

Utjecaj modifikacije višestjenih ugljikovih nanocjevčica na svojstva poliuretana:

II. Mehanička svojstva, električna provodnost i toplinska postojanost

S. Lučić Blagojević,* M. Zeljko i M. Kraljić Roković

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb

DOI: 10.15255/KUI.2016.045
KUI-18/2017
Izvorni znanstveni rad
Prispjelo 18. studenoga 2016.
Prihvaćeno 22. veljače 2017.

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



|| Sažetak

U ovom radu istraživana je učinak dodatka višestjenih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT) te MWCNT-a modificiranog skupinama COOH (MWCNT-COOH) u rasponu masenih udjela od 0 do 4 % na svojstva poliuretana. Uzorci nanokompozita pripremljeni su dispergiranjem nanopunila u otopini poliuretana u acetonu te polaganim isparavanjem otapala pri sobnoj temperaturi. Utjecaj punila na mehanička svojstva kompozita ispitan je testom jednoosnog istezanja, a električna provodnost uzoraka određivana je metodom četiri kontakta. Toplinska postojanost istražena je termogravimetrijskom analizom (TGA).

Obje vrste punila MWCNT povećavaju modul, ali snižavaju prekidnu čvrstoću i prekidno istezanje kompozita. Rezultati ispitivanja električne provodnosti pokazali su da se, u odnosu na čisti PU koji ima provodnost reda veličine 10^{-13} S cm⁻¹, provodnost nanokompozita s masenim udjelom punila MWCNT 0,2 % znatno povećava na vrijednost reda veličine 10^{-6} S cm⁻¹. Daljnjim povećanjem do masenog udjela obje vrste MWCNT-a 4 %, provodnost se dalje povećava do vrijednosti većih od 10^{-2} S cm⁻¹. Taj učinak povećanja provodnosti neznatno je jače izražen u sustavima s MWCNT-COOH-om. Rezultati termogravimetrijske analize upućuju na to da se dodatkom obje vrste MWCNT-a znatno poboljšava toplinska postojanost u istraživanom rasponu udjela nanopunila, pri čemu je ovaj učinak nešto izraženiji za sustave s punilom MWCNT.

|| Ključne riječi

Poliuretan, ugljikove nanocjevčice, nanokompoziti, mehanička svojstva, električna provodnost, toplinska postojanost

1. Uvod

Poliuretani su značajna skupina polimernih materijala, koji zahvaljujući svojoj kompleksnoj morfološkoj strukturi i mogućnosti odabira različitih monomera u sintezi, imaju širok raspon svojstava i stoga brojne primjene.¹ Unatoč tome, znatna su nastojanja da se dodatkom različitih nanopunila poboljšaju ili ostvare neka nova svojstva poliuretana.

Za razliku od jednostjenih ugljikovih nanocjevčica (SWCNT) koje se sastoje od jednog grafenskog sloja smotanog u cilindar, višestjene ugljikove nanocjevčice (MWCNT) izgrađene su od više smotanih grafenskih slojeva. Ugljikove nanocjevčice, zbog iznimnih mehaničkih, toplinskih i električnih svojstava, predstavljaju skupinu nanopunila koja mogu znatno poboljšati svojstva polimera.^{2,3} Međutim zbog nanodimenzija i van der Waalsovih međudjelovanja između pojedinačnih ugljikovih nanocjevčica izazivaju se sklone agregiranju,² što predstavlja problem u postizanju jednolike raspodjele u polimernoj matrici. Modifikacija površine ugljikovih nanocjevčica predstavlja značajan smjer u savladavanju tog problema.⁴

Mehanička svojstva kompozita važan su čimbenik za ocjenu njihovih uporabnih karakteristika. Na mehanička svojstva kompozita bitno utječu jačina međudjelovanja na međupovršini matrica/punilo, raspodijeljenost i dispergirano

punila u polimernoj matrici te karakteristike punila kao što su specifična površina i veličina čestica punila. Ranija istraživanja pokazala su da se dodatkom ugljikovih nanocjevčica mogu znatno poboljšati mehanička svojstva brojnih polimera, primjerice polilaktida,^{5,6} epoksida⁷⁻⁹ te poliimida.¹⁰

Ugljikove nanocjevčice imaju vrlo visoku provodnost duž osi nanocjevčice koja iznosi oko 18 000 S cm⁻¹.¹¹ Dodatak ugljikovih nanocjevčica u nevodljive polimere znatno povećava vodljivost kompozitnog sustava, što se može objasniti teorijom perkolacije. Ta teorija uključuje stvaranje neprekinute trodimenzionalne mreže ugljikovih nanocjevčica u nevodljivoj matrici te je moguće ostvariti vodljivost kao novo funkcionalno svojstvo polimera.¹² Najmanja količina punila dostatna da se stvori vodljiva mreža punila kroz polimernu matricu naziva se prag vodljivosti. Električna svojstva nanokompozita s punilom MWCNT ovise o nekoliko čimbenika, a najznačajnija su svojstva matrice,⁶ morfologija ugljikovih nanocjevčica,¹³ raspodijeljenost punila u masi polimera¹⁴ te količina dodanog punila. Rezultati ranijih istraživanja pokazali su da se u nekim sustavima dodatkom već vrlo malih količina punila MWCNT (do masenog udjela 1 %) dostiže prag vodljivosti kod kojeg dolazi do naglog porasta vodljivosti sustava.^{8,14-15}

Ranija istraživanja pokazala su kako dodatak ugljikovih nanocjevčica znatno utječe na toplinsku postojanost brojnih polimera, primjerice polilaktida,¹⁰ polikarbonata,¹² poliimida¹⁶ te poliuretana.¹⁷ Povećanje toplinske postojanosti

