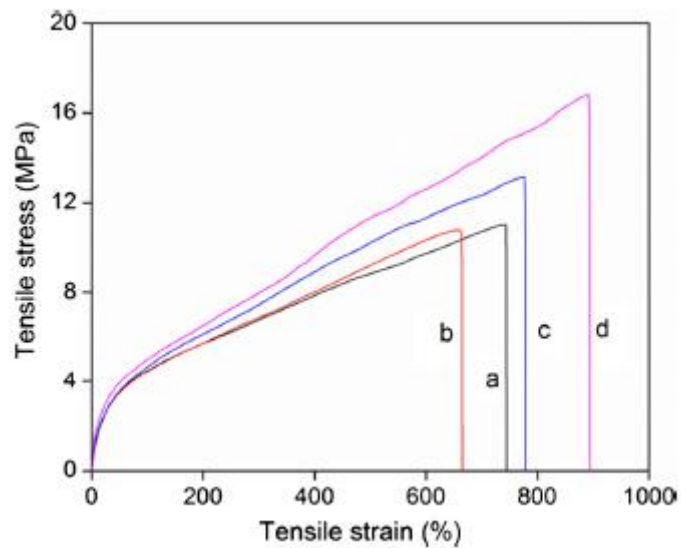
Kompoziti PU/MWCNT, PU/MWCNT-COOH, PU/MWCNT-PCL dobiveni su metodom otapanja u pogodnom otapalu. Na dobivenim filmovima kompozita promatrana je raspodjela punila u polimernoj matrici TEM tehnikom i FESEM tehnikom te su istraživana mehanička i toplinska svojstva dobivenih kompozita. Iz prikazanih FESEM slika vidljiva su lokalna mjesta agregacije (nakupljna) punila kod kompozita PU/MWCNT i PU/MWCNT-COOH dok je kod kompozita PU/MWCNT-PCL homogena raspodjela punila u PU (*Slika 25*). PU/MWCNT-COOH su bolje dispergirane od PU/MWCNT razlog je u tom što modificirana punila MWCNT-COOH i MWCNT-PCL mogu tvoriti vodikove veze između polimerne matrice i MWCNT ,a time se poboljšava intrekcija PU-MWCNT te se smanjuju van der Waalsove sile između

MWCNT. Homogenija raspodjela MWCNT-PCL unutar PU matrice, za razliku od MWCNT-COOH, je zbog jačeg vezanja samog PCL-a na površini PU matrice. TEM slike potvrđuju rezultate dobivene FESEM tehnikom.

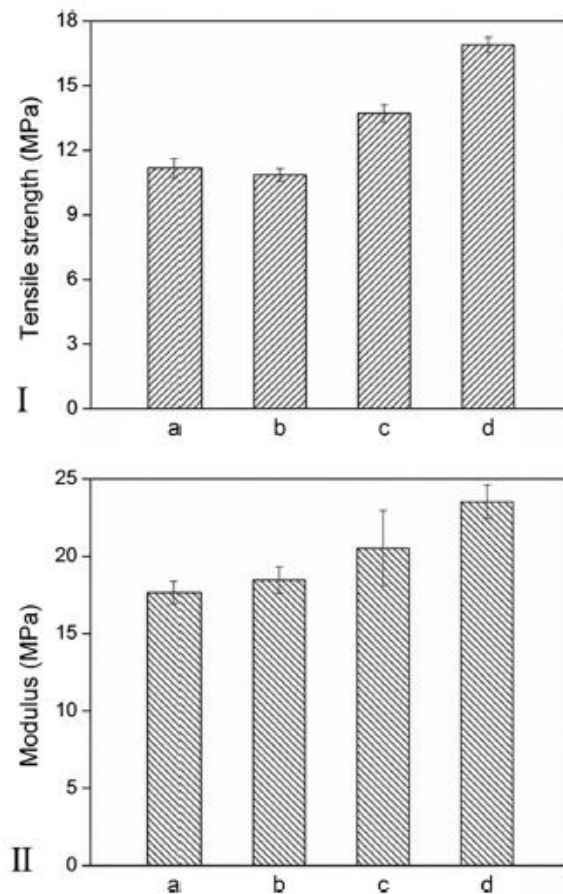


Slika 25. FESEM(lijevo) i TEM(desno) slike kompozita a)PU/MWCNT; b)PU/MWCNT-COOH; c)PU/MWCNT-PCL

U radu su ispitivana i mehanička svojstva testom čvrstoće. Rezultati testa su prikazani krivuljom naprežanja i istezanja za čisti PU te za kompozite PU/MWCNT, PU/MWCNT-COOH, PU/MWCNT-PCL. Sva tri kompozita pokazuju nelinerano elastično ponašanje, modul istezanja je određen iz nagiba krivulje pri niskim naprežanjima dok je rastezna čvrstoća određena pri najvećim postignutim naprežanjima. Iz *Slike 26*, vidljivo je da su bolja mehanička svojstva postignuta kod kompozita sa modificiranim MWCNT nego kod čistih MWCNT. Rastezna čvrstoća kod kompozita PU/MWCNT se čak malo smanjuje u odnosu na čisti PU, razlog smanjena se može pripisati lošoj raspodjeli MWCNT u PU matrici te lošoj interakciji između PU i MWCNT. Modul istezanja i rastezna čvrstoća u odnosu na čisti PU su kod kompozita PU/MWCNT-PCL znatno više. Razlog tome je u homogenoj raspodjeli punila i dobroj interakciji punila sa matricom jer PCL ima u sebi esterske, eterske i hidroksidne skupine koje se mogu vezati na površini PU te tako poboljšavati interakciju između PU i MWCNT (*Slika 27*.)



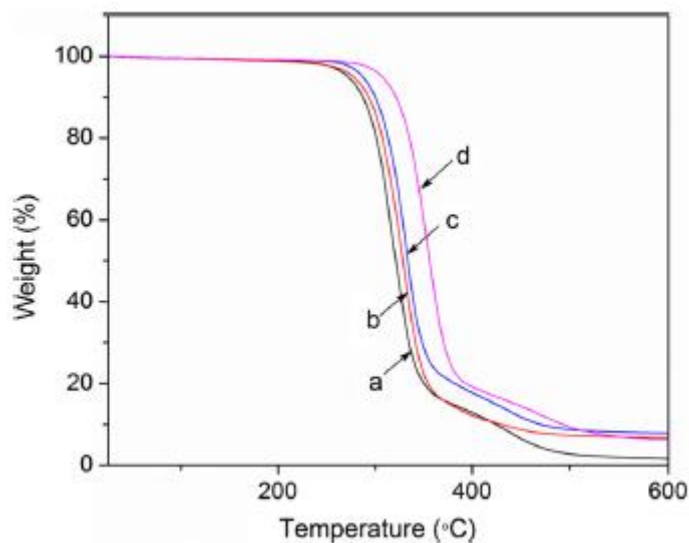
Slika 26 .Krivulja naprežanja i istežanja za a)čisti PU, b)PU/MWCNT, c)PU/MWCNT-COOH, d)PU/MWCNT-PCL



Slika 27. Rastezna čvrstoća(I) i modul istežanja(II) za a)čisti PU, b)PU/MWCNT, c)PU/MWCNT-COOH, d)PU/MWCNT-PCL

Toplinska stabilnost čistog PU i kompozita PU/MWCNT, PU/MWCNT-COOH, PU/MWCNT-PCL ispitivana je termogravimetrijskom analizom (TGA). Rezultati ispitivanja su termogrami

prikazani na *Slici 28*. Iz prikazane slike vidljivo je da se krivulje pomiču prema višim temperaturama u odnosu na čisti PU.



Slika 28. TGA krivulje za a)čisti PU, b)PU/MWCNT, c)PU/MWCNT-COOH, d)PU/MWCNT-PCL

Kao kriteriji za određivanje toplinske stabilnosti su uzete temperature pri kojima je došlo do 2% ($T_{2\%}$) i 50 % ($T_{50\%}$) gubitka mase. $T_{2\%}$ za čisti PU i za PU/MWCNT je ista dok se kod kompozita PU/MWCNT-COOH povećala za 22°C ,a za PU/MWCNT-PCL za 38°C. $T_{50\%}$ za PU/MWCNT, PU/MWCNT-COOH, PU/MWCNT-PCL se povećala u odnosu na čisti PU za 8°C, 13°C i 35 °C. Razlog takvom povećanju temperatura je u dobroj toplinskoj vodljivosti MWCNT koja potiče odvođenje topline u PU matrici. Najbolju toplinsku stabilnost postiže kompozit PU/MWCNT-PCL zbog dobre interakcije i homogene raspodjele MWCNT-PCL punila u PU matrici.

Ranija istraživanja⁹ električne vodljivosti PMMA polimerne matrice i MWCNT nanocjevčice, pripremljenih u talini, *in situ* i u otopini, određena su mjerenjem otpora pomoću metode 4 kontakta. Kontakti su bile linearno postavljene s razmakom od 8 mm. Konstanta struja prolazila je kroz vanjske kontakte, a mjeren je napon između dva unutarnja kontakta. Otpornost nanokompozita izračunata je prema jednadžbi:

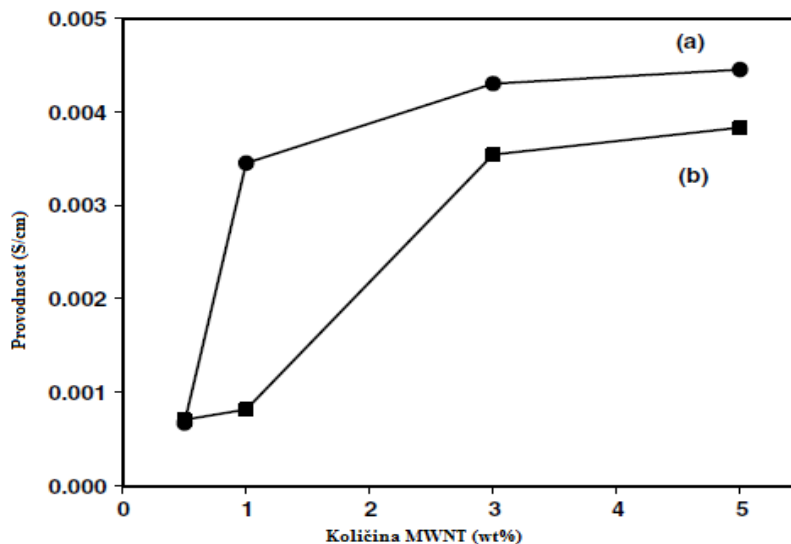
$$\rho = 2\pi * F * s * R \quad (3)$$

gdje je F korekcijski faktor obzirom na geometriju uzorka, a s razmak među kontaktima. Primjećen je rast električne vodljivosti dodatkom 0,5 i 0,75 % mas. MWCNT za sedam redova veličina. Dodatkom 1 % mas. MWCNT vidljiv je manji porast u vodljivosti materijala.

U radu Maiti i sur.⁷ određena je električna vodljivost PC/MWCNT nanokompozita pripremljenih u talini. Vodljivost je određivana metodom četiri kontakta, na homogenim uzorcima pripremljenim pri istim procesnim uvjetima. Primjećen je veoma nizak prag vodljivosti (0,11 wt %) za uzorke pripremljene pri 350 °C, dok je visoka električna vodljivost dobivena za uzorke taljene pri temperaturama višim od 350 °C. Kod oba je sustava punilo bilo homogeno i pravilno dispergirano, zbog čega dolazi do visoke električne vodljivosti i pri malim udjelima MWCNT punila.

Usporedbom rezultata Jin S¹⁴ i sur. za prag vodljivosti kompozitnog sustava PC/MWCNT i PC/mod-MWCNT vidljiva je znatna razlika. Kod sustava s modificiranim MWCNT znatno je viši prag vodljivosti nego kod sustava s MWCNT, odnosno kod sustava s modificiranim MWCNT bolja je električna vodljivost. Obzirom na djelomičnu promjenu sp² strukture ugljikovih atoma u sp³, koja se događa kemijskom modifikacijom nanocjevčica, smanjuje se i vodljivost višestijenih ugljikovih nanocjevčica. Ovo smanjenje vodljivosti MWCNT očituje se i u vodljivosti nanokompozita.

U istraživanju Hwe So¹⁵ i sur. uspoređivana je vodljivost MWCNT i funkcionaliziranih MWCNT-COOH nanocjevčica u polimidnoj matrici. Rezultati pokazuju da je vodljivost pri istim masenim udjelima punila veća kod funkcionaliziranih višestijenih ugljikovih nanocjevčica, nego kod nenmodificiranih nanocjevčica, što je vidljivo sa *Slike 29*.

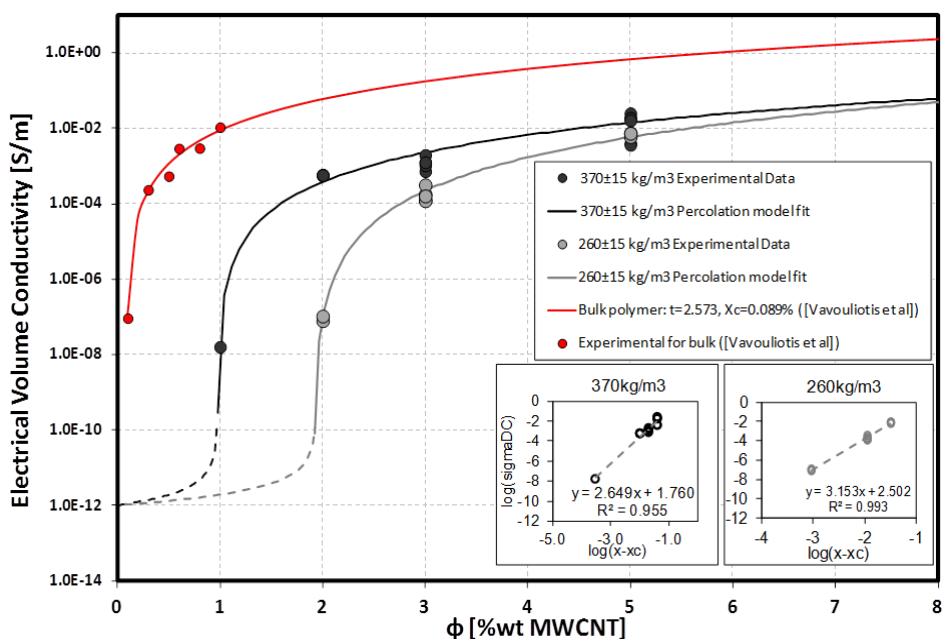


Slika 29. Električna vodljivost u ovisnosti o udjelu MWCNT za sustav a) PI/MWCNT i b) PI/MWCNT-COOH

Ovakvi poluvodički nanokompoziti imaju raznoliku primjenu: za odvođenje elektrostatskog naboja, za elektrostatsko bojanje, te zaštita od interferencije elektromagnetskih radio frekvencija (EMI).

Poliuretan⁷ je po električnim svojstvima izolator i vodljivost mu iznosi 10^{-12} S/m. Dodatak nanopunila poliuretanu povećava električnu vodljivost nanokompozita za nekoliko redova veličina, nemijenajući svojstva samih polimera kao što su niska masa, niska viskoznost taline itd. Ovako vodljivi polimeri mogli bi se koristiti kao vodljivi premazi, te kao zaštita od elektomagnetskih smetnji.

U istraživanjima Athanasopoulou¹⁰ i suradnika mjerena je vodljivost poliuretanske pjene sa dodatkom različitog udjela MWCNT. Praćena je vodljivost poliuretanske pjene s obzirom na gustoću (PU pjena visoke i niske gustoće). Za poliuretansku pjenu visoke gustoće dodatak 1 mas.% MWCNT povećava se vodljivost sa 10^{-12} S/m na 10^{-8} S/m. Daljne povećanje koncentracije MWCNT vodljivost se značajno povećava za 4 reda veličina. Za poliuretansku pjenu niske gustoće primjećen je isti trend rasta vodljivosti sa povećanjem udjela MWCNT. Povećanje vodljivosti pripisuje se stvaranju mreže MWCNT i u pjenastom materijalu. Na određenoj koncentraciji koja se naziva kritična koncentracija ili perkolacijski prag dolazi do promjene stanja vodljivosti gdje nevodljivi materijal (izolator) prelazi u vodljivi materijal (Slika 30.) Sama vodljivost PU pjene ovisi o gustoći gdje imamo razliku u promjeni vodljivosti za pjene niske i visoke gustoće. Povećanje gustoće PU pjene snižava perkolacijski prag.



Slika 30. Prikaz vodljivosti PU pjene i samog polimera o udjelu MWCNT

3.EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Materijali

Komponente sustava koje su korištene u pripravi kompozitnih materijala su:

- ❖ Polimerna matrica - linearni hidroksi poliuretan komercijalnog naziva Desmocoll 621– proizvođača Bayer, Njemačka.
- ❖ Punila:
 - a) **MWCNT** (multi-walled carbon nanotubes) proizvođača Chengdu Organic Chemicals Co.Ltd., Kina, čistoće 85%. Unutarnji promjer MWCNT iznosi 5-15 nm a vanjski >50 nm. Duljina nanocijevi je 10-20 μm , a specifična površina im je 40 m^2/g . Uzorak je crne boje.
 - b) **MWCNT-COOH** Chengdu Organic Chem. Co., Chinese Academy of Sciences, promjer od 10 do 30 nm, čistoća > 90 %, dužina od 10 do 30 μm , udio COOH skupina 1,55 mas. % (površinska prekrivenost 8-10 mol. %)

3.2 Priprava PUR/MWCNT nanokompozita

Tablice 3. Količina PUR matrice i punila za pripravu PUR nano kompozita

UZORAK	PU/g	MWCNT/g
PU	7,000	0,000
PU+MWCNT 0,2 %	6,986	0,014
PU+MWCNT 0,5 %	6,965	0,035
PU+MWCNT 1,0 %	6,930	0,070
PU+MWCNT 2,0%	6,860	0,140
PU+MWCNT 3,0 %	6,790	0,210
PU+MWCNT 4,0 %	6,720	0,280
PU+MWCNT-COOH 0,2 %	6,986	0,014
PU+MWCNT-COOH 0,5 %	6,965	0,035
PU+MWCNT-COOH 1,0 %	6,930	0,070
PU+MWCNT-COOH 2,0 %	6,860	0,140
PU+MWCNT-COOH 3,0 %	6,790	0,210
PU+MWCNT-COOH 4,0%	6,720	0,280

Određena količina punila izvagana je i pomiješana sa 45 ml acetona, zatim je smjesa dispergirana na ultrazvuku u trajanju od 45 min. Nakon dispergiranja dodana je određena količina poliuretana te je uzorak homogeniziran na magnetskoj mješalici na 300 okr/min, u vremenu od 3h. Homogenizirana smjesa je ostavljena na sušenje u poklopljenim Petrijevim zdjelicama da se spriječi naglo isparavanje acetona, što bi uzrokovalo poroznost u strukturi. Uzorak je ostavljen na sušenje nekoliko dana do konstantne mase. Ovim postupkom pripremljeni su filmovi (*Slika 31.*) uzorka bez punila i kompozita s 0,2; 0,5; 1,0; 2,0;3,0 i 4,0% vol. od dva gore navedena punila (*Tablica 3.*).



Slika 31. Prikaz dobivenih filmova nanokompozita sa 0,2 % MWCNT i 0,2% MWCNT-COOH

3.3 Karakterizacija višestijenih ugljikovih nanocjevčica

Karakterizacija MWCNT, MWCNT-COOH provedena je Ramanovom spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom, pretražnom elektronskom mikroskopijom, mjerenjem kontaktnog kuta, te određivanjem disperzivnosti u različitim otapalima.

3.2.1 Ramanova spektroskopija

Ova metoda analize primjenjuje neelastično raspršenje svjetla, Ramanovo raspršenje, za prikupljanje spektroskopskih podataka. Elektromagnetsko zračenje koje se rasprši na molekuli, sadrži dvije komponente koje dolaze od vibracija ili rotacija molekula. Ramanovi spektrofotometri rabe izvor monokromatskog zračenja koje je usmjereno na uzorak. Zračenje, raspršeno pod nekim kutem (obično pod 90°) vodi se na monokromator, iz kojeg se propušta samo jedna valna duljina. Skeniranjem u području valnih duljina oko valne duljine izvora zračenja dobiva se spektar. Spektar se sastoji od jedne linije velikog intenziteta, koja odgovara valnoj duljini upadnog zračenja (rayleighovo raspršenje), te skupa vrpci i/ili linija pri većim valnim duljinama (antistokesovo raspršenje) i skupine vrpci i/ili linija pri manjim valnim

duljinama (Stokesovo raspršenje) puno manjeg intenziteta. Te skupine linija odgovaraju vibracijskom i/ili rotacijskom spektru molekule. Energija spektroskopskog prijelaza se određuje razlikom energija iz Stokesove ili antistokesove vrpce i valne duljine upadnog, monokromatskog zračenja. Kako su Stokesove i antistokesove vrpce puno manjeg intenziteta od Rayleighovog raspršenog zračenja, potrebno je primijeniti izvor zračenja velikog intenziteta. Stokesovo i antistokesovo raspršenje ovise o promjeni polarizabilnosti molekula u vremenu, pa Ramanov spektar pokazuju samo one vibracije i rotacije molekula koje mijenjaju polarizabilnost molekule. Zato u Ramanovom i infracrvenom spektru, iste vrpce obično imaju različite intenzitete, a ponekad su u jednom od tih spektara potpuno nevidljive, zbog čega se infracrvena i Ramanova spektroskopija smatraju komplementarnima. Ramanovi se spektri mogu snimati u vodenim otopinama što predstavlja veliku prednost ove metode nad infracrvenom spektroskopijom.

Ramanov spektar snimljen je pomoću instrumenta Horiba Jobin Yvon T64000 (*Slika 32.*) opremljenog s Olympus otvorenim mikroskopom. Za pobudu je korišten argonov laser, model Innova-400, valne duljine 514,5 nm. Snaga lasera na uzorku je oko 6 mW. Ramanov spektrometar korišten je u „micro single“ načinu rada. Olympusov objektiv s kratkom radnom udaljenošću i 50 × uvećanjem korišten je prilikom svih mjerenja.



Slika 32. Ramanov spektrometar

3.2.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza tehnika je ispitivanja toplinske stabilnosti kontinuiranim mjerenjem promjene mase uzorka u funkciji vremena ili promjene temperature, a u svrhu određivanja početka i kraja toplinske razgradnje. Mjerenja se mogu provoditi *izotermno* (uzorak se izlaže konstantnoj temperaturi i prate se promjene mase u vremenu) i *neizotermno* (uzorak se zagrijava stalnom brzinom do konačne temperature). Također se mogu provoditi u inertnoj atmosferi dušika (sprječava oksidaciju i neželjene reakcije) ili u struji kisika (oponašanje procesa u prirodnom okruženju). Dobivaju se mjerni podaci gubitka mase uzorka uslijed razgradnje materijala (u ovisnosti o temperaturi ili vremenu), a prikazuju se termogramima.

Ovom tehnikom ispitivana je toplinska stabilnost ugljikovih nanocjevčica (MWCNT i MWCNT-COOH) na uređaju TA Instruments Q 500 (Slika 33.). Uređaj se sastoji od visoko precizne vage i električne peći s termoparom koji mjeri i kontrolira temperaturu.

