

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Polimērmateriālu institūts

Juris BITENIEKS

Doktora studiju programmas „Ķīmijas tehnoloģija” doktorants

OGLEKĻA NANOCAURULĪTES SATUROŠI TERMOPLASTISKI POLIMĒRKOMPOZĪTI

Promocijas darbs

Zinātniskie vadītāji
profesors *Dr. habil. sc. ing.*
MĀRTIŅŠ KALNIŅŠ
vadošais pētnieks *Dr. sc. ing.*
JĀNIS ZICĀNS

Rīga 2018

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā “Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai”.



PATEICĪBA

Izsaku visdziļāko pateicību promocijas darba zinātniskajiem vadītājiem profesoram Mārtiņam Kalniņam, vadošajam pētniekam Jānim Zicānam, kā arī profesoram Remo Merijam Meri par milzīgo ieinteresētību un motivāciju, kā arī par vērtīgajiem padomiem un veltīto laiku darba izstrādes laikā. Tāpat izsaku pateicību arī par doto iespēju izmantot RTU Polimērmateriāla institūta laboratorijas un plašo pētniecības iekārtu klāstu promocijas darba izstrādāšanai.

Liels paldies draudzīgajiem RTU Polimērmateriāla institūta kolēģiem, kas mani uzmundrināja un dalījās savās zināšanās promocijas darba izstrādes laikā.

Paldies profesoram Robertam Maksimovam no LU Polimēru mehānikas institūta par palīdzību ar mehānisko īpašību raksturošanu.

Paldies pētniekam Kārlim Kundziņam no LU Cietvielu fizikas institūta par mikroskopijas pētījumiem.

Sirsnīgs paldies manai ģimenei un draugiem par motivāciju un atbalstu.

ANOTĀCIJA

OGLEKĻA NANOCAURULĪTES, POLIMERU NANOKOMPOZĪTI, MEHĀNISKĀS ĪPAŠĪBAS, DINAMISKI MEHĀNISKĀ TERMISKĀ ANALĪZE, DIELEKTISKĀ SPEKTROSKOPIJA, REOLOGĪJA

Promocijas darbs veltīts oglekļa nanocaurulītes (ONC) saturošu atšķirīgas dabas polimēru – polivinilacetāta (PVA), stirola-akrilāta kopolimēra (SAK), polietilēna (PE), polipropilēna (PP) un polietilēntereftalāta (PET) nanokompozītu iegūšanai un to struktūras un stiprības-deformācijas, termisko, dielektrisko un reoloģisko īpašību raksturošanai. Pētījuma praktiskā nozīme ir izstrādāt polimēru/ONC nanokompozītu iegūšanas tehnoloģijas ar šķīduma metodi un pārstrādi kausējumā, iegūstot plašu termoplastisku polimēru kompozītmateriālu grupu ar paaugstinātiem stiprības-deformācijas īpašību rādītājiem, un izmainītām termiskajām un dielektriskajām īpašībām.

Darba literatūras apskatā apkopota informācija par ONC raksturīgajām īpašībām un to potenciālu polimēru matricas nanokompozītu izveidē. Apskatītas polimēru/ONC nanokompozītu iegūšanas metodes un apskatīts iegūto nanokompozītu struktūras, mehānisko, termisko, dielektrisko un reoloģisko īpašību raksturojums.

Darba metodiskajā daļā raksturoti izmantotie polimērmateriāli un to modificējošās ONC pildvielas. Aprakstītas izstrādātās polimēru/ONC nanokompozītu iegūšanas tehnoloģijas. Raksturotas izmantotās pētīšanas metodes un noteiktie raksturlielumi.

Darba eksperimentālajā daļā detalizēti izvērtēta iegūto polimēru/ONC nanokompozītu struktūra un pētīta saistība ar kompozītu stiprības-deformācijas īpašību rādītājiem. Modelēta stiepes elastības moduļa atkarība no ONC izkārtojuma polimēra matricā. Pētīta ONC koncentrācijas ietekme uz polimēru mehāniskajām un termiskajām īpašībām. Konstatētas straujas nanokompozītu dielektrisko īpašību izmaiņas un aprakstīta strāvas vadāmības perkolācijas pāreja. Noskaidrota ONC ietekme uz kausējuma pārstrādes reoloģiskajiem parametriem.

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, trīs nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, divi pielikumi, 124 attēli, 29 tabulas un 30 vienādojumu. Darba apjoms 179 lappuses, un tajā izmantoti 357 literatūras avoti.

ANNOTATION

CARBON NANOTUBES, POLYMER NANOCOMPOSITES, MECHANICAL PROPERTIES, DYNAMIC MECHANICAL THERMAL ANALYSIS, DIELECTRIC SPECTROSCOPY, RHEOLOGY

The Doctoral Thesis is dedicated to obtaining of carbon nanotube (CNT) containing different nature polymer – polyvinyl acetate (PVAc), styrene-acrylate copolymer (SAC), polyethylene (PE), polypropylene (PP) and polyethylene terephthalate (PET) nanocomposites and characterization of its structure and stress-strain, thermal, dielectric and rheological properties. The practical significance of the research is to develop polymer/CNT manufacturing technologies from solution method and melt processing to obtain a wide range of thermoplastic polymer composite material group with increased stress-strain properties and altered thermal and dielectrical properties.

In the literature review is summarized information about CNT characteristics and its potential for polymer matrix nanocomposite development. The methods for obtaining polymer/CNT nanocomposites are considered as well as characteristics of the structure, mechanical, thermal, dielectric and rheological properties of obtained nanocomposites.

The methodological section describes the used polymer materials and their modifying CNT fillers. The developed polymer/CNT nanocomposite technologies are described. Used investigation methods and determined properties are characterized.

In the experimental section of the work the structure of obtained polymer/CNT nanocomposites was examined in detail with relationship to stress-strain properties. The tensile modulus dependence of CNT arrangement in polymer matrix was modelled. The effect of CNT concentration on polymer mechanical and thermal properties was investigated. A rapid change in the dielectric properties of nanocomposites was found, and a change in percolation of conductivity was described. The effect of CNT on the rheological parameters of melt processing has been determined.

The Doctoral Thesis has been written in Latvian, it consists of introduction, three chapters, conclusions, references, two appendices, 124 figures, 29 tables and 30 equations. The Doctoral Thesis consists of 179 pages and 357 literature sources.

SATURS

SAĪSINĀJUMI UN SIMBOLI.....	9
IEVADS	11
Tēmas aktualitāte	12
Darba mērķis.....	12
Darba uzdevumi.....	12
Darba zinātniskā novitāte	12
Darba praktiskā nozīme	13
Aizstāvamās tēzes.....	13
1. LITERATŪRAS APSKATS	13
1.1. Oglekļa nanocaurulītes un to īpašības	14
1.1.1. Oglekļa nanocaurulīšu klasifikācija un raksturojums	14
1.1.2. ONC galvenās īpašības.....	16
1.2. ONC iegūšana.....	17
1.2.1. Ķīmiskā tvaika izgulsnēšana	19
1.2.2. Augsta spiediena oglekļa monoksīda pārvēršana.....	20
1.2.3. Elektriskā loka izlāde un lāzera ablācija	21
1.3 ONC attīrīšana	22
1.4 ONC modificēšana un virsmas īpašības	23
1.4.1. Ķīmiskā funkcionalizēšana	24
1.4.2. Fizikālā funkcionalizēšana	25
1.5. ONC dispersija polimēra matricā	28
1.6. ONC/polimēru nanokompozītu iegūšana	29
1.6.1. ONC/polimēru nanokompozītu iegūšana no šķīduma	30
1.6.2. ONC/polimēru nanokompozītu iegūšana no pārstrādes kausējumā.....	33
1.6.3. ONC/polimēru nanokompozītu iegūšana samaisot kausējumā ar valčiem	34
1.6.4. ONC/polimēru nanokompozītu iegūšana ar ekstrūzijas maisīšanu.....	34
1.6.5. <i>In situ</i> polimerizācija.....	36
1.6.7. Priekšnoteikumi ONC/polimēru nanokompozītu iegūšanai.....	38
1.7. ONC/polimēru nanokompozīti	40
1.7.1. ONC polimēru nanokompozītu mehāniskās īpašības.....	41
1.7.2. ONC polimēru nanokompozītu elektriskās īpašības	43
1.7.3. ONC/polimēru nanokompozītu siltuma īpašības	44
1.7.4. ONC/polimēru nanokompozītu kalorimetriskās īpašības	45

1.7.5.	ONC/polimēru nanokompozītu reoloģiskās īpašības	45
1.8.	Secinājumi no pieejamās literatūras	46
2.	METODISKĀ DAĻA	48
2.1.	Izmantotie materiāli un to raksturojums	48
2.2.	Kompozītmateriālu iegūšana	50
2.2.1.	Iegūšana kausējumā.....	50
2.3.	Pētāmo paraugu iegūšana	56
2.4.	Pētījumu metodes	59
2.4.1.	Morfoloģija.....	59
2.4.4.	Cietība	61
2.4.5.	Šķīdes īpašības	62
2.4.6.	Diferenciāli skenējošā kalorimetrija un termogravimetriskā analīze	62
2.4.7.	Blīvums	64
2.4.8.	Kausējuma reoloģiskās īpašības.....	64
2.4.9.	Dinamiskā mehāniskā termiskā analīze	65
2.4.10.	Dielektriskās īpašības	66
2.4.11.	Siltuma īpašības.....	67
3.	EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	70
3.1.	Struktūras īpašības	70
3.1.1.	Morfoloģijas pētījumi.....	70
3.1.2.	Blīvuma pētījumi.....	78
3.2.	Mehāniskās īpašības	81
3.2.1.	Polimēru matricu stiepes deformatīvās īpašības	81
3.2.2.	Ar dispersijas metodi iegūto nanokompozītu stiepes deformatīvās īpašības	82
3.2.4.	Ar kausējuma metodi iegūto kompozītmateriālu lieces deformatīvās īpašības	93
3.2.6.	Mikrocietības pētījumi	98
3.2.7.	Triecienizturības pētījumi	99
3.3.	Termiski mehāniskās īpašības	102
3.3.1.	Dinamiskā mehāniskā termiskā analīze	102
3.4.	Termiskās īpašības.....	113
3.4.1.	Diferenciāli skenējošā kalorimetrija.....	113
3.4.2.	Termogravimetriskā analīze	119
3.4.3.	Polimēru/ONC nanokompozītu siltuma īpašības	125
3.5.	Dielektriskās īpašības	127
3.5.1.	Polimēru/ONC nanokompozītu dielektriskā caurlaidība	127

3.5.2. Polimēru/ONC nanokompozītu maiņstrāvas vadāmība	131
3.6. Reoloģiskās īpašības.....	136
3.6.1. Kausējuma reoloģija.....	136
3.6.2. Kausējuma indekss.....	141
SECINĀJUMI	144
DARBA APROBĀCIJA	170
PIELIKUMI	174

SAĪSINĀJUMI UN SIMBOLI

a	temperatūras vadītspējas koeficients
A_T	triecienizturība
AFM	atomspēku mikroskopija
c	īpatnējā siltumietilpība
DMTA	dinamiskā mehāniskā termiskā analīze
DONC	daudzsienu oglekļa nanocaurulītes
DSK	diferenciālā skenējošā kalorimetrija
E	stiepes elastības modulis
E'	krājuma modulis
E''	zudumu modulis
E_f	lieces elastības modulis
EMI	elektromagnētiskā interference
f	frekvence
F	spēks
FTIR	Furjē transformāciju infrasarkanā spektroskopija
G'	kausējuma krājuma modulis
G''	kausējuma zuduma modulis
H_V	Vikersa mikrocietaība
KI	kausējuma indekss
n_{tec}	tecēšanas indekss
ONC	oglekļa nanocaurulītes
PE	polietilēns
PET	polietilēntereftalāts
PP	polipropilēns
PVA	polivinilacetāts
SAK	stirola–akrilāta kopolimērs
SEM	skenējošā elektronu mikroskopija
t	laiks
T	temperatūra
$T_{b\text{ kuš}}$	kušanas beigu temperatūra
$T_{kuš}$	kušanas temperatūra
$T_{s\text{ kuš}}$	kušanas sākuma temperatūra
T_{st}	stiklošanās pārejas temperatūra
$\tan\delta$	zudumu leņķa tangenss
TEM	transmisijas elektronu mikroskopija
TGA	termogravimetriskā analīze
US	ultraskaņa
VAV	virsmas aktīvā viela
VONC	viensienas oglekļa nanocaurulītes

ΔH_{kr}	kristalizācijas entalpija
$\Delta H_{kuš}$	kušanas entalpija
ε	relatīvā deformācija
ε'	dielektriskā caurlaidība
ε''	dielektriskie zudumi
ε_B	stiepes sagraušanas relatīvā deformācija
ε_Y	stiepes tecēšanas relatīvā deformācija
η^*	kompleksā viskozitāte
λ	siltuma vadāmība
ρ	blīvums
σ	stiepes spriegums
σ'	maiņstrāvas vadāmība
σ_B	stiepes sagraušanas robežspriegums
σ_Y	stiepes tecēšanas robežspriegums
χ	kristalizācijas pakāpe
ψ	blīvuma vērtību novirze
ω	leņķiskā frekvence

IEVADS

Oglekļa nanocaurulītes (ONC) un to veidojošo kompozītmateriālu īpašības un pielietojums pēdējos gados ir kļuvis par ļoti aktīvu izpētes lauku. Individuālas ONC uzrāda tādas īpašības kā augstu lokanību, zemu blīvumu un lielu garuma/diametra (l/d) attiecību (tipiski > 1000). Teorētiski un eksperimentāli iegūtie dati par ONC mehāniskajām īpašībām uzrāda augstu stiepes moduli, kas pārsniedz 1 TPa un stiepes stiprību 10–200 GPa [1–2]. Individuālas ONC pēc to elektriskajām īpašībām var līdzināties metāliem vai pusvadītājiem. ONC oglekļa atomu režģis ir spējīgs pārvadīt elektronus pa gariem ONC posmiem, neradot zīmīgus zudumus, kas ideālos apstākļos padara ONC par daudz labāku strāvu vadošu materiālu, piemēram, varš. Šāda mehānisko un elektrisko īpašību kombinācija ONC padara par nozīmīgu stiegrojošu pildvielu ar plašām pielietojuma iespējām. Kopš pirmo ONC saturošu polimēru nanokompozītu izpētes, daudzi turpmākie pētījumi ir veltīti polimēru nanokompozītu iegūšanai, pārstrādei un padziļinātai to īpašību izpētei [3]. Joprojām tiek risinātas daudzas aktuālas problēmas, jo ar dažādām metodēm iegūtas ONC ir dažādu garumu, l/d attiecību, diametru un piemaisījumu saturu. Tāpat ir zināms, ka ONC aglomerācija dramatiski ietekmē iegūto nanokompozītu mehāniskās īpašības, kā arī ONC mazo izmēru dēļ, tās parasti ir savītas un saritinātas un tādēļ individuālas ONC, ievadītas polimēra matricā uzrāda tikai daļu no sava potenciāla. Tāpēc izcili augstās ideālu ONC stiprības īpašības nevar tikt salīdzinātas ar to veidojošo nanokompozītu īpašībām.

Atskatoties uz iepriekš zināmiem pētījumiem [4], var secināt, ka ir ieguldītas lielas pūles, lai iegūtu vislabākos apstākļus, kādos būtu iespējams pārnest mehānisko slodzi vai elektrisko lādiņu uz ONC kā individuālām polimēra nanokompozīta komponentēm. Tā priekšnoteikums ir efektīva individuālu ONC dispersija un stingru ķīmisku saišu izveidošanās starp ONC un polimēra matricu. Kā zināms, jebkāda ONC aglomerācija polimēra matricā pasliktina iegūtā kompozīta īpašības, jo aglomerācija aizkavē efektīvu spriegumu pārnešanu no matricas uz individuālām ONC. Līdz šim, pielietojot lielāko vairumu pārstrādes metožu, tiek iegūts materiāls, kas sastāv no nelielas ONC tilpuma daļas, kas salīdzinot absolūtās mehānisko īpašību vērtības, nevar nopietni sacensties ar komerciālajiem polimēru kompozītiem. No otras puses, skatoties uz pielietojumu elektronikā, perkolācijas sliekšnis ONC/polimēru kompozītiem ir tik zems, ka lielāki ONC daudzumi nav nepieciešami un var tikt iegūti izmaksu ziņā efektīvi kompozīti. Pētījumu rezultāti [5–6] atklāj elektriskās vadāmības uzlabojumu par vairākām kārtām, kas panākts pie nelielām ONC koncentrācijām, salīdzinot ar cita veida pildvielām. Kaut dažādos pētījumos ir izmantots ļoti plašs termoplastisku un termoreaktīvu polimēru matricu klāsts un ir grūti izšķirt sistemātiskas tendences, ir pierādīts, ka tikai ļoti mazi ONC daudzumi ir nepieciešami, lai sasniegtu relatīvi augstas elektriskās vadāmības vērtības [7]. Šie rezultāti nākotnē var garantēt komerciālu ONC materiālu attīstību, protams, ja tiks attīstītas izmaksu ziņā efektīvas ONC disperģēšanas metodes. Visbeidzot, aizstājot oglekļa kvēpus, kas līdz šim ir bijusi visplašāk industriāli izmantotā oglekļa pildviela, ar ONC, lai iegūtu elektrisko strāvu vadošus polimēru kompozītmateriālus, ir sagaidāma plaša ONC nanokompozītu industriāls pielietojums.

Tēmas aktualitāte

Polimēriem kā materiāliem raksturīgs plašs praktiski izmantojamo īpašību klāsts. To vidū: zems blīvums, salīdzinoši augsta stiprība, viegla pārstrādājamība u. c.

Esošā pieredze liecina, ka polimēru derīguma spektru iespējams būtiski paplašināt, uz to bāzes veidojot heterogēnus kompozītmateriālus.

Viena no pēdējo gadu perspektīvākajām pildvielām polimērmatricas kompozītos ir oglekļa nanocaurulītes (ONC). No līdz šim pieejamās informācijas par ONC saturošiem polimēru kompozītiem ir secināts, ka jau neliels ONC saturs ne tikai būtiski uzlabo polimēru stiprības-deformācijas īpašības, bet arī piedod tiem jaunas, polimēriem netipiskas īpašības, piemēram, palielina to elektrovadāmību un siltumvadāmību.

Lai pēc iespējas plašāk novērtētu ONC saturošu polimērkompozītu iegūšanas iespējas un to īpašības, tika izvēlēti dažādas dabas polimēri, kas atšķiras pēc to struktūras un stiprības-deformācijas rādītājiem:

1) polivinilacetāta (PVA) un stirola-akrilāta kopolimēra (SAK) ūdens dispersijas, ko izmantojot, iespējams iegūt polimēru/ONC nanokompozītus ar mazu ONC saturu (līdz 2 m. %) un labu ONC izkliedi polimēra tilpumā.

2) polietilēns (PE), polipropilēns (PP) un polietilēntereftalāts (PET), plaša pielietojuma termoplastiski, daļēji kristāliski polimēri, kas kopā veido lielāko daļu no pasaulē izmantoto polimēru klāsta. ONC saturošu nanokompozītu veidošana ar šiem polimēriem paver iespējas paplašināt to specifisku pielietojumu konstrukciju materiālos, iepakojuma materiālos un elektronikas materiālos.

Darba mērķis

Promocijas darba mērķis ir iegūt ONC saturošus polimērkompozītus, veidojot tos no dažādas dabas termoplastiskiem polimēriem (PVA, SAK, PE, PP, PET), izmantojot atšķirīgus polimēra stāvokļus ONC un polimēra savietošanas procesā: polimēru ūdens dispersiju un polimēra kausējumu.

Izpētīt polimēra dabas, kā arī kompozīta iegūšanas apstākļu ietekmi uz kompozīta svarīgākajiem struktūras rādītājiem un īpašībām.

Darba uzdevumi

1. Izstrādāt ONC/polimēru nanokompozītu iegūšanas metodoloģiju, izmantojot polimēra ūdens dispersijas (PVA un SAK polimēru matricas) un polimēra kausējumu (PE, PP un PET polimēru matricas).
2. Izstrādāt un pilnveidot pētīšanas objektu izgatavošanas metodoloģiju iegūtajām sistēmām kompozītu struktūras pētījumiem, kā arī stiprības-deformācijas, reoloģisko, dielektrisko un citu īpašību rādītāju noteikšanai.
3. Izvērtēt kopsakaru starp nanokompozītu struktūru raksturojošiem rādītājiem un svarīgākajām īpašībām.

Darba zinātniskā novitāte

Izvērtēts ar dažādām metodēm iegūtu oglekļa nanocaurulītes saturošu polimērkompozītu, ar pēc dabas atšķirīgu termoplastisku polimēra matricu, struktūru raksturojošo parametru un stiprības-deformācijas, termisko, dielektrisko, reoloģisko u. c. īpašību kopsakars. Šo īpašību rādītājus nosaka kompozīta morfoloģija nano un mikrolīmenī.

Izmantotās kompozītu iegūšanas metodes ļauj veidot kompozītus ar specifiskām morfoloģiskām iezīmēm. Oglekļa nanocaurulītes polimēra matricā veido saišķus un to telpiskas tīklveida kopas, kas stiegro polimēra matricu, vienlaikus mainot nanokompozītu termiskās, dielektriskās un reoloģiskās īpašības.

Pierādīts, ka, izmantojot Mori-Tanaka matemātisko modeli, ir iespējams aprakstīt nanokompozītu elastības moduļa atkarību no nanocaurulīšu satura un orientācijas kompozītā.

Darba praktiskā nozīme

Izstrādātas metodes ONC saturošu kompozītu iegūšanai plašam termoplastisku polimēru matricu klāstam, izmantojot atšķirīgus polimēra stāvokļus ONC savietošanas procesā: polimēru ūdens dispersiju un polimēra kausējumu.

Pierādīta iespēja panākt apmierinošu ONC disperģēšanās pakāpi kompozītā visiem pētītajiem polimēriem, pamatā izmantojot tradicionālas polimēru pārstrādes metodes.

Pierādīts, ka, ievadot termoplastisku polimēru matricās nelielus ONC daudzumus (līdz 2 m. %), iespējams iegūt kompozītus ar paaugstinātiem stiprības-deformācijas īpašību rādītājiem (stiepes elastības moduļa un stiprības robežsprieguma pieaugumu atbilstoši 1,6 un 1,7 reizes, lieces elastības moduļa pieaugumu 1,3 reizes un cietības pieaugumu 1,4 reizes), lielu strāvas vadāmības pieaugumu (10^2 – 10^5 reizes), palielinātu siltuma vadāmību (pieaugums 1,2–1,7 reizes).

Aizstāvamās tēzes

1. Mērķtiecīgi veidojot polimēru sistēmas ar nelielu pildvielas – ONC saturu (0,01–5 m. %) no ūdens PVA un SAK dispersijām, kā arī termoplastiskiem polimēriem PE, PP un PET, iespējams iegūt nanokompozītus ar plašu stiprības-deformācijas, termisko, dielektrisko un reoloģisko īpašību kompleksu.
2. Polimēru/ONC sistēmu iegūšanas procesā ONC polimēra matricā veido savstarpēji savienotu saišķu tīklveida struktūras, kas pilda stiegrojuma, elektriskās strāvas un siltuma vadīšanas funkcijas.
3. Iegūtās polimēru/ONC sistēmas, kas sastāv no diviem atšķirīgiem materiāliem – polimēra matricas un ONC pildvielas, noteiktās ONC koncentrācijās uzrāda dielektrisko un reoloģisko īpašību perkolācijas pāreju.
4. ONC ievadīšana izmaina daļēji kristālisko polimēru (PE, PP, PET) kristālisko struktūru, radot papildu kristalizācijas dīglus. Tā rezultātā kristalizācijas procesā izveidojas kristāli ar plašu izmēru sadalījumu.

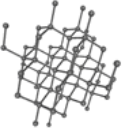
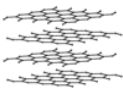
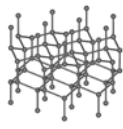
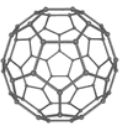
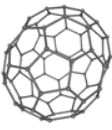
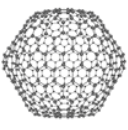
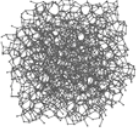
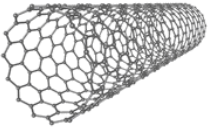
1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Oglekļa nanocaurulītes un to īpašības

1.1.1. Oglekļa nanocaurulīšu klasifikācija un raksturojums

Oglekļa nanocaurulītes (ONC) ir vieni no daudzsološākajiem jaunajiem materiāliem ar nozīmīgām īpašībām, kas atklāti pēdējos gados. ONC parasti tiek uzskatītas par oglekļa grafīta modifikācijas molekulāra izmēra caurulītēm.

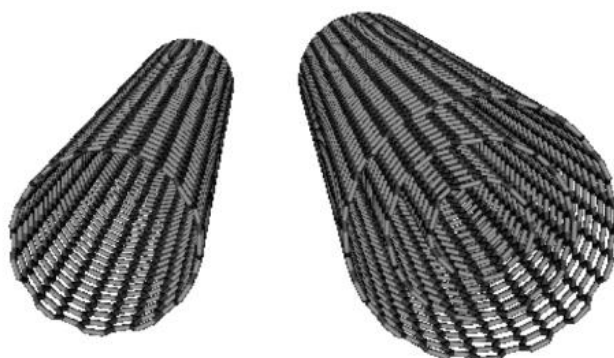
Atšķirīgas no citām oglekļa alotropiskajām formām, kas parādītas 1.1. attēlā kā, piemēram, grafīts, dimants un fullerēni (C_{60} , C_{70} u. c.), ONC ir viendimensionāls oglekļa materiāls kam l/d (garuma/diametra) attiecība var būt lielāka par 1000. ONC tiek uzskatītas par cilindriem, kas veidoti no sarullētām grafīta plāksnēm ar diametru nanometru skalā. Cilindriskām ONC parasti vismaz viens gals ir ar noslēgtu pussfērisku fullerēna struktūru [8].

			
Dimants	Grafīts	Lonsdelīts	C_{60}
			
C_{70}	C_{540}	Amorfais ogleklis	Oglekļa nanocaurulīte

1.1. att. Dažādas oglekļa alotropiskās formas [8].

ONC tika atklātas 1976. gadā, kad zinātnieki, izmantojot tvaika izgulsnēšanas metodi, centās iegūt oglekļa šķiedras, tomēr iegūtajām ONC netika pievērsta pietiekami liela uzmanība. 1985. gadā tika atklāta jauna oglekļa forma C_{60} jeb fullerēns. Oglekļa atomu izkārtojums C_{60} molekulā pēc sava izskata atgādina futbola bumbai līdzīgu molekulu, kuru veido oglekļa atomu heksagonālas un pentagonālas konfigurācijas. 1991. gadā S. Idžima [9], iedarbojoties ar elektrisko loku uz grafītu oglekļa kvēpos, atklāja daudzsienu oglekļa nanocaurulītes (DONC). Apmēram pēc diviem gadiem tika novērotas viensienas oglekļa nanocaurulītes (VONC) [10–12].

VONC (1.2. att.) sastāv no cilindrā sarullēta viena grafīta slāņa, turpretim DONC sastāv no divām vai vairākām koncentriskām cilindriskām grafīta plāksņu čaulām, kas koaksiāli izvietotas ap centrālo tukšo kodolu. Starp blakus esošo ONC sienām darbojas Van der Vālsa spēki. Starpsienų attālums ir 0,34–0,36 nm, kas ir tuvu atomu attālumiem grafīta režģī. DONC sintēzes procesā iegūst daudz lielākos apjomos kā VONC sintēzē, jo VONC ražošana ir daudz sarežģītāka. VONC diametrs parasti ir daži nanometri, bet DONC diametrs ir vidēji daži desmiti nanometru [13, 14].



1.2. att. VONC un DONC uzbūve [15].

No ONC struktūras ir atkarīgas to īpašības, kā, piemēram, augstā stiprība, elektriskās, siltuma u. c. īpašības. ONC struktūru galvenokārt apraksta ar četriem parametriem: sieniņu skaitu, diametru, garumu un to veidojošās sarullētās oglekļa plaknes simetriju. Saskaņā ar leņķi kādā sarullētās grafīta plāksnes, ONC var būt trīs simetrijas veidi: krēsla, zigzaga un hirālais. ONC struktūru var aprakstīt ar hiralitātes vektoru¹:

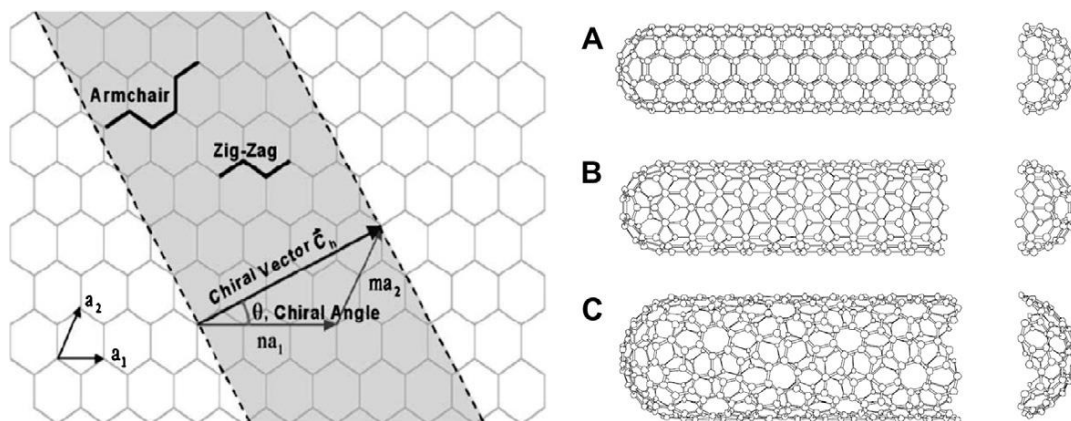
$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.1.)$$

kur n, m – veseli skaitļi, $(0 \leq |m| \leq n)$;

$\vec{a}_1, \vec{a}_2$ – vienības vektori, kas savieno pretējus oglekļa atomus oglekļa atomu režģī.

Attēlā 1.3. parādīts grafīta heksagonālais režģis. Heksagonālā grafīta šūnu aprakstošie divi vektori $\vec{a}_1$ un $\vec{a}_2$ ar garumu 0,246 nm ietver divus oglekļa atomus un savā starpā veido 60° leņķi. Hiralitātes vektoru $\vec{C}$ izsakot ar vektoriem $\vec{a}_1$ un $\vec{a}_2$, iegūst atbilstību VONC griezumam perpendikulāri caurulītes asij. Kā parādīts attēlā, izmantojot šo ONC tipu aprakstīšanas shēmu, tiek definēti trīs oglekļa atomu orientācijas veidi ONC sienīnai. Ja $n = m$, tad ONC ir krēsla struktūra. Ja $m = 0$, tad ONC ir zigzaga struktūra. Krēsla un zigzaga struktūras ONC ir ahirālas, tas ir, to spoguļattēls ir identisks oriģinālajam izskatam. Citos gadījumos ONC tiek sauktas par hirālajām [16].

¹objekts ir hirāls, ja tas nav identisks tā spoguļattēlam, turpretim ahirāls objekts sakrīt ar savu spoguļattēlu



1.3. att. ONC raksturojošie simetrijas veidi: A: krēsla, B: zigzaga un C: hirālais [17].

1.1.2. ONC galvenās īpašības

ONC uzbūve ar stiprām σ saitēm starp oglekļa atomiem piedod tām ļoti augstu stiepes elastības (E) moduli un stiepes stiprību. Oglekļa saišu lielā stiprība plaknē pa ONC cilindra asi nodrošina šīs struktūras izcilu spēju pretoties sagraušanai stiepē. Gan eksperimentālie, gan teorētiskie pētījumi ir pierādījuši atsevišķu DONC lieliskās mehāniskās īpašības. Šie mehānisko īpašību rādītāji ir dažu simtu reižu lielāki nekā tēraudam (skat. 1.1. tabulu). Mehāniskās īpašības stipri neatšķiras starp VONC un DONC tipiem jo E modulis ir galvenokārt atkarīgs no C–C saitēm, kā arī tas nav atkarīgs no ONC diametra. ONC relatīvā stiepes pagarinājumu vērtības pie sagrūšanas var sasniegt pat vairāk kā 15 % [18–20].

1.1. tabula

ONC un tērauda mehānisko īpašību salīdzinājums

Materiāls	ρ , g/cm ³	E , MPa	ϵ_B , %	σ_B , MPa	Atsauces
ONC	0,8 (VONC)				[17]
	0,03–0,22*				[14]
	1,33–1,4**				[11]
	1,74–1,8 (DONC)	$1 \cdot 10^6$	15	$63 \cdot 10^3$	[14, 17, 21]
	2,1–2,6***				[14, 22]
Tērauds 304	7,93	$193 \cdot 10^3$	40	515	[23]

* Komerciālo ražotāju sniegtā informācija par tilpuma masu.

** Aglomerātu blīvums.

*** ONC skeleta blīvums, ņemot vērā tikai C atomu režģi.

ONC uzrāda īpaši augstas fizikālās īpašības, kā, piemēram, augstu siltuma vadāmību un augstu elektrisko vadāmību to aksiālajā virzienā. Šīs fizikālās īpašības, salīdzinājumā ar citām oglekļa alotropiskajām formām, parādītas 1.2. tabulā.

Dažādu oglekļa materiālu fizikālās īpašības [17]

Īpašība	Grafīts	Dimants	Fullerēns	VONC	DONC
Elektriskā vadāmība, S/cm	4000 ^p , 3,3 ^c	10 ⁻² –10 ⁻¹⁵	10 ⁻⁵	10 ² –10 ⁶	10 ³ –10 ⁵
Elektronu mobilitāte, cm ² /Vs	2,0·10 ⁴	1800	0,5–6	~10 ⁵	10 ⁴ –10 ⁵
Siltuma vadāmība, W/mK	298 ^p , 2,2 ^c	900–2320	0,4	6000	2000
Termiskās izplešanās koeficients, K ⁻¹	1·10 ^{-6p} – 2,9·10 ^{-5c}	1·10 ⁻⁶ – 3·10 ⁻⁶	6,2·10 ⁻⁵	~0	~0
Termiskā stabilitāte gaisā, °C	450–650	<600	~600	>600	>600

p: Pa oglekļa atomu plakni.

c: Pa oglekļa atomu asi.

ONC diametrs nanometru robežās ļauj izpausties kvantu efektiem. ONC uzbūves īpatnības nosaka to elektrovadāmības īpašību atšķirības, tādēļ ONC var būt strāvu vadošu materiālu vai pusvadītāju materiālu īpašības. Šīs īpašības ir atkarīgas no tā, kā ir „saritināta” oglekļa atomu plakne. Piemēram, krēsla struktūras ONC uzrāda metāliskas īpašības. Visus pārējos ONC tipus pieskaita pie pusvadītājiem. Tā kā DONC sastāv no daudziem grafēna slāņiem, no kuriem katram slānim var būt savādāka simetrija, tāpēc paredzēt fizikālās īpašības DONC ir daudz sarežģītāk nekā VONC.

Kopumā DONC ļoti bieži uzrāda viendimensionālu vadītāju īpašības ar augstu elektrisko vadītspēju (pat > 10³ S/cm). DONC metāliskās īpašības nosaka to daudzsienu struktūra, kura sastāv no ONC ar dažādām elektriskajām īpašībām, kur papildus pastāv mijiedarbība starp ONC sienām. Elektriskā strāva, kas spēj plūst pa ONC, atbilst strāvas blīvumam, kas pārsniedz 10⁷ A/cm². Ja ONC būtu klasiski rezistori, tad izkliedētā enerģija, ko rada šāds strāvas blīvums, uzkarsetu ONC tik daudz, ka tā iztvaikotu. Taču tas nenotiek tāpēc, ka elektroni ONC ir vāji saistīti pie oglekļa atomu režģa [24].

1.2. ONC iegūšana

ONC iegūst izmantojot metodes, kuru pamatā ir ogļūdeņraža gāzes vai grafīta pārstrāde augstā temperatūrā. Pretēji DONC iegūšanai, VONC iegūšanas metodēs tiek izmantots metāla katalizators. Iegūto paraugu īpašības ir atkarīgas no sintēzē izmantoto parametru izvēles un kontroles. Laika gaitā izveidojusies izpratne par ONC augšanas principiem ir atļāvusi attīstīties liela mēroga ONC ražošanas procesiem. Tomēr ONC viendabīgumu (garumu,

diametru, simetriju), sienu kvalitāti (defektu daudzumu) un arī galaprodukta tīrību vēl aizvien ir iespējams kontrolēt tikai daļēji. Iegūto ONC kvalitāti nepieciešams uzlabot, lai pilnībā izmantotu iegūto ONC īpašību priekšrocības kompozītmateriālos. Atkarībā no ONC tipa un sintēzes metodes, tās var ļoti dažādi reaģēt uz izmantotajām ķīmiskās pēcapstrādes metodēm. Neatkarīgi no sintēzes metodes, ONC kvalitāti raksturo [25]:

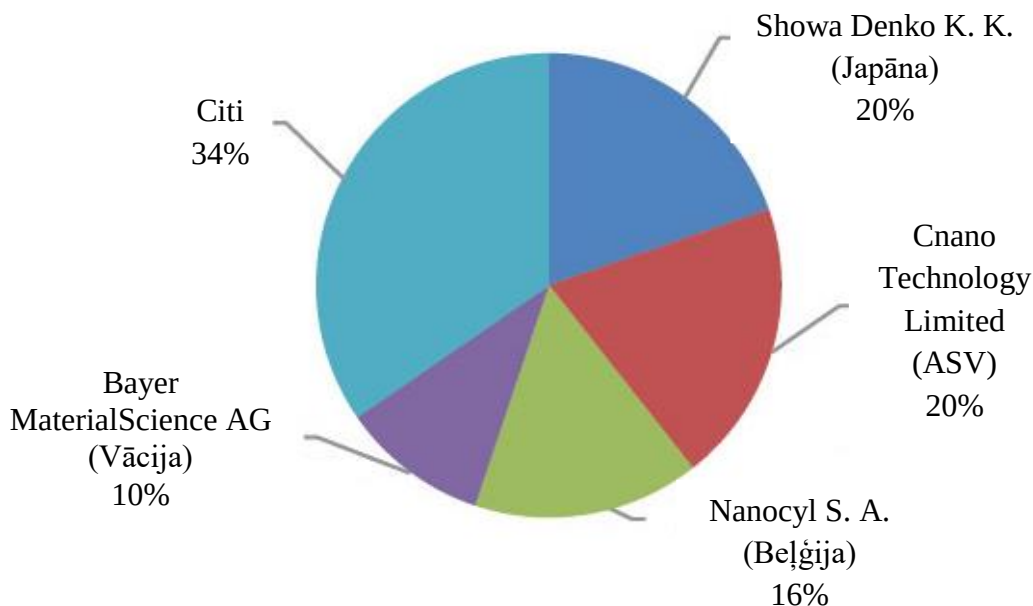
1) oglekli saturošu daļiņu piemaisījumi kā, piemēram, fullerēns, amorfa ogleklis, grafīts un citas oglekļa daļiņas;

2) metālu katalizatora atlikumi, kas bieži vien ir ietverti vairāk vai mazāk grafitizētās oglekļa daudzskaldņu čaulās;

3) defekti uz ONC virsmas;

4) liela diametra, simetrijas un l/d attiecības izkliede.

Tomēr ONC sintēzes metodes tiek strauji uzlabotas, ļaujot palielināt ONC ražošanas apjomus (šobrīd vairāk kā 100 ražotāji). Attēlā 1.4. parādīti lielākie dažādu veidu ONC ražotāji procentuāli pēc to produkcijas. Patlaban daži no galvenajiem ražotājiem ir spējīgi sasniegt DONC ražošanas apjomus > 100 t gadā [26].



1.4. att. Lielākie ONC ražotāji pēc to tirgus daļa [26].

Katalītiskā ONC sintēze ir daudzpakāpju process, kurā ogleklis tiek nogulsnēts cietā formā. Šī pārvērtība noris nano līmenī endotermiskas reakcijas laikā, kas notiek uz katalizatora nanodaļiņu virsmas. Tādēļ, sintēzes reaktors galvenokārt sastāv no trīs svarīgām komponentēm:

1) gāzveida oglekļa avota;

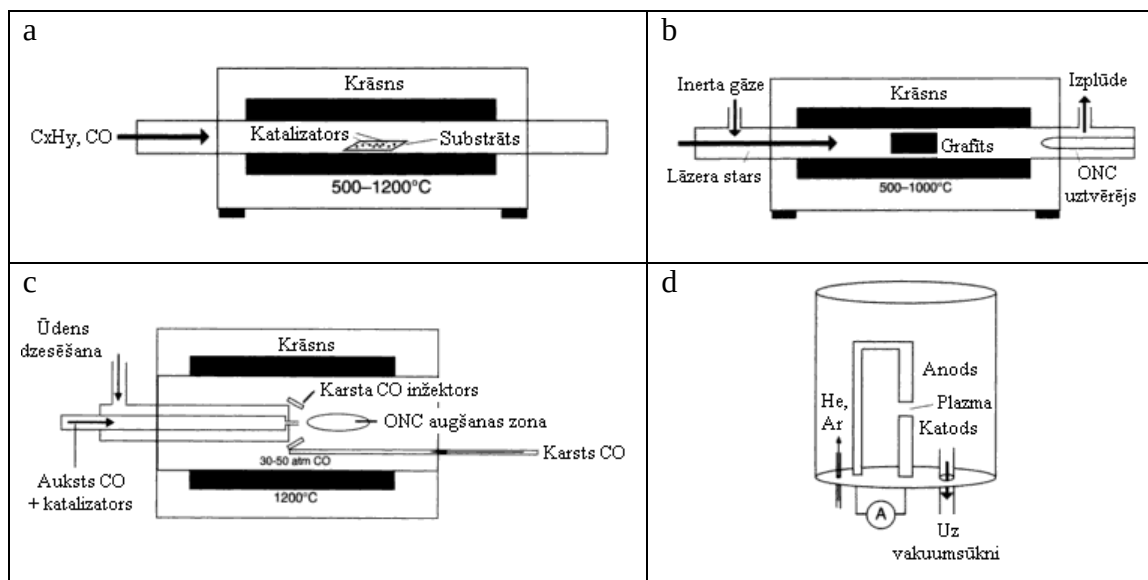
2) siltuma avota un

3) katalizatora, kas nodrošina virsmu uz kuras notiek reakcija.

Kaut gan vieglāk ir iegūt nozīmīgus daudzumus DONC kā VONC, taču pie dažādiem iegūšanas apstākļiem novērots liels skaits formu un uzbūves variāciju. Formas dažādība var

būt interesanta, taču tam ir arī negatīvā puse, jo tādējādi ONC struktūra novirzās no ideālās sp^2 cilindriskās struktūras un ONC īpašības tā rezultātā pasliktinās [27].

Visplašākās metodes, ko patlaban izmanto ONC iegūšanā ir elektriskā loka izlāde, ķīmiskā izgulsnēšana no tvaika fāzes, augsta spiediena oglekļa monoksīda pārvēršana un lāzera ablācija. Šie sintēzes procesi parādīti 1.5. attēlā.



1.5. att. ONC sintēzes metodes: ķīmiskā tvaika izgulsnēšana (a); lāzera ablācija (b); augsta spiediena oglekļa monoksīda pārvēršana (c) un elektriskā loka izlāde (d) [27].

1.2.1. Ķīmiskā tvaika izgulsnēšana

ONC sintēzi nosacīti iedala augstas un zemas temperatūras procesos. Ķīmiskā tvaika izgulsnēšanas process tiek klasificēts pie zemas temperatūras procesiem. Ķīmiskā tvaika izgulsnēšanas metožu gadījumā ONC augšanas process ietver sevī katalizatora materiāla sakarsēšanu cilindriskā krāsnī līdz vajadzīgajai temperatūrai (550–1200 °C) un ogļūdeņraža gāzes plūsmu caur krāsni noteiktu laika periodu. ONC augšanas mehānisms notiek sašķēloties oglekli saturošām molekulām, kas tiek katalizētas ar pārejas periodu metāliem (parasti Ni, Fe vai Co). Pēc nogulsņēšanās uz metāla katalizatora, oglekļa atomi veido cilindriskas sp^2 struktūras [28].

Baytubes C 150 P ONC, *Nanocyl 9000* un *Hyperion Catalysis* koncentrātos *MB3020-01* un *MB6815-00* izmantotās ONC tika iegūtas ar katalītisko ķīmiskās tvaika izgulsnēšanas metodi. Firmas *Bayer* ONC ražošanas metode parādīta 1.6. attēlā [29]:

1. Niķeļa katalizators $Ni/\gamma-Al_2O_3$.
2. Uz niķeļa katalizatora daļiņas virsmas metāna gāze sadalās oglekļa un ūdeņraža atomos.
3. H_2 molekulas desorbējas, ogleklis izšķīst katalizatorā un veido niķeļa karbīdu.
4. Attiecībā pret niķeļa metālu un grafītu, izveidojušais niķeļa karbīds ir metastabils. Lai sāktos nanošķiedru augšana pielietojot šo metodi, ir ļoti svarīga grafīta nogulsņēšanās no metastabilā niķeļa karbīda.

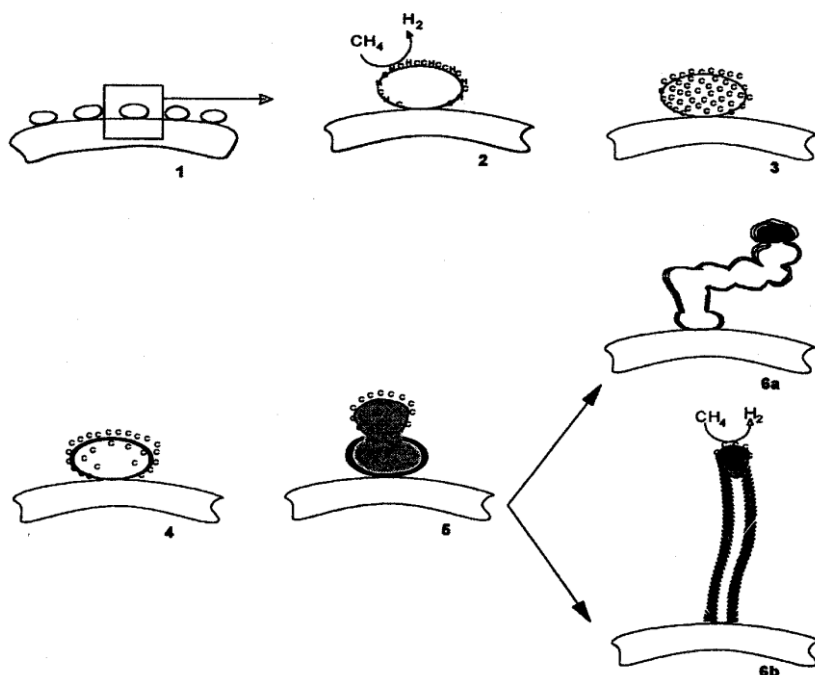
Pēc ~ 10 min karbīda fāze sadalās metāliskā niķelī un grafītā, kas iekapsulējas niķeļa daļiņā.

5. Augot grafīta šķiedrai, tā izspiež niķeļa daļiņu no $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatora nesēja un turpina augt aiz niķeļa daļiņas.

6a. Tiklīdz metāls tiek izspiests ārā, tā pārējā virsma tiek pakļauta metāna gāzei un augšanas process pulsējoši turpinās.

6b. Vai arī šķiedra aug gluda un taisna.

Šī nanošķiedru augšanas shēma parāda kāpēc ļoti bieži uz ONC galiem tiek konstatētas metāla daļiņas.



1.6. att. Ķīmiskās izgulsnēšanas metode Bayer ONC iegūšanai [29].

Ķīmiskā tvaika izgulsnēšanas metode atļauj zināmā mērā kontrolēt ONC diametru un orientāciju. Ķīmiskās izgulsnēšanas metode tiek ierosināta termiski vai ar plazmu. Ja ONC augšanas procesā plazma tiek ģenerēta, pielietojot spēcīgu elektrisko lauku (plazmas ierosināta ķīmiskās izgulsnēšanas metode), tad ONC augšana seko elektriskā lauka virzienam, veidojot vertikāli novietotas ONC perpendikulāri substrātam. Pie augstākām temperatūrām un sīkdispersāka katalizatora klātbūtnē veidojas VONC. Iegūto ONC diametru izmēri parasti ir 0,6–4 nm VONC un 10–200 nm DONC. Šīs metodes priekšrocība ir tā, ka katalizatora izmantošana samazina nepieciešamību pēc augstas temperatūras un ķīmiskās tvaika izgulsnēšanas metodei ir lielāka ražība kā lāzera ablācijas metodei, un tā ir potenciāli piemērojama komerciālai ražošanai [30].

1.2.2. Augsta spiediena oglekļa monoksīda pārvēršana

Augsta spiediena oglekļa monoksīda pārvēršanas metodi uzskata par uzlabotu ķīmiskās izgulsnēšanas procesu. Šīs metodes laikā notiek VONC augšana gāzes fāzē, izmantojot oglekļa monoksīdu kā oglekļa avotu pie augstas temperatūras un spiediena. VONC masveida sintēzei specifiskie apstākļi tiek nodrošināti augsta spiediena oglekļa monoksīda pārvēršanas

procesā. Šis process atļauj ražot augstas kvalitātes un šaura diametra VONC. Metāla katalizators tiek sintezēts *in situ*, ievadot $\text{Fe}(\text{CO})_5$ vai $\text{Ni}(\text{CO})_4$ reaktorā pie 900–1100 °C kopā ar CO gāzes plūsmu pie 30–50 atm spiediena. Reakcija, kurā rodas VONC, notiek CO pārākumā uz nanometru izmēru metālu katalizatora daļiņām [31].

1.2.3. Elektriskā loka izlāde un lāzera ablācija

Loka izlādes tāpat kā lāzera ablācijas metodes pamatā ir grafiņa daļiņu sublimācija, kas notiek pie relatīvi augstām temperatūrām (3000–5000 °C). Principā loka izlādes un lāzera ablācijas metodes ir ļoti līdzīgas, jo abas izmanto ar metālu impregnētu vai tīru grafiņa elektrodus. Loka izlādes metodē izvēle kāda veida ONC tiks iegūtas ir atkarīga no grafiņa tīrības un katalizatora klātbūtnes. VONC var tikai veidoties grafiņam pievienojot metāla katalizatorus (Fe, Ni, Y, Co). DONC un arī fullerēnus var iegūt, ja tiek lietots tikai tīrs grafiņš. Tipiskā loka izlādes sintēzē tiek izmantots zema sprieguma (~12–35 V) un augstas strāvas (50–120 A) avots. Tas nodrošina to, ka starp grafiņa elektrodus ar 5–20 mm diametru un 1 mm spraugu rodas loka izlāde. Reakcija notiek inertā gāzē, piemēram, He vai Ar atmosfērā pie spiediena 100–1000 torr. Ar šo metodi iegūto VONC diametru sadalījums atrodas robežās no 1,3–1,5 nm un 1–3 nm DONC. Loka izlādes procesu ir grūti kontrolēt dēļ ļoti augstās temperatūras (~3000 °C), kas rodas elektrodu spraugā notiekot loka izlādei. Šī metode arī ir izmaksu un enerģijas ietilpīga, kā arī sintēzes procesā rodas nevēlami blakusprodukti, kā, piemēram, grafiņa poliedru daļiņas, kas piesārņo relatīvi nelielo iegūto ONC daudzumu [22].

Pulsējošā lāzera iztvaicēšanas vai lāzera ablācijas metodē cilindriskā krāsnī pie temperatūras ~1200 °C augstas enerģijas lāzera starojums tiek novadīts lai sadalītu oglekļa izejmateriālu, kura sastāvā ir kobalts un niķelis. Cauri reakcijas zonai tiek laista inertas gāzes plūsma, kas novirza radušās ONC uz kolektora virsmas. Šajā metodē iegūst VONC, lielākoties pavedienu veidā pie ražības 1–10 g. Ar šo metodi iegūtās ONC ir ar 5–10 μm garumu un 1–2 nm diametru. Ar lāzera ablācijas metodi iegūtās ONC ir augstākas kvalitātes kā tās, kas iegūtas ar loka izlādes metodi, tomēr lāzera ablācijas metodei ir zema ražība un tā ir dārga un energoietilpīga [32].

ONC īpašības (kvalitāte, defektu daudzums, diametru sadalījums) un piemaisījumu daba galvenokārt ir atkarīga no pielietotās sintēzes metodes. Lielos apjomos ražotas VONC, kas iegūtas ar ķīmiskā tvaika izgulsnēšanas metodi (ieskaitot augsta spiediena oglekļa monoksīda pārvēršanu) parasti ir ar daudz vairāk defektiem un lielāku diametru sadalījumu, kas noved pie mazāk sakārtotas saišķu struktūras kā tām ONC, kas iegūtas ar augstas temperatūras sintēzes metodēm. Citi oglekļa piemaisījumi paraugos, kas iegūti ar augstāk minētajām metodēm ir parasti lielā koncentrācijā un ir daudzveidīgāki salīdzinot ar tiem piemaisījumiem, kas ir novēroti ar ķīmiskās tvaika izgulsnēšanas metodi iegūtajiem paraugiem. Abu veidu augstas temperatūras un ķīmiskā tvaika izgulsnēšanas metodēs iegūtās ONC un it īpaši VONC satur metālu piemaisījumus no katalizatora. Turklāt bieži vien katalizatoru daļiņas ir ietvertas oglekļa čaulā un vairāk vai mazāk grafitizētās oglekļa daļiņās, tādēļ ir ļoti grūti katalizatora atlikumus efektīvi aizvākt, it īpaši no loka izlādes metodē iegūtiem VONC paraugiem [33].

1.3 ONC attīrīšana

Pat ja ONC iegūšanas mehānismi ir pietiekoši attīstīti, tomēr saglabājās grūtības vienlaicīgi pie augstas ražības iegūt augstas tīrības ONC. Iegūtās ONC vienmēr satur daļu cita veida oglekļa formu [34]:

1) dažādu izmēru un kristāliskuma oglekļa piemaisījumus no pilnīgi amorfa oglekļa līdz vairāk vai mazāk sakārtotām vai grafitizētām daļiņām;

2) sintēzē izmantoto metāla katalizatoru daļiņas.

Tiek piedāvātas dažādas procedūras iegūto ONC attīrīšanai, kas ir saistītas ar fizikālām procedūrām vai ķīmisku apstrādi. Fizikālās metodes ir bāzētas uz izmēra, blīvuma, *l/d* attiecības, magnētiskajām u. c. atšķirībām starp ONC un oglekļa piemaisījumiem. Šie procesi galvenokārt iekļauj piemaisījumu atdalīšanu vairākās pakāpēs ar centrifūgu vai filtrāciju, neradot ONC bojājumus. Ar centrifūgu iespējams atdalīt amorfo oglekli, cita veida oglekļa nanodaļiņas no ONC ūdens dispersijas. Piemaisījumu atdalīšana ar filtrāciju ir saistīta ar ONC, citu oglekļa veidojumu, metāla daļiņu un fullerēnu izmēru, *l/d* attiecības un šķīdības atšķirībām. Šķīstošas daļiņas vai daļiņas, kuru izmērs ir mazāks par ONC, var nofiltrēt. Fullerēni ir šķīstoši dažos organiskajos šķīdinātājos kā CS₂, toluolā. Vairums ķīmisko procedūru iekļauj oksidāciju vai apstrādi ar skābēm. Šādu apstrādi ir grūti padarīt iedarbīgu tikai uz piemaisījumiem, jo arī ONC ir jūtīgas uz izmantotajiem oksidatīvajiem aģentiem. Oglekļa piemaisījumiem, kam ir plaša organizēta struktūra, konsekventi piemīt arī liela stabilitāte. Bez tam ONC raksturīgās heterogēnās piemaisījumu struktūras var būt atbildīgas par nekontrolējamām ONC īpašībām. ONC gala produktu kvalitāte (koncentrācija un ārējo sieniņu defektu daudzums) var būt augsta, bet tādā gadījumā ražība attīrot ONC samazinās. Parasti pēc ONC sintēzes sekojošā augstas temperatūras apstrāde ir nepieciešama, lai atjaunotu ONC kristāliskumu un aizvāktu funkcionālās grupas, kas pievienojušās ONC virsmai iepriekšējā ķīmiskajā apstrādē. Piemēram, 10 stundu ONC apstrāde pie 950 °C Ar atmosfērā ir spējīga novērst defektus un sieniņām pievienojušās grupas, kas radušās iepriekšējā apstrādē, lai atjaunotu VONC struktūru [35–37].

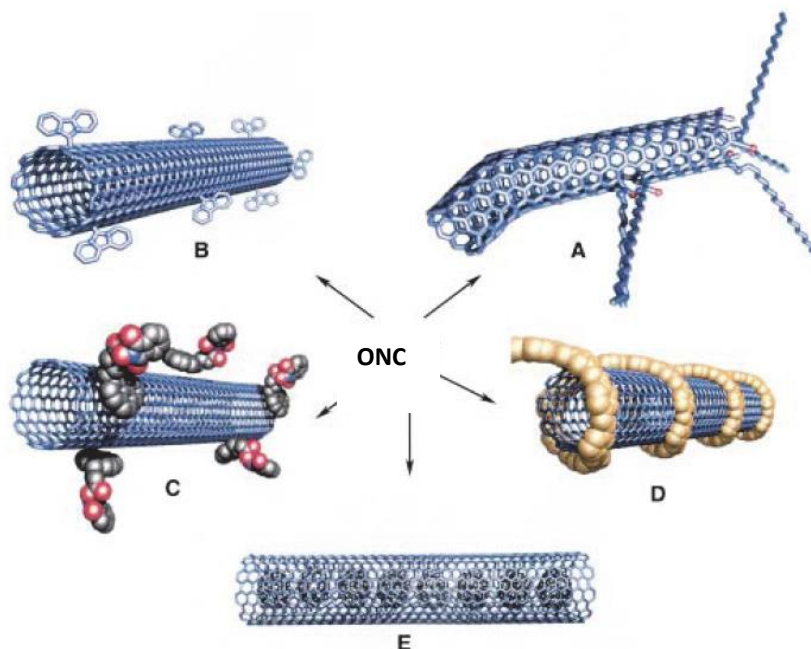
Ir zināms, ka metāliskie piemaisījumi no katalizatoriem (it īpaši Ni, Fe, Co) var ietekmēt gan magnētiskās, gan elektriskās ONC īpašības; kā arī defektus, kas var izveidoties ONC struktūrā ķīmiskās apstrādes laikā. Šim nolūkam ir izstrādātas alternatīvas nestandarta metodes, kas apvieno katalizatoru aizvākšanu un nelielus parauga zudumus. Piemēram, paraugs tiek karsēts halogēnu saturošā gāzē (parasti HCl vai Cl) ko var apvienot ar oksidācijas apstrādi. Šāda vienas stadijas procesa efektivitāte rodas dēļ katalizatora piemaisījumiem veidojot metālu hlorīdus, kas ir spējīgi izraisīt mehāniskus spriegumus to aptverošajās oglekļa čaulās kā rezultātā tā sadalās. Tajā pašā laikā metālu hlorīdi, kas pie izmantotajiem apstākļiem ir ļoti gaistoši, tiek aizvadīti no parauga un spontāni sublimējas, jeb vienkārši nogulsnējas ārpus parauga aukstākā vietā [18].

ONC tīrības noteikšana ir ļoti grūta, jo neeksistē specializētas tīrības noteikšanas metodes, kas ļautu selektīvi noteikt ONC koncentrāciju. Patlaban izmantotās metodes attīrītiem paraugiem ir TEM, TGA, rentgendifrakcija, FTIR, Ramana spektroskopija un citas spektroskopijas metodes. TEM ļauj kvalitatīvi aprakstīt VONC koncentrāciju un to sieniņu

bojājumu pakāpi. TGA pārbaude oksidējošā atmosfērā dod informāciju par esošo oglekļa piemaisījumu kvantitatīvo sastāvu. Tomēr pie augstas temperatūras ir grūti izšķirt ONC sadalīšanos no citu oglekļa daļiņu sadalīšanās. Ramana spektroskopija var palīdzēt noskaidrot ONC bojājumus pie izmantotās apstrādes [38, 39].

1.4 ONC modificēšana un virsmas īpašības

ONC bieži atrodas aglomerātu veidā atkarībā no to iegūšanas procesa un tām piemīt liela tendence strauji reaglomerēties, ja netiek pielietoti speciāli virsmas apstrādes veidi, lai tās saglabātu dispersā stāvoklī. Turklāt ONC/polimēra nanokompozīta īpašības ir atkarīgas no ONC dispersijas matricā un starpfāžu iedarbības starp ONC un polimēru. Oglekļa atomi uz ONC sienām ir ķīmiski stabili saišu aromātiskās dabas dēļ. Tā rezultātā stiegrojošās ONC ir inertas un starp tām un apkārt esošo matricu galvenokārt var notikt tikai Van der Vālsa spēku iedarbība. Lai modificētu ONC virsmas īpašības, var izmantot virsmas aktīvās vielas (VAV), polielektrolītus, bioloģiskas molekulas u. c. vielas, kas ir spējīgas mazināt starpfāžu enerģiju starp ONC sienām. Šādi dažādu veidu adsorbēti pārklājumi ir spējīgi darboties pretēji Van der Vālsa pievilkšanās spēkiem starp ONC un turklāt tie arī var novest pie individuālu ONC atdalīšanās no aglomerātiem. Lai palielinātu ONC savietošanos ar tām apkārt esošo vidi, pamatojoties uz iedarbību starp aktīvajām molekulām un ONC oglekļa atomiem, tiek izmantoti tādi ONC modificēšanas paņēmieni kā ķīmiskā jeb kovalentā funkcionalizēšana un fizikālā jeb nekovalentā funkcionalizēšana [40]. ONC modificēšanas veidi parādīti 1.7. attēlā.



1.7. att. ONC modificēšanas veidi: funkcionalizēšana defektu vietās (a); kovalentā virsmas funkcionalizēšana (b); nekovalentā funkcionalizēšana, izmantojot VAV (c); nekovalentā funkcionalizēšana ar polimēra makromolekulām (d) un fullerēnu ievietošanās viensienas ONC iekšienē (e) [41].

Izmantojot kovalento funkcionalizēšanu, ONC virsmai tiek pievienotas ķīmiskās funkcionālās grupas, kas galvenokārt ir hidrofila rakstura. Šī metode tiek atzīta par efektīvu veidu lai iegūtu labas kvalitātes ONC dispersijas [42]. Otrs paņēmiens jeb nekovalentā funkcionalizēšana, kurā notiek elektronu pārnese starp VAV un ONC, atļauj iegūt augstas stabilitātes ONC dispersiju. Šajā procesā var izvairīties no defektu veidošanās uz ONC sienīņām, jo tiek modificēta tikai to elektronu struktūra [43].

1.4.1. Ķīmiskā funkcionalizēšana

ONC ķīmiskā modificēšanas laikā notiek funkcionālo grupu pievienošanās oglekļa režģim ar kovalentajām saitēm. Tieša funkcionālo grupu pievienošanās pie ONC sienīņām ir saistīta ar sp^2 hibridizācijas izmaiņu uz sp^3 un vienlaicīgu grafēna slāņa p konjugācijas sistēmas zaudēšanu. Līdz ar šādu ONC struktūras pārveidošanu tiek ietekmētas tādas ONC fizikālās īpašības kā elektriskā un siltuma vadāmība. Ķīmiskā funkcionalizēšana tiek parasti izmantota, lai gan uzlabotu ONC dispersiju monomēru vai polimēru šķīdumos, gan lai iegūtu labu ONC un polimēra savietojamību [44].

Ir izstrādāti ķīmiski paņēmieni, ar kuriem ir iespējams pievienot dažādas funkcionālās grupas ONC virsmai. Piemēram, izmantojot ONC fluorinēšanu, var iegūt ļoti augstu ONC funkcionalizēšanas pakāpi, jo C–F funkcionālās saites var veidoties ik pēc katra otrā oglekļa atoma uz ONC virsmas. Fluorēto ONC C–F saites ir vājākas par tām, kādas pastāv alkil fluorīdos, tādējādi ir nodrošinātas aizvietošanas iespējas papildus funkcionālajām grupām. Tā rezultātā ir sasniegta veiksmīga fluora atomu aizvietošana ar amino, alkil un hidroksilgrupām [45]. Bez ONC sienīņu fluorinēšanas, pēdējos gados tiek pielietotas arī citas līdzīgas ONC funkcionalizēšanas metodes, ieskaitot benzola ciklu pievienošanu, oglekli un slāpekli saturošu aizvietotāju pievienošanu, hlorēšanu, bromēšanu, hidrogenēšanu u. c. oglekļa aizvietotāju atomu pievienošanu. Visas šīs metodes var uzskatīt par ONC sienīņu funkcionalizēšanas atvasinājumiem [46].