* Autor za dopisivanje: prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević
e-pošta: slucic@fkit.hr

prispjuje se učinku nanopunila na smanjenje gibljivosti polimernih lanaca u blizini površine nanopunila te stvaranju zaštitne barijere koja ometa izlaz isparljivih produkata što usporava proces razgradnje nanokompozita.¹² Osim toga, zbog izvrsnih toplinskih svojstava, ugljikove nanocjevčice preuzimaju i provode toplinu kroz sustav što pomiče razgradnju polimerne matrice prema višim temperaturama.¹⁷

U prvom dijelu rada istražen je utjecaj modifikacije ugljikovih nanocjevčica u poliuretanskoj elastomernoj matrici (PU) na dispergirano i toplinska svojstva PU-a.¹⁸ Uočeno je da je modificirano nanopunilo MWCNT-COOH bolje dispergirano u matrici PU nego nemodificirano nanopunilo MWCNT. Rezultati ispitivanja toplinskih svojstava pokazala su da ta nanopunila, zbog razlike u dispergirano i polarnosti, imaju različitu nukleacijsku učinkovitost na kristalizaciju mekog segmenta poliuretanske matrice. Cilj ovog rada je istražiti učinak tih punila na mehanička svojstva i toplinsku postojanost. Cilj je također istražiti na koji način modifikacija nanopunila utječe na električnu provodnost poliuretana. Dostizanje određene vodljivosti znatno proširuje primjenu tih elastomera kao materijala koji mogu služiti za odvođenje elektrostatskog naboja (primjerice u fleksibilnim cijevima za zapaljiva goriva ili kao adhezivi u elektroničkoj industriji), za elektrostatsko bojanje i za zaštitu od interferencije elektromagnetskih radiofrekvencija.¹⁹

2. Eksperimentalni dio

Kompoziti PU/MWCNT-a pripremljeni su iz acetonske otopine te zatim sušenjem na sobnoj temperaturi do konstantne mase. Upotrijebljeni materijali i postupak pripreme nanokompozita PU/MWCNT detaljno su opisani su u prvom dijelu rada.¹⁸

2.1. Karakterizacija nanokompozita PU/MWCNT i PU/MWCNT-COOH

2.1.1. Mehanička svojstva

Rastezna svojstva polimera određena su na univerzalnoj mehaničkoj kidalici ZWICK 1445. Uređajem se upravlja preko računala koje je opremljeno odgovarajućim programima. Iz uzoraka dobivenih prešanjem izrezane su epruvete duljine 100 mm, širine 10 mm te im je mikrometrom izmjerena debljina. U računalni program kojim se upravlja kidalicom uneseni su podatci o temperaturi, vlažnosti zraka i dimenzijama epruvete. Mjerenja su provedena u mjernom području epruveta koje je iznosilo 30 mm, jednoosnim rastezanjem brzinom 50 mm min⁻¹ do kidanja ispitka. Mjerenja su provedena pri temperaturi 25 °C. Rezultati su prikazani kao prosječne vrijednosti pet mjerenja za isti uzorak.

2.1.2. Električna provodnost

Električna provodnost mjerena je metodom četiri kontakta. Kroz vanjske točke kontakta na uzorku puštana je struja I različitih jakosti, a na unutarnjim točkama kontakta voltmetrom je mjerena pad napona U uzrokovan prolazom

struje kroz uzorak. Ovisno o nanokompozitu primijenjene su jakosti struje u rasponu od 0,001 mA do 2 mA. Iz vrijednosti jakosti struje i pada napona iz Ohmova zakona (1) izračunat je otpor uzorka R .

$$I = \frac{U}{R} \quad (1)$$

Kako bi za različite uzorke dobivene vrijednosti bile usporedive, određena je otpornost uzorka ρ prema jednadžbi:

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} \quad (2)$$

gdje je A poprečni presjek uzorka, a l udaljenost dva unutarnja kontakta između kojih se mjeri pad napona.

Iz dobivenih vrijednosti otpornosti prema sljedećoj jednadžbi izračunata je provodnost σ :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3)$$

2.1.3. Toplinska postojanost

Toplinska postojanost PU-a i pripremljenih nanokompozita određena je termogravimetrijskom analizom (TGA) na uređaju TA Instruments Q 500. Mjerenje je provedeno zagrijavanjem od sobne temperature do 600 °C brzinom 10 °C min⁻¹ u konstantnoj struji dušika 60 ml min⁻¹.

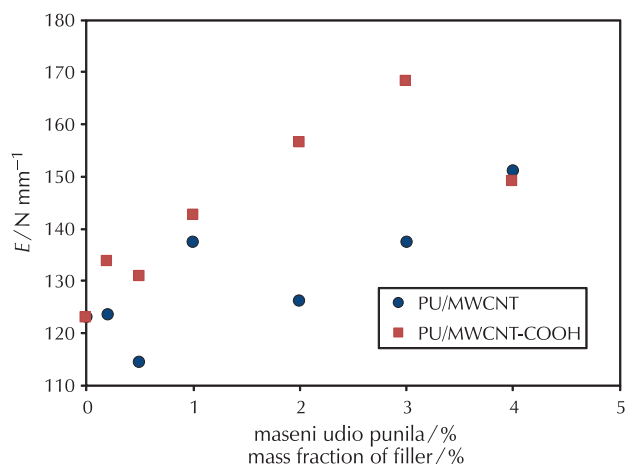
3. Rezultati i rasprava

3.1. Mehanička svojstva nanokompozita PU

U svrhu utvrđivanja utjecaja dodatka ugljikovih nanocjevčica na svojstva nanokompozita u ovom radu provedeno je mjerenje mehaničkih svojstava PU-a, nanokompozita PU/MWCNT i PU/MWCNT-COOH testom jednoosnog rastezanja. Iz dobivenih krivulja ovisnosti naprežanja σ o deformaciji ϵ određene su karakteristične vrijednosti modula elastičnosti E , prekidne čvrstoće σ_b , prekidnog istezanja ϵ_b .