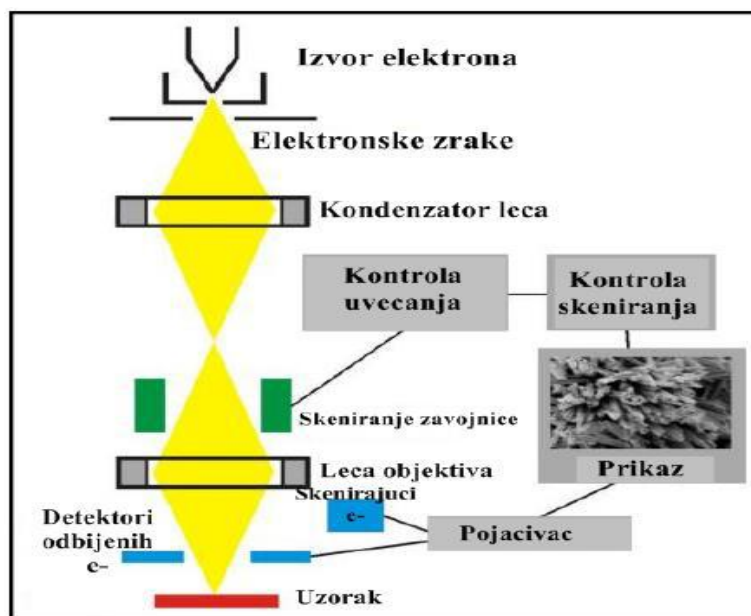


Slika 33. Termogravimetar TA Instruments Q 500

U ovom radu korištena je neizotermna termogravimetrija, odnosno praćena je promjena mase uzorka tijekom povećanja temperature. Mjerenje je provedeno zagrijavanjem do 600°C brzinom od 10 °C min⁻¹ u konstantnoj struji dušika od 60 ml min⁻¹. Rezultati dobiveni termogravimetrijskom analizom prikazani su krivuljama promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi, te deriviranim termogravimetrijskim krivuljama koje prikazuju ovisnost brzine promjene mase o temperaturi.

3.2.3. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražni elektronski mikroskop (SEM) u komercionalnoj upotrebi počeo se pojavljivati sredinom 60-tih godina. Koristi fokusirani snop visokoenergetskih elektrona koji generiraju različite signale na površini krutih uzoraka. Energija elektrona iz snopa u izravnoj je proporciji s interaktivno pobuđenim elektronima iz uzoraka. Iz elektron-uzorak interakcija proizlaze signali koji daju podatke o kristalnoj strukturi i orijentaciji materijala, kemijskom sastavu te vanjskoj morfologiji. SEM identificira sekundarne elektrone koji se oslobađaju od površine kod prijelaza elektronske zrake po točkama površine vodljivog uzorka smještenog u koloni pod vakuumom. U većini slučajeva podaci se prikupljaju preko selektiranog područja na površini uzorka. Područja u rasponu od oko 1 cm do 5 mikrona širine mogu biti snimljena u modu skeniranja pomoću konvencionalnih SEM tehnika (uvećanje u rasponu od 20x do oko 30.000 x, prostorne rezolucije od 50 do 100 nm). SEM može obavljati i analize odabranih točaka na pojedinim mjestima uzorka, što je osobito korisno u kvalitativnom određivanju kemijskog sastava, kristalne strukture i kristalnog usmjerenja. SEM se sastoji od elektronske kolone koja stvara snop elektrona, komore za uzorke gdje snop elektrona "pada" na uzorak, detektora koji promatra varijabilnost signala interakcije uzorka-sноп elektrona, te sustava za gledanje koji pretvara signal u vidljivu sliku (Slika 34.).

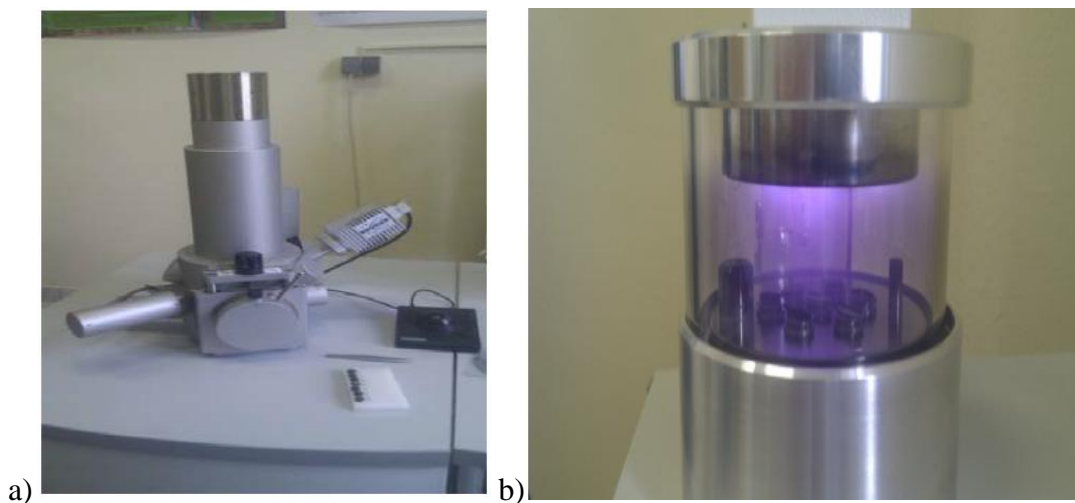


Slika 34 . Princip rada skenirajućeg elektronskog mikroskopa

Komora u kojoj se stvara snop elektrona nalazi se na vrhu kolone. U komori se usmjeravaju elektroni koji se emitiraju s površine elektrode, kroz mali otvor na Wehmhelt-ovom cilindru.

Nakon toga elektronski top ubrzava elektrone čije se energije kreću u rasponu od nekoliko stotina do nekoliko desetaka tisuća volti niz kolonu prema uzorku. Elektroni se emitiraju iz elektronskog topa kao divergentna zraka. Skup magnetskih leća i otvora unutar kolone rekonvergiraju i fokusiraju snop u umanjenu sliku sjecišta zraka. Blizu samog dna kolone nalazi se set skenirajućih elektromagneta koji na specifičan način reflektiraju zraku prema zadnjoj leći, koja fokusira snop u što manju točku na površini uzorka. Snop elektrona izlazi iz kolone u komoru s uzorcima. U komori se nalazi ploča koja omogućuje manipulaciju uzorkom, vrata, odnosno ladica, koja je ujedno i hermetički zabrtvljena, a služi za umetanje i uklanjanje uzorka, ulazni konektori za umetanje raznih detektora signala i ostalih dodatnih uređaja. Kako elektroni iz snopa prodiru na uzorak, tako predaju energiju, koja se emitira iz uzorka na nekoliko načina. Svako emitiranje znači i potencijalni signal za detektore, koji iz njih mogu kreirati odgovarajuću sliku.

Ispitivanje uzoraka MWCNT nanopunila provedeno je pretražnim elektronskim mikroskopom Tescan VEGA 3 SEM na 10 kV (Slika 35.a). Uzorci su za snimanje pripremljeni napanjanjem, čime je njihova površina prekrivena zlatom/paladijem (Slika 35.b).

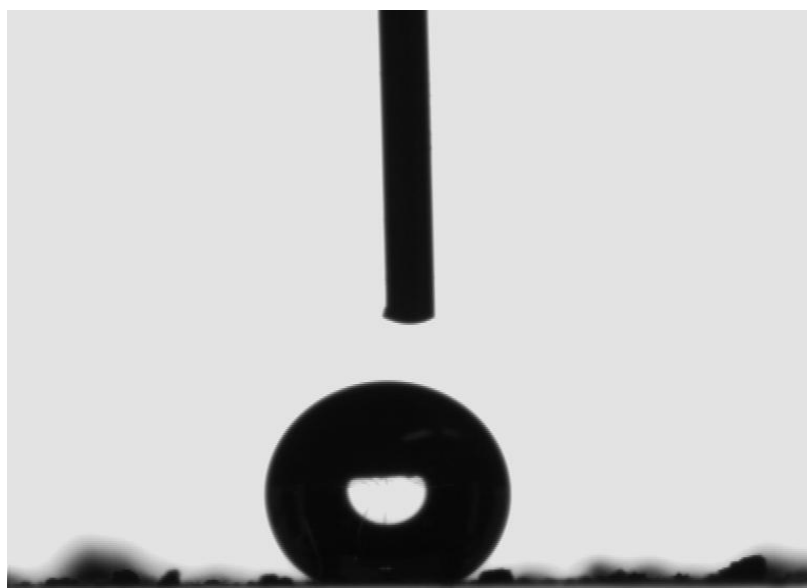


Slika 35. a) SEM uređaj Tescan VEGA 3, b) napanivač kojim se nanosi tanki sloj zlata/paladija

3.2.4. Mjerenje kontaktnog kuta

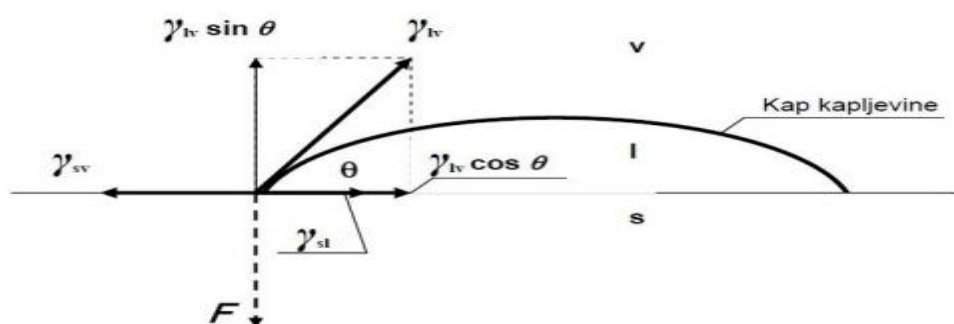
Metodom kontaktnog kuta prati se slobodna energija površine i komplementarnost cjevčica sa drugim materijalom. Tekućina koja je smještena na supstrat, u ovom slučaju na ugljikovim nanocijevima, pokazuje tendenciju da ostane kao kap s ograničenim područjem kontakta ili će se razliti i pokriti krutu površinu ovisno o afinitetu prema krutoj površini. Međupovršinama krutina – tekućina, krutina – zrak ili tekućina – zrak može se pripisati napetost površine ili slobodna

energija površine (eng. solid liquid γ_{sl} , solid–vapour γ_{sv} , liquid–vapour γ_{lv}). Povučemo li tangentu s rubom kapi iz točke gdje se sastaju sve tri faze tada će s površinom krutine tangenta zatvarati kut koji se naziva kontaktni kut θ , što je prikazano na *Slici 36*.



Slika 36. Izgled kapi na supstratu ovisno o afinitetu prema krutoj površini.

Kap tekućine koja se ispusti na krutu površinu širit će se po njoj do poprimanja ravnotežnog oblika uz definirani kut, θ . Suma energija na graničnim površinama krutina–tekućina (γ_{sl}), krutina–zrak (γ_{sv}) i tekućina–zrak (γ_{lv}) će u stanju ravnoteže biti jednaka 0. Sa suprotnom i jednakom adhezijskom silom F uzrokovanom površinskom energijom krutine uravnotežena je normalna komponenta $\gamma_{lv} \sin\theta$ kako je prikazano na *Slici 37*.



Slika 37. Kut kvašenja i sile površinskih napetosti između faza: zrak, v, tekućina, l, i krutina, s.

Ukoliko je kut kvašenja θ veći od 90° smatra se da tekućina loše kvasi ili ne kvasi krutinu, a ako je manji od 90° tekućina dobro kvasi krutinu. Prema *Slici 35*. može se zaključiti da su sile površinske napetosti u ravnoteži kada je:

$$(4)$$

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$$

kako opisuje Youngova jednadžba , gdje je γ_{sv} – slobodna međupovršinska energija krutina–plin, γ_{sl} - slobodna međupovršinska energija krutina–tekućina, γ_{lv} - slobodna međupovršinska energija tekućina–plin.

Mjerenja kontaktnog kuta provedena su na uređaju OCAH 200 Data Physics Contact Angle System (Slika 38.). Na površinu filmova različitih MWCNT ispuštena je kap vode (6 μ L).



Slika 38. Goniometar, uređaj za mjerenje kontaktnog kuta opremljen video kamerom, softverom za analizu kontaktnog kuta i određivanje slobodne energije površine preko različitih modela

3.2.5 Svojstva dispergiranja u različitim otapalima

Otapalo je sastavnica otopine koje ima u većoj količini od ostalih sastavnica, najčešće kapljevina koja može otopiti neku drugu krutu, kapljevitu ili plinovitu tvar. Tvari se uglavnom otapaju u kemijski sličnim otapalima, pa tako polarna otapala (npr. voda, etanol) otapaju ionske i kovalentne spojeve koji se ioniziraju, a nepolarna otapala (npr. organska otapala) nepolarne kovalentne spojeve (masti, ulja, smole, kaučuk, voskove, lakove, celulozne derivate i sl.). Proces dispergiranja označava raspodjelu jednoga sastojka ili više njih djelovanjem smičnih sila radi postizanja optimalnih i jednoličnih svojstava pripravka. U ovom su radu kao otapala korištena voda i aceton. 5 mg uzoraka MWCNT, MWCNT-COOH odvagano je te im je dodano 20 ml otapala. Svi uzorci su dispergirani pomoću ultrazvuka u trajanju od 45 min.

3.4 Karakterizacija PU/MWCNT i PU/MWCNT-COOH nanokompozita

3.4.1 Ispitivanje optičkom polarizacijskom mikroskopijom

Morfološka struktura pripremljenih uzoraka ispitana je na polarizacijskom mikroskopu LEICA opremljena kamerom Sony. Uzorci za mikroskopiranje moraju biti iznimno tanki te su rezani žiletom. Izrezani uzorak stavljen je na stakalce, fiksiran cedrovim uljem i pokriven pokrovnim stakalcem. Slike su snimane polarizacijskim mikroskopom u tamnom polju.

3.4.2. Ispitivanje toplinskih svojstva

Toplinska svojstva PU/MWCNT i PU/MWCNT-COOH nanokompozita istraživana su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Toplinska svojstva čistog PU i pripremljenih kompozita ispitivani su DSC tehnikom na instrumentu DSC 823 Mettler Toledo (Slika 39.).



Slika 39. Diferencijalni pretražni kalorimetar, Mettler Toledo DSC 823e

Ispitivanje uzoraka diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) zasniva se na mjerenju razlike toplinskog toka uzorka u posudici i prazne posudice pri odabranom temperaturnom mjernom režimu.

Toplinska svojstva polimerne matrice i pripremljenih kompozita istražena su u neizotermnim uvjetima eksperimentom kako slijedi:

1. hlađenje od 25°C do -80°C brzinom 50°C/min u struji dušika 50ml/min
2. izotermno stabiliziranje sustava na -90°C, 3 min u struji dušika 50ml/min
3. zagrijavanje od -90°C do 80°C brzinom 10°C/min u struji dušika 50ml/min
4. izotermno stabiliziranje sustava na 80°C, 3 min u struji dušika 50ml/min
5. hlađenje od 80°C do -90°C brzinom 10°C/min u struji dušika 50ml/min
6. izotermno stabiliziranje sustava na -90°C, 3 min u struji dušika 50ml/min

7. zagrijavanje od -90°C do 80°C brzinom $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ u struji dušika $50\text{ml}/\text{min}$
8. hlađenje od 80°C do 25°C brzinom $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$

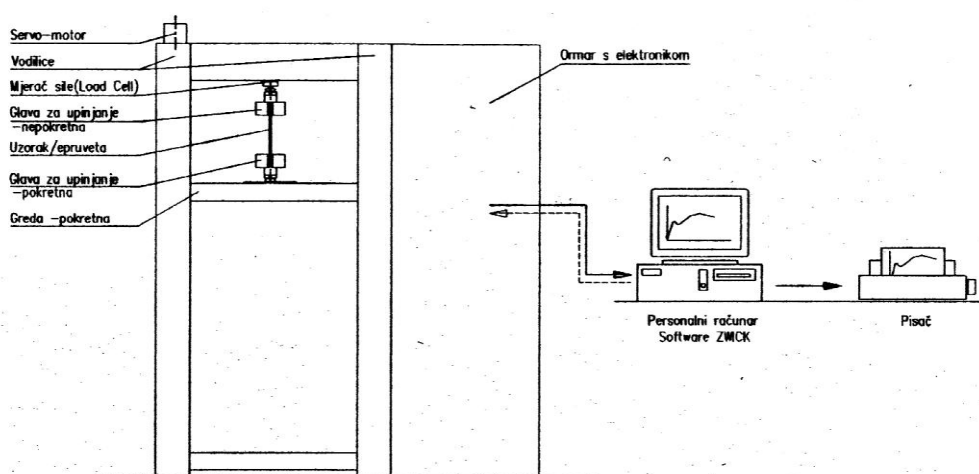
3.4.3 Kristalizacija u izotermanim uvjetima

Kristalizacija polimerne matrice i kompozitnih sustava u izotermnim uvjetima istražena je na prethodno prikazanom DSC instrumentu eksperimentom kako slijedi:

1. zagrijavanje od 25 do 80°C do brzinom $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ u struji dušika $50\text{ml}/\text{min}$
2. izotermno stabiliziranje sustava na 80°C , 10 min u struji dušika $50\text{ml}/\text{min}$
3. hlađenje od 80°C do temperature izotermne kristalizacije -3°C brzinom $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ u struji dušika $50\text{ml}/\text{min}$
4. izotermna kristalizacija na -3°C praćena je u vremenu 25min u struji dušika $50\text{ml}/\text{min}$
5. hlađenje od temperature izotermne kristalizacije -3°C do -90°C brzinom $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ u struji dušika $50\text{ml}/\text{min}$
6. izotermno stabiliziranje sustava na -90°C , 3 min u struji dušika $50\text{ml}/\text{min}$
7. zagrijavanje od -90 do 80°C brzinom $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ u struji dušika $50\text{ml}/\text{min}$
8. hlađenje od 80°C do 25°C brzinom $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$

3.4.4 Ispitivanje mehaničkih svojstva

Pripremljeni uzorci iz otopine izrezani su na trake širine 10 mm te je mikrometrom izmjerena debljina uzorka na 3 različita mjesta te je iz toga izračunata prosječna debljina uzorka. Rastezno ispitivanje provedeno je na univerzalnoj kraljici Zwick 1445, shematski prikazanoj na slici 40.



Slika 40. Zwick 1445, univerzalni stroj za mehanička ispitivanja

Mjerenje je izvršeno testom jednoosnog istezanja korištenjem standardne metode (analogno DIN 52 445). U program računala se unose osnovni parametri koji definiraju materijal, vrstu testa, relativnu vlažnost zraka i temperaturu okoline.

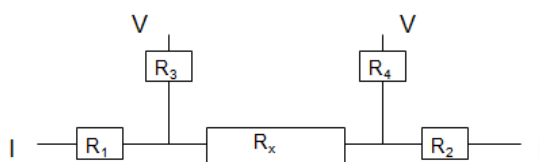
3.4.5 Ispitivanje toplinske stabilnosti

Ovom tehnikom ispitivana je toplinska stabilnost PU matrice i pripremljenih nanokompozita na uređaju TA Instruments Q 500. Uređaj se sastoji od visoko precizne vage i električne peći s termoparom koji mjeri i kontrolira temperaturu.

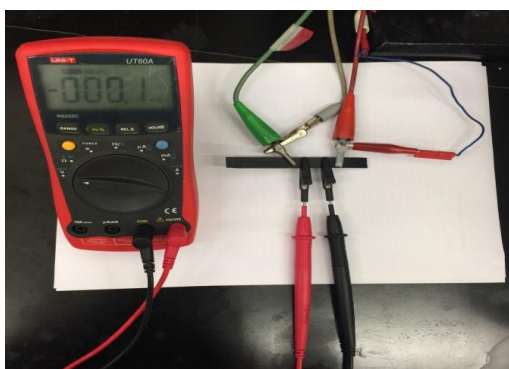
U ovom radu korištena je neizotermna termogravimetrija, odnosno praćena je promjena mase uzorka tijekom povećanja temperature. Mjerenje je provedeno zagrijavanjem do 600°C brzinom od 10 °C min⁻¹ u konstantnoj struji dušika od 60 ml min⁻¹. Kao početak razgradnje označava se vrijednost 5 %-tnog gubitka mase uzorka. Rezultati dobiveni termogravimetrijskom analizom prikazani su krivuljama promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi, te deriviranim termogravimetrijskih krivulja koje prikazuju ovisnost brzine promjene mase o temperaturi.

3.4.6 Ispitivanje električne vodljivosti

Električna vodljivost mjerena je metodom četiri kontakta (Slika 41. i Slika 42.). Kroz vanjske točke kontakta puštana je struja različitih jakosti, a na unutarnjim točkama kontakta mjeren je pad napona uzrokovan materijalom. Jakosti struje koje su korištene su od 0,001 mA do 2 mA ovisno o mjenom nanokompozitu.



Slika 41. Metoda četiri kontakta



Slika 42. a) Instrument za puštanje struje određene jakosti, b) voltametar i električni krug na uzorku, spajan prema metodi četiri kontakta

Vrijednosti otpora za svaki nanokompozit dobivene su iz vrijednosti pada napona i narinute struje preko Ohmovog zakona:

$$I = \frac{U}{R} \quad (5)$$

Da bi se uzele u obzir i dimenzije uzoraka, te da bi vrijednosti bile usporedive, određuje se specifična otpornost uzoraka ρ (Ω cm) prema jednadžbi :

$$\rho = \frac{R \times A}{l} \quad (6)$$

gdje je A poprečni presjek uzorka, a l udaljenost među mjerenim točkama.