Funkcionālo grupu pievienošana ONC režģa defektu vietās ir cita ONC kovalentās funkcionalizēšanas metode. Šajā procesā funkcionālās grupas tieši pievienojās ONC karkasa defektu vietās. Defektu vietas var būt ONC galu atvērumi un/vai iztrūkstoši C atomi ONC sienīņās, kā arī ONC veidojošā heksagonālā C atomu režģa neregularitātes. Defekti parasti veidojas oksidējošos procesos ar stiprām skābēm kā, piemēram, HNO_3 , H_2SO_4 vai to maisījumiem, kā arī iedarbojoties uz ONC ar stipriem oksidētājiem kā $KMnO_4$, ozonu, reaktīvu plazmu. Oksidētāju izraisītos defektus uz ONC stabilizē pievienojot $-COOH$ vai $-OH$ grupas. Šīm funkcionālajām grupām piemīt laba reaģētspēja ar citām ķīmiskajām grupām, tāpēc tās izmanto par pamatu tālākām ķīmiskām reakcijām. Ar $-COOH$ un $-OH$ funkcionalizētas ONC šķīst daudzos organiskos šķīdinātājos, jo ONC hidrofobā daba pēc modificēšanas ir izmainīta uz hidrofilu dēļ polāro grupu pievienošanas. Oksidācijas procesa laikā ONC gali var tikt atvērti un katalizatora atliekas un amorfa ogleklis tādā veidā var tikt aizvākts. Ķīmiski funkcionalizētas ONC var veidot stipras saites ar daudziem polimēriem, atļaujot ONC veidotiem nanokompozītiem uzrādīt augstas mehāniskās u.c. īpašības [47, 48].

Kovalenti funkcionalizētu ONC integrācija polimēra matricā var sekmēt labu spriegumu pārnēsi starp ONC un polimēru, garantējot labas kompozītmateriāla mehāniskās īpašības.

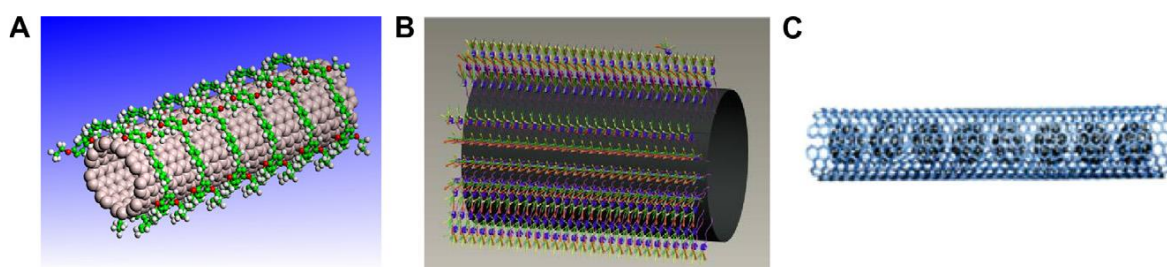
Tomēr ar kovalentās funkcionalizēšanas paņēmieniem pārāk daudz ietekmējot ONC π saišu sistēmu var rasties negatīva ietekme uz iegūto kompozītu mehāniskajām īpašībām un elektriskās strāvas vadāmību. Tas ir par iemeslu kādēļ kompozīta pārstrādē funkcionalizācijas pakāpei jābūt kontrolētai un uzturētai relatīvi zemei, lai izvairītos no stiprām ONC struktūras izmaiņām [49]. Tomēr funkcionalizēšanas pakāpi nav viegli pārvaldīt un tā galvenokārt ir atkarīga no iesaistītā reakcijas mehānisma. Piemēram, ķīmiskajās reakcijās pielietojot mikroviļņus iespējams iegūt augstāku funkcionalizēšanas pakāpi kā tajās, kurās notiek tikai siltuma iedarbība. Dēļ ONC lielās tieksmes veidot aglomerātus, lai uzlabotu reaģentu piekļuvi ONC virsmai, izmanto predispersijas procesus, kas parasti ir ultraskaņas (US) apstrāde [50].

1.4.2. Fizikālā funkcionalizēšana

Nekovalentās funkcionalizēšanas metodes, ko izmanto, lai modificētu ONC virsmu ir populāras metodes, jo tās neietekmē ONC fizikālās īpašības. Tādēļ VAV vai polimēra molekulu izmantošana fizikālajā modificēšanā, kas tiek fizikāli absorbētas uz ONC virsmas, priekšrocība ir tāda, ka netiek ietekmēta ONC virsma un tas atvieglo manipulācijas ar tām. Tomēr, uz ONC veidotu kompozītu iegūšanā, šo grupu aizvākšana ir sarežģīta un to esamība iegūtajā materiālā var būt atbildīga par kompozīta īpašību pasliktināšanos jo, kopš atlikušās molekulas atrodas uz ONC virsmas, tās var drastiski samazināt iedarbību starp ONC un polimēra matricu [51].

ONC funkcionalizēšana, izmantojot kovalento metodi var piešķirt noderīgas funkcionālās grupas uz to virsmas. Tomēr funkcionalizēšanas reakcijas laikā, it īpaši kopā ar US apstrādi, uz ONC sienām veidojas pārāk lieli defekti un dažos ekstrēmos gadījumos ONC var tikt sašķeltas daudzos mazos grafēna gabalos. Šo bojājošo efektu rezultātā pasliktinās ONC mehāniskās īpašības, kā arī tiek izjaukta to π elektronu sistēma. π elektronu sistēmas izjaukšana ir ļoti kaitīga ONC transporta īpašībām, jo defektu vietas atdala elektronus un fononus, kas, respektīvi, ir atbildīgi par ONC elektrisko un siltuma vadāmību [52].

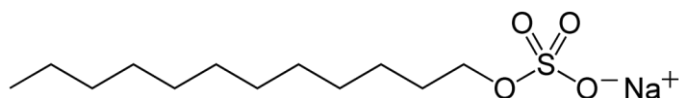
Nekovalento funkcionalizēšanu var izmantot kā alternatīvu metodi lai izmainītu ONC starpfāžu īpašības. Piemēram, ONC dispersijai atrodoties polifenilēna vinilēna vai polistirola polimēra šķīdumā, polimēra makromolekulas aptinās ap ONC, izveidojot supermolekulārus ONC kompleksus (1.8. att. a). Polimēra aptīšanās process tiek sasniegts ar Van der Vālsa spēku iedarbību un π - π saišu veidošanos starp ONC un polimēra aromātisko gredzenu saturošajām ķēdēm [53].



1.8 .att. ONC fizikālās modificēšanas metodes: polimēra aptīšanās ap ONC (a); VAV adsorbēcija uz ONC virsmas (b) un endohedrālā metode (c) [17].

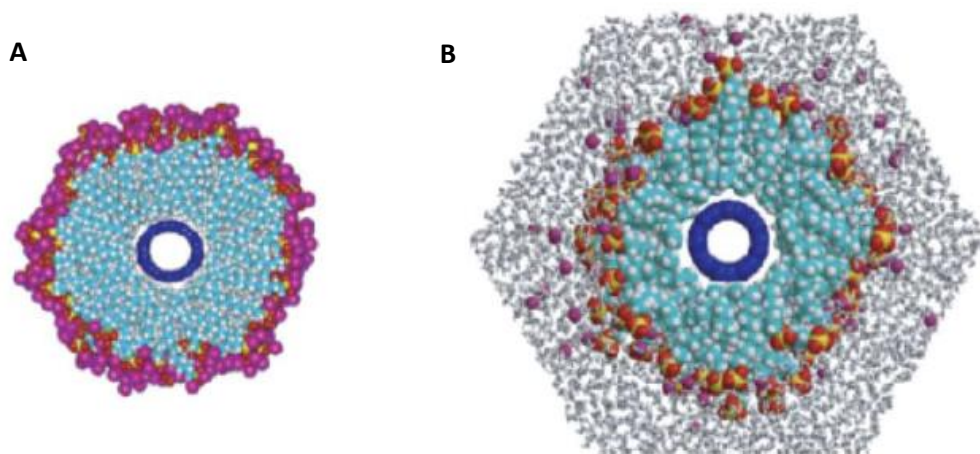
Lai funkcionalizētu ONC, bez polimēriem, arī tiek izmantotas VAV (1.8. att. b). Ir veltīti daudzi pētījumi, lai noskaidrotu VAV ietekmi uz ONC disperģējamību un citām to īpašībām. Līdz šim plaši ir pētītas tādas VAV kā [54–60]:

- 1) nejonu VAV, piemēram, polioksietilēna laurilētera sulfāts, nonilfenola etoksilāts (*Tergitol NP-7*), poplioksietilēna oktilfenilēteris (*Triton X-100*);
- 2) anjonu VAV, piemēram, 1.9. attēlā attēlotais nātrija dodecilsulfāts (NaDS), nātrija dodecilbenzosulfāts (NaDBS), polistirola sulfāts (PSS);
- 3) katjonu VAV, piemēram, dodeciltrimetilamonija bromīds (DTAB), cetiltrimetilamonija 4-vinilbenzoāts (CTVB);
- 4) dubulta ķēžu tipa jeb *Gemini* VAV u. c.



1.9. att. NaDS molekula [61].

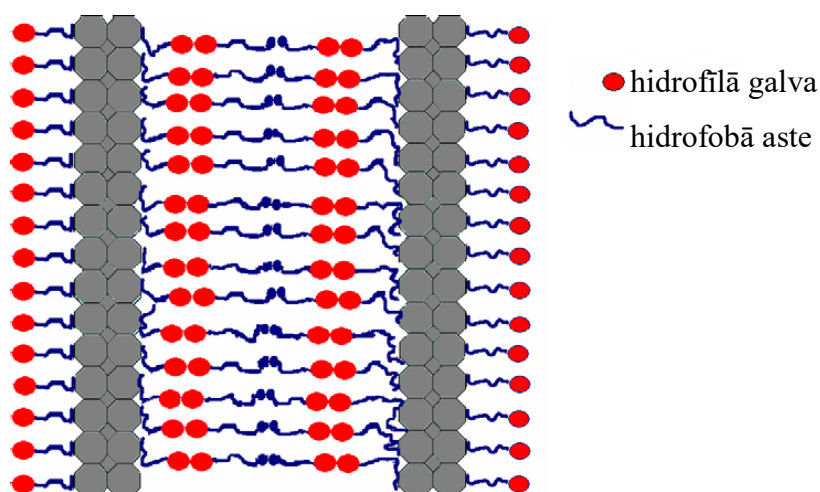
Fizikālā VAV absorbcija uz ONC virsmas samazina ONC virsmas spraigumu, efektīvi novēršot agregātu veidošanos. Turklāt ar VAV apstrādātas ONC pārvar Van der Vālsa pievilkšanās spēkus ar elektrostatiskiem atgrūšanās spēkiem. Atgrūšanās un pievilkšanās spēku balanss rada termodinamiski stabilu dispersiju, kā rezultātā ONC aglomerāti tiek sadalīti atsevišķās ONC. VAV molekulu adsorbcija uz ONC virsmas uzskatāmi parādīta 1.10. attēlā [62].



1.10. att. VONC, kuru aptver NaDS micellas (a) un lielāks reģions, kur redzams ārējais ūdens slānis (b). Attēls b arī parāda, ka VAV klātbūtnē ūdens molekulas tiešā veidā neiedarbojas ar hidrofobo VONC virsmu [62].

Fizikālās modificēšanas ar VAV efektivitāte ir stipri atkarīga no VAV īpašībām (ķēdes garuma, galvas grupas izmēra un lādiņa), šķīduma ķīmijas un polimēra matricas. Ir secināts, ka izmantojot ūdenī šķīstošus polimērus, kā, piemēram, polietilēna glikolu, katjonu VAV

uzrāda priekšrocības, kamēr ūdenī nešķīstošos polimēros, piemēram, polipropilēnā, ONC dispersija tika uzlabota ar nejonu VAV. Nejonu VAV apstrāde ir bāzēta uz stipru hidroforu iedarbību starp VAV cieto galvu un astes grupu. Tiklīdz VAV ir absorbēta uz ONC virsmas, VAV molekulas sakārtojas micellās zem kritiskās micellu koncentrācijas. VAV koncentrācijai jābūt tādai, lai tiktu aptverta visa ONC virsma, vienlaicīgi izvairoties no pārlietu lielas VAV koncentrācijas, kas pazemina disperģējamību, jo pie palielinātām VAV koncentrācijām ar brīvajām VAV molekulām var veidoties ONC flokulācija, kā parādīts 1.11. attēlā [63].



1.11. att. ONC un VAV flokulācijas mehānisms [63].

Pie lielām koncentrācijām, VAV molekulas šķīdumā veido micellas. Šo micellu izmērs, pateicoties mijiedarbībai starp VAV grupām ar vienādu polaritāti, turpina palielināties, palielinot VAV koncentrāciju. Līdzīgi VAV molekulas uz ONC virsmas veido vairākus slāņus, palielinot VAV koncentrāciju šķīdumā ar konstantu ONC koncentrāciju. Rezultātā ar VAV molekulām pārklātā ONC virsma kļūst tik liela, ka lielais brīvo VAV molekulu daudzums, kas atrodas šķīdumā, sāk iedarboties ar tuvākajām VAV, kas veido micellas ap ONC. Ja visattālākā slāņa orientācija ir tāda, ka hidroforās VAV molekulu grupas ir spiestas izplesties ūdens fāzē, tad šīs mijiedarbības rezultātā notiek VAV virsmas enerģijas samazināšanās. Šāda veida ONC savienošanās caur papildus VAV molekulām izraisa flokulāciju [64].

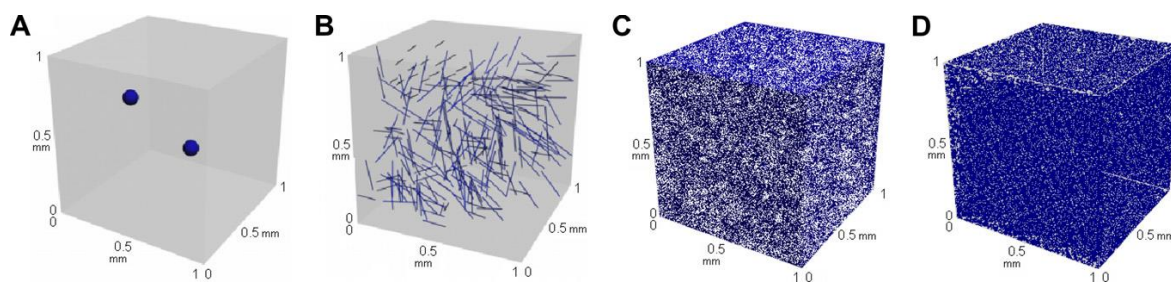
Cita nekovalenta ONC funkcionizēšanas metode ir tā sauktā endohedrālā metode (1.8. att. c). Šajā metodē funkcionālie atomi vai molekulas kapilāro spēku ietekmē ievietojas ONC iekšpusē. Ievietošanās bieži notiek uz ONC lokalizētajās defektu vietās. Šī neorganiskas dabas nanodaļiņu kā, piemēram, C_{60} , Ag, Au, Pt, Cu, Zn un citu daļiņu ievietošanās ONC ir tipisks piemērs endohedrālai ONC funkcionizēšanai. Mazas biomolekulas, kā proteīni, DNS arī var tikt ieslēgti ONC iekšējos tukšajos kanālos ar vienkāršu adsorbciju, veidojot dabīgas nanoizmēra mēģenes, kurās iespējams veikt ķīmiskās reakcijas starp atsevišķām molekulām. Šo divu materiālu kombinācija (ONC un molekulas) ir praktiski noderīga lai integrētu abu komponentu īpašības hibrīdmateriālos izmantošanai katalīzē, enerģijas uzglabāšanā, nanotehnoloģijā un molekulāra izmēra ierīcēs [65–68].

1.5. ONC dispersija polimēra matricā

Ir veikta ļoti plaša izpēte ONC/polimēru nanokompozītu iegūšanas virzienā to funkcionālajam un strukturālajam pielietojumam. Tomēr pilns ONC kā polimēra matricas stieģrojuma pielietojuma potenciāls ir ļoti limitēts dēļ grūtībām, kas saistītas ar ONC aglomerātu disperģēšanu kompozīta pārstrādes laikā. ONC disperģēšanas problēmas ir pavisam atšķirīgas no citām tradicionālām pildvielām kā, piemēram, sfēriskām daļiņām un šķiedrām, jo ONC piemīt tādas specifiskas īpašības kā mazs diametrs nanoizmēru skalā ar lielu l/d attiecību (> 1000). Pietam komerciālās ONC parasti tiek piegādātas aglomerātu formā, kā rezultātā rodas grūtības tās disperģēt.

1.12. attēlā ir shematiski parādīts Al_2O_3 daļiņu, oglekļa šķiedru, grafīta nanoplāksnīšu un ONC mikro un nanoizmēru pildvielu trīsdimensionāls sadalījums polimēra matricā pie 0,1 % šo pildvielu koncentrācijas, kurš dod spilgtu iespaidu uz daļiņu atšķirīgo sadalījuma uzvedību matricā. No attēla uzskatāmi redzams, ka lielo diametru un ģeometrijas attiecību dēļ, daļiņu daudzums, kas ietilpst dotajā 1 mm^3 tilpumā ir atšķirīgs. Piemēram, šādā tilpumā Al_2O_3 daļiņas būs tikai divas un daļiņu daudzums palielinās līdz 200 oglekļa šķiedras gadījumā pie tās pašas šķiedras tilpuma daļas, kur ONC daļiņas turklāt ir ap 442 miljoniem.

Šāds salīdzinājums var sniegt ieskatu kāpēc ONC disperģēšana polimēra matricā ir daudz sarežģītāka nekā daudz lielāku mikroizmēra šķiedru gadījumā [17].



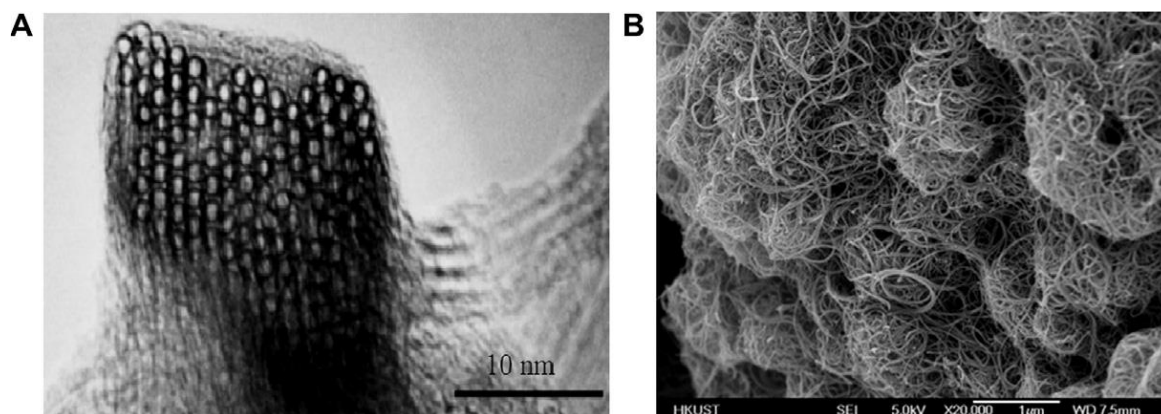
1.12. att. Mikro un nano izmēru daļiņu sadalījums pie 0,1% tilpuma koncentrācijas 1 mm^3 tilpumā: Al_2O_3 (a); oglekļa šķiedra (b); grafīta nanoplāksnītes (c) un ONC (d) [17].

Piemēram, ja grafīta nanoplāksnītes un ONC aizpilda vienu un to pašu matricas tilpumu, tad ir ļoti grūti disperģēt to individuālas daļiņas vienmērīgi matricas tilpumā (C un D attēlā 1.12.). Uzskatot, ka daļiņas aglomerējas dēļ elektrostatiskajiem un Van der Vālsa spēkiem, īstenajam nanoizmēra daļiņu sadalījumam būtu jābūt daudz komplicētākam kā parādītajos attēlos. Lielais daļiņu daudzums un to izmēra ietekme novedīs pie nanoizmēra pildvielu ļoti liela virsmas laukuma kompozītā. Nano izmēra daļiņām piemīt milzīgs virsmas laukums, kas ir par daudzām kārtām lielāks kā mikroizmēra pildvielām. Šis virsmas laukums var potenciāli darboties kā spēcīga starpfāze, bet tas ir arī atbildīgs par ONC lielo tieksmi veidot aglomerātus [17].

Pildvielai ar izmēriem mazākiem par 100 nm kā, piemēram, ONC un grafīta nanoplāksnītēm, virsmas laukums ir krasi lielāks kā pārējām pildvielām ar izmēriem mikrometru skalā, kā, piemēram, Al_2O_3 daļiņām un oglekļa šķiedrai. Starp ONC un Al_2O_3 daļiņu virsmas laukumiem pastāv apmēram 500 reižu liela atšķirība: piemēram, salīdzinot

pildvielas koncentrāciju ar kopējo virsmu starp pildvielu un matricu Al_2O_3 daļiņas pie 0,1 % veidos $6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$ lielu virsmu ar matricu, oglekļa šķiedru kopējā virsma būs $6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$, bet ONC saskares virsma ar matricu būs $3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ liela pie 0,1 % tilpuma koncentrācijas, 1 mm^3 matricas tilpumā. Liels daļiņu virsmas laukums nozīmē lielu starpfāžu laukumu starp pildvielu un matricu. Starpfāzes biezums parastiem ar šķiedrām pildītiem kompozītiem, kas sastāv no oglekļa vai stikla šķiedras, kā pierādīts, ir dažu mikronu liels. Tajā pašā laikā starpfāžu izmērs ONC/polimēra matricas kompozītiem, pamatojoties uz daļiņu izmēriem un dimensijām ir apmēram 500 nm lielumā [17].

Papildus daļiņu izmēru ietekmei arī pašu daļiņu fizikālā daba spēlē nozīmīgu lomu to disperģēšanā polimēru matricā. Ražošanā iegūtas ONC uzreiz savienojas saišķos vai samudžinās aglomerātos, kas sastāv no 50 līdz dažiem simtiem ONC, kuras kopā satur Van der Vālsa spēki. Attēlā 1.13. parādīti ONC aglomerātu SEM un TEM mikroskopijas attēli. Ir pierādīts, ka šie saišķi un aglomerāti samazina kompozīta mehāniskās un elektriskās īpašības salīdzinot ar teorētiskajiem aprēķiniem, kuros parasti tiek ņemtas vērā individuālas ONC. Tādēļ aizvien ir aktuāli pētījumi kā ievadīt individuālas ONC vai vismaz relatīvi nelielus ONC saišķus, vai disperģētas ONC polimēra matricā. Citiem vārdiem, ONC dispersija nav tikai ģeometriskā problēma, kas saistīta ar ONC garumu un izmēriem, bet arī ir atkarīga no metodes kā atdalīt individuālas ONC no ONC aglomerātiem un stabilizēt tās polimēra matricā, vienlaikus novēršot to sekundāro aglomerāciju [17, 69, 70].



1.13. att. VONC saišķa TEM attēls (a) un DONC aglomerātu SEM attēls (b) [17].

1.6. ONC/polimēru nanokompozītu iegūšana

Kā iepriekš aprakstīts, pēc ONC ievadīšanas polimēra matricā, tiek iegūts kompozītmateriāls ar ievērojamu daļiņu daudzumu ar lielu virsmas enerģiju, kā rezultātā rodas grūtības tās vienmērīgi disperģēt. Literatūrā ir atrodama informācija, kur aprakstītas dažādas metodes, kas izstrādātas ONC disperģēšanai polimēra matricā. Tomēr ir pieejams diezgan maz informācijas par pašu disperģēšanas metožu principiem un iespējām, jo trūkst tehniskās informācijas kā veikt ONC disperģēšanu dažādās polimēru matricās.

ONC disperģēšanas kvalitāti iegūtajos nanokompozītos iespējams novērtēt ar dažādām kompozītmateriālu pētīšanas metodēm, no kurām galvenās ir elektronu mikroskopijas [71–

74], kā arī AFM metodes [75]. Kā papildus iespējams izmantot reologijas metodes novērtējot viskozitātes izmaiņas atkarībā no ONC disperģēšanas laika polimēra matricā [76, 77].

1.6.1. ONC/polimēru nanokompozītu iegūšana no šķīduma

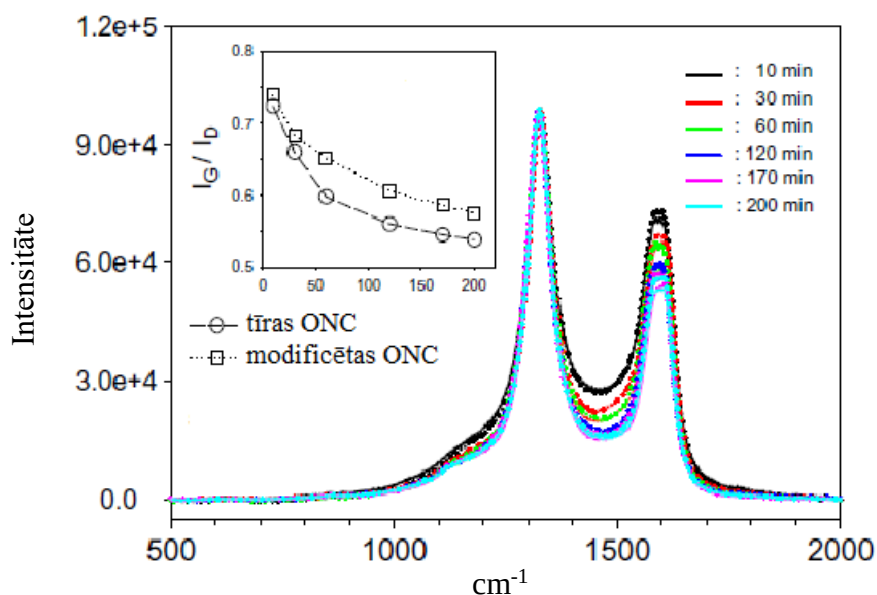
Lai disperģētu ONC šķīdumos (līdz 25000 mPa·s), maisīšana ir visvienkāršākā metode. Savukārt lai ONC predisperģētu cietu daļiņu sistēmās jeb polimēru pulveros izmanto liela ātruma (līdz 25000 apgr/min) maisītājus. Izmantojot maisītājus, DONC var tikt disperģētas daudz vieglāk par VONC, kaut gan DONC piemīt lielāka tendence reaglomerēties. Šī eksperimentāli novērotā parādība galvenokārt rodas dēļ berzes spēkiem starp ONC. Atsevišķu aglomerētu ONC gadījumā, ir nepieciešami lielāki bīdes spēki, lai sasniegtu labu dispersiju polimēra matricā [78, 79].

Kaut gan daudzos gadījumos ir ļoti grūti iegūt homogēnu ONC dispersiju polimēra matricā, US apstrāde tiek atzīta par efektīvu ONC deaglomerācijas un disperģēšanas metodi. Visbiežāk izmantotās US metodes nodaļiņu disperģēšanai laboratorijas apstākļos ir izmantojot US vannu vai US sonotrodu, kā arī šo abu metožu kombināciju [80, 81]. Šķīdumos ar ONC US izraisītie kavitācijas viļņi darbojas pretī pievilkšanās spēkiem starp individuālām ONC. Šīs kustības iespēj šķīdumu pie liela spiediena starp ONC un atdala tās vienu no otras [82].

US apstrāde ir efektīva metode lai disperģētu ONC šķīdumos, piemēram, ūdenī, acetonā un etanolā. Šī US apstrādes priekšrocība pie zemas šķīduma viskozitātes un zemas ONC koncentrācijas tiek izmantota daudzos pētījumos, jo izmantojot propellera tipa maisītājus, konstatēts, ka tie nedod tik labu efektu kā US maisītāji. Tomēr vairums polimēri ir vai nu cietā vai viskozi tekošā stāvoklī, kas pieprasa lai polimērs tiktu izšķīdināts vai atšķaidīts, izmantojot šķīdinātāju, lai samazinātu viskozitāti pirms ONC disperģēšanas [83, 84].

Standarta laboratorijas ūdens vannas US iekārtas darbojas ar 20–23 kHz frekvenci ar jaudu mazāku par 100 W. Komerciāli pieejamās US sonotrodu ierīces parasti ir pieejamas ar maināmu US amplitūdu un jaudu no 100–1500 W. Sonotrodi parasti tiek izgatavoti no inerta metāla, piemēram, titāna. Vairums sonotrodi ir pievienoti pie oscilatora ierīces pamata, kam seko sašaurinājums ar diametru no 1–40 mm. Šāda konstrukcija nozīmē to, ka enerģija no platākās bāzes tiek fokusēta uz galu, tādējādi piešķirot sonotrodam lielu intensitāti. Tomēr šādas konfigurācijas iznākums ir tāds, ka ultraskaņas apstrādes laikā tiek ģenerēts liels siltuma daudzums. Tādēļ ONC disperģēšanai gaistošos šķīdinātājos, piemēram, metanolā un acetonā, paraugi jādzesē (piemēram, izmantojot ledus vannu) un US apstrāde jāveic iespējami īsākā laikā [85, 86].

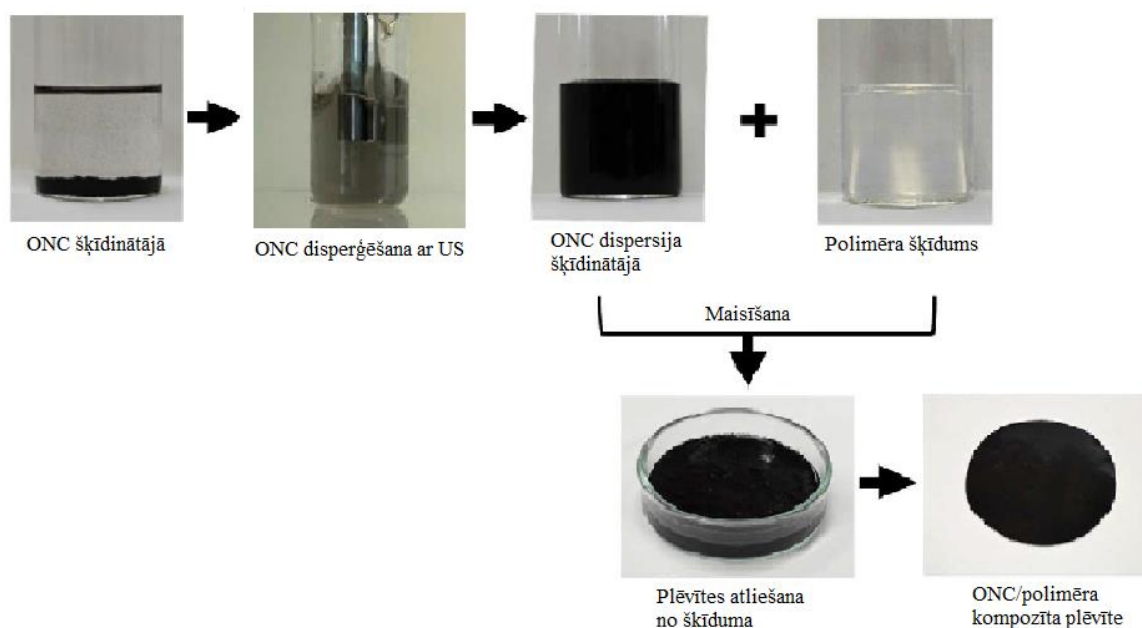
Ja US apstrāde ir pārāk intensīva un/vai tiek veikta pārāk ilgi (> 60 min), ONC struktūra var tikt sagrauta, it īpaši ja tiek izmantots sonikators. Ramana spektroskopija apstiprina (1.14. att.), ka ilglaicīga US apstrāde noved pie nozīmīgas G joslas samazināšanās un G un D joslu intensitātes attiecības I_G/I_D samazināšanās, kas raksturo nesakārtotu sp^3 oglekli ONC struktūrā, ko var uzskatīt par defektu veidošanos uz ONC virsmas [87].



1.14. att. Ramana spektroskopijas D (1325 cm^{-1}) un G (1595 cm^{-1}) joslu izmaiņas atkarībā no ONC apstrādes laika [87].

US apstrāde ietekmē gan ONC garumu, gan arī diametru. Ar US apstrādātām DONC novēro to grafēna slāņu izplešanos, atlobīšanos un sadalīšanos. DONC sašķelšanās sākas ar ārējiem slāņiem un turpinās virzienā uz iekšējām sienām. Ekstrēmos gadījumos ONC grafēna slāņi tiek pilnībā iznīcināti un ONC paliek par amorfā oglekļa nanošķiedrām. Uz ONC virsmas lokalizētie bojājumi pasliktina gan elektriskās, gan mehāniskās ONC/polimēru kompozītu īpašības [88, 89].

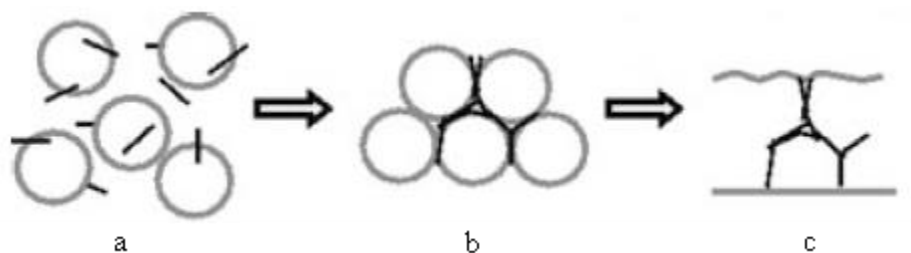
Iegūšana no dispersijas, emulsijas, suspensijas vai šķīduma ir viena no visvairāk izmantotajām ONC/polimēru nanokompozītu iegūšanas metodēm, jo tā ir piemērota nelielu paraugu daudzumu iegūšanai. Samaisīšana šķīdumā iekļauj sevī šādus galvenos etapus (1.15. att.): ONC disperģēšanu piemērotā šķīdinātājā samaisot mehāniski vai ar magnētisko maisītāju, vai pielietojot US. Šķīdinātājs arī var būt tāds, kurā šķīst polimērs. Pēc tam disperģētās ONC samaisa ar polimēru pie istabas vai paaugstinātām temperatūrām. Visbeidzot iegūst nanokompozītu, atlejot maisījumu. Šo metodi parasti izmanto lai izgatavotu kompozīta plēves [90].



1.15. att. ONC/polimēru nanokompozītu iegūšana no šķīduma [82, 84].

Relatīvi jauna pieeja, lai ievadītu ONC polimēra matricā ir bāzēta uz lateksa tehnoloģiju. Latekss ir diskreātu polimēra daļiņu koloidāla dispersija parasti ūdens vidē. Izmantojot šo tehnoloģiju, ir iespējams disperģēt VONC un DONC daudzos polimēros, kas tiek iegūti ar emulsijas polimerizāciju vai tādus, kurus var pārveidot emulsijas formā. Pretēji *in situ* polimerizācijas sistēmai, ONC pievienošana šajā metodē notiek pēc tam, kad polimērs ir jau uz sintezēts. Šī procesa pirmais solis sastāv no ONC atdalīšanas (VONC saišķu gadījumā) vai disperģēšanas/stabilizēšanas (DONC aglomerāti) ūdens un VAV šķīdumā. Tam seko stabilas ar VAV saistītu ONC dispersijas un polimēra dispersijas maisīšana. Pēc žāvēšanas pie zemas temperatūras vai liofilizācijas iegūst ONC/polimēra nanokompozīta plēvi. Piemēram, šādi iespējams iegūt kompozītus ar augstu pildvielas dispersiju, panākot elektrisko īpašību perkolācijas pāreju $< 1\%$ pildvielas koncentrācijas [91–93].

Disperģējot ONC šādos polimēros, kas veido suspensiju ar šķīdinātāju, veidojoties plēvītei, izveidojas ONC tīkls starp polimēra daļiņām. Piemēram, polivinilacetāta (PVA) polimēra emulsija sastāv no mikroskopiskām cieta polimēra daļiņu dispersijas ūdenī. Starp daļiņām atrodas brīvs tilpums, kurā viegli izvietojas ONC. Šāda situācija ievērojami samazinās ONC pieejamais tilpums, lai izveidotu vadītspējīgu tīklojumu. Tā rezultātā ievērojami samazinās perkolācijas sliekšnis. Uz dispersijas bāzēta kompozīta žūšana shematiski parādīta 1.16. attēlā [94].



1.16. att. ONC pildīta polimēra dispersijas žūšana [94].

1.16. attēlā parādīts, ka sākotnēji ONC un polimēra daļiņas atrodas vienmērīgi disperģētas ūdenī (a). Tiklīdz ievērojams ūdens daudzums ir iztvaikojis, polimēra daļiņas ieņem tuvu sakārtotu konfigurāciju, kurā ONC ieņem brīvo tilpumu (b). Visbeidzot polimēra daļiņas savstarpēji difundē (saaug) un izveido homogēnu plēvi, ieslēdzot ONC atsevišķā tīklā (c).

Šķīduma metožu priekšrocības ir acīm redzamas: process ir vienkāršs (jo pamatā sastāv no vienkāršas divu ūdenī disperģētu komponentu samaisīšanas), daudzpusīgs, atkārtojams un atļauj iemaisīt individuālas ONC augsti viskozā polimēra matricā. Šķīdinātājs, ko pārsvarā izmanto ONC disperģēšanai ir ūdens, tādējādi process ir drošs, dabai draudzīgs un ar zemām izmaksām. Mūsdienās polimēru dispersijas tiek industriāli ražotas lielos daudzumos un šī industrija ir ļoti attīstīta. Kopš šis process ir relatīvi viegli izpildāms, iespējas lielos apmēros ražot ONC/polimēru nanokompozītus ar šo tehnoloģiju ir ļoti daudzsoļas.

Ar šķīduma metodēm ONC kompozītu iegūšanā izmantotas tādas polimēru matricas, kā polivinilidēna fluorīds (PVDF) [79], polipropilēns (PP) [93], PVA [94], polistirols (PS) [91, 95, 96], poliuretāns (PU) [92, 97], polivinilspirts (PVS) [21, 98–100], polikarbonāts (PK) [101, 102], polimetilmetakrilāts (PMMA) [103] un polilaktīds (PLA) [104].

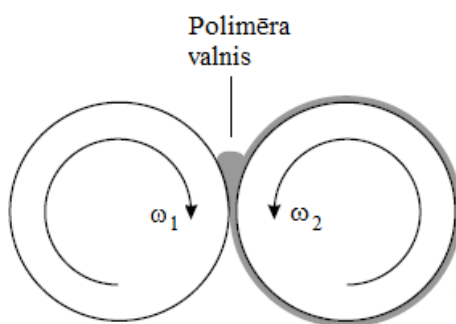
1.6.2. ONC/polimēru nanokompozītu iegūšana no pārstrādes kausējumā

Kamēr pārstrāde no šķīduma ir vērtīga metode vienlaicīgai ONC disperģēšanai un nanokompozīta iegūšanai, tā ir mazāk piemērota industriālas ražošanas apstākļiem. Industriālai ONC/polimēru nanokompozītu pārstrādei tiek dota priekšroka pārstrādei kausējumā jo tai ir zemas izmaksas un ir iespējams vienkārši nodrošināt liela mēroga komerciālu ražošanu. Samaisīšana kausējumā ir vienkārša un savienojama ar tradicionālajām polimēru pārstrādes metodēm, kā, piemēram, ekstrūziju, spiedliešanu, valcēšanu un presēšanas formēšanu. Tādēļ tā var izrādīties piemērota dažādu izstrādājumu industriālai ražošanai. Šis process ir arī izdevīgs, jo netiek izmantoti šķīdinātāji un katalizatori, kā, piemēram, izgulsnējot no šķīduma un *in situ* polimerizācijā. ONC termoplastu pārstrādē ir lielākas priekšrocības par vairākkārt lielākajām mikroizmēru oglekļa šķiedrām, jo notiek mazāka ONC lūšana pārstrādes laikā, tādā veidā saglabājot augstu ONC *l/d* attiecību. Dispersitātes uzlabošanu panāk, palielinot bīdes spriegumus maisīšanas laikā un palielinot pārstrādes laiku. Viskozitātes palielināšanās kompozītiem ar ONC ir daudz lielāka nekā lielāka diametra mikrošķiedrām vai kvēpiem, tāpēc ir nepieciešami lieli bīdes spriegumi, lai pārvarētu augstās ONC/polimēra maisījumu viskozitātes. Citas kausējuma pārstrādes metodes nepilnības saistās ar to, ka ONC tiecas pielipt pie ekstrūdera materiāla padeves bunkura sieniņām, radot neprecizitātes pildvielas koncentrācijā iegūtajās kompozīcijās. Tāpat daļa no

ONC, to mazo izmēru dēļ, viegli aizķeras ekstrūdera kanālos un mirušajās zonās. Lai samazinātu ONC zaudējumus pārstrādes laikā, vispirms ir izdevīgi iegūt ONC/polimēra koncentrātu ar augstu ONC saturu, kuru arī iegūst ONC samaisot ar polimēru kausējuma [105, 106].

1.6.3. ONC/polimēru nanokompozītu iegūšana samaisot kausējuma ar valčiem

Valči ir iekārta, kuros izmanto bīdes spēkus, ko rada veltni, lai samaisītu, disperģētu vai homogenizētu dažādus materiālus. Valču iekārtas galvenā konfigurācija sastāv no diviem vai trim blakus esošiem cilindriskiem veltniem, no kuriem katrs griežas ar atšķirīgu ātrumu (ātrumu atšķirība 1/1,1–1/1,4) un virzienu. Maisīšanas laikā starp veltniem iestāda spraugu (10–500 μm), lai polimērs veidotu „valni” maisoties starp veltniem (1.17. att.). Lai izjauktu ONC saišķus un disperģētās ONC izkliedētu polimēra matricā, tiek izmantoti veltnu radītie bīdes spriegumi (0,1 MPa) [107–109].



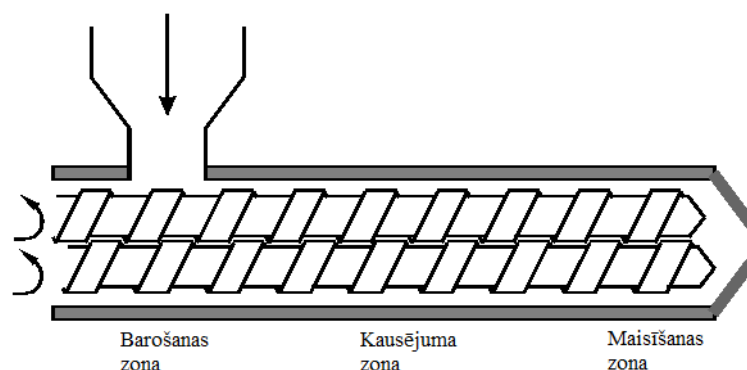
1.17. att. Divu veltnu valči [109].

Kā minēts literatūrā, valču izmantošana, lai disperģētu ONC polimēra matricā tiek atzīta par pieņemamu veidu, lai sasniegtu labu ONC dispersiju. Tomēr pastāv arī dažādi uzskati par šīs tehnikas izmantošanu ONC disperģēšanai. Piemēram, minimālā sprauga, ko var iestādīt starp veltniem ir apmēram 5–10 μm , kas ir samērojama ar ONC garumu, bet ir daudz lielāka par individuālu ONC diametru. Šādas dimensionālas neatbilstības starp iespējamo spraugu starp veltniem un ONC dimensijām dēļ, var uzskatīt, ka valčos var labāk disperģēt lielus ONC aglomerātus mazākos submikrolīmeņa aglomerātos. Kaut gan pastāv iespēja, ka valcēšanas laikā individuālas ONC var arī tikt atdalītas no aglomerātiem [110].

1.6.4. ONC/polimēru nanokompozītu iegūšana ar ekstrūzijas maisīšanu

Ekstrūzijas maisīšana ir populāra metode, lai disperģētu ONC polimēros, ieskaitot lielu daļu termoplastus. It sevišķi plaši tiek lietoti divu gliemežu ekstrūderi, lai iegūtu ONC/polimēru maisījumus un to koncentrātus. Divu gliemežu ekstrūderu modulārais dizains atļauj nanokompozītu pārstrādes procesu pielāgot pārstrādājamajam materiālam. Piemēram, gliemeži var būt korotējoši vai pretējos virzienos rotējoši un ar dažādiem sazobes veidiem. Papildus tam, divu gliemežu ekstrūderu konfigurācija var tikt mainīta, izmantojot gliemežu konstrukciju ar dažādu materiāla transporta, samaisīšanas un cita veida konfigurāciju, lai

sasniegtu dažādu ONC/polimēru nanokompozītu labu komponentu samaisīšanu [109]. Shematisks divu gliemežu ekstrūdera zīmējums parādīts 1.18. attēlā.



1.18. att. Korotējošu divu gliemežu ekstrūdera shēma [111].

Ekstrūzijas maisīšana ir praktiski izdevīga ONC/polimēru nanokompozītu ar lielu pildvielas saturu iegūšanai. Tomēr jāievēro piesardzība, lai novērstu ONC bojājumus dēļ lieliem bīdes spriegumiem, kas vienmēr pastāv ekstrūzijas procesos. Šāds polimēru kausējuma pārstrādes veids ir noderīgs it īpaši industriālajā ražošanā, jo pārstrāde ar ekstrūderi nepieprasa dažādus papildus pārstrādes procesus. Tomēr, līdz šim daudz pētītā un optimizētā pārstrāde kausējumā galvenokārt fokusējas uz laboratorijas izmēra mikromaisītājiem. Lielāka mēroga iekārtu pielietošana ONC/polimēru nanokompozītu pārstrādē nav tikai iekārtu izmēru jautājums, bet arī ļoti atšķirīgu reoloģisko un termodinamisko procesu jautājums [112–114].

Jāatzīmē, ka augstāk minētās ONC disperģēšanas metodes nav vienīgās, kas tiek pētītas. Daudzi nesenie pētījumi ir bieži balstīti uz augstāk minēto metožu kombinētu izmantošanu, piemēram, US un ekstrūzijas kombināciju [115]. Piedevām, pētniekiem vajadzētu paturēt prātā, ka nepastāv universāla metode, lai panāktu perfektu ONC disperģēšanu dažādās polimēru matricās. Dažādi faktori, kā, piemēram, fizikālie (ciets vai šķidr) un ķīmiskie (termoreaktīvs vai termoplastisks) polimēra matricas stāvokļi, ONC dimensijas un koncentrācija, arī pašu metožu pieejamība un pārstrādes procesi būtu jāņem vērā izvēloties atbilstošu ONC disperģēšanas un iemaisīšanas paņēmieni matricā.

Viens no plašāk pētītajiem polimēriem, kas tiek izmantots kā matrica ONC/polimēru kompozītmateriālu iegūšanai ar kausējuma pārstrādes metodēm ir PK. Piemēram, iegūti PK/DONC kompozīti izmantojot divu gliemežu ekstrūderus un mikromaisītājus (gandrīz visos pētījumos izmantojot *DACA Instruments* mikromaisītāju) [116–122], kausējumā pārstrādājot komerciālu *Hyperion Catalysis International* PK koncentrātu ar 15 % DONC masas koncentrāciju [123–127] un veidojot komerciālu PK koncentrātu maisījumus ar polietilēnu (PE) [128, 129], PP [130] un elastomēriem [131].

PP/ONC nanokompozītu iegūšanā ar kausējuma pārstrādi pārsvarā tiek izmantotas *Nanocyl SA* [132–134], *Bayer* ražotas ONC [135], citas komerciāli pieejamas ONC [136, 137], laboratorijā iegūtas ONC [138], kā arī ONC koncentrāti [139–141].

Izmantojot kausējuma pārstrādes metodes pētīti arī PE/ONC nanokompozīti [142], kā arī par ONC matricu izmantojot augsta blīvuma polietilēnu (ABPE) [143, 144], zema blīvuma polietilēnu (ZBPE) [145] un lineāru zema blīvuma polietilēnu (LZBPE) [146].

Izmantojot ekstrūzijas metodes pētīti polietilēntereftalāta (PET) ONC nanokompozīti [147–149] un izmantotas arī citas polimēru matricas kā, piemēram, poliamīds (PA) [150], politrimetilēna tereftalāts (PPT) [151] un PMMA [152].

1.6.5. *In situ* polimerizācija

Pēdējos gados *in situ* polimerizācija ir tikusi ļoti plaši pielietota polimēriem piepotētu ONC iegūšanai un attiecīgo ONC/polimēru kompozītu materiālu pārstrādei. Galvenā šīs metodes priekšrocība ir tāda, ka tā atļauj pievienojot polimēra makromolekulas ONC vai iegūt nanokompozītus ar augstu ONC koncentrāciju un ļoti labu savietojamību ar gandrīz jebkuru polimēra matricu. Šī metode ir galvenokārt svarīga nešķīstošu un termiski nestabilu polimēru, kurus nevar pārstrādāt ar šķīduma vai kausējuma metodēm, pārstrādei. Atkarībā no polimēra molekulmasas un molekulmasas sadalījuma, *in situ* polimerizācijas pārstrādei var tikt izmantotas ķēžu pārnese, radikāļu, anjonu, ķēžu atvēršanās u.c. polimerizācijas reakcijas. Ir svarīgi atzīmēt, ka polimerizācijai progresējot un palielinoties viskozitātei reakcijas vidē, *in situ* polimerizācijas reakcijas pakāpe var samazināties [90].

In situ polimerizācija tiek izmantota kā efektīva metode, lai panāktu vienmērīgu ONC dispersiju termoreaktīvos polimēros. Šajā metodē ONC tiek sajauktas ar monomēriem, vai nu šķīdinātāja klātbūtnē vai bez tā un tad monomēri tiek polimerizēti notiekot pievienošanās vai polikondensācijas reakcijām, pievienojot cietinātājus vai sašūšanās aģentus pie paaugstinātām temperatūrām. Šīs metodes viena no galvenajām priekšrocībām ir tāda, ka var izveidoties kovalentās saites starp funkcionalizētām ONC un polimēra matricu, kā rezultātā tiek iegūts kompozīts ar ievērojamām mehāniskajām īpašībām, pateicoties stiprām starpfāžu saitēm [153–155].

Ar *in situ* polimerizācijas metodi iegūti nanokompozīti izmantojot pašsintezētas un komerciāli pieejamas ONC, izmantojot tādas plaši lietotas polimēru matricas kā PS [156–158], PP [159, 160], PMMA [158, 161], PA [162, 163], PET [161], PE [165] un poliamīds (PI) [166].

Tabulā 1.3. parādīts aprakstīto ONC/polimēru nanokompozītu iegūšanas metožu salīdzinājums, izvērtējot to priekšrocības un trūkumus.

ONC/polimēru nanokompozītu iegūšanas metožu salīdzinājums

ONC/polimēru nanokompozītu iegūšanas metodes	Priekšrocības	Trūkumi
Šķīduma metodes	• Iespējams izmantot zemas viskozitātes polimērus vai oligomērus. • Viena no plašāk pielietotajām laboratorijas metodēm.	• ONC bojājumi apstrādājot ar US. • Tiek izmantoti kaitīgi šķīdinātāji.
Kausējuma metodes	• Plašākā metode termoplastisku polimēru/ONC kompozītu pārstrādē. • Iespējama ONC orientācija ekstrūzijas un valcēšanas procesos. • Iespējama polimēru pulveru pārstrāde. • Iespējama liela apjoma ONC/polimēru kompozītmateriālu iegūšana. • Plaši izmanto polimēru/ONC koncentrātu iegūšanai un pārstrādei.	• Viskozitātes pieaugums ierobežo augstas ONC koncentrācijas (> 15 %).
In situ polimerizācijas metodes	• Izmanto nešķīstošu un termiski nestabilu polimēru/ONC kompozītu iegūšanai. • Izmanto polimēru/ONC koncentrātu iegūšanai. • Iespējama polimēra makromolekulu piepotēšana pie ONC virsmas.	• Laikietilpīgs process.

1.6.6. Citas ONC/polimēru nanokompozītu iegūšanas metodes

Lai iegūtu ONC/polimēru nanokompozītus ar ļoti augstu ONC saturu vai dažiem īpašiem pielietojuma veidiem, pēdējos gados ir attīstītas tādas jaunas metodes kā densifikācija – ar ķīmiskā tvaika izgulsnēšanas metodi iegūts vertikālu ONC „mežs” kas piesūcināts ar epoksīdu [167, 168]. Ar šo metodi iespējams iegūt nanokompozītu ar orientētām ONC līdz 22 masas %, telpai starp ONC sasniedzot polimēra ķēžu garumu. No ONC novietojuma atkarīgās izotropiskās īpašības var izrādīties svarīgas siltuma vadāmībā, kā arī augstais ONC saturs ļauj kompozītā dominēt ONC īpašībām, polimēra matricai nodrošinot atbalstu (ONC pretestība lodzei bīdes vai spiedes ietekmē). Ar koagulanta vērpsanu šķiedru iegūšanai [169] iespējams iegūt nanokompozītu ar ONC šķiedru saturu līdz > 25 %. ONC slānīšu uzklāšanas metodes [170, 171] ir populāras, lai iegūtu caurspīdīgus, slāņainus, strāvu vadošus ONC kompozītus.

1.6.7. Priekšnoteikumi ONC/polimēru nanokompozītu iegūšanai

Lai veidotu ONC/polimēru kompozītus, nepieciešama informācija par ONC pildvielās:

1. Diametru un tā sadalījumu.

ONC diametrs, atkarībā no sieniņu skaita svārstās no 0,8–1,6 nm (VONC) līdz 5–16 nm (DONC) [172]. Piemēram, uz dažādiem katalizatoriem sintezētām VONC, to diametru sadalījums, kas noteikts ar Ramana spektroskopiju, izmantojot *Zeolite-L* katalizatoru, ar VONC vidējo diametru 1,40 nm pie katalizatora biezuma 2 Å, no spektra noteikts 1,79 nm, 1,44 nm, 1,38 nm, un 1,23 nm; izmantojot ZSM-5 katalizatoru, VONC ar vidējo diametru 1,96 nm, diametru sadalījums no spektra noteikts 2,12 nm, 1,83 nm, 1,46 nm, un 1,09 nm; izmantojot *MCM-41* katalizatoru, VONC ar vidējo diametru 1,67 nm, diametru sadalījums no spektra noteikts 1,84 nm, 1,70 nm, un 1,42 nm [173].

Ar lāzera ablāciju iegūtu DONC diametru sadalījums, iegūšanas procesā izmantojot Ar, Ne un He gāzes, izmantojot TEM tika noteikts 22,8 nm, 16,4 nm, un 10,4 nm, ar iekšējo sieniņu diametriem 3,5 nm, 4,5 nm, un 3,9 nm, pie vidējā sieniņu skaita 25, 18, un 10 [174].

2. Garumu un tā sadalījumu.

Piemēram, garumu sadalījums VONC, kas noteikts ar AFM, atrodas robežās no 100–800 nm [175].

Ar TEM noteikts DONC garumu sadalījums bija ar 32,2 % virs 2,5 μm un vidējo garumu 1,9 μm. Apstrādājot DONC 15 stundas ar tvaiku, ieguva maksimālo DONC garumu 2,07 μm pie vidējā garuma 0,58 μm [176].

3. Virsmas dabu un virsmas enerģiju.

Starpfāžu adhēzija starp ONC un polimēru ir atkarīga no ONC un polimēra virsmas enerģijām. Piemēram, virsmas enerģija DONC, izmantojot piliena metodi, tika noteikta 42,2 mJ/m². Starpfāžu adhēzija ar PK, PS, PE, PA un poliakrilamīdu (PAM) tika noteikta 88,8 mJ/m², 80,7 mJ/m², 72,6 mJ/m², 82,7 mJ/m² un 87,8 mJ/m² [177].

4. Piemaisījumiem un to saturu.

Piemēram, izmantojot plazmas atomu emisijas spektroskopiju tika noteikti piemaisījumi VONC un divsienu ONC paraugiem. VONC paraugiem tika konstatēti dažādu metālu piemaisījumi: Al 38 μg/g, Br 57 μg/g, Co 25 μg/g, Fe 2360 μg/g, Mo 9650 μg/g un S 200 μg/g. Divsienu ONC paraugiem tika konstatēti: Al 2 μg/g, Br 70 μg/g, Co 31 μg/g, Fe 3100 μg/g, Mo 9830 μg/g un S 50 μg/g [178].

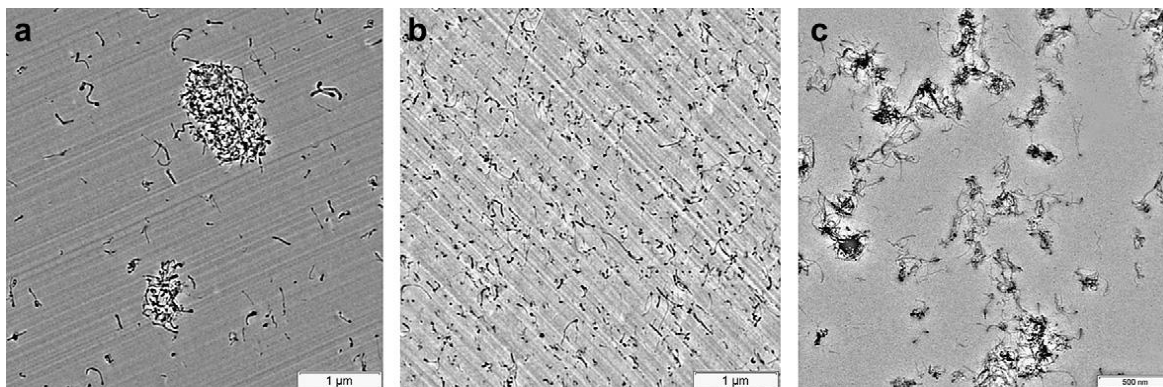
5. Aglomerātiem, to izmēriem un tilpuma masu.

Piemēram, DONC aglomerātu tilpuma masa no to izmēriem intervālā no 50–150 nm mainās no 0,834–0,510 g/cm³ [179].

Lai raksturotu kompozītā esošo ONC izvietojumu nepieciešama informācija par:

1. Pildvielas sadalījumu matricā.

Priekšstatu par ONC dispersiju un sadalījumu polimēra matricas tilpumā iespējams iegūt no SEM un TEM mikroskopijas. Pēc tam iegūtajos attēlos tiek identificēts atsevišķas pildvielas daļiņas un to aglomerāti. Tālāk, izmantojot matemātiskas attēlu apstrādes metodes, iespējams veikt ONC dispersijas un sadalījuma indeksa aprēķinus atkarībā no izmantotajām attēlu apstrādes metodēm [180]. Izmantojot TEM (1.19. att.) arī iespējams raksturot pildvielas izvietojumu polimēra matricā pirms un pēc kompozīta pārstrādes [181].



1.19. att. DONC dispersijas PK matricā TEM attēli: sākotnējie DONC aglomerāti PK koncentrātā (a); disperģētas DONC (b) un sekundārie DONC aglomerāti (c), kas izveidojušies kompozīta pārstrādes laikā [181].

2. Kompozīta blīvumu.

Neskatoties uz pieejamo informāciju par ONC blīvumu, atkarībā no to uzbūves parametriem [182] un sakārtotu ONC saišķu teorētiskiem blīvuma mērījumiem [183, 184], eksperimentāliem rezultātiem par ONC/polimēru nanokompozītu tilpuma masu ir pievērsta ļoti maza uzmanība. ONC/polimēru kompozītu blīvuma aprēķinos ONC blīvums tiek pieņemts tāds, lai tas atbilstu gaidāmajiem rezultātiem. Aditīvā blīvuma aprēķini uzrāda zemākas vērtības, kā eksperimentāli noteiktais blīvums [185, 186].

3. ONC orientācijas pakāpi.

Daļēja ONC orientācija veidojas ONC/polimēru kompozītu pārstrādes procesos materiāla plūsmas virzienā. Mehānisko īpašību atšķirības no ONC orientācijas virziena, piemēram, parāda TEM mikroskopijas un Knupa cietības rezultāti ekstrudētiem PMMA/ONC kompozītu paraugiem paralēli un perpendikulāri ekstrūzijas virzienam [187]. Teorētiski aprēķini parāda PMMA stiprības pieaugumu par 34 % pievienojot 8 % vienā virzienā orientētas ONC, salīdzinot ar nejaušā virzienā orientētām ONC, kas pie tādas pašas koncentrācijas dod 19 % stiprības pieaugumu [188]. Salīdzinot 2,3 % ONC izvietošanu PP matricā pie 0° līdz 90° orientācijas pieliktā spēka virzienam, PP/ONC nanokompozīts uzrāda 81,37 MPa lielu stiprību paralēli, jeb 0° pieliktā spēka virzienam un 34,76 MPa, un 30,95 MPa stiprību pie 90° ONC orientācijas un tīrai PP matricai [188].

4. ONC garuma izmaiņām.

Novērtējot ONC garuma izmaiņas ar reoloģijas mērījumiem un TEM, konstatēts, ka polimēru/ONC nanokompozītu pārstrādes laikā ONC ar lielu l/d attiecību daudz biežāk novēro garuma samazināšanos mehānisko spēku ietekmē [124, 190]. Precīzām ONC garuma izmaiņām pirms un pēc kausējuma pārstrādes, pielietota TEM metode uzrādīja, ka pēc pārstrādes kausējumā 50 % *Nanocyl NC 7000* un *Baytubes C150 HP* ONC tika novērots garuma samazinājumu par 30 % un 50 % [191].

1.7. ONC/polimēru nanokompozīti

Polimēru kompozīti, kas sastāv no pildvielas un polimēra matricas, ieskaitot termoplastus, reaktoplastus un elastomērus, tiek uzskatīti par relatīvi lēti un svarīgu materiālu grupu ar ļoti plašu inženierpielietojumu. Tradicionāli kompozītmateriāli sastāv no divu vai vairāku materiālu kombinācijas iegūstot īpašības, kas ir unikālas kompozītam un nevar tikt sasniegtas katram materiālam darbojoties individuāli. Piemēram, augsta moduļa oglekļa šķiedras vai stikla šķiedras tiek pievienotas polimēram, lai radītu stiegrotu polimēra kompozītu, kas uzrāda ievērojami uzlabotas mehāniskās īpašības, ieskaitot paaugstinātu stiprību, moduli un trieciena izturību. Tomēr, izmantojot tradicionālās mikroizmēra pildvielas, pastāv dažas vājās vietas polimēru kompozītu īpašību optimizēšanā. Parasti pildvielu saturs polimēru kompozītos ir apmēram 10–70 masas %, kā rezultātā tiek iegūts kompozīts ar lielu blīvumu un augstām materiālu izmaksām. Šādos gadījumos kompozītu modulis un stiprība bieži tiek zaudēta par labu augstai trieciena izturībai [192].

ONC tiek uzskatītas par ideālu pildvielu, lai iegūtu kompozītus ar uzlabotām īpašībām, jo to lielā l/d attiecība kombinācijā ar zemu blīvumu ir viena no fundamentālajām prasībām polimēra matricas pildvielām. Galvenais izaicinājums polimēru nanokompozītu iegūšanā ir veiksmīga ONC raksturīgo mehānisko un strāvas vadāmības īpašību pārnese makroskopiskā mērogā kompozītmateriālos. Vislielākā problēma lai to sasniegtu ir ONC disperģēšana. Efektīva slodzes pārnese nevar tikt sasniegta, ja ONC aglomerāti paliek polimēra matricā; ONC nepieciešams telpiski izkliedēt vismaz saišķos vai izolētā stāvoklī. ONC orientācija telpā arī tiek uzskatīta par svarīgu faktoru, lai uzlabotu kompozīta mehāniskās īpašības. Liela starpfāžu stiprība starp ONC virsmu un polimēra matricu arī ir nepieciešama, lai kompozītā realizētos efektīva slodzes pārnese [193].

ONC/polimēru kompozītu iegūšanai ir radītas dažādas metodes. Funkcionalizēšana tiek plaši izmantota, lai sasniegtu gan labu ONC dispersiju, gan labu slapējamību starp ONC un polimēra ķēdēm. Procesi, kas sastāv no vienkārši neapstrādātu ONC iemaisīšanas polimēra sistēmā (iegūstot kompozītu ar šķīduma metodi vai kausējumā) uzrāda tādu priekšrocību, ka tie ir savietojami ar liela mēroga ražošanu, bet no ONC reaglomerācijas fenomena šādā pārstrādē ir ļoti grūti izvairīties.

ONC/polimēru kompozītu mikromehānikas stiegrošanas parādības mehānismi nav viegli noskaidrojami dēļ materiālu īpašībām dažādos līmeņos. Starpfāžu sprieguma pārnese var tikt analizēta modelējot šķiedru izvilkšanu no matricas. Ja adhēzija starp ONC virsmu un polimēra matricu ir efektīva, plaisas izplatīšanās tiek aizkavēta ar savienošanos īpašību, palielinot materiāla izturību. Stiegrojums tādā veidā tiek garantēts pozicionējot nanodaļiņas garenvirzienā perpendikulāri plaisām, stiegrojot trauslo polimēra zonu ar ONC tiltiņiem. Rezultējošā ONC izvilkšana varētu būt noderīga lai aprakstītu mehāniskās stiegrošanas mehānismu ONC polimēru kompozītos [194, 195].

Pretēji no tradicionālajiem polimēru kompozītiem, kas satur mikronu izmēra pildvielas, ievadot nanoizmēra ONC polimēra sistēmā, rezultātā rodas ļoti šaura distance starp pildvielām, tādēļ kompozīta īpašības var tikt modificētas ļoti plašā diapazonā pat pie ļoti maziem pildvielas daudzumiem. Piemēram, ONC/epoksīda nanokompozīta elektriskā

vadāmība var tikt uzlabota par vairākām pakāpēm pievienojot mazāk kā 0,5 masas % ONC [196]. Kā aprakstīts iepriekš, ONC lieliskās mehāniskās īpašības kombinācijā ar citām ONC fizikālajām īpašībām der par paraugu lielam ONC/polimēru nanokompozītu potenciālajam pielietojumam. Šajā laukā notiekošie eksperimentālie pētījumi ir parādījuši dažus daudzsoļus rezultātus, kaut gan paredzami komerciāli panākumi pēdējos gados vēl nav iegūti. Piemēram, ONC/polimēru nanokompozīti ir vienas no vispētītākajām sistēmām tā dēļ, ka polimēra matrica var tikt viegli pārstrādāta izmantojot vienkāršas polimēru pārstrādes tehnoloģijas, nebojājot ONC struktūru, kas nākotnē būtu potenciāla priekšrocība pie nanokompozītu ar zemām ražošanas izmaksām [197].