Na slici 1 vidljivo je da se dodatkom obje vrste MWCNT punila modul elastičnosti povećava u odnosu na PU. Povećanje modula kompozita posljedica je učinka visokih vrijednosti modula punila MWCNT i MWCNT-COOH. Rezultati prikazani na slici 1 također ukazuju na to da sustavi s punilom MWCNT-COOH imaju veće vrijednosti modula nego sustavi s punilom MWCNT.

Da bi se objasnile te razlike, važno je razmotriti promjene koje u matrici PU uzrokuje dodatak punila MWCNT i MWCNT-COOH s obzirom na to da se modul elastičnosti određuje u području malih deformacija u kojem se deformira uglavnom polimerna matrica. Promjene u matrici PU uzrokovane dodatkom punila mogu se razmatrati s dva stanovišta. Prvi je učinak na stupanj kristalnosti mekog segmenta matrice PU, pri čemu se očekuje da povećanje stupnja kristalnosti utječe na povećanje modula elastičnosti. U prethodnom radu ustanovljeno je da dodatak oba punila povećava entalpiju taljenja odnosno da se stupanj kristalnosti mekog segmenta PU-a povećava.¹⁸ Međutim



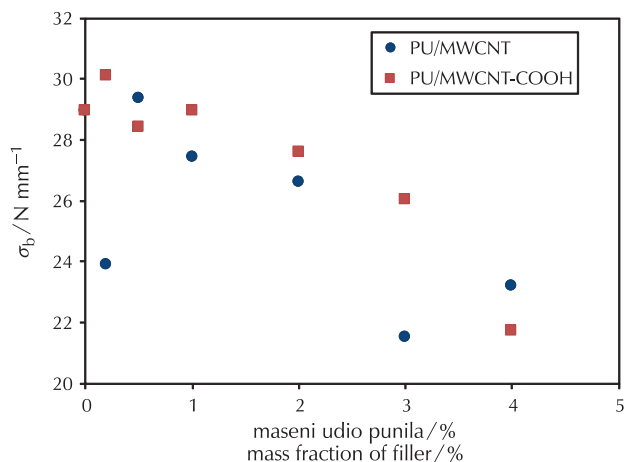
Slika 1 – Utjecaj masenog udjela punila na modul nanokompozita PU/MWCNT i PU/MWCNT-COOH

Fig. 1 – Influence of mass fraction of the filler on modulus of PU/MWCNT and PU/MWCNT-COOH nanocomposites

nisu uočene znatnije razlike u stupnju kristalnost između sustava s punilom MWCNT i MWCNT-COOH, te se može zaključiti da ovaj učinak ne objašnjava razlike u modulu elastičnosti. Drugi učinak koji treba uzeti u razmatranje je učinak punila na smanjenje fleksibilnosti makromolekula matrice PU. Taj pristup uključuje činjenicu da se na međupovršini polimerna matrica/punilo uspostavljaju međudjelovanja koje smanjuju gibljivost polimernih makromolekula. Taj učinak smanjenja gibljivosti prenosi se i na makromolekule koje su udaljenije od međupovršine. Mjerenjem kontaktnog kuta s vodom ustanovljeno je da se modifikacijom površine punila MWCNT sa skupinama COOH znatno mijenja karakter površine iz hidrofobnog u hidrofilni.¹⁸ Dakle, nemodificirano punilo MWCNT s matricom PU može uspostavljati samo slaba van der Waalsova međudjelovanja, dok MWCNT-COOH može uspostavljati znatno jača polarna međudjelovanja skupine COOH s karbonilnim skupinama lanaca PU. Osim toga, modificirano punilo MWCNT-COOH bolje je dispergirano u matrici PU¹⁸ pa je stoga i međupovršina s matricom PU veća. Na temelju tih razmatranja može se zaključiti da se znatnije povećanje modula pripisuje jačim međudjelovanjima i boljoj dispergirano punila MWCNT-COOH u matrici PU.

Rezultati utjecaja ugljikovih nanocjevčica na vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja nanokompozita dobiveni u ovom radu prikazani su na slikama 2 i 3. Te vrijednosti odraz su ponašanja materijala pri visokim deformacijama te stoga znatnije do izražaja dolaze nepravilnosti u strukturi kao što su primjerice agregati punila ili popuštanje na međupovršini matrica/punilo koje ovisi o jačini međudjelovanja između komponenata sustava. Rezultati pokazuju da većina nanokompozita u odnosu na PU ima niže vrijednosti prekidne čvrstoće, što se može objasniti neravnomjernom raspodjelom oba nanopunila uzrokovanu djelomičnim taloženjem nanopunila tijekom pripreve iz otopine koje je jače izraženo u sustavima s nemodificiranim punilom i pri većim udjelima punila.¹⁸ Više vrijednosti prekidne čvrstoće imaju sustavi s MWCNT-COOH zbog bolje raspodijeljenosti tog punila u polimernoj matrici i jačih međudjelovanja. Manji agregati MWCNT-CO-