Specifična vodljivost σ (S cm⁻¹) određena je prema jednadžbi:

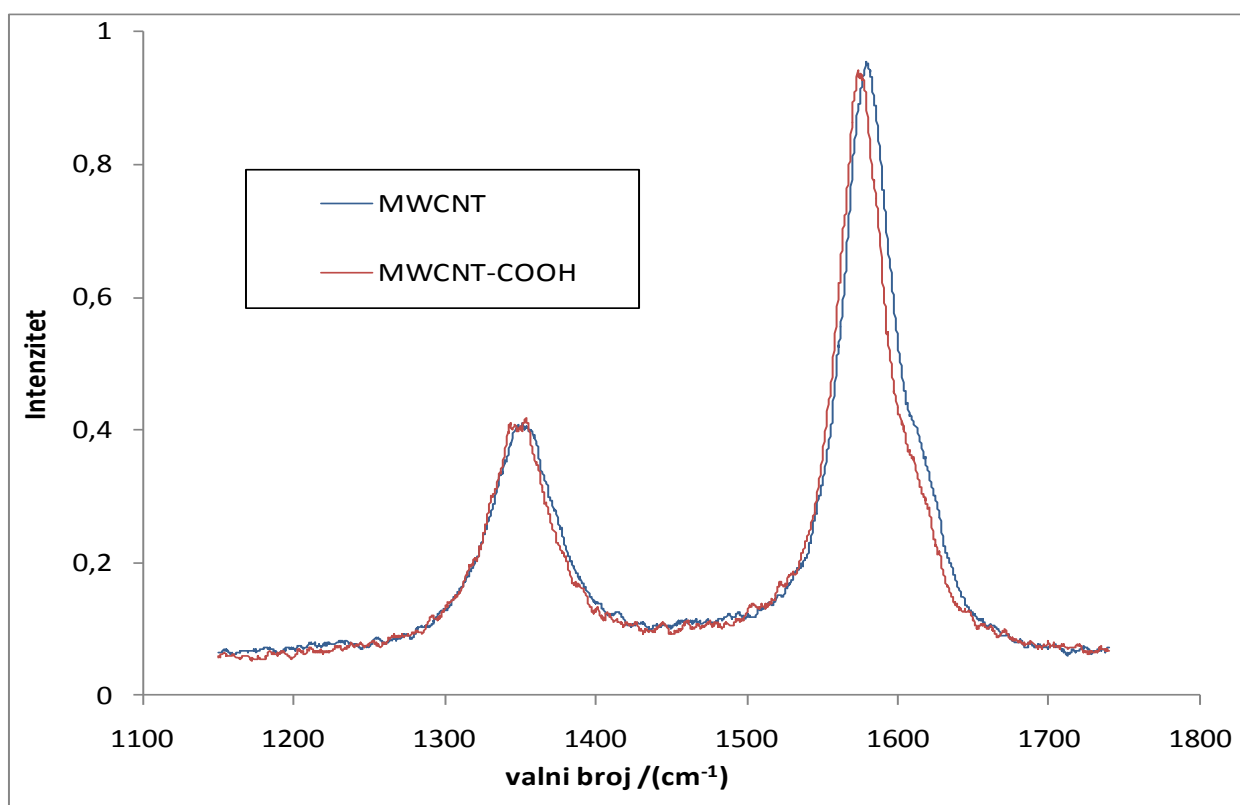
$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (7)$$

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1 Karakterizacija ugljikovih nanocjevčica

4.1.1 Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija korištena je kako bi se utvrdile razlike u MWCNT i MWCNT-COOH uzorcima. Ovom tehnikom može se odrediti stupanj funkcionalizacije tj. nereda na površini, pri čemu se u spektru javljaju dvije specifične vrpce: D (oko 1345 cm^{-1} , neredom inducirane, vibracije sp^3 hibridiziranih ugljikovih atoma i defekata) i G (oko 1570 cm^{-1} , vibracijska istežanja u ravnini nanocijevi, vibracije sp^2 hibridiziranih ugljikovih atoma). Veći omjer D i G vrpce upućuje na veći stupanj funkcionalizacije, odnosno ugljikova nanocijevčica sadrži više sp^3 hibridiziranih atoma. Rezultati dobiveni Ramanovom spektroskopijom višestijenih ugljikovih nanocijevčica nemodificiranih, modificiranih $-\text{COOH}$ skupinom prikazani su na slici 43. Vrijednosti omjeri intenziteta D i G vrpce dani su u tablici 4.



Slika 43. Ramanov spektar ugljikovih nanocijevčica

Na *Slici 43.* vidljivo je da pikovi za D liniju običnih nanocijevčica i onih modificiranih COOH skupinom odgovaraju teoretskoj vrijednosti od oko 1350 cm^{-1} , kao i u slučaju G vrpce oko 1570 cm^{-1} . Obzirom da D vrpca označava pojavu sp^3 hibridnih orbitala, za očekivati je da će u slučaju

modifikacije COOH skupinom doći do rasta omjera intenziteta pikova, što nije vidljivo na grafičkom prikazu. Dobiveni rezultati mogu se objasniti činjenicom da nečistoće u uzorku kao i defekti u strukturi također utječu na omjer intenziteta D i G vrpce. S obzirom da uzorak MWCNT-COOH nije dobiven modifikacijom uzorka MWCNT omjer intenziteta nije mjerodavan za procjenu stupnja funkcionalizacije. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da uzimajući u obzir sve učinke koji djeluju na omjer intenziteta vrpce D i G istraživani uzorci imaju vrlo sličan udio sp^3 hibridiziranih ugljikovih atoma. S obzirom da bi funkcionalizacija –COOH skupinama trebala povećavati omjer intenziteta može se zaključiti da uzorak MWCNT ima veću udio nečistoća koje sadrže sp^3 hibridizirane ugljikove atome.

Tablica 4. Omjer intenziteta D i G vrpce za uzorke višestijenih ugljikovih nanocjevčica

Uzorci	I_D/I_G
MWCNT	0,434
MWCNT-COOH	0,432

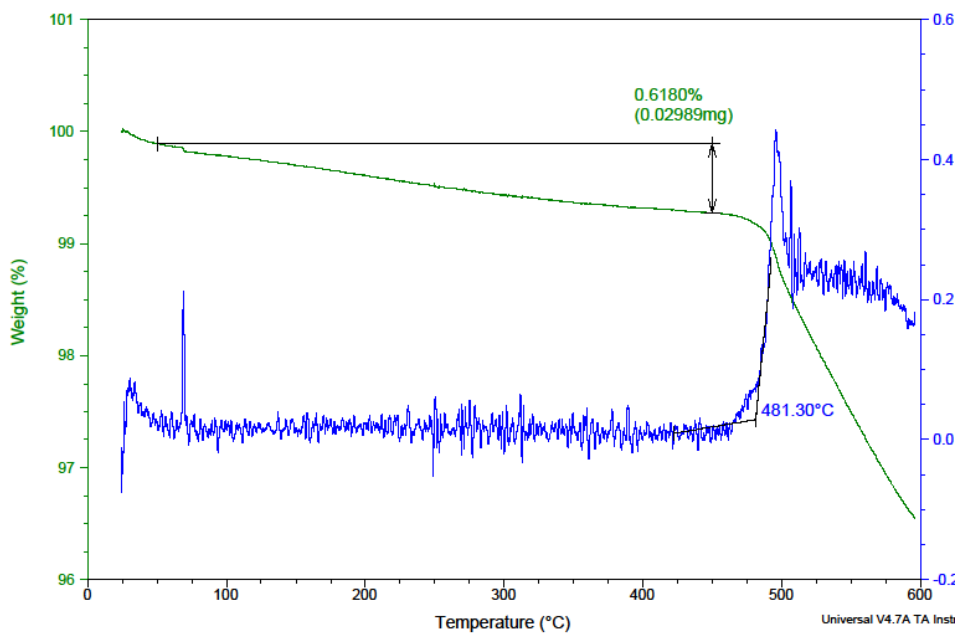
4.1.2 Toplinska stabilnost ugljikovih nanocjevčica

Toplinska stabilnost ugljikovih nanocjevčica istraživana je metodom termogravimetrijske analize prema metodi navedenoj u eksperimentalnom dijelu rada. Rezultati ispitivanja uzoraka ugljikovih nanocjevčica prikazani su na *Slikama 44 - 47*. Na *Slikama 46. i 47.* usporedno su prikazane TG i DTG krivulje ispitivanih uzoraka. Prema dobivenima rezultatima vidljivo je da se TG i DTG krivulje znatno razlikuju. Iz TG krivulja za ispitivane uzorke određena je vrijednost gubitka mase u rasponu od 50 °C – 450 °C. U ovom rasponu temperatura višestijene ugljikove nanocjevčice su stabilne te se gubitak mase pripisuje razgradnji funkcionalnih skupina ili niže stabilnih struktura koje su uz ugljikove nanocjevčice produkt sinteze. Iz DTG krivulja za ispitivane uzorke MWCNT određene su maksimalne brzine razgradnje funkcionalnih skupina koje se nalaze na površini MWCNT te početak razgradnje samih MWCNT. Rezultati su prikazani u *Tablici 5*.

Sample: MWCNT - 3
Size: 4.8370 mg

TGA

File: C:\...TGA\SanjalVIM 2015\MWCNT - 3.00
Run Date: 08-Dec-2015 11:02
Instrument: TGA Q500 V20.13 Build 39

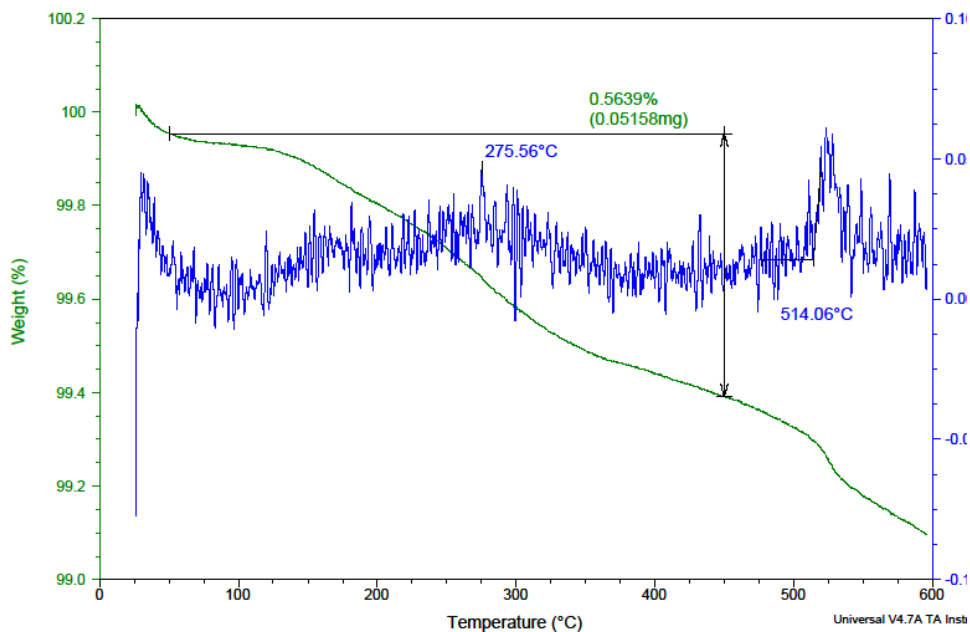


Slika 44. TG i DTG krivulja razgradnje MWCNT

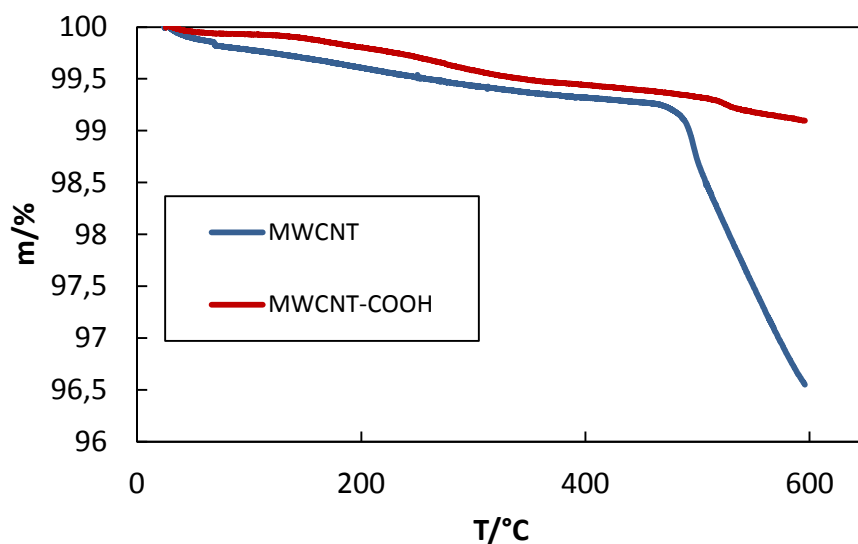
Sample: MWCNT-COOH
Size: 9.1470 mg

TGA

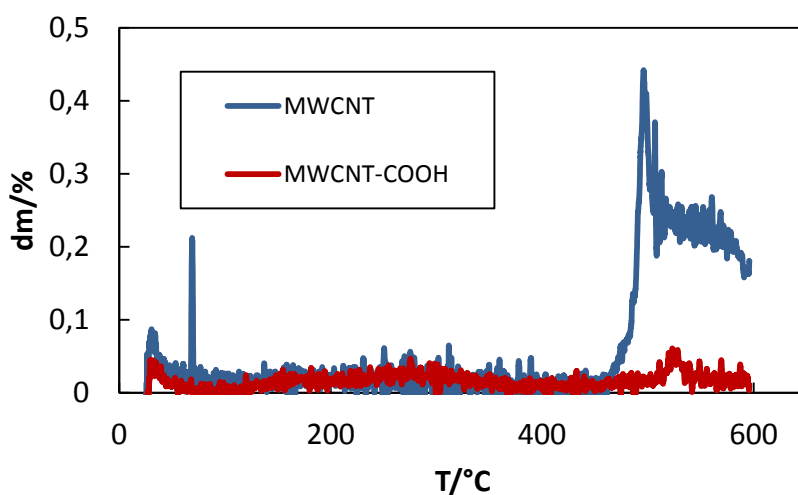
File: C:\...TGA\SanjalVIM 2015\MWCNT-COOH.
Run Date: 07-Dec-2015 12:50
Instrument: TGA Q500 V20.13 Build 39



Slika 45. TG i DTG krivulja razgradnje MWCNT-COOH



Slika 46. TG krivulja razgradnje MWCNT, MWCNT-COOH



Slika 47. DTG krivulja razgradnje MWCNT, MWCNT-COOH

Tablica 5. Rezultati TGA analize uzoraka MWCNT, MWCNT-COOH

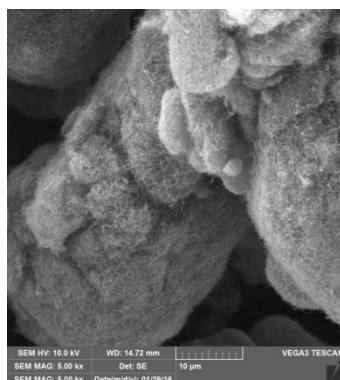
Uzorak	Gubitak mase, %	Temperatura maksimalne razgradnje, °C	Temperatura početka razgradnje MWCNT, °C
MWCNT	0,6180	-	481,30
MWCNT-COOH	0,5639	275,56	514,06

Dobiveni rezultati pokazuju da MWCNT do 450 °C imaju mali gubitak mase (0,618 %) koji se pripisuje razgradnji amorfnih ugljikovih struktura koje također nastaju tijekom sinteze MWCNT.

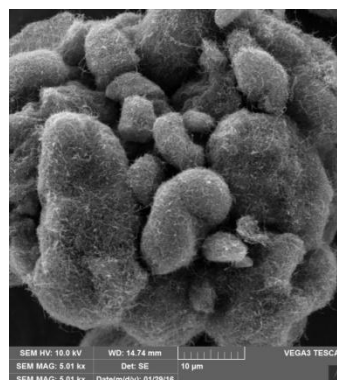
Obzirom da su to nemodificirane nanocijevi, na DTG krivulji ovog uzorka (*Slika 18.*) nisu vidljivi nikakvi maksimumi razgradnje sve do početka razgradnje samih MWCNT koji se nalazi na oko 481 °C. Usporedba rezultata dobivenih za MWCNT i MWCNT-COOH pokazuje da MWCNT-COOH imaju nešto manji gubitak mase do 450 °C, što može biti posljedica manjeg udjela nečistoća u ovom uzorku, što je u skladu s rezultatima Ramanove spektroskopije. Međutim, na DTG krivulji uzorka MWCNT-COOH vidljiv je slabo izražen maksimum na 275,56 °C koji se pripisuje razgradnji -COOH skupina. Rezultati također pokazuju da su MWCNT-COOH toplinski stabilnije nego MWCNT s obzirom da je temperatura početka razgradnje za oko 33 °C viša.

4.1.3. Morfološka struktura uzoraka

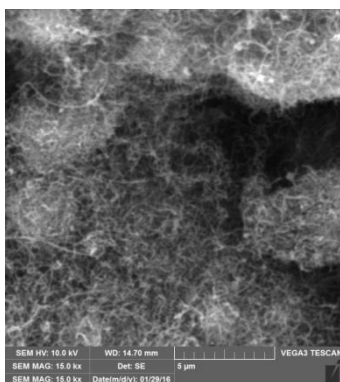
Morfološka struktura uzoraka MWCNT, MWCNT-COOH određivana je SEM analizom. Svrha te analize bila je utvrditi dolazi li do promjena u agregaciji nanocijevica prilikom procesa modifikacije s obzirom da su one po prirodi sklone agregiranju. Rezultati SEM analize prikazani su na *Slici 48.*



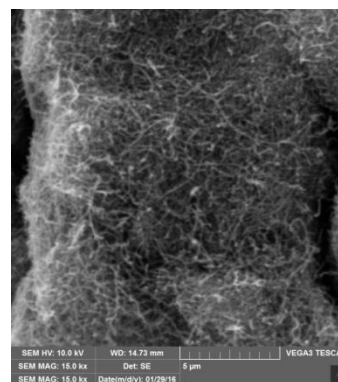
a) MWCNT 5000x



b) MWCNT-COOH 5000x



c) MWCNT 15000x



d) MWCNT-COOH 15000x

Slika 48. SEM mikrografije MWCNT, MWCNT-COOH, pri povećanjima 5000x i 15000x

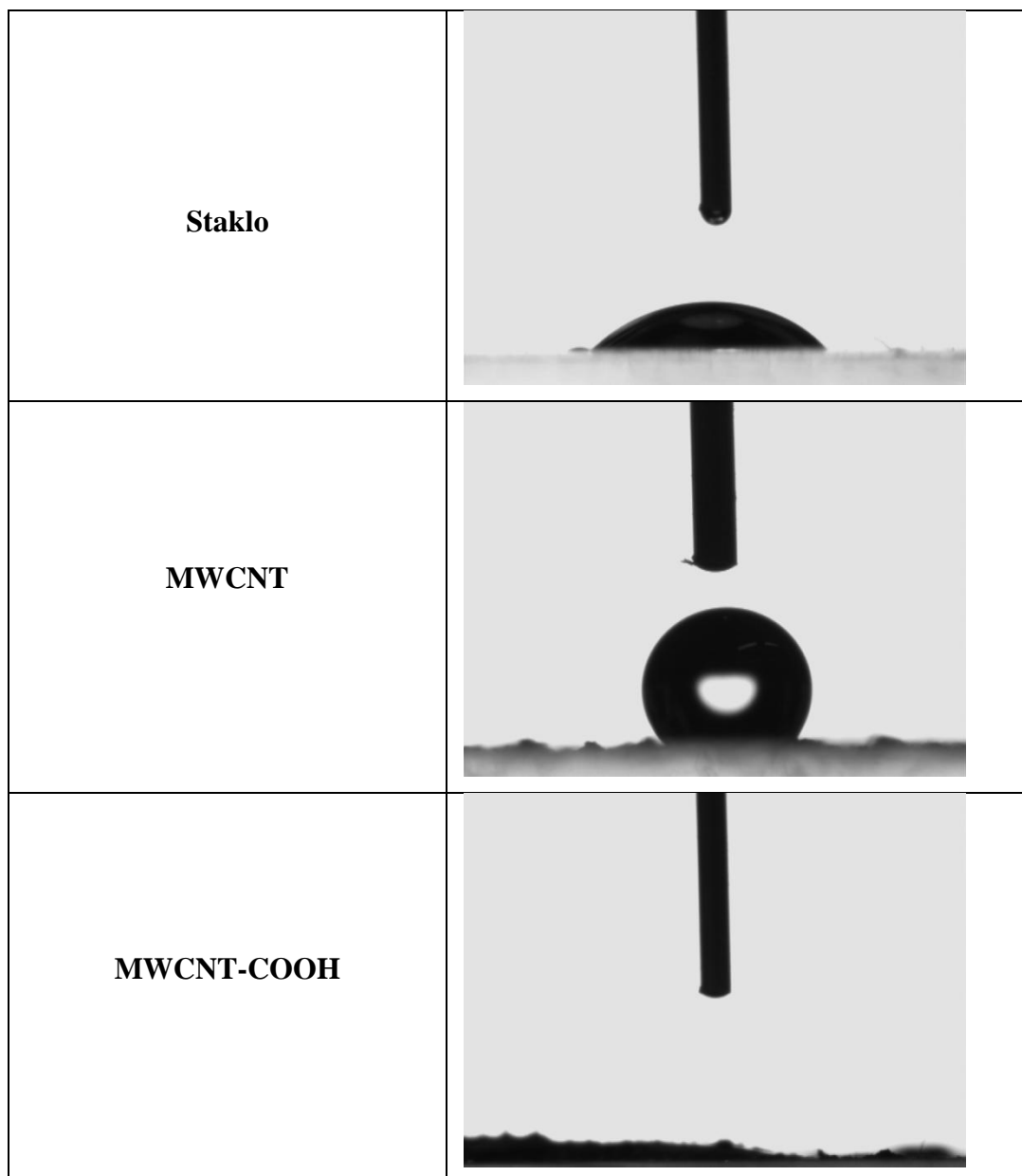
Kao što je vidljivo sa *Slike 48.* višestijene ugljikove nanocjevčice u velikoj su mjeri sklone agregaciji. Dobivene slike SEM analize pri različitim povećanjima pokazuju da nema razlike u agregaciji između MWCNT, MWCNT-COOH iz čega je moguće zaključiti da modifikacija višestijenih ugljikovih nanocjevčica ne utječe na promjenu agregacije višestijenih ugljikovih nanocjevčica.

4.1.4. Svojstva površine ugljikovih nanocjevčica

Svojstva površine ugljikovih nanocjevčica su određivane metodom kontaktnog kuta. Za ugljikove nanocjevčice MWCNT, MWCNT-COOH i staklo određen je kontaktni kut s vodom. Uzorci nanocijevi MWCNT, MWCNT-COOH su dispergirani u kloroformu metodom ultrazvuka te zatim nanošene na predmetno stakalce. Nakon isparavanja otapala dobiven je film, prikazan na *Slici 49.*, na kojem je određivan kontaktni kut s kapi vode pomoću instrumenta goniometra. Mjerenja su ponovljena za svaki uzorak 3 puta. Na *Slici 50.* prikazane su slike kapi vode na površini filma ispitivanih uzoraka. Osim mjerenja kontaktnog kuta vode sa uzorcima višestijenih ugljikovih nanocjevčica određivan je i kontaktni kut vode sa staklom kako bi se eliminirala mogućnost da je na mjerenja utjecala poroznost filmova uzoraka nanocjevčica te da su dobivene vrijednosti za kontakne kutove uzoraka višestijenih ugljikovih nanocjevčica točne. U *Tablici 6.* nalaze se vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova za uzorke višestijenih ugljikovih nanocjevčica.