1.7.1. ONC polimēru nanokompozītu mehāniskās īpašības

ONC stiprības-deformācijas rādītājiem kopā ar to zemo blīvumu, lielo l/d attiecību un lielo īpatnējo virsmas laukumu padara tās par ideālu kandidātu kompozītmateriālu stiegrojumam. Ir veikti pētījumi gan VONC, gan DONC pielietojumam lai stiegtu termoplastus, ieskaitot ABPE [198], PP [199], PS [200], PET [201], PVA [202], stirola-akrilāta kopolimēru (SAK) [203], PA [204] un PK [205], kā arī termoreaktīvus polimērus kā, piemēram, epoksīdus [206], putu PU [207] un fenola formaldehīda sveķus [208], u. c. plaši izmantotus polimērus.

ONC stiegrojošo efektu kompozītos nosaka ONC dispersija, l/d attiecība, pildvielas telpiskais novietojums un starpfāžu iedarbību starp ONC un polimēra matricu. L/d attiecībai jābūt pietiekami lielai, lai maksimāli nodrošinātu slodzes pārnese starp ONC un matricas materiālu un tādējādi sasniegtu labas mehāniskās īpašības. Ņemot vērā ONC diametru, garumu un aglomerāciju, izmantojot matemātisko modelēšanu, ir aprakstīti teorētiskie ONC/polimēru nanokompozītu ģeometriskie modeļi un stiprības rādītāji [209–211]. Piemēram, LDPE/ONC nanokompozītos pie 5 % ONC satura, DONC diametram izmainoties no 2–50 nm līdz 100–150 nm, kompozīta elastības modulis samazinās par 60 % un stiprība samazinās par 54 %. Turpretim pētot DONC garuma ietekmi uz ZBPE/ONC nanokompozīta īpašībām, DONC garumam palielinoties no 40–60 μm līdz 140–160 μm , kompozīta elastības modulis un stiprība palielinās par 52 % un 138 % [212]. Tomēr jāatceras, ka pie tik liela ONC satura atbilstoša ONC iemaisīšana polimēra matricā praktiski nav iespējama un konsekventi šāda kompozīta elastības moduļa un stiprības pieaugums būs daudz zemāks. Tāpēc praktiski iegūti rezultāti uzrāda tikai nelielus elastības moduļa un stiprības uzlabojumus. Piemēram, ONC/PP nanokompozīta, kas pildīts ar divu veidu DONC ar dažādām l/d attiecībām, mehāniskās īpašības uzrādīja, ka trieciena izturība un lūzuma stiprība nozīmīgi palielinājās tikai virs kompozītu stiklošanās temperatūras un šie rādītāji bija augstāki tiem paraugiem, kas bija pildīti ar lielākas l/d attiecības ONC. Tomēr attiecīgi ar DMTA mērītais kompleksais stiepes modulis uzrādīja ļoti nelielus uzlabojumus, kas bija mazāki par 10 %, iespējams dēļ vājajai saistībai starp ONC un polimēra matricu un arī ONC aglomerācijas dēļ [213]. Citā pētījumā ar modificētām DONC stiegtam LDPE/EOK kopolimēram pārsniedzot 1 % ONC saturu, elastības modulis un pagarinājums strauji samazinājās ar visu veidu modificētajām ONC, kam par skaidrojumu tika minēta strauja ONC aglomerātu veidošanās [214]. Komerciāli pieejamu ONC l/d attiecības ietekmi uz polimēru nanokompozītiem labi raksturo

pētījums par ABPE nanokompozītiem, kas stiegti dažādas l/d attiecības ONC pie 5 % ONC satura. Elastības moduļa pieaugumu par 66 % uzrādīja ONC ar l/d attiecību 300 kam sekoja ONC ar l/d attiecību 180, dodot 29 % elastības moduļa pieaugumu, funkcionalizētu ONC efekts izrādījās nenozīmīgs un citu vielu ONC uzrādīja vēl mazāku efektivitāti dēļ piemaisījumiem [215].

Kā iepriekš aprakstīts, ONC disperģēšanai tiek pielietotas daudzas dažādas metodes. Laba ONC dispersā fāze ne tikai padara lielāku pieejamo ONC virsmu saistībai ar polimēra matricu, bet arī novērš iespēju koncentrēties iekšējiem spriegumiem aglomerētajā pildvielā, kas nelabvēlīgi atsaucas uz kompozīta mehāniskajām īpašībām. Tomēr lai sasniegtu vienmērīgu ONC dispersiju nanokompozītos ir jāpārvar daudzi šķēršļi, kā ONC saturs ierobežojumi kompozītos, ONC garums un aglomerācija, kā arī matricas viskozitāte. Literatūras avotos ir uzrādīts kritiskais ONC saturs matricā, zem kura ONC stiegrojošais efekts palielinās, palielinot ONC saturu. Virs šī kritiskā ONC satura, ONC/polimēra kompozīta mehāniskās īpašības samazinās un dažos gadījumos tās samazinās pat zem matricas materiāla mehāniskajām īpašībām. Šādi novērojumi var būt saistīti ar grūtībām, ko sagādā vienmērīgas ONC dispersijas panākšana pie augsta ONC satura un polimerizācijas reakciju trūkums (izmantojot in situ nanokompozītu iegūšanas metodi vai termoreaktīvu polimēru pārstrādē) ko kaitīgi ietekmē augstais ONC saturs. Iepriekš minētie apstākļi kļūst vēl izteiktāki, ja ONC/polimēru nanokompozītu iegūšanā tiek izmantotas funkcionalizētas ONC [216].

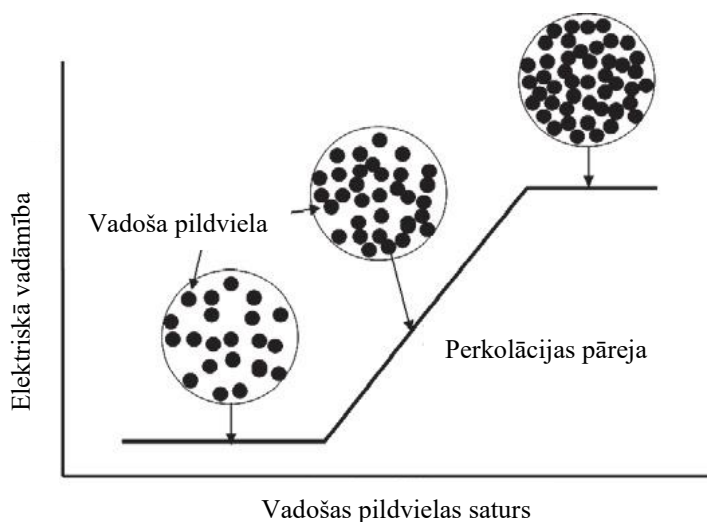
Atšķirība starp telpisku ONC orientāciju un vienā virzienā orientētu ONC novietojumu rada nozīmīgas dažādu kompozītu īpašību atšķirības. ONC orientāciju var uzskatīt kā speciālu ONC dispersijas gadījumu. Lai orientētu ONC polimēra matricā, kompozīta izgatavošanas laikā tiek izmantotas dažādas metodes, ieskaitot vibrāciju ekstrūzijas laikā [217], mehānisku stiepšanu [218], vērpsanu no kausējuma [219], elektriskā vai magnētiskā lauka pielietošanu [220, 221] u. c. metodes [222]. ONC orientācijas pakāpe kompozītā var būt atkarīga no diviem faktoriem: 1) ONC diametra jeb l/d attiecības un 2) ONC satura. Mazāks ONC diametrs var uzlabot ONC orientācijas pakāpi dēļ brīvākas ONC garenvirziena plūsmas kompozīta iegūšanas laikā; un augstāks ONC saturs samazina to orientāciju dēļ ONC aglomerācijas un tām tuvumā esošo ONC kustību ierobežojuma [223, 224]. Kamēr orientācija ir svarīga, lai uzlabotu stiprību un moduli, tā nav vienmēr izdevīga, jo orientētiem kompozītiem ir tomēr ļoti anizotropiskas mehāniskās īpašības, tas ir, mehāniskās īpašības pildvielas orientācijas virzienā var tikt uzlabotas, turpretim šīs īpašības tiek upurētas virzienā perpendikulāri pildvielas orientācijai [188, 225].

Līdzīgi kā ar šķiedrām pildītiem polimēru kompozītiem, ārējā slodze, kas pielikta ONC/polimēru kompozītiem tiek pārnesta uz ONC, ļaujot tām uzņemt lielāko daļu no pieliktās slodzes. Slodzes pārnese efektivitāte ir atkarīga no starpfāžu saistības starp pildvielu un matricu. Stipra starpfāžu adhēzija raksturo kompozītu ar augstām mehāniskajām īpašībām, kas darbojas caur slodzes pārnesei no matricas uz pildvielu. Ķīmiskā un fizikālā ONC modificēšana ir pierādījusi starpfāžu adhēzijas uzlabošanos. Publicētie rezultāti skaidri parāda, ka ONC funkcionalizēšana var uzlabot moduli, stiprību, kā arī nanokompozītu trieciena izturību [226].

1.7.2. ONC polimēru nanokompozītu elektriskās īpašības

Individuālu ONC elektriskā vadāmība atkarībā no to veida (VONC vai DONC) atrodas robežās no 10^4 – 10^6 S/m, ko var salīdzināt ar metālu elektrisko vadāmību. Šī ļoti augstā ONC elektriskā vadāmība, iegūstot polimēru nanokompozītus, ir palīdzējusi piešķirt vadāmību tādiem izolējošiem materiāliem kā polimēri. Izolējošo polimēru elektriskās vadāmības uzlabošana par vairākām kārtām ir sasniegta ar ļoti mazu ONC koncentrāciju, kas arī ir palīdzējis saglabāt citus polimēru īpašību aspektus kā optiskās īpašības, mehāniskās īpašības, zemu kausējuma viskozitāti u. c. [227].

ONC/polimēru nanokompozītu elektriskā vadāmība ir atkarīga no daudziem faktoriem ieskaitot ONC veidu, to l/d attiecību, virsmas īpašības un saturu. Lai skaidrotu strāvu vadošu pildvielu saturošu kompozītmateriālu un izolatoru veida matricu elektrisko vadāmību, var pielietot perkolācijas teoriju. Ja kompozītā strāvu vadošu pildvielu daudzums tiek pakāpeniski palielināts, notiek pāreja no izolatora uz strāvu vadošu materiālu. Kritiskais pildvielas saturs minētajā gadījumā tiek raksturots kā perkolācijas pāreja (1.20. att.), kur kompozīta mērītā elektriskā vadāmība strauji izmainās augstākā virzienā par vairākām kārtām dēļ tā, ka starp pildvielas daļiņām ir izveidojies nepārtraukts strāvu vadošs tīkls. Zem perkolācijas pārejas intervāla, strāvu vadošs tīkls nav pilnīgi izveidojies vai nepastāv un kompozīta elektriskās īpašības lielā mērā nosaka matricas materiāls. ONC koncentrācijai palielinoties virs perkolācijas pārejas, vidējā distance starp ONC samazinās līdz polimēra matricā izveidojas trīsdimensionāls ONC tīkls. Elektronu transports tādā gadījumā notiek ar tuneļefektu caur polimēru vai elektroniem pārvietojoties pa ONC saskares vietām [228, 229].



1.20. att. Perkolācijas pārejas attēlojums strāvu vadošos kompozītos [17].

Lai iegūtu strāvu vadošu tīklu kompozītā, strāvu vadošās pildvielas koncentrācijai jābūt virs perkolācijas pārejas. Parasti izmantojamās strāvu vadošās pildvielas ir mikroizmēra metāla pulveri vai oglekli saturoši materiāli, kā, piemēram, kvēpi, eksfoliēts grafiīts un oglekļa šķiedras. Lai sasniegtu perkolācijas pāreju ar šīm pildvielām, šo pildvielu saturam jābūt vismaz no 10–30 masas %, kā rezultātā kompozīts iegūst sliktas mehāniskās īpašības un lielu blīvumu [230, 231].

ONC/polimēru nanokompozītu mērītās elektriskās vadāmības vērtības tipiski atrodas intervālos no 10^{-5} līdz 10^{-2} S/cm virs perkolācijas sliekšņa [232]. Raugoties no kompozīta pārstrādes viedokļa, palielinot ONC saturu virs perkolācijas sliekšņa ir iespējams ļoti niecīgi ietekmēt kompozītu elektrisko vadāmību, jo maisījuma viskozitāte kļūst pārāk liela lai iegūtu no tukšumiem brīvus kompozītus, ja ONC saturs ir lielāks par 1 masas %. Tas savā ziņā limitē ONC izmantošanu ONC/polimēru nanokompozītos pielietojumam, kur ir nepieciešams augsts ONC saturs. Tādēļ, pārstrādes metodes, lai uzlabotu nanokompozītu elektrisko vadāmību zem perkolācijas sliekšņa vai tā tuvumā kļūst izšķirošas, lai iegūtu augstas vadāmības kompozītus. Pētījumi arī parāda, ka pildvielas perkolācijas sliekšņa koncentrācija un paša nanokompozīta strāvas vadāmība ir atkarīga no polimēra tipa, tā sintēzes metodes, ONC l/d attiecības, ONC aglomerācijas pakāpes, vienmērīga, telpiska individuālu ONC sadalījuma un to orientācijas. Tomēr nepastāv izteikta sakarība starp ONC perkolācijas pāreju vērtībām: piemēram, vērtības, kas minētas tipiskiem ONC/PET matricas nanokompozītiem mainās no 0,024 līdz vairāk par 1 masas %, atkarībā no ONC tipa (VONC vai DONC) un kompozītu iegūšanā izmantotajām pārstrādes metodēm [233–235]. Šīs lielās variācijas norāda uz to, ka ONC dispersijas pakāpe un virsmas īpašības, kas turklāt vēl tiek ietekmētas no funkcionalizēšanas metožu pielietojuma, kā arī pārstrādes apstākļiem, ir svarīgi rādītāji nosakot ONC/polimēru nanokompozītu elektriskās īpašības.

ONC nanokompozītu elektrisko vadāmību zīmīgi ietekmē arī ONC ķīmiskā funkcionalizēšana, jo tā uzlabojot ONC dispersiju sekmē strāvu vadošu kanālu veidošanos polimēra matricā vai arī tieši pretēji – samazina izolētu ONC elektrisko vadāmību, izjaucot to strāvu vadošo π saišu struktūru. Tādēļ ir svarīgi izmainīt modificēšanas apstākļus vai reaģentus, lai sasniegtu minimālas ONC elektrisko īpašību izmaiņas [236, 237]. Zīmīgs polimēra elektriskās vadāmības palielinājums, pievienojot ONC, noved pie ONC/polimēru strāvu vadošu nanokompozītu pielietojuma attīstības elektronikai un aviācijai, kur tiek izmantotas tādas šo kompozītu īpašības kā elektrostatiskā lādiņa novadīšana, elektromagnētiskās interferences (EMI) ekranēšana, daudzslāņu iespiedshēmas un strāvu vadoši pārklājumi [238, 239]. Elektronikas industrijas straujā attīstība pieprasa vieglu un efektīvu EMI ekranēšanas materiālu izgatavošanu darba vietas un apkārtējās vides aizsardzībai no datoru un telekomunikāciju aparatūras izstarotā starojuma, kā arī jūtīgas elektronikas aizsardzībai. Tādēļ strāvu vadoši polimēru nanokompozīti ir saņēmuši lielu uzmanību salīdzinot ar parastajiem metāliskiem EMI ekranēšanas materiāliem, dēļ zemā blīvuma, korozijas izturības, mehāniskajām īpašībām un pārstrādājamības priekšrocībām. ONC izmantošana ir ievērojami samazinājusi nepieciešamos pildvielas daudzumus, kas nepieciešami lai sasniegtu vēlamās EMI u. c. elektriskās īpašības, tādējādi samazinot nepieciešamo ONC daudzumu un izmaksas [240, 241].

1.7.3. ONC/polimēru nanokompozītu siltuma īpašības

ONC/polimēru kompozītu siltuma īpašības ir tik pat svarīgas kā to mehāniskās un elektriskās īpašības, jo šo īpašību noskaidrošana dod lielāku brīvību izvēlēties pārstrādes apstākļus un iegūtā produkta pielietojuma lauku. ONC/polimēru nanokompozītiem siltuma vadāmība ir atkarīga no vairākiem faktoriem, ieskaitot ONC saturu, l/d attiecību, ONC

dispersiju un to starpfāžu iedarbību ar polimēra matricu. Tādas ONC siltuma īpašības, kā augstā siltuma vadāmība un labā termiskā stabilitāte noved pie cerības, ka ONC varētu būt nodrošinātas funkcionālas pildvielas lai uzlabotu polimēru siltuma īpašības.

Pašlaik siltuma īpašību uzlabojumi, pievienojot ONC polimēru kompozītiem, izņemot dažus gadījumus, nav uzrādījuši pietiekami atzīmējamus rezultātus. Ir veikti pētījumi, lai pielietotu ONC kā siltumu vadošu pildvielu polimēru kompozītos un ir novēroti daži šo īpašību uzlabojumi. Piemēram, ir iegūti siltuma vadāmības rezultātu pieaugums ONC/epoksīda nanokompozītiem, ar ONC koncentrāciju no 0,1–0,5 masas % par 43–84 % [242]. Tomēr salīdzinot augstāk minēto pētījumu datus, atklājas, ka ONC/polimēru nanokompozītu siltuma vadāmība uzrāda minimālus uzlabojumus salīdzinot ar elektriskās vadāmības uzlabojumiem pie tā paša ONC satura. Ņemot vērā dažādos transporta mehānismus siltuma un strāvas vadāmībā, kas pastāv kompozītos, pētījumos ir noskaidrots, ka fononi, kas ir galvenie siltuma vadāmības nesēji, daudz labāk pārvietojas caur matricu nekā pa ONC tīklu dēļ siltuma vadāmības atšķirībām starp ONC un polimēru [243, 244].

Siltuma vadāmību arī ietekmē starpfāžu adhēzija starp ONC un polimēra matricu. Uzlabota ONC un polimēra starpfāžu iedarbība var kavēt fononu pārvietošanos pa ONC un palielināt starpfāžu termisko pretestību, ietekmējot (slāpējot) fononu vibrāciju svārstības. To pierāda pētījums, kurā salīdzināta funkcionalizētu un neapstrādātu ONC kompozītu siltuma vadāmība, parādot, ka siltuma vadāmība ir augstāka tiem kompozītiem, kas saturēja neapstrādātas ONC, kā tiem, kas saturēja ar amīnu funkcionālajām grupām funkcionalizētas ONC [245].

1.7.4. ONC/polimēru nanokompozītu kalorimetriskās īpašības

Ir novērots, ka ONC ievadīšana polimēra matricā, palielina stiklošanās pārejas temperatūru, kā arī kušanas un termiskās sadalīšanās temperatūras, dēļ samazinātās polimēru ķēžu un segmentu mobilitātes. ONC ievadīšana polimēra matricā arī uzlabo kristalizācijas ātrumu, jo ONC darbojas kā kristalizācijas aizmetņi, kas vienlaicīgi samazina pārstrādes laiku un uzlabo mehānisko stiprību. Iepriekšējos pētījumos ir noskaidrots, ka ONC pildviela polimēra matricā kavē tās kristalizāciju, kā arī noved pie lielāku kristāļu veidošanās. Piemēram, kā minēts pētījumā [246] pievienojot 0,25 masas % ar silānu funkcionalizētas DONC epoksīdam, strauji pieauga tā stiklošanās temperatūra no 147 °C uz 161 °C, kas bija pat lielāka kā nanokompozītam, kas saturēja nefunkcionalizētas ONC. Šī īpašība kļūst vēl izteiktāka, ja ONC tiek ievadītas termoplastiskās matricās, jo ONC var darboties kā polimēru kristalizācijas aizmetņi.

1.7.5. ONC/polimēru nanokompozītu reoloģiskās īpašības

Kompozīta viskozitātes un krājuma moduļa variācijas kā funkcija no rotācijas frekvences ir divas galvenās sakarības, ar kurām raksturo ONC/polimēru nanokompozītu reoloģiskās īpašības. Pētījumos [247, 248] noskaidrots, ka pie zemām rotācijas frekvencēm, pilnībā relaksējušās polimēra ķēdes uzrāda Ņūtona šķidruma viskozitātei tipisku nemainību. Pievienojot ONC, kompleksā viskozitāte η^* pie zemām frekvencēm ievērojami palielinās, turpretim viss viskozitātes līkņu raksturs nokrītas, palielinoties frekvencei pie noteikta ONC

satura, parādot, ka polimēra ķēžu relaksācija ONC ietekmē nanokompozītā samazinās. Nanokompozīta krājuma modulis G' pakāpeniski palielinās, palielinot frekvenci un ONC saturu, parādot pāreju no viskoza šķidruma uz uzvedību kā cietai vielai.

Līdzīgi elektriskajai perkolācijas pārejai, ONC/polimēru nanokompozītu reoloģijas pētījumi arī uzrāda pāreju no reoloģiskā stāvokļa (kur viskozitātes vai krājuma moduļa izmaiņas ir acīmredzamas, palielinot pildvielas saturu) uz uzvedību kā cietam ķermenim (kur viskozitāte vai krājuma modulis neizmainās vai tikai nedaudz izmainās, palielinot pildvielas saturu). Koncentrācija, pie kuras šī pāreja notiek, ir zināma kā reoloģiskā perkolācijas pāreja [249, 250].

Atšķirībā no elektriskās perkolācijas pārejas, ONC/polimēru nanokompozītu reoloģiskā perkolācijas pāreja ir stipri atkarīga no temperatūras. Piemēram, DONC/PC nanokompozītiem perkolācijas pāreja samazinās no 0,8–0,3 masas % paaugstinot temperatūru no 210–300 °C [251]. Šī novērojuma cēlonis ir tāds, ka nanokompozītu reoloģiskā uzvedība ir atkarīga no polimēra makromolekulu kustības un ONC iedarbības ar tām. Šī pildvielas un polimēra makromolekulu savstarpējā iedarbība var tikt ievērojami uzlabota pie paaugstinātām temperatūrām. Pretēji, elektriskajam perkolācijas pārejai ir nepieciešami ONC kontakti, lai izveidotu nepārtrauktu strāvu vadošu tīklu, kur temperatūras ietekme kļūst mazsvarīga. Kopš polimēra makromolekulas lielā mērā piedalās nanokompozīta reoloģiskajās norisēs, ir viegli saprast, ka ONC koncentrācijai, kas ir nepieciešama, lai iegūtu reoloģisko perkolācijas pāreju vajadzētu būt daudz mazākai kā ONC koncentrācijai elektriskajam perkolācijas sliekšnim. Piemēram, pētījumā [252] ir konstatēts, ka reoloģiskās perkolācijas pāreja DONC/PA6-ABS nanokompozītiem bija ap 1–2 masas % pildvielas satura, kas bija ievērojami zemāks kā attiecīgi elektriskais perkolācijas pāreja ap 3–4 masas %.

1.8. Secinājumi no pieejamās literatūras

1. Polimēru/oglekļa nanocaurulišu kompozītu īpašības ir atkarīgas ne tikai no komponentu tilpuma daļas, bet arī ONC veida (VONC, DONC), fizikālām īpašībām un ONC ģeometriskiem rādītājiem: diametra d , garuma l (garuma statistiskā sadalījuma), l/d attiecības (mēroga) u. c. parametriem.

2. ONC iegūšana vēl aizvien ir dārgs process, šķiedru ražošanas apjomi pieaug lēni.

3. Iegūtie produkti satur daudz defektus. No piemaisījumiem (citu oglekļa formu daļiņām un katalizatoru atlikumiem u. c.) iegūtajos produktos praktiski nav iespējams izvairīties.

4. Neatkarīgi no sintēzes metodes, ONC tiek iegūtas noturīgu aglomerātu veidā. To izjaukšana ievadot ONC polimēru matricā joprojām ir problēma. Pagaidām nav iespējams izmantot visu ONC stiegrojuma potenciālu, galvenokārt dēļ nespējam pilnīgi sadalīt aglomerātus ar esošajām disperģēšanas metodēm vai novērst aglomerātu veidošanos kompozīta veidošanās un pārstrādes procesos.

5. Praktiski visas esošās ONC aglomerātu izjaukšanas metodes rada ONC bojājumus, piemēram, sagrauj DONC sieniņu struktūru, samazina garumu. Tālākās pārstrādes laikā novērojama ONC reaglomerācija.

6. Ar dažādām metodēm iegūto ONC/polimēru kompozītu struktūras pētījumi parāda, ka līdzās izolētām un izkliedētām ONC novērojami aglomerāti, dispersijas neviendabība un tukšumi.

7. Pielietotās mikroskopijas metodes (galvenokārt SEM un TEM) nedod pilnīgu priekšstatu par ONC dispersijas un sadalījuma pakāpi polimēra matricā.

8. ONC/polimēru nanokompozītu iegūšanu ar lielu ONC koncentrāciju limitē straujš kausējuma viskozitātes palielināšanās, kas būtiski kavē aglomerātu izjaukšanu.

9. Izmantojot dažādas ONC virsmas ķīmiskās modificēšanas metodes, funkcionālo grupu pievienošanās iespējama galvenokārt šķiedras galos vai ar tiek modificēta ~ 10 % no ONC virsmas. Modificējot, iespējams sagraut ONC struktūru. Izmainoties virsmas sp^2 struktūrai ONC var zaudēt to raksturīgās īpašības (defektu vietas izkliedē elektronu un fononus, kas ir atbildīgi par ONC elektrisko un siltuma vadāmību).

10. Izmantojot kompozītu iegūšanu no polimēra šķīduma pietiekami plaši pētītas organiskajos šķīdinātājos šķīstošu polimēru – PS, PK, PMMA, kā arī ūdenī šķīstoša PVS nanokompozīti. Par nanokompozītiem, kas iegūti no SAK un PVA ūdens dispersijas, ir pieejami salīdzinoši maz pētījumu rezultātu. Ar šķīduma metodi iespējams iegūti nanokompozītus ar daudz labāku zema ONC satura dispersiju polimēra matricā, kas ļautu iegūt straujāku stiprības pieaugumu un perkolācijas sliekšni pie salīdzinoši zemas ONC koncentrācijas nekā ar kausējuma metodi iegūtiem polimēru/ONC nanokompozītiem.

11. Plaši pētīti ONC/polimēru nanokompozīti, kas iegūti no polimēra kausējuma – PK, PP, PE, PA, PET. Visbiežāk nanokompozītu iegūšanai tiek izmantoti maza tilpuma maisītāji (*DACA Instruments*, *Xplore* vai *HAAKE MiniLab* mikromaisītāji ar līdz 7 cm^3 lielu darba tilpumu), mazāk veltot uzmanību vienkāršākiem, jaudīgākiem samaisīšanas agregātiem (valči, lielākas jaudas ekstrūderi-maisītāji u. c.), kas būtu samērojami ar ražošanā pielietojamiem šo maisījumu iegūšanas ierīcēm.

2. METODISKĀ DAĻA

2.1. Izmantotie materiāli un to raksturojums

Šajā darbā par matricas materiāliem tika izmantoti komerciāli plaša patēriņa termoplastiski daļēji kristāliski polimēri:

1) vidēja blīvuma polietilēns (*Egypoptene MD 3804 U, Egyptian European Company*).
Daļiņu izmērs < 500 μm;

2) polipropilēna blokkopolimērs (*56M10, Sabic*);

3) polietilēntereftalāts (*Lighter C93, Equipolymers*).

Izmantoto termoplastisko polimēru svarīgākie rādītāji atspoguļoti 2.1. tabulā.

2.1. tabula

Izmantoto termoplastisko polimēru raksturlielumi (ražotāju dati)

Fizikālās īpašības	PE <i>MD 3804 U</i>	PP <i>56M10</i>	PET <i>Lighter C93</i>	Testēšanas metode
Blīvums, g/cm ³	0,938	0,905	1,342*	ISO 1183
Kausējuma indekss, g/10min				
190 °C/2,16 kg	4			ISO 1133
230 °C/2,16 kg		6,2		
260 °C/2,16 kg			36,5*	
Šarpī triecienizturība, kJ/m ² (ar iegriezumu)	20	13	2,3*	ISO 179
Stiepes tecēšanas robežspriegums, MPa	18	27	55	ISO 527
Stiepes sagraušanas robežspriegums, MPa	11*	23*	24	ISO 527
Stiepes sagraušanas pagarinājums, %	1400	600	250	ISO 527
E modulis stiepē, MPa	610*	937*	2300	ISO 527
E modulis liecē, MPa	750	1550	2100	ISO 178

* Raksturlielumi noteikti eksperimentāli.

Otrs izmantojamo matricas materiālu veids bija polimēru ūdens dispersijas:

1) polivinilacetāta 42 % dispersija ūdenī, kas stabilizēta ar polivinilspirtu (*FINNDISP HW 1, Forcit*);

2) stirola-akrilāta kopolimēra 50 % dispersija ūdenī, kas stabilizēta ar anjonu emulsijas aģentu (*FINNDISP A 10, Forcit*).

Polimēru dispersiju svarīgākie ražotāju sniegtie rādītāji atspoguļoti 2.2. tabulā.

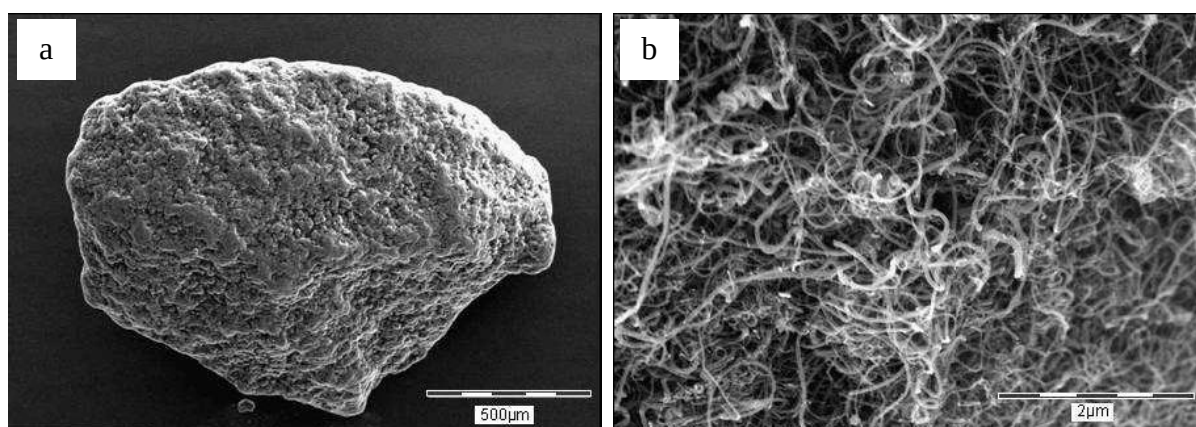
2.2. tabula

Izmantoto polimēru dispersiju raksturlielumi (ražotāju dati)

Fizikālās īpašības	PVA	SAK
	<i>FINNDISP HW 1</i>	<i>FINNDISP A 10</i>
Dispersijas viskozitāte pie +23 °C, mPa·s	12000–20000	200–1000
pH	4–5	7,5–8,5
Vidējais polimēra daļiņu izmērs, μm	3–4	0,1
Stiklošanās temperatūra, °C	30	19
Blīvums, g/cm ³	1,07	1,04
Glabāšanas laiks, mēneši	12	12
Salizturība	laba	apmierinoša
Plēves vidējā ūdens absorbcija, %	31	14

Kā darbā izmantojamo polimēru matricu modificējošas pildvielas tika izmantotas DONC un dažādu veidu komerciāli DONC/polimēru koncentrāti:

1) PE, PVA un SAK polimēru modificēšanai tika izmantoti firmas *Bayer* piegādātie DONC aglomerāti: *Baytubes C 150 P* (2.1. att.). *Baytubes* DONC aglomerāti sastāv no DONC ar mazu ārējo diametru, mazu diametru sadalījumu un lielu *l/d* attiecību. *Baytubes* ražotas ar *Bayer* kompānijā izstrādātu augstas ražības procesu, kas balstīts uz ķīmiskās izgulsnēšanas no tvaika fāzes metodi. Pēc ražotāja sniegtās informācijas šajā procesā iegūtajām DONC ir augsta tīrības pakāpe (> 95 %), zema katalizatoru atlikumu koncentrācija un DONC sastāvā praktiski nav brīvais amorfa ogleklis.



2.1. att. *Baytubes C 150* DONC SEM attēli 500 μm (a) un 2 μm palielinājumā (b).

Baytubes C 150 P raksturīgās īpašības parādītas tabulā 2.3.

2.3. tabula

Baytubes C 150 P raksturlielumi	
Fizikālās īpašības	Rādītājs
Tīrības pakāpe	> 95 %
Brīvā amorfā oglekļa saturs	nav novērots
Ārējais diametrs, nm	13–16
Iekšējais diametrs, nm	4
Garums, μm	1–10
Tilpuma masa, kg/m^3	130–150

2) PE modificēšanai tika izmantota *Nanocyl 9000* (*Nanocyl S.A.*) pildviela, kas satur augsta blīvuma polietilēnā predisperģētu augstas koncentrācijas *Nanocyl 7000* DONC pildvielu ar DONC pildvielas saturu koncentrātā 31,6 %. Koncentrātā izmantoto *Nanocyl 7000* ārējais diametrs ir 9,5 nm un garums 1,5 μm . *Nanocyl 9000* ir izmantojams maisījumos ar poliolefīniem u. c. inženiernozīmes termoplastiem (PC, PA66). Koncentrāta kušanas temperatūra ir 130 °C un tas izmantojams ar standarta polimēru kausējuma pārstrādes metodēm.

3) PP un PET modificēšanai tika izmantoti no *Hyperion Catalysis International, Inc.* PP un PET predisperģēti DONC koncentrāti (produkta apzīmējumi attiecīgi: MB3020–01 un MB6815–00). *Hyperion Catalysis* koncentrātu kušanas temperatūras: PP MB3020–01 kušanas temperatūra 162 °C un PET MB6815–00 kušanas temperatūra 250 °C. Šajos koncentrātos izmantotas *FIBRIL* DONC ar ārējo diametru ~ 10 nm un garumu lielāku par 10 μm . *FIBRIL* DONC saturs PP MB3020–01 koncentrātā 20,39 % un PET MB6815–00 koncentrātā 15 %.

2.2. Kompozītmateriālu iegūšana

2.2.1. Iegūšana kausējumā

PE matricas nanokompozīti tika iegūti vispirms mehāniski samaisot PE pulveri ar *Baytubes C 150* ONC vai *Nanocyl 9000* ONC koncentrāta pulveri. Pirms samaisīšanas PE pulveri un samaisītās kompozīcijas žāvēja 60 °C temperatūrā 24 stundas. Tālāk PE pulveris, kā arī iegūtie PE/ONC saturošie pulveri ar ONC saturu 1, 2 un 5 m. % tika samaisīti ar laboratorijas valčos (2.2. att.).



2.2. att. Laboratorijas valči.

Temperatūra 160 °C karstajam veltnim tika izvēlēta 20 °C virs PE kušanas beigu temperatūras, ko noteica ar diferenciālās skenējošās kalorimetrijas metodi (skat. 2.4.6. nodaļu). Temperatūra 90 °C aukstajam veltnim tika izvēlēta 30 °C zem PE kušanas sākuma temperatūras, tādējādi panākot, ka valcējamais materiāls pārvietojas ap karsto veltni.

Vienas kompozīcijas valcēšanas ilgums bija aptuveni 7 min, kas tika izvēlēts, balstoties uz literatūrā [253–256] minētiem valcēšanas laikiem, iemaisot nanoizmēru pildvielas polimēru matricās. Pēc valcēšanas tika iegūts materiāls ar masu ~ 40 g, kuru sasmalcināja priekš tālākās pārstrādes ar spiedliešanas un presēšanas metodēm.

PP un PET matricas nanokompozīti tika iegūti ar *Thermo Electron Corporation* korotējošu divu gliemežu ekstrūderi – *PRISM TSE 16 TC*, kas aprīkots ar granulatoru (skat. 2.3. att.). Ekstrūdera galvenie parametri parādīti 2.4. tabulā.



2.3. att. Ekstrūderis *PRISM TSE 16 TC*.

2.4. tabula

Ekstrūdera *PRISM TSE 16 TC* galvenie parametri

Maksimālais gliemežu apgriezienu skaits	500 apgr/min
Maksimālā ekspluatācijas temperatūra	400 °C
Maksimālais spiediens cilindrā	100 bar
Gliemeža diametrs, <i>D</i>	15,6 mm
Gliemeža garums, <i>L</i>	400 mm
<i>L/D</i> attiecība	25
Ražība	0,5–10 kg/h
Apsildes zonu skaits	5

PP un PET granulas tika samaisītas ar PP *MB3020-01* ONC un PET *MB6815-00* ONC koncentrātu granulām. ONC masas saturs PP un PET nanokompozītos tika izvēlēts 1, 2 un 5 m. %. Pirms pārstrādes ekstrūderī PP/ONC maisījums tika žāvēts 24 stundas pie 80 °C un PET/ONC maisījums attiecīgi 24 stundas pie 170 °C. PP/ONC un PET/ONC kompozīciju ekstrūdera pārstrādes parametri parādīti 2.5. tabulā. PP/ONC pārstrādes temperatūras izvēlētas, lai pārklātu ar DSK metodi noteikto PP kušanas intervālu no 140–180 °C. PET/ONC pārstrādes temperatūras izvēlētas, lai pārklātu ar DSK metodi noteikto PET kušanas intervālu no 216–260 °C.

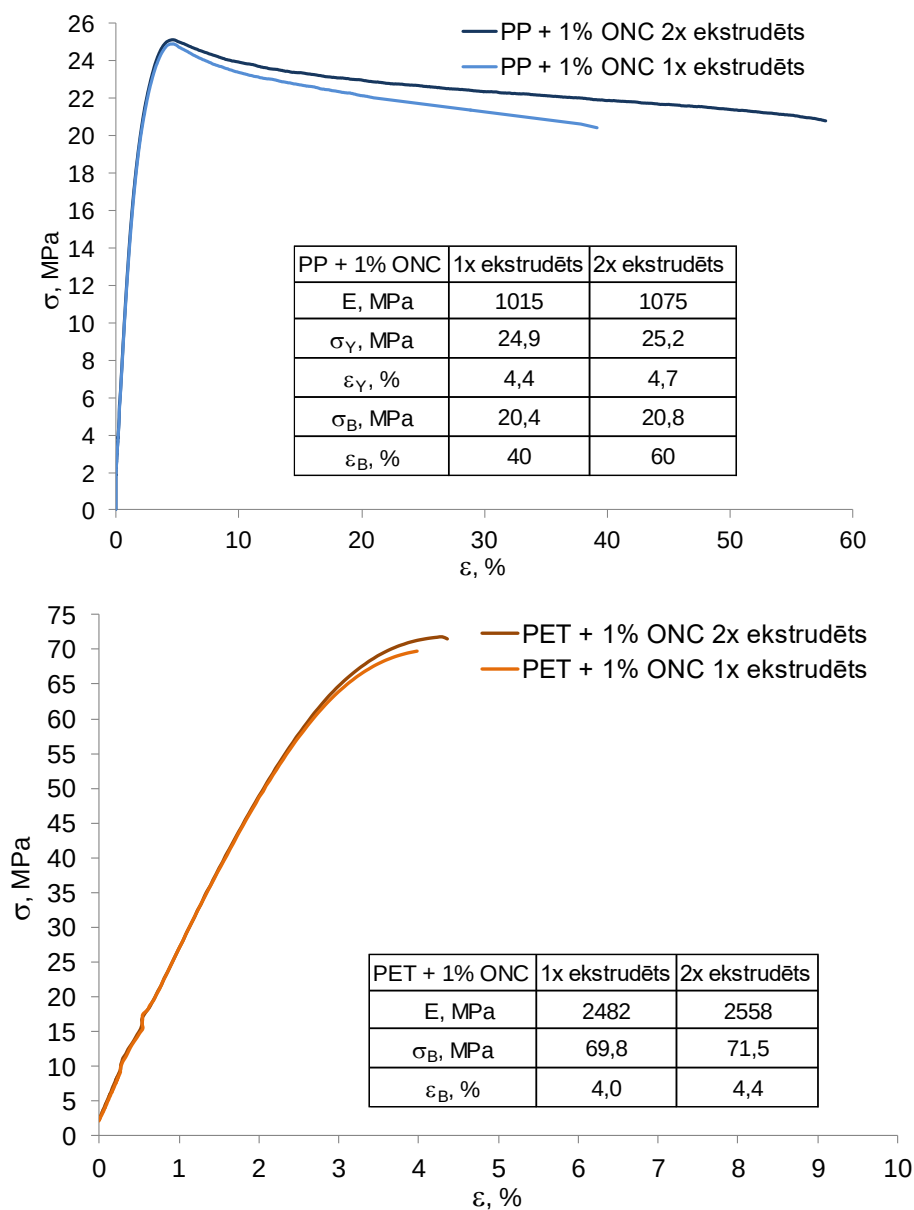
2.5. tabula

PP/ONC un PET/ONC kompozīciju pārstrādes parametri

Kompozīcija	Gliemežu apgriezieni, apgr/min	Temperatūru sadalījums pa apsildes zonām, °C				
		1	2	3	4	5
PP/ONC	100	160	170	180	190	200
PET/ONC	80	240	250	255	260	270

Ekstrūzijas laikā iegūto ekstrudātu atdzesēja ūdens vannā un sagranulēja, iegūstot PP/ONC un PET/ONC granulas. Lai panāktu vienmērīgu ONC izkliedi, kā aprakstīts literatūrā par PET [147] un PP [257] nanokompozītu ekstrūzijas metodēm, iegūtās kompozīcijas tika vēlreiz ekstrudētas pie tiem pašiem pārstrādes parametriem. Lai praktiski noskaidrotu ekstrūzijas ciklu ietekmi uz ONC iemaisīšanas kvalitāti, PP un PET

nanokompozītu paraugiem ar 1 m. % ONC koncentrāciju pēc pirmās ekstrūzijas tika paņemti paraugi un tika veikts stiepes mērījumu salīdzinājums ar otro ekstrūziju (2.4. att.).



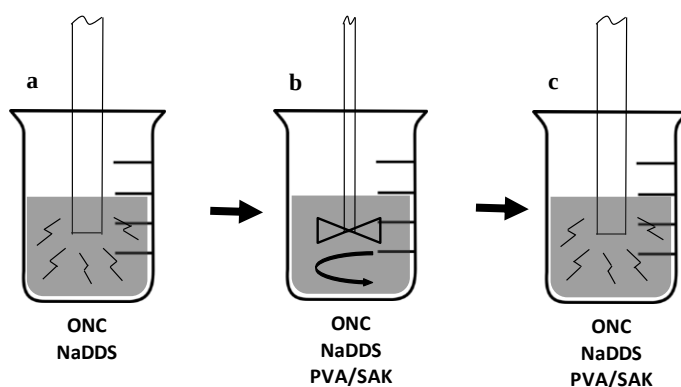
2.4. att. PP un PET nanokompozītu stiepes līkņu salīdzinājums pēc pirmās un otrās ekstrūzijas.

2.2.2. Iegūšana no dispersijas

Iegūšana no dispersijas tika izmantota PVA un SAK nanokompozītu iegūšanai. Sākumā ONC ar ultraskaņas iekārtu *UIS250V (Hielscher Ultrasonics GmbH)*, kas parādīta attēlā 2.5. tika disperģētas 50 ml destilātā ūdenī apmēram 30 min (2.6. att. a).

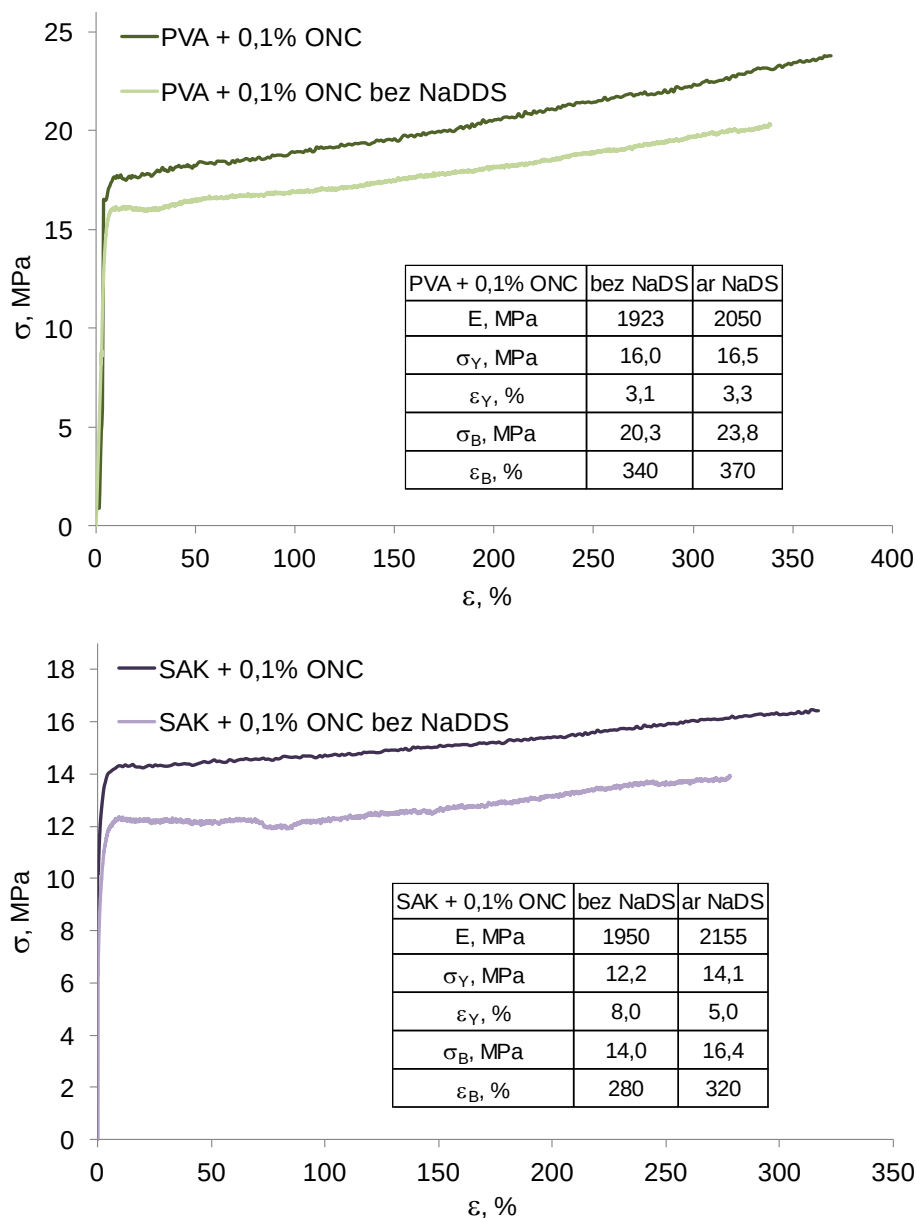


2.5. att. Ultraskaņas ģenerators *UIS250V*.



2.6. att. PVA/ONC un SAK/ONC dispersiju izgatavošanas metode.

Lai stabilizētu ONC ūdens dispersiju, izmantoja VAV – nātrija dodecilsulfātu, ko pievienoja apmēram 1 % no šķīduma masas. VAV ietekme uz ONC dispersijas stabilitāti tika pārbaudīta salīdzinot stiepes rādītājus PVA un SAK nanokompozītiem ar 0,1 m. % ONC koncentrāciju bez VAV un ONC disperģēšanā izmantojot VAV (2.7. att.).



2.7. att. PVA un SAK nanokompozītu stiepes līkņu salīdzinājums ar un bez VAV.

Iegūto ONC dispersiju pievienoja 200 ml PVA vai SAK dispersijai (2.6. att. b) un maisīja ar *Heidolph RZR 2052 Control* (*Heidolph Instruments GmbH & Co*) maisītāju (2.8. att.). Maisīšanas ilgums 30 min. Pēc tam 250 ml ONC/polimēra dispersiju (2.6. att. c) disperģēja ar ultraskaņas palīdzību 30 min un pašizgatavotos teflona rāmīšos atlēja plēves ar ONC koncentrāciju 0,01–2 m. %.

Pirms žāvēšanas atlietā parauga slāņa biezums bija ~ 4 mm. Plēves žāvēja uz nolīmeņota galda pie 20 °C temperatūras. Žāvēšana ilga 4 diennaktis. Pēc žāvēšanas iegūto plēvju biezums bija 0,15 mm.



2.8. att. Maisītājs *Heidolph RZR 2052 Control*.

2.3. Pētāmo paraugu iegūšana

PE/ONC, PP/ONC un PET/ONC stienīšu un lāpstiņu tipa paraugi Šarpī triecienizturības, mikrociētības, lieces un stiepes fizikālo īpašību pētījumiem tika iegūti ar laboratorijas vertikālo spiedliešanas mašīnu *Minijector 55* (*Miniature Plastic Molding*), kas parādīta 2.9. attēlā.



2.9. att. Vertikālā spiedliešanas mašīna *Minijector 55*.

Spiedliešanas temperatūru sadalījums pie PE, PP un PET nanokompozītu pārstrādes pa cilindra apsildes zonām parādīts 2.6. tabulā. Apsildes zonu temperatūras PE/ONC, PP/ONC un PET/ONC pārstrādei tika izvēlētas vadoties no to iegūšanas temperatūrām ar valčiem PE/ONC nanokompozītiem un ekstrūderi PP/ONC un PET/ONC nanokompozītiem.

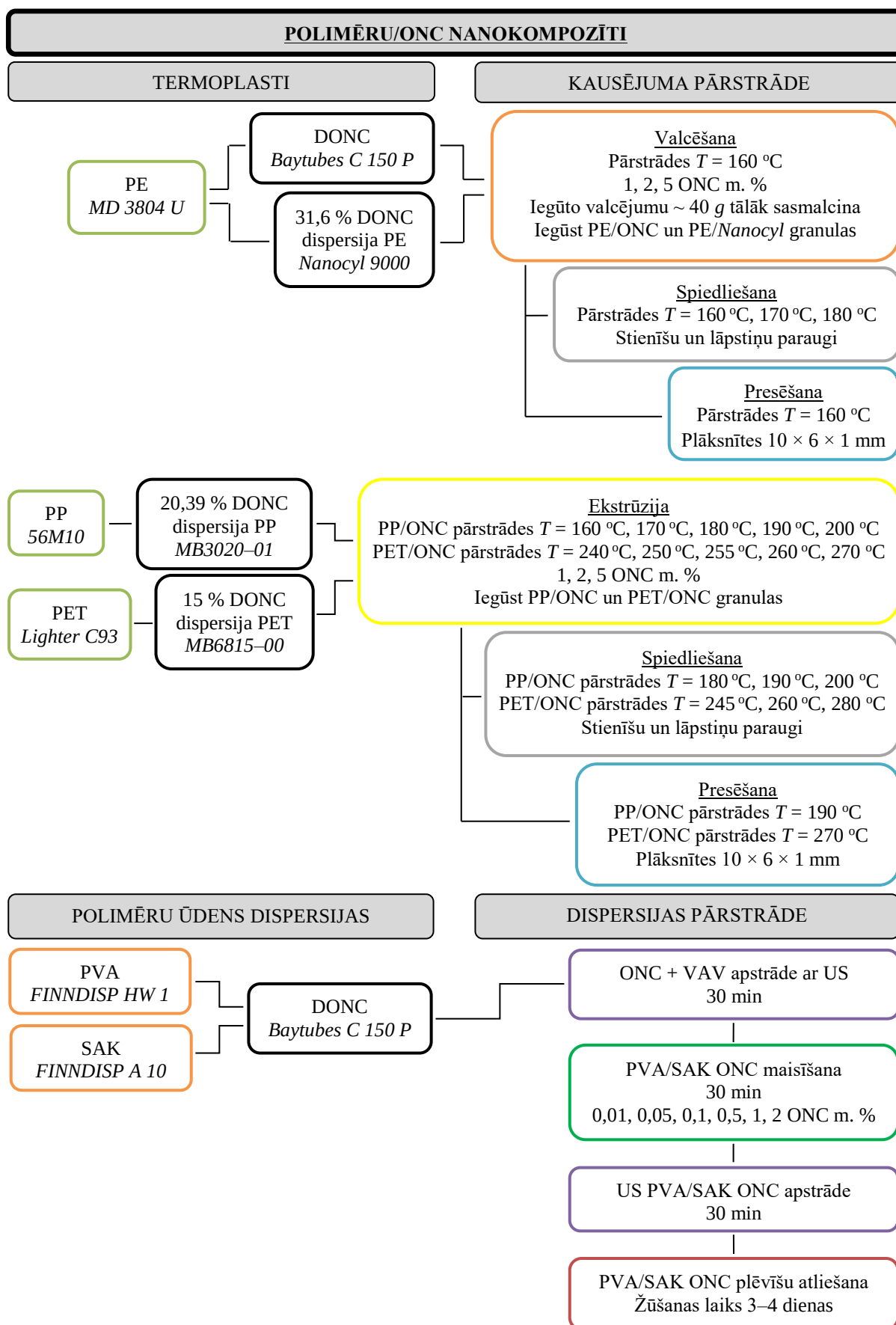
PE/ONC, PP/ONC un PET/ONC kompozīciju pārstrādes parametri

Kompozīcija	Temperatūru sadalījums pa apsildes zonām, °C		
	1	2	3
PE/ONC	160	170	180
PP/ONC	180	190	200
PET/ONC	245	260	280

PE/ONC, PP/ONC un PET/ONC paraugus kalorimetrisko, reoloģisko, morfoloģisko un struktūras īpašību pētījumiem izgatavoja presējot, izmantojot *Carver CH 4386* (*Carver Inc.*) laboratorijas hidraulisko presi (2.10. att.). Presēšanas temperatūras PE/ONC paraugiem 160 °C, PP/ONC paraugiem 190 °C un PET/ONC paraugiem 270 °C. Paraugi tika presēti zem 3 MPa liela spiediena. Presēšanas cikls sastāvēja no diviem posmiem: materiāla izkausēšanas starp apsildāmām platēm 1 min un presēšanas 1 min. Nopresētie paraugi pēc tam tika dzesēti istabas temperatūrā starp metāla plāksnēm. Pēc presēšanas tika iegūtas 10 × 6 mm lielas paraugu plāksnītes ar biezumu 1 mm.

2.10. att. Hidrauliskā laboratorijas prese *Carver CH 4386*.

Vispārēja polimēru nanokompozītu matricas polimēru, ONC modificējošo piedevu un kompozītu sastāva iegūšanas shēma parādīta attēlā 2.11.



2.11. att. Polimēru nanokompozītu iegūšanas shēma.

2.4. Pētījumu metodes

2.4.1. Morfoloģija

Kompozīciju paraugu kriolauzuma virsmas struktūra tika pētīta izmantojot skenējošo elektronu mikroskopu *Tescan Lyra3 XM*, kas parādīts 2.12. att.. Pētāmo paraugu laužuma virsma tika pārklāta ar plānu zelta kārtiņu un pētījumi tika veikti pie 15 kV elektronu paātrinātāja sprieguma.



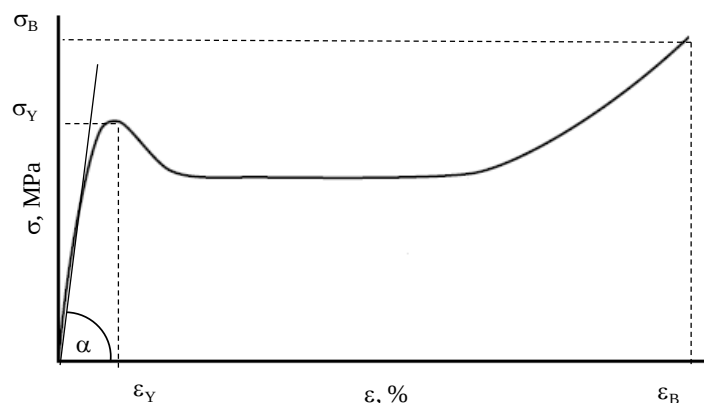
2.12. att. Skenējošais elektronu mikroskops *Tescan Lyra3 XM*.

2.4.2. Stiprības-deformācijas īpašības

Kompozīciju stiprības-deformācijas rādītājus stiepē un liecē noteica ar *Zwick/Roell* firmas materiālu testēšanas iekārtu *BDO–FB020TN* (2.13. att.). Stiepes pārbaudes veica saskaņā ar LVS EN ISO 527 pie konstanta deformēšanas ātruma 50 mm/min un +23 °C temperatūras. Tika noteikts sākotnējais elastības modulis $E = \lim(d\sigma/d\varepsilon)|_{\varepsilon \rightarrow 0}$ (MPa), sagraušanas robežspriegums σ_B (MPa), relatīvā deformācija pie sagraušanas ε_B (%), tecēšanas robežspriegums σ_Y (MPa) un tecēšanas relatīvā deformācija ε_Y (%) (2.14. att.). Elastības modulis tika noteikts 0,05–0,25 % robežās no relatīvās deformācijas pie deformēšanas ātruma 1 mm/min.



2.13. att. Materiālu testēšanas iekārta *Zwick/Roell BDO–FB020TN*.



2.14. att. Svarīgākie nosakāmie parametri no $\sigma(\varepsilon)$ līknes.

PE/ONC, PP/ONC un PET/ONC kompozītu lieces īpašības – lieces elastības moduli E_f (MPa), maksimālo lieces spriegumu σ_{fmax} (MPa) un deformāciju pie maksimālā sprieguma ε_{fmax} noteica saskaņā ar LVS EN ISO 178. Deformēšanas ātrums – 1 mm/min.

2.4.3. Triecienizturība pēc Šarpī metodes

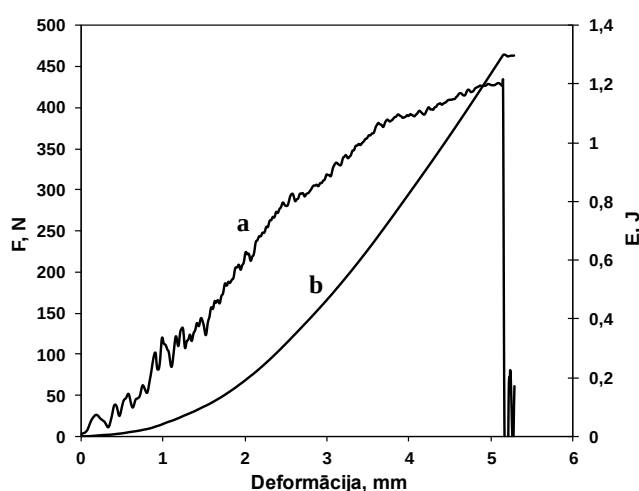
PE/ONC, PE/Nanocyl, PP/ONC un PET/ONC kompozītu triecienizturība paraugiem ar iegriezumu tika noteikta saskaņā ar LVS EN ISO 179–1, izmantojot Šarpī metodi un nosakot paraugu sagraušanai patērēto darbu A_T jeb triecienizturību (kJ/m^2), absorbēto trieciena enerģiju E (J) un sagraušanas spēku F (N). Paraugu sagraušanai tika izmantots veseris ar enerģiju 4 J. Uzņemto triecienizturības sagraušanas spēka un trieciena enerģijas līknes parādītas 2.15. attēlā. Triecienizturību A_T aprēķināja pēc formulas:

$$A_T = \frac{A \cdot 1000}{a \cdot b} \quad (2.1.)$$

kur A – absorbētā trieciena enerģija, J;

a – parauga biezums, mm;

b – parauga platums, mm.



2.15. att. Triecienizturības parametri: a) sagraušanas spēks F un b) trieciena enerģija E .

PE/ONC un PE/*Nanocyl* paraugi tika sagrauti pie $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ un PP/ONC un PET/ONC paraugi pie $+23\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūras. Instrumentētā triecienizturības noteikšanas iekārta Zwick 24 parādīta 2.16. attēlā.



2.16. att. Instrumentētā trieciena izturības noteikšanas iekārta Zwick 24.

2.4.4. Cietība

PE/ONC, PE/*Nanocyl*, PP/ONC un PET/ONC kompozītu mikrociētība tika noteikta ar *Vickers* mikrociētības testēšanas iekārtu *M-41* (2.17. att.), izmantojot regulāras četrstūra piramīdas dimanta indentoru (2.18. att.). Mikrociētība (MPa) tika aprēķināta pēc formulas:

$$H_v = \frac{2 \cdot P \cdot 9,807 \cdot \sin(\alpha/2)}{(d \cdot k \cdot n/1000)^2} = 1,854 \cdot \frac{P \cdot 9,807}{(d \cdot k \cdot n/1000)^2} \quad (2.2.)$$

kur P – izmantotā iespaiduma slodze, kg;

k – no svara atkarīgs korekcijas koeficients;

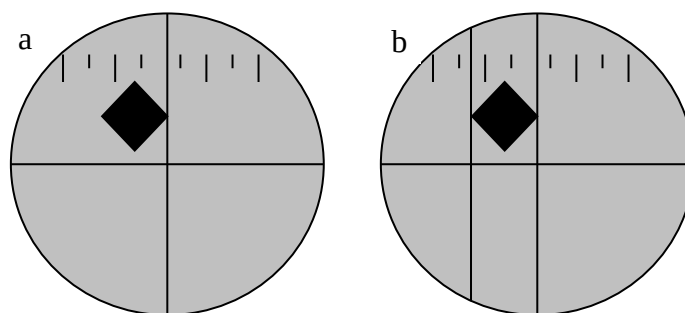
α – dimanta piramīdas starpskaldu leņķis, $\alpha=136^{\circ}$;

d – vidējais diagonāles garums, μm ;

n – iedaļas vērtība uz mērīšanas diska atkarībā no objektīva palielinājuma, μm .



2.17. att. *Vickers M-41* mikrociētības mikroskops.



2.18. att. Iespieduma diagonāles nolasīšanas princips: iespieduma novietošana attiecībā pret mikroskopa koordinātu sākumpunktu (a); diagonāles garuma nolasīšana mikroskopā (b).

2.4.5. Šļūdes īpašības

PE/*Nanocyl* kompozītu šļūdes īpašības lieces režīmā tika noteiktas uz šļūdes stenda (skat. 2.19. att. a) pēc LVS EN ISO 899–1. Piekārto atsvaru masa tika izvēlēta ar tādu aprēķinu, lai paraugu sākotnējā deformācija nepārsniegtu 1 %, kas atbilst elastīgās deformācijas apgabalam.

PVA/ONC kompozītu īslaicīgas šļūdes (1 h) īpašības tika noteiktas stiepes režīmā (2.17. att. b) pie konstanta stiepes sprieguma (2 MPa) un pie +20 °C temperatūras.

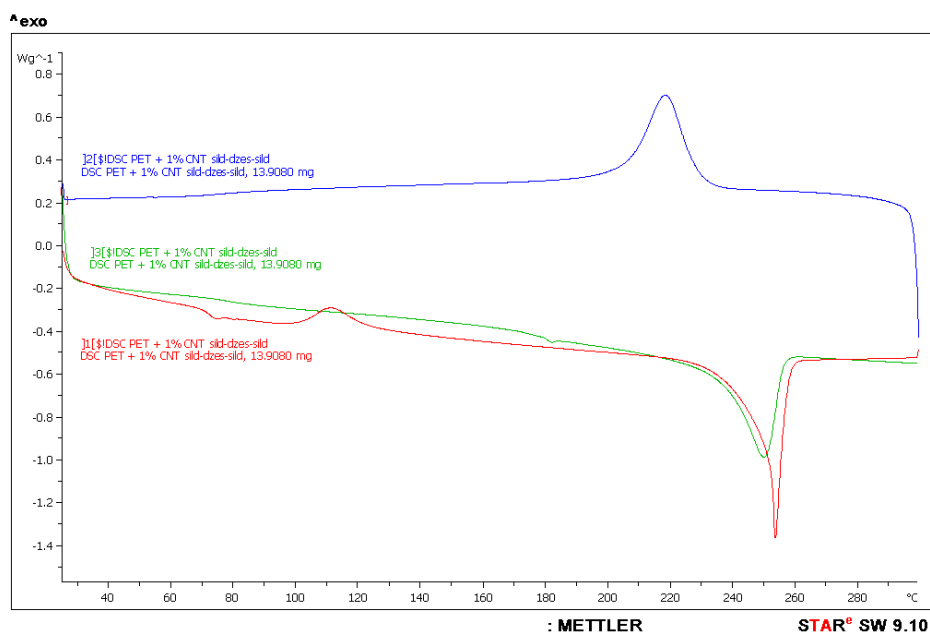


2.19. att. Lieces šļūdes stends (a) un stiepes šļūdes stends (b).

2.4.6. Diferenciāli skenējošā kalorimetrija un termogravimetriskā analīze

Izejas komponentu un maisījumu kompozīciju diferenciālās skenējošās kalorimetrijas (DSK) īpašības tika noteiktas pēc LVS EN ISO 11357, izmantojot *Mettler Toledo DSC 1/200W* iekārtu. Paraugiem tika noteikta stiklošanās temperatūra T_{st} , kušanas sākuma temperatūra $T_{s\text{ kuš}}$, kušanas maksimālā temperatūra T_k , kušanas beigu temperatūra $T_{b\text{ kuš}}$ un kristāliskās daļas kušanas siltuma efekts ΔH kristāliskuma pakāpes aprēķināšanai.

DSK termogrammas piemērs PET polimēram parādīts 2.20. attēlā.



2.20. att. PET sildīšanas-dzesēšanas-sildīšanas DSK termogramma.