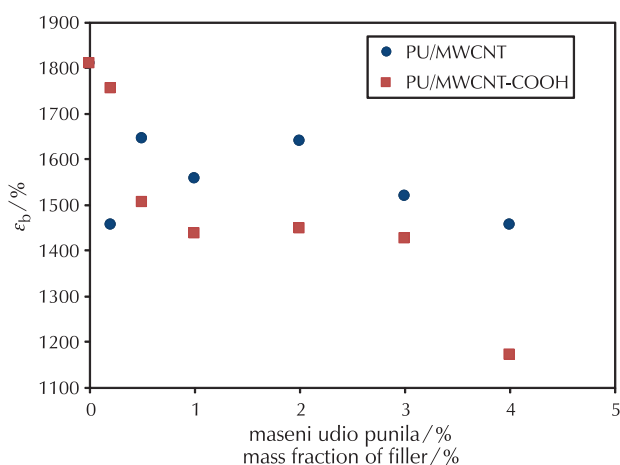
OH-a manje djeluju kao mjesta koncentracije naprezanja i manje utječu na sniženje čvrstoće. Osim toga, punilo MWCNT-COOH zbog jačih međudjelovanja s matricom PU omogućava bolju faznu separaciju mekog i tvrdog segmenta matrice PU, slično kao u sustavu PU-a sa silika nanopunilom.²⁰ Bolja fazna separacija uzrokuje viši stupanj deformacijom inducirane kristalizacije i u konačnici više prekidne čvrstoće sustava s punilom MWCNT-COOH.²⁰



Slika 2 – Utjecaj masenog udjela punila na prekidnu čvrstoću nanokompozita PU/MWCNT i PU/MWCNT-COOH

Fig. 2 – Influence of mass fraction of filler on the strength at break of PU/MWCNT and PU/MWCNT-COOH nanocomposites

Vrijednosti prekidnog istezanja snižavaju se za oba sustava te je nešto znatnije sniženje vidljivo za sustave s punilom MWCNT-COOH. Rezultati sniženja prekidnog istezanja dodatkom obje vrste punila MWCNT posljedica su smanjenja udjela polimerne matrice u uzorku kompozita te postojanja agregata punila koji uzrokuju ranije kidanje nanokompozita nego se to događa u PU-u.



Slika 3 – Utjecaj masenog udjela punila na prekidno istezanje nanokompozita PU/MWCNT i PU/MWCNT-COOH

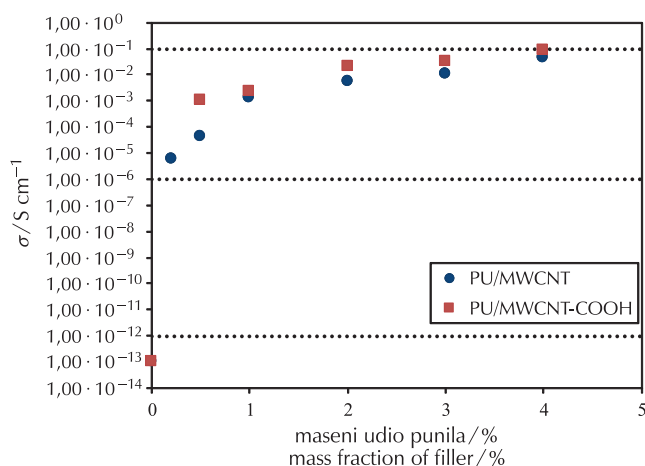
Fig. 3 – Influence of mass fraction of filler on the elongation at break of PU/MWCNT and PU/MWCNT-COOH nanocomposites

Sa stanovišta mehaničkih svojstava optimalni nanokompozit bio bi sustav PU s masenim udjelom punila MWCNT-COOH 2 %, za koji je utvrđeno da ima znatno viši modul i neznatno nižu prekidnu čvrstoću od PU-a, a vrijednost prekidnog istezanja je, unatoč sniženju u odnosu na PU, vrlo visoka i dostatna za primjenu tog kompozita kao elastomera.

3.2. Električna provodnost nanokompozita PU

Ispitivanja provodnosti nanokompozita PU/MWCNT i PU/MWCNT-COOH provedena su metodom četiri kontakta pri jakosti struja u rasponu od 0,001 mA do 2 mA te je pri tome mjereno pad napona kroz uzorak. Dostupnim instrumentima nije bilo moguće odrediti provodnost PU-a i nanokompozita PU/MWCNT-COOH 0,2 %. Stoga je za PU primijenjena literaturna vrijednosti ($10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$).²¹ Za dostupnu aparaturu na kojoj su provedena mjerenja određena je najniža mjerljiva vrijednost provodnosti, koja iznosi $3 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ te se može ustanoviti da nanokompozit PU/MWCNT-COOH s 0,2 % punila ima provodnost ispod navedene vrijednosti.

S obzirom na velike promjene uobičajeno je promjenu provodnosti prikazivati na logaritamskoj skali kako je prikazano na slici 4. Prema dobivenim rezultatima vidljivo je da se dodatkom punila MWCNT i MWCNT-COOH provodnost znatno povećava i to za više od 11 redova veličina.