Slika 49. Prikaz filma uzoraka ugljikovih nanocjevčica



Slika 50. Prikaz kapi vode na uzorcima

Tablica 6. Vrijednosti kontaktni kutova za uzorke

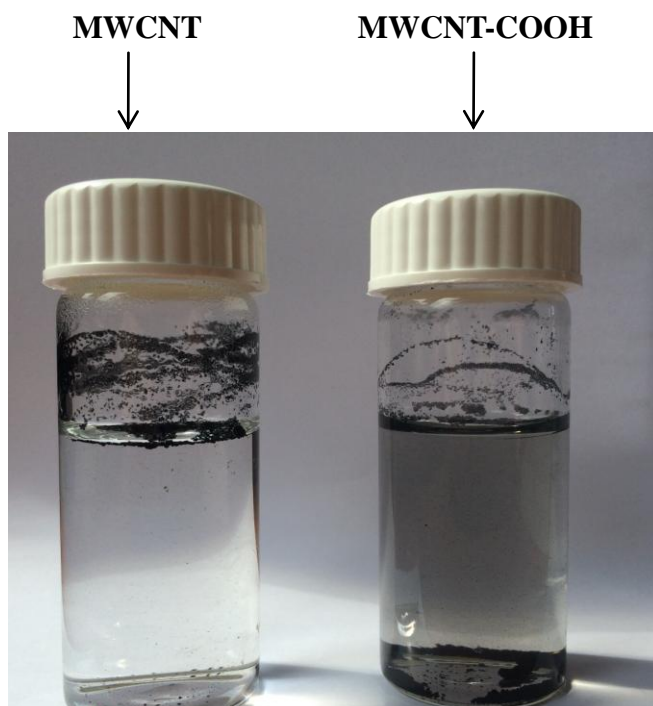
Uzorci	$\theta_1/^\circ$	$\theta_2/^\circ$	$\theta_3/^\circ$	$\theta_{sr}/^\circ$
Staklo	49,35	48,40	45,22	47,65
MWCNT	140,83	144,29	140,02	141,71
MWCNT-COOH	0	0	0	0

Kao što je vidljivo iz *Tablice 6.* kontaktni kutovi za MWCNT, MWCNT-COOH značajno se razlikuju. Vrijednosti kontaktnih kutova za uzorke pokazuju da se voda na površini MWCNT-

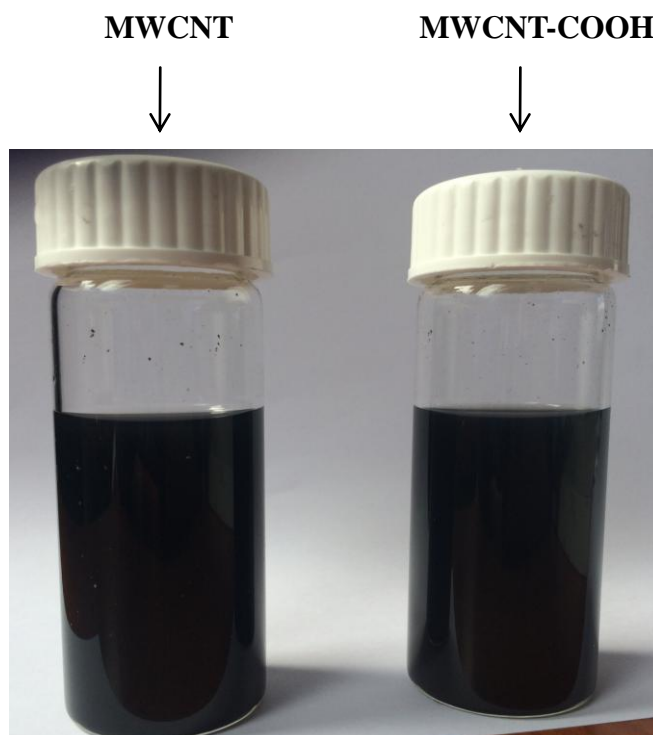
COOH potpuno razlijeva te vrijednost kontaknog kuta iznosi 0. Ta pojava potpunog razlijevanja pripisuje se polarnosti MWCNT-COOH. COOH skupine koje su procesom modifikacije vezane na površini višestijene ugljikove nanocjevčice nalaze se u malom broju ali ipak čine višestijenu ugljikovu nanocjevčicu hidrofilnom. Za razliku od MWCNT-COOH, MWCNT su nepolarne i čine s polarnom vodom kontaktni kut u vrijednosti od $141,71^\circ$. Rezultati pokazuju da modifikacija površine MWCNT s COOH skupinama znatno utječe na svojstva površine višestijenih ugljikovih nanocjevčica.

4.1.5. Dispergiranje u različitim otapalima

U radu je dalje istražena mogućnost dispergiranja MWCNT i MWCNT-COOH u vodi i u acetonu. Aceton je izabran kao otapalo jer se sustavi PU s ugljikovim nanocjevčicama pripremaju iz otopine u acetonu. Nakon dispergiranja uzoraka MWCNT, MWCNT-COOH u vodi i acetonu na ultrazvučnom dispergatoru dobivene su disperzije. *Slike 51. i 52.* prikazuju disperzije pojedinih uzoraka u različitim otapalima.



Slika 51. Uzorci MWCNT i MWCNT-COOH u vodi



Slika 52. Uzorci MWCNT, MWCNT-COOH u acetonu

Uzorak MWCNT zbog nepolarne površine nije dobro dispergiran u vodi koja je jako polarna. Stoga je vodena faza nebojana a većina uzorka pliva na površini. Iako su rezultati mjerenja kontaktnog kuta pokazali da je površina uzorka MWCNT-COOH hidrofilna, te se očekivala jako dobra dispergiranost u vodi, i ovaj uzorak nije potpuno dispergiran. Voda je u određenoj mjeri obojena dispergiranim MWCNT-COOH ali dio uzorka je ostao nedispergiran i to u većem udjelu na dnu kivete.

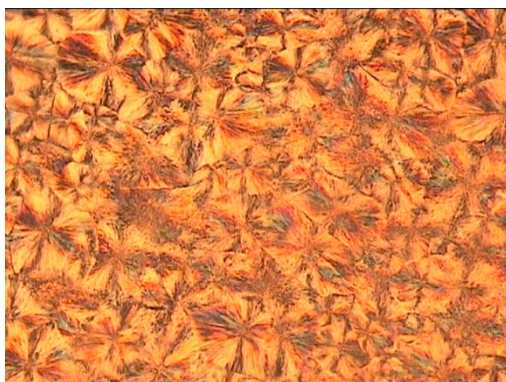
U acetonu su koji je znatno manje polarno otapalo, unatoč znatnoj razlici u kontaktnim kutevima MWCNT i MWCNT-COOH uzoraka s vodom, nema vidljive razlike u stupnju dispergiranosti te se može zaključiti da su obje vrste nanocijevčica dobro dispergirane (*Slika 52.*)

4.2 Svojstva PU nanokompozita

4.2.1. Nadmolekulna struktura PU kompozitnih sustava

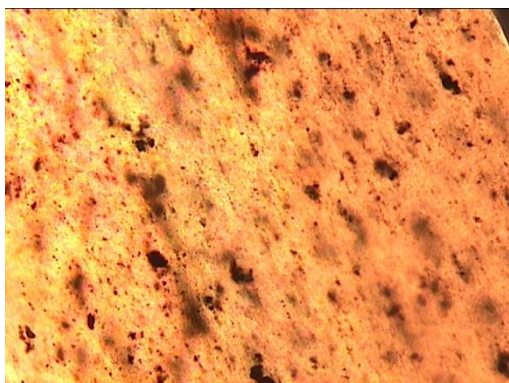
Nadmolekulna struktura pripremljenih kompozita istraživana je polarizacijskim mikroskopom. Morfologija kao pojam označava oblik i organizaciju iznad reda atoma, ispod veličine čestica i oblika čitavog uzorka. Istraživanje morfologije polimernih sustava od iznimne je važnosti za objašnjenje svojstava uzorka jer uključuje raspodjelu, veličinu i oblik faza unutar makrostrukture.

Mikrografija čistog PU pokazuje homogenu sferolitnu strukturu (*Slika 53.*). Sferoliti nastaju vrlo pravilnim slaganjem lamela, tijekom hlađenja koncentriranih polimernih otopina ili taljevina ili sporim isparavanjem otapala iz polimerne otopine. Sferoliti predstavljaju veće poliedarske jedinice, odnosno to su naborani blokovi makromolekula približno sfernog oblika. Oblik i vrsta kristalnih područja u polimerima značajno ovise o uvjetima kristalizacije molekulske mase polimera, te o toplinskim uvjetima. Pri većem pothlađivanju nastaju radijalni sferoliti, pri umjerenom hlađenju pravilne kuglaste tvorevine. Sporo hlađenje uzrokuje međusobno prorastanje a vrlo sporo hlađenje uzrokuje nastajanje snopova vrpčastih lamela.

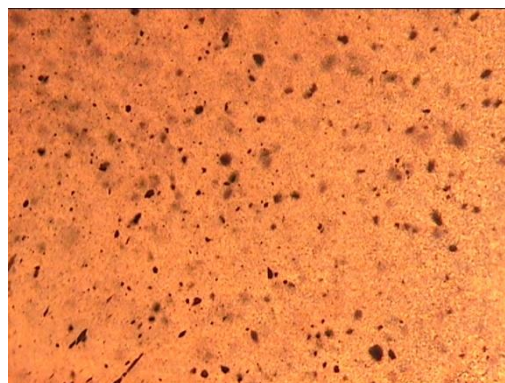


Slika 53. Optička polarizacijska mikrografija čistog PU (povećanje 20x)

Polarizacijske mikrografije nanokompozitnih sustava PU s dodatkom MWCNT i MWCNT-COOH, s volumnim udjelom punila 0,2, 0,5, 1, 2, 3, 4 % prikazane su na *Slici 54.*



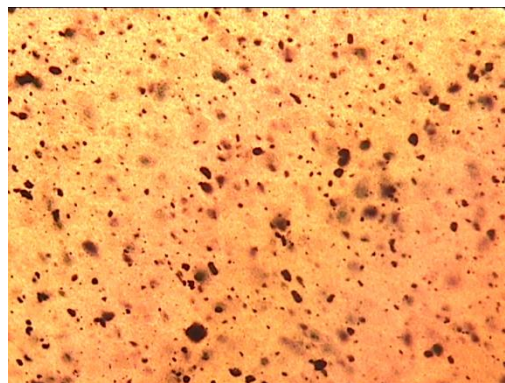
a) PU/MWCNT 0,2 %



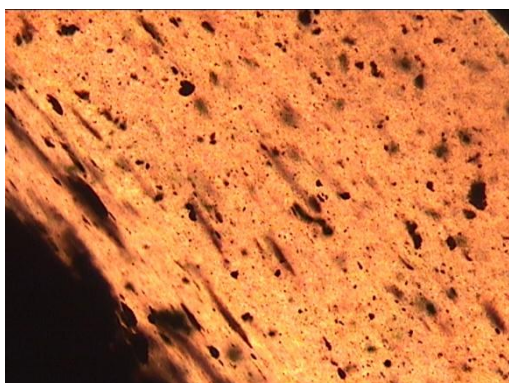
b) PU/MWCNT-COOH 0,2%



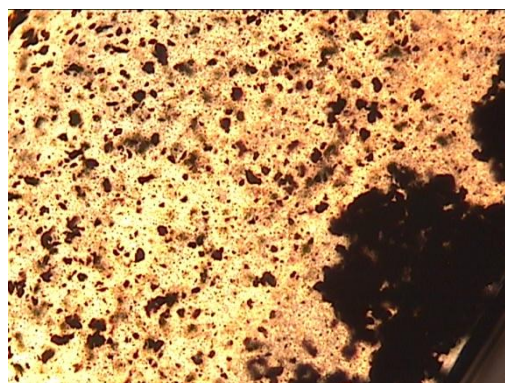
c) PU/MWCNT 0,5 %



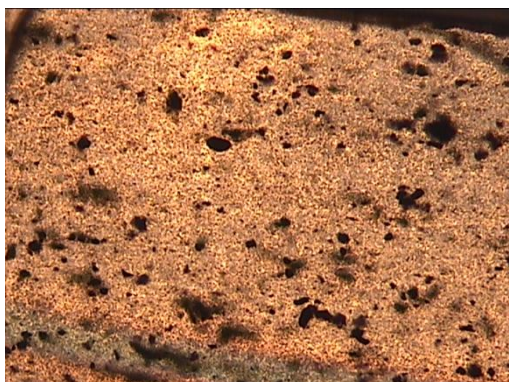
d) PU/MWCNT-COOH 0,5 %



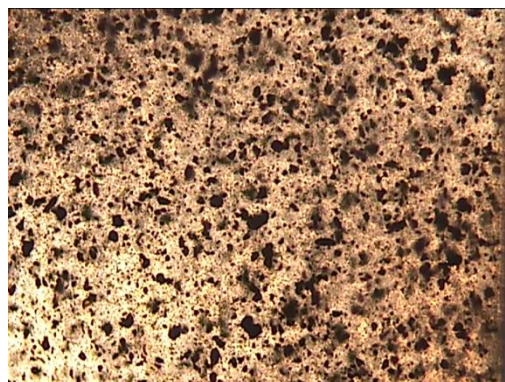
e) PU/MWCNT 1,0 %



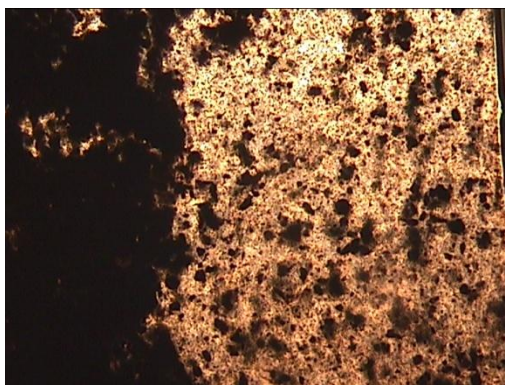
f) PU/MWCNT-COOH 1,0 %



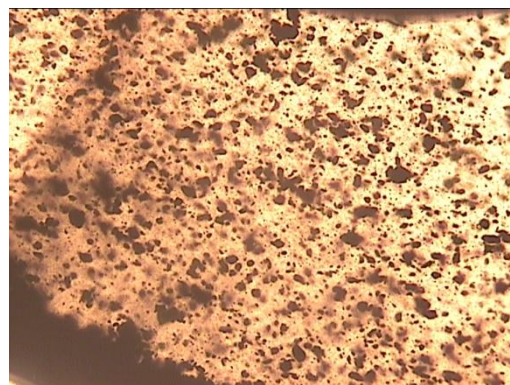
g) PU/MWCNT 2,0 %



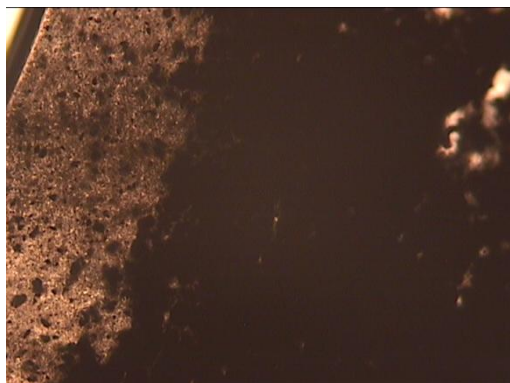
h) PU/MWCNT-COOH 2,0 %



i) PU/MWCNT 3,0 %



j) PU/MWCNT-COOH 3,0 %



l) PU/MWCNT 4,0 %



m) PU/MWCNT-COOH 4,0 %

Slika 54. Morfologija nanokompozita pripremljenih iz otopine (povećanje 20x)

Iz mikrografija prikazanih na *Slici 54.* vidljivo je da se dodatkom oba punila gubi krupna sferolitna struktura PU.

Proces kristalizacije²² i stvaranja sferolitne strukture pojednostavljeno se sastoji od faze nukleacije i rasta sferolita. Čestice nanopunila uglavnom djeluju kao centri nukleacije odnosno dodatkom čestica nanopunila povećava se broj sferolita, a njihova veličina se smanjuje. Dodatak nanopunila različito utječe na brzinu rasta sferolita. Ovisno o kompozitnom sustavu brzina rasta sferolita može se povećavati, smanjivati ili ostati nepromijenjena. Neovisno kako punilo djeluje na nukleaciju ili kinetiku kristalizacije u gotovo svim sustavima dodatkom nanopunila smanjuje se veličina kristalita. Ovakvo ponašanje proizlazi iz diskontinuiteta prostora uzrokovanog dodatkom čestica nanopunila, te stoga sferoliti dostižu veličinu usporedivu s razmakom između čestica punila. Prema tome čestice punila MWCNT i MWCNT-COOH su centri nukleacije u PU matrici ali oni ometaju rast sferolita tj. utječu na veličinu kristalita, stoga na mikrografijama nanokompozita nisu vidljivi krupni sferoliti kao kod čistog PU.

Iz slika je također vidljivo da modifikacija MWCNT utječe na raspodijeljenost u PU matrici. Iz slika se može uočiti da se bolja raspodjela punila unutar PU matrice postiže u sustavu sa

MWCNT-COOH. Također iz slika je vidljivo da dolazi do taloženja MWCNT i MWCNT-COOH u masi uzorka te se znatnije taloženje primjećuje se u sustavima sa MWCNT. Na *Slici 31*. prikazani su uzorci dobiveni nakon sušenja na kojima je vidljivo da i na makro razini film PU/MWCNT pokazuje strukturiranost koja se može pripisati agregaciji punila.

Kako je poznato nanopunila su izrazito sklona agregaciji što više dolazi do izražaja povećanjem količine MWCNT i MWCNT-COOH punila u sustavu. Veće agregiranje vidljivo je u sustavima PU/MWCNT.

Učinak modifikacije površine MWCNT s -COOH skupinama na raspodijeljenost može se povezati sa sljedećim:

- a) Moguće je da je u otopini PU u acetonu prije sušenja filma MWCNT nanopunilo zbog svoje izraziti nepolarne prirode ipak slabije raspodijeljeno bez obzira što je iz slike 52. vidljiva dobra raspodjeljenost.
- b) Ranija istraživanja¹⁹ raspodjele punila na sustavima PU/MWCNT, PU/MWCNT-COOH, PU/MWCNT-PCL pokazala su da dolazi do lokalne agregacije (nakupljanja) punila kod kompozita PU/MWCNT i PU/MWCNT-COOH dok je kod kompozita PU/MWCNT-PCL homogena raspodjela punila u PU. PU/MWCNT-COOH su bolje dispergirane od PU/MWCNT razlog je u tom što modificirana punila MWCNT-COOH i MWCNT-PCL mogu tvoriti vodikove veze između polimerne matrice i MWCNT, a time se poboljšava intrekcija PU-MWCNT te se smanjuju van der Waalsove sile između MWCNT. Homogena raspodjela MWCNT-PCL unutar PU matrice, za razliku od MWCNT-COOH, je zbog jačeg vezanja samog PCL-a na površini PU matrice.

Navedeni rezultati ranijih istraživanja potvrđuju razlog homogenije raspodjele MWCNT-COOH punila u PU matrici.

4.2.2. Toplinska svojstva PU nanokompozita pri neizotermnim uvjetima

Toplinska svojstva PU matrice i PU/MWCNT te PU/MWCNT-COOH nanokompozita istraživana su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) u neizotermnim uvjetima.

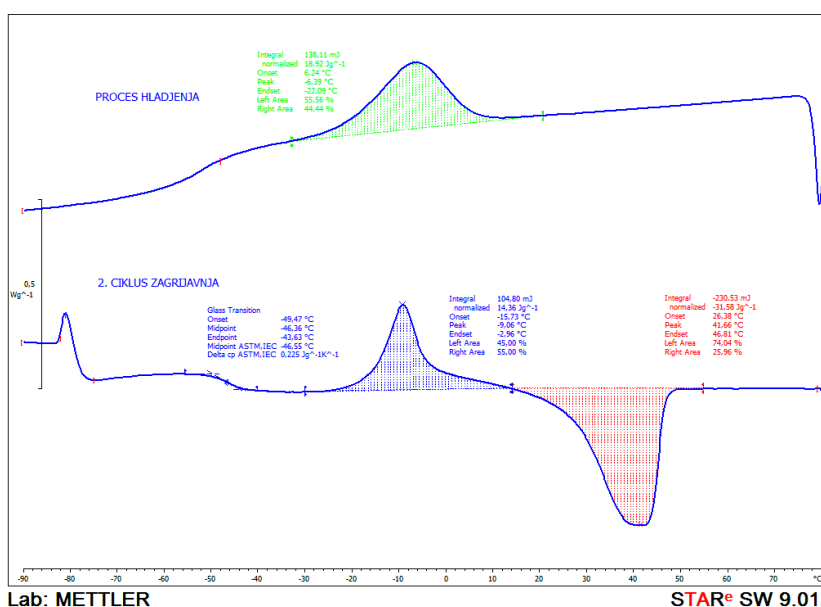
Rezultati ranijih istraživanja⁴ toplinskih svojstava DSC tehnikom pokazali su da segmentirani poliuretani imaju tri prijelaza u rasponu od - 100 °C do 250 °C. Prvi prijelaz na - 31 °C do - 29 °C pripisuje se staklištu mekih segmenata. Endotermni prijelaz na temperaturi oko 41°C do 43 °C je talište mekih segmenata, a prijelaz od 195 °C do 205 °C je talište tvrdih segmenata.

Na *Slici 55*. prikazan je termogram poliuretanske matrice PU u neizotermnim uvjetima. Poliuretanska matrica prvo je podvrgnuta zagrijavanju na temperaturi iznad temperature taljenja mekih segmenata kako bi se poništila njena toplinska povijest, taj prijelaz nije vidljiv na *Slici 55*.

Nakon prvog ciklusa zagrijavanja uzorak je stabiliziran na temperaturi 80°C u trajanju od 3 minute, a nakon toga je provodeno hlađenje na temperaturu -90°C brzinom 10°C/min. PU matrica je semikristalinična, te se u ciklusu hlađenja očekuje kristalizacija mekih segmenata rastaljenih u prvom ciklusu zagrijavanja. U ciklusu hlađenja vidljiv je egzotermni pik kristalizacije.

U drugom ciklusu zagrijavanje je provedeno brzinom 10°C/min i nakon staklastog prijelaza T_g na temperaturi -46,36°C pojavljuje se egzotermni pik hladne kristalizacije T_c na temperaturi -9,06°C i zatim endotermni pik taljenja kristaliziranih segmenata T_m na temperaturi 42,66°C.

U ranije provedenim eksperimentima uzorak PU nije pokazao očekivani pik taljenja tvrdih segmenata vjerojatno zbog malog udjela ovih segmenata i dugih polioličnih mekih segmenata.