Pētāmo paraugu kristalizācijas pakāpe (%) tika aprēķināta pēc formulas:

$$\chi = \frac{\Delta H_{\text{eksp}} \cdot \varphi}{\Delta H_{\text{teor}}} \quad (2.3.)$$

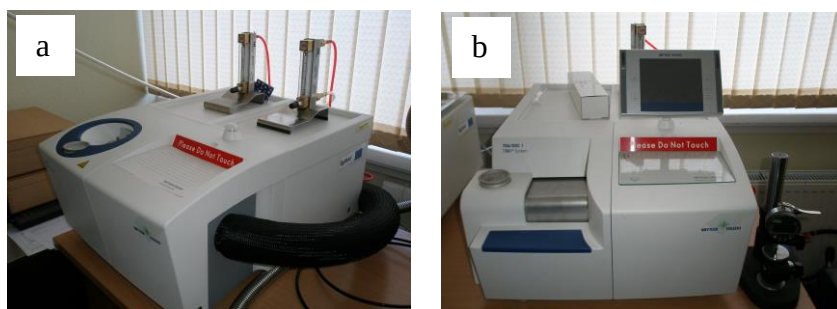
kur ΔH_{eksp} – eksperimentāli izmērītā parauga entalpija, J/g;

ΔH_{teor} – pilnīgi kristāliska polimēra entalpija, J/g;

φ – polimēra saturs kompozītā, %.

Testēšanas parametri un temperatūras intervāls tika izvēlēti atkarībā no pētāmo paraugu matricas materiāla. Eksperimenti tika veikti slāpekļa vidē. Pētāmo paraugu aptuvenā masa: ~ 10 mg.

Visu pētīto nanokompozītu termogravimetriskās analīzes (TGA) īpašības tika noteiktas pēc LVS EN ISO 11358, izmantojot *Mettler Toledo TGA1/SF* iekārtu. Paraugiem tika noteiktas masas izmaiņas laikā pie temperatūras režīma no +25 °C līdz +800 °C ar sildīšanas ātrumu 10 °C/min. Tika izmantoti paraugi ar aptuveno masu 10 mg, mērījumus veicot slāpekļa atmosfērā. DSK un TGA iekārtas parādītas 2.21. attēlā.



2.21. att. DSK iekārta *Mettler Toledo DSC 1/200W* (a) un TGA iekārta *Mettler Toledo TGA1/SF* (b).

2.4.7. Blīvums

Paraugu blīvumu ρ (g/cm³) spirtā +20 °C temperatūrā noteica saskaņā ar LVS EN 1183 A, izmantojot hidrostatiskās svēršanas aprīkojumu *YDK 01* kombinācijā ar *Sartorius KB BA 100* elektroniskajiem svariem (skat. 2.22. att.). Svaru precizitāte 0,00001 g. Blīvumu (g/cm³) aprēķināja pēc vienādojuma:

$$\rho = \frac{m_g \cdot \rho_s}{0,99983 \cdot m_s} + 0,0012 \quad (2.4.)$$

kur m_g – parauga masa gaisā, g;

m_s – parauga masa spirtā, g;

ρ_s – spirta blīvums, g/cm³;

0,99983 – korekcijas koeficients;

0,0012 – gaisa blīvums, g/cm³.



2.22. att. *Sartorius KB BA 100* elektroniskie svāri ar hidrostatiskās svēršanas aprīkojumu *YDK 01*.

2.4.8. Kausējuma reoloģiskās īpašības

Kompozīciju kausējuma indekss (*KI*) tika noteikts saskaņā ar LVS EN ISO 1133, izmantojot *ИИПТ-АМ* iekārtu (skat. 2.23. att.). Kausējuma indeksu PE/ONC kompozītiem noteica pie 190 °C; PP/ONC kompozītiem pie 230 °C un PET/ONC kompozītiem pie 280 °C temperatūras. Pieliktā slodze visos eksperimentos bija 2,16 kg.



2.23. att. Kausējuma indeksa noteikšanas iekārta *ИИПТ-АМ*.

Polimēru/ONC kompozītu reoloģijas mērījumus noteica izmantojot rotācijas reometru *REOLOGICA StressTech NOVA* (2.24. att.). Mērījumus veica konfigurācijā „plakne-plakne”, izmantojot plakni ar diametru 25 mm. Eksperimentus veica dažādās temperatūrās (PE/ONC un PP/ONC kompozītiem pie 190 °C un PET/ONC kompozītiem pie 270 °C).



2.24. att. *REOLOGICA StressTech NOVA* reometrs.

Kausējuma kompleksās viskozitātes η^* mērījumi tika veikti dinamiskajā oscilācijas režīmā pie dažādām leņķiskajām frekvencēm. No viskozitātes η^* atkarības no leņķiskās frekvences ω noteica komplekso moduli G^* :

$$|G^*| = |\eta^*| \cdot \omega \quad (2.5.)$$

No kompleksā moduļa tālāk izteica krājuma (G') un zudumu (G'') moduļus, un zudumu leņķi $\tan \delta$:

$$G^* = G' + iG'' \quad (2.6.)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.7.)$$

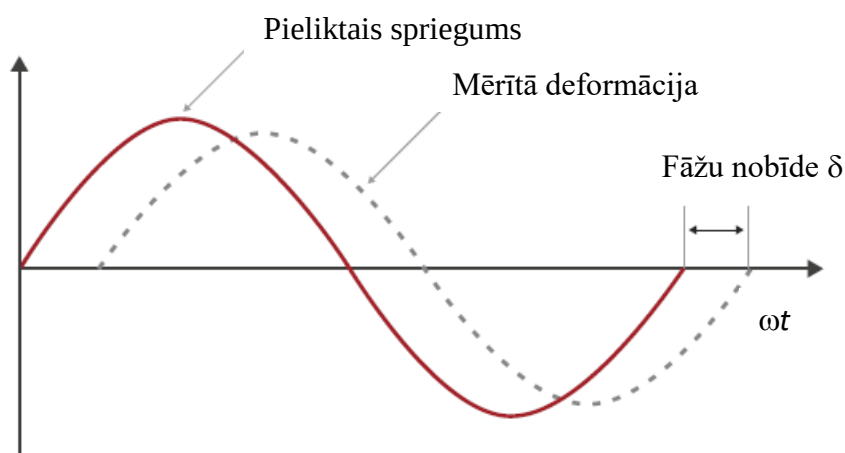
2.4.9. Dinamiskā mehāniskā termiskā analīze

Kompozīciju dinamiski mehāniskās īpašības stiepē (krājuma moduli E' , zudumu moduli E'' un zudumu leņķa tangensu $\tan \delta$) noteica saskaņā ar EN ISO 6721–2, izmantojot *Mettler Toledo DMA/SDTA861* iekārtu (2.25. att.). Eksperimenti stiepes slogojuma režīmā PVA/ONC un SAK/ONC kompozītiem tika veikti temperatūru diapazonā no –20 °C līdz +80 °C, PE/ONC kompozītiem no –150 °C līdz +60 °C, PP/ONC kompozītiem no –50 °C līdz +150 °C un PET/ONC kompozītiem no +20 °C līdz +150 °C izmantojot šķidrā slāpekļa dzesēšanu. Slogojuma frekvence 1 Hz.



2.25. att. Mettler Toledo DMA/SDTA861 iekārta.

Dinamiskās mehāniskās termiskās analīzes (DMTA) mērījuma laikā paraugam tiek pielikts oscilējošs spēks (spriegums). Tā rezultātā paraugs uzrāda oscilējošu deformāciju (2.26. att.). Parauga viskozi-elastīgā uzvedība izraisa sprieguma un deformācijas līkņu nobīdi, ko apzīmē ar fāžu nobīdi δ . Krājuma moduli E' iegūst no parauga elastīgās deformācijas, kas „sakrīt fāzē” ar pielikto spriegumu un zudumu moduli E'' iegūst no deformācijas, kas „nesakrīt fāzē” ar pielikto spriegumu. Zudumu leņķa tangenss $\tan\delta$ raksturo E'' un E' attiecību ($\tan\delta = E''/E'$).



2.26. att. DMTA mērījuma princips.

2.4.10. Dielektriskās īpašības

Dielektriskās spektroskopijas mērījumi pie istabas temperatūras frekvenču diapazonā no 10^{-2} līdz 10^6 Hz tika veikti ar plaša frekvenču diapazona dielektrisko spektrometru *Novocontrol Concept 50* (2.27. att.).



2.27. att. Dielektriskais spektrometrs *Novocontrol Concept 50*.

Pētāmo paraugu plēves tika ievietotas starp apzeltītiem elektrodiem ar 30 mm diametru. Mērījuma laikā tiek mērīta parauga kondensatora impedance:

$$Z^*(\omega) = Z' + iZ'' \quad (2.8.)$$

kur ω – pieliktā elektriskā lauka leņķiskā frekvence ($\omega = 2\pi f$).

No impedances iespējams noteikt dielektrisko caurlaidību pēc formulas:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega) C_0} \quad (2.9.)$$

kur C_0 – ekvivalentā kapacitāte starp kondensatora platēm.

No frekvences atkarīgo maiņstrāvas vadāmību iegūst no vienādojuma:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma' - i\sigma'' = \frac{d}{Z^*(\omega) A} \quad (2.10.)$$

kur d – attālums starp kondensatora platēm jeb elektrodiem;

A – elektroda virsmas laukums.

Pētāmajiem paraugiem tika noteikta relatīvā dielektriskā caurlaidība ε' , dielektriskās caurlaidības imaginārā daļa ε'' un maiņstrāvas vadāmība σ' (S/cm).

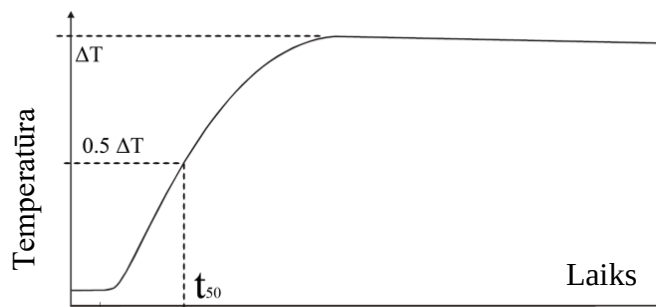
2.4.11. Siltuma īpašības

Pētāmo kompozīciju temperatūras vadītspējas koeficients a un īpatnējā siltumietilpība c tika noteikta ar *NETZSCH* firmas iekārtu *LFA 447 NanoFlash* (2.28. att.). Mērījumi tika veikti pie 20 °C, izmantojot paraugu turētājus ar diametru 12,6 mm. Pirms mērījuma paraugu virsma tika pārklāta ar grafitu.



2.28. att. NETZSCH iekārta LFA 447 NanoFlash.

Mērījuma gaitā parauga apakšējā puse tiek uzsildīta ar augstas intensitātes īsu ksenona gaismas impulsu. Temperatūras izmaiņas laikā uz parauga otras puses tiek reģistrētas ar infrasarkanās gaismas sensoru. Tipiska temperatūras-laika līkne parādīta 2.29. attēlā.



2.29. att. Temperatūras-laika līkne.

Iegūtās līknes matemātiskā analīze ļauj noteikt temperatūras vadītspējas koeficientu a . Pie adiabatiskiem apstākļiem temperatūras vadītspējas koeficients tiek aprēķināts pēc formulas:

$$a = 0,1388 \frac{l^2}{t_{50}} \quad (2.11.)$$

kur a – temperatūras vadītspējas koeficients, mm^2/s ;

l – parauga biezums, mm ;

t_{50} – laiks, kurā temperatūras kāpums parauga otrā pusē sasniedz pusi no maksimālās vērtības, s .

Vienādojums (2.11.) ir derīgs tikai ja ir piemēroti adiabatiski apstākļi jeb mērījuma laikā no parauga nenotiek siltuma zudumi. Šādu pieņēmumu var izdarīt, ja mērāmais paraugs ir ļoti plāns un tam piemīt liels temperatūras vadītspējas koeficients. Tādā gadījumā mērījuma laiks parasti ir ļoti īss (apmēram 100 milisekundes) un līdz ar to siltuma zudumus var neņemt vērā.

Īpatnējo siltumietilpību iegūst pie vieniem un tiem pašiem apstākļiem salīdzinot divu paraugu mērījumus, no kuriem references paraugam ir jau zināmas mērāmās īpašības. Salīdzinot abu paraugu maksimālās temperatūras, pētāmā parauga īpatnējo siltumietilpību iespējams aprēķināt pēc formulas:

$$c^{test} = \frac{T_{max}^{ref}}{T_{max}^{test}} \cdot \frac{(\rho \cdot l)^{ref}}{(\rho \cdot l)^{test}} \cdot c^{ref} \quad (2.12.)$$

kur *ref* un *test* – references un testējamais paraugs;

T_{max} – maksimālā reģistrētā parauga temperatūra, °C;

ρ – parauga blīvums, g/cm³;

l – parauga biezums, mm.

Paraugu siltuma vadāmība tika aprēķināta pēc formulas:

$$\lambda = \rho \cdot c \cdot a \quad (2.13.)$$

kur λ – siltuma vadāmība, W/mK;

ρ – parauga blīvums, g/cm³;

c – īpatnējā siltumietilpība, J/gK;

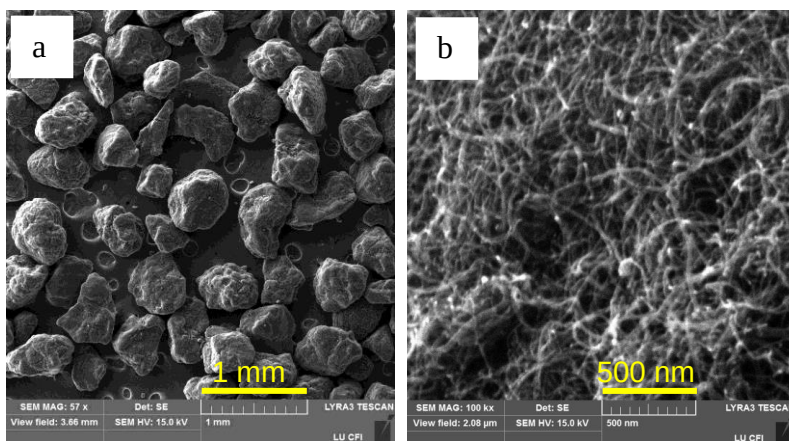
a – temperatūras vadītspējas koeficients, mm²/s.

3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

3.1. Struktūras īpašības

3.1.1. Morfoloģijas pētījumi

PVA, SAK un PE polimēru matricu *ONC* pildvielas *Baytubes C 150 P* SEM mikroskopijas pētījumi (3.1. att.) parāda, ka, kā minēts to specifikācijā (skat. metodisko daļu), *Baytubes C 150 P* veido atsevišķus aglomerātus ar izmēriem < 1 mm. Izveidojušos primāro *ONC* aglomerātu struktūra ir atkarīga no *ONC* iegūšanā izmantotās sintēzes metodes. Ar ķīmiskā tvaika izgulsnēšanas metodi iegūtās *Baytubes C 150 P* var raksturot ar blīvi aglomerētu struktūru, ko kopā satur savītas un samudžinātas *ONC*. *ONC* samudžināšanās rodas dēļ to sintēzes laikā iegūtiem struktūras defektiem, kā arī Van der Vālsa spēku iedarbībai starp *ONC*. Šādas formas pirmējie *ONC* aglomerāti var uzrādīt lielu kohezīvo stiprību un to disperģēšana var sagādāt grūtības [181, 258].



3.1. att. *Baytubes C 150 P* SEM mikrofotogrāfijas.

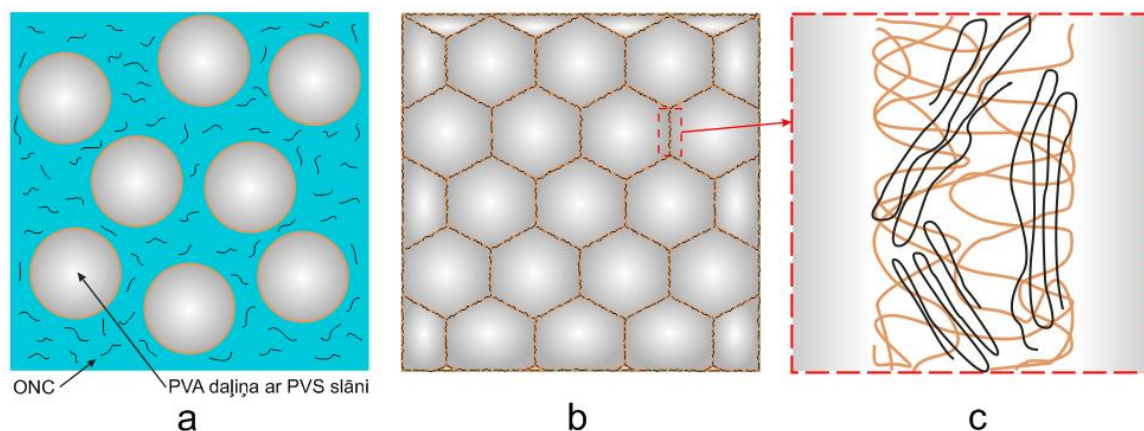
3.1.1.1. PVA/*ONC* nanokompozīti

Par matricu izmantojot PVA dispersiju, iegūtās plēvītes struktūru veido saaugušas mikroskopiskas polimēra daļiņas. Daļiņu saaugšana jeb koalescence notikusi plēvītes veidošanās laikā iztvaikojot šķīdinātājam un polimēra daļiņām savstarpēji satuvinoties līdz visbeidzot tās izveido cieši sakārtotu struktūru [259].

PVA daļiņu koalescenci novēro, veidojoties plēvītei no PVA dispersijas, kas stabilizēta ar PVS ar < 25 % vinilacetāta grupu saturu, kas tiek iegūts jau vinilacetāta polimerizācijas procesā. PVS makromolekulas uz ūdens dispersijā esošajām PVA daļiņām veido aizsargslāni, neļaujot tām saaugt, uzglabājot dispersiju. PVA daļiņām saaugot, starp tām saglabājas difūzais PVS slānis, aizņemot ≈ 11 % lielu tilpuma daļu no PVA tilpuma [260].

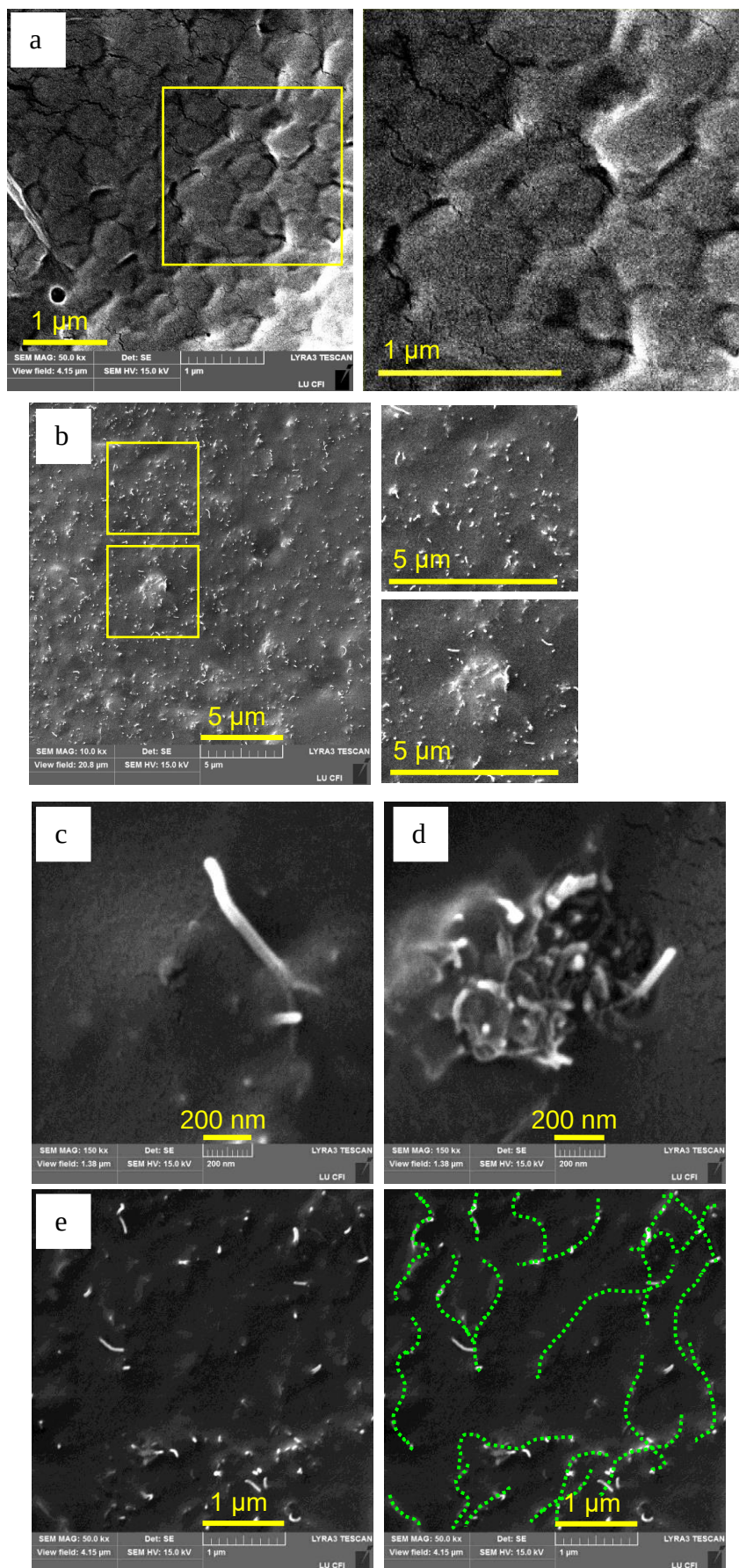
Veidojoties PVA/*ONC* nanokompozītu plēvītēm, *ONC* ieņem vietu starp PVA daļiņām esošajā PVS slāņa tilpum daļā (3.2. att.). Pie maksimālās *ONC* koncentrācijas (2 m. %), tās aizņem ≈ 1 % lielu tilpuma daļu kompozītā un tām būtu jābūt pieejamam pietiekami lielam brīvajam tilpumam, lai ievietotos difūzajā PVS slānī starp PVA daļiņām. Arī, kā iepriekš aprakstīts, PVA/*ONC* nanokompozītu SEM struktūras pētījumos [94, 202], veidojoties

PVA/ONC nanokompozītu plēvītei, ONC vienmēr ieņem vietu telpā starp PVA daļiņām. Taču vienlaikus pastāvošie ONC aglomerāti, kuru izmēri var būt lielāki par PVS slāņa biezumu, izjauc sakārtoto PVA daļiņu struktūru un PVA koalescence izzūd.



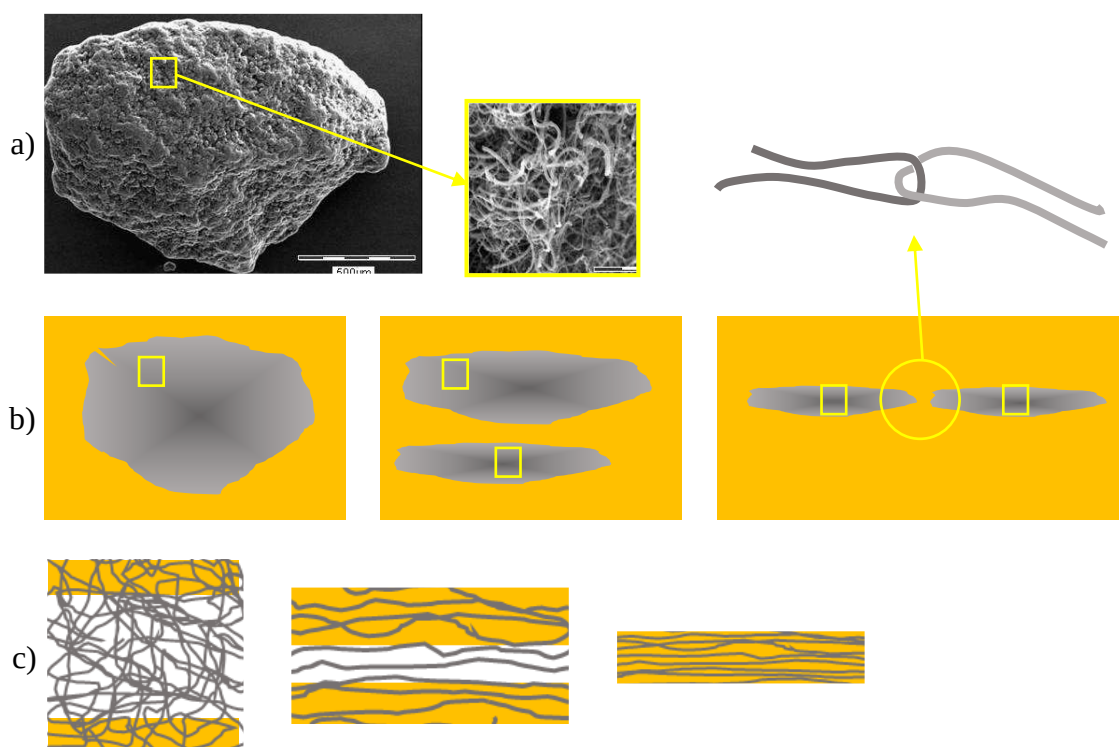
3.2. att. PVA/ONC kompozīta veidošanās no PVA dispersijas, kas stabilizēta ar PVS: PVA dispersija ūdenī ar ONC (a); PVA koalescence, ONC ieņemot brīvo tilpumu starp PVA daļiņām (b) un difūzais PVS slānis starp PVA daļiņām, kurā ievietoja ONC (c).

PVA koalescence redzama SEM mikrofotogrāfijā, kas parādīta 3.3. attēlā a. PVA/ONC nanokompozītiem iespējams novērot ļoti atšķirīgu ONC izvietojumu polimēra matricā. Aplūkojot PVA/ONC paraugus, pārsvarā ONC ir vienmērīgi dīpergētas PVA matricā, ko parāda pa parauga lūzuma vietu izklaidētie skaidri saskatāmie izrautie ONC gali (3.3. att. b). Turklāt redzams, ka PVA/ONC nanokompozītam ar 2 m. % ONC koncentrācijas koalescence vairs nav novērojama, ONC izjaucot PVA daļiņu sakārtojumu. Tuvāk aplūkojot parauga virsmu (3.3. att. c, d), iespējams novērot atsevišķas ONC, kā arī to aglomerātus, kas varētu būt pirmējo aglomerātu fragmenti vai sekundāri izveidojušies jauni aglomerāti. Plašākā virsmas mērogā (3.3. att. e) redzami savīti ONC saišķi, kas primāri stiegro polimēra matricu.



3.3. att. PVA (a) un PVA/ONC nanokompozīta ar 2 m. % ONC koncentrāciju (b–e) SEM mikrofotogrāfijas.

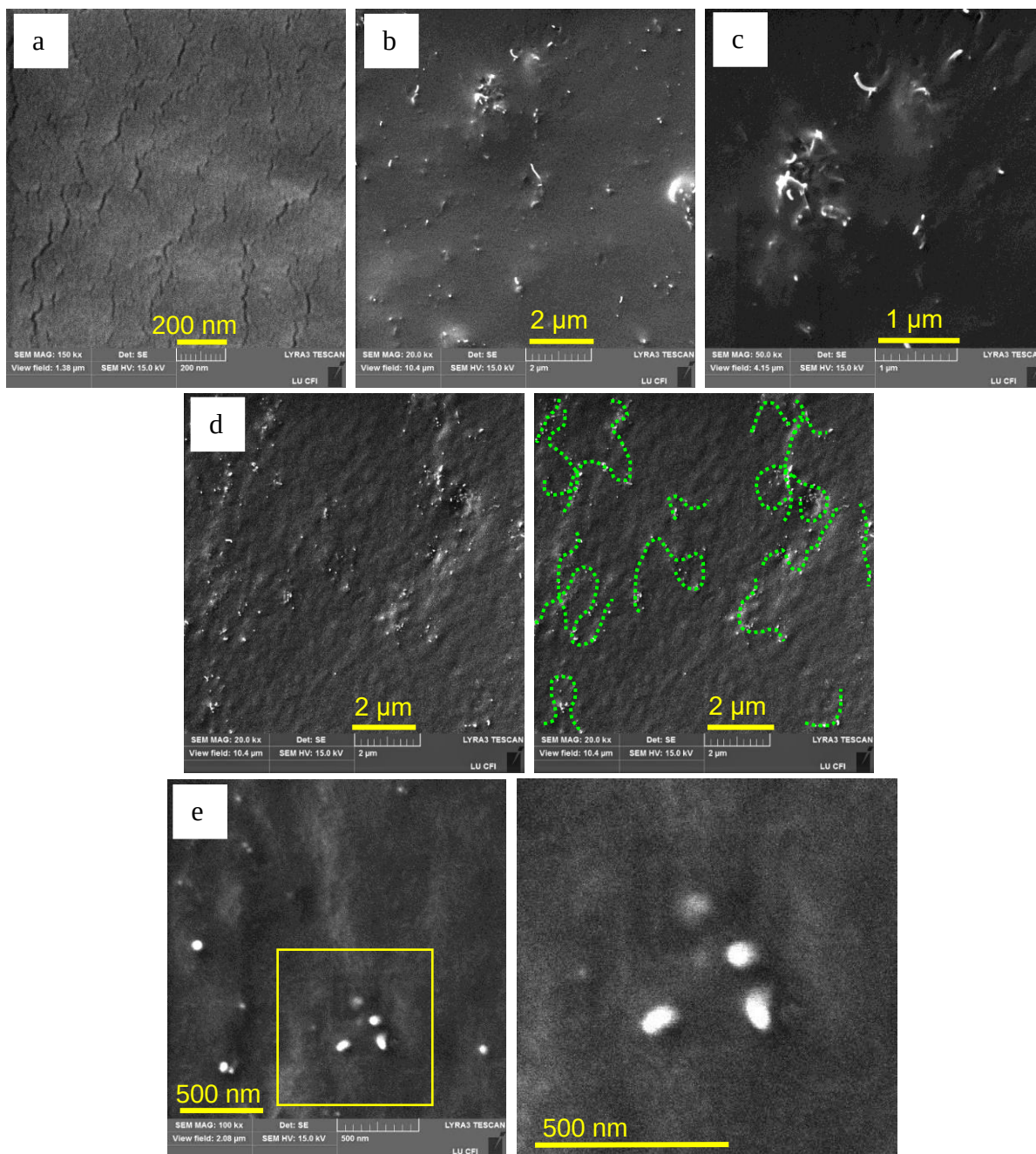
Kā parādīts 3.4. attēlā, ONC disperģēšanas un maisīšanas procesā sašķeļot ONC aglomerātus, tie pārsvarā tiek sadalīti daudz mazākos savītu ONC saišķos. ONC iemaisīšanas procesā polimēra matricā, ONC saišķi bīdes spēku ietekmē tiek izstiepti un ONC orientējas plūsmas virzienā. Šie saišķi, savijoties atsevišķām ONC, veido savienotas ONC saišķu kopas, kas nodrošina polimēra matricas stiegrojumu. Atkarībā no saišķu lieluma (3.4. att. c), lielākie saišķi nespēj pilnībā aizpildīties ar polimēra makromolekulām, kā rezultātā iegūtajos kompozītmateriālos paliek gaisa tukšumi, kas ietekmē to fizikālās īpašības.



3.4. att. ONC aglomerāts (a) un no tā izveidojušies ONC saišķi (b), kas stiegro polimēra matricu (c).

3.1.1.2. SAK/ONC nanokompozīti

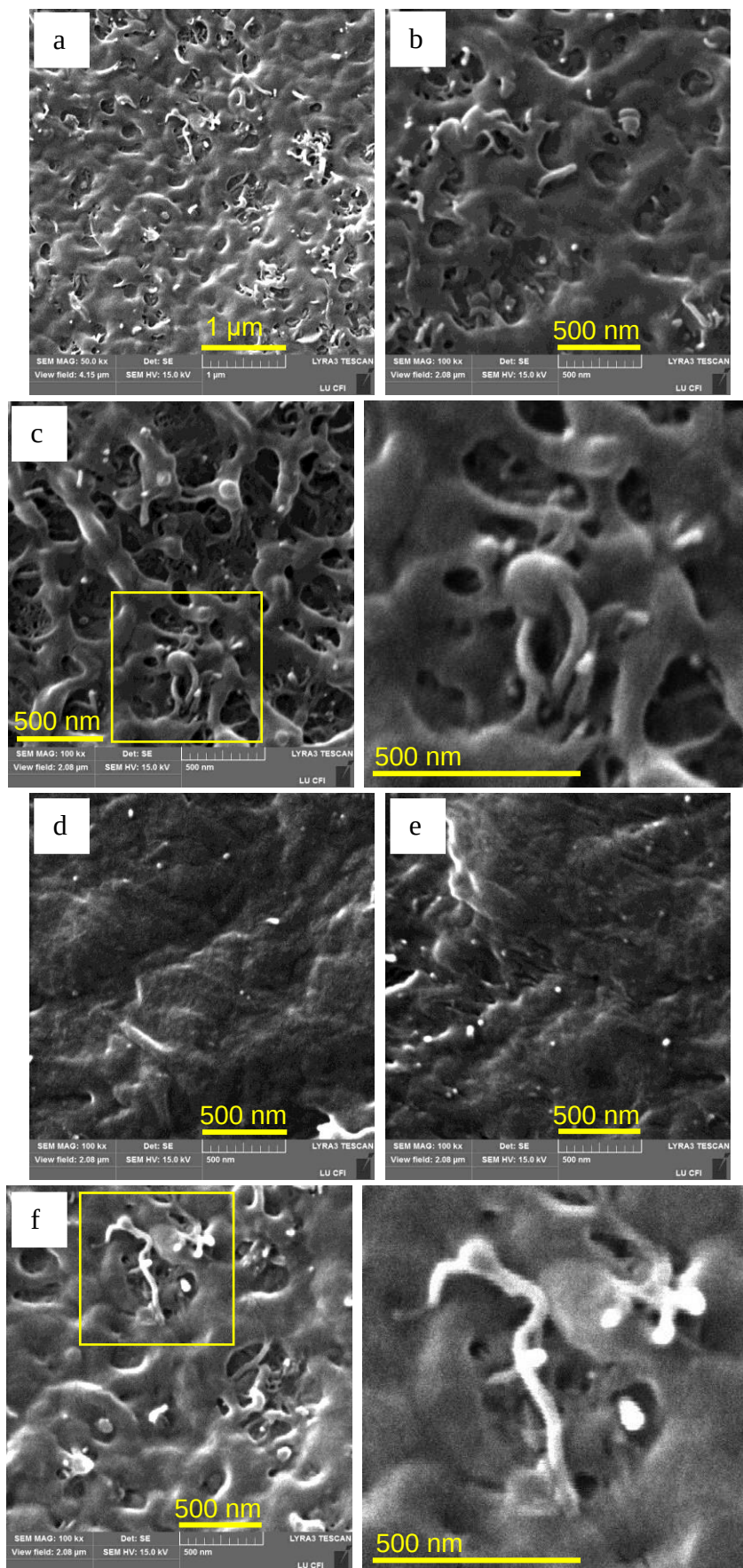
No SAK polimēra dispersijas iegūtajām plēvītēm (3.5. att. a) koalescence netika novērota SAK daļiņu 30–40 reizes mazāko izmēru dēļ nekā PVA daļiņām, kā arī dēļ tā, ka SAK polimēra dispersija tiek stabilizēta ar anjonu VAV, kas neveido biezu difūzo slāni kā PVA gadījumā ar PVS. Tā rezultātā, veidojoties plēvītei, SAK daļiņas vienmērīgāk saaug kopā, neatstājot ievērojamu starpslāni. SAK/ONC nanokompozītam ar 2 m. % ONC koncentrāciju redzamas homogēni disperģētas individuālas ONC (3.5. att. b), norādot uz labu ONC dispersiju. Aplūkojot tuvāk kriolauzuma virsmu iespējams izšķirt līdzās pastāvošus ONC aglomerātus un individuāli disperģētas ONC (3.5. att. c). Turpat uz kriolauzuma virsmas redzami SAK stiegrojošo ONC saišķu savijumi, kas stiegro polimēra matricu (3.5. att. d) kā arī savrupi ONC saišķi (3.5. att. e).



3.5. att. SAK (a) un SAK/ONC nanokompozīta ar 2 m. % ONC koncentrāciju (b–e) SEM mikrofotogrāfijas.

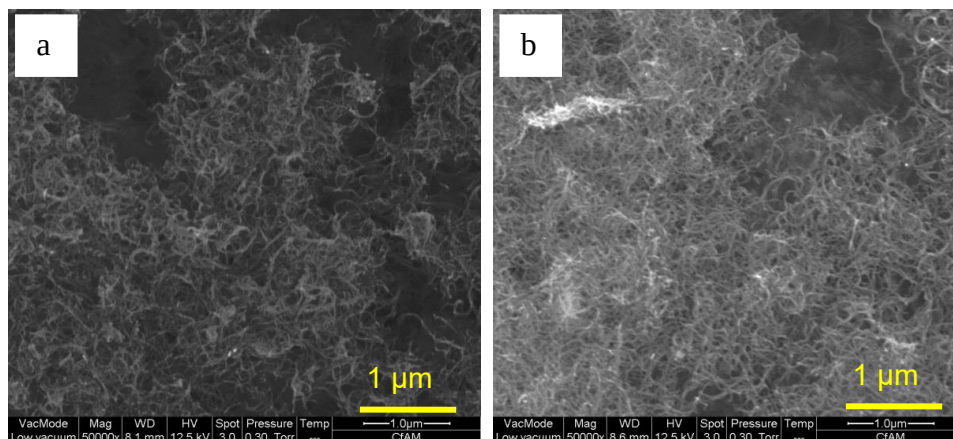
3.1.1.3. PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozīti

PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozītu paraugu kriolauzuma virsmas morfoloģija (3.6. att.) atklāj individuāli izkliedētas ONC un matricas lūzuma vietā, no tās izrautas atsevišķas ONC, norādot uz labu ONC izvietojumu polimēra matricā. Uz virsmas saskatāmās ONC liecina par labu adhēziju starp ONC un PE matricu. ONC saišķu stiegrojums PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozītiem saskatāms 3.6. attēlā c un f.



3.6. att. PE/ONC (a–c) un PE/Nanocyl (d–f) nanokompozītu ar 5 m. % ONC koncentrāciju SEM mikrofotogrāfijas.

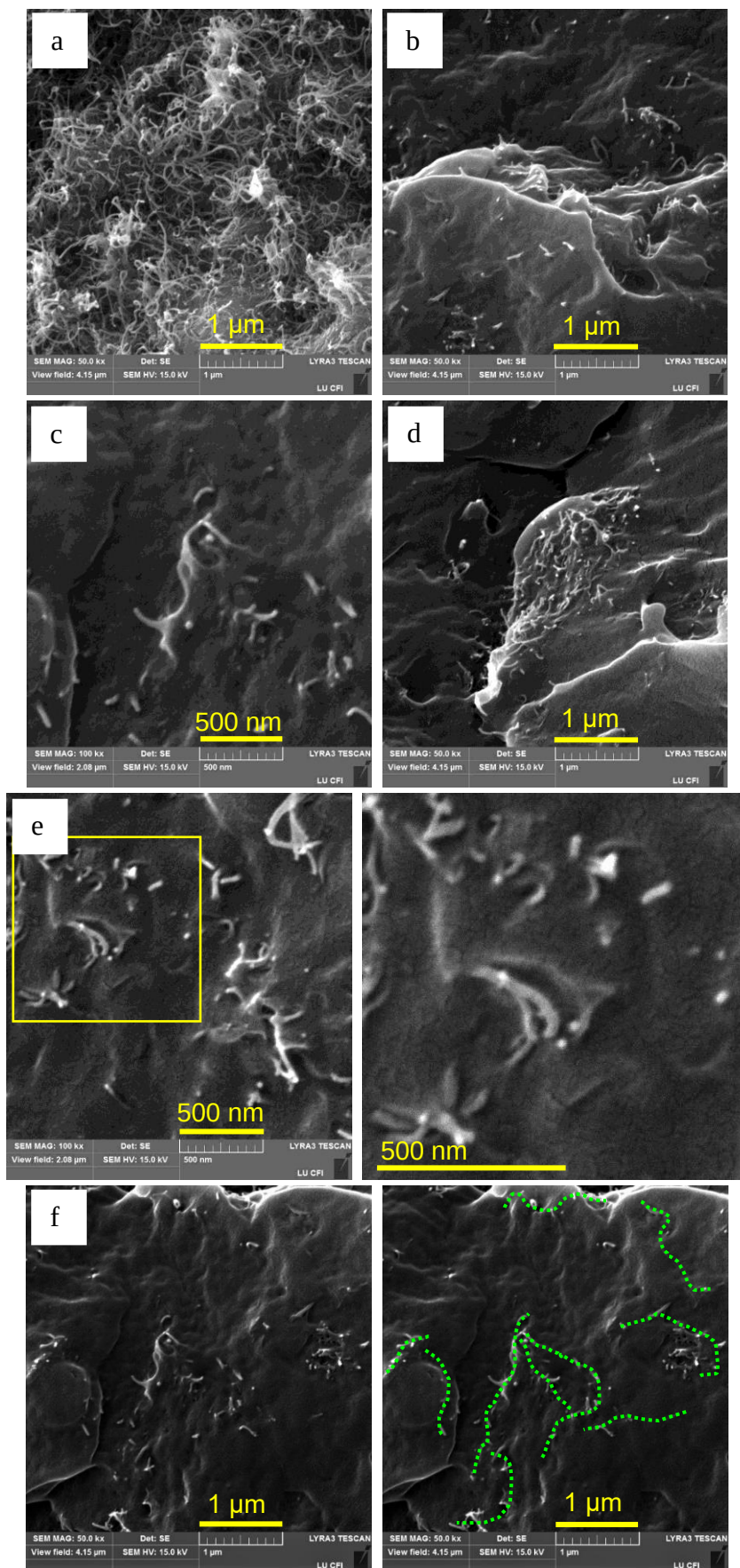
ONC struktūru PE matricas tilpumā parāda TEM mikrofotogrāfijas, kas attēlotas 3.7. att. No TEM pētījumiem atklājas, ka ONC veido plašu savienotu stiebrojuma tīklu PE matricā. Tomēr vienlaicīgi iespējama arī ONC neaizpildīta PE matricas telpa, kā arī pretēji tam, ONC koncentrēšanās aglomerātos.



3.7. att. PE/ONC (a) un PE/Nanocyl (c) nanokompozītu ar 5 m. % ONC koncentrāciju TEM mikrofotogrāfijas.

3.1.1.4. PP/ONC nanokompozīti

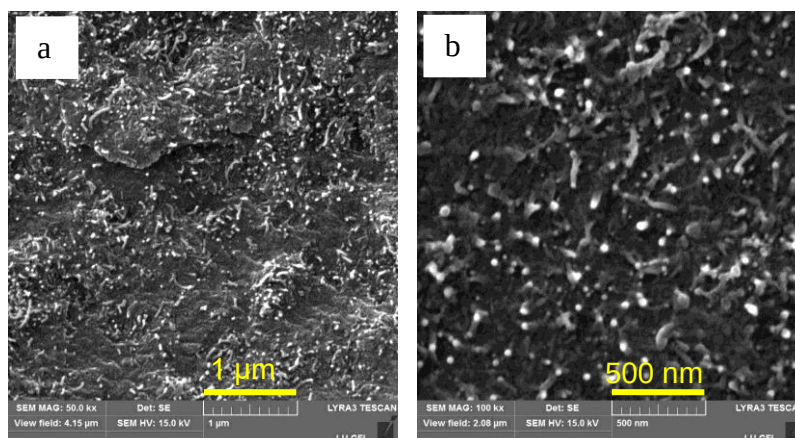
PP/ONC koncentrāta (3.8. att. a) kriolauzuma virsma atklāj samudžinātas ONC un to aglomerātus. PP/ONC nanokompozīta kriolauzums ar 5 m. % ONC koncentrāciju parāda atsevišķi izkliedētas un parauga sagraušanas laikā daļēji izrautas ONC (3.8. att. b). Par labu ONC un PP matricas adhēziju liecina ap ONC esošās PP matricas deformēšanās ONC izraušanas virzienā (3.8. att. c). Sastopami arī atsevišķi ONC aglomerāti (3.8. att. d), kas varētu būt radušies nepietiekami iemaisīta PP/ONC koncentrāta dēļ. No PP matricas izrautu ONC saišķu gali redzami 3.8. attēlā e. ONC saišķu stiebrojums ar lielu l/d attiecību redzams attēlā 3.8. f.



3.8. att. PP/ONC koncentrāta (a) un PP/ONC nanokompozīta ar 5 m. % ONC koncentrāciju (b–f) SEM mikrofotogrāfijas.

3.1.1.5. PET/ONC nanokompozīti

PET/ONC koncentrāta un PET/ONC nanokompozīta kriolauzumu struktūras (3.9. att.) ir līdzīgas, kas varētu būt PET/ONC koncentrāta nelielās ONC koncentrācijas (15 m. %) dēļ. No PET/ONC nanokompozīta SEM mikrofotogrāfijas redzams, ka PET matricā eksistē atsevišķas vienmērīgi izkārtotas ONC. Atsevišķi ONC aglomerāti nav redzami, kas ļauj domāt par vienmērīgu ONC dispersiju PET matricā.



3.9. att. PET/ONC koncentrāta (a) un PET/ONC nanokompozīta ar 5 m. % ONC koncentrāciju (b) SEM mikrofotogrāfijas.

3.1.2. Blīvuma pētījumi

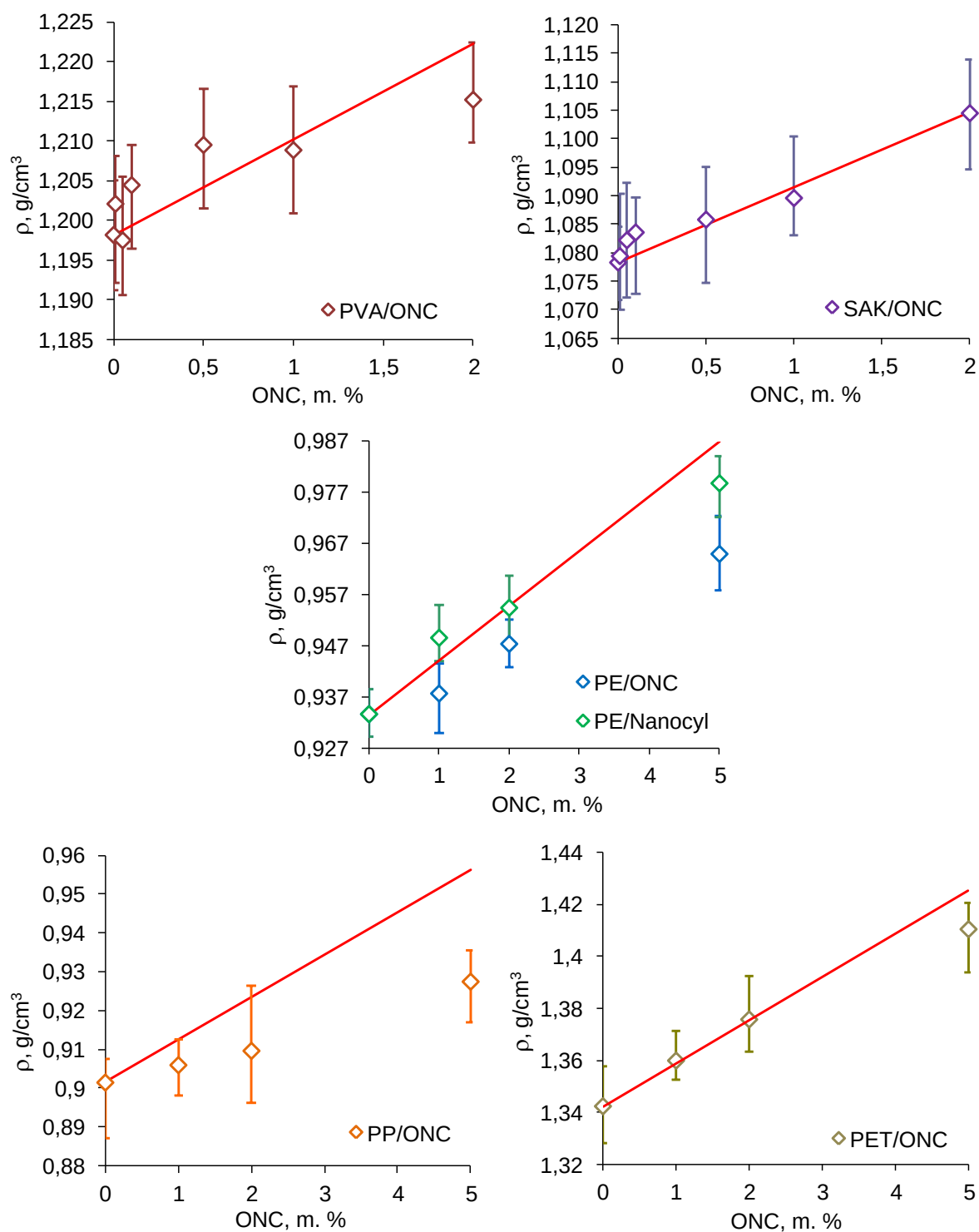
Pētīto kompozītu teorētiskā blīvuma vērtība ρ_{ad} tika aprēķināt pēc aditivitātes likuma no polimēra matricas eksperimentāli noteiktās blīvuma vērtības un ONC blīvuma vērtības:

$$\rho_{ad} = \rho_{pol}\varphi_{pol} + \rho_{ONC}\varphi_{ONC} \quad (3.1.)$$

kur ρ_{pol} , ρ_{ONC} – polimēra un ONC blīvuma vērtības;

φ_{pol} , φ_{ONC} – polimēra un ONC tilpuma daļas.

Pēc hidrostatiskā blīvuma metodes eksperimentāli noteiktās nanokompozītu blīvuma vērtības un aditīvā blīvuma vērtības parādītas 3.10. attēlā. No iegūtajiem datiem par pētīto nanokompozītu blīvumu, neatkarīgi no polimēra matricas redzams, ka palielinot ONC saturu nanokompozītos, to blīvums pakāpeniski pieaug, sekojot aditīvā blīvuma pieaugumam. Pie nelielām ONC koncentrācijām eksperimentāli noteiktais blīvums kļūdu robežās sakrīt ar aditīvo blīvumu. Palielinoties ONC koncentrācijām virs 1 m. %, eksperimentālā blīvuma vērtības atrodas zem aditīvā blīvuma, kas liecina par kompozīta struktūras defektu palielināšanos, kas ir tukšumi, kas radušies kompozīta iegūšanas procesā.



3.10. att. Polimēru/ONC nanokompozītu eksperimentālās blīvuma vērtības un aditīvais blīvums (taisne) atkarībā no ONC koncentrācijas.

Salīdzinot blīvuma izmaiņas ar polimēra matricu pie maksimālās ONC pildvielas koncentrācijas PVA/ONC nanokompozītiem pie 2 m. % ONC koncentrācijas blīvums pieaug par 1,4 %. SAK/ONC nanokompozītiem pie 2 m. % ONC koncentrācijas blīvums pieaug par 2,4 % un PE/ONC, PE/Nanocyl, PP/ONC un PET/ONC nanokompozītiem pie 5 m. % ONC koncentrācijas blīvums pieaug par 3–5 %.

Blīvuma vērtību novirze ψ procentos no eksperimentāli noteiktās ρ_{eksp} vērtības un aditīvā blīvuma ρ_{ad} aprēķinātās vērtības, tika aprēķināts pēc izteiksmes:

$$\psi = \frac{\rho_{\text{ad}} - \rho_{\text{eksp}}}{\rho_{\text{ad}}} \quad (3.2.)$$

kur ρ_{ad} – pēc aditivitātes likuma aprēķinātā kompozīta blīvuma vērtība;

ρ_{eksp} – eksperimentāli noteiktā kompozīta blīvuma vērtība.

PVA/ONC, SAK/ONC PE/ONC, PE/*Nanocyl*, PP/ONC un PET/ONC nanokompozītu blīvuma vērtību novirze ψ , % no eksperimentāli noteiktā un aditīvā blīvuma parādītas 3.1. un 3.2. tabulās. Pie maksimālās pildvielas koncentrācijas palielinās blīvuma vērtību novirze no eksperimentāli noteiktās vērtības un aditīvā blīvuma vērtības. Blīvuma vērtību novirzīšanās zem aditīvā blīvuma, palielinoties ONC koncentrācijai un vienlaicīga blīvuma vērtību novirze ψ no eksperimentāli noteiktās vērtības un aditīvā blīvuma aprēķinātās vērtības, liecina par nanokompozītu struktūras defektu pieaugumu. Šī sakarība visizteiktāk izpaužas ar kausējuma metodi iegūtajiem polimēru/ONC nanokompozītiem. Tas norāda uz to, ka izmantojot iegūšanas metodes no kausējuma, nanokompozītu iegūšanas procesā rodas vairāk struktūras defekti, kā izmantojot iegūšanu no dispersijas.

3.1. tabula

PVA/ONC un SAK/ONC nanokompozītu blīvuma vērtību novirze ψ , % no eksperimentāli noteiktā un aditīvā blīvuma

ONC, m. %	PVA/ONC	SAK/ONC
	ψ , %	
0,01	–0,32	–0,09
0,05	0,11	–0,30
0,1	–0,42	–0,37
0,5	–0,44	–0,08
1	0,11	0,17
2	0,57	0,02

3.2. tabula

PE/ONC, PE/*Nanocyl*, PP/ONC un PET/ONC nanokompozītu blīvuma vērtību novirze ψ , % no eksperimentāli noteiktā un aditīvā blīvuma

ONC, m. %	PE/ONC	PE/ <i>Nanocyl</i>	PP/ONC	PET/ONC
	ψ , %			
1	0,70	–0,45	0,71	–0,07
2	0,79	0,06	1,49	–0,02
5	2,23	0,83	3,02	1,04

Secinājumi:

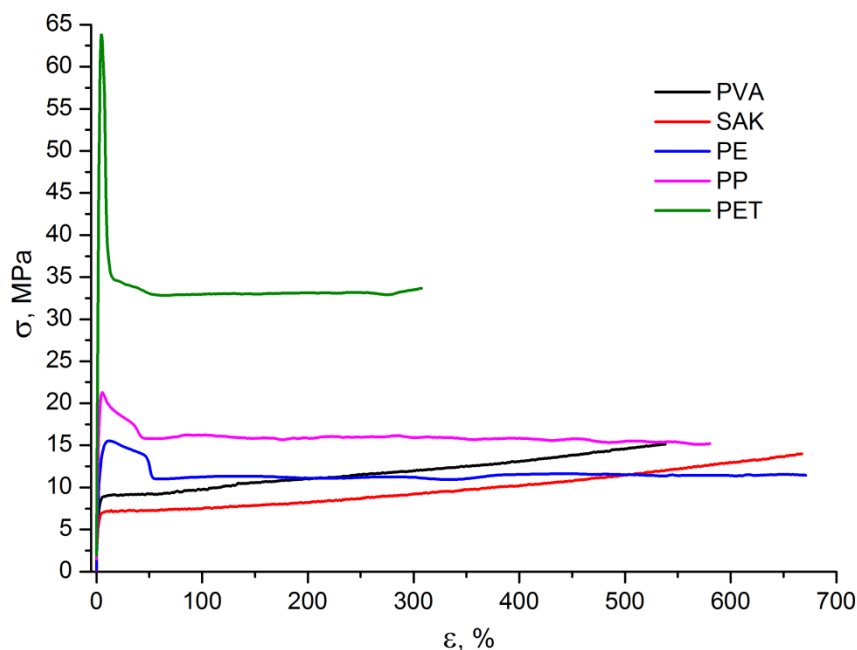
1. Pētīto nanocaurulītes saturošo sistēmu SEM un TEM attēlu analīze liecina par to, ka ONC agregāti, kompozītu iegūšanas procesā ne visos gadījumos tiek sagrauti pilnībā. Nanocaurulišu kopas polimēra kausējuma plūsmā tiek izstieptas, caurulītēm savstarpēji orientējoties. Šo kopu garuma l un šķērsizmēru d attiecība l/d ir pietiekami liela (līdz 100), lai līdzīgi individuālajām caurulītēm nodrošinātu būtisku stieģrojošo efektu kompozītā.

2. Pie 2 un 5 m. % ONC koncentrācijām eksperimentālā blīvuma vērtības atrodas zem aditīvā blīvuma vērtībām, kas liecina par kompozīta struktūras defektiem. Tajā pat laikā pie 2 un 5 m. % ONC koncentrācijām palielinās blīvuma vērtību novirze no eksperimentāli noteiktās vērtības un aditīvā blīvuma vērtības.

3.2. Mehāniskās īpašības

3.2.1. Polimēru matricu stiepes deformatīvās īpašības

Izmantoto PVA, SAK, PE, PP un PET matricu struktūra ir būtiski atšķirīga. Kā sekas minēto matricu stiprības-deformācijas rādītāji arī būtiski atšķiras, kā tas ir redzams no sprieguma-deformācijas līknēm 3.11. attēlā.



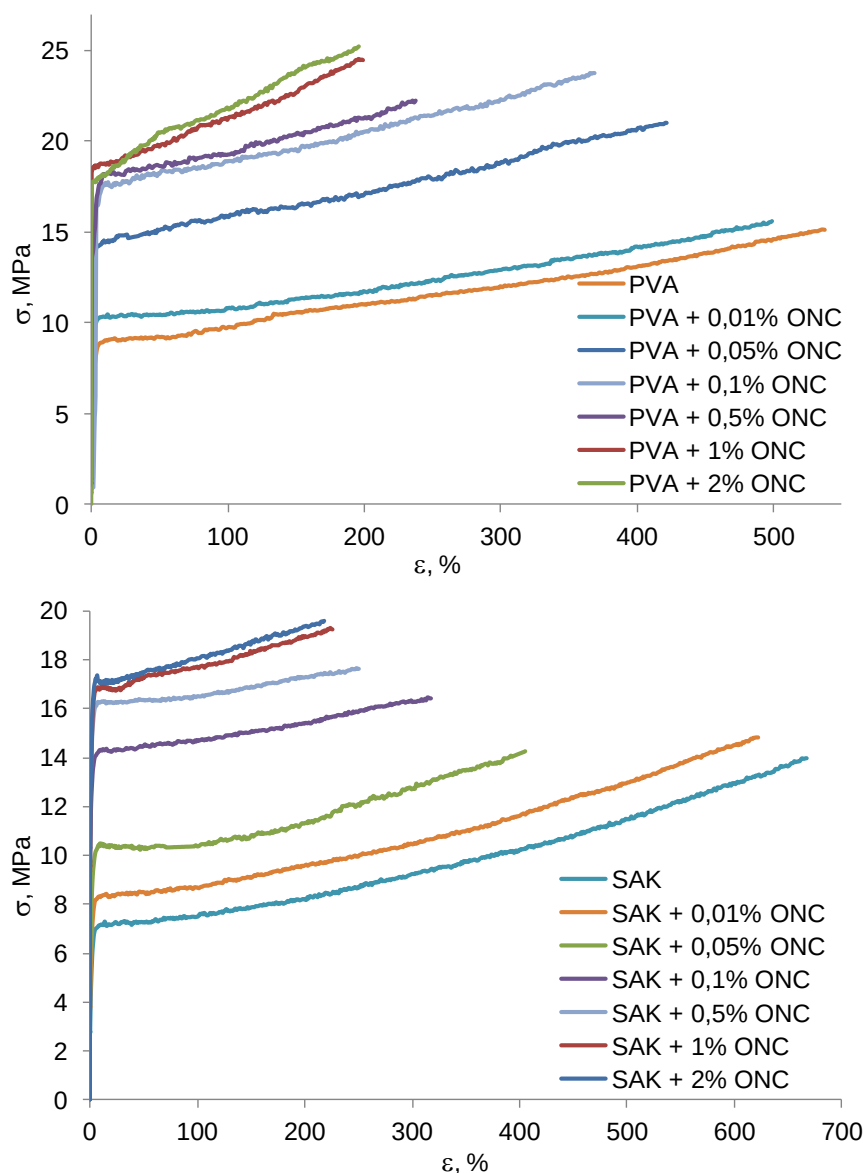
3.11. att. Polimēru matricu $\sigma(\epsilon)$ līknes stiepes režīmā.

Līdz ar to ONC stieģrošanas mehānisms un stieģrošanas rezultāts iegūtajiem polimēru/ONC nanokompozītiem atšķiras. PVA un SAK polimēru gadījumā slodzi nes koalescējušu polimēra daļiņu kopums, kas aizņem visu polimēra tilpumu. Šī kopuma nestspēju nosaka saistība starp daļiņām, kuras nodrošināšanā noteicoša loma ir starpdaļiņu difūzajiem robežslāņiem, kuros ievietojas ONC saišķi. PE, PP un PET gadījumā mehānisko slodzi nes polimēra matricas kristāliskais karkass, kura tilpuma daļa nepārsniedz 36 %, 33 % un 24 %, un ONC ieņem vietu amorfajā fāzē.

3.2.2. Ar dispersijas metodi iegūto nanokompozītu stiepes deformatīvās īpašības

3.2.2.1. PVA/ONC un SAK/ONC nanokompozīti

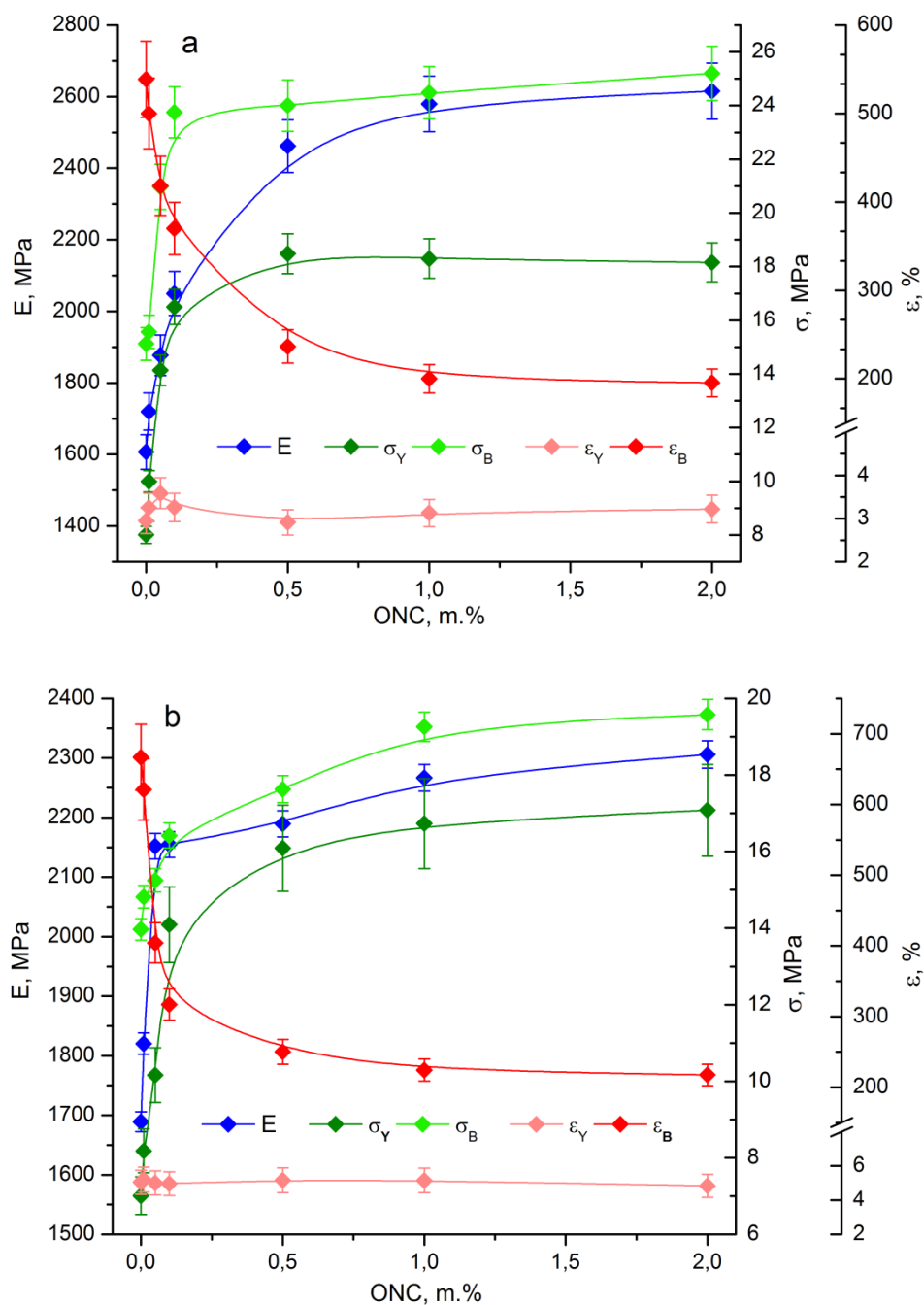
PVA/ONC un SAK/ONC nanokompozītu sprieguma-deformācijas ($\sigma(\epsilon)$) līknes (3.12. att.) parāda pakāpenisku relatīvās deformācijas samazināšanos, palielinoties matricā ievadītajai ONC koncentrācijai. Tajā pašā laikā ONC ievadīšana PVA un SAK matricās būtiski uzlabo stiprības rādītājus. Uz to norāda PVA/ONC un SAK/ONC nanokompozītu stiprības parametru (E , σ_Y un σ_B) pieaugums.



3.12. att. PVA/ONC un SAK/ONC nanokompozītu $\sigma(\epsilon)$ līknes stiepes režīmā.