Slika 4 – Utjecaj masenog udjela punila na provodnost nanokompozita; na grafičkom prikazu unesene su i vrijednosti koje materijal treba zadovoljiti za određenu namjenu (točkasto)

Fig. 4 – Influence of mass fraction of the filler on the conductivity of nanocomposites; the values of conductivity for specific application are marked (dots)

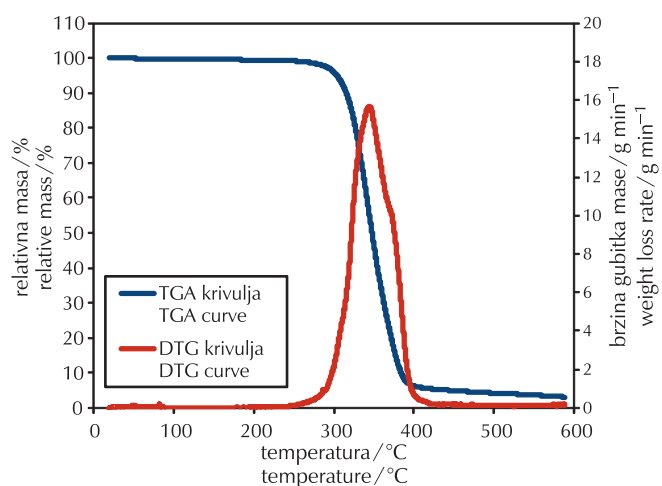
Promjena provodnosti najveća je u rasponu od 0 do 0,5 % nanopunila (za sustav PU/MWCNT-COOH) odnosno u rasponu 0 do 0,2 % nanopunila (za sustav PU/MWCNT), u kojem se provodnost povećava za više od 7 redova veličina. Daljnje povećanje količine oba punila do masenog udjela 4 % uzrokuje daljnje povećanje provodnosti za oko 4 reda veličine. Promjena provodnosti za 7 redova veličina

ukazuje na stvaranje neprekinute trodimenzionalne mreže ugljikovih nanocjevčica u nevodljivom polimeru koja osigurava povećanje provodnosti nanokompozita. Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da je prag vodljivosti za sustav PU/MWCNT ispod masenog udjela nanopunila 0,2 % nanopunila a za sustav PU/MWCNT-COOH nalazi se u rasponu masenog udjela nanopunila od 0,2 do 0,5 %. Iz rezultata je vidljivo da se nešto veća provodnost nanokompozita postiže dodatkom MWCNT-COOH, što se može prepisati boljim međudjelovanjima i raspodjeljenošću tog nanopunila u matrici PU.

Polimerni nanokompoziti koji imaju povećanu električnu provodnost imaju namjenu funkcionalnih materijala koji mogu odvoditi elektrostatski naboj (provodnost veća od $10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$), materijala koje je moguće elektrostatski bojati (provodnost veća od $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) i materijala za zaštitu od interferencije elektromagnetskih radijskih frekvencija (provodnost veća od $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$). Usporedbom dobivenih rezultata i navedenih minimalnih vrijednosti za pojedine namjene može se zaključiti da skoro svi istraživani nanokompoziti imaju potencijalnu primjenu za odvođenje elektrostatskog naboja i elektrostatskog bojanja. Također je vidljivo da sustavi s masenim udjelom obje vrste ugljikovih nanocjevčica 4 % imaju vrijednost koja je vrlo blizu granice potrebne za zaštitu od interferencije elektromagnetskih radijskih frekvencija.

3.2. Toplinska postojanost PU nanokompozita

Da bismo istražili učinak modifikacije MWCNT na toplinsku postojanost PU-a, u ovom radu primijenjena je tehnika termogravimetrijske analize (TGA). Na slici 5 prikazane su termogravimetrijska (TG) krivulja i diferencijalna termogravimetrijska (DTG) krivulja PU-a.



Slika 5 – TGA i DTG krivulje PU-a

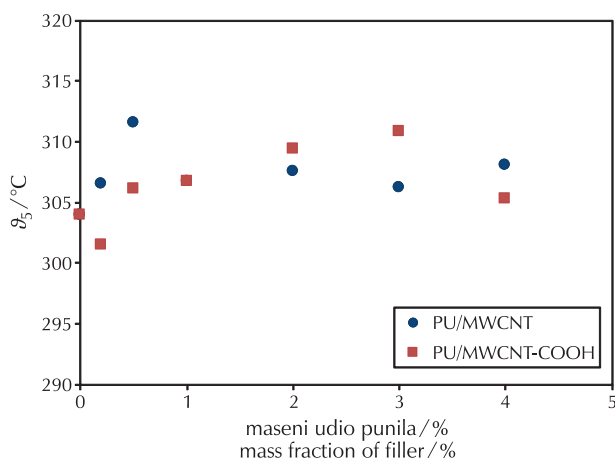
Fig. 5 – TGA and DTG curves of PU

Iz prikazanih krivulja vidljivo je da se toplinska razgradnja PU-a odvija u temperaturnom području između 300 °C i 400 °C u dva stupnja. Zbog kompleksne strukture proces

toplinske razgradnje PU-a je složen proces. Generalno, toplinska razgradnja PU-a započinje razgradnjom tvrdog segmenta. Međutim brojni drugi čimbenici utječu na toplinsku postojanost PU-a, kao što su struktura i molekulska masa tvrdog i mekog segmenta te proizvođača lanca, omjer NCO : OH, vrsta katalizatora i dr.²²

Analiza TGA krivulja PU-a, PU/MWCNT te PU/MWCNT-COOH nanokompozita s masenim udjelima punila od 0,2 do 4 % upućuje na to da do 290 °C nema promjene mase, odnosno da su do te temperature svi sustavi toplinski postojani. Iz termograma PU-a i nanokompozita PU određena je temperatura pri kojoj je gubitak 5 % početne mase uzorka (ϑ_5), koji predstavlja temperaturu početka razgradnje (slika 6) te temperature pri kojima je razgrađeno 50 % uzorka (ϑ_{50} , slika 7). Iz krivulja DTG za istraživane nanokompozite određena je vrijednost maksimuma (ϑ_{max}), koja odgovara temperaturi pri kojoj je brzina razgradnje maksimalna (slika 8).