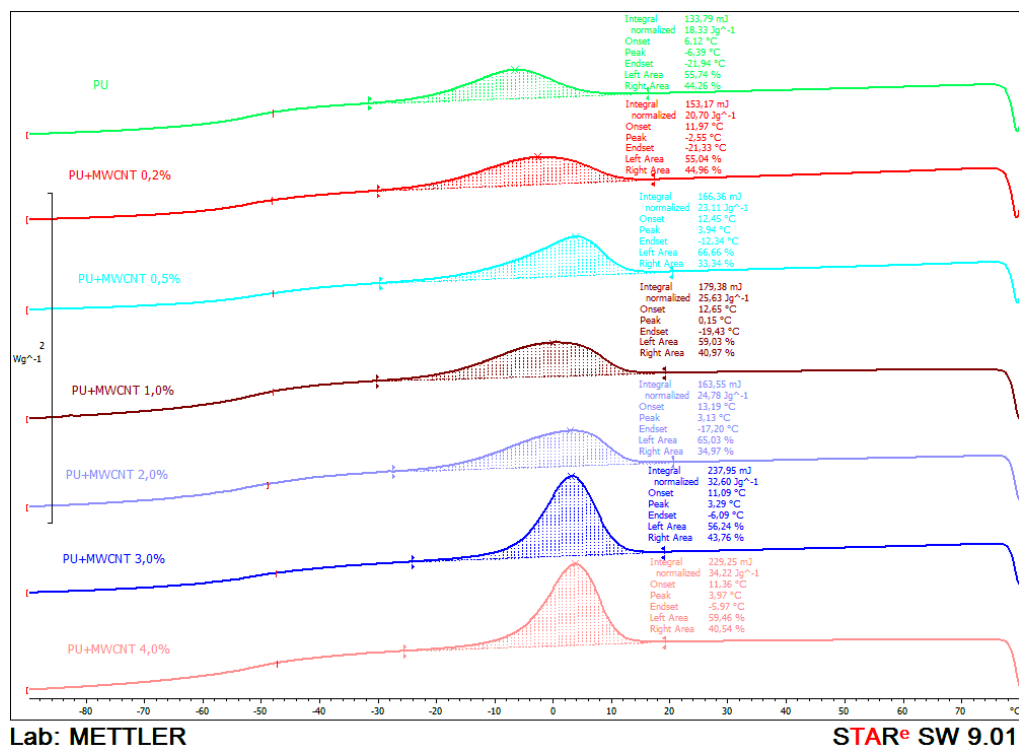


Slika 55. Termogram poliuretanske matrice u neizotermnim uvjetima

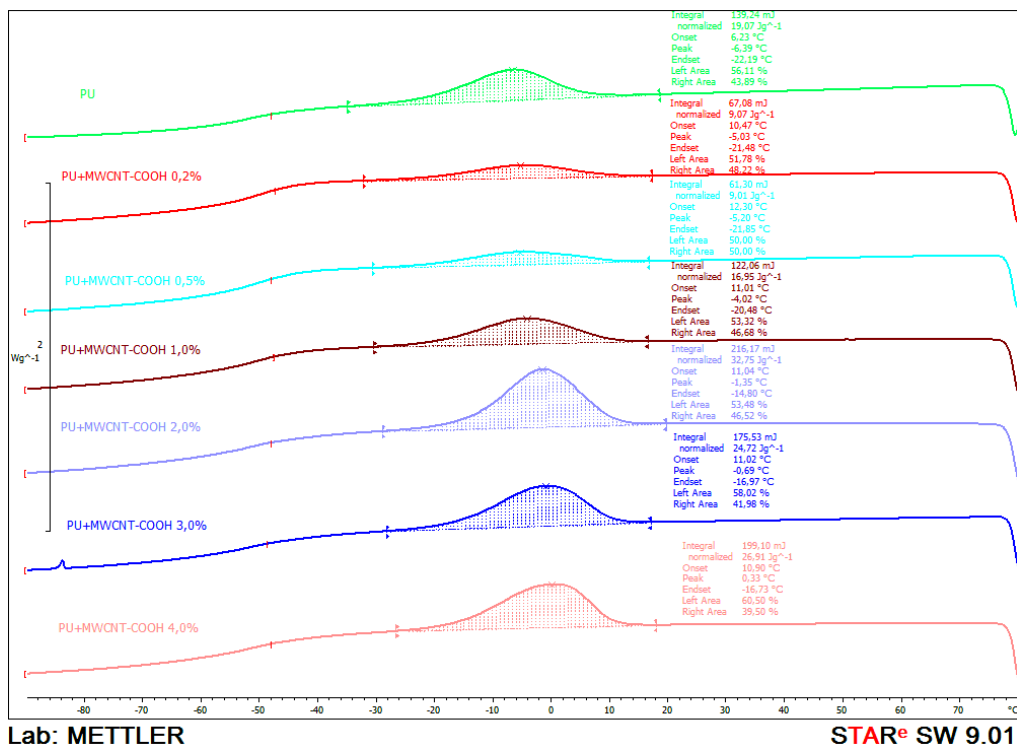
Za analizu utjecaja punila na promjene temperatura i entalpija prijelaza analizirane su vrijednosti ciklusa hlađenja (Slike 56. i 57.) te drugog ciklusa zagrijavanja (Slika 60. i 61.), s obzirom da je u prvom ciklusu poništen utjecaj toplinske povijesti i priprave uzorka.

U procesu hlađenja (Slika 56. i 57.) dolazi do djelomične kristalizacije mekog segmenta PU matrice i PU nanokompozita. Ovisnost temperature kristalizacije i entalpije o volumnom udjelu punila prikazana je na Slikama 58. i 59. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da se porastom udjela oba punila temperature kristalizacije mekog segmenta u odnosu na čisti PU pomiču prema višim temperaturama što znači da punila ubrzavaju kristalizaciju. Ovaj učinak punila znatnije je izražen za sustave s MWCNT nego s MWCNT-COOH.

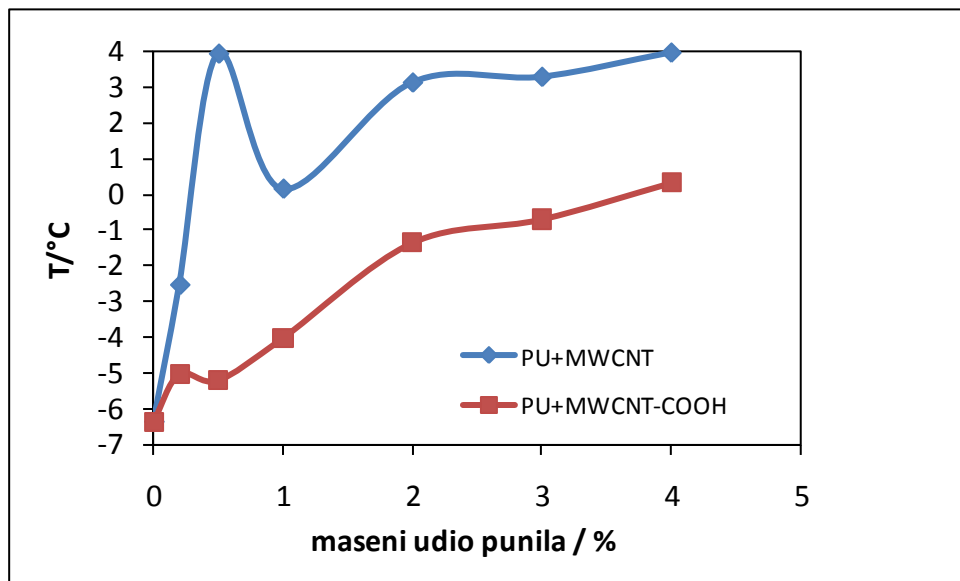
Entalpija kristalizacije se povećava za sustav PU/MWCNT dok za sustav PU/MWCNT-COOH prvo pada zatim raste. Porast entalpije kristalizacije upućuje da se povećava udio meke faze koja može kristalizirati pri ovim eksperimentalnim uvjetima, odnosno da potiče kristalizaciju mekog segmenta PU matrice. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da MWCNT nanopunilo u cijelom rasponu koncentracija potiče kristalizaciju mekog segmenta PU matrice dok MWCNT-COOH nanopunilo do 1% otežava, a veće koncentracije također potiču kristalizaciju.



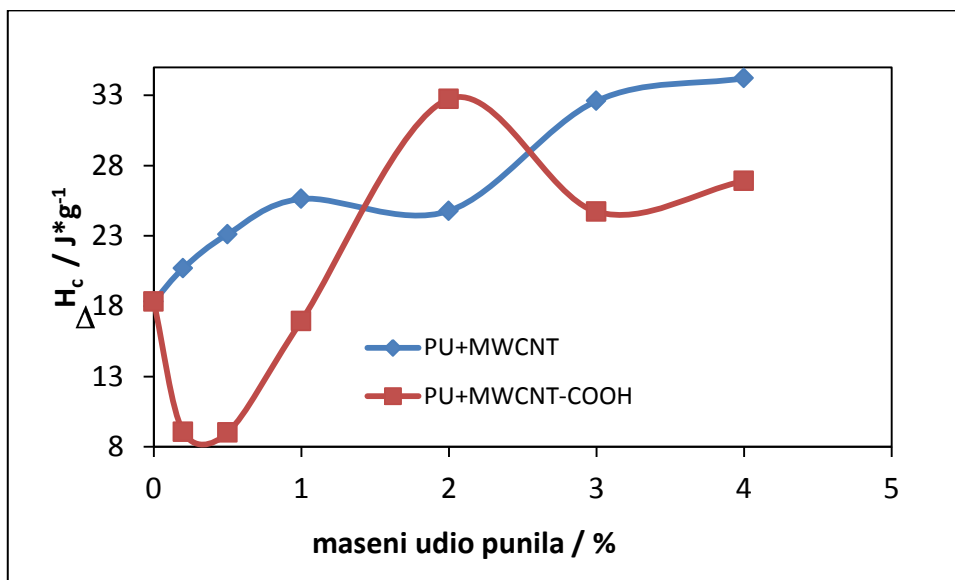
Slika 56. Termogrami ciklusa hlađenja za nanokompozitne sustave PU/MWCNT



Slika 57. Termogrami ciklusa hlađenja za nanokompozitne sustave PU/MWCNT-COOH



Slika 58. Temperatura kristalizacije PU nanokompozita u procesu hlađenja



Slika 59. Entalpija kristalizacije PU nanokompozita u procesu hlađenja

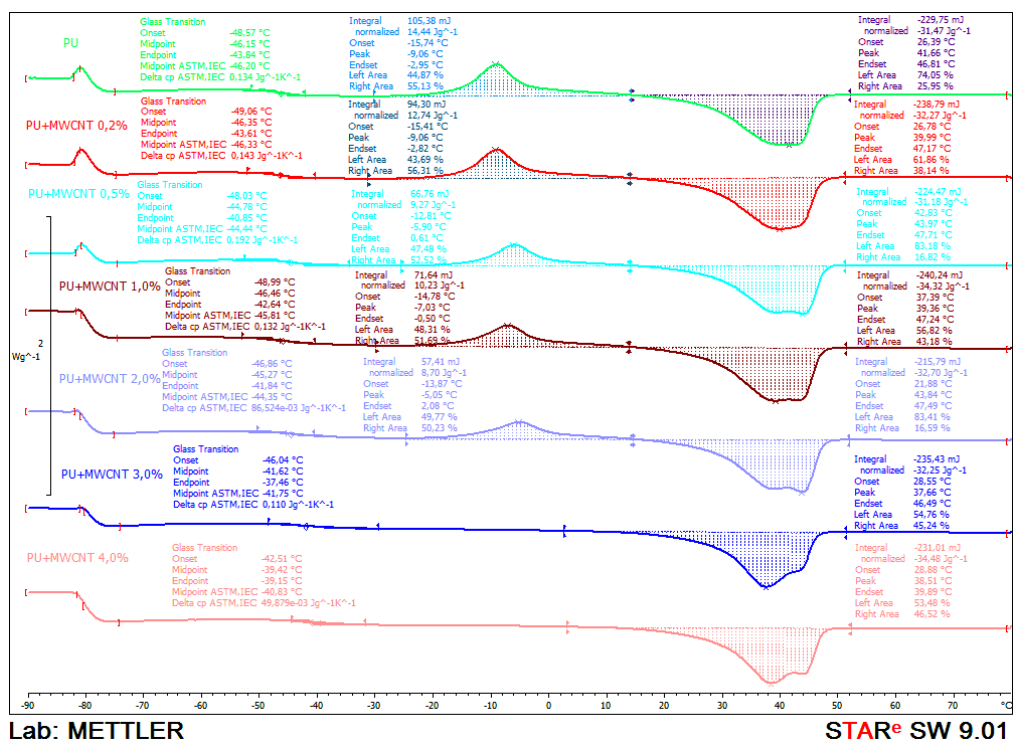
Učinak dodatka MWCNT i MWCNT-COOH na kristalnost PU matrice može se povezati sa sljedećim:

- Iz mikrografija prikazanih na slici 54. vidljivo je da je u PU matrici bolje raspodjeljeno punilo MWCNT-COOH nego MWCNT, što znači da bi nanopunilo MWCNT-COOH trebalo imati znatniji učinak na kristalizaciju.
- Učinak separacije²⁵: Nanopunilo MWCNT-COOH može uspostavljati međujelovanja s karbonilnim skupinama PU matrice te potaknuti odvajanje mekog i tvrdog segmenta i ubrzavati kristalizaciju mekog segmenta PU.
- Sa stanovišta kompatibilnosti mekog segmenta PU matrice koji kristalizira i nanopunila može se očekivati da će zbog hidrofobnog karaktera površine MWCNT i hidrofobnosti mekog segmenta ovo punilo imati znatniji učinak na brzinu kristalizacije te na udio faze koja kristalizira u hlađenju.
- Ranija istraživanja²⁴ utjecaja MWCNT, MWCNT-COOH, MWCNT-F i MWCNT-OH na kristalizaciju PLA pokazala su da prisutnost funkcionalnih skupina na površini MWCNT smanjuje nukleacijski učinak MWCNT kao i kristalnost PLA matrice. U skladu s ovim rezultatima očekuje se da će MWCNT imati znatniji učinak na brzinu i kristalnost PU matrice.

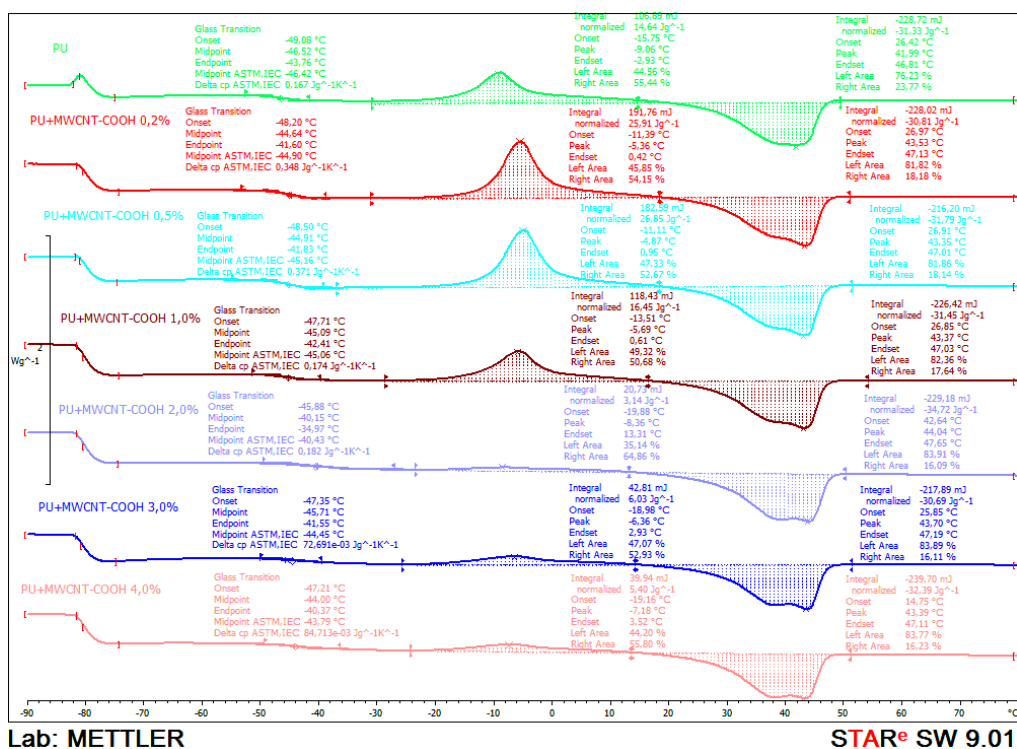
Iz rezultata dobivenih u ovom radu vidljivo je da MWCNT ima veći učinak na proces kristalizacije mekog segmenta PU tj. da prevladavaju c) i d) učinci.

Kako je ranije navedeno analiza krivulja kristalizacije i taljenja u drugom ciklusu zagrijavanja omogućava da se točnije analizira utjecaj punila na PU matricu, budući da se taljenjem u prvom ciklusu zagrijavanja briše toplinska povijest pripreve uzoraka. Termogrami drugog ciklusa

zagrijavanja prikazani su na *Slici 60. i 61.* U drugom ciklusu zagrijavanja dolazi do kristalizacije onog dijela nanokompozita koji nije iskristalizirao u procesu hlađenja.

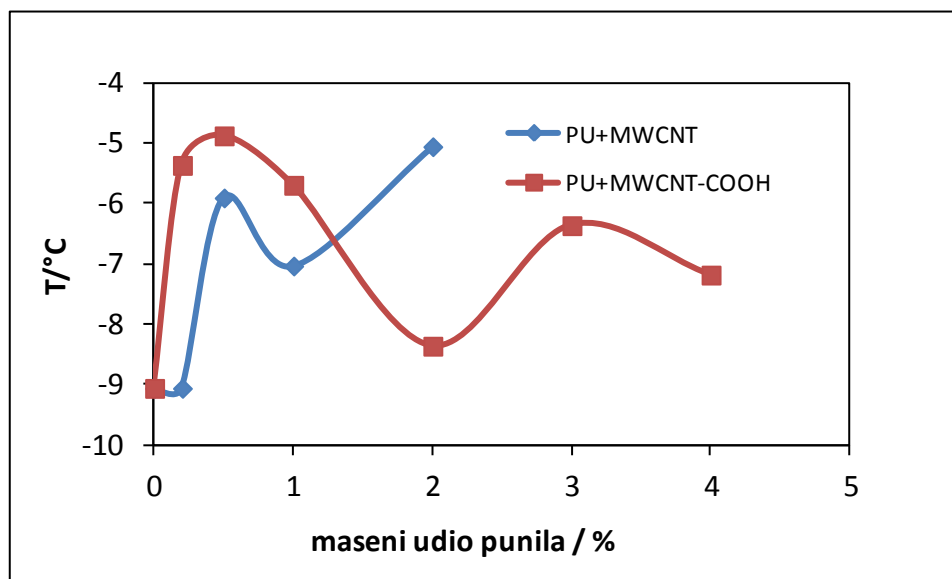


Slika 60. Termogrami 2. ciklusa zagrijavanja za nanokompozitne sustave PU/MWCNT



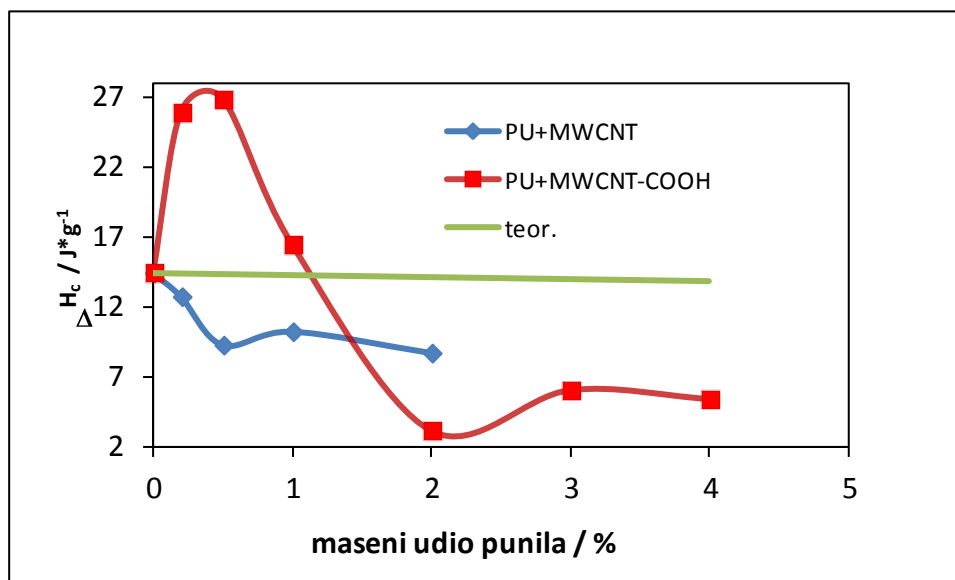
Slika 61. Termogrami 2. ciklusa zagrijavanja za nanokompozitne sustave PU/MWCNT-COOH

Hladna kristalizacija događa se jer nakon staklastog prijelaza molekule PU matrice imaju dovoljnu fleksibilnost da kristaliziraju. Iz *Slike 62.* vidljivo je da se vrijednosti temperatura hladne kristalizacije pomiče prema višim temperaturama ($-9\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$) s obzirom na čisti PU. Iako, generalno, povećanje temperature hladne kristalizacije znači da se usporava proces kristalizacije, u ovom istraživanju potrebno je uzeti u obzir da se povećanjem količine nanopunila, povećava udio faze koja kristalizira tijekom hlađenja, što znači da u ciklusu zagrijavanja preostaje udio mekog segmenta koji teže kristalizira. Stoga se ovo povećanje temperature hladne kristalizacije može pripisati ovom učinku, a ne usporavanju procesa hladne kristalizacije.



Slika 62. Ovisnost temperature kristalizacije nanokompozita o masenom udjelu punila u procesu zagrijavanja

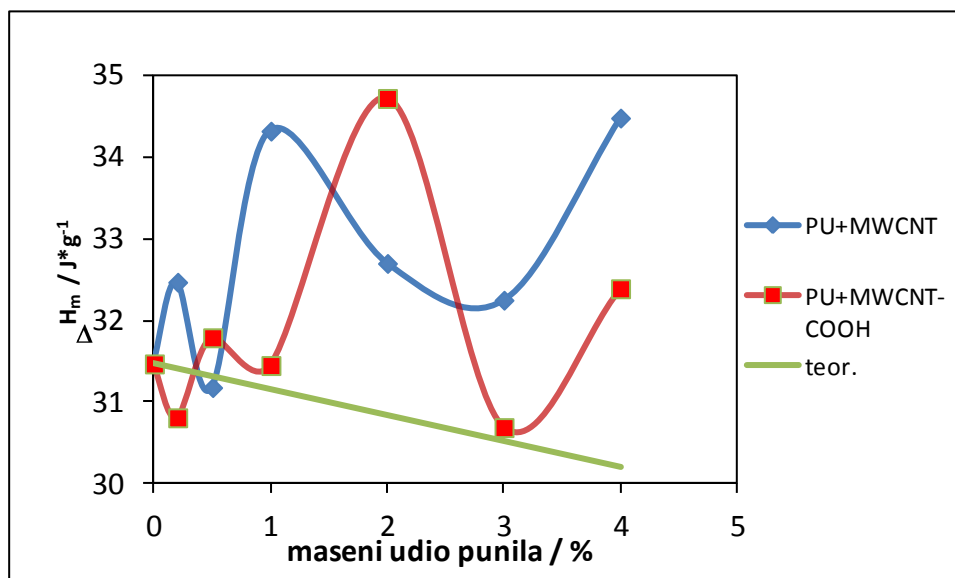
Karakteristične vrijednosti entalpije hladne kristalizacije u ovisnosti o volumnom udjelu punila prikazane su na *Slici 63.* Vrijednosti entalpija hladne kristalizacije istraživanih sustava ovise o udjelu meke faze koji je iskristalizirao tijekom hlađenja. Dakle, logično je da je za sustave kojima je veći udio iskristalizirao u fazi hlađenja vrijednost entalpije hladne kristalizacije manja. Učinak nanopunila MWCNT i MWCNT-COOH na ukupnu količinu kristalne faze mekog segmenta nastale tijekom hlađenja i tijekom hladne kristalizacije biti će analizirana iz entalpija taljenja.