ONC koncentrācijas ietekme uz PVA/ONC un SAK/ONC sprieguma-deformācijas rādītāju īpašībām parādīta 3.13. attēlā. Ievadot nelielu daudzumu (līdz 0,5 m. %) ONC, novērojams ļoti straujš E , σ_Y un σ_B pieaugums, PVA/ONC nanokompozītiem E pieaugot par 53 %, σ_Y un σ_B pieaugot par 131 % un 47 %, bet SAK/ONC nanokompozītiem šie parametri pie 0,5 m. % ONC koncentrācijas pieauga par 30 %, 130 % un 26 %. Tas norāda uz ONC

stiegrojošo efektu un vienlaicīgu ietekmi uz PVA un SAK makromolekulām, ierobežojot to kustīgumu.



3.13. att. PVA/ONC (a) un SAK/ONC (b) nanokompozītu stiepes deformācijas parametru: E , σ_Y , σ_B , ϵ_Y un ϵ_B atkarība no ONC koncentrācijas.

Lielākās ONC koncentrācijās E un σ_B pieaugums strauji samazinās, bet σ_Y vērtības PVA/ONC nanokompozītiem pat nedaudz samazinās. ϵ_Y neparādīja uzskatāmu atkarību no ONC koncentrācijas, visām σ_Y vērtībām PVA/ONC un SAK/ONC nanokompozītiem atrodas pie ~ 3 un ~ 5 % deformācijas. Toties ONC satura ietekme uz ϵ_B bija proporcionāli atkarīga E , σ_Y un σ_B pieaugumam. ϵ_B vērtība nanokompozītiem pie 2 m. % ONC

koncentrācijas uzrādīja 2,7 un 3 reizes lielu samazinājumu, salīdzinot ar PVA un SAK matricām.

Jāpiezīmē, ka ievērojamā nelineārā E moduļa tkarības no ONC koncentrācijas attiecība, kas aprakstīta ar strauju E moduļa pieaugumu, kam seko ievērojams pieauguma samazinājums (un dažreiz pat kritums), ievadot ONC virs 0,5–1 m. % ir tikusi novērota citos pētījumos [225, 261]. Tipiskākie iemesli E samazinājumam lielāko ONC koncentrāciju apgabalā ir galvenokārt saistīti ar ONC disperģējamības pasliktināšanos. Kompozītu morfoloģiskie pētījumi parāda, ka pie lielām ONC koncentrācijām kompozīti var saturēt dažādas ONC aglomerātu struktūras, kas izkļiedētas matricas tilpumā.

Lai teorētiski modelētu iegūto nanokompozītu mehāniskās īpašības, tika lietota elastības teorija [262]. Tika noteikts elastības tenzors (C^*) saskaņā ar Ešeljija vienādojumu kompozītam ar nelielas koncentrācijas uniaksiāli orientētiem jeb viendimensionāliem (1D) elipsoidāliem ieslēgumiem [263]:

$$C^* = C^m + V_f (C^f - C^m) \cdot A^f \quad (3.3.)$$

$$A^f = A_{dilute} = \left[I + S \cdot (C^f - C^m) \cdot (C^m)^{-1} \right]^{-1} \quad (3.4.)$$

kur V_f – ONC tilpuma daļa;

A^f – spriegumu koncentrācijas tenzors;

C^f – ONC pildvielas stigrības tenzors;

C^m – matricas materiāla stigrības tenzors;

S – Ešeljija tenzors;

I – ceturtās kārtas vienības tenzors ar komponentēm:

$$I_{ijkl} = \frac{1}{2} (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \quad (3.5.)$$

kur δ_{ik} – Kronekera simbols.

Tomēr pie lielas nanopildvielas koncentrācijas vairs nevar uzskatīt, ka pildvielas daļiņas ir vienmērīgi izkļiedētas polimēra matricā. Tādēļ nav iespējams izmantot teorētiskos aprēķinu modeļus, kur pēc nosacījumiem kompozītam jābūt ar homogēnu struktūru un pildvielas daļiņām ar noteiktu l/d attiecību.

PVA matricas gadījumā ONC saišķi ievietoja 0,1 μm lielajā difūzajā slānī starp PVA daļiņām ar diametru 3–4 μm .

Noteiktas nanopildvielas koncentrācijas gadījumā un ņemot vērā tās elastīgo iedarbību ar kompozītu, var izmantot Mori-Tanaka modeli [264], saskaņā ar kuru tenzoru A^f izsaka šādā formā:

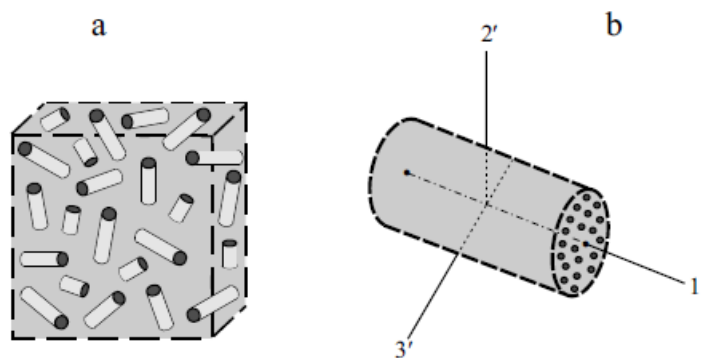
$$A^f = A_{MT} = A_{dilute} \cdot \left[(1 - V_f) I + V_f A_{dilute} \right]^{-1} \quad (3.6.)$$

kur A_{MT} un A_{dilute} – spriegumu koncentrācijas tenzori pēc Mori-Tanaka un Ešeljija modeļiem.

Tenzoru attiecības (3.3.) un (3.4.) komponentu noteikšanai izvērsta formā stigrības tenzoru noteikšanai C^*_{1111} , $C^*_{2222} = C^*_{3333}$, $C^*_{1122} = C^*_{3311}$, C^*_{2233} , $C^*_{1212} = C^*_{3131}$ un

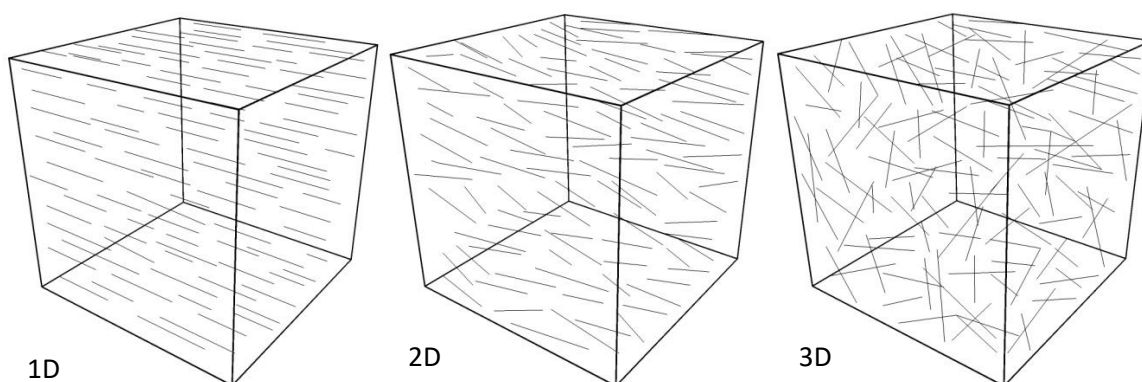
$C_{2323}^* = 0,5(C_{2222}^* - C_{2233}^*)$ transversālā virzienā izotropiskam struktūras elementam (attēls 3.14. b) iepriekš aprakstītas literatūrā [265]. Kompozīta stīgrības tenzors C_{ijkl} ar dažādu ONC orientāciju (attēls 3.14. a) tika iegūts no kompozīta struktūras elementa telpiskas orientācijas vidējā stīgrības tenzora C^* [266]:

$$C_{ijkl} = \frac{1}{30} [2(2C_{mmnn}^* - C_{mnnm}^*)\delta_{ij}\delta_{kl} + (3C_{mnnm}^* - C_{mmnn}^*)(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk})] \quad (3.7.)$$



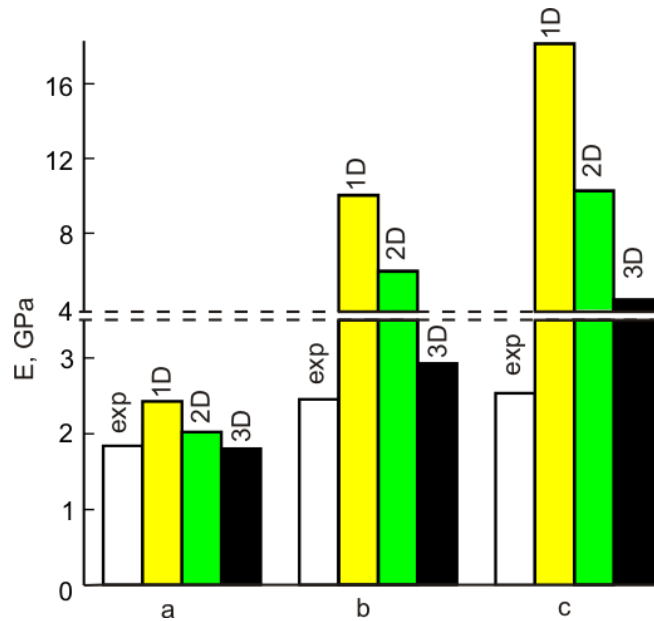
3.14. att. Kompozīta shematiskais attēls ar telpiski orientētām ONC (a) un tā reprezentatīvs uzbūves elements (b).

Izmantojot komponentu C_{ijkl}^* aprēķināšanai minētās formulas, tika iegūtas izteiksmes elastības konstantēm, respektīvi, elastības moduļim E , bīdes moduļim G un Puasona koeficientam ν . Lai novērtētu ONC orientācijas ietekmi uz kompozīciju elastiskajām īpašībām, tika modelēta (3.15. att.) ONC vienvirziena orientācija (1D), kā arī haotiska orientācija plaknē (2D) un telpā (3D). ONC telpiskās orientācijas variantu galīgās analītiskās izteiksmes ir iegūtas ar metodi, kas iepriekš aprakstīta literatūrā [266].



3.15. att. ONC telpiska orientācija polimēra matricā.

3.16. attēlā parādītas PVA/ONC nanokompozītam aprēķinātās E moduļa vērtības pie ONC koncentrācijas 0,1, 1 un 2 m. % pie trim to orientācijas variantiem kompozītā.



3.16. att. PVA/ONC nanokompozītu stiepes elastības moduļa E eksperimentālās (exp) un teorētiskās vērtības pie 1D, 2D un 3D ONC izkārtojuma kompozītā atkarībā no ONC masas koncentrācijas 0,1(a), 1 (b) un 2 % (c).

Aprēķiniem nepieciešamais PVA matricas elastības modulis $E_m=1,6$ GPa tika iegūts no eksperimentālajiem datiem un matricas Puasona koeficients tika pieņemts $\nu_m=0,35$. ONC raksturošanai tika izvēlēti visbiežāk literatūrā minētie dati: $E_f=1000$ GPa un $\nu_f=0,25$ un l/d attiecība 200.

Attēls 3.16. arī ilustrē PVA/ONC kompozītu E moduļu eksperimentālās vērtības atbilstoši datiem 3.13. attēlā. Aprēķinātās E vērtības atrodas vistuvāk eksperimentālajām E vērtībām pie ONC koncentrācijas 0,1 m. % 3D orientācijas gadījumā. Pie palielinātas ONC koncentrācijas atšķirība starp eksperimentālajām un aprēķinātajām E vērtībām palielinās. Piemēram, pie ONC koncentrācijas 2 m. %, aprēķinātās E vērtības 1D, 2D un 3D ONC orientācijas variantiem pārsniedz eksperimentālos datus attiecīgi 7,4, 4,1 un 2,4 reizes. Tādēļ sākotnējie pieņēmumi par ONC taisno formu un pilnībā vienmērīgu dispersiju matricā neļauj aprakstīt E moduļa eksperimentālo sakarību no ONC koncentrācijas. Tāpēc tika apskatīts ONC aglomerācijas variants – tika uzskatīts, ka daļa no ONC ir vienmērīgi disperģētas matricā, bet atlikušās ONC ir aglomerējušās:

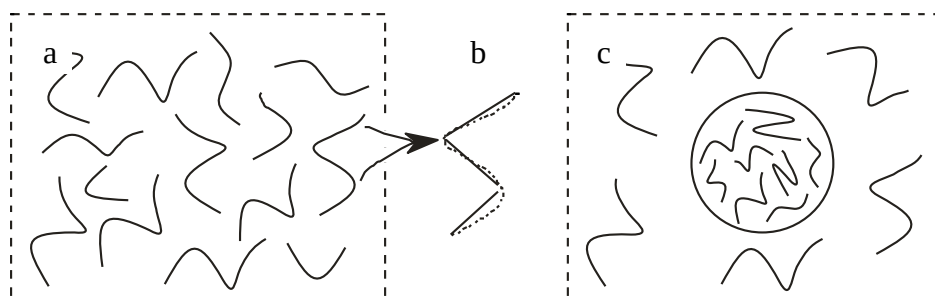
$$V_f = V_{fd} + V_{fa} \quad (3.8.)$$

kur V_f – visu ONC tilpuma saturs;

V_{fd} un V_{fa} – disperģēto un aglomerēto ONC tilpuma saturs.

Lai aprakstītu aglomerētās un disperģētās ONC, tika ieviests koeficients $k = V_{fa}/V_f$, kas raksturo aglomerēto ONC relatīvo daļu kompozītā: pie $k=0$ visas ONC ir vienmērīgi disperģētas polimēra matricā, pie $k=1$ visas ONC ir aglomerētas. Aprēķinos tika uzskatīts, ka aglomerāti ir sfēriskas formas. Analogiski kā [267], izliektu ONC saišķi tiek modelēti ar atsevišķiem lineāriem segmentiem ar l/d attiecību daudz mazāku kā taisnām ONC. Šajos

aprēķinos izliektā ONC forma aglomerātos tika aizstāta ar zigzaga formu ar dažādu telpisku orientāciju, kā parādīts 3.17. attēlā.



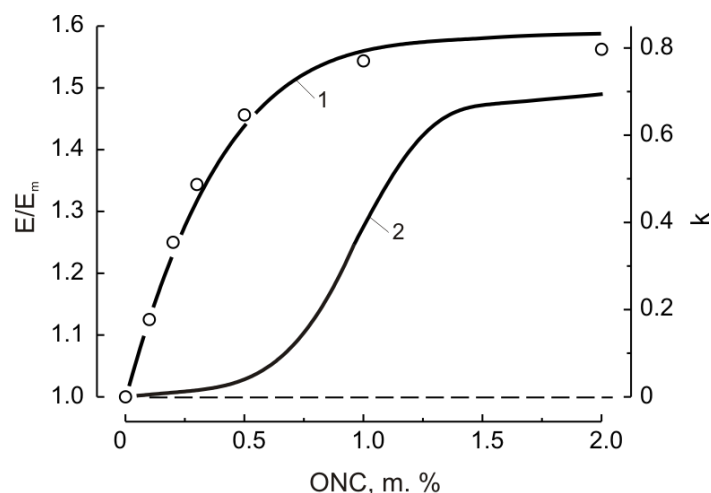
3.17. att. Shematiskais izliektas formas ONC attēlojums pie nejaušas 2D orientācijas (a); ONC izliektās formas aizstāšana ar zigzaga formu (b) un daļēji aglomerēti ONC ieslēgumi polimēra matricā.

Aglomerāta efektīgās elastīgās konstantes ir atkarīgas no ONC tilpuma daļas μ_{fa} un ONC lineāro segmentu l/d attiecības aglomerātā. Aglomerātu tilpuma saturu V_a kompozītā var izteikt ar formulu:

$$V_a = \frac{V_{fa}}{\mu_{fa}} = \frac{kV_f}{\mu_{fa}} \quad (3.9.)$$

ONC daļējas aglomerācijas gadījumā koeficienta k izmaiņas var tikt atrastas no sakarības starp eksperimentālajām un aprēķinātajām kompozīta E vērtībām. Aglomerāta efektīgās elastīgās konstantes tika aprēķinātas pie $\mu_{fa} = 0,5$ un ONC lineāro segmentu izmēru attiecības 20. Tad noteiktām V_f vērtībām tika pieņemtas k vērtības intervālā $0 \leq k \leq 1$ un izmantojot vienādojumu (3.9.) tika atrastas V_f vērtības un aprēķinātas elastīgās konstantes kompozītam, kas satur tikai aglomerātus, neievērojot lielumu V_{fd} . Tālāk kompozīts tika pieņemts kā matricas materiāls, kas pildīts ar disperģētām ONC, tika aprēķinātas tā E vērtības un iegūtie rezultāti salīdzināti ar eksperimentāli iegūtajiem rezultātiem. Neatbilstību gadījumā starp šiem datiem, aprēķini tika atkārtoti pie citām k vērtībām, līdz tika sasniegts pieņemama sakritība starp aprēķiniem un eksperimentālajiem rezultātiem.

Analīzes rezultāti parādīti attēlā 3.18., kur punkti atbilst eksperimentālajām vērtībām attiecībai starp E moduli kompozītam un matricai E_m . Aprēķinātā E/E_m attiecība atkarībā no ONC koncentrācijas (līkne 1) tika iegūta pie nemonotonām ONC aglomerācijas koeficienta k izmaiņām (līkne 2). Ir redzams, ka virs 0,5 m. % ONC koncentrācijas ONC aglomerātu frakcija sāk strauji augt un pie 2 m. % sasniedz ~ 70 % no to kopējā satura kompozītā.

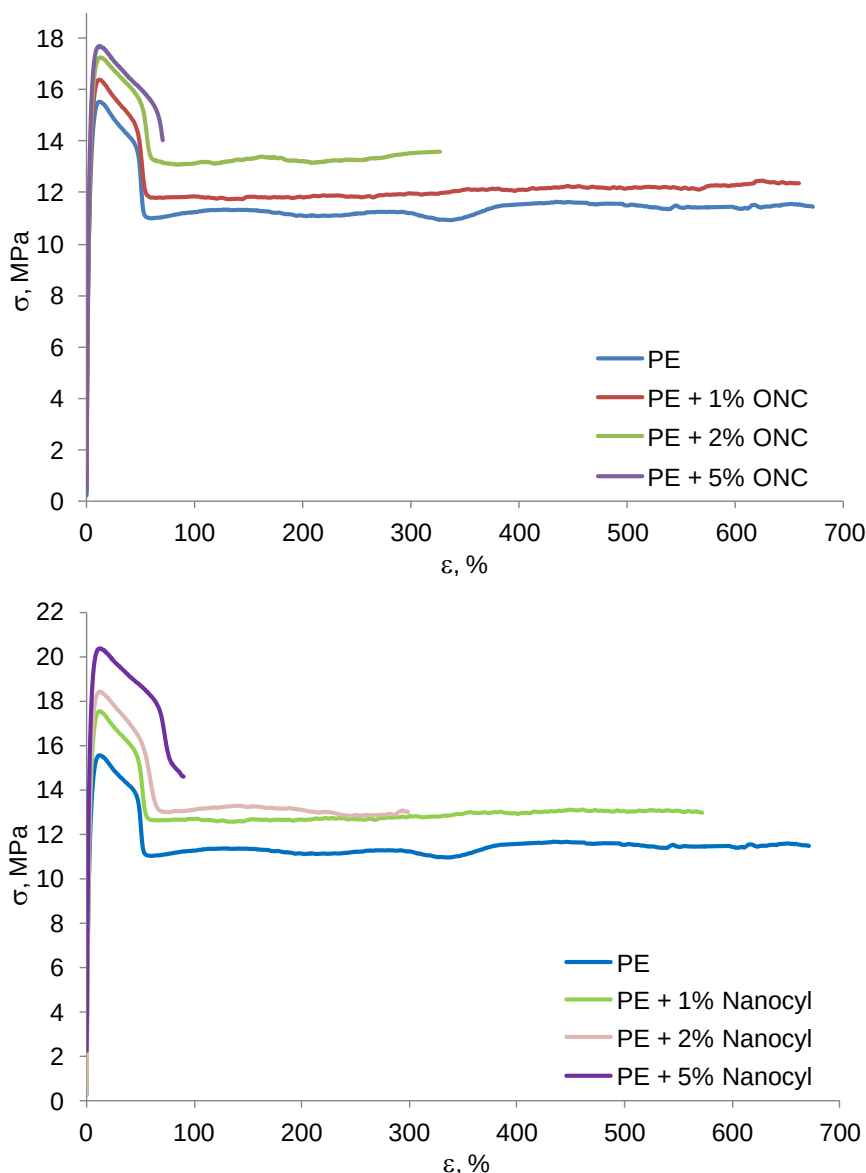


3.18. att. PVA/ONC nanokompozītu relatīvais elastības modulis E/E_m atkarībā no ONC koncentrācijas, kur (○) eksperimentālie dati, līkne (1) aprēķinātās E/E_m vērtības un (2) koeficienta k izmaiņas.

3.2.3. Ar kausējuma metodi iegūto kompozītmateriālu stiepes deformatīvās īpašības

3.2.3.1. PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozīti

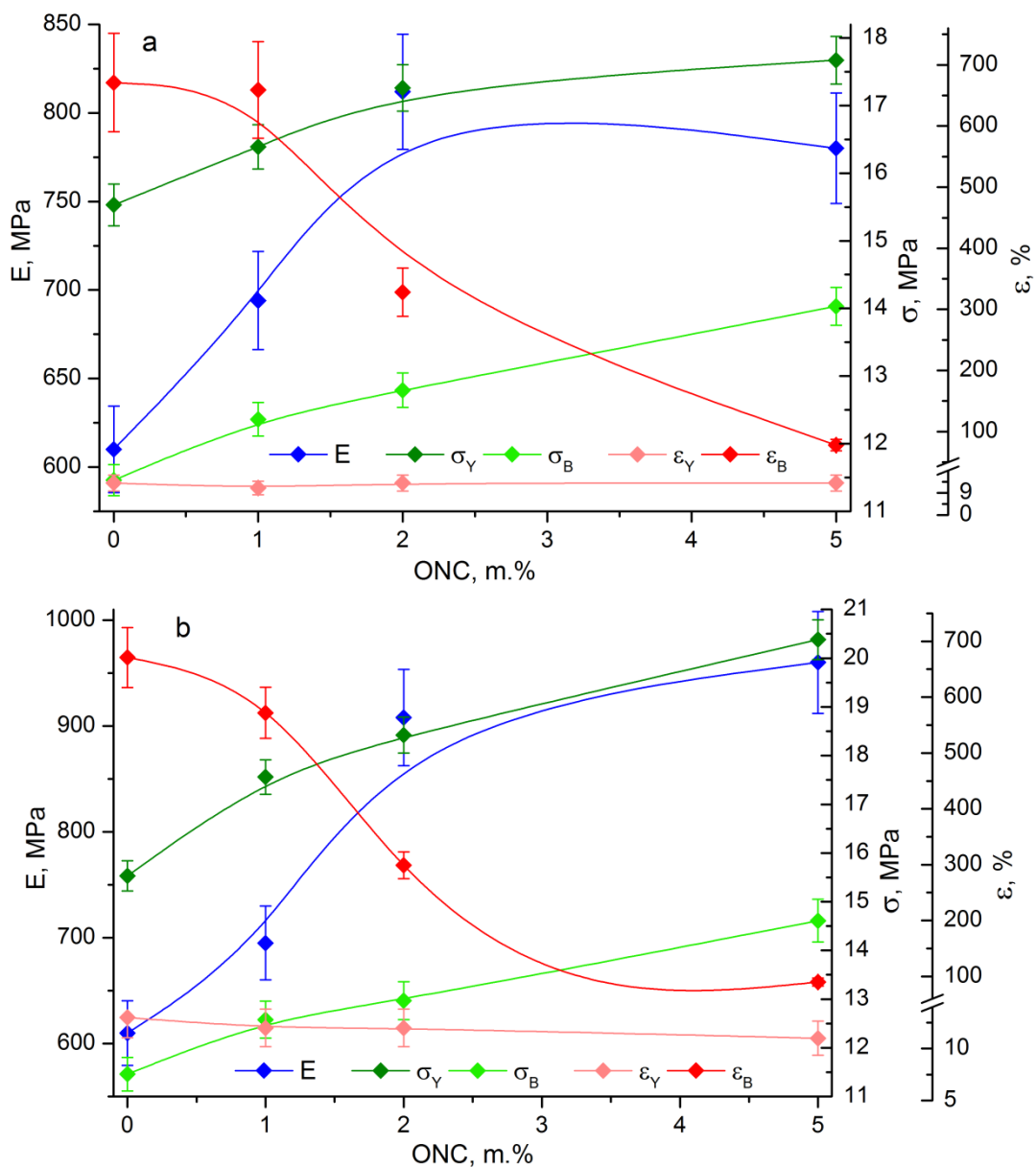
PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozītu $\sigma(\epsilon)$ līknēm (3.19. att.) raksturīga daļēji kristālisku polimēru $\sigma(\epsilon)$ sakarība ar izteikta pārliekuma maksimuma (σ_Y) veidošanos pārejas apgabalā no elastīgās uz plastisko deformāciju. Pie 5 m. % ONC paraugi sagrūst uzreiz pēc minētā pārliekuma apgabala, tecēšanas deformācijai pie nemainīga sprieguma neturpinoties. Toties ONC ietekmē pakāpeniski palielinās nanokompozītu E , σ_Y un σ_B parametri.



3.19. att. PE/ONC un PE/*Nanocyl* nanokompozītu $\sigma(\epsilon)$ līknes stiepes režīmā.

Salīdzinot vienkāršu ONC iemaisīšanu PE matricā ar komerciāla PE/ONC koncentrāta (*Nanocyl*) iemaisīšanu PE matricā, no attēla 3.20. mehānisko īpašību rādītājiem iespējams secināt, ka lielāku efektu E pieaugumam dod ar *in situ* metodi iegūtu priekšdispergētu ONC izmantošana PE nanokompozītu iegūšanā, pie 5 m. % ONC koncentrācijas PE/*Nanocyl* uzrādot par 180 MPa lielāku E vērtību nekā PE/ONC nanokompozītiem. Pievēršot uzmanību nelineārajai E moduļa atkarībai no ONC koncentrācijas PE/ONC nanokompozītos, var redzēt, ka E moduļa pieaugums pie 5 m. % ONC koncentrācijas samazinās. Turpretim 5 m. % ONC ievadīšana, ļāva palielināt PE/*Nanocyl* E moduli par 57 %, kas ir vērā ņemams E moduļa pieaugums pie tādas pašas ONC koncentrācijas kā PE/ONC kompozītu gadījumā, ONC tieši iemaisot PE kausējumā. Jāatzīmē, ka E moduļa atkarības nelinearitāte, kam sākumā (pie mazākajām ONC koncentrācijām) raksturīgs straujš E moduļa pieaugums un tam sekojoša tā izlīdzināšanās (dažreiz pat samazināšanās) ievadot ONC lielākās koncentrācijas par 1 %

atklājas arī citos pētījumos, kuros ar ONC stiegti ABPE [268], PA [269] un PP [141] polimēri.

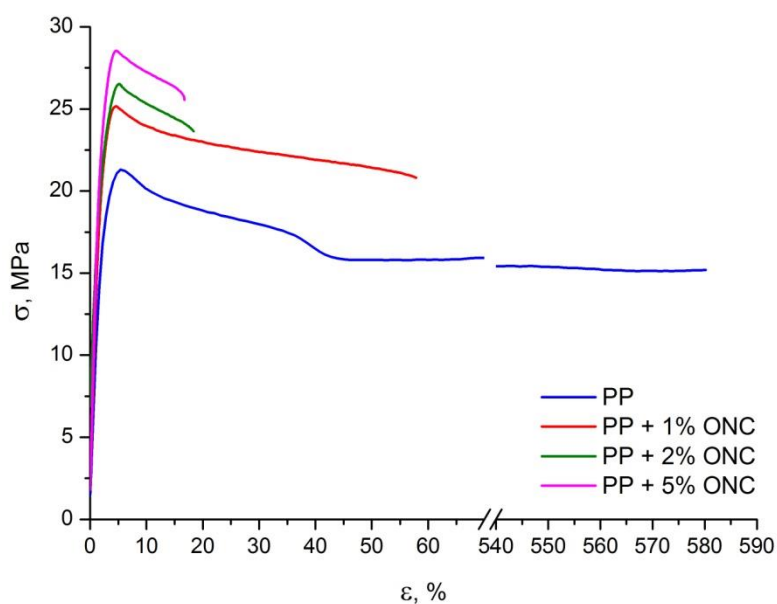


3.20. att. PE/ONC (a) un PE/Nanocyl (b) nanokompozītu stiepes deformācijas parametru: E , σ_Y , σ_B , ϵ_Y un ϵ_B atkarība no ONC koncentrācijas.

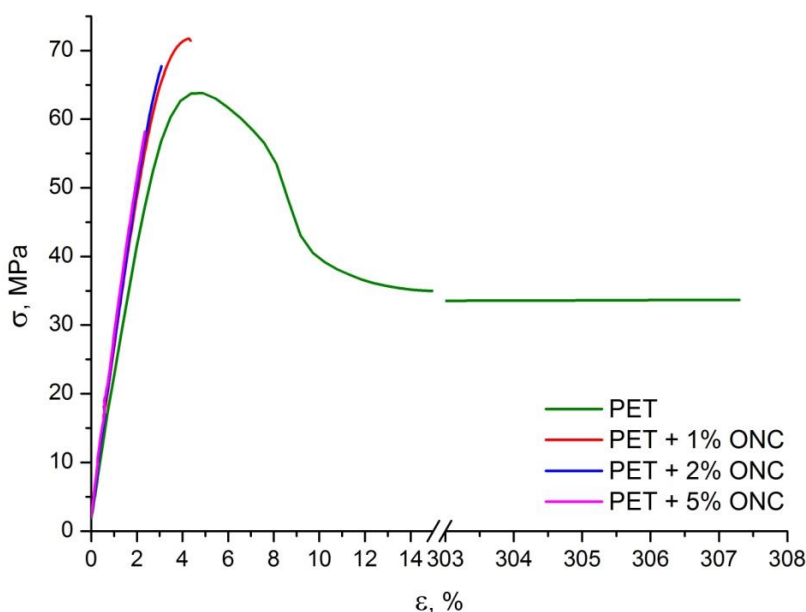
PE/Nanocyl nanokompozītu ϵ_B vērtības pie 1 un 2 m. % ONC bija par 87 % un 29 % mazākas kā PE/ONC nanokompozītiem, bet pie 5 m. % ONC satura tās nedaudz palielinājās par 12 %. Kā liecina citi stiepes testu rādītāji, tādas mehāniskās īpašības, kā σ_Y , σ_B , un ϵ_Y , neskatoties uz teorētiski labāku ONC dispersiju ar *in situ* metodi iegūtā polimēra/ONC koncentrātā, ir samērā līdzīgas ar polimēra kausējumā iemaisītu ONC kompozītu σ_Y , σ_B , un ϵ_Y parametriem, mainoties 3 MPa, 0,6 MPa un 2 % robežās.

3.2.3.2. PP/ONC un PET/ONC nanokompozīti

No PP/ONC un PET/ONC nanokompozītu $\sigma(\epsilon)$ līknēm (3.21. un 3.22. att.) novērojama ļoti strauja ϵ_B samazināšanās. PP/ONC nanokompozītu $\sigma(\epsilon)$ līknes parāda σ_Y pārliekumu pēc kura PP/ONC paraugi ar 2 un 5 m. % ONC koncentrāciju uzreiz sagrūst. PET/ONC nanokompozītiem, salīdzinot ar PET matricu, netika novērota plastiskā deformācija, jo tie tika sagrauti jau elastīgās deformācijas apgabalā, uzrādot trauslu sagrūšanu deformācijas reģionā līdz 4 %.



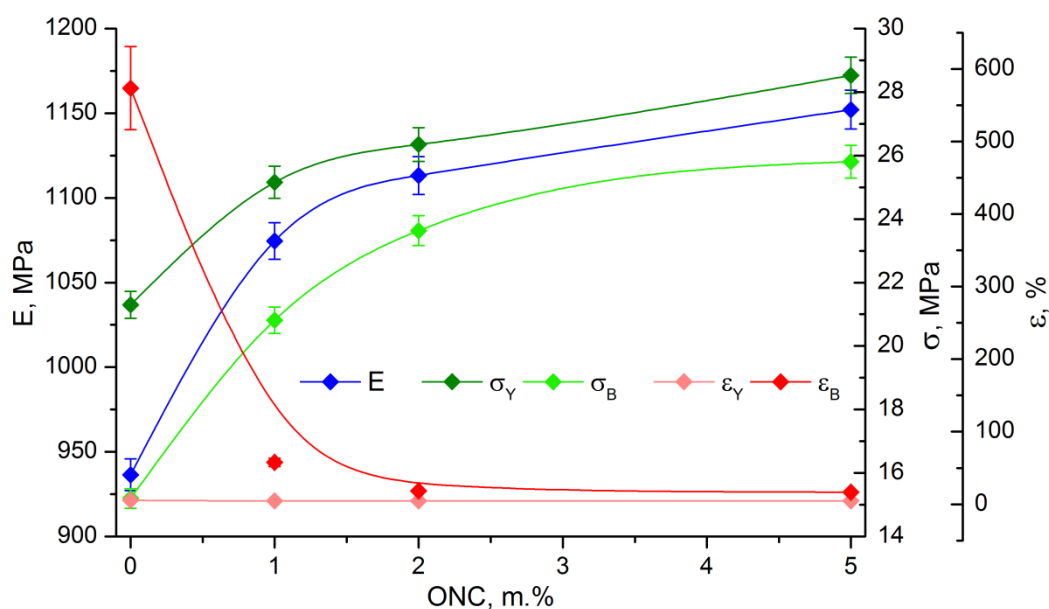
3.21. att. PP/ONC nanokompozītu $\sigma(\epsilon)$ līknes stiepes režīmā.



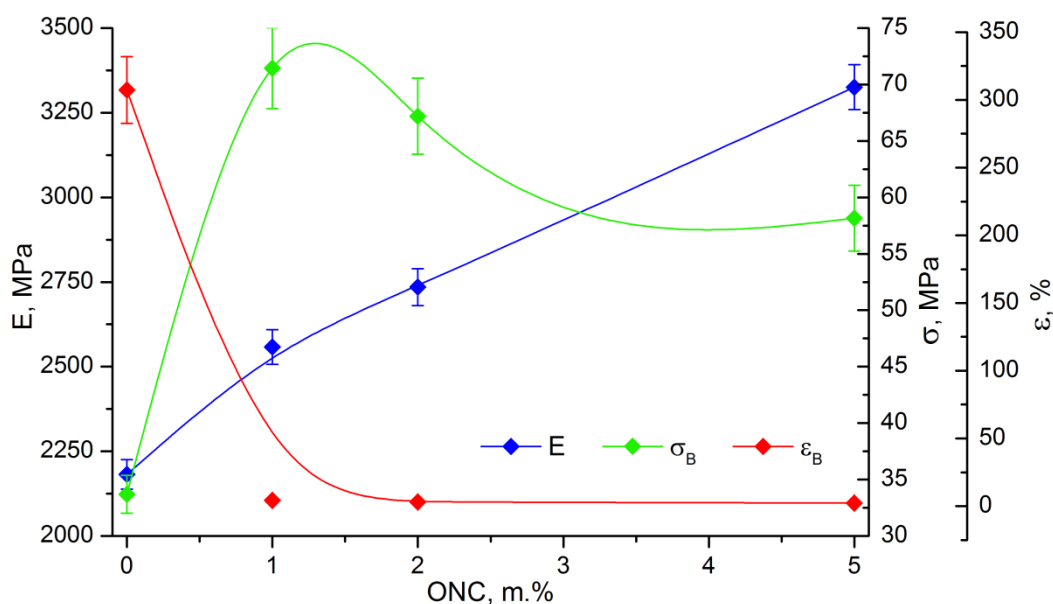
3.22. att. PET/ONC nanokompozītu $\sigma(\epsilon)$ līknes stiepes režīmā.

PP/ONC un PET/ONC nanokompozītu stiepes rādītāji parādīti attēlos 3.23. un 3.24., no kuriem redzams, ka komerciālie PP un PET ONC koncentrāti dod ieguldījumu uz

nanokompozītu E pieaugumu, tomēr ļoti strauji samazina ε_B vērtības, salīdzinot ar šķīduma metodi iegūto nanokompozītu mehānisko īpašību rādītāju pieaugumu. PP/ONC nanokompozītu σ_B un σ_Y parametri pieauga proporcionāli E pieaugumam, bet ε_Y bija praktiski nemainīgs ONC ietekmē. PET/ONC nanokompozītiem σ_B samazināšanās pie ONC koncentrācijām virs 1 m. % bija saistīta ar straujo ε_B samazināšanos.



3.23. att. PP/ONC nanokompozītu stiepes deformācijas parametru: E , σ_Y , σ_B , ε_Y un ε_B atkarība no ONC koncentrācijas.

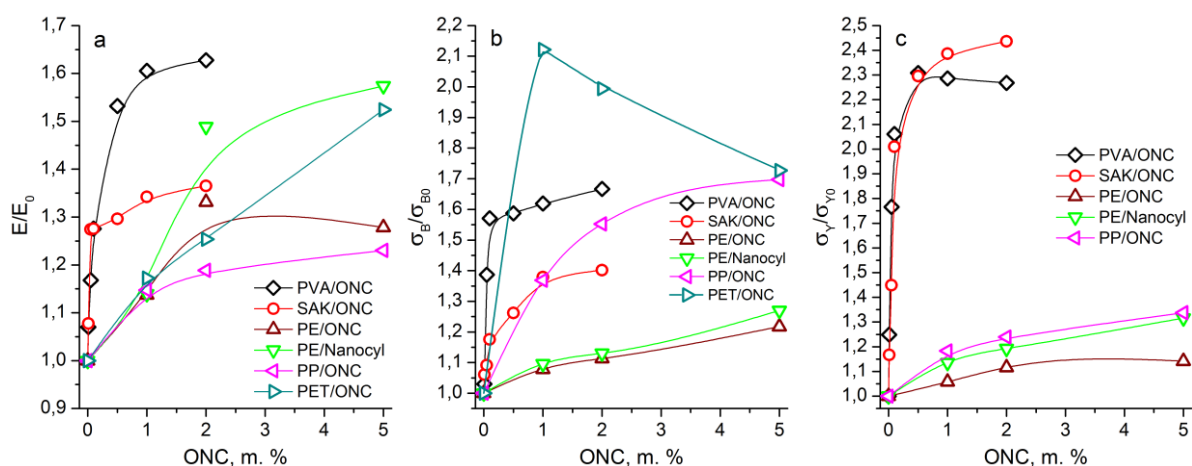


3.24. att. PET/ONC nanokompozītu stiepes deformācijas parametru: E , σ_Y , σ_B un ε_Y atkarība no ONC koncentrācijas.

PVA, SAK, PE, PP un PET nanokompozītu stiepes stiprības-deformācijas parametri (E , σ_B un σ_Y) atkarībā no ONC koncentrācijas un to izmaiņas attiecībā pret polimēra matricu

attēloti 3.25. attēlā un to skaitliskās vērtības akopotas 1. pielikumā. Salīdzinot dažādu polimāru matricu un dažādu nanokompozītu iegūšanas metožu ietekmi, var secināt, ka visstraujākais E , σ_B , σ_Y parametru pieaugums tika iegūts ar dispersijas metodi iegūtajiem PVA un SAK nanokompozītiem pie 0,5 m. % ONC koncentrācijas, bet ar kausējuma metodi iegūtie PE, PP un PET nanokompozīti to pārsvarā uzrādīja pie 2 m. % ONC koncentrācijas. Palielinot ONC koncentrāciju virs minētajām vērtībām, mehānisko īpašību pieaugums vairs tik ievērojami neturpinās vai, piemēram, σ_B vērtības PET/ONC nanokompozītiem pat samazinās dēļ straujā ε_B parametra krituma. Tas norāda uz to, ka lielāku ONC koncentrāciju ievadīšana šajās polimēru matricās nav izdevīga, lai palielinātu stiprības-deformācijas īpašību parametrus.

Ievērojama ε_B samazināšanās aprakstīta PP/ONC nanokompozītiem, kas iegūti izmantojot komerciālu PP/ONC koncentrātu. Pētījumā tika konstatēta strauja ε_B samazināšanās virs 3 % ONC satura, ε_B samazinoties par 90 % [141]. PET/ONC nanokompozītu trauisla sagrūšana stiepes deformācijas sākumā novērota jau pie 0,1 m. % ONC koncentrācijas, izmantojot gan nemodificētas, gan modificētas ONC [270].



3.25. att. Polimēru/ONC nanokompozītu E moduļa (a), σ_B (b) un σ_Y (c) relatīvās vērtības salīdzinot ar polimēru matricu parametriem (E_0 , σ_{B0} , σ_{Y0}).

3.2.4. Ar kausējuma metodi iegūto kompozītmateriālu lieces deformatīvās īpašības

3.2.4.1. PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozīti

Eksperimentāli noteiktais lieces elastības modulis E_f un maksimālai lieces spriegums σ_{fmax} PE nanokompozītiem ar ONC un *Nanocyl* pildvielu parādīts 3.3. tabulā. Rezultāti parāda, ka izmantojot abu veidu pildvielas, novērojama pakāpeniska E_f un σ_{fmax} palielināšanās. Šo rādītāju palielināšanās novērojama jau pievienojot 1 m. % tīras ONC un *Nanocyl* ONC, E_f , respektīvi, pieaug par 18 % un 26 %, salīdzinot ar PE matricu. No PE nanokompozītu lieces eksperimentu tabulas un attēliem, līdzīgi kā stiepē, redzams, ka augstākas E_f un σ_{fmax} vērtības uzrāda PE/*Nanocyl* nanokompozīti.

3.3. tabula

PE/ONC un PE/*Nanocyl* lieces moduļa E_f un maksimālā lieces sprieguma σ_{fmax} atkarība no pildvielas koncentrācijas:

ONC, m. %	E_f , MPa		σ_{fmax} , MPa	
	ONC	<i>Nanocyl</i>	ONC	<i>Nanocyl</i>
0	316		10,9	
1	374	398	12,3	11,5
2	395	420	12,5	12,6
5	433	483	13,3	14,7

3.2.4.2. PP/ONC un PET/ONC nanokompozīti

Aplūkojot citu polimēru matricu: PP/ONC un PET/ONC lieces E_f un σ_{fmax} izmaiņas no pildvielas masas satura, kas parādītas 3.4. tabulā, novērojamas līdzīgas izmaiņas kā PE nanokompozītiem ar pakāpenisku E_f pieaugumu. Vienīgi PET/ONC kompozītiem atšķirībā no iepriekš minēto kompozītu lineārā σ_{fmax} pieauguma var novērot šī parametra samazināšanos virs 1 m. % ONC satura dēļ tā, ka palielinoties ONC saturam, paraugi tiek sagrauti pie arvien mazākas lieces deformācijas.

3.4. tabula

PP/ONC un PET/ONC lieces moduļa E_f un maksimālā lieces sprieguma σ_{fmax} atkarība no pildvielas koncentrācijas:

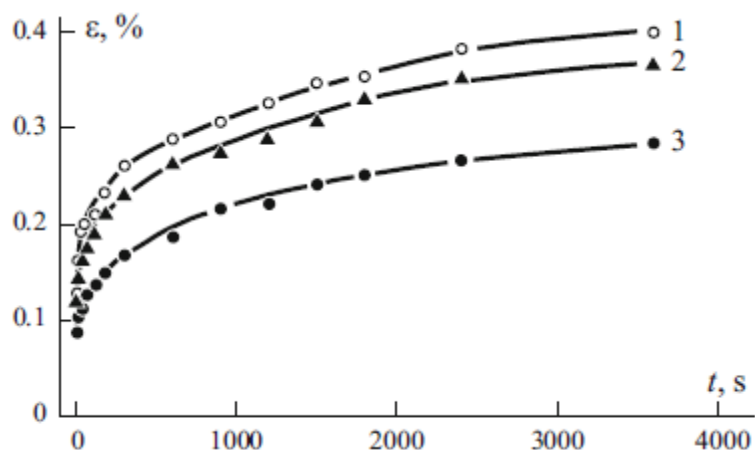
ONC, m. %	E_f , MPa		σ_{fmax} , MPa	
	PP/ONC	PET/ONC	PP/ONC	PET/ONC
0	934	2035	26,3	69,3
1	1026	2462	28,8	80,0
2	1063	2581	29,7	75,0
5	1153	2937	32,4	77,6

3.2.5. Šļūdes deformatīvās īpašības

Īslaicīgas vai ilglaicīgas statiskas slodzes iedarbības rezultātā materiāliem palielinās deformācija. Šo procesu raksturo šļūde jeb deformācijas atkarība no laika pie konstanta sprieguma. Šļūde parasti ir nevēlams process konstrukciju materiāliem. Lai raksturotu polimēru/ONC nanokompozītu šļūdes īpašības īslaicīgās šļūdes pētījumiem tika izvēlēti ar šķīduma metodi iegūtie PVA/ONC nanokompozīti un ilglaicīgās šļūdes pētījumiem tika izvēlēti ar kausējuma metodi iegūtie PE/*Nanocyl* nanokompozīti.

3.2.5.1. PVA/ONC nanokompozīti

Šļūdes pētījumu rezultāti PVA matricai un nanokompozītiem ar 0,05 un 0,5 m. % ONC koncentrāciju parādīti 3.26. attēlā.



3.26. att. PVA/ONC nanokompozītu šļūdes deformācijas līknes PVA matricai (1), PVA ar 0,05 (2) un 0,5 m. % (3) ONC pildvielū.

Šļūdes efekts visiem testētajiem materiāliem bija ļoti uzskatāms. Pēc konstanta sprieguma iedarbības 1 stundas laikā, kopējās deformācijas vairāk kā trīs reizes pārsniedza deformācijas slodzes pielikšanas sākumā.

Iegūtie dati apliecina, ka ONC ievadišana noved pie šļūdes līkņu novirzīšanās pa ordinātu asi uz mazākām deformācijas vērtībām. Piemēram, nanokompozīta paraugam ar 0,5 m. % koncentrāciju šļūdes testa beigās (pirms slodzes noņemšanas) deformācija bija par 30 % mazāka kā PVA matricas paraugiem.

Eksperimentāli iegūtās šļūdes līknes tika pielīdzinātas šļūdes eksponentvienādojumam [271]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_c t^n \quad (3.10.)$$

kur ε – kopējā šļūdes deformācija;

ε_0 – sākotnējā šļūdes deformācija, ko iegūst no šļūdes līknēm;

t – laiks;

ε_c – no laika atkarīga šļūdes deformācija;

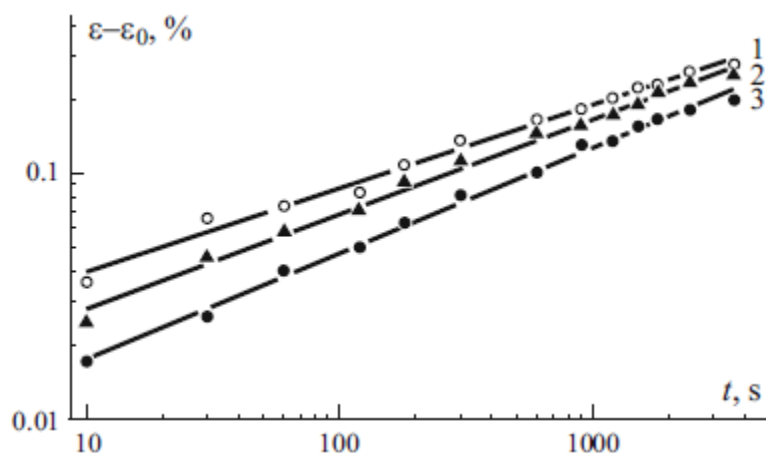
n – šļūdes ātruma koeficients.

Zem konstanta sprieguma iedarbības kopējā deformācija $\varepsilon(t)$ vienādojumā (3.10.) sastāv no laika neatkarīgas sākotnējās deformācijas ε_0 un šļūdes deformācijas ε_c , kas pieaug laikā proporcionāli t^n , kur t ir laiks un n ir šļūdes ātruma koeficients. Šādā gadījumā daudziem materiāliem, ieskaitot polimērus, n ir praktiski neatkarīgs no pieliktā sprieguma.

Vienādojumu (3.10.) iespējams pārveidot formā:

$$\log(\varepsilon - \varepsilon_0) = \log \varepsilon_c + n \log t \quad (3.11.)$$

Šis vienādojums apraksta taisni koordinātu sistēmā $\log(\varepsilon - \varepsilon_0)$ un $\log t$ un pēc tā aprēķinātās eksperimentālās šļūdes līknes $\varepsilon(t)$ parādītas 3.27. attēlā.



3.27. att. PVA/ONC nanokompozītu šķūdes deformācija logaritmiskajās koordinātēs, punkti – eksperimentālie dati un līknes – aprēķinātās šķūdes deformācijas pēc vienādojumiem (3.10.) un (3.11.).

Taisnes attēlā 3.27. tika iegūtas ar mazāko kvadrātu metodi. Kā redzams no attēla, eksperimentālās vērtības sakrīt ar taisnēm ne tikai PVA matricai, bet arī nanokompozīta paraugiem. Vienādojumos (3.10.) un (3.11.) laiks t tiek uzskatīts kā bezdimensionāls lielums. Vērtības ε_0 , ε_c un n parādītas 3.5. tabulā. Jāatzīmē, ka aprēķinu relatīvā vidējā kvadrātiskā kļūda aprakstot rezultātu atšķirības starp aprēķinātajām un vidējām eksperimentālajām vērtībām, nepārsniedz 4 %. No 3.5. tabulas datiem redzams, ka no šķūdes līkņu noteiktajām ε_0 vērtībām aprēķinātās ε_c vērtības samazinās, norādot uz ONC stiegrojošo efektu, bet koeficients n nedaudz pieaug.

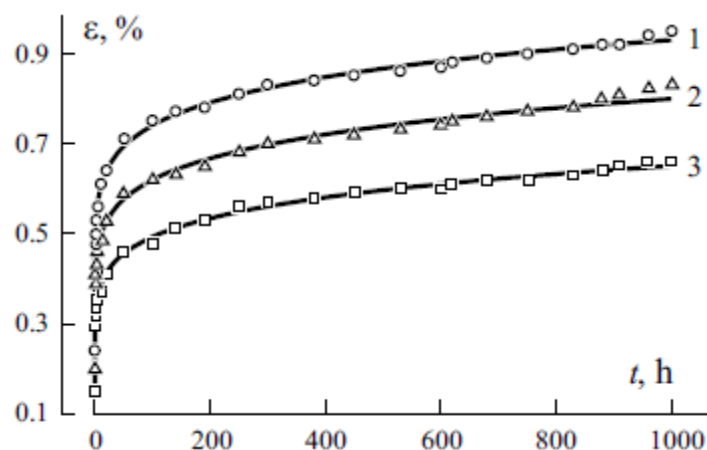
3.5. tabula

Šķūdes vienādojuma (3.11.) koeficientu ε_0 , ε_c un n vērtības pie šķūdes sprieguma $\sigma = 2$ MPa

ONC, m. %	ε_0 , %	ε_c , %	n
0	0,125	0,042	0,326
0,05	0,118	0,031	0,361
0,5	0,086	0,021	0,390

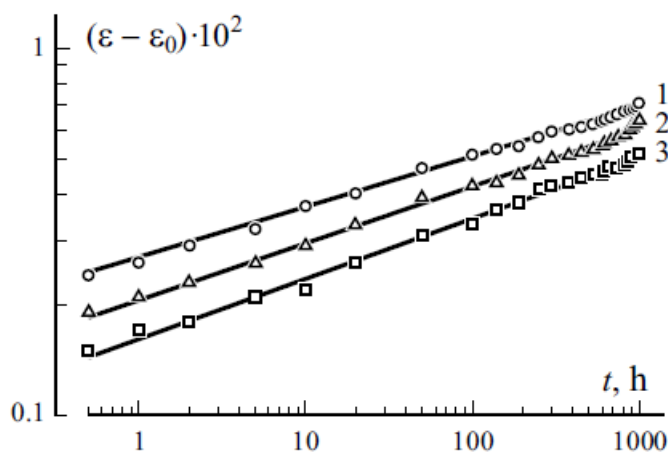
3.2.5.2. PE/Nanocyl nanokompozīti

Lieces šķūdes testu rezultāti tīram PE un PE/Nanocyl kompozītiem ar ONC koncentrāciju 1 un 5 m. % parādīti 3.28. attēlā. Tīra PE paraugi uzrāda ievērojamu šķūdi. To šķūdes deformācija pie 1,5 MPa slodzes pēc 1000 h, kas ir viena desmitā daļa no PE tecēšanas robežsprieguma σ_V , 3,9 reizes pārsniedz sākotnējo deformāciju pie slodzes pielikšanas. ONC ievadīšana PE noved pie ievērojamas šķūdes līkņu pārvietošanās uz mazāku deformāciju reģionu. Šķūdes deformācija kompozītam ar 5 % ONC saturu testa beigās (pie 1000 h) bija par 30 % mazāka kā tīram PE.



3.28. att. PE/*Nanocyl* nanokompozītu šķūdes deformācijas līknes (1) PE matricai, (2) PE ar 1 un 5 m. % (3) ONC pildvielu.

PE/*Nanocyl* kompozītu eksperimentālie šķūdes dati, kas aprēķināti pēc vienādojumiem (3.10.) un (3.11.), parādīti 3.29. attēlā. Vienādojuma (3.11.) mainīgo vērtības PE un pētītajiem PE/*Nanocyl* kompozītiem parādītas 3.6. tabulā.



3.29. att. PE/*Nanocyl* nanokompozītu šķūdes deformācija logaritmiskajās koordinātēs, punkti – eksperimentālie dati un līknes – aprēķinātās šķūdes deformācijas pēc vienādojumiem (3.10.) un (3.11.).

3.6. tabula

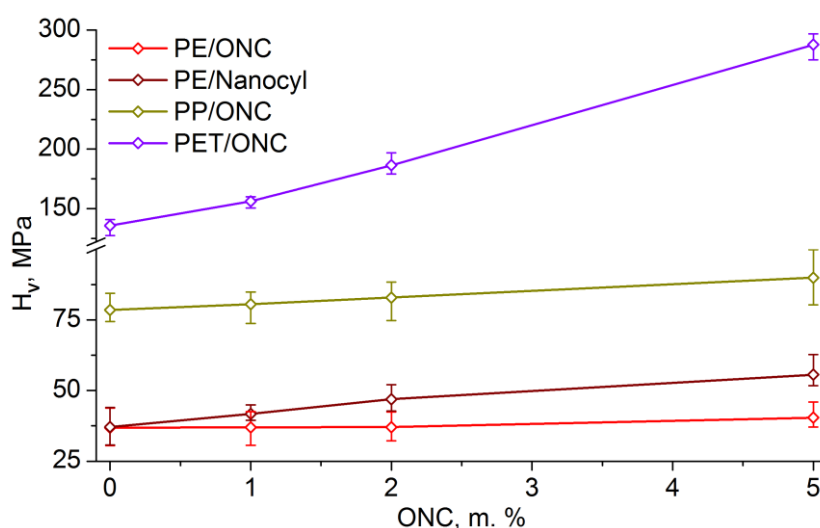
Vienādojuma (3.11.) koeficientu ε_0 , ε_c un n vērtības pie šķūdes sprieguma $\sigma = 1,5$ MPa

ONC, m. %	ε_0 , %	ε_c , %	n
0	0,24	0,26	0,140
1	0,20	0,21	0,155
5	0,15	0,17	0,162

Jāpievērš uzmanība faktam, ka ONC ievadišana noved pie koeficienta n palielināšanās, kas apraksta šķīdes ātrumu. Kompozītam ar 5 m. % ONC koncentrāciju n vērtība bija par 16 % lielāka kā tīram PE. Koeficienta n palielināšanās varētu būt saistīta ar viskozi elastīgo īpašību izmaiņas starpfāžu slāņos starp polimēra matricu un ONC. Viskozi elastīgo bīdes īpašību izmaiņas matricas un starpfāžu slāņos laika gaitā var arī izraisīt papildus īsāko ONC atdalīšanos no polimēra matricas.

3.2.6. Mikrociētības pētījumi

PE/ONC, PE/*Nanocyl*, PP/ONC un PET/ONC kompozītu Vikersa mikrociētība H_V atkarībā no pildvielas koncentrācijas parādīta 3.30. attēlā. PE/ONC nanokompozītiem, salīdzinot ar PE matricu, neliels mikrociētības pieaugums novērojams tikai pie 5 m. % ONC koncentrācijas. Tikmēr PE/*Nanocyl* nanokompozītiem, dēļ labākas pildvielas dispersijas, mikrociētība pakāpeniski pieaug par 50 % pie maksimālās ONC koncentrācijas. PP/ONC nanokompozīti uzrāda pakāpenisku mikrociētības pieaugumu, visbūtiskākās izmaiņas arī sasniedzot pie 5 m. % ONC koncentrācijas. Visizteiktāk ONC ietekme uz mikrociētības pieaugumu redzama PET/ONC nanokompozītiem, kuriem jau pie 1 un 2 ONC m. % mikrociētība pieaug par 15 % un 38 %, bet pie 5 m. % ONC koncentrācijas PET/ONC mikrociētība pieaug vairāk nekā 2 reizes.



3.30. att. Polimēru/ONC nanokompozītu Vikersa mikrociētība H_V atkarībā no ONC koncentrācijas.

PE/ONC, PE/*Nanocyl*, PP/ONC un PET/ONC kompozītu σ_Y vērtības tika salīdzinātas ar H_V vērtībām (3.10. tabula) pēc Tabora vienādojuma:

$$H_V \approx k\sigma_Y \quad (3.12.)$$

Pie nosacījuma, ka tiek izmantots Vikersa piramīdveida indentors, vienādojumā (3.12.) konstante k parasti atrodas robežās no 2–4 (metāliem $k \approx 3$). Par salīdzināmo stiepes sprieguma vērtību tiek ņemts tecēšanas spriegums σ_Y [272]. 3.7. tabulā pētīto polimēru/ONC nanokompozītu H_V/σ_Y attiecības samērā labi saskan ar teorētisko k vērtību, ņemot vērā to, ka

literatūrā minētas dažādas novirzes no šīs sakarības [273]. Iegūtie dati liecina, ka mikrociētības mērījumus var izmantot σ_Y orientējošai novērtēšanai.

3.7. tabula

Vikera cietības H_V un σ_Y sakarības nanokompozītiem

ONC, m. %	H_V/σ_Y			
	PE/ONC	PE/ <i>Nanocyl</i>	PP/ONC	PET/ONC
0	3,1	3,1	3,4	2,1
1	2,4	2,3	3,2	*
2	2,1	2,6	3,3	*
5	2,8	2,8	3,4	*

* Šīm PET/ONC kompozīcijām netika konstatēts tecēšanas robežspriegums.

3.2.7. Triecienizturības pētījumi

Pētītajiem polimēru/ONC nanokompozītiem ONC pildvielas ietekmē tika novērota to Šarpī triecienizturības samazināšanās. Kaut gan polimēra matricā disperģētās ONC varētu darboties kā stiegrojošais elements, nanokompozītu triecienizturība samazinās vai būtiski nemainās, palielinot ONC saturu, kā tas redzams 3.8. tabulā, kur apkopota PE/ONC un PE/*Nanocyl* triecienizturība pie $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ un PP/ONC un PET/ONC triecienizturība istabas temperatūrā. Pakāpeniska triecienizturības samazināšanās pieaugot ONC koncentrācijai novērota arī iepriekš ABPE/ONC [274], PP/ONC [275, 276] un PET/ONC [277] nanokompozītiem, kas tika skaidrots ar ONC spriegumu koncentrācijas faktoru.

3.8. tabula

Nanokompozītu triecienizturība

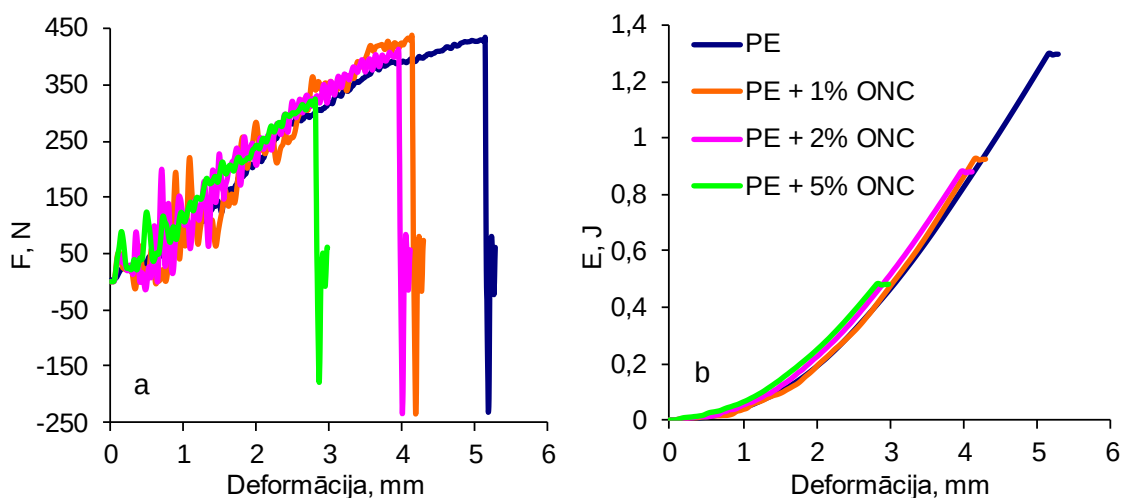
ONC, m. %	Triecienizturība A_T , kJ/m ²			
	PE/ONC	PE/ <i>Nanocyl</i>	PP/ONC	PET/ONC
0	22,65±1,57	22,65±1,57	16,43±0,77	2,27±0,32
1	18,80±1,93	19,33±2,38	13,42±0,56	2,33±0,46
2	17,09±1,45	17,19±0,51	12,11±0,69	1,83±0,49
5	11,74±0,60	19,29±1,62	9,91±0,39	2,57±0,78

No polimēru nanokompozītu sagraušanas spēka un trieciena enerģijas līknēm (3.31–3.34. att.) redzams, ka visām pētītajām nanokompozītu sistēmām samazinās deformācija, palielinot ONC koncentrāciju – nanokompozīti kļūst arvien trauslāki, kaut gan vienlaikus pie mazākām deformācijas vērtībām nedaudz pieaug to absorbētā trieciena enerģija un sagraušanas spēks. Tāpēc, neskatoties nanokompozītu pakāpenisku triecienizturības samazinājumu, ir skaidrs, ka daļa trieciena enerģijas tiek novirzīta uz ONC pildvielas daļiņām sagraušanas procesa laikā.

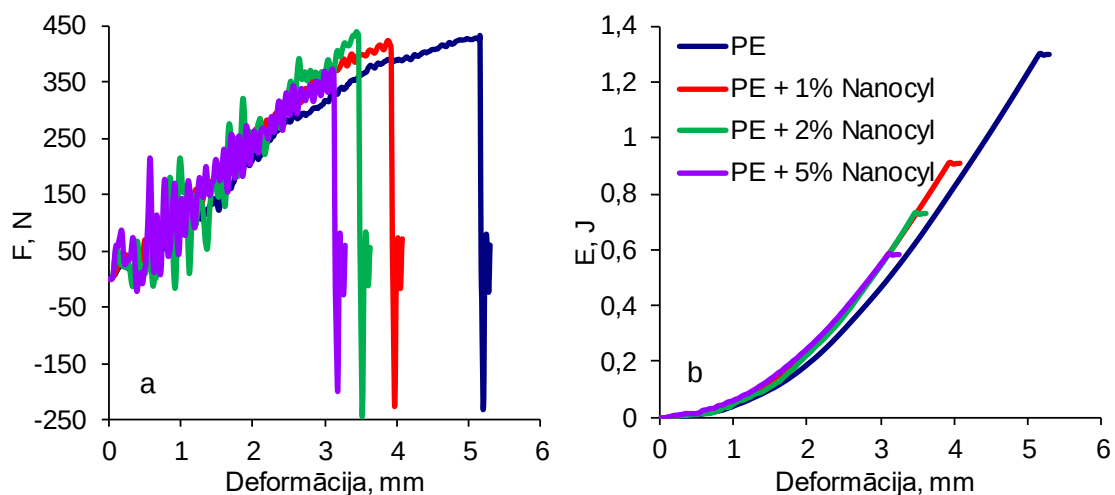
PE/ONC, PE/*Nanocyl* un PP/ONC paraugiem no triecienizturības sagraušanas spēka attēliem var novērot trauslo sagraušanu (paraugu slīdēšanu ar nestabilu sagraušanu) bet PET/ONC nanokompozītiem var novērot sprādzienveida sagraušanu (paraugu sagraušanu tiem sadaloties vairākās daļās).

Salīdzinot dažādu ONC pildvielu ietekmi uz PE matricu, rezultāti uzrādīja labāku triecienizturību PE/*Nanocyl* nanokompozītiem salīdzinot ar PE/ONC nanokompozītiem, kas ir saistīts ar labāku *Nanocyl* pildvielas dispersiju un mazākiem šīs pildvielas aglomerātiem PE matricā.