Početak toplinske razgradnje sustava s punilima MWCNT i MWCNT-COOH neznatno se mijenja i nalazi se u rasponu 306 ± 5 °C (slika 6).

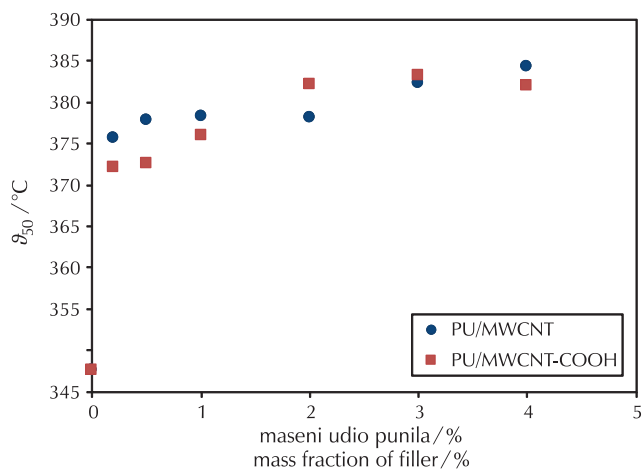


Slika 6 – Utjecaj masenog udjela punila na temperaturu početka razgradnje (5 %-tni gubitak mase) nanokompozita PU/MWCNT i PU/MWCNT-COOH

Fig. 6 – Influence of mass fraction of the filler on onset temperature (5 % of mass loss) for PU/MWCNT and PU/MWCNT-COOH nanocomposites

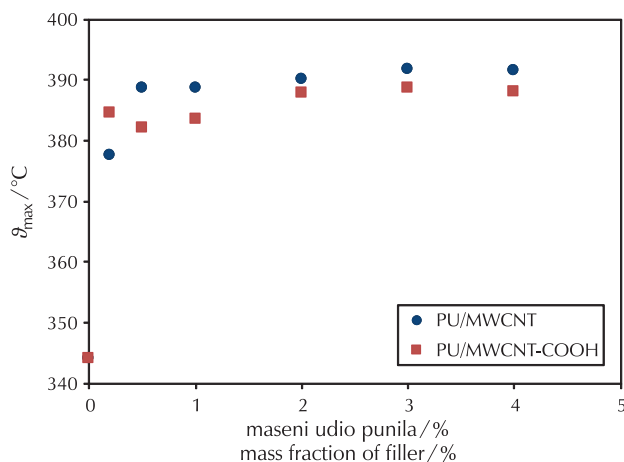
Iz temperatura koje odgovaraju 50 %-tnom gubitku mase uzorka (ϑ_{50}), prikazanih na slici 7, vidljivo je znatno poboljšanje postojanosti u kasnijim fazama razgradnje. Dodatkom samo 0,2 % obje vrste punila ϑ_{50} povećava se za oko 26 °C. Daljnjim povećanjem udjela punila temperatura ϑ_{50} se dalje povećava, ali za znatno manje vrijednosti.

Temperatura maksimuma krivulje DTG, tj. temperatura maksimalne brzine razgradnje prikazana na slici 8 pomiče se s 344,4 °C za PU na 391,0 °C za kompozit PU/MWCNT s masenim udjelom punila 4 % punila, odnosno na 388,0 °C za kompozit PU/MWCNT-COOH s 4 % punila. Vrijednosti ϑ_{max} nešto su veće za sustav PU/MWCNT što



Slika 7 – Utjecaj masenog udjela punila na temperaturu 50 %-tnog gubitka mase nanokompozita PU/MWCNT i PU/MWCNT-COOH

Fig. 7 – Influence of mass fraction of filler on the temperature of 50 % mass loss for PU/MWCNT and PU/MWCNT-COOH nanocomposites



Slika 8 – Utjecaj masenog udjela punila na temperaturu maksimalne brzine razgradnje nanokompozita PU/MWCNT i PU/MWCNT-COOH

Fig. 8 – Influence of mass fraction of filler on the temperature of maximal degradation rate for PU/MWCNT and PU/MWCNT-COOH nanocomposites

znači da je on toplinski postojaniji od sustava PU/MWCNT-COOH.

Prema dobivenim rezultatima analize TGA može se zaključiti da se dodatkom punila MWCNT i MWCNT-COOH poboljšava toplinska postojanost PU-a. 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, koji imaju jako dobru toplinsku vodljivost, preuzimaju na sebe toplinu koja se dovodi tijekom zagrijavanja te tako usporavaju zagrijavanje polimera, što u konačnici usporava razgradnju.

4. Zaključak

U ovom radu istražen je utjecaj modifikacije višestjenih ugljikovih nanocjevčica skupinama COOH na mehanička i električna svojstva te toplinsku postojanost poliuretanskog elastomera. Rezultati određivanja mehaničkih svojstava pokazali su da se povećanjem udjela oba nanopunila modul kompozita PU povećava u odnosu na PU, što se može pripisati doprinosu visokog modula nanopunila. Zbog bolje raspodijeljenosti u matrici PU i jačih međudjelovanja koja se uspostavljaju između skupina COOH na MWCNT i karbonilnih skupina matrice PU, sustavi s punilom MWCNT-COOH imaju veće vrijednosti modula nego sustavi s punilom MWCNT. Većina nanokompozita u odnosu na PU ima niže vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja. Manji agregati punila MWCNT-COOH slabije djeluju kao mjesta koncentracije naprezanja i zbog jačih međudjelovanja znatnije utječu na faznu separaciju te u konačnici manje utječu na sniženje čvrstoće.