Slika 63. Entalpija hladne kristalizacije PU nanokompozita u procesu zagrijavanja

Vrijednosti temperatura taljenja upućuju na uređenost kristalne faze odnosno vrijedi da što je kristalna faza uređenija to je uređenost bolja. Na *Slikama 60. i 61.* vidljivo je da čista PU matrica i nanokompozit PU/MWCNT 0,2 mas. % imaju široki pika taljenja koji upućuje da nastala kristalna struktura mekog segmenta ima širok raspon uređenosti. U svim ostalim nanokompozitnim sustavima vidljivi su dvostruki pikovi taljenja što upućuje da nastaju strukture različite uređenosti. Usporedbom pikova taljenja sustava s 3 i 4 mas. % vidljivo je da je za sustave s MWCNT više izražen pik pri nižim temperaturama dok je za sustave s MWCNT-COOH jače izražen pik pri višim temperaturama. Stoga, iako se temperature pikova ne mijenjaju, može se zaključiti da u sustavima s MWCNT u odnosu na sustave s MWCNT-COOH nastaje veći udio slabije uređene kristalne faze mekog segmenta PU matrice.

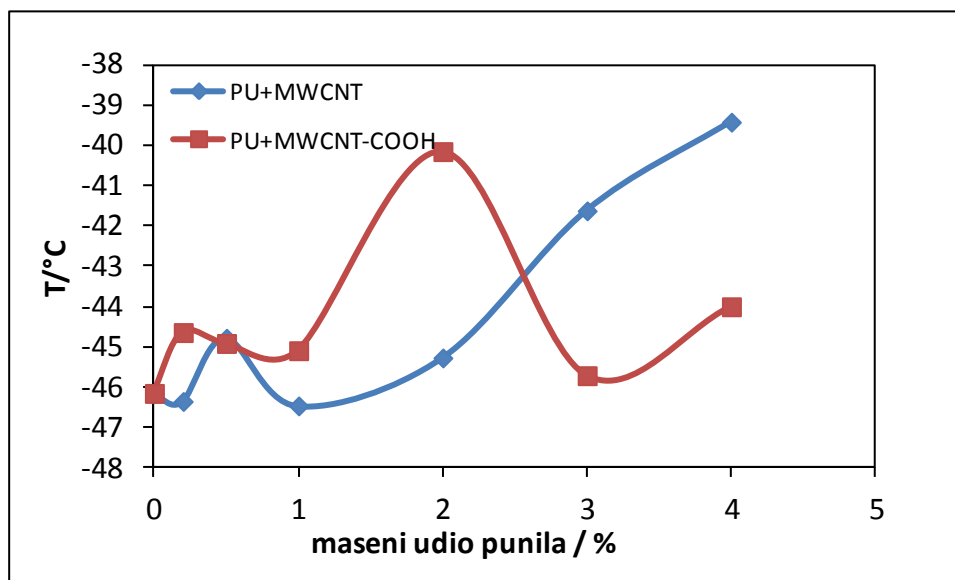
Rezultati entalpije taljenja pokazuje da su gotovo sve vrijednosti entalpija nanokompozita iznad vrijednosti teorijske krivulje što znači da nanopunila MWCNT i MWCNT-COOH potiču kristalizaciju mekog segmenta PU matrice za maksimalno oko 10%.



Slika 64. Entalpija taljenja PU nanokompozita u procesu zagrijavanja

Ranija istraživanja²¹ su pokazala da dodatak ugljikovih nanocjevčica utječe na temperaturu staklastog prijelaza (T_g) epoksidne smole. T_g se pomiče sa 60°C za čisti polimer na 80 °C za kompozit koji sadrži 0,75 mas.% MWCNT. Dodatkom modificiranih MWCNT-NH₂ staklište se pomiče sa 60°C na 83°C. Razlog većeg pomicanja staklišta kod modificiranih MWCNT je zbog stvaranja kovalentne veze između amino skupine i epoksidne smole. Porast u toplinskoj stabilnosti epoksidne smole može se pripisati ograničavanja pokretljivosti lanaca unutar polimerne matice zbog interakcija samog polimera sa MWCNT.

Međutim, vrijednosti temperatura staklastog prijelaza dobivene u ovom radu (*Slika 65 .*) ovise i o količini matrice koja je iskristalizirala u procesu hlađenja. Povećanjem kristalnosti PU nanokompozita u procesu hlađenja povećava se temperatura staklastog prijelaza mekog segmenta. Rezultati pokazuju da se vrijednosti temperatura staklastog prijelaza mekog segmenta za sve istraživane kompozitne sustave nalaze u rasponu od -46 °C do -40 °C, međutim nije moguće zaključiti da li su promjene povezane s mogućim interakcijama ili udjelom kristalne faze u sustavu.



Slika 65 . Ovisnost temperature staklastog prijelaza o masenom udjelu punila

4.2.3. Toplinska svojstva PU nanokompozita pri izotermnim uvjetima

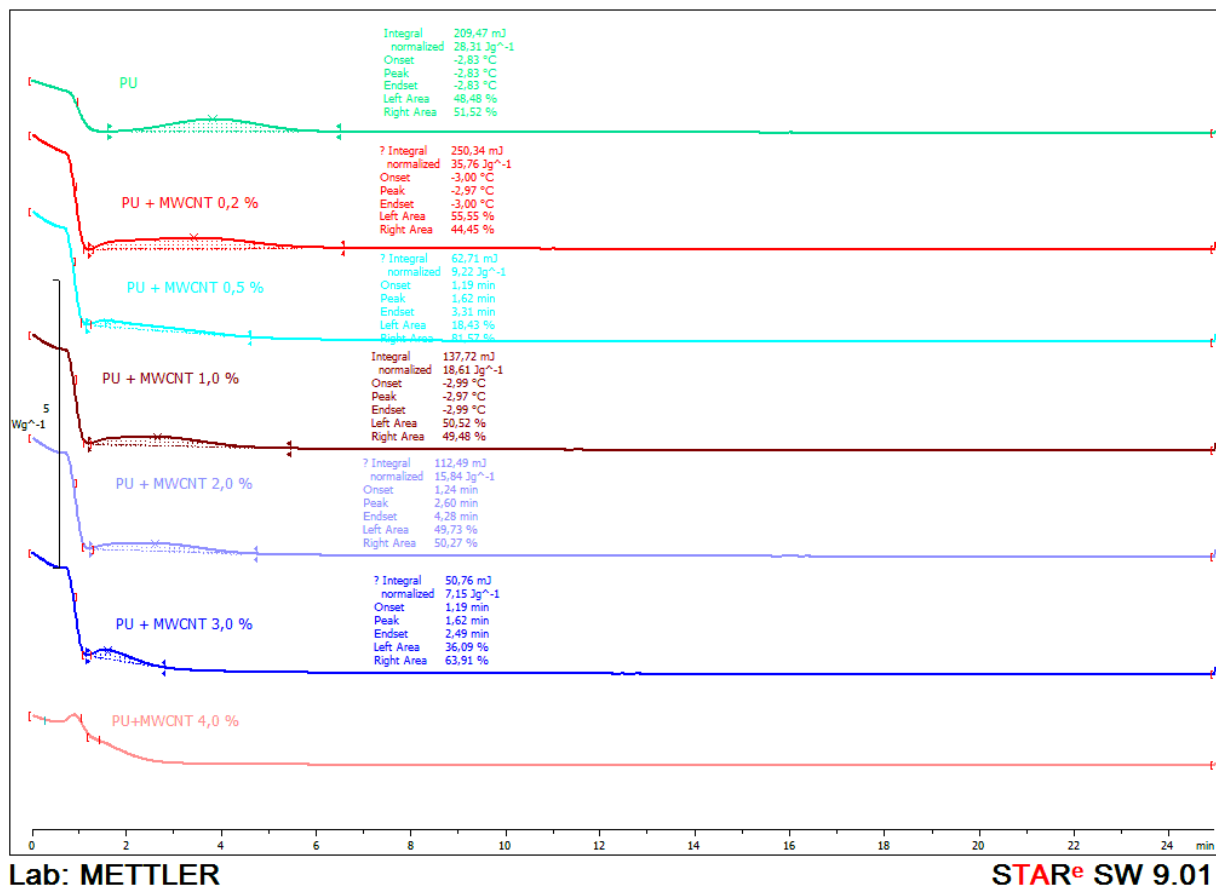
Rezultati ranijih istraživanja²² pokazali su da dodatak punila može imati značajan utjecaj na kristalnost polimerne matrice i kinetiku kristalizacije. Punilo može biti centar nukleacije te stoga ubrzavati kristalizaciju ili usporavati kristalizaciju, što ovisi o vrsti punila, raspodijeljenosti punila u polimernoj matrici i količini dodanog punila. Neovisno kako punilo djeluje na nukleaciju ili kinetiku kristalizacije u gotovo svim sustavima dodatkom nanopunila smanjuje se veličina kristalita. Ovakvo ponašanje proizlazi iz diskontinuiteta prostora uzrokovanog dodatkom čestica nanopunila, te stoga sferoliti dostižu veličinu usporedivu sa razmakom između čestica punila.

Ranija istraživanja²³ utjecaja MWCNT na kristalizaciju poli(3-hidroksibutirata) (PHB) pokazala su da se ukupna brzina kristalizacije na određenoj temperaturi izotermne kristalizacije (T_c) povećava dodatkom MWCNT. Ubrzanje procesa kristalizacije pripisuje se nukleacijskom učinku MWCNT.

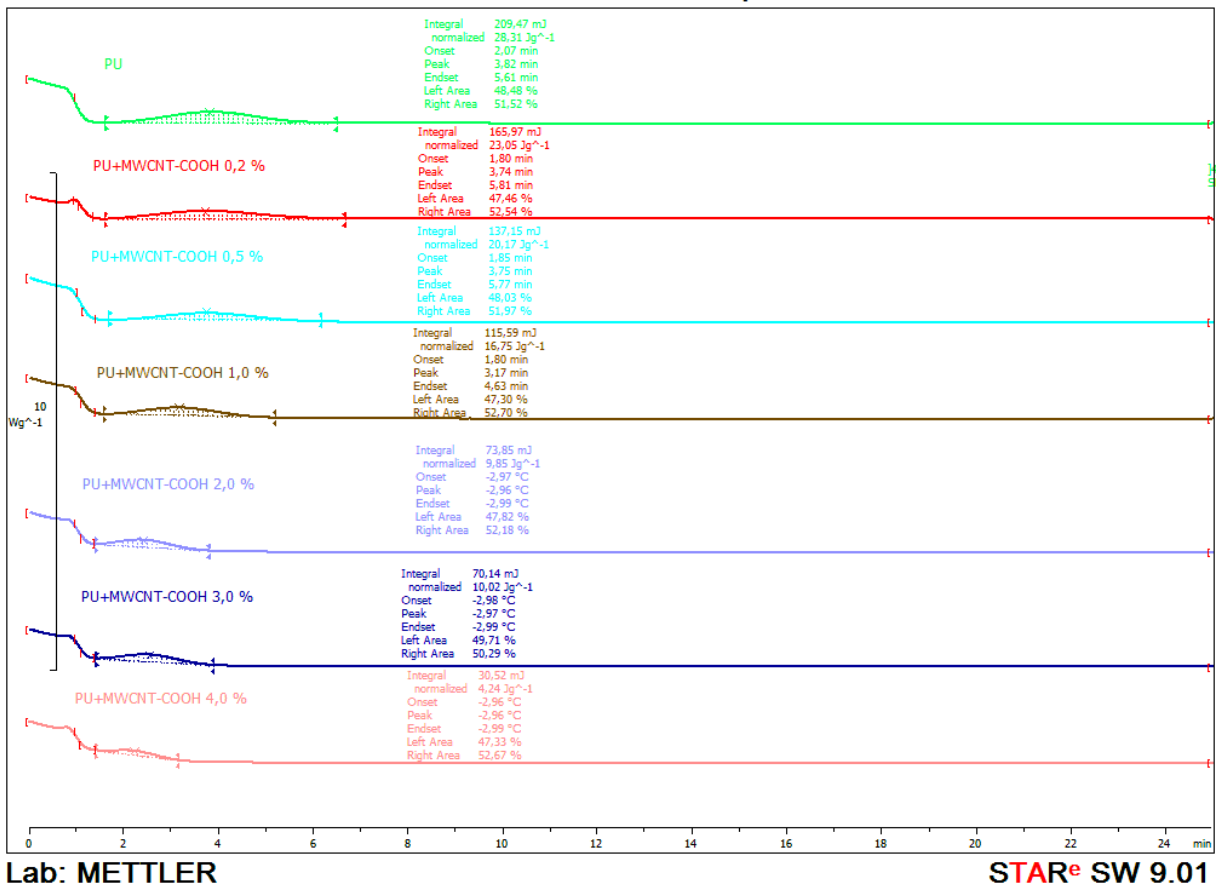
U ovom radu istraživana je kristalizacija poliuretanske matrice i nanokompozita u izotermnim uvjetima na temperaturi izotermne kristalizacije -3°C .

U prvom ciklusu uzorak je rastaljen zagrijavanjem od 25°C do temperature 80°C , nakon čega je izotermno stabiliziran 5 min na temperaturi 80°C . Sa temperature 80°C uzorak je naglo hlađen brzinom $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do temperature izotermne kristalizacije -3°C da bi se izbjegla kristalizacija tijekom hlađenja rastaljenog uzorka. Na temperaturi izotermne kristalizacije -3°C praćena je kristalizacija uzorka u vremenu od 25 min. Na *Slikama 66. i 67.* prikazane su dobivene krivulje izotermne kristalizacije na temperaturi -3°C na kojima su vidljivi egzotermni pikovi

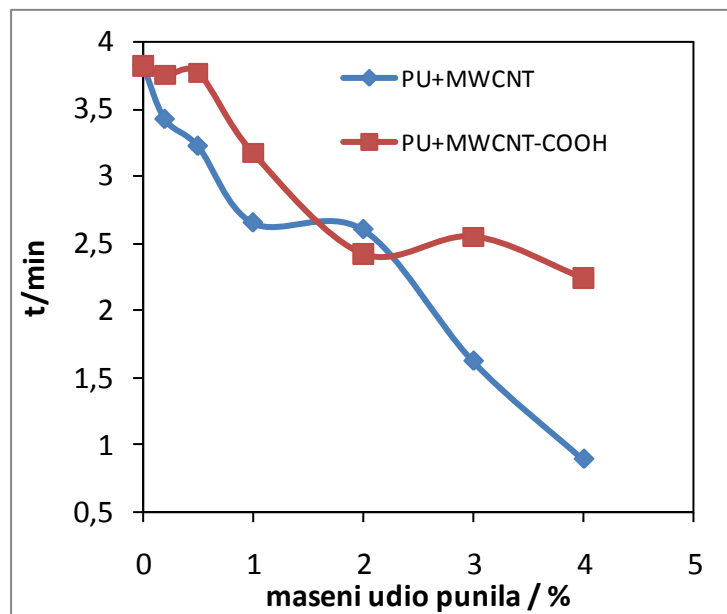
kristalizacije. Vrijeme maksimuma pika izotermne kristalizacije PU nanokompozita je prikazano na *Slici 68*.



Slika 66 . Krivulje izotermne kristalizacije PU/MWCNT nanokompozita na temperaturi -3°C



Slika 67. Krivulje izotermne kristalizacije PU/MWCNT-COOH nanokompozita na temperaturi -3°C



Slika 68. Vrijeme maksimuma pika izotermne kristalizacije za sustave PU/MWCNT i PU/MWCNT-COOH

Kako je vidljivo na *Slikama 66. i 67.* povećanjem udjela punila pikovi kristalizacije mekog segmenta PU se pomiču prema manjim vremenima, što upućuje na povećanje brzine kristalizacije mekog segmenta PU porastom udjela punila, odnosno oba nanopunila imaju nukleacijski učinak, koji je jače izražen za MWCNT. Mogući razlozi jačem nukleacijskom učinku isti su kao kod analize rezultata neizotermne kristalizacije.

Iz krivulja izotermne kristalizacije također je vidljivo da se povećanjem udjela oba punila entalpija izotermne kristalizacije znatno smanjuje a za sustav PU / MWCNT nema pika što ukazuje da se unatoč velikoj brzini hlađenja tijekom prethodnog ciklusa (50 °C/min) dogodila djelomična ili potpuna kristalizacija mekog segmenta PU matrice, što je u skladu s rezultatima neizotermne kristalizacije.

4.2.4 Mehanička svojstva

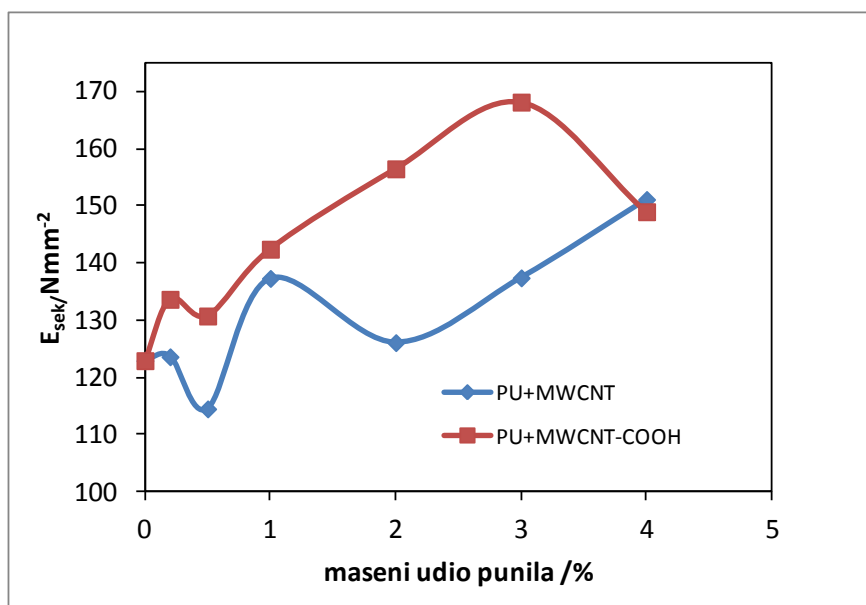
Važan čimbenik za ocjenu uporabnih karakteristika materijala predstavljaju mehanička svojstva kompozita. Na mehanička svojstva kompozita bitno utječu jačina interakcija na međupovršini matrica/punilo, karakteristike punila kao što su specifična površina i veličina čestica punila, te raspodijeljenost i dispergiranoost punila u polimernoj matrici.

Rezultati istraživanja utjecaja ugljikovih nanocjevčica pokazala su da dodatak ugljikovih nanocjevčica utječe na mehanička svojstva poliuretana. U ranijim istraživanjima¹⁹ uspoređena su mehanička svojstva čistog PU te nanokompozita PU/MWCNT, PU/MWCNT-COOH, PU/MWCNT-PCL. Rezultati su pokazali da su bolja mehanička svojstva postignuta kod kompozita sa modificiranim MWCNT nego kod čistih MWCNT. Rastezna čvrstoća kod kompozita PU/MWCNT se čak malo smanjuje u odnosu na čisti PU, a razlog smanjenja može se pripisati lošoj raspodjeli MWCNT u PU matrici te slabijim interakcijama između PU i MWCNT. Vrijednosti modula i rastezne čvrstoće u odnosu na čisti PU su za kompozite PU/MWCNT-PCL znatno više. Razlog tome je homogena raspodjela punila i interakcije punila sa matricom jer PCL ima esterske, eterske i hidroksidne skupine koje se mogu poboljšati interakcije na međupovršini PU / MWCNT-PCL.

U svrhu utvrđivanja utjecaja dodatka ugljikovih nanocjevčica u PU matricu u ovom radu provedeno je mjerenje mehaničkih svojstava PU matrice i nanokompozita PU/MWCNT i PU/MWCNT-COOH testom jednoosnog istezanja, kako je opisano u eksperimentalnom dijelu rada. Iz 3 mjerenja za svaki uzorak određene su karakteristične vrijednosti sekantnog modula E_{sek} , prekidne čvrstoće σ_b , prekidnog istezanja ϵ_b .

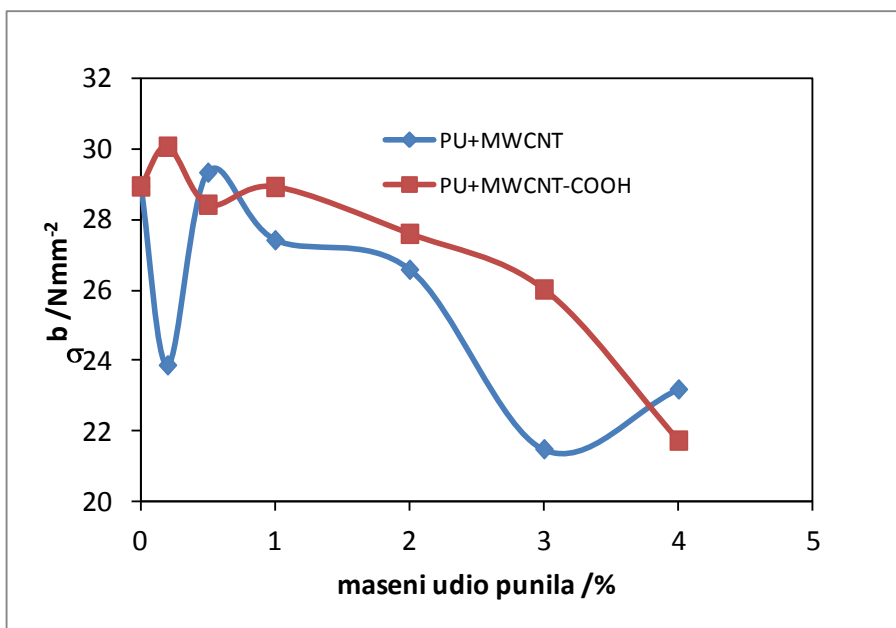
Iz *Slike 69.* vidljivo je da se u oba sustava sekantni modul povećava u odnosu na PU matricu. Povećanje modula kompozita posljedica je znatno viših vrijednosti modula MWCNT i

MWCNT-COOH. To se može objasniti dobrim prijenosom opterećenja sa polimerne matrice na ugljikove nanocijevčice, pri čemu viša vrijednost smičnog naprezanja na međupovršini osigurava kraći i učinkovitiji prijenos opterećenja kroz kompozitni sustav te se tako povećava modul kompozita. Sustavi sa MWCNT-COOH imaju veće vrijednosti sekantnog modula nego sustavi s MWCNT, što se može pripisati biti boljoj raspodjeljenosti MWCNT-COOH u PU matrici, kako je uočeno analizom optičkih polarizacijskih mikrografija.