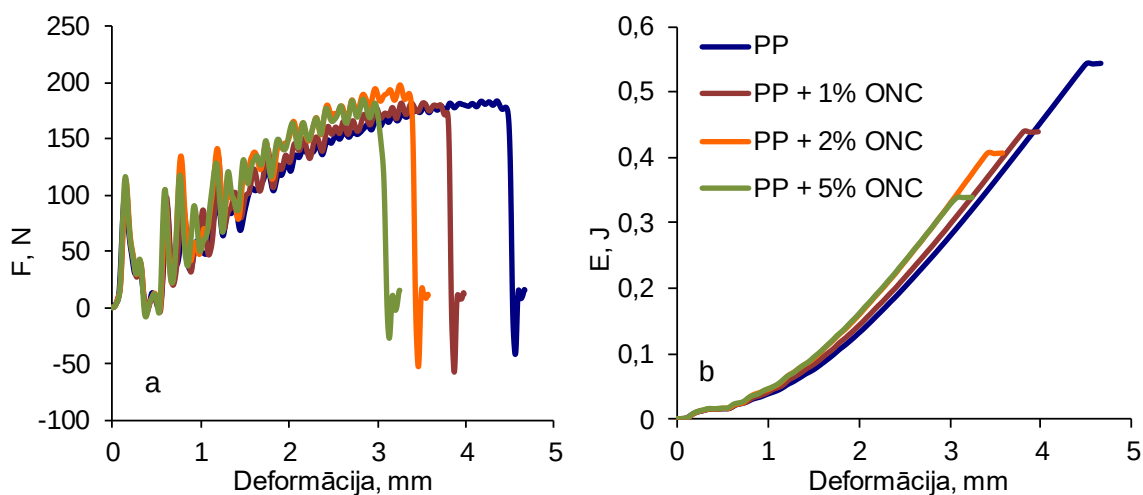
Triecienizturības samazinājumam, palielinot ONC koncentrāciju, par iemeslu arī varētu būt tukšumu veidošanās, ko apstiprina patiesā un aditīvā blīvuma salīdzinājums. Trieciena izturības testa laikā šādi tukšumi kļūst par vājajiem punktiem un nanokompozīti viegli sagrūst pie spēja trieciena, tādējādi to triecienizturība samazinās. Zemā trieciena enerģija bija saistīta ar pildvielas saturu, tāpēc var konstatēt, ka tas visiem nanokompozītiem samazināja spēju absorbēt enerģiju plaisas izplatīšanās laikā. Tas ir rezultāts tam, ka dēļ ONC augstās virsmas enerģijas un lielās l/d attiecības, tās paliek aizvien grūtāk disperģēt polimēra matricā pie lielāka ONC satura. ONC aglomerātu vietās polimēra matricā veidojās spriegumu koncentrācijas punkti, kas darbojas kā vietas plaisu ierosināšanai. Tas noved pie mazākas enerģijas izkliedes sistēmā, kam papildus esošie mikrotukšumi starp ONC un polimēra matricu, notiekot triecienam, izraisa mikroplaisas, ko tālāk pavada viegla plaisas izplatīšanās.



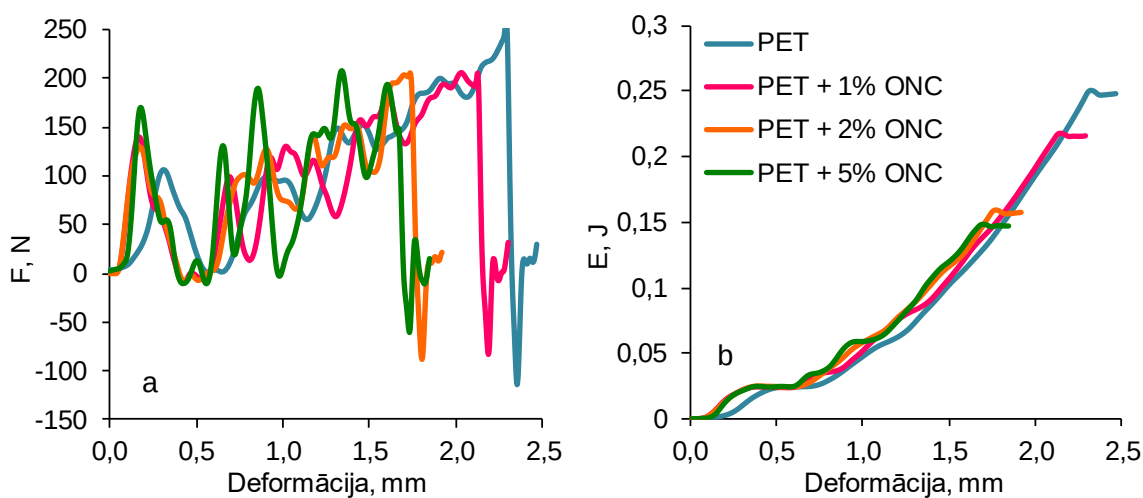
3.31. att. PE/ONC nanokompozītu triecienizturības sagraušanas spēks (a) un trieciena enerģija (b) pie -150 °C.



3.32. att. PE/Nanocyl nanokompozītu triecienizturības sagraušanas spēks (a) un trieciena enerģija (b) pie -150 °C.



3.33. att. PP/ONC nanokompozītu triecienizturības sagraušanas spēks (a) un trieciena enerģija (b).



3.34. att. PET/ONC nanokompozītu triecienizturības sagraušanas spēks (a) un trieciena enerģija (b).

Secinājumi:

1. Nanocaurulītes un to kopas ar lielu garuma un šķērsizmēru attiecību izteikti stiegro pētītās PVA, SAK, PE, PP un PET matricas. Mazu daudzumu (līdz 2 %) nanocaurulīšu klātbūtne pētītajās polimēru matricās būtiski maina to stiprības-deformācijas īpašību spektru: palielinās sistēmas stiepes un lieces elastības moduļa vērtības, pieaug tecēšanas robežsprieguma, sagraušanas robežsprieguma un lieces maksimālo spriegumu vērtības.

2. Izmantojot Mori-Tanaka modeli, kas pamatojas uz priekšstatu par elastīgu stiegrojuma-matricas mijiedarbību, pie nelielām ONC koncentrācijām (līdz 0,5 m. %), iespējams modelēt nanokompozītu elastības moduļa atkarību no nanocaurulīšu vai to kopu savstarpējās orientācijas un konformācijas.

3. PVA/ONC un PE/*Nanocyl* pētītās šķīdes īpašības liecina, ka ONC ievadīšana noved pie šķīdes temperatūras samazināšanās.

4. ONC ietekmē PE/ONC, PE/*Nanocyl*, PP/ONC un PET/ONC sistēmu triecienizturību (sagraušanas spēks, trieciena enerģija) samazinās.

5. Vikersa mikrociētības H_V vērtības PE, PP un PET sistēmām korelē ar tecēšanas sprieguma σ_Y vērtību. Mikrociētības mērījumus, kā mazāk darbietilpīgu un nesagraujošu metodi, iespējams izmantot σ_Y prognozēšanai.

3.3 Termiski mehāniskās īpašības

3.3.1. Dinamiskā mehāniskā termiskā analīze

No dinamiskās mehāniskās termiskās analīzes (DMTA) īpašībām var spriest par materiāla elastības moduļa atkarību no temperatūras, kas ļauj prognozēt tā izmaiņas materiāla ekspluatācijas laikā. Bez krājuma moduļa E' , kas raksturo materiāla elastīgo komponenti, iespējams noteikt E'' jeb zudumu moduli, kas raksturo enerģijas izkliedi materiālā mehānisko svārstību rezultātā. No E'' un E' attiecības nosaka zudumu leņķa tangensu jeb $\tan\delta$, kas izsaka izkliedētās enerģijas un uzkrātās enerģijas attiecību. E' , E'' un $\tan\delta$ izmaiņas atkarībā no temperatūras raksturo relaksācijas pārejas polimēros, no kurām visizteiktākā ir stiklošanās pāreja, jeb α relaksācija. Polimēra stiklošanās pārejas temperatūra ir atkarīga no makromolekulu kustības. Polimēru stiklošanās pāreju novēro no E' strauja krituma un E'' un $\tan\delta$ pīķiem. Šo parametru izteiktās izmaiņas mehāniskās iedarbības rezultātā ļauj noteikt stiklošanās pāreju polimēriem, kuriem izmantojot DSK metodi stiklošanās pāreju nav iespējams noteikt dēļniecīgām siltuma plūsmas izmaiņām (piemēram, PP), kas var būt tikai daži $\mu W/g$.

Ar DMTA metodi noteiktās stiklošanās pārejas temperatūras T_{st} pētītajiem polimēru/ONC paraugiem no zudumu moduļa E'' un $\tan\delta$ pīķu maksimuma punktiem, un DSK metodi stiklošanās pārejas temperatūras parādītas 3.9. tabulā. Krājuma moduļa E' vērtības pētītajiem polimēru/ONC kompozītiem pie 23 °C parādītas 3.10. tabulā.

3.9. tabula

Ar DMTA un DSK metodēm noteiktās stiklošanās pārejas temperatūras T_{st} , °C

PVA/ONC			SAK/ONC			PE/ONC			PE/Nanocyl			PP/ONC			PET/ONC		
ONC, m. %	DMTA		DSK	DMTA		DSK	DMTA		E''	tanδ	E''	DMTA		E''	tanδ	E''	DSK
	E''	tanδ		E''	tanδ		E''	tanδ				E''	tanδ				
0	15	32	23	23	53	15	-109	-105	-109	-105	8	11	77	87	70		
0,5	20	33	26	23	53	18											
1	23	35	27	23	53	18	-111	-112	-112	-108	8	10	79	86	72		
2	26	40	27	26	55	19	-112	-110	-111	-107	10	10	78	86	70		
5							-111	-108	-113	-108	8	11	81	87	70		

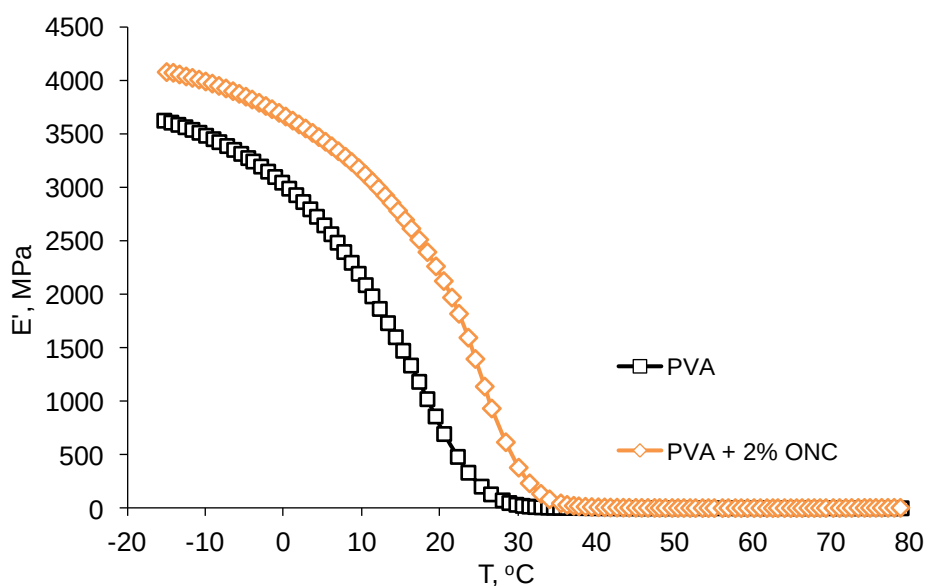
3.10. tabula

Ar DMTA metodi noteiktās krājuma moduļa E' vērtības pie 23 °C

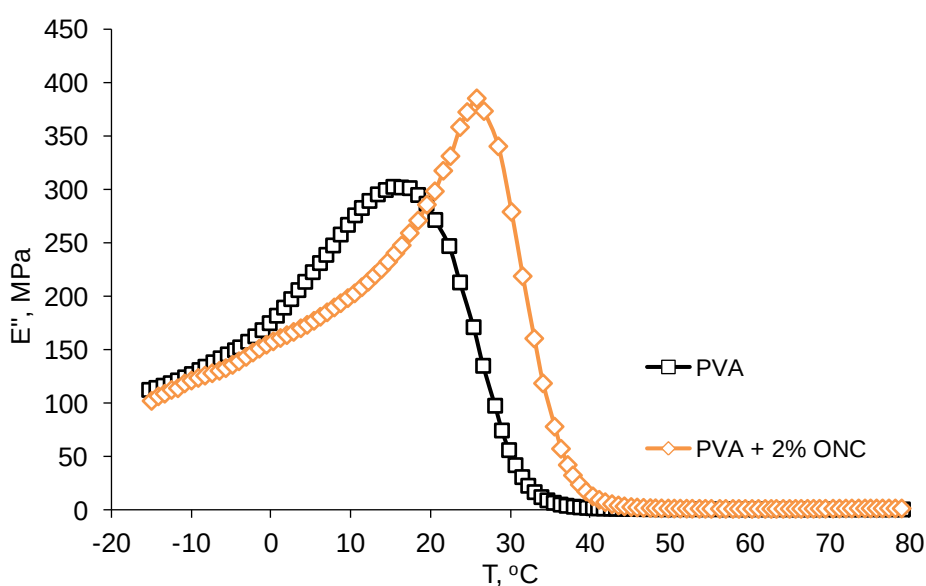
ONC,		E' , MPa					
m. %		PVA/ONC	SAK/ONC	PE/ONC	PE/Nanocyl	PP/ONC	PET/ONC
0		857	1075	888	888	1401	2390
0,5		1407	1141				
1		1772	1260	1001	1029	1740	2471
2		2259	1343	1033	1208	1840	2529
5				1133	1392	2049	2908

3.3.1.1. PVA/ONC nanokompozīti

Attēlā 3.35. attēlotas PVA/ONC nanokompozītu krājuma moduļa E' izmaiņas atkarībā no temperatūras. Pakāpeniski palielinoties ONC koncentrācijai, PVA/ONC nanokompozītu krājuma modulis E' temperatūru intervālā no -20 – $+20$ °C palielinās par aptuveni 1000 MPa pie ONC koncentrācijas 2 m. %, apliecinot ONC stiegrojošo ietekmi. Pie temperatūrām virs 20 °C, sākoties stiklošanās pārejai, E' moduļa vērtības strauji samazinās un to pieauguma atšķirības no PVA matricas E' moduļa vairs nav tik ievērojamas, E' moduļim pieaugot par 10 MPa. Toties jau virs 0 °C temperatūras zudumu moduļa E'' pīķi pārvietojas augstāku temperatūru virzienā (3.36. att.), uzrādot E'' pīķu maksimumus no 15 °C PVA līdz 26 °C pie 2 m. % ONC koncentrācijas.

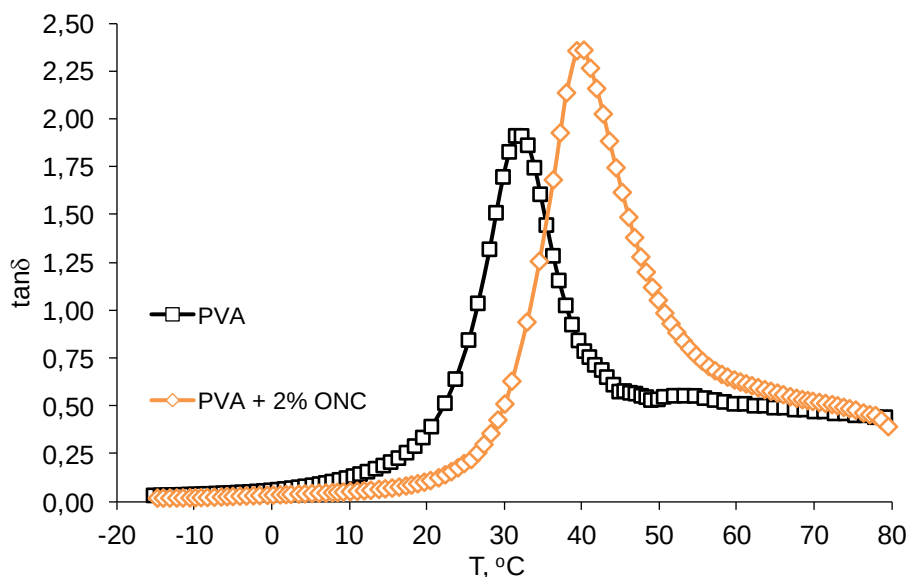


3.35. att. PVA/ONC nanokompozītu krājuma modulis E' .



3.36. att. PVA/ONC nanokompozītu zudumu modulis E'' .

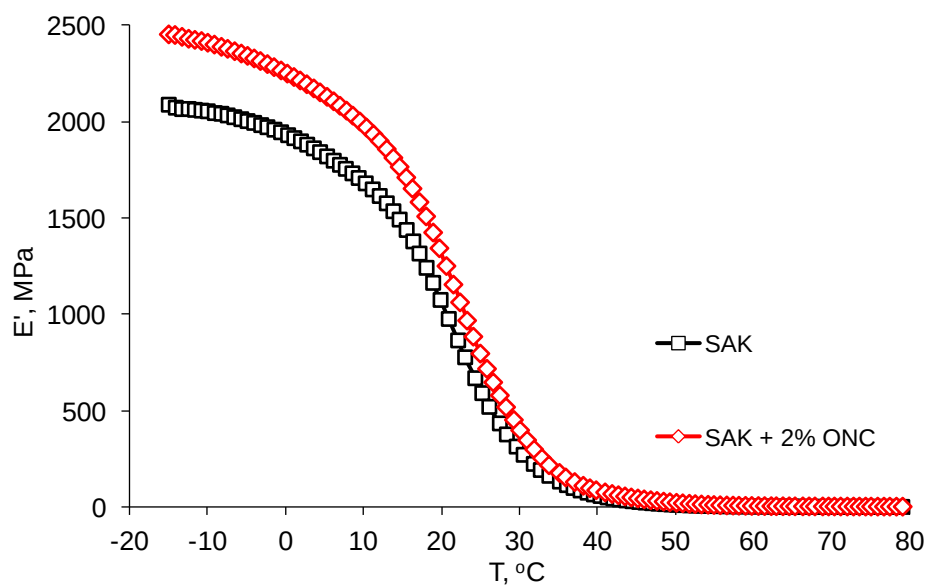
Visuzskatāmāk PVA/ONC nanokompozītu stiklošanās pāreju raksturo izteiktie $\tan\delta$ pīķi (3.37. att.), norādot uz PVA stiklošanās temperatūru T_{st} pie 32 °C un PVA/ONC nanokompozītiem pie 0,5, 1, un 2 m. % attiecīgi 33 °C, 35 °C un 40 °C. Pakāpeniska stiklošanās temperatūras T_{st} palielināšanās liecina, ka ONC kavē PVA makromolekulu kustīgumu. Līdzīgi rezultāti un skaidrojums T_{st} pieaugumam, izmantojot DMTA, konstatēti PA6 [236] un PMMA [278] nanokompozītiem ar ONC pildvielu.



3.37. att. PVA/ONC nanokompozītu $\tan\delta$.

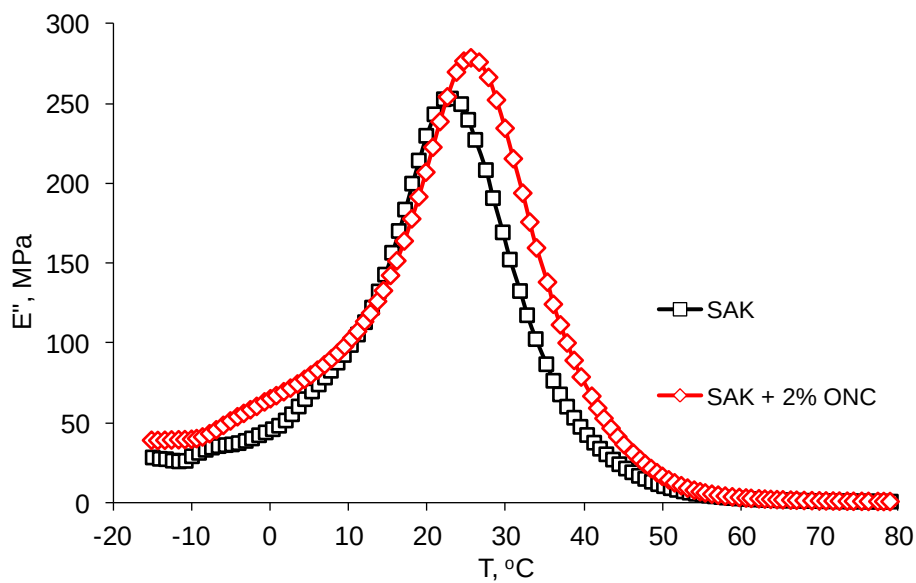
3.3.1.2. SAK/ONC nanokompozīti

SAK/ONC nanokompozītu krājuma moduļa E' izmaiņas (3.38. att.) redzamas zem SAK stiklošanās pārejas, pie -15 °C, SAK/ONC nanokompozītam ar 2 m. % ONC, E' modulim pieaugot par 400 MPa jeb 15 %. Temperatūrai paaugstinoties virs 0 °C, E' moduļa vērtības strauji samazinās, pie 30 °C SAK/ONC nanokompozītam ar 2 m. % ONC uzrādot par 46 % lielākas E' moduļa vērtības nekā SAK.

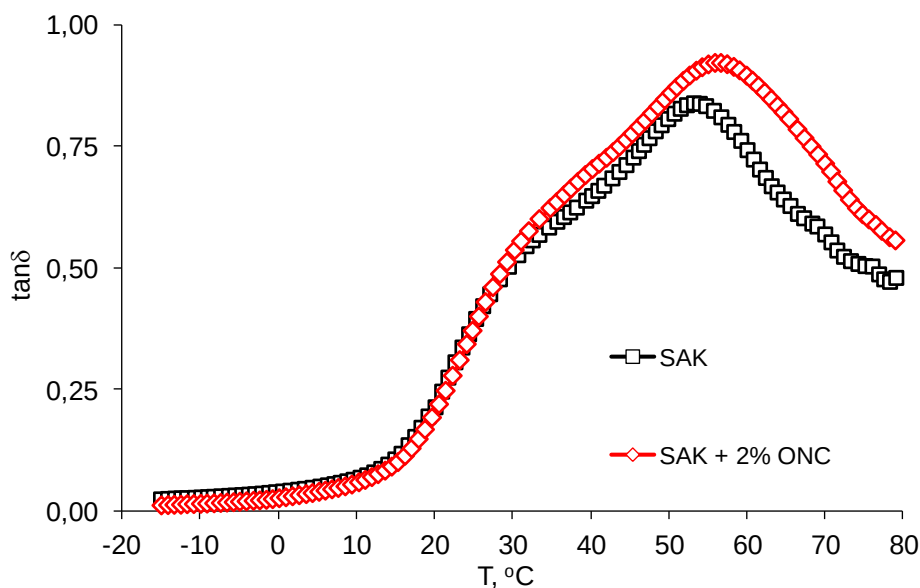


3.38. att. SAK/ONC nanokompozītu krājuma modulis E' .

Zudumu moduļu E'' (3.39. att.) straujās izmaiņas parāda SAK/ONC nanokompozītu stiklošanās pārejas reģionu, ko precīzāk raksturo tanδ pīķi (3.40. att.). Stiklošanās pārejas temperatūru T_{st} izmaiņas SAK un SAK/ONC nanokompozītiem neuzrādīja vērā ņemamu atkarību no ONC satura, vienīgi T_{st} izmaiņas par 3 °C parādot SAK/ONC nanokompozītam ar 2 m. % ONC ($T_{st} = 55$ °C).



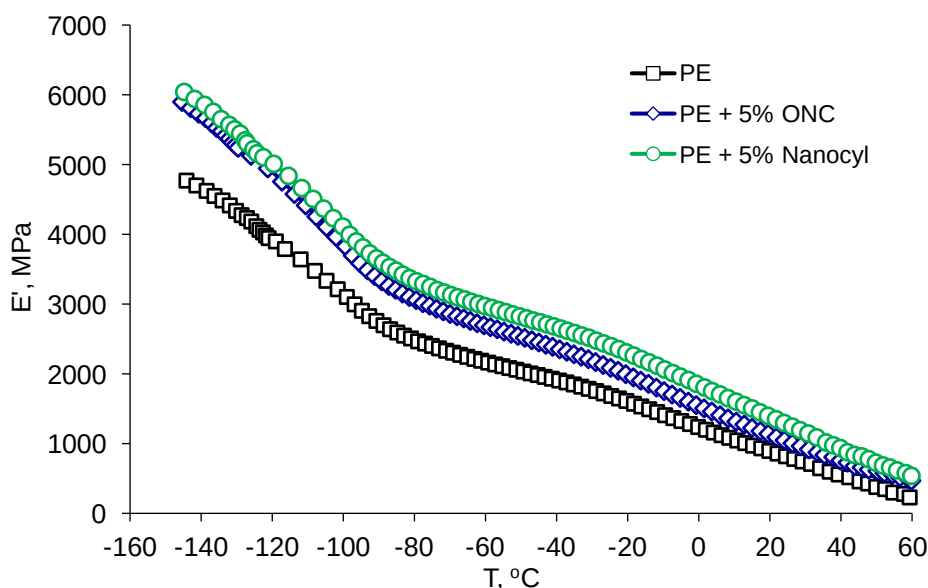
3.39. att. SAK/ONC nanokompozītu zudumu modulis E'' .



3.40. att. SAK/ONC nanokompozītu tanδ.

3.3.1.3. PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozīti

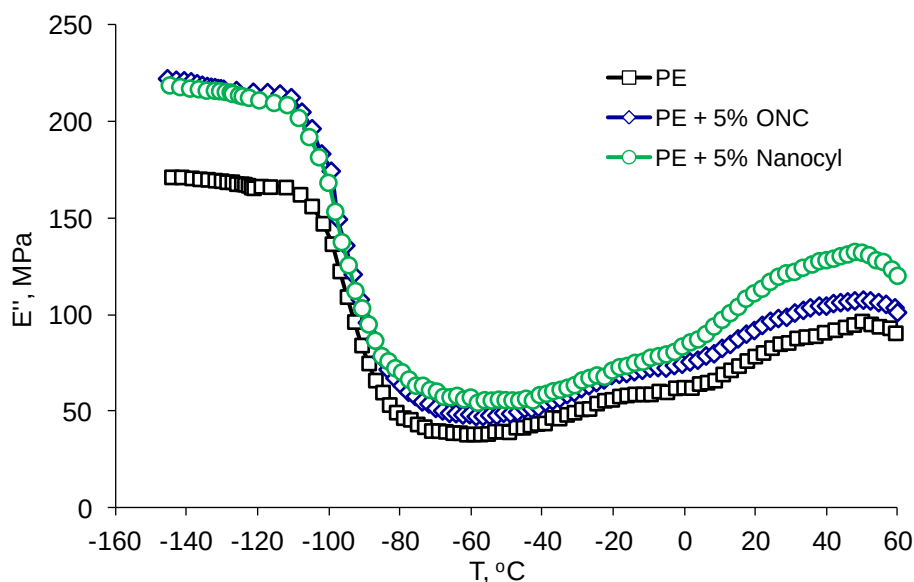
Attēlā 3.41. attēlotas PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozītu krājuma moduļu E' izmaiņas atkarībā no temperatūras. PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozītu krājuma moduļi E' , palielinot ONC koncentrāciju pakāpeniski palielinājās visā temperatūras diapazonā. Salīdzinot PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozītu krājuma moduļus E' pie ONC koncentrācijas 5 m. %, pie -140 °C tie uzrādīja pieaugumu par 1100 MPa un 1300 MPa un pie 20 °C attiecīgi 240 MPa un 500 MPa salīdzinot ar PE, ONC atstājot ietekmi uz krājuma moduli E' dēļ stiegrojošā efekta.



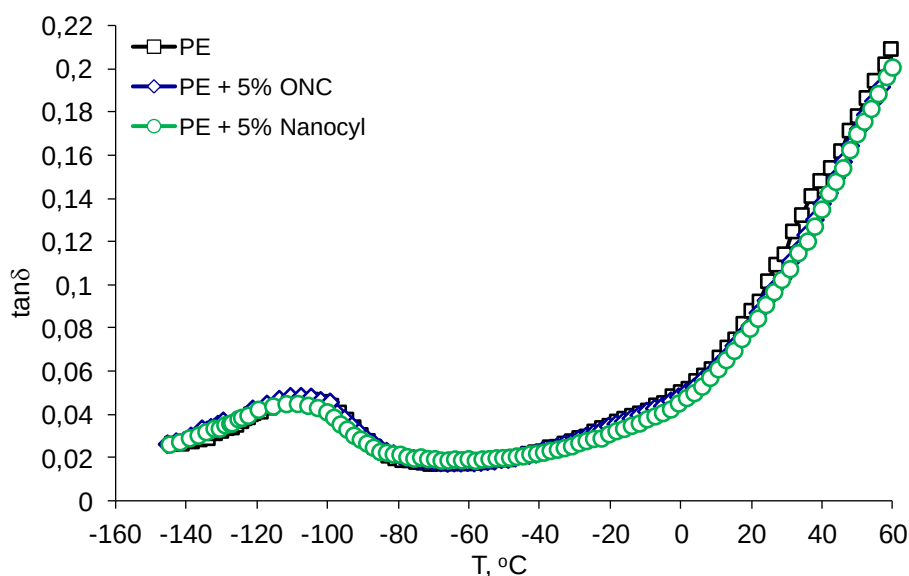
3.41. att. PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozītu krājuma modulis E' .

Straujas zudumu moduļa E'' izmaiņas PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozītiem (3.42. att.) pie -110 °C liecina par γ relaksāciju, ko daudz uzskatāmāk ilustrē tanδ pīķi temperatūru

intervālā no $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ līdz $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3.43. att.). γ relaksāciju uzskata par PE stiklošanās pāreju, jo no E'' un $\tan\delta$ līknēm PE iespējams izšķirt vēl β un α relaksācijas pārejas, kuras notiek pie augstākām temperatūrām [279]. Pastāv dažādas teorijas par PE γ relaksācijas raksturojošām makromolekulu virkņu izmaiņām [280], taču tā kā stiklošanās pāreja raksturīga amorfajai fāzei, tad var uzskatīt, ka γ relaksācija notiek dēļ polimēra makromolekulu virkņu kustībām amorfajā fāzē [281].



3.42. att. PE/ONC nanokompozītu zudumu modulis E'' .



3.43. att. PE/ONC nanokompozītu $\tan\delta$.

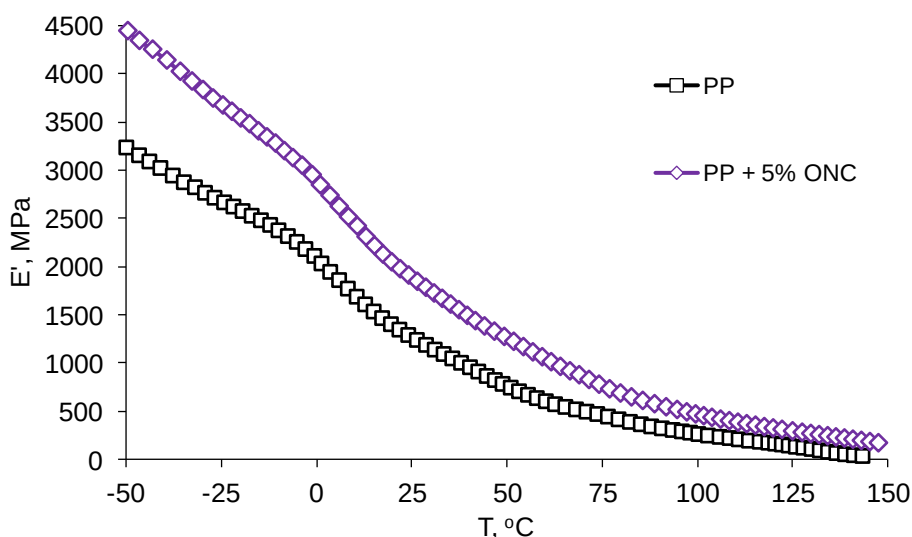
No $\tan\delta$ pīķiem noteiktā stiklošanās pārejas temperatūra T_{st} PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozītiem bija temperatūru robežās no $-104\text{ }^{\circ}\text{C}$ līdz $-112\text{ }^{\circ}\text{C}$. Virs PE stiklošanās pārejas pirmā no sekundārajām relaksācijām temperatūru intervālā no apmēram -20 – $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ pastāv β relaksācija. Kā redzams no E'' un $\tan\delta$ līknēm β relaksācija ir ļoti vāji izteikta. β

relaksācija ir saistīta ar polimēra makromolekulu virkņu sānu atzarojumu kustību, ko nosaka PE sazarotības pakāpe, tāpēc β relaksāciju parasti novēro ZBPE [282].

No zudumu moduļu līknēm E'' pie apmēram 50 °C PE/ONC un PE/*Nanocyl* nanokompozītiem var novērot α relaksāciju. α relaksācija raksturo polimēra makromolekulu kustību kristāliskajā fāzē, notiekot tādām makromolekulu konformāciju izmaiņām kā iekšējā pagriešanās un rotācijas un translācijas kustībām [283].

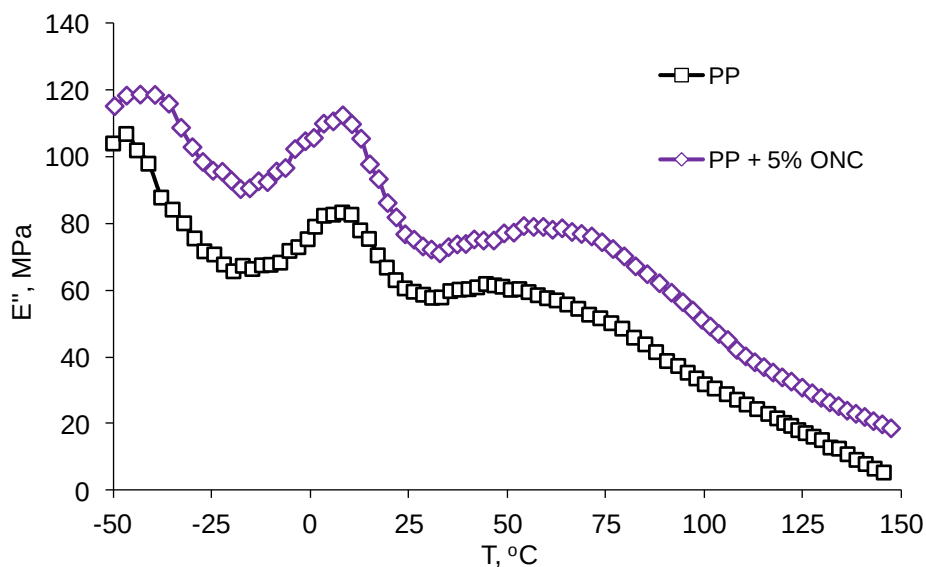
3.3.1.4. PP/ONC nanokompozīti

Attēlā 3.44. attēlotas PP/ONC nanokompozītu krājuma moduļu E' izmaiņas atkarībā no temperatūras. No attēla redzams, ka nanokompozītu krājuma modulis galvenokārt ir izteikti atkarīgs no pildvielas satura kompozītā. E' moduļa izmaiņas novērojamas jau pie 1 % ONC satura visā temperatūras intervālā un moduļa maksimālās vērtības tika sasniegtas pie 5 % ONC koncentrācijas. Redzams, ka visizteiktākās E' moduļa pieauguma izmaiņas novērojamas pie zemām temperatūrām. Virs 100 °C E' moduļu līknes sāk izlīdzināties kompozītiem tuvojoties to kušanas temperatūrai. Līdzīgs krājuma moduļa pieaugums visā pētīto temperatūru intervālā iegūts arī citos PP/ONC nanokompozītu pētījumos [160, 213, 284].



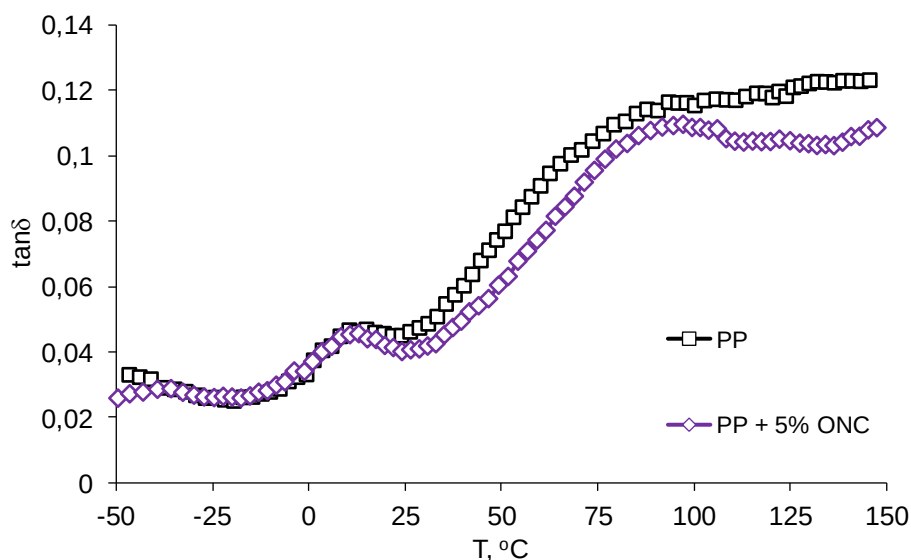
3.44. att. PP/ONC nanokompozītu krājuma modulis E' .

PP/ONC nanokompozītu zudumu moduļu E'' izmaiņas atkarībā no temperatūras attēlotas 3.45. attēlā. Tāpat kā krājuma moduli E' , PP zudumu modulis E'' palielinājās, palielinoties ONC koncentrācijai. Pirmā PP/ONC nanokompozītu relaksācija jeb γ relaksācija no nelieliem zudumu moduļu E'' pīķiem un vēl mazāk izteikti no tanš līknēm redzama eksperimenta sākumā pie apmēram -46 °C. γ relaksācija ir saistīta ar lokālu PP makromolekulu kustībām amorfajā fāzē [285]. Aiz γ relaksācijas seko β relaksācija, kurā jau iesaistās vairums PP makromolekulas. β relaksācija jeb PP stiklošanās pāreja visizteiktāk redzama zudumu moduļu E'' pīķu temperatūru intervālā no -25 °C līdz 25 °C. Kā iepriekš noskaidrots [286], ONC pildvielas izraisītā zudumu moduļa E'' palielināšanās stiklošanās pārejas reģionā norāda, ka ar ONC pildītās PP sistēmās palielinās PP ķēžu amorfā daļa, kas iesaistīta stiklošanās pārejā.



3.45. att. PP/ONC nanokompozītu zudumu modulis E'' .

Stiklošanās pārejas temperatūra T_{st} , kas noteikta no tanδ pīķiem (3.46. att.) tīram PP un visiem PP/ONC nanokompozītiem bija nemainīga ap 10 °C. PP/ONC nanokompozītu nemainīga stiklošanās temperatūra konstatēta arī citos pētījumos [139, 286]. Neatkarīgi no ONC koncentrācijas, pie 62 °C zudumu moduļa E'' līknes uzrāda nelielas intensitātes un platus pīķus jeb α relaksāciju. α relaksācijas laikā notiek PP makromolekulu pārvietošanās kristāliskajā fāzē [285, 287].

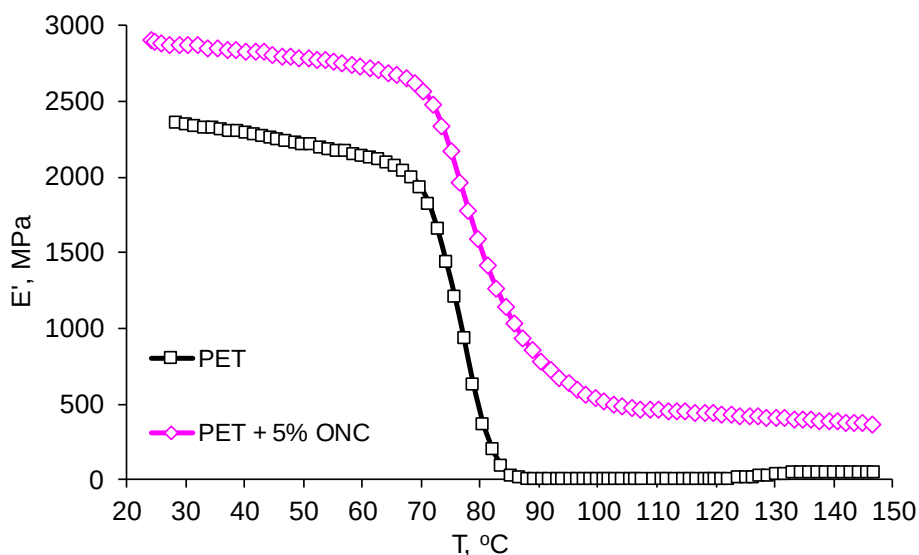


3.46. att. PP/ONC nanokompozītu tanδ.

3.3.1.5. PET/ONC nanokompozīti

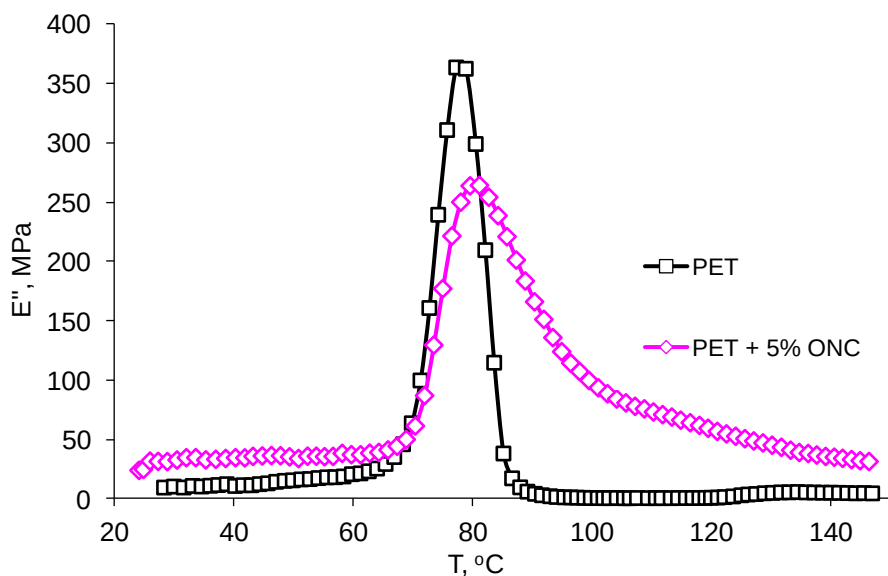
Attēlā 3.47. attēlotas PET/ONC nanokompozītu krājuma moduļa E' izmaiņas atkarībā no temperatūras. No attēla skaidri redzams straujš krājuma moduļa E' kritums, kas raksturo stiklošanās pāreju. Straujš krājuma moduļa E' kritums novērots arī citiem PET

nanokompozītiem [288]. Temperatūru intervālā no 70–90 °C, krājuma modulis E' PET matricai un PET/ONC nanokompozītiem ar 1, 2, un 5 m. % samazinās 580, 16, 11 un 3 reizes. PET/ONC nanokompozītu krājuma moduļu E' pieaugums zem stiklošanās pārejas temperatūras T_{st} un PET/ONC nanokompozīta ar 5 m. % ONC krājuma moduļa E' izteikti augstākās vērtības arī pēc stiklošanās pārejas liecina par ONC stiegrojošo efektu.

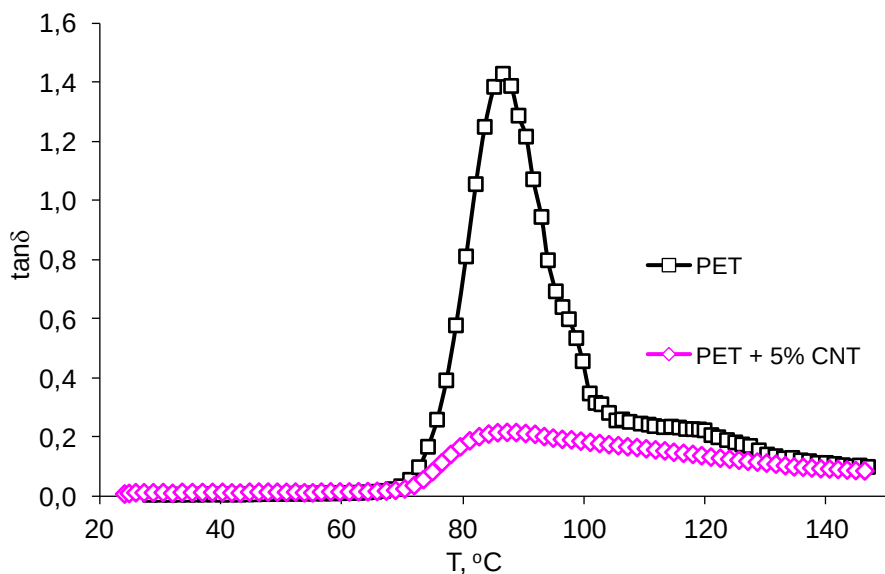


3.47. att. PET/ONC nanokompozītu krājuma modulis E' .

No PET/ONC nanokompozītu zudumu moduļu E'' un tanδ grafikiem (3.48. un 3.49. att.) redzami izteikti stiklošanās pārejas pīķi, kas samazinās, palielinoties ONC koncentrācijai. Visiem PET/ONC kompozītiem, atšķirībā no tīra PET, E'' un tanδ pīķu augstums samazinās un tie paplašinās, norādot uz to, ka ONC šajos kompozītos kavē PET makromolekulu segmentu kustīgumu, tomēr būtiski neizmainot stiklošanās pārejas temperatūru T_{st} . Līdzīga ONC ietekme uz PET/ONC nanokompozītu zudumu moduļu E'' un tanδ pīķiem aprakstīta iepriekš [148, 289].



3.48. att. PET/ONC nanokompozītu zudumu modulis E'' .



3.49. att. PET/ONC nanokompozītu tanδ.

Secinājumi:

1. ONC izraisa pētīto nanokompozītu krājuma moduļa E' pieaugumu visā temperatūru intervālā, it īpaši zem stiklošanās temperatūras T_{st} . Tas norāda uz polimēru un ONC starpfāžu iedarbību, daļu no sprieguma pārnesot no polimēra uz ONC.

2. PVA/ONC, SAK/ONC, PE/ONC un PE/*Nanocyl* nanokompozītu tanδ pīķi, salīdzinot ar tīriem polimēriem, norāda uz T_{st} pieaugumu palielinoties ONC koncentrācijai. Pakāpeniska T_{st} palielināšanās liecina, ka ONC ierobežo polimēru makromolekulu kustīgumu.

3.4. Termiskās īpašības

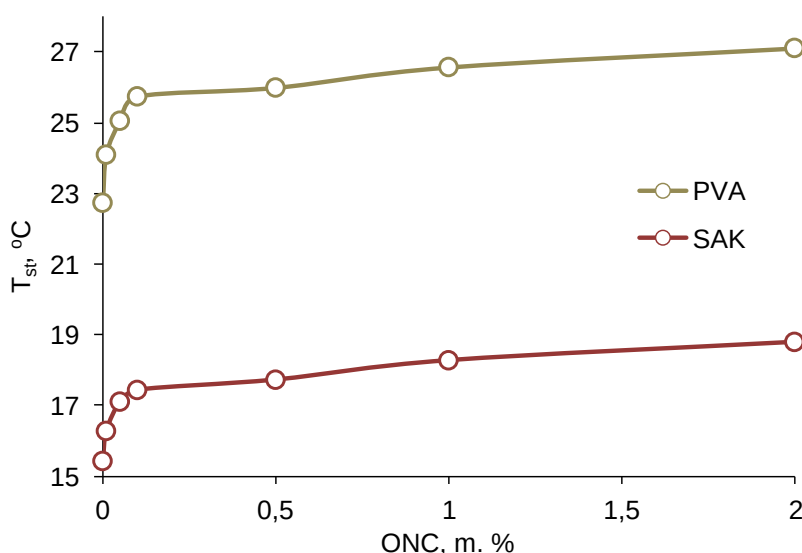
3.4.1. Diferenciāli skenējošā kalorimetrija

Diferenciāli skenējošās kalorimetrijas (DSK) metode tika izmantota, lai noteiktu ONC ietekmi uz pētīto polimēru stiklošanās pārejas temperatūru T_{st} , kušanas temperatūru $T_{kuš}$, kušanas entalpiju $\Delta H_{kuš}$, kristalizācijas entalpiju ΔH_{kr} un kristalizācijas pakāpi χ .

Lai spriestu par polimēra struktūras izmaiņām, pētāmo paraugu sildīšanas līknes tika uzņemtas divos ciklos. Pēc pirmā sildīšanas cikla tika uzņemta paraugu dzesēšanas jeb kristalizācijas līkne, kam sekoja atkārtota sildīšana, lai nodzēstu pētāmo paraugu termisko priekšvēsturi, kas radusies to iepriekšējās termiskās apstrādes laikā. Uzņemtās PE/ONC, PE/*Nanocyl*, PP/ONC un PET/ONC nanokompozītu DSK termogrammas parādītas 2. pielikumā.

3.4.1.1. PVA/ONC un SAK/ONC nanokompozīti

PVA un SAK ir amorfi polimēri, tāpēc PVA/ONC un SAK/ONC nanokompozītu DSK mērījumos tika novērotas entalpijas izmaiņas, kas saistītas ar matricas stiklošanās pāreju. PVA/ONC un SAK/ONC nanokompozītu stiklošanās pārejas temperatūras T_{st} parādītas attēlā 3.50., kur redzams, ka ONC ievadišanas rezultātā PVA un SAK stiklošanās pāreja nobīdās uz augstākām temperatūrām. PVA/ONC nanokompozītiem T_{st} izmainījās no 23 °C PVA matricai līdz 27 °C pie 2 m. % ONC satura un SAK/ONC nanokompozītiem T_{st} izmainījās no 15 °C SAK matricai līdz 19 °C pie 2 m. % ONC satura. Tas ļauj secināt, ka pastāv laba ONC dispersija PVA un SAK matricās un to spēcīgā iedarbība ar polimēru samazina polimēra makromolekulu kustības brīvību. Piemēram, līdzīgs T_{st} pieaugums ONC ietekmē iegūts PVS/ONC nanokompozītiem [99].



3.50. att. PVA/ONC un SAK/ONC nanokompozītu stiklošanās pārejas temperatūras T_{st} izmaiņas atkarībā no ONC pildvielas koncentrācijas.

3.4.1.2. PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozīti

PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozītu DSK noteiktie parametri attēloti 3.11. un 3.12. tabulās. ONC un Nanocyl pildvielu ievadīšana PE matricā palielināja iegūto nanokompozītu kušanas temperatūru $T_{\text{kuš}}$ vidēji par 2 °C pie visiem pildvielas masas saturiem. No DSK dzesēšanas līknes nanokompozītiem varēja novērot kristalizācijas sākuma temperatūras $T_{\text{s kr}}$ palielināšanos par ~ 6 °C, kas liecina, ka ONC ietekmē sāk ātrāk veidoties kristalizācijas dīgļi. PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozītu kristāliskuma pakāpe χ salīdzinot ar PE ($\chi = 36\%$) pie 1 m. % ONC otrajā sildīšanas ciklā palielinājās par 3 %, bet palielinot ONC masas saturu PE/ONC nanokompozītiem, tā samazinājās līdz PE kristalizācijas pakāpei pie 2 un 5 m. % ONC. PE/Nanocyl nanokompozītiem tika novērota līdzīgas kristāliskuma pakāpes izmaiņas, no kā var secināt, ka ONC pildviela pie 2 un 5 m. % vairs būtiski neietekmē PE kristalizācijas pakāpi.

Salīdzinot ar tīru PE, ONC ietekmē tika novērota kušanas un kristalizācijas siltuma plūsmas pīķu augstumu samazināšanās par 0,24 W/g un 0,67 W/g un Nanocyl gadījumā kristalizācijas siltuma plūsmas pīķa augstuma samazināšanās par 1,96 W/g. Tajā pašā laikā pīķa laukumiem $\Delta H_{\text{kuš}}$ un ΔH_{kr} neizmainoties. PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozītiem ONC ietekmē novērotie plašākie kristalizācijas un kušanas pīķi ar zemāku siltuma plūsmu kā aprakstīts citos pētījumos, var liecināt par to, ka ONC kavē lielu un vienmērīgu sferolītu lamellu izveidošanos [290]. Tā ietekmē rodas heterogēni kristāli ar plašu to izmēru sadalījumu [291], traucējot blīvi sakārtotas kristāliskās fāzes veidošanos [292].

3.11. tabula

PE/ONC nanokompozītu DSK noteiktie parametri

	ONC, m. %	$T_{\text{s kuš}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{kuš}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{b kuš}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{kuš}}, \text{J/g}$	$\chi, \%$
1. sildīšana	0	99	129	139	103	35
	1	94	128	140	112	38
	2	96	128	139	108	36
	5	93	128	138	108	35
	ONC, m. %	$T_{\text{s kr}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{kr}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{b kr}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{kr}}, \text{J/g}$	$\chi, \%$
Dzesēšana	0	117	112	81	113	39
	1	123	116	82	114	39
	2	123	116	80	113	38
	5	124	115	79	114	37
	ONC, m. %	$T_{\text{s kuš}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{kuš}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{b kuš}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{kuš}}, \text{J/g}$	$\chi, \%$
2. sildīšana	0	98	127	138	106	36
	1	92	129	140	118	40
	2	96	129	139	109	36
	5	93	130	140	111	36

PE/*Nanocyl* nanokompozītu DSK noteiktie parametri

	ONC, m. %	$T_{s\text{ kuš}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{kuš}}, ^\circ\text{C}$	$T_{b\text{ kuš}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{kuš}}, \text{J/g}$	$\chi, \%$
1. sildšana	0	99	129	139	103	35
	1	92	129	140	114	38
	2	100	128	137	106	35
	5	91	128	138	115	37
	ONC, m. %	$T_{s\text{ kr}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{kr}}, ^\circ\text{C}$	$T_{b\text{ kr}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{kr}}, \text{J/g}$	$\chi, \%$
Dzesēšana	0	117	112	81	113	39
	1	123	114	80	117	40
	2	123	116	84	117	39
	5	124	115	79	122	39
	ONC, m. %	$T_{s\text{ kuš}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{kuš}}, ^\circ\text{C}$	$T_{b\text{ kuš}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{kuš}}, \text{J/g}$	$\chi, \%$
2. sildšana	0	98	127	138	106	36
	1	92	130	140	118	40
	2	99	129	139	109	37
	5	89	130	139	120	39

3.4.1.3. PP/ONC un nanokompozīti

PP/ONC nanokompozītu DSK noteiktie parametri attēloti 3.13. tabulā. Redzams, ka ONC ietekmē kristalizācijas pīķu pārvietošanos augstāku temperatūru diapazonā. Palielinoties ONC koncentrācijai no 1–5 m. %, kristalizācijas sākuma temperatūra $T_{s\text{ kr}}$ pieauga par 3–5 °C, kristalizācijas beigu temperatūra $T_{b\text{ kr}}$ pieauga par 1–2 °C un kristalizācijas pīķu temperatūra T_{kr} pieauga par 7–9 °C. Šāda parādība novērota iepriekšējos PP/ONC nanokompozītu pētījumos [293–295], to skaidrojot ar ONC iedarbību uz polimēru kā kristalizācijas aģentu, veicinot ātrāku kristālu augšanu un liela skaita mazu kristālu veidošanos heterogēnā kristalizācijas procesā.

DSK rezultāti PP/ONC nanokompozītiem otrajā sildīšanas ciklā atklāja nemainīgu kušanas temperatūru $T_{\text{kuš}}$ pie ~ 166 °C un kristalizācijas pakāpi $\chi = 32$ –35 %. PP/ONC nanokompozītu kristalizācijas pīķu siltuma plūsma salīdzinot ar PP otrajā sildīšanas ciklā samazinājās par 0,17 W/g un 0,42 W/g PP/ONC nanokompozītiem ar 1 un 5 m. % ONC. Līdzīgi rezultāti konstatēti iepriekš [296], secinot, ka PP/ONC nanokompozītiem novērotās kristāliskās struktūras izmaiņas neatstāj vērā ņemamu ietekmi uz kristalizācijas entalpiju ΔH_{kr} , kušanas entalpiju $\Delta H_{\text{kuš}}$ un kristalizācijas pakāpi χ .

PP/ONC nanokompozītu DSK noteiktie parametri

1. sildšana	ONC, m. %	T_s kuš, °C	$T_{kuš}$, °C	T_b kuš, °C	$\Delta H_{kuš}$, J/g	χ , %
	0	138	168	179	69	34
	1	142	168	178	65	31
	2	135	168	178	70	33
	5	131	168	178	70	32
Dzesēšana	ONC, m. %	T_s kr, °C	T_{kr} , °C	T_b kr, °C	ΔH_{kr} , J/g	χ , %
	0	130	115	105	77	37
	1	133	122	106	79	38
	2	134	123	106	81	38
	5	135	124	107	77	36
2. sildšana	ONC, m. %	T_s kuš, °C	$T_{kuš}$, °C	T_b kuš, °C	$\Delta H_{kuš}$, J/g	χ , %
	0	138	166	176	68	33
	1	139	167	178	67	32
	2	131	167	178	75	36
	5	126	166	176	75	35

3.4.1.4. PET/ONC un nanokompozīti

PET/ONC nanokompozītu DSK noteiktie parametri attēloti 3.14. tabulā. Pirmajā sildšanas ciklā PET matricai un PET/ONC nanokompozītiem pie 70 °C tika novērots neliels siltuma plūsmas kritums, kas raksturīgs PET stiklošanās pārejai, kurai, paaugstinoties temperatūrai, sekoja rekristalizācija jeb aukstā kristalizācija. Aukstā kristalizācija notiek kristāliem veidojoties un izkārtojoties kristālisko un amorfo reģionu starpfāzē. Aukstā kristalizācija visizteiktāk bija novērojama PET matricai ar entalpiju 21,59 J/g, toties PET/ONC nanokompozītiem tā samazinājās vairākas reizes un pie ONC koncentrācijas 5 m. % gandrīz izzūd. No tā redzams, ka PET/ONC nanokompozītu iegūšanas laikā PET paraugiem ar ONC, dziestot pie izotermiskiem apstākļiem, paspēj izveidoties vērā ņemama kristāliskā struktūra, kamēr PET izveidojas daudz lielāka amorfā fāze. PET/ONC nanokompozītiem ONC ietekmē aukstās kristalizācijas pīķi (T_{akr}) strauji samazinājās un aukstā kristalizācija sākas pie zemākām temperatūrām. Tādas pašas PET aukstās kristalizācijas izmaiņas ONC ietekmē novērotas iepriekš [297]. Kā aprakstīts citos PET/ONC nanokompozītu pētījumos, aukstās kristalizācijas pīķu izmaiņas tika interpretētas ar ONC kristalizācijas dīgļu efektu, noskaidrojot, ka ONC rada kristālisko struktūru ar pārmērīgi daudz kristalizācijas dīgļiem, kas aukstās kristalizācijas laikā kavē citu kristālītu augšanu [298, 299]. Šāda īpatnība novērota arī citiem PET/ONC nanokompozītiem, kas uzrāda auksto kristalizāciju [300, 301].

Dzesēšanas ciklā skaidri redzams, ka ONC ievērojami paātrina PET kristalizāciju, kristalizācijas sākuma temperatūrām $T_{s\ kr}$ palielinoties par 25–30 °C. Kristalizācijas temperatūras T_{kr} pieauga par 14–26 °C. Paātrināta kristalizācija notiek ONC darbojoties kā kristalizācijas aģentiem polimēra kausējumā tā dzesēšanas procesā [149]. No kristalizācijas

pīķiem redzams, ka tie ir platāki un kristalizācijas temperatūra T_{kr} tuvojas PET kušanas temperatūrai $T_{kuš}$. Platie kristalizācijas pīķi, pie augstās kristalizācijas temperatūras saistīti ar to, ka notiek mijiedarbība starp kušanu un kristalizāciju [302].

Otrajā sildīšanas ciklā PET matrica uzrāda kušanas pīķi pie 243 °C. 1–5 m. % ONC pievienošana palielināja iegūto kompozītu kušanas temperatūru līdz vidēji 250 °C. PET/ONC nanokompozītiem kristalizācijas pakāpes atkarība no ONC satura bija neliela. Tā palielinājās no $\chi = 24$ % PET matricai līdz $\chi = 29$ % PET/ONC nanokompozītam ar 5 m. % ONC.

PET/ONC nanokompozītu DSK noteiktie parametri

1. sildīšana	ONC, m. %	$T_{st}, ^\circ C$	$T_{s\ aktr}, ^\circ C$	$T_{aktr}, ^\circ C$	$T_{b\ aktr}, ^\circ C$	$T_{aktr}, ^\circ C$	$T_{s\ kuš}, ^\circ C$	$T_{kuš}, ^\circ C$	$T_{b\ kuš}, ^\circ C$	$\Delta H_{kuš}, J/g$	$\chi, \%$
	0	70	109	122	138	122	216	250	260	40	28
	1	72	97	111	126	111	218	254	262	44	31
	2	70	96	113	131	113	216	251	262	42	29
	5	70	95	108	127	108	206	252	265	42	29
Dzesēšana	ONC, m. %										
	0	214	203	178	38	27					
	1	239	218	175	43	31					
	2	238	217	187	39	27					
	5	244	226	191	40	27					
2. sildīšana	ONC, m. %										
	0	217	243	258	34	24					
	1	218	250	260	39	27					
	2	211	249	260	41	29					
	5	212	251	261	43	29					

Secinājumi:

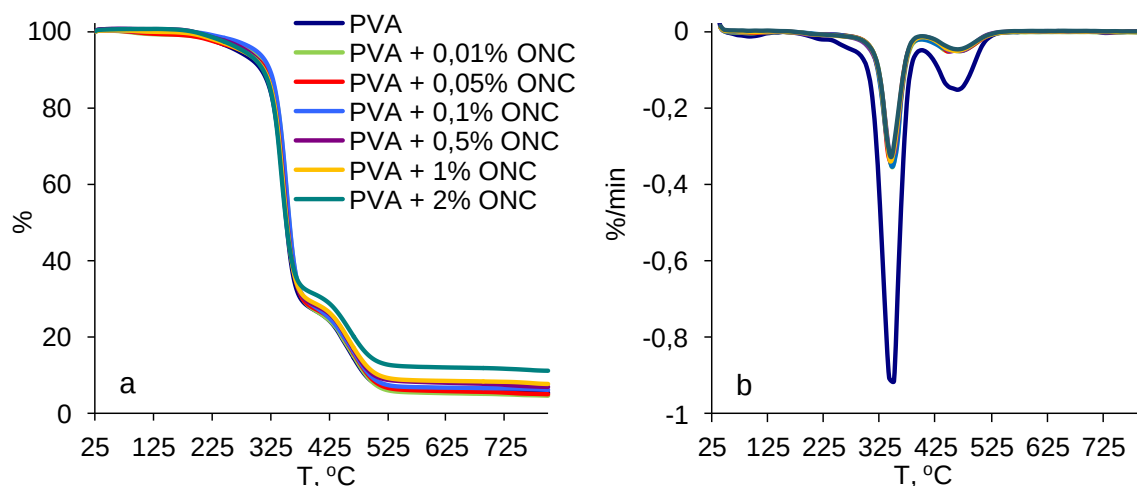
1. Amorfiem polimēriem kā PVA un SAK, ONC tīkls ierobežo makromolekulu kustību, palielinot stiklošanās pārejas temperatūru T_{st} .
2. ONC polimēru matricā darbojas kā kristalizācijas aģents, uz ko norāda kristalizācijas sākuma temperatūras palielināšanās pētītajiem PE/ONC, PE/*Nanocyl*, PP/ONC un PET/ONC nanokompozītiem.
3. ONC polimēru matricā rada papildus kristalizācijas dīgļus, kas izraisa kristāliskās fāzes veidošanos ar plašu kristālitu izmēru sadalījumu, ko raksturo pētīto PE/ONC, PE/*Nanocyl*, PP/ONC un PET/ONC nanokompozītu kristalizācijas un kušanas temperatūru intervālu palielināšanās.

3.4.2. Termogravimetriskā analīze

3.4.2.1. PVA/ONC nanokompozīti

PVA/ONC nanokompozītu termogravimetriskās analīzes (TGA) masas izmaiņu līknes un TGA līkņu atvasinājums parādīti attēlā 3.51. No iegūtajām TGA līknēm redzams, ka gan PVA, gan PVA/ONC nanokompozītiem pastāv divi viens otram sekojoši masas zudumu soļi, kas saistīti ar termisko sadalīšanos. Pirmais solis ar masas zudumiem līdz 70 % notiek temperatūrai pieaugot līdz 390 °C un otrs solis atrodas temperatūru intervālā no 410–540 °C. No PVA/ONC nanokompozītu TGA līkņu pirmā atvasinājuma, izteikti redzams, ka visstraujākie paraugu masas zudumi pirmajā PVA sadalīšanās solī notiek pie 350 °C un visstraujākais masas zudumu ātrums ir tīrai PVA matricai. Otrajā PVA/ONC nanokompozītu sadalīšanās solī visstraujākie masas zudumu ātrumi notiek pie 465 °C. PVA/ONC nanokompozītu TGA masas zudumu ātruma temperatūras parādītas 3.15. tabulā. Kā zināms [303, 304], pirmajā PVA sadalīšanās solī notiek polimēra deacetilēšanās un polimēra virknē veidojas konjugētas dubultsaites. Otrajā PVA sadalīšanās solī turpinās polimēra struktūras sadalīšanās, veidojoties aromātiskiem savienojumiem.

No ONC ietekmes uz PVA matricas sadalīšanos var spriest, ka ONC samazina PVA sadalīšanās ātrumu, ko skaidri parāda masas zudumu ātrumu pīķu būtiska samazināšanās. Mazāks masas zudumu ātrums liecina, ka ONC ietekmē palielinās PVA termiskā stabilitāte, jo ONC darbojas kā termiskā barjera. No paraugu atlikušās masas redzams, ka PVA/ONC paraugiem sākot ar 0,5 m. % ONC saturu, palielinās atlikušās masas saturs. Ja tīram PVA un PVA/ONC nanokompozītiem ar mazu ONC saturu masas atlikums bija aptuveni 5 %, tad pie 2 m. % ONC satura tas palielinājās līdz 12 %.



3.51. att. PVA/ONC nanokompozītu TGA līknes (a) un TGA līkņu atvasinājums (b).