Dodatak obje vrste nanocjevčica znatno poboljšavaju provodnost matrice PU te se već s vrlo malom količinom nanopunila do masenog udjela 0,5 % dostiže prag vodljivosti. Nešto veća provodnost postiže se dodatkom punila MWCNT-COOH, što se može prepisati boljim međudjelovanjima i raspodijeljenosti punila MWCNT-COOH u matrici PU. Svi istraživani nanokompoziti imaju potencijalnu primjenu za odvođenje elektrostatskog naboja i elektrostatskog bojanja, a sustavi s masenim udjelom obje vrste ugljikovih nanocjevčica 4 % vrlo su blizu granice potrebne za zaštitu od interferencije radijskih frekvencija.

Istraživanje toplinske postojanosti pokazalo je da se, zbog učinka barijere i izvrsne toplinske postojanosti punila MWCNT i MWCNT-COOH, toplinska postojanost sustava PU znatno poboljšava.

Popis kratica i simbola

List of abbreviations and symbols

DTG	– diferencijalna termogravimetrija – differential thermogravimetry
MWCNT	– višestjene ugljikove nanocjevčice – multiwalled carbon nanotubes
MWCNT-COOH	– višestjene ugljikove nanocjevčice modificirane skupinama COOH – multiwalled carbon nanotubes modified with COOH groups
PU	– poliuretan – polyurethane
SWCNT	– jednostjene ugljikove nanocjevčice – singlewalled carbon nanotubes
TGA	– termogravimetrijska analiza – thermogravimetric analysis
E	– modul, N mm^{-1} – modulus, N mm^{-1}
I	– jakost struje, A – electric current, A

U	– pad napona, V – electric potential drop, V
R	– otpor uzorka, Ω – resistance of the sample, Ω
A	– poprečni presjek uzorka, cm^{-2} – cross-section of the sample, cm^{-2}
l	– udaljenost dva unutarnja kontakta između kojih se mjeri pad napona, cm – distance of the two inner contacts between which the voltage drop was measured, cm
ρ	– otpornost, $\Omega \text{ cm}$ – resistivity, $\Omega \text{ cm}$
σ	– provodnost, S cm^{-1} – conductivity, S cm^{-1}
ϵ_b	– prekidno istezanje, % – elongation at break, %
σ_b	– prekidna čvrstoća, N mm^{-1} – strength at break, N mm^{-1}
ϑ_5	– temperatura početka razgradnje, $^{\circ}\text{C}$ – onset degradation temperature, $^{\circ}\text{C}$
ϑ_{50}	– temperatura 50 %-tnog gubitka mase, $^{\circ}\text{C}$ – temperature of 50 % of mass loss, $^{\circ}\text{C}$
ϑ_{max}	– temperatura maksimalne brzine razgradnje, $^{\circ}\text{C}$ – temperature of maximal degradation rate, $^{\circ}\text{C}$

Literatura

References

- Z. S. Petrović, J. Ferguson, Polyurethane elastomers, Prog. Polym. Sci. **16** (1991) 695–836, doi: [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(91\)90011-9](https://doi.org/10.1016/0079-6700(91)90011-9).
- P. J. F. Harris, Carbon nanotube science, Cambridge University Press, Cambridge, 2009, str. 146–203.
- L. S. Schadler, Polymer-based and polymer-filled nanocomposites, u P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun, Nanocomposite Science and Technology, Wiley-VCH GmbH & KGaA, Weinheim, 2003, str. 77–154.
- N. Roya, R. Sengupta, A. K. Bhowmick, Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites, Prog. Polym. Sci. **37** (2012) 781–819, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.02.002>.
- C.-S. Wu, H.-T. Liao, Study on the preparation and characterization of biodegradable polylactide/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites, Polymer **48** (2007) 4449–4458, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.06.004>.
- C.-F. Kuan, H.-C. Kuan, C.-C. M. Ma, C.-H. Chen, Mechanical and electrical properties of multi-wall carbon nanotube/poly(lactic acid) composites, J. Phys. Chem. Solids **69** (2008) 1395–1398, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.10.060>.
- M. Felisberto, A. Arias-Durán, J. A. Ramos, I. Mondragon, R. Candal, S. Goyanes, G. H. Rubiolo, Influence of filler alignment in the mechanical and electrical properties of carbon nanotubes/epoxy nanocomposites, Physica B **407** (2012) 3181–3183, doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.12.059>.
- A. Allaoui, S. Bai, H. M. Cheng, J.B. Bai, Mechanical and