Slika 69. Sekantni modul uzorka PU matrice i nanokompozita PU/MWCNT i PU/MWCNT-COOH

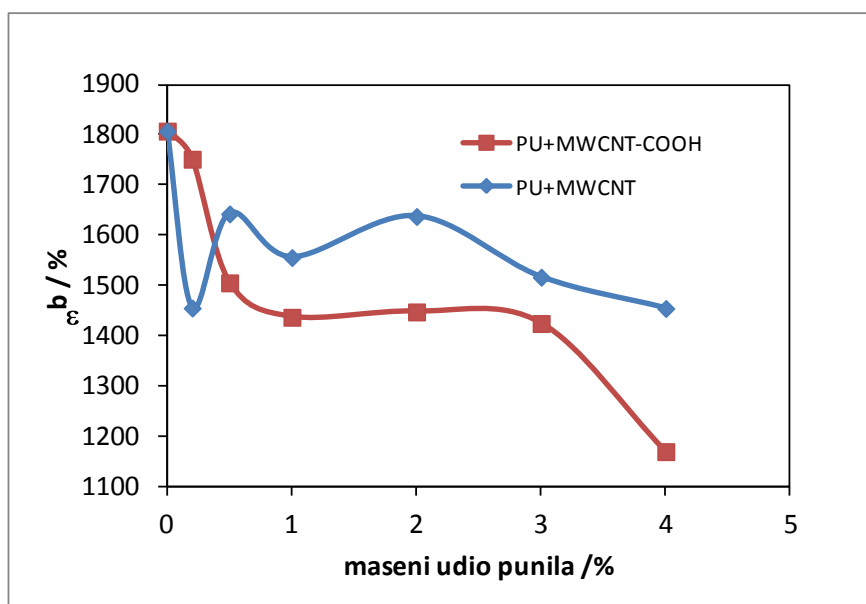
Rezultati utjecaja višestijenih ugljikovih nanocijevčica na vrijednosti prekidne čvrstoće dobiveni u ovom radu prikazani su na *Slici 70*. Rezultati pokazuju da većina sustava nanokompozita ima niže vrijednosti prekidne čvrstoće. Neznatno više vrijednosti prekidne čvrstoće imaju sustavi s MWCNT-COOH što može biti zbog bolje raspodjeljenosti ovog punila u polimernoj matrici. Ovi sustavi s udjelima punila do 2 mas.% maju znatnije nižu vrijenost prekidne čvrstoće u usporedbi s čistom PU matricom. Manji agregati MWCNT-COOH manje djeluju kao mjesta koncentracije naprezanja i manje utječu na sniženje čvrstoće. MWCNT-COOH punilo s morfološkog stanovišta zbog interakcija s PU matricom omogućava bolju faznu separaciju i jaču kristalizaciju mekog segmenta pri djelovanje vanjskog opterećenja, što utječe na povećanje prekidne čvrstoće. Iz rezultata je vidljivo da postojanje agregata punila ima znatniji učinak na promjene prekidne čvrstoće od učinka punila na kristalnost.



Slika 70. Prekidna čvrstoća uzorka PU matrice i nannokompozita PU/MWCNT i PU/MWCNT-COOH

Prekidno istežanje uzoraka čiste PU matrice i nanokompozita sa ugljikovim nanocijevčicama prikazano je na *Slici 71*. Vrijednosti prekidnog istežanja se smanjuju za oba sustava te je nešto veće smanjenje vidljivo za sustava s MWCNT-COOH.

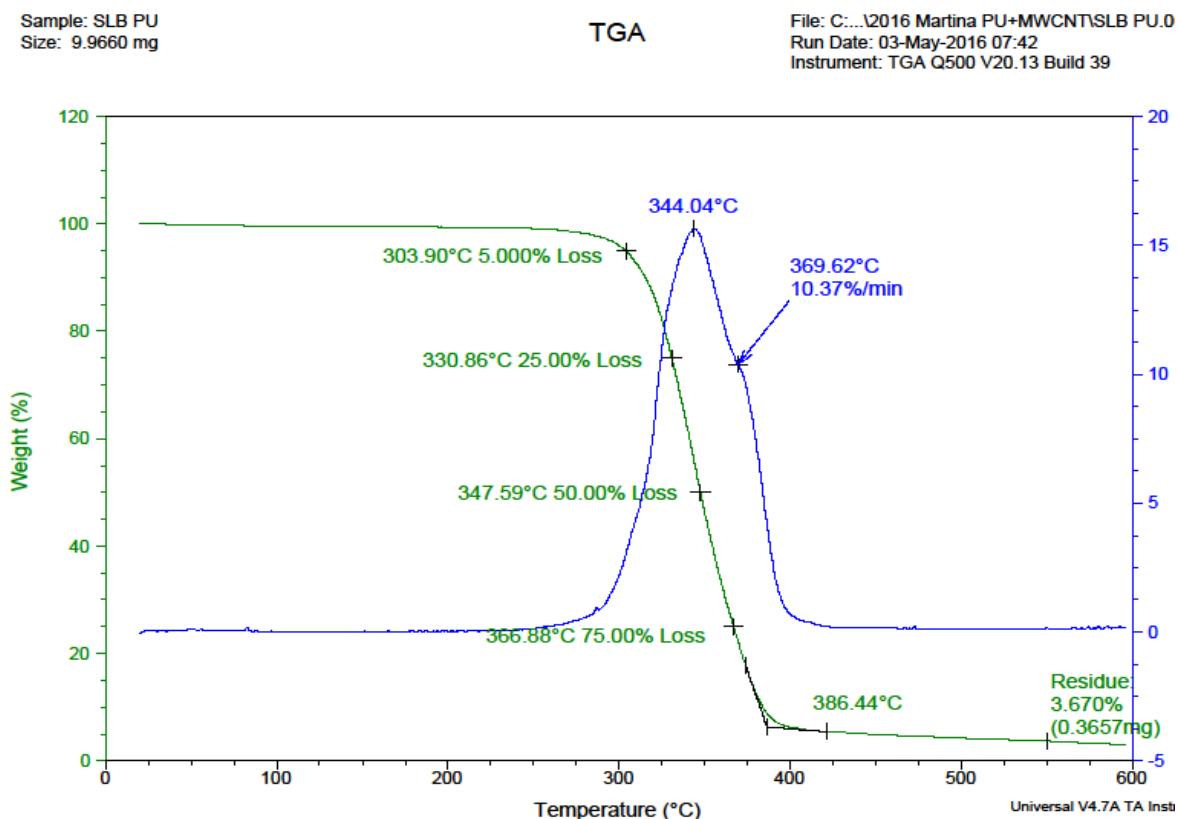
Rezultati sniženja prekidnog istežanja dodatkom obje vrste MWCNT posljedica su smanjenja udjela polimerne matrice u uzorku kompozita te postojanja agregata punila.



Slika 71. Prekidno istežanje uzorka PU matrice i nannokompozita PU/MWCNT i PU/MWCNT-COOH

4.2.5 Toplinska stabilnost

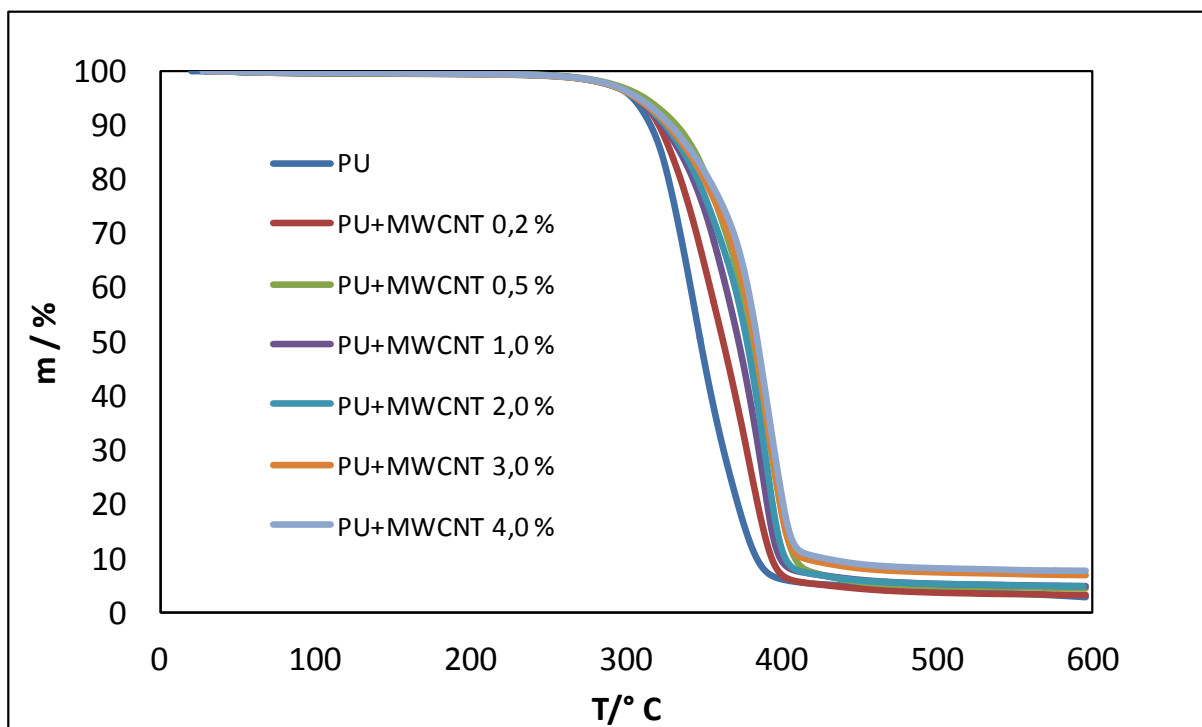
U ovom radu je istraživana utjecaj dodatka ugljikovih nanocjevčica na toplinsku stabilnost PU matrice tehnikom termogravimetrijske analize (TGA), kako je opisano u eksperimentalnom dijelu rada. Na *Slici 72.* prikazane su TGA i DTG krivulje čiste PU matrice.



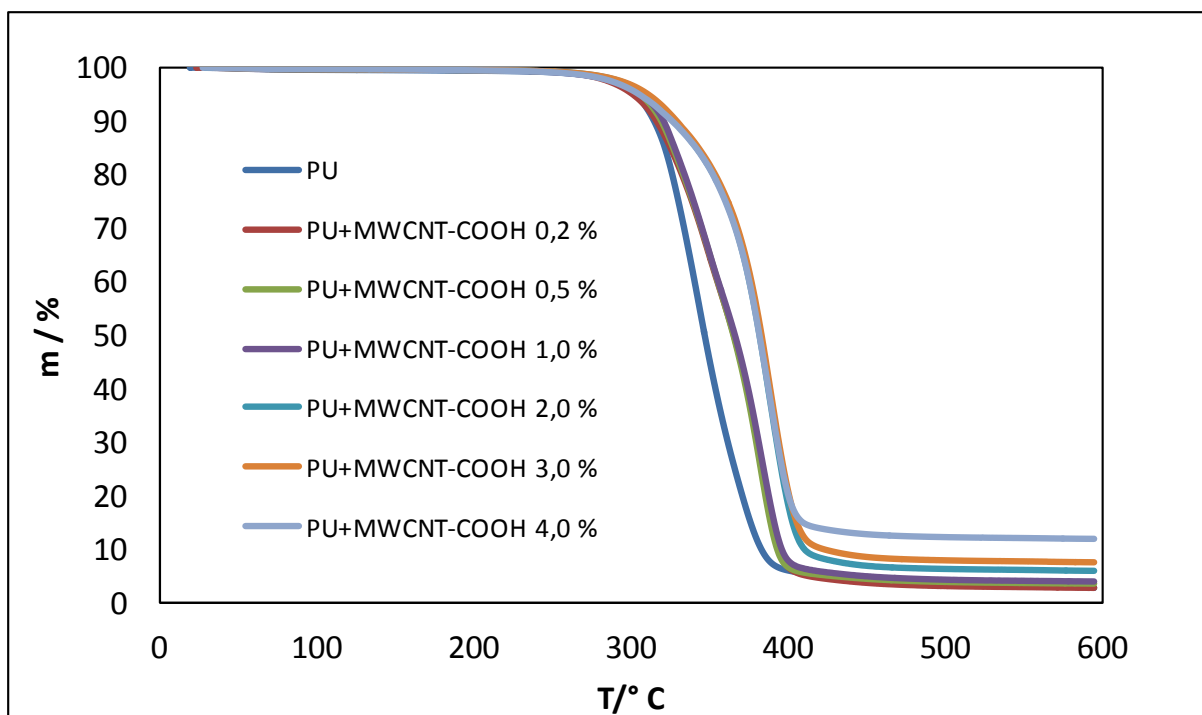
Slika 72. TGA i DTG krivulje PU matrice

Iz prikazanih krivulja vidljivo je da se toplinska razgradnja PU odvija u jednom stupnju u temperaturnom području između 300°C i 400°C. Razgradnja PU-a, obuhvaća dva stupnja razgradnje upravo zbog postojanja mekih i tvrdih segmenata u strukturi, koji imaju različitu toplinsku postojanost²⁵.

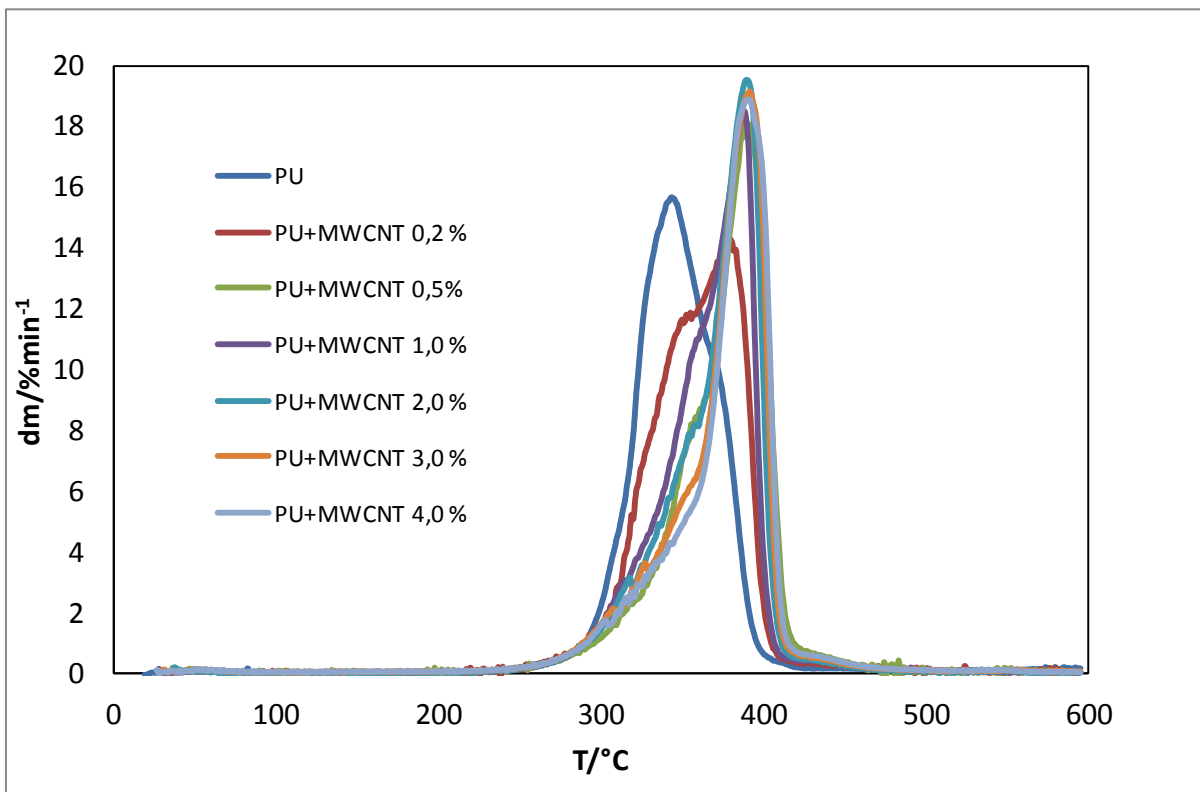
TGA i DTG krivulje prikazane na *Slikama 73.-76.* upućuju da se dodatkom višestijenih ugljikovih nanocjevčica mijenja toplinska stabilnost PU matrice. TGA krivulje svih analiziranih uzoraka, čiste PU matrice i PU+MWCNT te PU+MWCNT-COOH nanokompozita sa udjelima od 0,2-4 mas. % upućuje da do 290°C nema promjene mase odnosno da su do ove temperature svi sustavi stabilni. Vrijednosti T_5 , T_{50} i T_{max} određeni iz termograma PU i PU nanokompozita prikazani su u na *Slikama 77., 78., 79.*



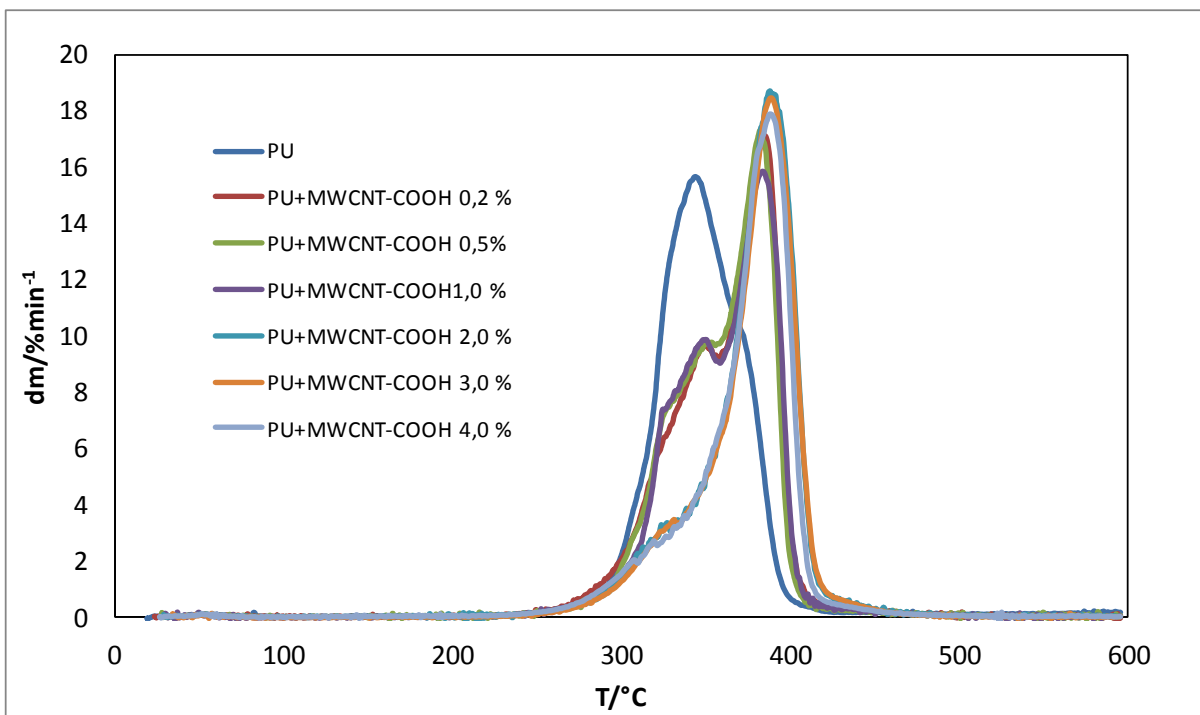
Slika 73.TGA krivulja PU i PU/MWCNT nanokompozita



Slika 74.TGA krivulja PU i PU/MWCNT-COOH nanokompozita



Slika 75. DTG krivulja PU i PU/MWCNT nanokompozita



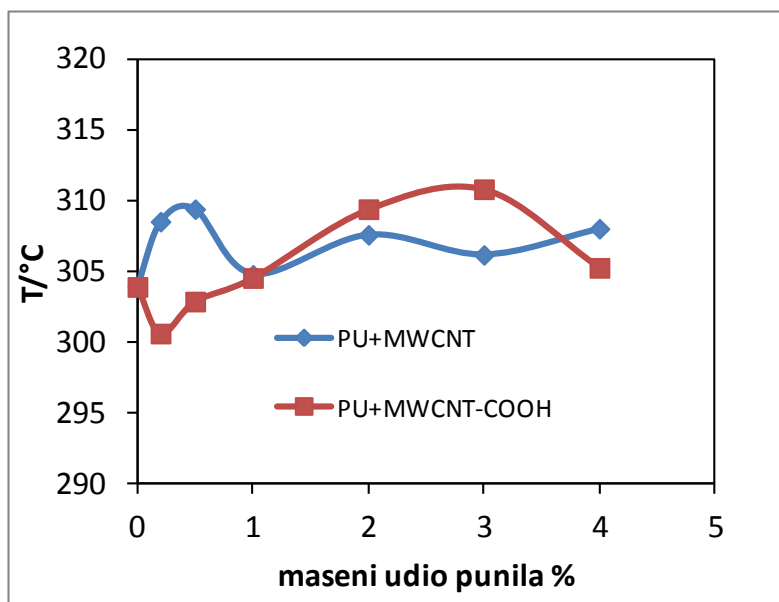
Slika 76. DTG krivulja PU i PU/MWCNT-COOH nanokompozita

Ranija istraživanja³ su pokazala da dolazi do povećanja toplinske stabilnosti poliuretana dodatkom MWCNT čestica. Temperatura maksimalne razgradnje povećava se sa 408°C za čisti poliuretan do 419°C za PU/MWCNT kompozit. Povećanje toplinske stabilnosti PU dodatkom MWCNT može se pripisati interakcijama između dviju faze te izvrsnim toplinskim svojstvima samih MWCNT čestica.

Druga istraživanja²⁷ pokazala su slično toplinsko ponašanje kod PA6/MWCNT kompozita. No kod sustava s polikarbonatnom (PC) matricom⁷, primjećen je iznenađujući pad toplinske stabilnosti dodatkom MWCNT te su predložena dva moguća uzroka. Kao prvi mogući uzrok navodi se da prisutnost MWCNT smanjuje umreženje lanaca polimerne matrice, dok se kao drugi uzrok navode prisutne nečistoće kao što su ostatci katalizatora prilikom sinteze nanocjevčica.

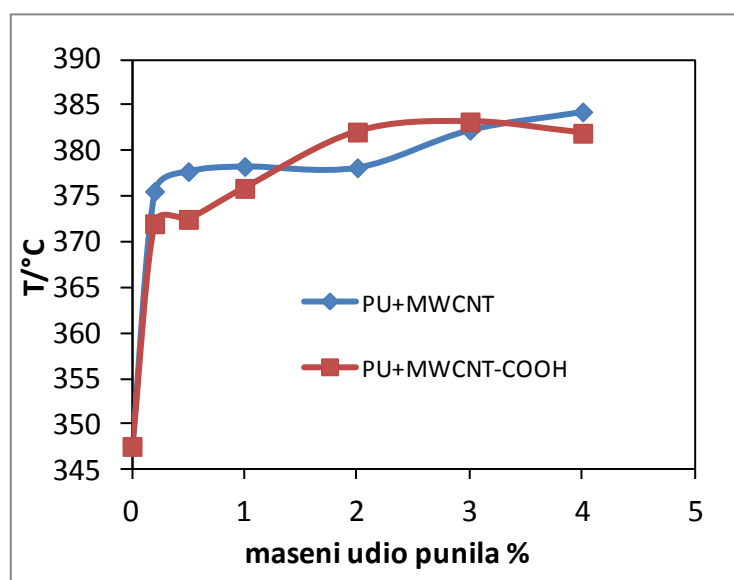
Opsežna istraživanja¹⁹ toplinske stabilnosti provedena su na sustavima PU/MWCNT, PU/MWCNT-COOH i PU/MWCNT-PCL. Rezultati su pokazali da se najveća toplinska stabilnost postiže u sustavu PU/MWCNT-PCL zatim nešto manja kod sustava s PU/MWCNT-COOH, a najmanja se postiže u sustavima sa MWCNT punilom. PU/MWCNT-PCL postiže najbolju toplinsku stabilnost zbog jakih interakcija i homogene raspodjele MWCNT-PCL punila u PU matrici.