3.15. tabula

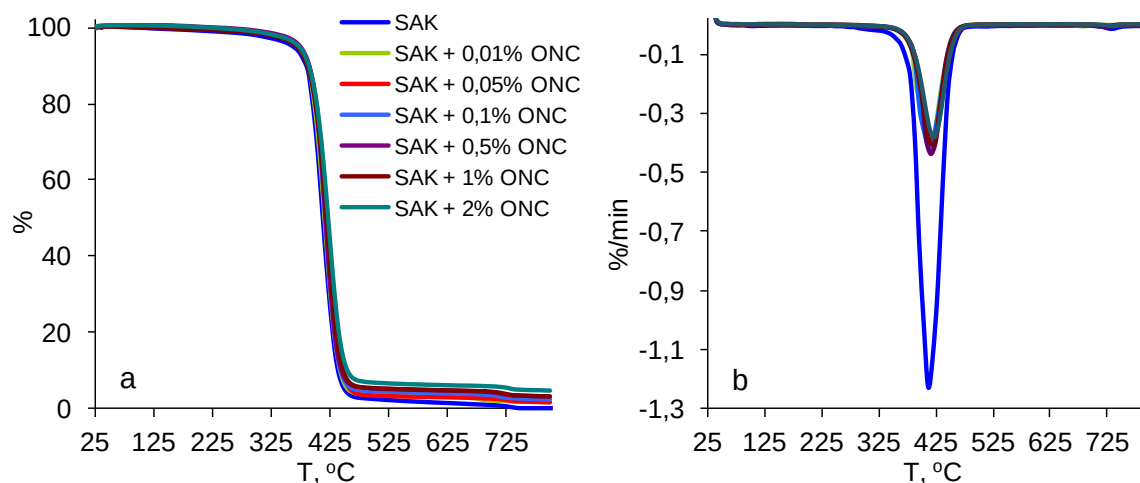
PVA/ONC nanokompozītu TGA masas zudumu ātruma temperatūras

ONC, m. %	1. pīķis			2. pīķis		
	$T_s, ^\circ\text{C}$	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	$T_b, ^\circ\text{C}$	$T_s, ^\circ\text{C}$	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	$T_b, ^\circ\text{C}$
0	246	351	393	409	466	540
0,01	284	348	390	414	464	538
0,05	284	349	390	417	464	539
0,1	283	347	389	413	470	537
0,5	287	343	393	417	466	532
1	287	344	394	418	467	532
2	289	346	396	420	469	535

3.4.2.2. SAK/ONC nanokompozīti

No SAK/ONC nanokompozītu TGA masas izmaiņu līknēm, kas parādītas attēlā 3.52. a, redzams, ka termiskās sadalīšanās rezultātā tīrs SAK polimērs gandrīz pilnībā sadalās, bet SAK/ONC nanokompozītu masas atlikums palielinot ONC saturu, pakāpeniski pieaug līdz 5 % pie maksimālā ONC masas saturā.

No SAK/ONC nanokompozītu TGA līkņu pirmā atvasinājuma (3.52. att. b), redzams, ka paraugi visstraujāk zaudē masu pie 415 °C. Vislielākais masas zudumu ātrums novērojams tīram SAK polimēram, bet SAK/ONC nanokompozītiem tas samazinās 2,8 reizes, kā arī pie 1 un 2 ONC m. %, ONC paaugstina SAK sadalīšanās temperatūru par 7–10 °C (3.16. tabula). Šāds ONC termiskās stabilizācijas efekts rodas no ONC saistītu makroradikāļu veidošanos un ONC termiskās barjeras efektu, veicinot kavētu polimēra sadalīšanās produktu transportu kompozīta tilpumā [305].



3.52. att. SAK/ONC nanokompozītu TGA līknes (a) un TGA līkņu atvasinājums (b).

3.16. tabula

SAK/ONC nanokompozītu TGA masas zudumu ātruma temperatūras

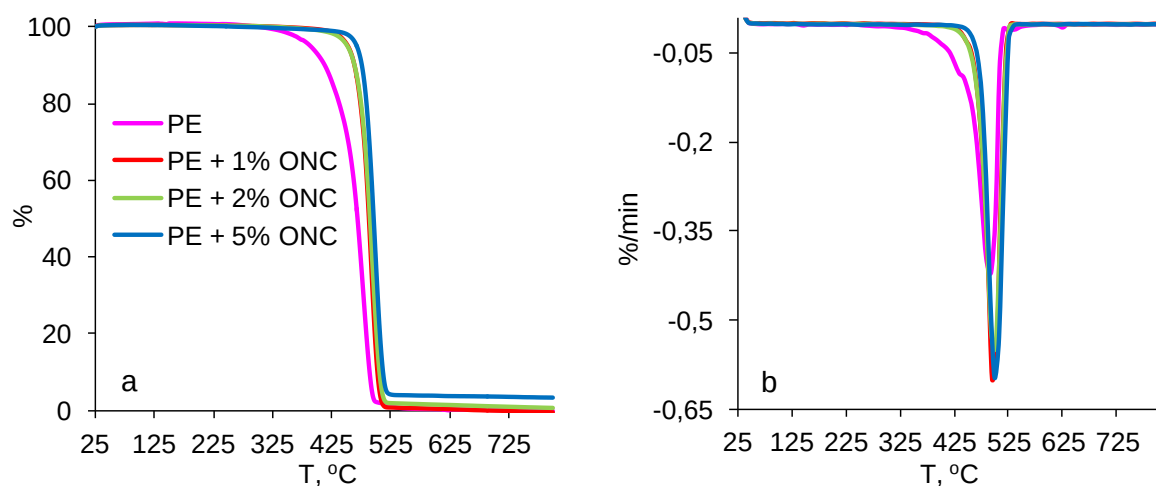
ONC, m. %	T_s , °C	T_{max} , °C	T_b , °C
0	331	412	479
0,01	342	415	482
0,05	349	414	481
0,1	348	414	481
0,5	350	415	482
1	350	422	482
2	350	422	481

3.4.2.3. PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozīti

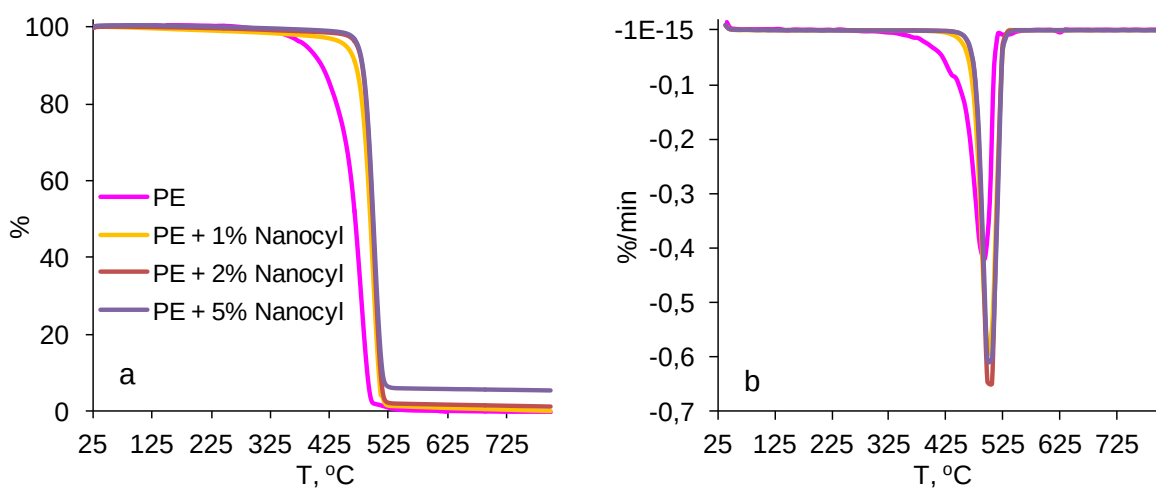
PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozītu TGA masas izmaiņu līknes attēlos 3.53. a un 3.54. a parāda, ka ievadot ONC un Nanocyl pildvielas PE matricā, TGA termiskās sadalīšanās līknes pārvietojās augstāku temperatūru virzienā, norādot uz augstāku nanokompozītu termisko stabilitāti, tiem sākot sadalīties pie augstākām temperatūrām. Jau 1 m. % ONC vai Nanocyl pildvielas ievadīšana PE matricā uzlabo iegūto nanokompozītu termisko izturību, it īpaši termisko sadalīšanos augstāko temperatūru zonā, par ko var spriest no tabulā 3.17. parādītajām temperatūrām pie 50 % masas zudumiem. Strauja PE termiskā sadalīšanās sāk notikt jau pie 330 °C un turpinās līdz 515 °C. Šajā temperatūru intervālā PE termiskā sadalīšanās tiek iniciēta daloties C–C saitēm PE ķēdēs. Tam seko brīvo radikāļu veidošanās un to molekulmasas samazināšanās, notiekot reakcijām to molekulās. No PE/ONC nanokompozītu augstākajām sadalīšanās sākuma temperatūrām redzams, ka ONC pildviela uzlabo PE termisko stabilitāti, ko var izskaidrot ar ONC barjeras efektu, kā rezultātā palielinās polimēra termiskās sadalīšanās pretestība un tiek kavēta sadalīšanās produktu difūzija no polimēra gāzes fāzē [306].

No PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozītu TGA līkņu pirmā atvasinājuma attēlos 3.53. b un 3.54. b redzams, ka PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozītiem atšķirībā no tīra PE

masas zudumu maksimumi palielinās par aptuveni 1–13 °C, bet pie PE/ONC un PE/*Nanocyl* nanokompozītu augstākajām masas zudumu ātruma temperatūrām tika novērots lielāks to masas samazināšanās ātrums.



3.53. att. PE/ONC nanokompozītu TGA līknes (a) un TGA līkņu atvasinājums (b).



3.54. att. PE/*Nanocyl* nanokompozītu TGA līknes (a) un TGA līkņu atvasinājums (b).

3.17. tabula

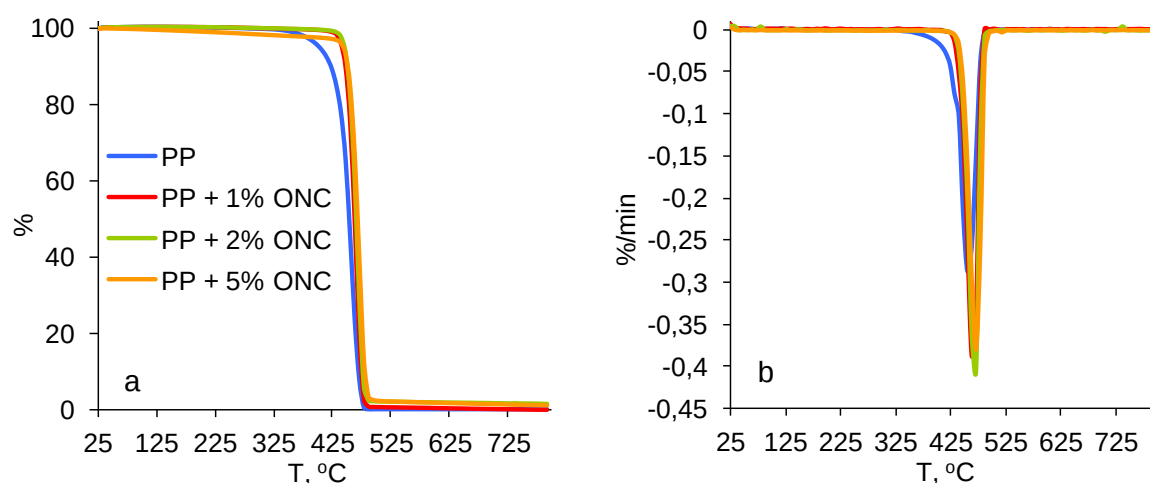
PE/ONC un PE/*Nanocyl* nanokompozītu TGA masas zudumu ātruma temperatūras

ONC, m. %	PE/ONC			PE/ <i>Nanocyl</i>		
	T_s , °C	T_{max} , °C	T_b , °C	T_s , °C	T_{max} , °C	T_b , °C
0	334	493	516	334	493	516
1	421	494	528	427	499	534
2	421	502	527	442	506	533
5	443	499	534	443	498	533

3.4.2.4. PP/ONC nanokompozīti

No PP/ONC nanokompozītu TGA masas zudumu līknēm, kas parādītas attēlā 3.55. a redzams, ka tīrs PP sāk termiski sadalīties pie 370 °C, bet PP/ONC nanokompozītiem sadalīšanās sākuma temperatūra novērojama pie 420 °C. Tāpat PP/ONC nanokompozītiem masas zudumu ātruma temperatūras, salīdzinot ar PP, palielinās par 8–16 °C (3.18. tabula). PP/ONC nanokompozītu TGA līkņu pirmā atvasinājuma līknes (att. 3.55. b) uzrāda pakāpenisku paraugu masas zudumu ātrumu pīķu pārvietošanās uz augstākām temperatūrām, PP uzrādot vislielāko masas zudumu ātrumu pie 456 °C, bet nanokompozītiem šī temperatūra atrodas intervālā no 464–472 °C.

No iegūtajiem datiem skaidri redzams, ka ONC pievienošana palielina PP termisko stabilitāti. Analogiski rezultāti par ONC saturošu PP nanokompozītu termiskās stabilitātes uzlabošanos iegūti citos pētījumos [296, 307, 308]. Termiskās stabilitātes uzlabošanās dēļ ONC izskaidrota ar ONC un to veidoto aglomerātu barjeras efektu, kavējot polimēra sadalīšanās produktu difūziju no polimēra gāzes fāzē [309]. Tāpat termiskā stabilitāte ir saistīta ar stipru starpfāžu iedarbību starp polimēru un ONC dēļ ONC izveidotā tīkla polimēra matricā, kas darbojas kā termiski izolējoša barjera, ONC viegli uzņemot pievadīto siltumu un to novadot vienmērīgi visā polimēra matricas tilpumā [310].



3.55. att. PP/ONC nanokompozītu TGA līknes (a) un TGA līkņu atvasinājums (b).

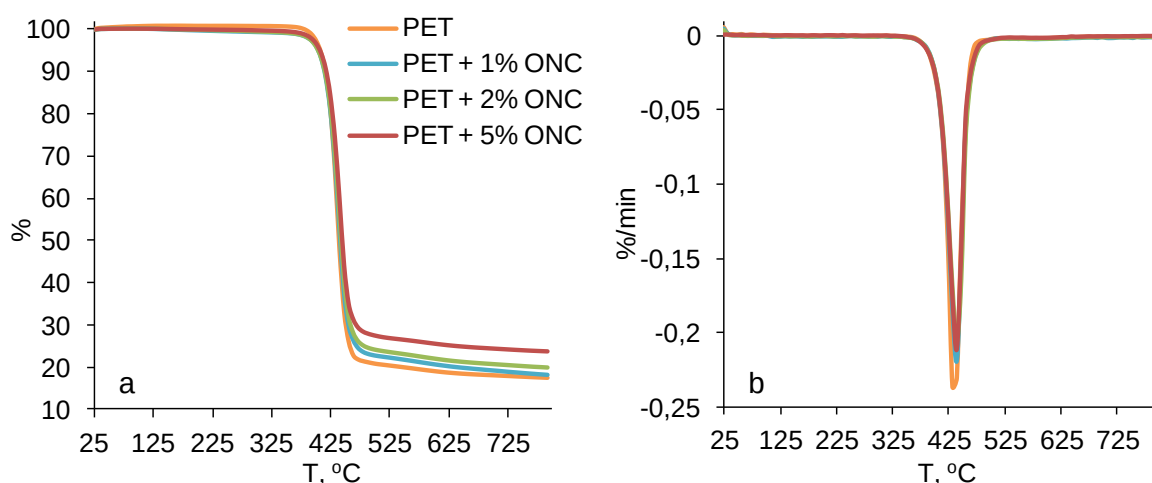
3.18. tabula

PP/ONC nanokompozītu TGA masas zudumu ātruma temperatūras

ONC, m. %	T_s , °C	T_{max} , °C	T_b , °C
0	370	456	472
1	417	464	479
2	417	472	487
5	417	472	487

3.4.2.5. PET/ONC nanokompozīti

PET/ONC nanokompozītu TGA masas izmaiņu līknes parādītas 3.56. a attēlā. Literatūrā [311] minēts, ka ONC novirza PET termiskās sadalīšanās temperatūru augstāku temperatūru virzienā, termiski stabilizējot PET matricu. Tomēr kā apstiprina citi pētījumi [289, 312], pētītajiem PET/ONC nanokompozītiem netika novērotas ievērojamas termiskās sadalīšanās sākuma temperatūru izmaiņas. Neskatoties uz to no PET/ONC nanokompozītu TGA līkņu pirmā atvasinājuma līknēm (att. 3.56. b un tabula 3.19.) redzams, ka nanokompozītu masas zudumu ātruma pīķi no PET maksimālā masas zudumu ātruma pie 432 °C PET/ONC nanokompozītiem nobīdās pie augstākām temperatūrām jeb 440 °C.



3.56. att. PET/ONC nanokompozītu TGA līknes (a) un TGA līkņu atvasinājums (b).

3.19. tabula

PET/ONC nanokompozītu TGA masas zudumu ātruma temperatūras

ONC, m. %	T_s , °C	T_{max} , °C	T_b , °C
0	362	432	479
1	362	440	487
2	362	440	487
5	362	440	487

Tabulā 3.20. apkopota pētīto nanokompozītu temperatūra, pie kuras novērojami 50 % paraugu masas zudumi. Termiskās sadalīšanās temperatūra pie 50 % masas zudumiem tiek uzskatīta par indikatoru materiāla struktūras stabilitātes zaudēšanai.

Polimēru/ONC nanokompozītu TGA temperatūra pie 50 % masas zudumiem

ONC, m. %	PVA/ONC	SAK/ONC	PE/ONC	PE/ <i>Nanocyl</i>	PP/ONC	PET/ONC
0	352	414	469	469	454	440
0,01	357	416				
0,05	356	419				
0,1	356	419				
0,5	354	417				
1	353	419	488	495	463	440
2	352	423	490	499	465	443
5			496	500	464	446

Secinājumi:

1. Polimēra matricā esošais ONC tīkla barjerslānis aizkavē termisko sadalīšanos, uzlabojot siltuma pārnesei un aizkavējot termiskās sadalīšanās produktu izdalīšanos.

2. PVA/ONC un SAK/ONC nanokompozītiem ONC ietekmē samazinās masas zudumu ātrums, bet PE/ONC, PE/*Nanocyl* un PP/ONC nanokompozītiem, masas zudumu ātrumam novirzoties uz augstākām temperatūrām, tas palielinās.

3. ONC novirza PE/ONC, PE/*Nanocyl* un PP/ONC nanokompozītu termiskās sadalīšanās sākuma temperatūras augstāku temperatūru virzienā.

3.4.3. Polimēru/ONC nanokompozītu siltuma īpašības

Siltuma vadāmība λ apraksta vienmērīgu enerģijas transportu siltuma veidā cauri materiālam temperatūras atšķirību rezultātā. Polimēru/ONC nanokompozītu gadījumā lai notiktu efektīva siltuma vadīšana, pirmkārt polimēra matricas un pildvielas materiāliem ir jābūt augstai siltuma vadāmībai un otrkārt ir jāpastāv labam termiskam kontaktam starp pildvielu un matricu [244].

3.57. attēlā a parādītas polimēru/ONC nanokompozītu siltuma vadāmības λ līknes, no kurām redzams, ka palielinot ONC koncentrāciju, salīdzinot ar polimēru matricu, polimēru/ONC nanokompozītu siltuma vadāmība palielinās. Tas notiek pateicoties ONC augstajai siltuma vadāmībai (750 W/mK) [313]. Polimēru matricām λ vērtības ir mazas makromolekulu ķēžu lokanības dēļ un līdz ar to siltuma svārstību rezultātā ģenerētie fononi izplatās ar zemāku ātrumu nekā kristāliskās vielās. Polimēru siltuma vadāmības aprakstīšanai parasti izmanto Debaja vienādojumu [314]:

$$\lambda = \frac{1}{3} C v l \quad (3.13.)$$

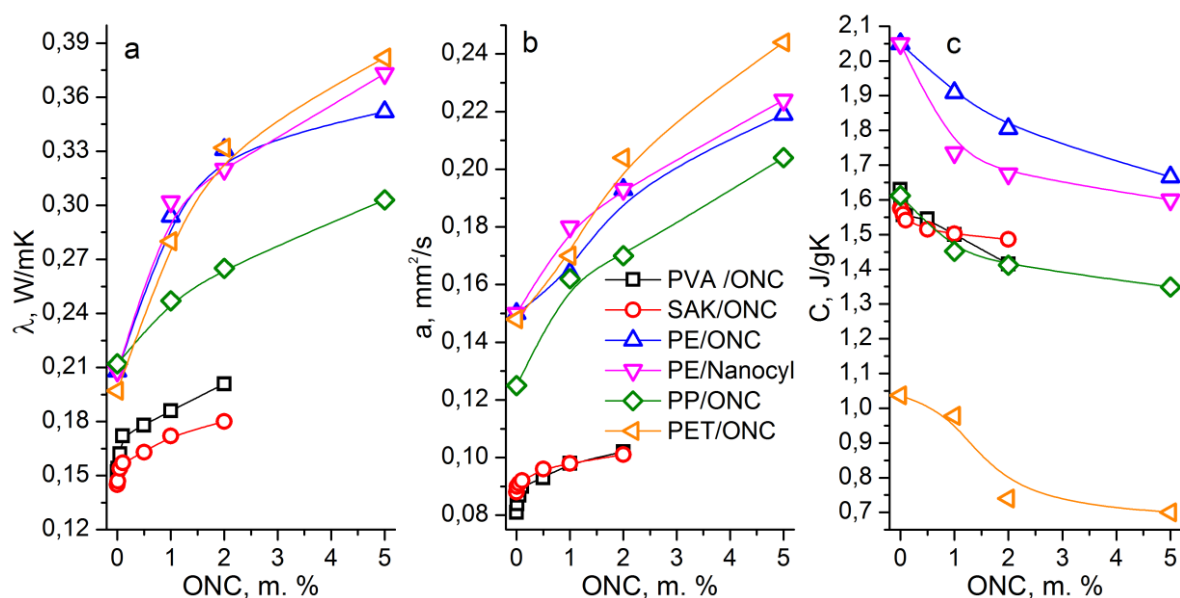
kur λ – siltuma vadāmība fononu pārnesei veidā, W/mK;

c – īpatnējā siltumietilpība, J/gK;

v – fononu vidējais ātrums, m/s;

l – fononu vidējais brīvā ceļa garums, m.

ONC siltuma vadāmībā dominē arī fononi, tāpēc polimēru/ONC nanokompozītu siltuma vadāmību ļoti ietekmē fononu izkliede to brīvā ceļa garuma izmaiņu un atstarošanās dēļ uz polimēra matricas un ONC robežvirsmas, ko nosaka lielās šo abu komponentu siltuma vadāmību atšķirības [313, 315]. Robežvirsmas pretestība kavē siltuma izplatīšanos starp polimēru un ONC, jeb praktisko siltuma vadāmības pieaugumu pētītajiem kompozītiem ietekmē liela starpfāžu pretestība pa ONC-matricas vai ONC-ONC robežvirsmu.



3.57. att. Polimēru/ONC nanokompozītu siltuma vadāmības λ (a), temperatūras vadītspējas koeficienta a (b) un īpatnējās siltumietilpības C (c) atkarība no ONC koncentrācijas.

Polimēru/ONC nanokompozītus raksturojošais temperatūras vadītspējas koeficients a (3.57. att. b) ir termofizikāla īpašība, kas raksturo siltuma pārvietošanās ātrumu materiālā, jeb termisko inerci, tam pievadot siltumu. Jo lielāks materiāla temperatūras vadītspējas koeficients, jo lielāks siltuma pārvietošanās ātrums. Temperatūras vadītspējas koeficients ir svarīga īpašība pie nevienmērīgas siltuma vadāmības apstākļiem [316].

Fononu vidējais brīvā ceļa garums polimēru kristāliskajā fāzē sakārtotās struktūras dēļ ir lielāks nekā amorfajā, līdz ar to amorfie PVA un SAK nanokompozīti uzrādīja vismazākās siltuma vadāmības un temperatūras vadītspējas koeficienta vērtības. Daļēji kristālisko PE, PP un PET polimēru nanokompozītu siltuma vadāmība un temperatūras vadītspējas koeficients un to pieaugums, pievienojot ONC, likumsakarīgi bija lielāks. Ja PVA/ONC un SAK/ONC nanokompozītiem pie 2 m. % ONC koncentrācijas, salīdzinot ar matricas polimēriem, temperatūras vadītspējas koeficients pieauga par 26 % un 15 %, tad pie 2 m. % ONC koncentrācijas PE/ONC, PE/Nanocyl, PP/ONC un PET/ONC temperatūras vadītspējas koeficients pieauga par 29 %, 29 %, 36 % un 38 %.

Salīdzinot PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozītus, redzams, ka PE/Nanocyl nanokompozīti ar 1 un 5 ONC m. % uzrāda nedaudz lielāku siltuma vadāmības un līdz ar to arī temperatūras vadītspējas koeficienta pieaugumu par PE/ONC nanokompozītiem. Tas ir saistīts ar blīvāku PE/Nanocyl nanokompozītu struktūru, jo kā iepriekš noskaidrots no

blīvuma pētījumiem, PE/*Nanocyl* nanokompozītiem tika iegūtas daudz mazākas procentuālās blīvuma vērtību novirzes no eksperimentāli noteiktā un aditīvā blīvuma. PE/ONC nanokompozītu lielākās procentuālās blīvuma vērtību novirzes zem aditīvā blīvuma norāda uz gaisa tukšumiem ONC saišķos, kas papildus kavē siltuma vadāmību kompozītā. Arī PP nanokompozīti atšķiras ar zemāku siltuma vadāmības pieaugumu, kaut gan PP matrica uzrādīja vislielāko siltuma vadāmību 0,21 W/mK, bet ONC ietekmē tā palielinās tikai līdz 0,30 W/mK, jo PP/ONC nanokompozītu mazāko siltuma vadāmības pieaugumu ietekmē līdz pat 3 % lielās blīvuma vērtību novirzes zem aditīvā blīvuma.

No 3.57. attēla c redzams, ka pētīto polimēru/ONC nanokompozītu īpatnējā siltumietilpība c ir atšķirīga no to siltuma vadāmības un temperatūras vadītspējas koeficienta. ONC pievienošana, samazina polimēru/ONC nanokompozītu īpatnējo siltumietilpību no relatīvi lielas matricas īpatnējās siltumietilpības uz zemāku zemās ONC siltumietilpības (0,75 J/gK) dēļ [317]. Šāda ONC ietekme uz epoksīda un termoplastiska polimēra matricām iegūta arī citos pētījumos [318, 319].

Secinājumi:

1. ONC augstās siltuma vadāmības ietekmē palielinās pētīto polimēru/ONC nanokompozītu siltuma vadāmība un temperatūras vadītspējas koeficients. Šos rādītājus ietekmē fononu izkliede uz polimēra matricas un ONC robežvirsmas, kā arī nanokompozītu struktūras defekti.

2. ONC ievadīšana samazina polimēru/ONC nanokompozītu īpatnējo siltumietilpību galvenokārt zemās ONC siltumietilpības dēļ.

3.5. Dielektriskās īpašības

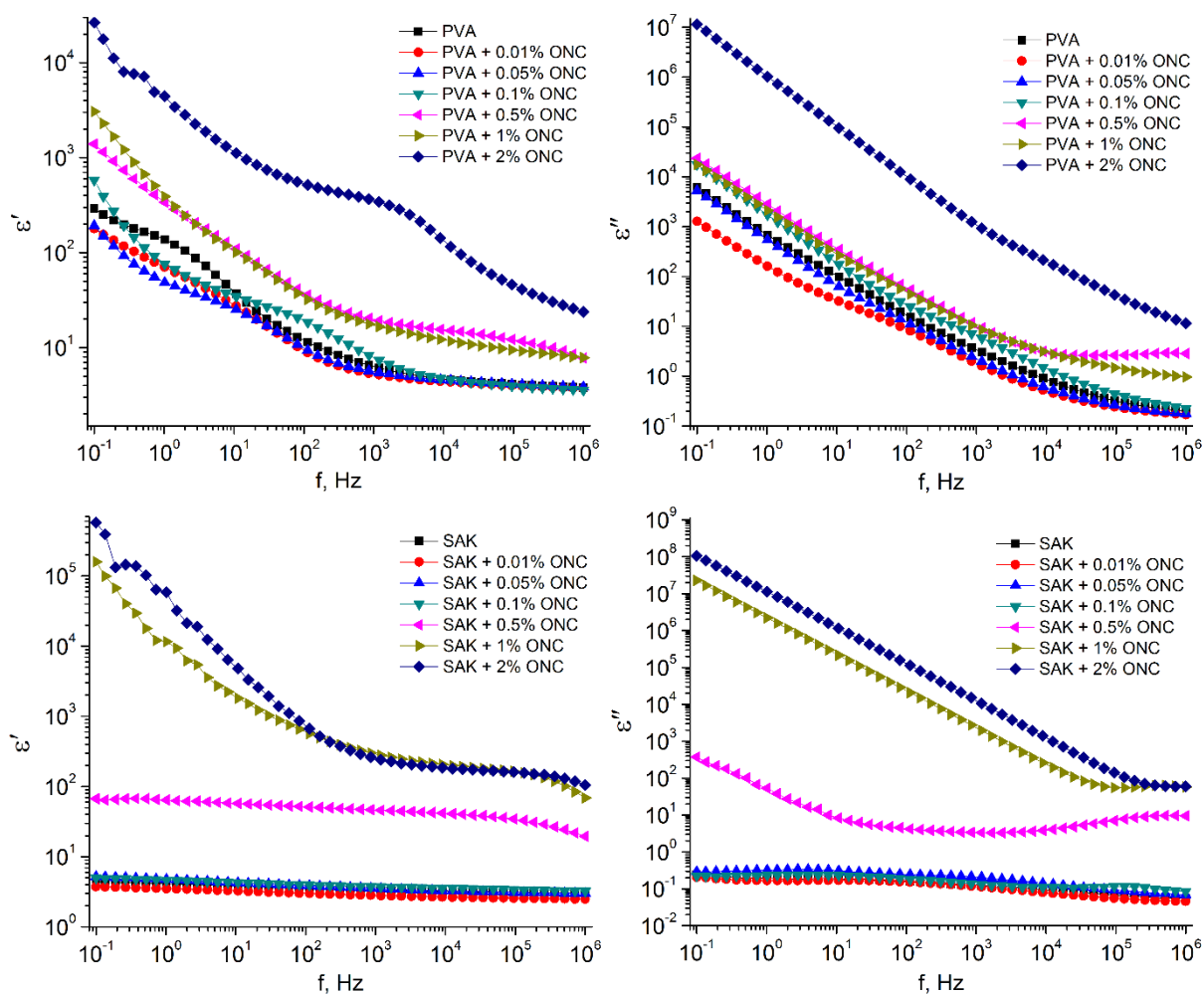
3.5.1. Polimēru/ONC nanokompozītu dielektriskā caurlaidība

Dielektriskā caurlaidība izsaka materiāla spēju polarizēties elektriskajā laukā un uzkrāt elektrisko lādiņu. Dielektriskā caurlaidība sastāv no reālās un imaginārās daļas. Dielektriskās caurlaidības reālā daļa ϵ' raksturo enerģijas daudzumu, kas tiek uzkrāts ārēja elektriskā lauka ietekmē. Imaginārā daļa ϵ'' tiek saukta par dielektriskajiem zudumiem un raksturo materiāla enerģijas izkliedi strāvas vadāmības un ārēja elektriskā lauka ietekmē [320].

No ϵ' un ϵ'' mērījumiem atkarībā no maiņstrāvas frekvences (3.63.–3.66. att.) tika konstatēts, ka eksperimentāli noteiktā dielektriskā caurlaidība ϵ' ir neatkarīga no frekvences visām ar ONC nepildītam polimēru matricām, izņemot PVA matricu tās lielās ϵ' vērtības dēļ ($\epsilon' = 6$ pie 1 kHz), jo PVA dabiski piemīt liela dielektriskā caurlaidība, kas var atrasties intervālā no 3,2–8,3 [321]. PE, PP un PET matricas ar eksperimentāli noteiktajām ϵ' vērtībām pie 1 kHz: 2,1, 1,9 un 2,6 ierindojas dielektriķu kategorijā, kas polimēriem tipiski atrodas robežās $2 < \epsilon' < 3$ [322]. SAK matrica, līdzīgi PVA, pārsniedza šo robežu, uzrādot $\epsilon' = 3,4$ pie 1 kHz, toties atšķirībā no PVA un PVA/ONC nanokompozītiem, SAK un SAK/ONC nanokompozītu ϵ' vērtības, ONC saturam palielinoties līdz 0,1 m. %, uzrādīja polimēru dielektriķiem raksturīgo ϵ' nemainību visā frekvenču intervālā.

Redzams, ka pētīto polimēru/ONC nanokompozītu dielektriskās caurlaidības ϵ' un dielektrisko zudumu ϵ'' relaksācijas spektri atšķiras no klasiskās Debaja relaksācijas [323]. Šīs atšķirības raksturo dielektriskās caurlaidības ϵ' atšķirības zemu un augstu frekvenču diapazonā. Pie zemām frekvencēm, kur $\epsilon'(f \rightarrow 0)$ novēro dipolu orientāciju jeb statisko dielektrisko caurlaidību, kas rodas materiālu polarizācijai sekojot maiņstrāvas elektriskā lauka virzienam. Toties pie augstām frekvencēm $\epsilon'(f \rightarrow \infty)$, dipolu orientācija nenotiek, jo elektriskā lauka izmaiņas notiek pārāk ātri, lai paspētu notikt pilnīga polarizācija, dielektriskā caurlaidība ϵ' samazinās un kļūst neatkarīga no frekvences.

PVA/ONC, SAK/ONC, PE/ONC, PE/*Nanocyl* un PET/ONC nanokompozītiem novērotais dielektriskās caurlaidības ϵ' pieaugums un līdz ar to arī pieaugošās dielektrisko zudumu ϵ'' vērtības pie zemām frekvencēm rodas dēļ starpfāžu polarizācijai starp vadošajām ONC un polimēra matricu, kam par iemeslu ir šo materiālu lielās vadāmības atšķirības, kā tas tiek skaidrots ONC/polimēru dielektriskās spektroskopijas pētījumos [324–326]. Fakts, ka dielektriskā caurlaidība ϵ' pie zemām frekvencēm strauji pieaug, palielinoties ONC koncentrācijai, apstiprina, ka dielektriskās caurlaidības ϵ' pieaugums ir galvenokārt saistīts ar starpfāžu polarizāciju. Šāds polarizācijas veids ar no frekvences stipri atkarīgām dielektriskajām īpašībām, kas sastopams polimēru/ONC nanokompozītiem, sīkāk tiek aprakstīts ar Maksvela-Vagnera-Sillara polarizāciju [327], kas nosaka, ka strāvai plūstot caur divu materiālu starpfāzi, materiālu starpfāzē uzkrājas elektriskie lādiņi, radot ievērojamu dielektriskās caurlaidības ϵ' pieaugumu (līdz pat $\epsilon' > 10^3$). Polimēru/ONC nanokompozītos ONC atrodas atšķirtas viena no otras ar plānām dielektriska polimēra barjerām, kā rezultātā starp blakus esošām ONC izveidojas paralēlu plākšņu tipa kondensatori ar lielu kapacitāti. Kondensatoru skaits palielinās, palielinoties ONC koncentrācijai, tomēr vienlaicīgi arī samazinās attālums starp ONC un palielinās kontaktu skaits starp tām, ko parāda dielektriskās caurlaidības ϵ' pieaugumam sekojošs tikpat straujš dielektrisko zudumu ϵ'' pieaugums, kas jau norāda uz ievērojamu strāvas noplūdi [328–331].

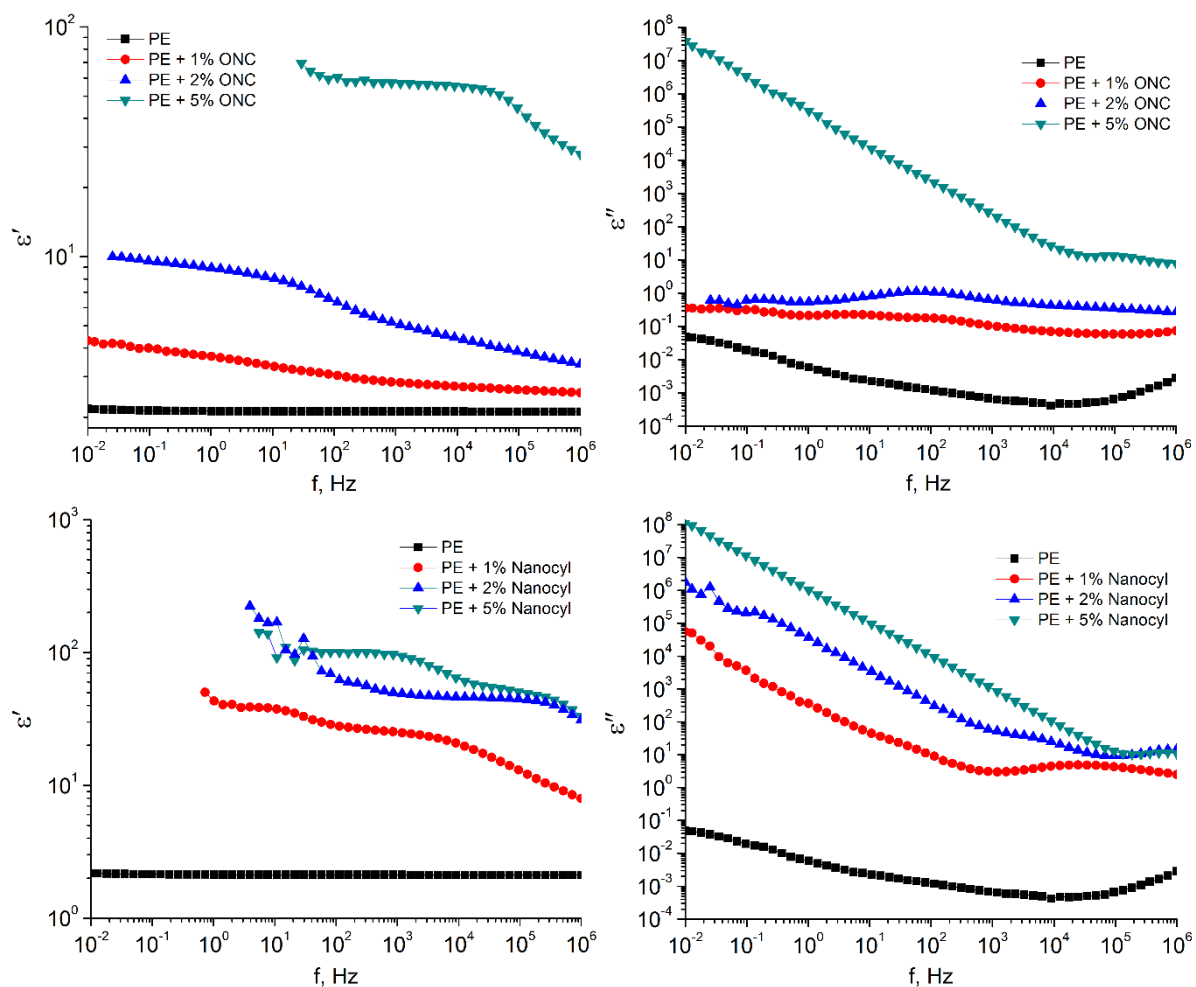


3.63. att. PVA/ONC un SAK/ONC nanokompozītu dielektriskās caurlaidības ϵ' un dielektriskās caurlaidības imaginārās komponentes ϵ'' atkarība no frekvences.

3.5.1.1. PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozīti

Atsevišķi aplūkojot PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozītus (3.64. att.), redzams, ka sākot jau ar zemāko ONC masas koncentrāciju, PE/ONC nanokompozītiem un daudz izteiktāk PE/Nanocyl nanokompozītiem dielektriskā caurlaidība ϵ' palielinās un pie zemām frekvencēm kļūst nelineāra, sākot izpausties strāvas noplūdei. Tādēļ dielektriskās caurlaidības mērījumi uzrādīja lielu izkliedi, kā dēļ nebija iespējams nomērīt ϵ' vērtības visā frekvenču diapazonā. To parāda arī PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozītu dielektrisko zudumu ϵ'' izmaiņas atkarībā no frekvences, uzrādot augstas ϵ'' vērtības pie zemām frekvencēm. Iepriekšējos pētījumos [332, 333] LDPE/ONC nanokompozīti uzrādīja līdzīgu $\epsilon'(f)$ atkarību no ONC koncentrācijas, dielektriskajai caurlaidībai kļūstot atkarīgai no frekvences pie 3 m. % ONC koncentrācijas.

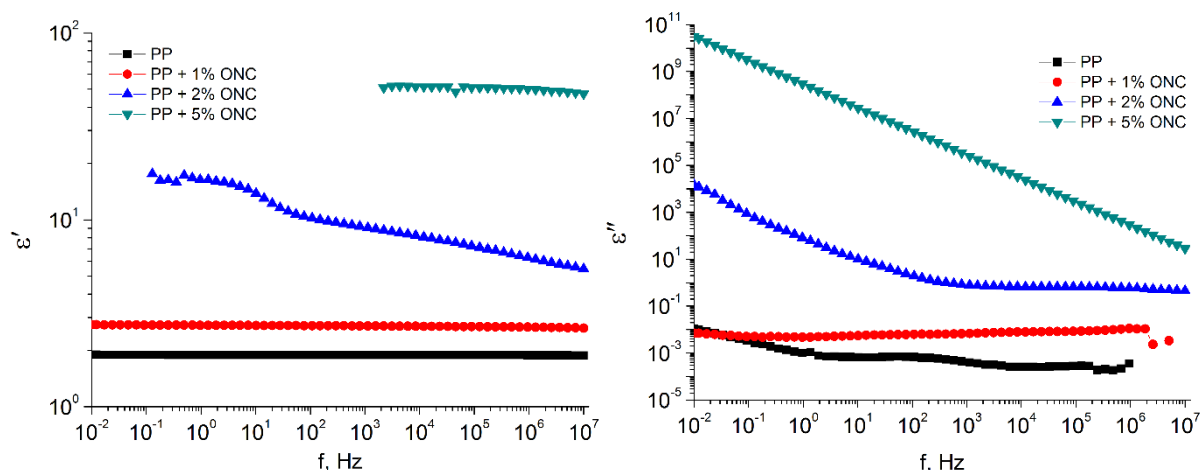
Salīdzinot ONC un Nanocyl pildvielas, redzams, ka pastāv uzskatāmas ϵ' un ϵ'' atšķirības starp PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozītiem. PE/Nanocyl nanokompozītiem ϵ' un ϵ'' vērtības palielinās daudz straujāk jau pie ONC koncentrācijas 1 un 2 m. %. To izraisīja PE/Nanocyl nanokompozītu augstākā vadāmība, kas pie minētajām ONC koncentrācijām ir par 5–7 kārtām lielāka kā PE/ONC kompozītiem.



3.64. att. PE/ONC un PE/Nanocyl nanokompozītu dielektriskās caurlaidības ϵ' un dielektriskās caurlaidības imaginārās komponentes ϵ'' atkarība no frekvences.

3.5.1.2. PP/ONC nanokompozīti

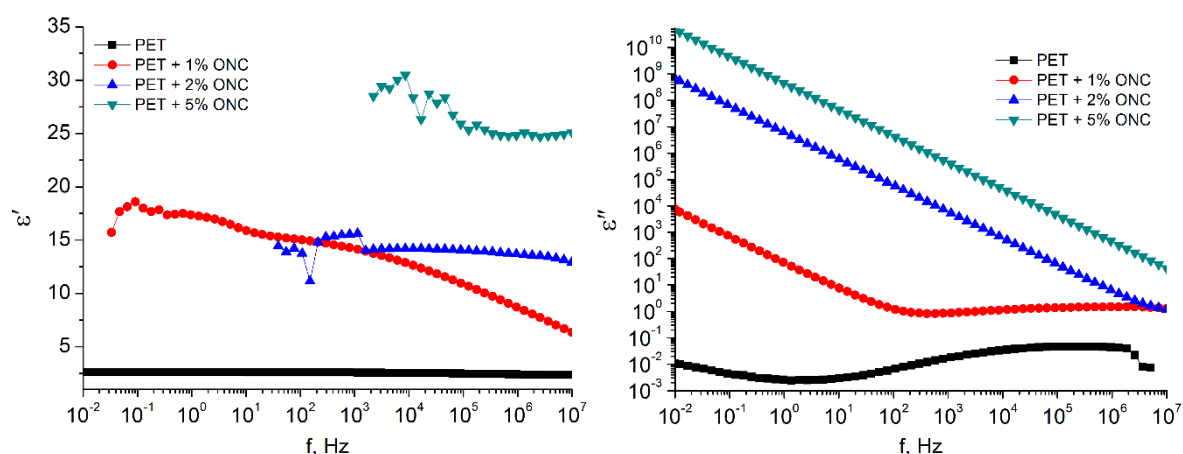
PP/ONC nanokompozītiem (3.65. att.) dielektriskās caurlaidības ϵ' un dielektrisko zudumu palielināšanās ϵ'' tika novērota sākot ar 2 m. % ONC koncentrāciju. Tajā pašā laikā pie 2 m. % ONC koncentrācijas pastāvēja liela $\epsilon'(f)$ mērījumu izkliede pie zemām frekvencēm. Pie 5 m. % ONC koncentrācijas PP/ONC nanokompozītam ϵ' mērījumu izkliede samazinājās tikai pie frekvences virs 1 kHz. Kā iepriekš minēts, pieaugošo dielektrisko caurlaidību ϵ' PP/ONC nanokompozītiem raksturo polarizācija starp ONC un PP fāzēm to lielo dielektriskās caurlaidības atšķirību dēļ. Līdzīgi rezultāti PP/ONC nanokompozītiem aprakstīti iepriekš [328, 329, 334].



3.65. att. PP/ONC nanokompozītu dielektriskās caurlaidības ϵ' un dielektriskās caurlaidības imaginārās komponentes ϵ'' atkarība no frekvences.

3.5.1.3. PET/ONC nanokompozīti

Līdzīgu dielektriskās caurlaidības ϵ' un dielektrisko zudumu ϵ'' atkarību no ONC koncentrācijas dēļ polarizācijas īpašībām var novērot PET/ONC nanokompozītiem (3.66. att.). Kaut gan PET/ONC nanokompozīti uzrādīja dielektriskās caurlaidības ϵ' izkliedi pie arvien augstākām frekvencēm un lielus dielektriskos zudumus ϵ'' , palielinoties ONC saturam, dielektriskās caurlaidības ϵ' pieaugums par vairākām kārtām netika novērots. Tam par iemeslu ir daudz izteiktākā PET molekulu dipolu orientācija, jo atšķirībā no PVA, SAK, PE un PP polimēriem, PET ir polārs polimērs dēļ tā virknē esošajām polārajām esteru grupām. Līdz ar to starp PET un ONC nepastāv tik lielas polarizācijas atšķirības, lai notiktu izteikta starpfāžu polarizācija.

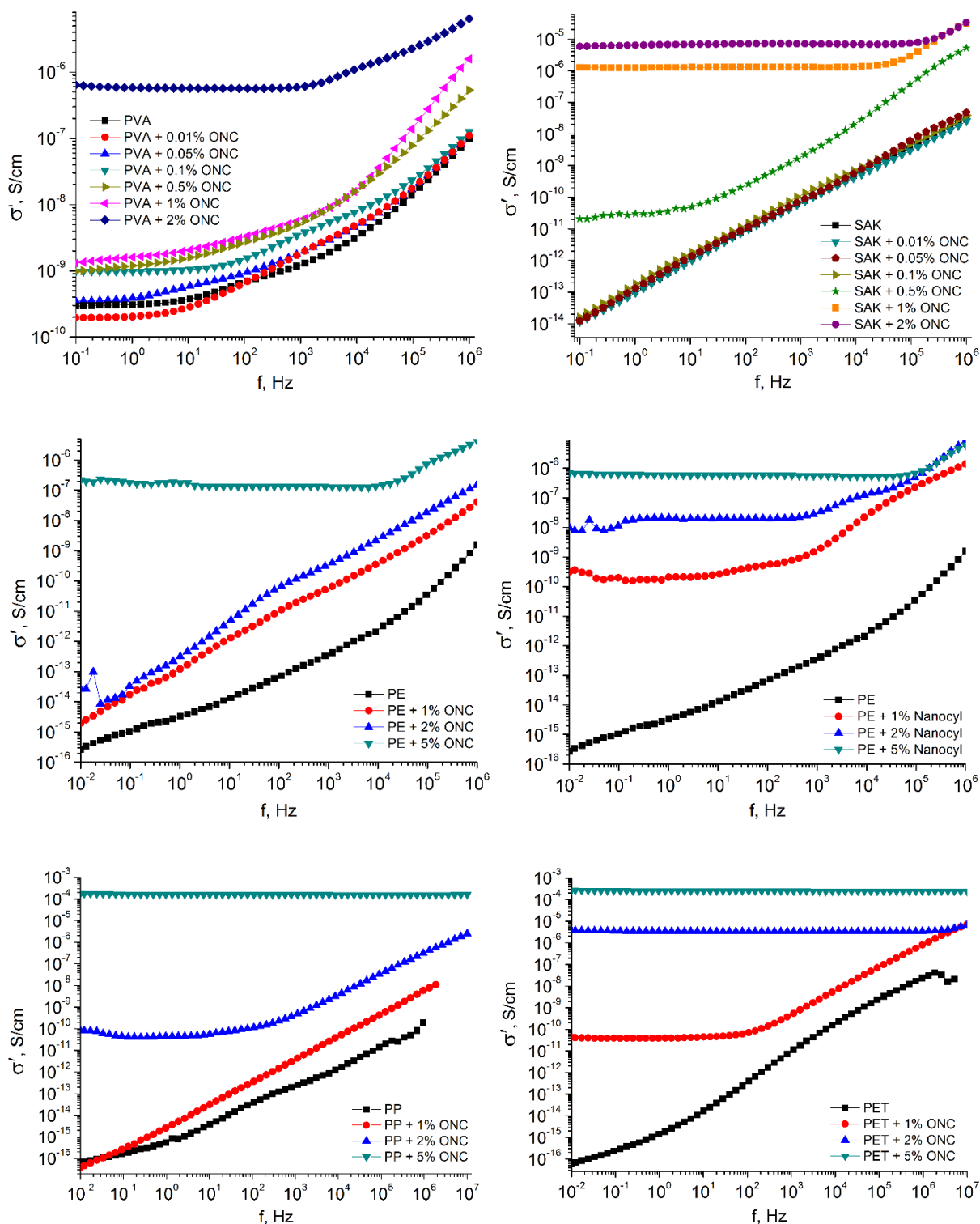


3.66. att. PET/ONC nanokompozītu dielektriskās caurlaidības ϵ' un dielektriskās caurlaidības imaginārās komponentes ϵ'' atkarība no frekvences.

3.5.2. Polimēru/ONC nanokompozītu maiņstrāvas vadāmība

Pētītajām polimēru/ONC kompozīcijām (3.67. att.) atkarībā no ONC koncentrācijas tika novērotas divas dažādas maiņstrāvas vadāmības σ' īpašības. Pirmkārt, SAK, PE, PP un PET

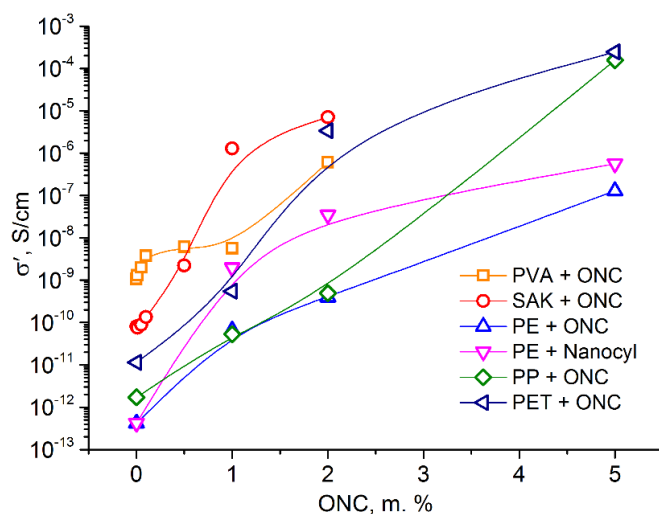
polimēra matricai, kā arī SAK/ONC nanokompozītiem ar ONC koncentrāciju līdz 0,1 m. %, PE/ONC nanokompozītiem ar ONC koncentrāciju līdz 2 m. % kā arī PP/ONC nanokompozītiem ar ONC koncentrāciju līdz 1 m. % maiņstrāvas vadāmība σ' , pieaugot frekvencei, lineāri pieauga, tādējādi uzrādot tipisku elektrisko strāvu izolējošu materiālu uzvedību. Pretēji tam PVA/ONC nanokompozīts ar ONC koncentrāciju 2 m. %, SAK/ONC nanokompozīti ar 1 un 2 m. % ONC koncentrāciju, PE/ONC nanokompozīts ar ONC koncentrāciju 5 m. %, PE/*Nanocyl* nanokompozīti ar ONC koncentrāciju 1, 2 un 5 m. %, PP/ONC nanokompozīti ar ONC koncentrāciju 2 un 5 m. %, PET/ONC nanokompozīti ar ONC koncentrāciju 1, 2 un 5 m. % pie zemām frekvencēm uzrādīja maiņstrāvas vadāmības plato ar konstantu σ' , kas nav vairs atkarīga no frekvences. Šāda maiņstrāvas vadāmības σ' neatkarība no frekvences un vienlaicīga palielināšanās par vairākām kārtām jau ir raksturīga elektrisko strāvu vadošiem materiāliem, no kā var secināt, ka pie minētajām polimēru/ONC nanokompozītu koncentrācijām ir pārsniegta maiņstrāvas vadāmības σ' perkolācijas pāreja, kas raksturo strāvu vadoša ONC tīkla struktūru polimēra matricas tilpumā. Zem perkolācijas pārejas kompozītu σ' vērtības pētītajiem polimēru/ONC nanokompozītiem daļēji pārklājās vai bija samērā tuvas, kas toties norāda uz augsti izolējošu materiālu raksturu. Līdzīga maiņstrāvas vadāmības σ' atkarība no frekvences aprakstīta arī citos pētījumos par ONC pildītiem polimēru nanokompozītiem uzrādot perkolācijas pāreju pie ONC koncentrācijām no 2,7–5 m. % [235, 335, 336].



3.67. att. Polimēru/ONC nanokompozītu maiņstrāvas vadāmības σ' atkarība no frekvences.

No pētīto polimēru strāvas vadāmības pieauguma ONC ietekmē, kas salīdzināts pie 1 kHz frekvences 3.68. att., var secināt, ka pie maiņstrāvas vadāmības σ' zem perkolācijas pārejas tie ierindojas tipisku izolatoru kategorijā. Taču virs perkolācijas pārejas PVA/ONC nanokompozīti ar 2 m. % ONC koncentrāciju, SAK/ONC nanokompozīti ar 1 un 2 m. % ONC koncentrāciju, PE/ONC, PP/ONC nanokompozīti ar ONC koncentrāciju 5 m. %,

PE/*Nanocyl* un PET/ONC nanokompozīti ar ONC koncentrāciju 2 un 5 m. % uzrāda pusvadītāju materiāliem raksturīgas σ' vērtības, kas pusvadītājiem parasti atrodas intervālā no 10^{-8} – 10^3 S/cm [337].



3.68. att. Polimēru/ONC nanokompozītu maiņstrāvas vadāmības σ' salīdzinājums pie 1 kHz.

SAK/ONC, PE/*Nanocyl* un PET/ONC nanokompozītu (3.69. att.) perkolācijas pārejas teorētiskiem aprēķiniem līdzstrāvai iespējams izmantot statistisko perkolācijas teoriju, kas nosaka pildvielas perkolācijas koncentrāciju, pie kuras novēro perkolācijas pāreju. ONC pildvielas perkolācijas koncentrāciju aprēķina izmantojot pakāpes vienādojumu [338]:

$$\sigma_{DC} \approx \sigma_0 (\varphi - \varphi_\sigma)^{t_\sigma} \quad (3.14.)$$

kur σ_{DC} – kompozīta līdzstrāvas vadāmība;

σ_0 – ONC strāvas vadāmība;

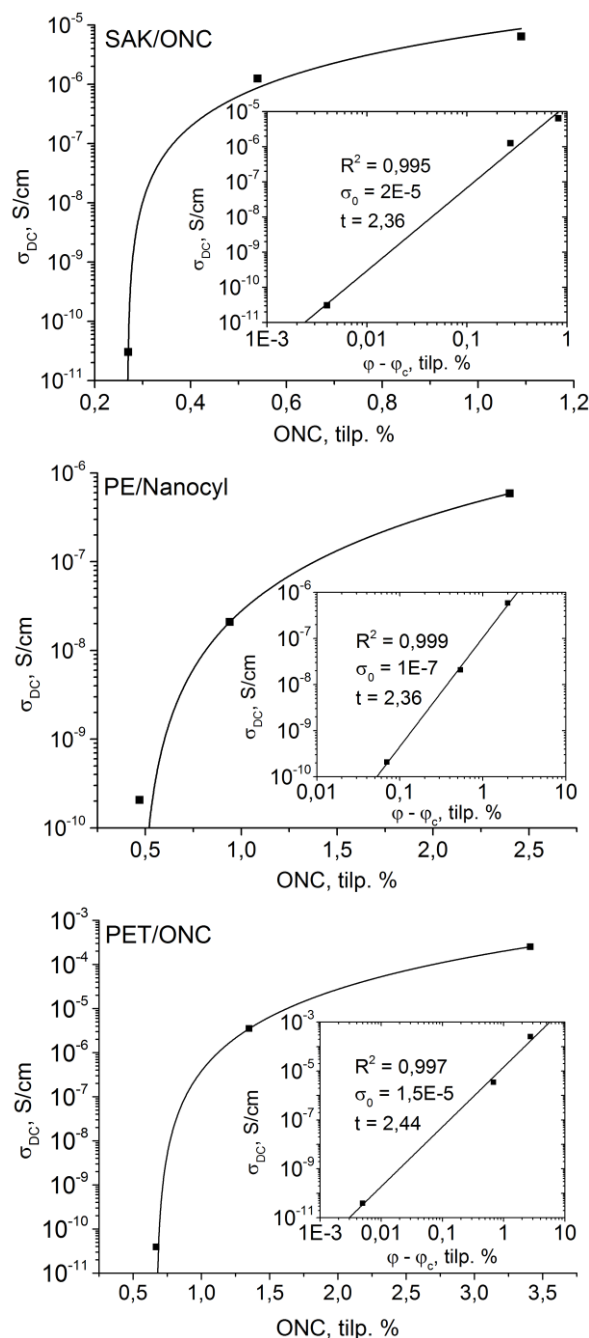
φ – ONC tilpuma saturs;

φ_σ – ONC perkolācijas tilpuma saturs;

t_σ – eksponente, kas apzīmē sistēmas dimensionalitāti.

Ierobežojumi nosaka, ka (3.14.) vienādojumu izmanto pie nelielām ONC koncentrācijām ($< 10\%$) un virs perkolācijas pārejas ($\varphi > \varphi_\sigma$). Eksponentes t_σ vērtības no 1–1,3 raksturo divdimensionālu ONC strāvu vadošu tīklu, 1,6–2 – trīsdimensionālu [339]. ONC/polimēru nanokompozītu perkolācijas pārejas pētījumi uzrāda φ_σ vērtības no 0,0025 % līdz 10,5 %. Palielinot ONC saturu virs φ_σ vērtības, ONC/polimēra nanokompozīta strāvas vadāmība pakāpeniski palielināsies, sasniedzot plato [340]. Maiņstrāvas vadāmības gadījumā vienādojumu (3.14.) iespējams lietot ONC koncentrācijām zem kritiskās frekvences f_c , pie kuras parauga maiņstrāvas vadāmība σ' vairs nav atkarīga no frekvences: $\sigma_{DC} = \sigma'(\omega \rightarrow 0)$ [341]. Maiņstrāvas vadāmības perkolācijas koncentrācija φ_σ tika noteikta attēlojot $\varphi - \varphi_\sigma$ tilpuma koncentrāciju logaritmiskajā skalā, pakāpeniski mainot φ_σ , līdz tika sasniegta lielākā R^2 vērtība. φ_σ vērtības SAK/ONC, PE/*Nanocyl* un PET/ONC nanokompozītiem tika iegūtas 0,27 tilp. % (0,49 m. %), 0,4 tilp. % (0,85 m. %) un 0,67 tilp. % (0,98 m. %). Pie šādām φ_σ

vērtībām SAK/ONC un PE/*Nanocyl* nanokompozītiem eksponente t_σ tika iegūta 2,36 un PET/ONC nanokompozītiem 2,44. Iegūtās t_σ vērtības ir lielākas nekā definēts teorētiskajos ONC izkārtojuma modeļos polimēra matricā. Bieži sastopamās daudz lielākās t_σ vērtības [127, 131, 133, 149, 233, 338, 341, 342] tiek skaidrotas ar to, ka šādi aprēķini ir precīzi pie pildvielas koncentrācijas tuvu perkolācijas koncentrācijai. Kā arī tā kā pārsvarā starp ONC nepastāv tiešs fizikāls kontakts, strāvas vadāmība tiek sasniegta tuneļefekta dēļ un tādā gadījumā plašs attālumu sadalījums starp daļiņām uzrāda augstākas eksponentes t_σ un σ_0 vērtības nekā teorētiskajiem 2D un 3D modeļiem [343].



3.69. att. SAK/ONC, PE/*Nanocyl* un PET/ONC nanokompozītu elektriskās perkolācijas pārejas parametri.

Secinājumi:

1. Aplūkojot dielektriskās caurlaidības ε' un dielektrisko zudumu ε'' frekvenču atkarības izmaiņas apskatītajiem polimēriem un to nanokompozītiem, var secināt, ka jo lielāks ONC pildvielas procentuālais sastāvs, jo lielākas ε' un ε'' vērtības, kas rodas ONC un polimēra starpfāžu polarizācijas dēļ.

2. Maiņstrāvas vadāmība σ' atkarībā no frekvences uzrādīja perkolācijas pāreju pētītajiem polimēru/ONC nanokompozītiem virs noteiktām ONC koncentrācijām, polimēriem iegūstot strāvu vadošu materiālu īpašības.

3.6. Reoloģiskās īpašības

3.6.1. Kausējuma reoloģija

Reoloģisko īpašību izpēte dod ieskatu par polimēru un to kompozītu iekšējo struktūru un pārstrādājamības īpatnībām. ONC saturošiem nanokompozītiem šīs īpašības sniedz informāciju par ONC tīkla struktūru, daļiņu dispersiju un iedarbību starp ONC un polimēra matricu.

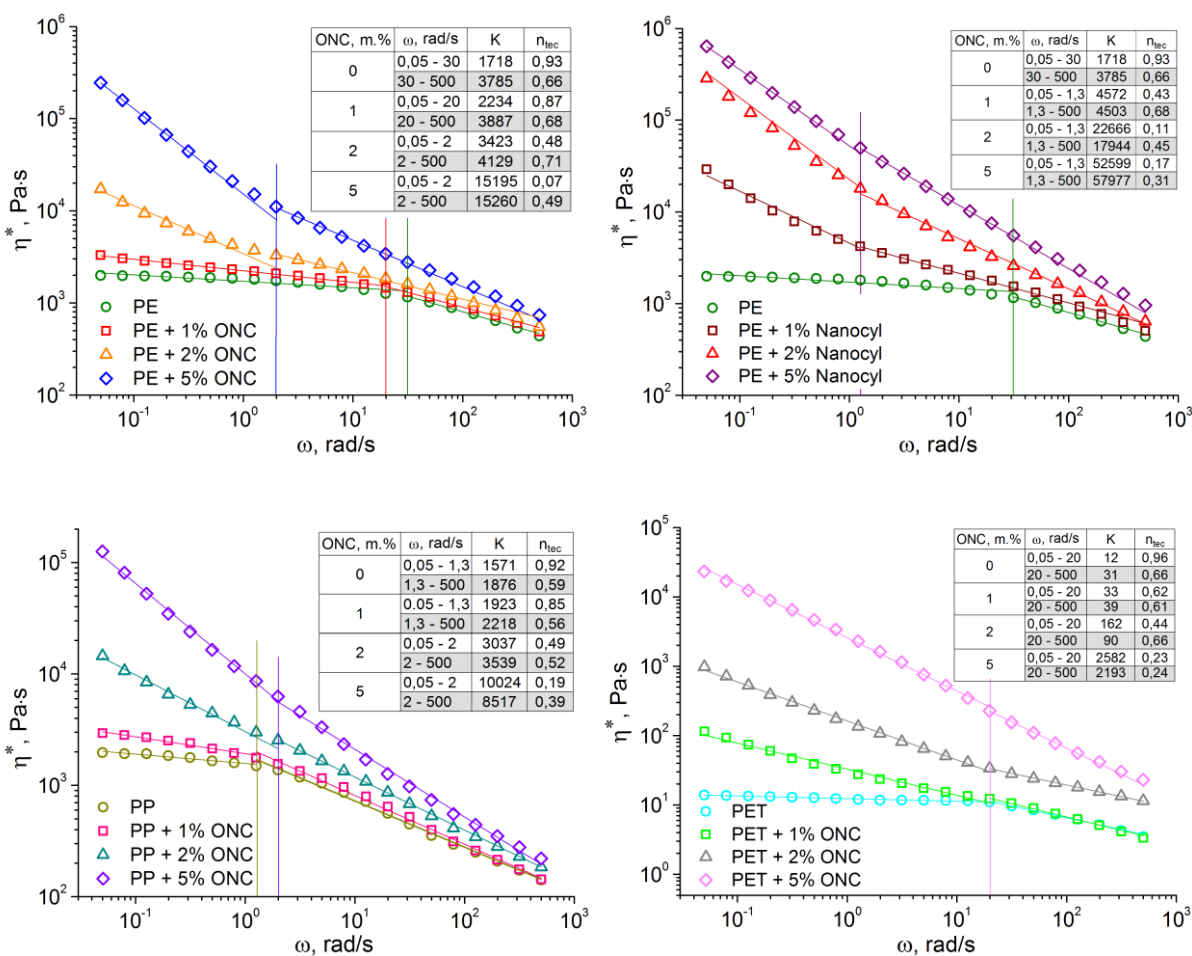
Ar kausējuma metodi iegūto PE/ONC, PE/*Nanocyl*, PP/ONC un PET/ONC nanokompozītu kompleksās viskozitātes η^* atkarību no leņķiskās frekvences ω oscilējošā režīmā iespējams aprakstīt, izmantojot Ostvalda-de Vala pakāpes vienādojumu [344]: $\eta = K\dot{\gamma}^{n_{tec}-1}$, ko pēc Koksa-Merca likuma [345]: $\eta(\dot{\gamma}) = \left| \eta^*(\omega) \right|_{\omega=\dot{\gamma}}$ iespējams piemērot oscilācijas režīmam, lai iegūtu viskozitātes vērtības pie lieliem bīdes ātrumiem, kam ir praktiska nozīme polimēru pārstrādes procesos:

$$\eta^* = K\omega^{n_{tec}-1} \quad (3.15.)$$

kur K – konsistenci raksturojoša konstante, kas ir vienāda ar efektīvās viskozitātes vērtību normētos apstākļos ($\omega = 1$);

n_{tec} – tecēšanas indekss, kas raksturo kausējuma pseidoplastiskumu: Ņūtona šķidrumiem $n_{tec} = 1$, pseidoplastiskiem šķidrumiem $n_{tec} < 1$, dilatantiem šķidrumiem $n_{tec} > 1$.