- electrical properties of a MWNT/epoxy composite, *Compos. Sci. Technol.* **62** (2002) 1993–1998, doi: [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00129-X](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00129-X).
9. F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, K. Schulte, Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study, *Compos. Sci. Technol.* **65** (2005) 2300–2313, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.04.021>.
 10. H. H. So, J. W. Cho, N. G. Sahoo, Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide/carbon nanotubes nanocomposites, *Eur. Polym. J.* **43** (2007) 3750–3756, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.06.025>.
 11. H. Koerner, W. Liu, M. Alexander, P. Mirau, H. Dowty, R. A. Vaia, Deformation–morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube – thermoplastic polyurethane nanocomposites, *Polymer* **46** (2005) 4405–4420, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.025>.
 12. S. Maiti, N. K. Shrivastava, S. Suin, B. B. Khatua, A strategy for achieving low percolation and high electrical conductivity in melt-blended polycarbonate (PC)/multiwall carbon nanotube (MWCNT) nanocomposites: Electrical and thermo-mechanical properties, *Express Polym. Lett.* **7** (2013) 505–518, doi: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.47>.
 13. M. S. Han, Y. K. Lee, C. H. Yun, H. S. Lee, C. J. Lee, W. N. Kim, Bent-shape effects of multi-walled carbon nanotube on the electrical conductivity and rheological properties of polycarbonate/multi-walled carbon nanotube nanocomposites, *Synth. Met.* **161** (2011) 1629–1634, doi: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.05.031>.
 14. E. Logakis, P. Pissis, D. Pospiech, A. Korwitz, B. Krause, U. Reuter, P. Potschke, Low electrical percolation threshold in poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites, *Eur. Polym. J.* **46** (2010) 928–936, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.01.023>.
 15. E. Logakis, Ch. Pandis, P. Pissis, J. Pionteck, P. Potschke, Highly conducting poly(methyl methacrylate)/carbon nanotubes composites: Investigation on their thermal, dynamic-mechanical, electrical and dielectric Properties, *Compos. Sci. Technol.* **71** (2011) 854–862, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.01.029>.
 16. iz HSKTM 2 J. Li, L. Tong, Z. Fang, A. Gu, Z. Xu, Thermal degradation behavior of multi-walled carbon nanotubes/polyamide 6 composites, *Polym. Degrad. Stab.* **91** (2006) 2046–2052, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.02.001>.
 17. Q. Jing, J. Y. Law, L. P. Tan, V. V. Silberschmidt, L. Li, Z. L. Dong, Preparation, characterization and properties of polycaprolactone diol-functionalized multi-walled carbon nanotube/thermoplastic polyurethane composite, *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.* **70** (2015) 8–15, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.10.028>.
 18. S. Lučić Blagojević, M. Zeljko, A. Pustak, Utjecaj modifikacije višestjenih ugljikovih nanocjevčica na svojstva poliuretana: I. Morfologija i toplinska svojstva, *Kem. Ind.* **66** (2017) 119–128.
 19. H. Koerner, W. Liu, M. Alexander, P. Mirau, H. Dowty, R. A. Vaia, Deformation–morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube – thermoplastic polyurethane nanocomposites, *Polymer* **46** (2005) 4405–4420, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.025>.
 20. L. Bistričić, G. Baranović, M. Leskovic, E. Govorčin Bajsčić, Hydrogen bonding and mechanical properties of thin films of polyether-based polyurethane–silica nanocomposites, *Eur. Polym. J.* **46** (2010) 1975–1987, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.08.001>.
 21. N. Athanasopoulos, A. Baltopoulos, M. Matzakou, A. Vavoulitis, V. Kostopoulos, Electrical Conductivity of Polyurethane/MWCNT Nanocomposite Foams, *Polym. Compos.* **33** (2012) 1302–1312, doi: <https://doi.org/10.1002/pc.22256>.
 22. D. K. Chattopadhyay, D. C. Webster, Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes, *Prog. Polym. Sci.* **34** (2009) 1068–1133, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002>.

EXTENDED ABSTRACT

Influence of Multiwalled Carbon Nanotube Modification on Polyurethane Properties: II. Mechanical Properties, Electrical Conductivity and Thermal Stability

Sanja Lučić Blagojević,* Martina Željko, and Marijana Kraljić Roković

In this paper, the influence of multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) and carbon nanotubes modified with COOH groups (MWCNT-COOH) on the mechanical and electrical properties as well as on thermal stability of polyurethane (PU) were investigated. The samples of nanocomposite were prepared by dispersion of the nanofiller in a solution of polyurethane in acetone, followed by slow evaporation of the solvent at room temperature. The effect of the fillers on the mechanical properties of PU nanocomposites was examined by the uniaxial deformation test, and electrical properties of the samples were determined by the four probe method. Thermal stability was investigated by thermogravimetric analysis (TGA).

The addition of both types of MWCNTs fillers increases modulus (Fig. 1), due to higher modulus of the nanofillers. Due to the better distribution in PU matrix and stronger interactions between COOH groups and carbonyl group in PU matrix, nanocomposites with MWCNT-COOH have higher modulus than nanocomposites with MWCNT filler. Most of the composites have lower strength and elongation at break than PU (Figs. 2 and 3). Smaller MWCNT-COOH aggregates and stronger interactions between this filler and the PU matrix cause less pronounced decreasing of strength at break.

Compared to the pure PU, with conductivity of the order of $10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$, the conductivity of the nanocomposite with mass fraction of MWCNT nanofiller 0.2 % substantially increases up to the value of the order $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ (Fig. 4). A further increase up to 4 % for both types of MWCNTs, resulted in a further increase in conductivity up to values exceeding $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. Due to the better distribution in PU matrix and stronger interactions between COOH groups and carbonyl groups in PU matrix, the conductivity increase effect in systems with MWCNTs-COOH is slightly more pronounced. All investigated nanocomposites have potential applications as electric discharge materials and for electrostatic painting.

The results of the thermogravimetric analysis indicate that the addition of both types of MWCNTs significantly improves the thermal stability (Figs. 6 and 7). The maximal degradation rate temperature of polyurethane increased by about $45 \text{ }^\circ\text{C}$, thereby this effect is slightly more pronounced for systems with MWCNTs (Fig. 7).

Keywords

Polyurethane, carbon nanotubes, nanocomposites, mechanical properties, electrical conductivity, thermal stability

University of Zagreb, Faculty of Chemical
Engineering and Technology
Marulićev trg 19
10 000 Zagreb
Republic of Croatia

Original scientific paper
Received November 18, 2016
Accepted February 22, 2017