Da bi odredili kako dodatka MWCNT i MWCNT-COOH utječe na početak toplinske degradacije PU matrice u ovom radu određene su temperature T_{95} koje su uzete kao početak razgradnje (*Slika 77*). Početak toplinske razgradnje PU matrice dodatkom MWCNT i MWCNT-COOH se neznatno mijenja, odnosno temperatura toplinske razgradnje se povećala za oko 6 °C za sustav PU/MWCNT dok se za sustav PU/MWCNT-COOH prvo smanjuje pa dodatkom 2% MWCNT-COOH se povećava za oko 6 °C . Prema dobivenim rezultatima oba punilo neznatno povećavaju temperaturu početka razgradnje, odnosno toplinska stabilnost se poboljšava u odnosu na čisti PU.



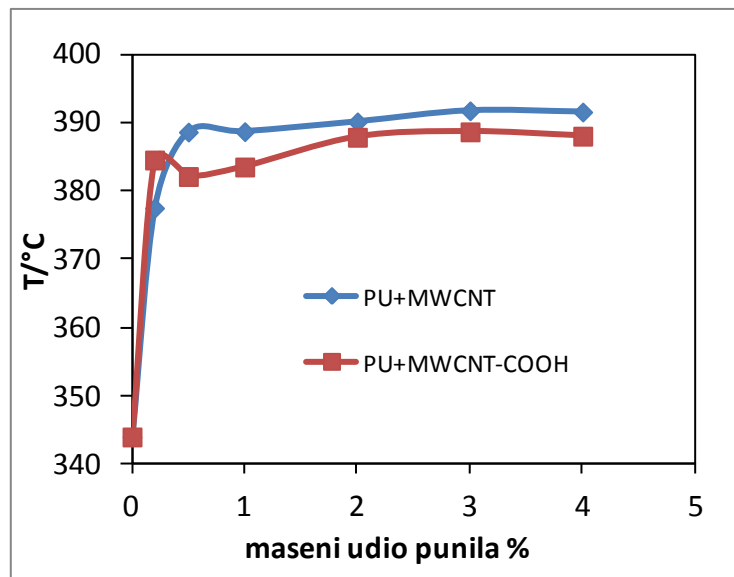
Slika 77. Promjena temperature početka razgradnje PU matrice(5%-tni gubitak mase) s povećanjem udjela MWCNT i MWCNT-COOH

Iz temperatura koje odgovaraju 50 % smanjenju mase uzorka (*Slika 78.*) vidljivo je poboljšanje toplinske stabilnosti i u kasnijim fazama razgradnje. Dodatkom samo 0,2 % obje vrste punila povećava se T_{50} za oko 26 °C. Daljnjim dodatkom punila temperatura T_{50} se dalje povećava ali znatno manje.



Slika 78. Promjena temperature koja odgovara 50%-tnom smanjenju mase uzorka s povećanjem udjela MWCNT i MWCNT-COOH u kompozitu

Temperatura maksimuma pika derivacijske TGA krivulje prikazana na *Slici 79*. pomiče se s 344,4°C za čisti PU na 391 °C za kompozit PU/MWCNT 4%,odnosno na 388°C za kompozit PU/MWCNT-COOH 4%. Temperature T_{max} nešto su veće za sustav PU/MWCNT što znači da je on toplinski stabilniji od sustava PU/MWCNT-COOH.



Slika 79. Promjena temperature koja odgovara maksimalnoj brzini razgradnje PU/MWCNT i PU/MWCNT-COOH kompozita

Prema dobivenim rezultatima TGA analize može se zaključiti da dodatkom MWCNT i MWCNT-COOH toplinska stabilnost PU sustava se poboljšava, što je u skladu sa ranije provedenim istraživanjima. Dobiveno poboljšanje može se pripisati učinku barijere koju stvaraju čestice MWCNT i MWCNT-COOH čime se usporava izlazak produkata razgradnje. Osim toga, MWCNT i MWCNT-COOH koje imaju jako dobru toplinsku vodljivost preuzimaju na sebe toplinu koja se dovodi tijekom zagrijavanja te tako usporavaju zagrijavanje polimera koji se razgrađuje, što u konačnici usporava degradaciju.

4.2.6 Električna provodnost

U ovom radu istražen je utjecaj dodatka višestijenih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT) te modificiranih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT-COOH) na električna svojstva PU. Kako je opisano u teorijskom dijelu ugljikove nanocjevčice imaju specifična električna svojstva te ovisno o načinu kako su smotane mogu imati poluvodička ili vodička svojstva. Dodatak dostatne količine ugljikovih nanocjevčica stvara trodimenzionalnu mrežu ugljikovih nanocjevčica unutar nevodljivog polimera te tako sustav čini vodljivim.

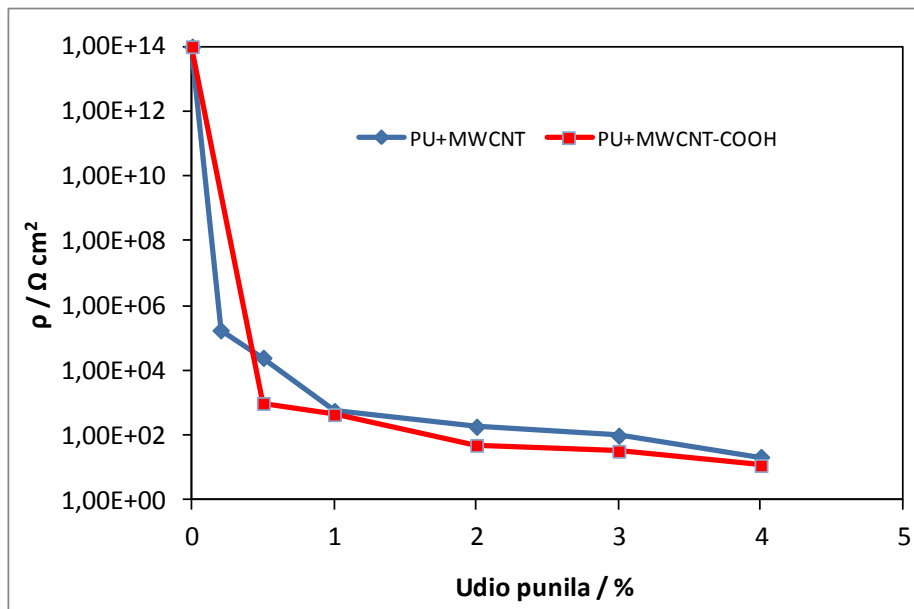
Ispitivanja vodljivosti PU/MWCNT i PU/MWCNT-COOH nanokompozita provedena su metodom četiri kontakta kako je opisano u eksperimentalnom dijelu rada. Prijašnja istraživanja²¹ utjecaja MWCNT na električna svojstva nanokompozita ukazala su da ona ovise o nekoliko čimbenika, a najznačajnija su svojstva matrice, svojstva punila, raspodjeljenost punila u masi polimera, te o količini dodanog punila.

Istraživanja u ovom radu provedena su pri jakosti struja u rasponu od 0,001 mA - 2 mA gdje se kroz masu uzorka puštala struja poznate jakosti i na voltmetru je mjerena pad napona kroz uzorak. Mjerenja se nisu mogla provesti pri istim vrijednostima jakosti struje budući da se smanjenjem količine MWCNT i MWCNT-COOH smanjuje i vodljivost. Dostupnim instrumentima nije bilo moguće odrediti vodljivost čistog PU i PU+MWCNT-COOH 0,2 %. Za čisti PU u tablici su navedene literaturne vrijednosti, dok je za navedeni nanokompozit određena granična vrijednost vodljivosti koja iznosi $3,00 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ te se može ustanoviti da ovaj nanokompozit ima vodljivost ispod te granične vrijednosti. Dimenzije mjernog područja uzorka (udaljenost pri mjerenju l , poprečni presjek A) te rezultati ispitivanja, otpor izračunat prema Ohmovom zakonu R (jednadžba 5.), specifična otpornost ρ (jednadžba 6.), te specifična provodnost σ (jednadžba 7.) prikazani u *Tablici 7.*

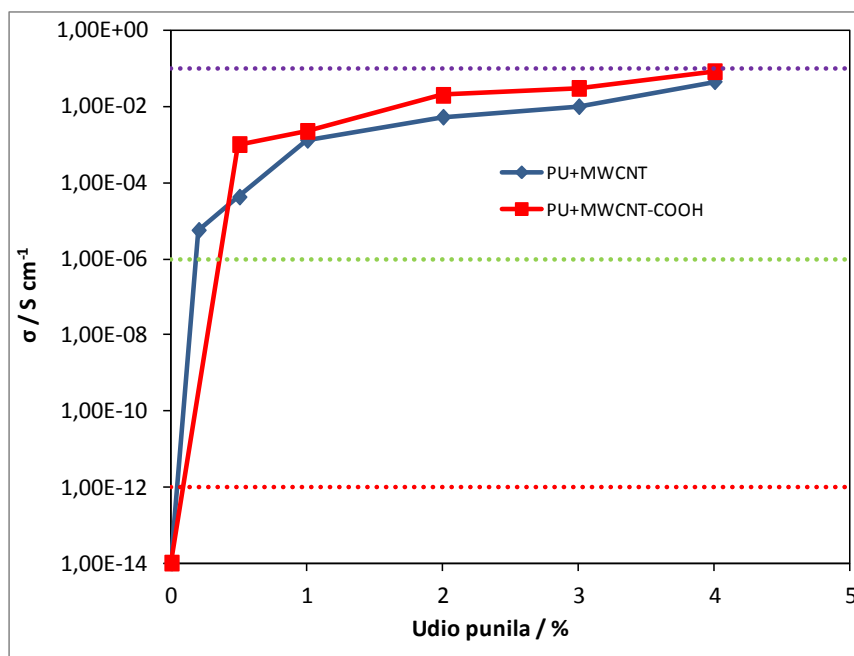
Tablica 7. Dimenzije i električna svojstva nanokompozita PU matrice i PU/MWCNT nanokompozita

Uzorak	l/cm	A/cm^2	R/Ω	$\rho/\Omega \text{ cm}$	$\sigma/\text{S cm}^{-1}$
PU	-	-	-	$1 \times 10^{+14}$	1×10^{-14}
PU+MWCNT 0,2%	1	0,0370	$4,79 \times 10^6$	$1,77 \times 10^5$	$5,64 \times 10^{-6}$
PU+MWCNT 0,5%	1	0,0270	$9,29 \times 10^5$	$2,51 \times 10^4$	$4,23 \times 10^{-5}$
PU+MWCNT 1,0%	1	0,0360	$1,59 \times 10^4$	$5,73 \times 10^2$	$1,31 \times 10^{-3}$
PU+MWCNT 2,0%	1	0,0340	$5,52 \times 10^3$	$1,88 \times 10^2$	$5,33 \times 10^{-3}$
PU+MWCNT 3,0%	1	0,0350	$2,84 \times 10^3$	$9,93 \times 10^1$	$1,01 \times 10^{-2}$
PU+MWCNT 4,0%	1	0,0360	$6,0 \times 10^2$	$2,19 \times 10^1$	$4,57 \times 10^{-2}$
PU+MWCNT-COOH 0,2%	1	0,0400	$8,33 \times 10^6$	$3,33 \times 10^6$	$3,00 \times 10^{-7}$
PU+MWCNT-COOH 0,5%	1	0,0250	$3,93 \times 10^4$	$9,82 \times 10^2$	$1,02 \times 10^{-3}$
PU+MWCNT-COOH 1,0%	1	0,0260	$1,70 \times 10^4$	$4,43 \times 10^2$	$2,26 \times 10^{-3}$
PU+MWCNT-COOH 2,0%	1	0,0330	$1,51 \times 10^3$	$5,00 \times 10^1$	$2,00 \times 10^{-2}$
PU+MWCNT-COOH 3,0%	1	0,0340	$9,64 \times 10^2$	$3,28 \times 10^1$	$3,05 \times 10^{-2}$
PU+MWCNT-COOH 4,0%	1	0,0240	$4,96 \times 10^2$	$1,19 \times 10^1$	$8,39 \times 10^{-2}$

Prema dobivenim rezultatima vidljivo je da se povećanjem udjela obe vrste punila specifična otpornost znatno smanjuje, odnosno specifična provodnost znatno raste za više od 12 redova veličina. Obzirom na velike promjene uobičajno je promjenu specifične otpornosti, odnosno specifične provodnosti prikazivati na logaritamskoj skali kako je prikazano na *Slikama 80. i 81.*



Slika 80. Utjecaj masenog udjela punila na specifičnu otpornost nanokompozita



Slika 81. Utjecaj masenog udjela punila na specifičnu provodnost nanokompozit; na grafičkom prikazu unesene su i vrijdnosti vodljivosti koje materijal treba zadovoljiti za određenu namjenu.

Promjene ovih vrijednosti najznačajnije su u rasponu od 0-0,5 % (za sustav PU/MWCNT-COOH) odnosno u rasponu 0-0,2 % (za sustav PU/MWCNT) u kojem se vodljivost povećava za više od 9 redova veličina. Daljnje povećanje količine oba punila do 4 % uzrokuje daljnje povećanje vodljivosti za 3 reda veličina. Ova najznačajnija promjena gdje se vodljivost povećava za 9 redova veličina ukazuje na stvaranje neprekinute trodimenzionalne mreže ugljikovih nanocjevčica u nevodljivom polimeru koja osigurava vodljivost nanokompozita. Dodatak ugljikovih nanocjevčica u nevodljive polimere značajno povećava vodljivost nanokompozita, što se može objasniti teorijom perkolacije (*Slika 18.*). Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da se prag vodljivosti za istraživane sustave PU+MWCNT ispod 0,2 mas % a za sustav PU+MWCNT-COOH nalazi u rasponu od 0,2-0,5 mas. %. Iz *Slike 81.* vidljivo je da se nešto veća vodljivost nanokompozita postiže dodatkom MWCNT-COOH punilom, što se može prepisati boljoj interakcije i raspodjeljenosti MWCNT-COOH u PU matrici.

Kako je izneseno u teorijskom dijelu (*poglavlje 2.4.2 provjeriti*) primjena polimernih nanokompozita koji imaju povećanu vodljivost moguća je za odvođenje elektrostatskog naboja (vodljivost veća od 10^{-12} -crvena linija na slici), elektrostatsko bojenje (vodljivost veća od 10^{-6} -zeleno linija na slici) i za zaštitu od interferencije elektro-magnetskih radio frekvencija (vodljivost veća od 10^{-1} -ljubičasta linija na slici). Usporedbom rezultata električne vodljivosti i navedenih minimalnih vrijednosti za pojedine namjene može se zaključiti da svi istraživani nanokompoziti imaju potencijalnu primjenu za odvođenje elektrostatskog naboja i elektrostatskog bojanja. Također je vidljivo da sustavi sa 4 mas. % obje vrste ugljikovih nanocjevčica imaju vrijednost vodljivosti koja je vrlo blizu granice potrebne za zaštitu od interferencije elektro-magnetskih radio frekvencija.

5. ZAKLJUČAK

- Rezultati TGA analize ukazuju da su MWCNT-COOH toplinski stabilnije od MWCNT jer je temperatura početka razgradnje MWCNT-COOH za oko 33 °C viša nego za MWCNT.
- SEM analiza pokazala je da nema razlike u agregaciji između MWCNT, MWCNT-COOH iz čega je moguće zaključiti da modifikacija višestijenih ugljikovih nanocjevčica ne utječe na stupanj agregacije višestijenih ugljikovih nanocjevčica.
- Rezultati mjerenja kontaktnog kuta ukazuju da se procesom modifikacije s –COOH skupinom znatno mijenja polarnost MWCNT, te kontaktni kut s vodom za nepolarne MWCNT iznosi 141,71° dok za polarne MWCNT-COOH iznosi 0°.
- Rezultati dispergeriranja MWCNT i MWCNT-COOH u acetonu i vodi ukazuju na bolju dispergiranost obje vrste nanocjevčica u acetonu.
- Rezultati optičke polarizacijske mikroskopije pokazali su da oba punila narušavaju krupnu sferolitnu strukturu PU, te ukazuju na bolju raspodjeljenost MWCNT-COOH punila unutar PU matrice nego MWCNT.
- Rezultati DSC neizotermne analize pokazuju da u procesu hlađenja kod oba sustava entalpija kristalizacije mekog segmenta PU raste što znači da punilo ubrzava kristalizaciju tj. ima nukleacijski učinak. Rezultati entalpije taljenja pokazuju da su gotovo sve vrijednosti entalpija nanokompozita iznad vrijednosti teorijske krivulje što znači da nanopunila MWCNT i MWCNT-COOH potiču kristalizaciju mekog segmenta PU matrice.
- Rezultati DSC izotermne kristalizacije pokazuju da se povećanjem udjela punila entalpija izotermne kristalizacije znatno smanjuje, također povećanjem udjela punila pikovi kristalizacije mekog segmenta PU se pomiču prema manjim vremenima, što upućuje na povećanje brzine kristalizacije mekog segmenta PU porastom udjela punila.
- Rezultati mehaničkih ispitivanja pokazuju da nanokompoziti imaju veće vrijednosti sekantnog modula u usporedbi sa čistim PU, dok je prekidna čvrstoća nanokompozita niža u odnosu na čisti PU.
- Rezultati TGA analize pokazuju da se dodatkom MWCNT i MWCNT-COOH toplinska stabilnost PU sustava poboljšava, a dobiveno poboljšanje može se pripisati učinku barijere koju stvaraju čestice MWCNT i MWCNT-COOH čime se usporava izlazak produkata razgradnje.

- Rezultati ispitivanja električne provodnosti ukazuju da se dodatkom obje vrste nanocjevčica električna provodnost povećava za više od 12 redova veličina, jer se stvara trodimenzionalna mreža ugljikovih nanocjevčica koja omogućuje vodljivost.

6. LITERATURA

1. Janović, Z. Polimerizacije i polimeri. Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 1997
2. Petrović, Z.; Ferguson, J. Polyurethane elastomers.// Prog. Polym. Sci. **16** (1991) 695-836.
3. Chen,W.;Tao,X.;Liu.Y;Carbon nanotubes-rainforced polyurethane composite fibers.//Composites Science and Technology **66**(2006)3029-3034.
4. Foks, J.; Janik, H.; Russo, R., Morphology, thermal and mechanical properties of solution – cast polyurethane films // Polymer **26** (1990) 309-314.)
5. Xiong,J.; Zheng,Z. ; Qin,X.; Li,M.; Li,H.; Wang ,X., The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite // Carbon **44** (2006) 2701–2707
6. Schawe, Jurgen E.K// Mettler - Toledo Collected Applications Thermal Analysis, Elastomers, Vol 1, Schwerzenbach, 2002.
7. Maiti S., Shrivastava N. K., Suin S., Khatua B.B., A strategy for achieving low percolation and high electrical conductivity in melt-blended polycarbonate (PC)/multiwall carbon nanotube (MWCNT) nanocomposites: Electrical and thermomechanical properties, eXPRESS Polymer Letters **7** (2013) 505–518.
8. Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C., Progress in Polymer Science, **35** (2010) 357–401
9. Logakis E., Pandis C., Pissis P., Pionteck J., Potschke P., Highly conducting poly(methyl methacrylate) carbon nanotubes composites:Investigation on their thermal,dynamic-mechanical,electrical and dielectric properties, Composites Science and Technology **71** (2011)854-862.
10. Athanasopoulos N., Baltopoulos A.,Matzakou M., Vavouliotis A., KostopoulosV.,Electrical conductivity of polyurethane/MWCNT nanocomposite foams,AppliedMechanics Laboratory, Mechanical Engineering and Aeronautics Department, University of Patras, Rio-Patras, Greece
11. Košak J., Bilalbegović G. : Struktura jednostjenčanih višestijernih ugljikovih nanocjevčica , Matematičko-fizički list, LII I(2002-2003),str.20
12. Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C.,Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties, *Progress in Polymer Science* **35** (2010) 357–401
13. Lučić Blagojević S., Polimerni nanokompoziti, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
14. Jin S. H., Choi D. K., Lee D. S., Electrical and rheological properties of polycarbonate /multiwalled carbon nanotube nanocomposites, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **313–314** (2008) 242–245.
15. Roth S., Carroll D., One-Dimensional Metals. Second Ed. 2004, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

16. J F Harris P., Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications, Cambridge University Press (2009); poglavlje 7. Physical properties II: mechanical, optical and thermal.
17. Erik T. Thostenson, Zhifeng Ren, Tsu-Wei Chou, Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, *Composites Science and Technology* **61** (2001) 1899–1912.
18. Faraguna F., Doktorski rad, Poboľšanje disperznosti ugljikovih nanocjevčica u poli(stiren/metakrilatnim) kompozitima kemijskom funkcionalizacijom, Fakultet kemijskog inžinjerstva i tehnologije, Zagreb (2014), str. 16 – 39, Mentor: dr. sc. Ante Jukić
19. Jing Q. , Yan Law J. , Tan L. , Silberschmidt V. , Li L., Dong Z. : Preparation, characterization and properties of polycaprolactonediol-functionalized multi-walled carbon nanotube/thermoplastic polyurethane composite, *Composites: Part A* **70** (2015) 8–15
20. A. Allaouia , S. Baia,b, H.M. Chengb, J.B. Baia : Mechanical and electrical properties of a MWCNT/epoxy composite, *Composites Science and Technology* **62** (2002) 1993–1998
21. Gojny F., H.G. Wichmann M., Fiedler B., Schulte K., Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study, *Composites Science and Technology* **65** (2005) 2300–2313
22. Manias, E. i sur. Fundamentals of Polymer Nanocomposite Technology in: "Flammability of Polymer Nanocomposites", editors: Wilkie, C.; Morgan, A.; Wiley & Sons, NY, 2007.
23. XU C., QIU Z. , Isothermal Melt Crystallization Kinetics Study of Biodegradable Poly(3-hydroxybutyrate)/Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposites; *Polymer Journal*, 2009
24. Liang Y., Xu J., Liu X., Zhong G., Li Z. ; Role of surface chemical groups on carbon nanotubes in nucleation or polymer crystallization: Interfacial interaction and steric effect; *Polymer* **54** (2013) 6479-6488
25. Lučić Blagojević S., Buhin Z., Igrac I.; Influence of Silica Nanofiller on the Isothermal Crystallization and Melting of Polyurethane Elastomer; *J. Appl. Polymer. Sci.* 2013
26. Sánchez-Adsuar M.S, Influence of the composition on the crystallinity and adhesion properties of thermoplastic polyurethane elastomers, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 20 (2000.) 291-298.
27. Wu D., Wu L., Zhang M., Zhao Y., Viscoelasticity and thermal stability of polylactide composites with various functionalized carbon nanotubes, *Polymer Degradation and Stability* **93**(2008)1557-1584

ŽIVOTOPIS

Martina Zeljko rođena je u Imotskom, 11. prosinca 1992. godine. Po završetku osnovne škole pohađala je klasičnu Gimnaziju fra.Dominika Mandića u Širokom Brijegu (BiH), maturirala je 2011. godine. Nakon završene srednje škole upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Završni rad pod nazivom Biorazgradivi poliuretani izradila je pod mentorstvom prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić. Tijekom studiranja sudjelovala je na V.hrvatskom simpoziju o kemiji i tehnologiji makromolekula.