Polimēru/ONC sistēmu $\eta^*(\omega)$ līknes uzrāda divus pseidoplastiskus apgabalus, kas liecina par šo sistēmu kausējumu plūsmas rakstura maiņu pie lielākām ω vērtībām (3.70. att.). PE, PP un PET polimēru kausējumiem bija raksturīga Ņūtona šķidrumu uzvedība pie zemām ω vērtībām ar aprēķināto tecēšanas indeksu n_{tec} , kura vērtība ir no 0,92 līdz 0,96, bet ω vērtībām palielinoties virs 30 rad/s, 1,3 rad/s un 20 rad/s, PE, PP un PET uzrāda pseidoplastiskas īpašības. Salīdzinot ar polimēru matricām, ONC ietekme uz η^* vērtībām nanokompozītiem bija daudz izteiktāka pseidoplastiskā apgabalā pie zemām leņķiskajām frekvencēm kā pseidoplastiskā apgabalā pie augstām leņķiskajām frekvencēm, n_{tec} vērtībām, palielinoties ONC koncentrācijai, pakāpeniski samazinoties.



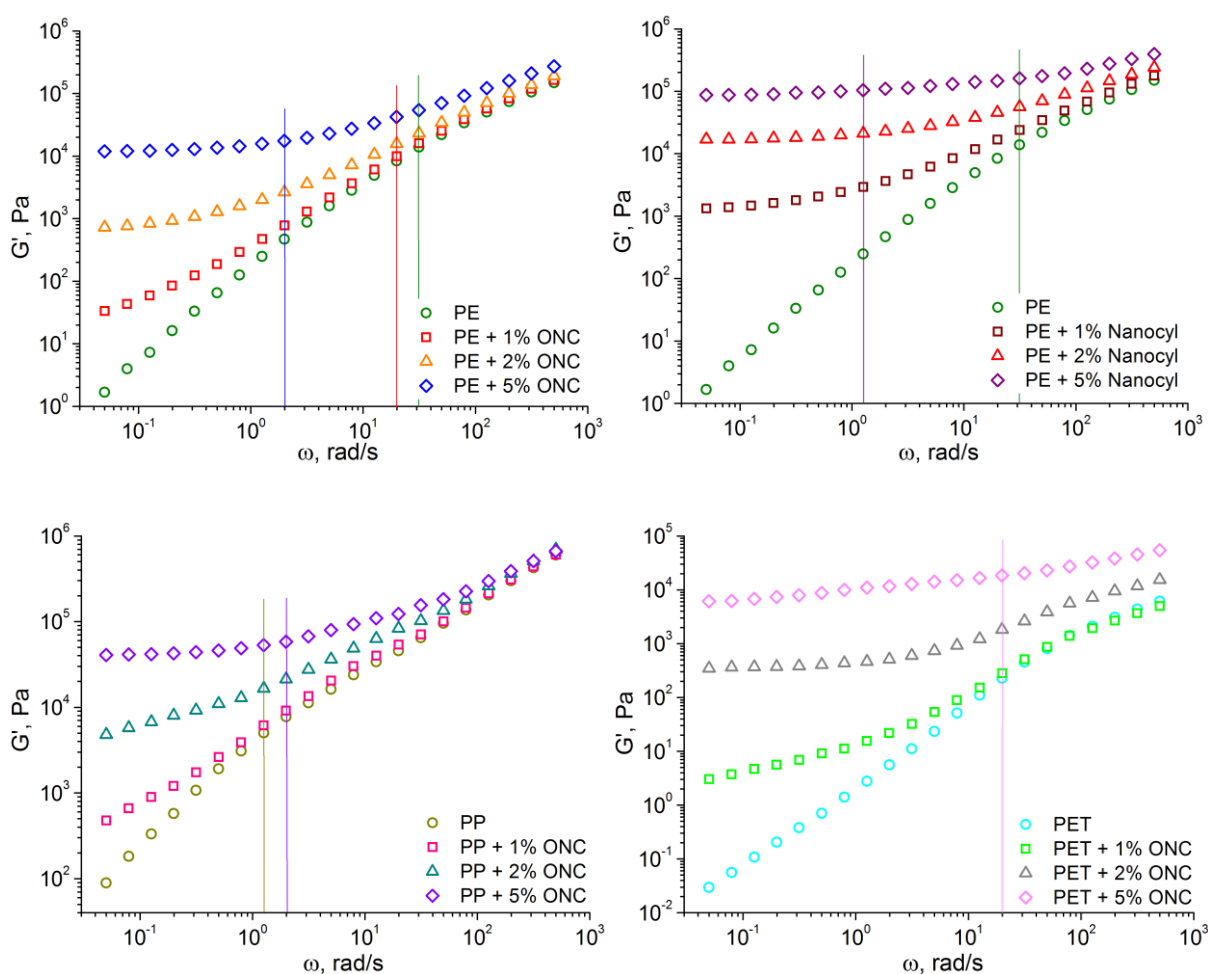
3.70. att. Polimēru/ONC nanokompozītu kompleksās viskozitātes $\eta^*(\omega)$ līknes.

Nanokompozītu uzrādītais η^* palielinājums, it īpaši pie 2 un 5 m. % ONC koncentrācijām, salīdzinot ar polimēru matricām, norāda uz savienotu vai tīklveida struktūru veidošanos ONC-ONC pildvielas un ONC-polimēra iedarbības rezultātā. Šāda nanokompozītu uzvedība var arī būt saistīta ar berzes iedarbības eksistenci starp ļoti anizotropiskām daļiņām, kādas ir ONC dēļ to lielās l/d attiecības. Tādēļ nanokompozīti uzrādīja izteiktu pseidoplastisku šķidrumu uzvedību arī pie zemām ω vērtībām, ko parasti novēro pildītiem polimēru kompozītiem ar stipru iedarbību starp pildvielu un polimēru. Pētīto polimēru/nanokompozītu viskozitātes līkņu tuvināšanās polimēru matricu viskozitātei pie lielām ω vērtībām norāda uz to, ka ne tikai sabrūk polimēru starpmolekulārās saites un notiek makromolekulu kamolu deformācija plūsmas virzienā, bet arī izjūk ONC savstarpējās un ar polimēru makromolekulām izveidotās struktūras. Arī citos reoloģijas pētījumos novērota līdzīga $\eta^*(\omega)$ atkarība ONC saturošiem PE [346], PP [347–349] un PET [350] nanokompozītiem.

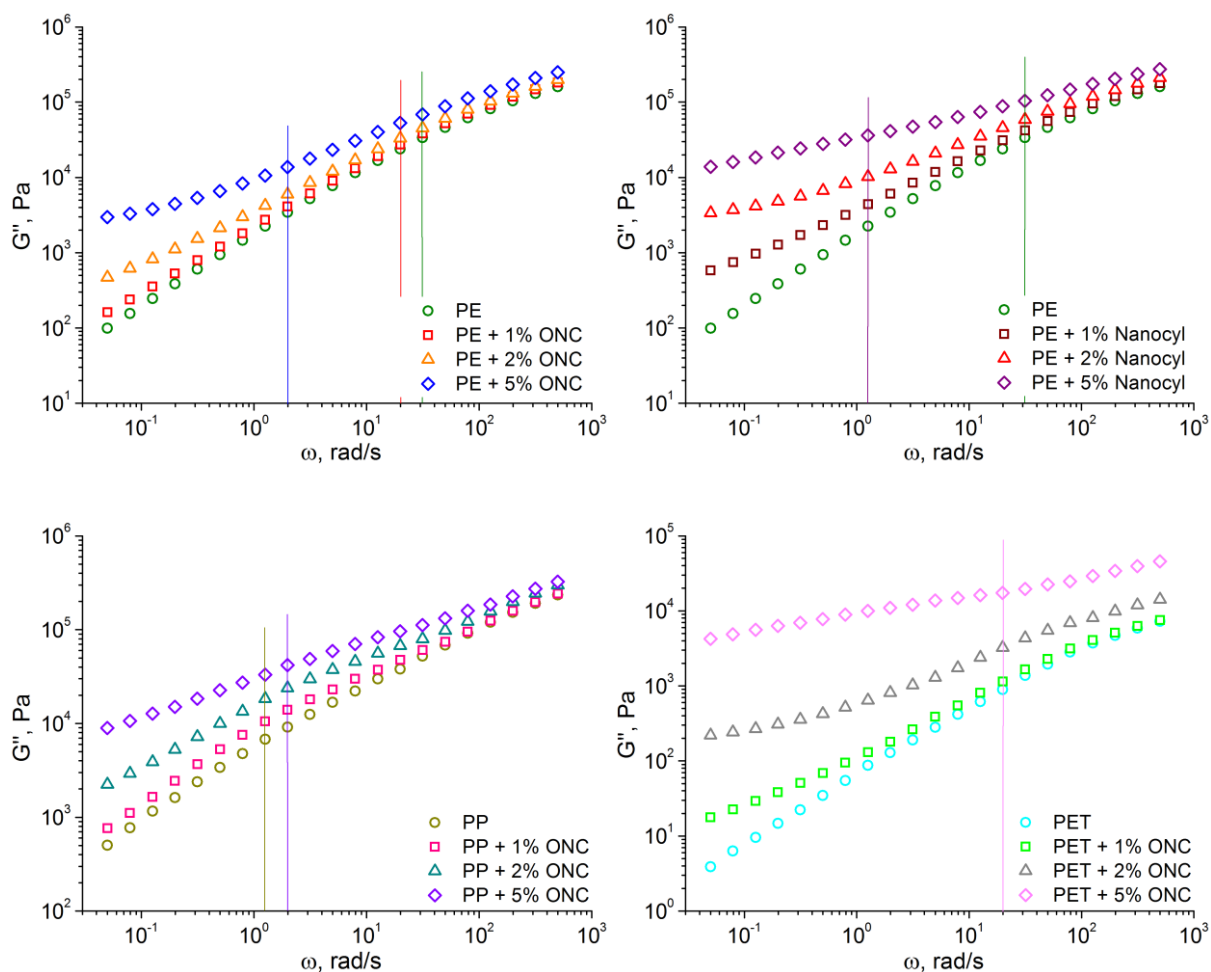
Dažādu polimēru kompozītu pārstrāde vienmēr ir bijusi sarežģītāka to augstās viskozitātes dēļ. Tādēļ pētāmo nanokompozītu pseidoplastiķu īpašība, viskozitātei samazinoties līdz vērtībām, kas pie augstām ω vērtībām ir salīdzināmas ar tīru polimēru viskozitāti (kas ir līdzīgas tipiskām pārstrādes bīdes frekvencēm) var uzskatīt par izdevīgu.

PE/ONC, PE/*Nanocyl*, PP/ONC un PET/ONC nanokompozītu krājuma (G') un zudumu moduļi (G''), kas izteikti no viskozitātes η^* atkarības no leņķiskās frekvences ω , parādīti

attēlos 3.71. un 3.72. No $G'(\omega)$ un $G''(\omega)$ sakarībām redzams, ka pētāmo nanokompozītu G' un G'' moduļi pieaug, palielinoties leņķiskajai frekvencei. PE, PP un PET polimēri uzrādīja gandrīz lineāru G' un G'' atkarību no ω , kamēr polimēru/ONC nanokompozītiem G' vērtības pieauga straujāk pie mazām leņķiskajām frekvencēm (< 100 rad/s). Redzams arī, ka G' un G'' pieaugums samazinās pie lielāka ONC satura. PE/*Nanocyl* un PET/ONC nanokompozītiem novērojams, ka pie 5 m. % ONC koncentrācijas G' un G'' pieaug izteikti lineāri atkarībā no ω , kas iepriekš novērots anizometriskām pildvielām polimēra matricā izveidojot saistītas struktūras [351]. Ja ONC pievienošana paaugstina kompozītu G' moduli, tas liek domāt, ka paraugu bīdes deformācijas laikā notiek lielāka enerģijas uzkrāšana. Šāda cietām vielām līdzīgā uzvedība, kas novērota nanokompozītiem, var rasties ONC tīkla struktūrai kavējot polimēra makromolekulu relaksāciju.



3.71. att. Polimēru/ONC nanokompozītu krājuma moduļa $G'(\omega)$ līknes.



3.72. att. Polimēru/ONC nanokompozītu zudumu moduļu $G''(\omega)$ līknes.

Nanokompozītu G' pieaugums ir lielāks par G'' pieaugumu visā ω reģionā. Turklāt nanokompozītu G' un G'' vērtības bija lielākas kā PE, PP un PET polimēru matricām, it sevišķi pie zemām ω vērtībām, kas apstiprina to, ka ONC pildviela polimēra matricā veido tīklveida struktūras. Palielinot leņķisko frekvenci, šīs struktūras izjūk dēļ lielajiem bīdes spriegumiem un pie augstām ω vērtībām nanokompozīti uzrāda gandrīz vienādas vai nedaudz augstākas G' un G'' vērtības kā polimēra matrica. Citos pētījumos līdzīgi izskaidrota G' un G'' vērtību atkarība no ONC ievadīšanas PE [346], PP [352] un PET [353] matricās. Pakāpenisko G' un G'' līkņu kāpuma samazināšanos nanokompozītiem, palielinot ONC saturu, var izskaidrot ar faktu līdzīgi kā η^* izmaiņu gadījumā, kad ONC-ONC vai ONC-polimēra savstarpējā mijiedarbība var radīt savienotu vai tīklveida struktūru veidošanos, kā rezultātā veidojas pseidoplastiskiem šķidrumiem līdzīga uzvedība. Nanokompozītu G' neatkarība no ω pie lielām ONC koncentrācijām tiek uzskatīta par reoloģisko perkolācijas pāreju.

Līdzīgi, kā aprēķinot elektrisko perkolācijas koncentrāciju, lai aprēķinātu reoloģiskās perkolācijas koncentrāciju, iespējams piemērot perkolācijas pakāpes vienādojumu, par pamatu ņemot G' moduļa izmaiņas, jo G' modulis visuzskatāmāk raksturo nanokompozīta reoloģiskās izmaiņas atkarībā no ONC koncentrācijas [354]:

$$G' \approx G'_0 (\varphi - \varphi_{c,G'})^{t_{G'}} \quad (3.16.)$$

kur G' – kompozīta krājuma modulis;

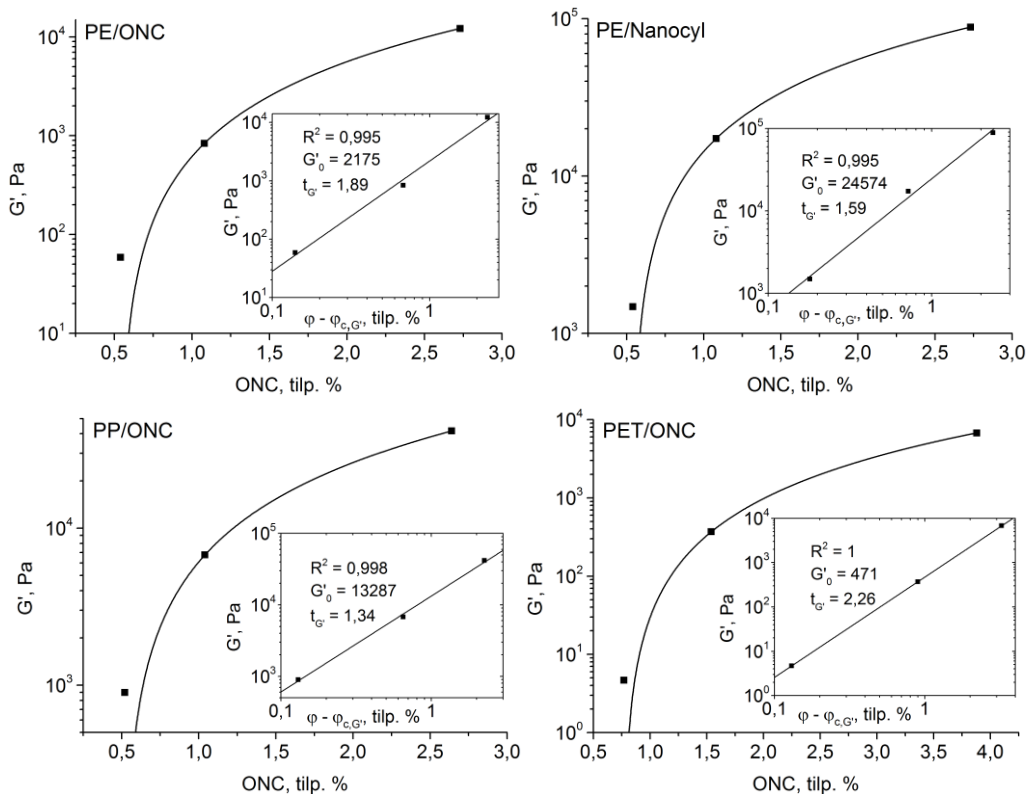
G'_0 – ONC raksturojošs krājuma modulis;

φ – ONC tilpuma saturs;

$\varphi_{c,G'}$ – ONC perkolācijas tilpuma saturs;

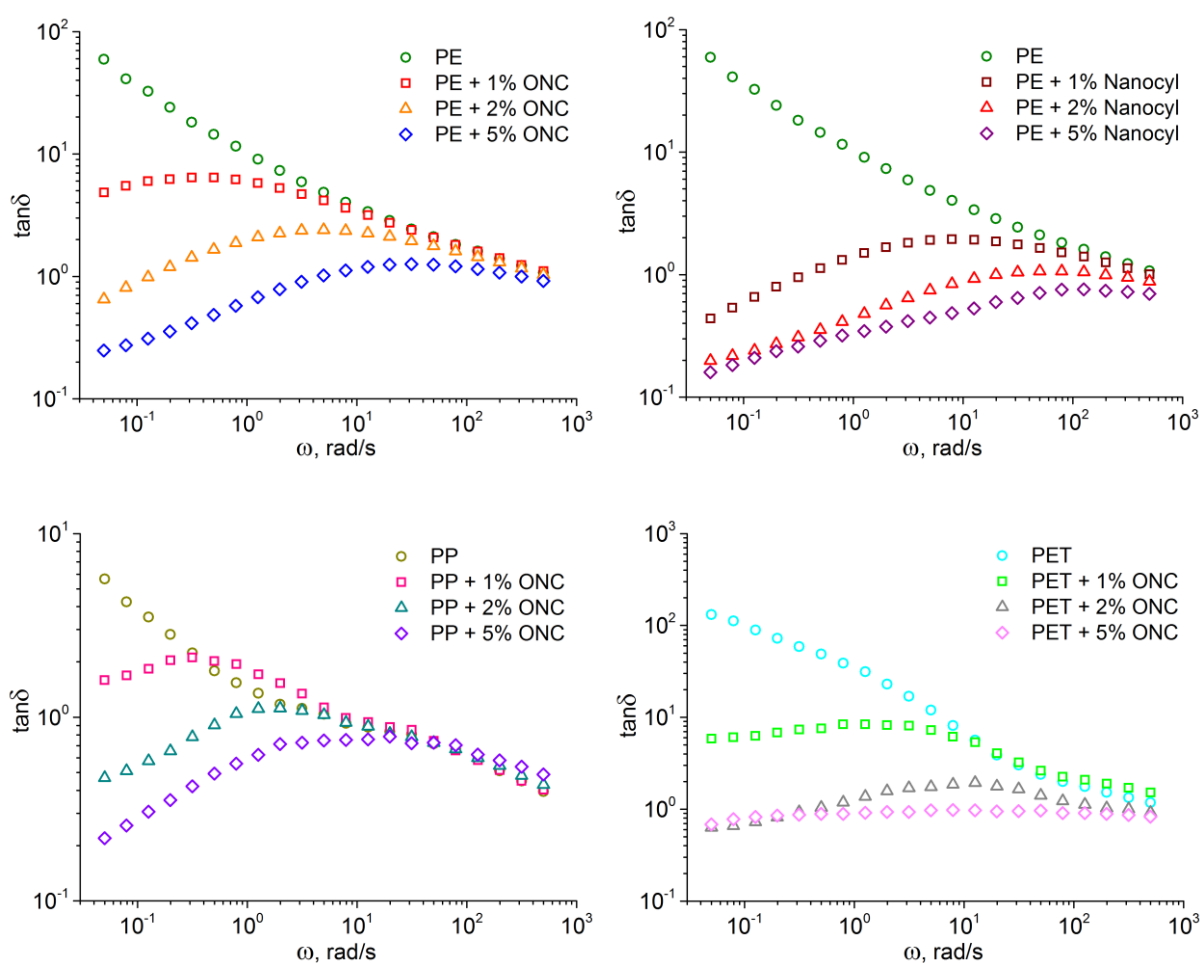
$t_{G'}$ – eksponente, kas apzīmē sistēmas dimensionalitāti.

PE/ONC, PE/*Nanocyl*, PP/ONC un PET/ONC nanokompozītiem (3.73. att.) $\varphi_{c,G'}$ vērtības tika iegūtas pie 0,4 tilp. % (0,75 m. %), 0,36 tilp. % (0,67 m. %), 0,39 tilp. % (0,75 m. %) un 0,64 tilp. % (0,83 m. %). Aprēķinātās PE/*Nanocyl* un PET/ONC reoloģiskās perkolācijas $\varphi_{c,G'}$ vērtības ir par 0,15 un 0,18 m. % mazākas par šo nanokompozītu elektriskās perkolācijas $\varphi_{c,\sigma}$ vērtībām. Tas ir saistīts ar kompozīta struktūru, ko nosaka iedarbības veidošanās starp polimēra makromolekulām un ONC. Ir zināms [355], ka, lai notiktu elektriskā perkolācija, nepieciešama ONC tīkla izveidošanās polimēra matricā ar ONC-ONC kontaktiem, savukārt reoloģiskās perkolācijas gadījumā G' pieaugumu nosaka polimēra-ONC iedarbība polimēra kausējumā, ONC traucējot makromolekulu kustību, kur attālumi starp ONC vēl ir lieli, lai matricas tilpumā veidotos savienots ONC tīkls. Iegūtās eksponentes $t_{G'}$ vērtības bija robežās no 1,34–2,26, tās parasti ir atkarīgas no pildvielas l/d attiecības un leņķiskās frekvences. Citur literatūrā minētas eksperimentāli iegūtas $t_{G'}$ vērtības no 1,5–3 [250].



3.73. att. Polimēru nanokompozītu reoloģiskās perkolācijas pārejas parametri.

Zudumu leņķis ($\tan\delta$), kur δ ir fāžu leņķis ($\tan\delta = G''/G'$), ir jutīgs parametrs uz mikrostruktūras izmaiņām daudzfāžu materiālos un parasti tas tiek izmantots, lai demonstrētu Ņūtona šķidruma pāreju uz pseidoplastiskiem šķidrumiem pie perkolācijas pārejas. Attēlā 3.74. salīdzinātas polimēru nanokompozītu $\tan\delta$ izmaiņas no leņķiskās frekvences, kur var novērot šo īpašību. Redzams, ka polimēru matricas uzrāda lielas $\tan\delta$ vērtības pie zemām leņķiskajām frekvencēm ($G'' > G'$), kas samazinās palielinoties ω , norādot uz augstāku kausējuma elastību (pseidoplastisku uzvedību). Paaugstinoties ONC koncentrācijai, $\tan\delta$ pie zemām leņķiskajām frekvencēm ievērojami samazinās ONC kavējot polimēru makromolekulu relaksāciju. Mazāka $\tan\delta$ atkarība no ω pie augstām ONC koncentrācijām ir pseidoplastisku šķidrumu pazīme, kas izteikti redzama PET/ONC kompozītiem ar 5 m. % ONC koncentrāciju.



3.74. att. Polimēru/ONC nanokompozītu $\tan\delta(\omega)$ līknes.

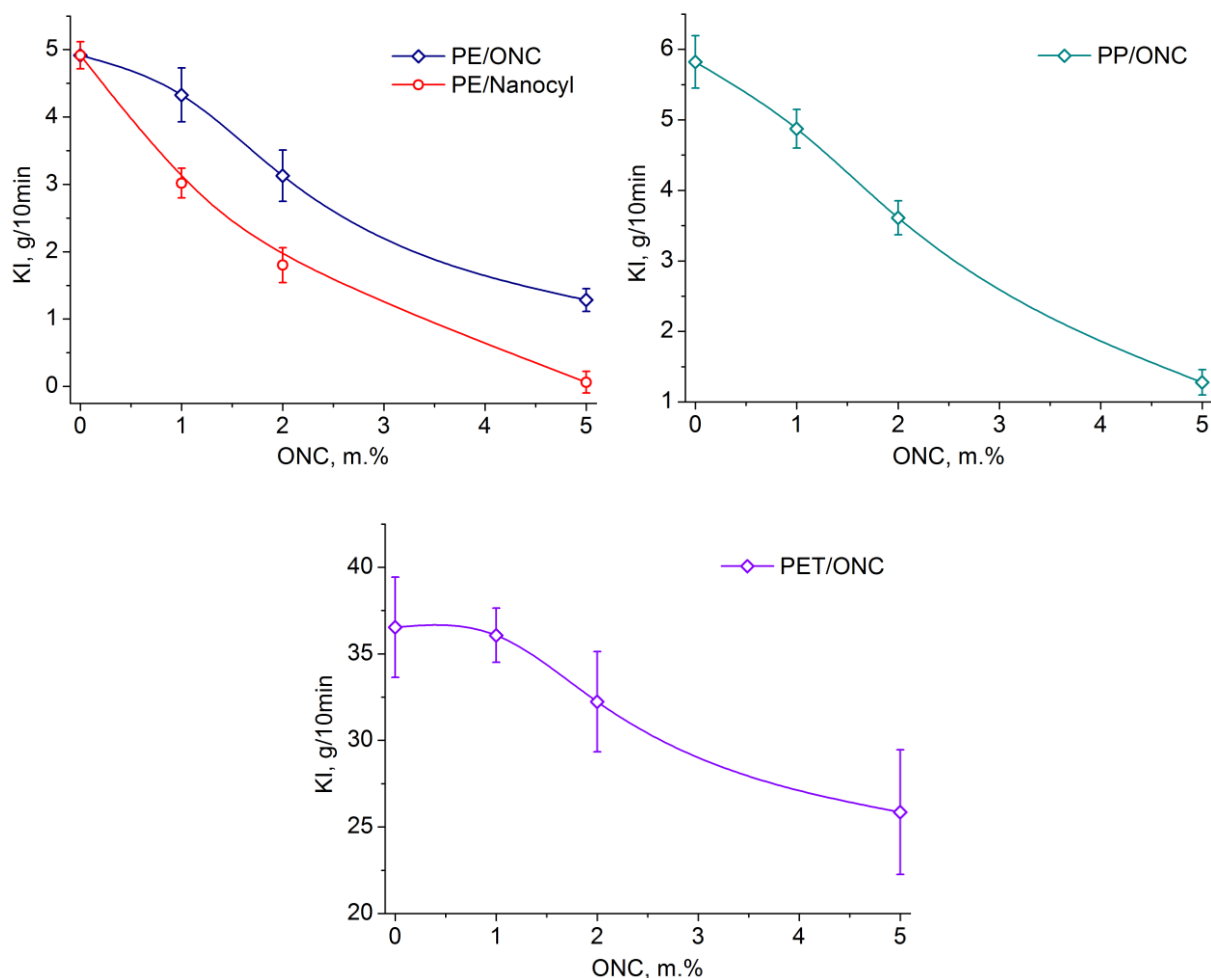
3.6.2. Kausējuma indekss

Kausējuma indekss ir pretējs rādītājs materiāla viskozitātei, samazinoties kausējuma indeksam, pieaug viskozitāte. Tas sakrīt ar šo nanokompozītu viskozitātes palielināšanos reoloģijas pētījumos, kur tam par iemeslu bija ONC struktūra, kas traucē polimēra makromolekulu pārvietošanos.

No PE/ONC, PE/*Nanocyl*, PP/ONC un PET/ONC kausējuma indeksa rezultātiem, kas parādīti 3.75. attēlā, redzams, ka palielinot ONC saturu, nanokompozītu kausējuma indekss samazinās. PE kausējuma indekss bija 4,9 un PE/ONC nanokompozītiem no 1–5 m. % ONC koncentrācijas tas samazinājās no 4,3–1,3 g/10min. PE/*Nanocyl* nanokompozītiem kausējuma indeksa vērtība samazinājās no 3–0,1 g/10min.

Salīdzinot PE/ONC un PE/*Nanocyl* nanokompozītus, redzams, ka PE/*Nanocyl* nanokompozītiem kausējuma indekss samazinās daudz straujāk nekā PE/ONC nanokompozītiem. To var saistīt ar labāku *Nanocyl* pildvielas dispersiju PE matricā. To arī apliecina PE/*Nanocyl* nanokompozītu kausējuma indeksa mazākās kļūdu robežas. PP matricas kausējuma indekss bija 5,8 un PP/ONC nanokompozītiem kausējuma indeksa vērtība samazinājās no 4,9–1,3 g/10min. PET matricas kausējuma indekss bija 36,5 un PP/ONC nanokompozītiem kausējuma indeksa vērtība samazinājās no 36–25,8 g/10min.

Iepriekšējos pētījumos konstatēta līdzīga pakāpeniska kausējuma indeksa samazināšanās, norāda uz savienotu ONC struktūru, kas kavē polimēra makromolekulu kustību [356, 357].



3.75. att. PE/ONC, PE/*Nanocyl*, PP/ONC un PET/ONC nanokompozītu kausējuma indekss atkarībā no ONC koncentrācijas.

Secinājumi:

1. Oglekļa nanocaurulīšu ievadīšanas rezultātā PE, PP un PET matricās palielinās nanokompozītu kausējumu ne-Ņūtona šķidruma daba, kas saistīta ar mijiedarbību ONC-ONC un ONC-polimērs.

2. PE nanokompozītu kausējumu kompleksā viskozitāte η^* ar *Nanocyl* pildvielas saturu kompozītā pieaug straujāk nekā ONC gadījumā, kas liecina par vienmērīgāku *Nanocyl* šķiedru izkliedi un blīvākas iekšējās struktūras veidošanos.

3. Palielinoties nanocaurulīšu saturam nanokompozītā, pieaug G' un G'' moduļu vērtības (it īpaši pie zemām frekvencēm). Tas liecina, par tīklveida nanocaurulīšu struktūras izveidošanos polimēra matricā.

SECINĀJUMI

1. Iegūti polimērkompozīti veicot pildvielas – oglekļa nanocaurulīšu (ONC) savietošanu ar termoplastiskiem polimēriem: polivinilacetātu (PVA), stirola-akrilāta kopolimēru (SAK), polietilēnu (PE), polipropilēnu (PP) un polietilēntereftalātu (PET) atšķirīgās tehnoloģiskās formās: ūdens dispersijā un kausējumā. Noskaidrots iegūto kompozītu stiprības-deformācijas, elektrisko, reoloģisko un siltuma īpašību rādītāju kopsakars ar kompozītu struktūru raksturojošiem parametriem.
2. Atrasti savietošanas tehnoloģiskie risinājumi, kas garantē apmierinošu nanocaurulīšu izkliedi kompozītā. Savietojot kausējumā, daļa ONC agregātu netiek sagrauta pilnībā, atsevišķas ONC kopas polimēra kausējuma plūsmā tiek izstieptas, caurulītēm savstarpēji orientējoties. Radušies veidojumi nodrošina būtisku stiegrojošo efektu kompozītā.
3. Nanocaurulītes un to kopas efektīvi stiegro visas pētītās polimēru matricas. Jau neliela (līdz 2 m. %) daudzuma nanocaurulīšu klātbūtne būtiski maina matricu stiprības-deformācijas īpašību spektru: palielinās sistēmas stiepes un lieces elastības moduļa vērtības, kā arī tecēšanas robežsprieguma, sagraušanas robežsprieguma un lieces maksimālo spriegumu vērtības. Pieaug kompozīta cietība, samazinās šļūdes temps.
4. Izmantojot Mori-Tanaka matemātisko modeli, kas pamatojas uz priekšstatu par stiegrojuma-matricas elastīgu mijiedarbību, aprakstīta nanokompozītu elastības moduļa atkarība no nanocaurulīšu satura kompozītā, to savstarpējās orientācijas un konformācijas.
5. Krasa stiprības-deformācijas īpašību rādītāju maiņa, straujš kompozītu siltuma un strāvas vadāmības pieaugums, kā arī kompozīta kausējumu ne-Ņūtona šķidruma dabas palielināšanās, pieaugot nanocaurulīšu saturam, kompozītos ar PE, PP un PET matricu, liecina par tīklveida struktūru veidošanos kompozītā, kurā līdzās mijiedarbībai šķiedra-polimērs vērojama arī mijiedarbība šķiedra-šķiedra.
6. Pateicoties nanocaurulīšu augstajai siltuma vadāmībai, to veidotās struktūras nodrošina palielinātu nanokompozītu siltuma vadāmību un temperatūras vadītspējas koeficientu, bet samazina to īpatnējo siltumietilpību.
7. Vērojama izteikta starpfāžu polarizācija starp nanocaurulīšu strāvu vadošo tīklu un nevadošo polimēra matricu. Tās rezultāta, palielinoties ONC saturam, strauji pieaug kompozīta dielektriskā caurlaidība un dielektriskie zudumi. Kompozīti iegūst strāvu vadošu materiālu īpašības.
8. Nanocaurulīšu saturam pārsniedzot noteiktu robežu, novēro perkolācijas pāreju, pie kuras ONC izveido savienotu tīkla struktūru. Perkolācijas pāreju raksturo strauja dielektrisko un reoloģisko parametru izmaiņa.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. M. M. Shokrieh, R. Rafiee. A review of the mechanical properties of isolated carbon nanotubes and carbon nanotube composites. *Mech. Compos. Mater.*, 2010, 46 (2), 155–172.
2. B. G. Demczyk, Y. M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl, R. O. Ritchie. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. *Mater. Sci. Eng., A*, 2002, 334 (1–2), 173–178.
3. G. D. Seidel, D. C. Lagoudas. Micromechanical analysis of the effective elastic properties of carbon nanotube reinforced composites. *Mech. Mater.*, 2006, 38 (8–10), 884–907.
4. Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progr. Polym. Sci.*, 2010, 35 (3), 357–401.
5. Y. Li, C. Chen, J.-T. Li, S. Zhang, Y. Ni, S. Cai, J. Huang. Enhanced Dielectric Constant for Efficient Electromagnetic Shielding Based on Carbon-Nanotube-Added Styrene Acrylic Emulsion Based Composite. *Nanoscale Res. Lett.*, 2010, 5 (7), 1170–1176.
6. P. Verma, P. Saini, V. Choudhary. Designing of carbon nanotube/polymer composites using melt recirculation approach: Effect of aspect ratio on mechanical, electrical and EMI shielding response. *Mater. Des.*, 2015, 88, 269–277.
7. O. Chauvet, J. M. Benoit, B. Corraze. Electrical, magneto-transport and localization of charge carriers in nanocomposites based on carbon nanotubes. *Carbon*, 2004, 42 (5–6), 949–952.
8. A. Aql, K. M. M. A. El-Nour, R. A. A. Ammar, A. Al-Warthan. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arab. J. Chem.*, 2012, 5 (1), 1–23.
9. S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354, 56–58.
10. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris. Carbon Nanotubes. Berlin, Heidelberg, NewYork: Springer, 2000, 453 pp.
11. A. G. Mamalis, L. O. G. Vogtländer, A. Markopoulos. Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes. *Precis. Eng.*, 2004, 28 (1), 16–30.
12. H. Dai. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surf. Sci.*, 2002, 500 (1–3), 218–241.
13. J.-M. Bonard, H. Kind, T. Stöckli, L.-O. Nilsson. Field emission from carbon nanotubes: the first five years. *Solid State Electron.*, 2001, 45 (6), 893–914.
14. J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, V. Meunier. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 2011, 49 (8), 2581–2602.
15. http://www-ibmc.u-strasbg.fr/ict/images/SWNT_MWNT.jpg (24.07.15.).
16. A. L. Kalamkarov, A. V. Georgiades, S. K. Rokkam, V. P. Veedu, M. N. Ghasemi-Nejhad. Analytical and numerical techniques to predict carbon nanotubes properties. *Int. J. Solids Struct.*, 2006, 43 (22–23), 6832–6854.

17. P.-C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, J.-K. Kim. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part A*, 2010, 41 (10), 1345–1367.
18. S. Yellampalli. Carbon Nanotubes – Synthesis, Characterization, Applications. Rijeka: InTech, 2011, 528 pp.
19. O. Breuer, U. Sundararaj. Big Returns From Small Fibers: A Review of Polymer/Carbon Nanotube Composites. *Polym. Composite.*, 2004, 25 (6), 630–645.
20. J.-P. Tessonier, D. Rosenthal, T. W. Hansen, C. Hess, M. E. Schuster, R. Blume, F. Girgsdies, N. Pfänder, O. Timpe, D. S. Su, R. Schlögl. Analysis of the structure and chemical properties of some commercial carbon nanostructures. *Carbon*, 2009, 47 (7), 1779–1798.
21. W. Chen, X. Tao, P. Xue, X. Cheng. Enhanced mechanical properties and morphological characterizations of poly(vinyl alcohol)-carbon nanotube composite films. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, 252 (5), 1404–1409.
22. M. Paradise, T. Goswami. Carbon nanotubes – Production and industrial applications. *Mater. Design*, 2007, 28 (5), 1477–1489.
23. J. F. Shackelford, W. Alexander. Materials science and engineering handbook, 3rd edition, Boca Raton: CRC Press, 2001, 1980 pp.
24. O. Maciej. Carbon nanotube composites – mechanical, electrical, and optical properties. Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. sc. nat.), Bonn, 2006, 132 pp.
25. B. Vigolo, C. Hérold, J.-F. Maréché, J. Ghanbaja, M. Gulas, F. Le Normand, R. Almairac, L. Alvarez, J.-L. Bantignies. A comprehensive scenario for commonly used purification procedures of arc-discharge as-produced single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 2010, 48 (4), 949–963.
26. <http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=23118.php> (25.07.15.)
27. M. J. O’Connell. Carbon Nanotubes: Properties and Applications, Boca Raton: CRC Press, 2006, 360 pp.
28. Q. Niu. Synthesis and characterization of carbon-based catalysts for the growth of tailor-made multi-walled carbon nanotubes. Dissertation, (Dr. sc. nat.), Leverkusen, 2013, 152 pp.
29. K. P. De Jong, J. W. Geus, Carbon Nanofibers: Catalytic Syntheses and Applications, *Catal. Rev.*, 2000, 42 (4), 481–510.
30. L. S. Ying, M. A. bin Mohd Salleh, H. b. Mohamed Yusoff, S. B. A. Rashid, J. B. Abd. Razak. Continuous production of carbon nanotubes – A review. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2011, 17 (3), 367–376.
31. M. M. A. Rafique, J. Iqbal. Production of Carbon Nanotubes by Different Routes – A Review. *JEAS*, 2011, 1 (2), 29–34.
32. W. K. Maser, A. M. Benito, M. T. Martínez. Production of carbon nanotubes: the light approach. *Carbon*, 2002, 40 (10), 1685–1695.
33. W. Merchan-Merchan, A. V. Saveliev, L. Kennedy, W. C. Jimenez. Combustion synthesis of carbon nanotubes and related nanostructures. *Progr. Energ. Combust.*, 2010, 36 (6), 696–727.

34. D. Vairavapandian, P. Vichchulada, M. D. Lay. Preparation and modification of carbon nanotubes: Review of recent advances and applications in catalysis and sensing. *Anal. Chim. Acta*, 2008, 626 (2), 119–129.
35. P.-X. Hou, C. Liu, H.-M. Cheng. Purification of carbon nanotubes. *Carbon*, 2008, 46 (15), 2003–2025.
36. V. Djordjević, J. Djustebek, J. Cvetičanin, S. Velićković, M. Veljković, M. Bokorov, B. B. Stojić, O. Nešković. Methods of purification and characterization of carbon nanotubes. *J. Optoelectron. Adv. M.*, 2006, 8 (4), 1631–1634.
37. M. T. Martínez, M. A. Callejas, A. M. Benito, M. Cochet, T. Seeger, A. Ansón, J. Schreiber, C. Gordon, C. Marhic, O. Chauvet, J. L. G. Fierro, W. K. Maser. Sensitivity of single wall carbon nanotubes to oxidative processing: structural modification, intercalation and functionalisation. *Carbon*, 2003, 41 (12), 2247–2256.
38. V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 2008, 46 (6), 833–840.
39. L. Stobinski, B. Lesiak, L. Kövér, J. Tóth, S. Biniak, G. Trykowski, J. Judek. Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. *J. Alloy. Compd.*, 2010, 501 (1), 77–84.
40. S. Bose, R. A. Khare, P. Moldenaers. Assessing the strengths and weaknesses of various types of pre-treatments of carbon nanotubes on the properties of polymer/carbon nanotubes composites: A critical review. *Polymer*, 2010, 51 (5), 975–993.
41. M. Baibarac, P. Gómez-Romero. Nanocomposites Based on Conducting Polymers and Carbon Nanotubes from Fancy Materials to Functional Applications. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2006, 6 (2), 1–14.
42. V. T. Le, C. L. Ngo, Q. T. Le, T. T. Ngo, D. N. Nguyen, M. T. Vu. Surface modification and functionalization of carbon nanotube with some organic compounds. *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.*, 2013, 4 (3), 1–5.
43. L. Vaisman, H. D. Wagner, G. Marom. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Adv. Colloid Interfac.*, 2006, 128–130, 37–46.
44. K. Balasubramanian, M. Burghard. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. *Small*, 2005, 1 (2), 180–192.
45. F. Chamssedine, K. Guérin, M. Dubois, E. Disa, E. Petit, Z. El Fawal, A. Hamwi. Fluorination of single walled carbon nanotubes at low temperature: Towards the reversible fluorine storage into carbon nanotubes. *J. Fluorine Chem.*, 2011, 132 (12), 1072–1078.
46. N. Roy, R. Sengupta, A. K. Bhowmick. Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.*, 2012, 37 (6), 781–819.
47. F. Avilés, J. V. Cauich-Rodríguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas-Coronado. Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization. *Carbon*, 2009, 47 (13), 2970–2975.

48. A. Hirsch. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41 (11), 1853–1859.
49. S. Wang. Optimum degree of functionalization for carbon nanotubes. *Curr. Appl. Phys.*, 2009, 9 (5), 1146–1150.
50. A. Amiri, M. Maghrebi, M. Baniadam, S. Z. Heris. One-pot, efficient functionalization of multi-walled carbon nanotubes with diamines by microwave method. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, 257 (23), 10261–10266.
51. H. Wang, W. Zhou, D. L. Ho, K. I. Winey, J. E. Fischer, C. J. Glinka, E. K. Hobbie. Dispersing Single-Walled Carbon Nanotubes with Surfactants: A Small Angle Neutron Scattering Study. *Nano Lett.*, 2004, 4 (9), 1789–1793.
52. C. Bartholome, P. Miaudet, A. Derré, M. Maugey, O. Roubeau, C. Zakri, P. Poulin. Influence of surface functionalization on the thermal and electrical properties of nanotube-PVA composites. *Compos. Sci. Technol.*, 2008, 68 (12), 2568–2573.
53. S. W. Kim, T. Kim, Y. S. Kim, H. S. Choi, H. J. Lim, S. J. Yang, C. R. Park. Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers. *Carbon*, 2012, 50 (1), 3–33.
54. S. Cui, R. Canet, A. Derre, M. Couzi, P. Delhaes. Characterization of multiwall carbon nanotubes and influence of surfactant in the nanocomposite processing. *Carbon*, 2003, 41 (4), 797–809.
55. Y. Geng, M. Y. Liu, J. Li, X. M. Shi, J. K. Kim. Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT/epoxy nanocomposites. *Composites Part A*, 2008, 39 (12), 1876–1883.
56. N. G. Sahoo, S. Rana, J. W. Cho, L. Li, S. H. Chan. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progr. Polym. Sci.*, 2010, 35 970, 837–867.
57. J. Yu, N. Grossiord, C. E. Koning, J. Loos. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. *Carbon*, 2007, 45 (3), 618–623.
58. C.-Y. Hu, Y.-J. Xu, S.-W. Duo, R.-F. Zhang, M.-S. Li. Non-Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes with Surfactants and Polymers. *J. Chin. Chem. Soc. –Taip.*, 2009, 56 (2), 234–239.
59. T.-H. Kim, C. Doe, S. R. Kline, S.-M. Choi. Water-Redispersible Isolated Single-Walled Carbon Nanotubes Fabricated by In Situ Polymerization of Micelles. *Adv. Mater.*, 2007, 19 (7), 929–933.
60. N. Poorgholami-Bejarpasi, B. Sohrabi. Role of surfactant structure in aqueous dispersions of carbon nanotubes. *Fluid Phase Equilib.*, 2015, 394, 19–28.
61. http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/e1/Sodium_laurylsulfonate_V.1.svg (31.08.16.).
62. I. Szleifer, R. Yerushalmi-Rozen. Polymers and carbon nanotubes – dimensionality, interactions and nanotechnology. *Polymer*, 2005, 46 (19), 7803–7818.
63. R. Rastogi, R. Kaushal, S. K. Tripathi, A. L. Sharma, I. Kaur, L. M. Bharadwaj. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2008, 328 (2), 421–428.

64. A. Di Crescenzo, R. Germani, E. Del Canto, S. Giordani, G. Savelli, A. Fontana. Effect of Surfactant Structure on Carbon Nanotube Sidewall Adsorption. *Eur. J. Org. Chem.*, 2011, 2011 (28), 5641–5648.
65. A. G. Ryabenko, N. A. Kiselev, J. L. Hutchison, T. N. Moroz, S. S. Bukalov, L. A. Mikhalitsyn, R. O. Loutfy, A. P. Moravsky. Spectral properties of single-walled carbon nanotubes encapsulating fullerenes. *Carbon*, 2007, 45 (7), 1492–1505.
66. A. Bajpai, S. Gorantla, M. Löffler, S. Hampel, M. H. Rummeli, J. Thomas, M. Ritschel, T. Gemming, B. Büchner, R. Klingeler. The filling of carbon nanotubes with magnetoelectric Cr₂O₃. *Carbon*, 2012, 50 (4), 1699–1712.
67. S. Ittisanronnachai, H. Orikasa, N. Inokuma, Y. Uozu, T. Kyotani. Small molecule delivery using carbon nano-test-tubes. *Carbon*, 2008, 46 (10), 1358–1367.
68. D. Großmann, A. Dreier, C. W. Lehmann, W. Grünert. Encapsulation of copper and zinc oxide nanoparticles inside small diameter carbon nanotubes. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2015, 202, 189–197.
69. Y. Y. Huang, E. M. Terentjev. Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties. *Polymers*, 2012, 4 (1), 275–295.
70. J.-H. Du, J. Bai, H.-M. Cheng. The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites. *Express Polym. Lett.*, 2007, 1 (5), 253–273.
71. R. Adhikari, G. H. Michler. Polymer Nanocomposites Characterization by Microscopy. *J. Macromol. Sci. Polymer Rev.*, 2009, 49 (3), 141–180.
72. B. F. Jogi, M. Sawant, M. Kulkarni, P. K. Brahmankar. Dispersion and Performance Properties of Carbon Nanotubes (CNTs) Based Polymer Composites: A Review. *JEAS*, 2012, 2 (4), 69–78.
73. J. Z. Kovacs, K. Andresen, J. R. Pauls, C. P. Garcia, M. Schossig, K. Schulte, W. Bauhofer. Analyzing the quality of carbon nanotube dispersions in polymers using scanning electron microscopy. *Carbon*, 2007, 45 (6), 1279–1288.
74. Y. Ga, Z. Li, Z. Lin, L. Zhu, A. Tannenbaum, S. Bouix, C. P. Wong. Automated Dispersion and Orientation Analysis for Carbon Nanotube Reinforced Polymer Composites. *Nanotechnology*, 2012, 23 (43), 1–17.
75. I. Y. Phang, T. Liu, W.-D. Zhang, H. Schönherr, G. J. Vancso. Probing buried carbon nanotubes within polymer-nanotube composite matrices by atomic force microscopy. *Eur. Polym. J.*, 2007, 43 (10), 4136–4142.
76. Y. Y. Huang, S. V. Ahir, E. M. Terentjev. Dispersion rheology of carbon nanotubes in a polymer matrix. *Phys. Rev. B*, 2006, 73 (12), 1–9.
77. B. P. Grady. The Use of Solution Viscosity to Characterize Single-Walled Carbon Nanotube Dispersions. *Macromol. Chem. Phys.*, 2006, 207 (23), 2167–2169.
78. Z. Wang, X. Fan, K. Wang, H. Deng, F. Chen, Q. Fu. Fabrication of polypropylene/carbon nanotubes composites via a sequential process of (rotating solid-state mixing)-plus-(melt extrusion). *Compos. Sci. Technol.*, 2011, 71 (11), 1397–1403.
79. K. Ke, Y. Wang, X.-Q. Liu, J. Cao, Y. Luo, W. Yang, B.-H. Xie, M.-B. Yang. A comparison of melt and solution mixing on the dispersion of carbon nanotubes in a poly(vinylidene fluoride) matrix. *Composites Part B*, 2012, 43 (3), 1425–1432.

80. R. F. Gibson, E. O. Ayorinde, Y.-F. Wen. Vibrations of carbon nanotubes and their composites: A review. *Compos. Sci. Technol.*, 2007, 67 (1), 1–28.
81. G. T. Caneba, C. Dutta, V. Agrawal, M. Rao. Novel Ultrasonic Dispersion of Carbon Nanotubes. *JMMCE*, 2010, 9 (3), 165–181.
82. http://www.hielscher.com/ultrasonics/sonochem_01.htm (29.07.15).
83. J. Hilding, E. A. Grulke, Z. G. Zhang, F. Lockwood. Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids. *J. Disper. Sci. Technol.*, 2003, 24 (1), 1–41.
84. H. Yoon, M. Yamashita, S. Ata, D. N. Futaba, T. Yamada, K. Hata. Controlling exfoliation in order to minimize damage during dispersion of long SWCNTs for advanced composites. *Sci. Rep.*, 2014, 28 (4), 1–8.
85. <http://www.emersonindustrial.com/en-US/branson/Products/Sonifiers/Pages/SonifierLiterature.aspx> (29.09.15).
86. A. J. Blanch, C. E. Lenehan, J. S. Quinton. Parametric analysis of sonication and centrifugation variables for dispersion of single walled carbon nanotubes in aqueous solutions of sodium dodecylbenzene sulfonate. *Carbon*, 2011, 49 (15), 5213–5228.
87. W. R. Jung, J. H. Choi, N. Lee, K. Shin, J.-H. Moon, Y.-S. Seo. Reduced damage to carbon nanotubes during ultrasound-assisted dispersion as a result of supercritical-fluid treatment. *Carbon*, 2012, 50 (2), 633–636.
88. J. Rausch, R.-C. Zhuang, E. Mäder. Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media. *Composites Part A*, 2010, 41 (9), 1038–1046.
89. E. A. Zaragoza-Contreras, E. D. Lozano-Rodríguez, M. Román-Aguirre, W. Antunez-Flores, C. A. Hernández-Escobar, S. G. Flores-Gallardo, A. Aguilar-Elguezabal. Evidence of multi-walled carbon nanotube fragmentation induced by sonication during nanotube encapsulation via bulk-suspension polymerization. *Micron*, 2009, 40 (5–6), 621–627.
90. S. Yellampalli. Carbon nanotubes – Polymer Nanocomposites. Rijeka: InTech, 2011, 396 pp.
91. T.-M. Wu, E.-C. Chen. Preparation and characterization of conductive carbon nanotube–polystyrene nanocomposites using latex technology. *Compos. Sci. Technol.*, 2008, 68 (10–11), 2254–2259.
92. D. Cai, M. Song. Latex technology as a simple route to improve the thermal conductivity of a carbon nanotube/polymer composite. *Carbon*, 2008, 46 (15), 2107–2112.
93. M. Ghislandi, E. Tkalya, B. Marinho, C. E. Koning, G. de With. Electrical conductivities of carbon powder nanofillers and their latex-based polymer composites. *Composites Part A*, 2013, 53, 145–151.
94. J. C. Grunlan, A. R. Mehrabi, M. V. Bannon, J. L. Bahr. Water-based single-walled-nanotube-filled polymer composite with an exceptionally low percolation threshold. *Adv. Mater.*, 2004, 16 (2), 150–153.

95. B. Wu, X. Li, D. An, S. Zhao, Y. Wang. Electro-casting aligned MWCNTs/polystyrene composite membranes for enhanced gas separation performance. *J. Membrane Sci.*, 2014, 462, 62–68.
96. K. Suemori, Y. Watanabe, S. Hoshino. Increase in thermoelectric power factor of carbon-nanotube films after addition of polystyrene. *Org. Electron.*, 2016, 28, 135–138.
97. L. D. Tijing, C.-H. Park, W. L. Choi, M. T. G. Ruelo, A. Amarjargal, H. R. Pant, I.-T. Im, C. S. Kim. Characterization and mechanical performance comparison of multiwalled carbon nanotube/polyurethane composites fabricated by electrospinning and solution casting. *Composites Part B*, 2013, 44 (1), 613–619.
98. U. Khan, K. Ryan, W. J. Blau, J. N. Coleman. The effect of solvent choice on the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. *Compos. Sci. Technol.*, 2007, 67 (15–16), 3158–3167.
99. F.-P. Du, E.-Z. Ye, W. Yang, T.-H. Shen, C.-Y. Tang, X.-L. Xie, X.-P. Zhou, W.-C. Law. Electroactive shape memory polymer based on optimized multi-walled carbon nanotubes/polyvinyl alcohol nanocomposites. *Composites Part B*, 2015, 68, 170–175.
100. A. A. Basfar, S. Lotfy. Radiation-crosslinking of shape memory polymers based on poly (vinyl alcohol) in the presence of carbon nanotubes. *Radiat. Phys. Chem.*, 2015, 106, 376–384.
101. M. H. Al-Saleh, H. K. Al-Anid, Y. A. Hussain. Electrical double percolation and carbon nanotubes distribution in solution processed immiscible polymer blend. *Synthetic Met.*, 2013, 175, 75–80.
102. U. Staudinger, B. Krause, C. Steinbach, P. Pötschke, B. Voit. Dispersability of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate/chloroform solutions. *Polymer*, 2014, 55 (24), 6335–6344.
103. S. Makireddi, S. S. G. Kosuri, F. V. Varghese, K. Balasubramaniam. Electro-elastic and piezoresistive behavior of flexible MWCNT/PMMA nanocomposite films prepared by solvent casting method for structural health monitoring applications. *Compos. Sci. Technol.*, 2015, 118, 101–107.
104. G. Postiglione, G. Natale, G. Griffini, M. Levi, S. Tur. Conductive 3D microstructures by direct 3D printing of polymer/carbon nanotube nanocomposites via liquid deposition modeling. *Composites Part A*, 2015, 76, 110–114.
105. J. Njuguna. Structural Nanocomposites: Perspectives for Future Applications. New York: Springer Science & Business Media, 2013, 269 pp.
106. F. Thiébaud, J. C. Gelin. Characterization of rheological behaviors of polypropylene/carbon nanotubes composites and modeling their flow in a twin-screw mixer. *Compos. Sci. Technol.*, 2010, 70 (4), 647–656.
107. D. H. Morton-Jones. Polymer Processing. London: Chapman & Hall, 1989, 260 pp.
108. P. Pötschke, B. Krause, S. T. Buschhorn, U. Köpke, M. T. Müller, T. Villmow, K. Schulte. Improvement of carbon nanotube dispersion in thermoplastic composites using a three roll mill at elevated temperatures. *Compos. Sci. Technol.*, 2013, 74, 78–84.
109. A. J. Peacock, A. Calhoun. Polymer Chemistry Properties and Applications. Munich: Carl Hanser Verlag, 2006, 397 pp.

110. E. T. Thostenson, T.-W. Chou. Scalable processing techniques for nanotube-based polymer composites, 16th International Conference on Composite Materials, 2007, Kyoto, Japan, 5 pp.
111. <http://www.polymerprocessing.com/operations/tscrew/ts2.gif> (20.11.2015).
112. A. Shah, M. Gupta. Comparison of the flow in co-rotating and counter-rotating twin screw extruders. ANTEC 2004: conference proceedings, 2004, May 16-20, Illinois, Chicago, at Chicago's Navy Pier, 443–447.
113. T. Villmow, B. Kretzschmar, P. Pötschke. Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites. *Compos. Sci. Technol.*, 2010, 70 (14), 2045–2055.
114. T. Villmow, P. Pötschke, S. Pegel, L. Häussler, B. Kretzschmar. Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix. *Polymer*, 2008, 49 (16), 3500–3509.
115. A. I. Isayev, R. Kumar, T. M. Lewis. Ultrasound assisted twin screw extrusion of polymer-nanocomposites containing carbon nanotubes. *Polymer*, 2009, 50 (1), 250–260.
116. P. Yadav, A. K. Srivastava, M. K. Yadav, R. Kripal, V. Singh, D. B. Lee, J.-H. Lee. Synthesis and dielectric characterization of polycarbonate/multi-wall carbon nanotubes nanocomposite. *Arab. J. Chem.*, 2015, In Press.
117. L. Chen, X.-J. Pang, Z.-L. Yu. Study on polycarbonate/multi-walled carbon nanotubes composite produced by melt processing. *Maert. Sci. Eng., A*, 2007, 457 (1–2), 287–291.
118. B. Lin, U. Sundararaj, P. Pötschke. Melt Mixing of Polycarbonate with Multi-Walled Carbon Nanotubes in Miniature Mixers. *Macromol. Mater. Eng.*, 2006, 291 (3), 227–238.
119. G. R. Kasaliwal, S. Pegel, A. Gödel, P. Pötschke, G. Heinrich. Analysis of agglomerate dispersion mechanisms of multiwalled carbon nanotubes during melt mixing in polycarbonate. *Polymer*, 2010, 51 (12), 2708–2720.
120. B. Krause, T. Villmow, R. Boldt, M. Mende, G. Petzold, P. Pötschke. Influence of dry grinding in a ball mill on the length of multiwalled carbon nanotubes and their dispersion and percolation behaviour in melt mixed polycarbonate composites. *Compos. Sci. Technol.*, 2011, 71 (8), 1145–1153.
121. R. Zeiler, U. A. Handge, D. J. Dijkstra, H. Meyer, V. Altstädt. Influence of molar mass and temperature on the dynamics of network formation in polycarbonate/carbon nanotubes composites in oscillatory shear flows. *Polymer*, 2011, 52 (2), 430–442.
122. S. Pegel, P. Pötschke, G. Petzold, I. Alig, S. M. Dudkin, D. Lellinger. Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts. *Polymer*, 2008, 49 (4), 974–984.
123. I. Alig, T. Skipa, D. Lellinger, P. Pötschke. Destruction and formation of a carbon nanotube network in polymer melts: Rheology and conductivity spectroscopy. *Polymer*, 2008, 49 (16), 3524–3532.

124. P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya, I. Alig, S. M. Dudkin, A. Leonhardt, C. Täschner, M. Ritschel, S. Roth, B. Hornbostel, J. Cech. Dispersion of Carbon Nanotubes into Thermoplastic Polymers using Melt Mixing. H. Kuzmany, *AIP Conf. Proc.*, 2004, 723, 478–482.
125. M. Abdel-Goad, P. Pötschke. Rheological characterization of melt processed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 2005, 128 (1), 2–6.
126. P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya, A. Janke. Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: microscopic studies on the state of dispersion. *Eur. Polym. J.*, 2004, 40 (1), 137–148.
127. M. Arjmand, M. Mahmoodi, G. A. Gelves, S. Park, U. Sundararaj. Electrical and electromagnetic interference shielding properties of flow-induced oriented carbon nanotubes in polycarbonate. *Carbon*, 2011, 49 (11), 3430–3440.
128. P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya, A. Janke. Carbon nanotube-filled polycarbonate composites produced by melt mixing and their use in blends with polyethylene. *Carbon*, 2004, 42 (5–6), 965–969.
129. S.-N. Li, B. Li, Z.-M. Li, Q. Fu, K.-Z. Shen. Morphological manipulation of carbon nanotube/polycarbonate/polyethylene composites by dynamic injection packing molding. *Polymer*, 2006, 47 (13), 4497–4500.
130. P. Pötschke, B. Kretschmar, A. Janke. Use of carbon nanotube filled polycarbonate in blends with montmorillonite filled polypropylene. *Compos. Sci. Technol.*, 2007, 67 (5), 855–860.
131. I. González, P. Santamaría, J. I. Eguiazabal. Tough semiconductor polycarbonate/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites by rubber modification. *Composites Part A*, 2015, 71, 227–234.
132. S. Jamali, M. C. Paiva, J. A. Covas. Dispersion and re-agglomeration phenomena during melt mixing of polypropylene with multi-wall carbon nanotubes. *Polym. Test.*, 2013, 32 (4), 701–707.
133. M. H. Al-Saleh. Electrically conductive carbon nanotube/polypropylene nanocomposite with improved mechanical properties. *Mater. Design*, 2015, 85, 76–81.
134. A. Patti, R. Barretta, F. M. de Sciarra, G. Mensitieri, C. Menna, P. Russo. Flexural properties of multi-wall carbon nanotube/polypropylene composites: Experimental investigation and nonlocal modeling. *Compos. Struct.*, 2015, 131, 282–289.
135. C. Garzón, H. Palza. Electrical behavior of polypropylene composites melt mixed with carbon-based particles: Effect of the kind of particle and annealing process. *Compos. Sci. Technol.*, 2014, 99, 117–123.
136. J. Z. Liang, C. Y. Chen, S. Y. Zou, C. P. Tsui, C. Y. Tang, S. D. Zhang. Melt flow behavior of polypropylene composites filled with multi-walled carbon nanotubes during extrusion. *Polym. Test.*, 2015, 45, 41–46.
137. S. T. Nair, P. P. Vijayan, P. Xavier, S. Bose, S. C. George, S. Thomas. Selective localisation of multi walled carbon nanotubes in polypropylene/natural rubber blends to reduce the percolation threshold. *Compos. Sci. Technol.*, 2015, 116, 9–17.

138. I. N. Mazov, I. A. Ilinykh, V. L. Kuznetsov, A. A. Stepashkin, K. S. Ergin, D. S. Muratov, V. V. Tcherdyntsev, D. V. Kuznetsov, J.-P. Issi. Thermal conductivity of polypropylene-based composites with multiwall carbon nanotubes with different diameter and morphology. *J. Alloy. Compd.*, 2014, 586 (1), 440–442.
139. D. Das, B. K. Satapathy. Designing tough and fracture resistant polypropylene/multi wall carbon nanotubes nanocomposites by controlling stereo-complexity and dispersion morphology. *Mater. Design*, 2014, 54, 712–726.
140. H. Djoudi, J.-C. Gelin, T. Barrière. Experiments and FE simulation for twin screw mixing of nanocomposite of polypropylene/multi-walled carbon nanotubes. *Compos. Sci. Technol.*, 2015, 107, 169–176.
141. K. Prashantha, J. Soulestin, M. F. Lacrampe, P. Krawczak, G. Dupin, M. Claes. Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: Assessment of rheological and mechanical properties. *Compos. Sci. Technol.*, 2009, 69 (11–12), 1756–1763.
142. X. Shi, J. Wang, B. Jiang, Y. Yang. Hindered phenol grafted carbon nanotubes for enhanced thermal oxidative stability of polyethylene. *Polymer*, 2013, 54 (3), 1167–1176.
143. Y.-J. Yim, S.-J. Park. Electromagnetic interference shielding effectiveness of high-density polyethylene composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, 21, 155–157.
144. M. S. Han, Y. K. Lee, H. S. Lee, C. H. Yun, W. N. Kim. Electrical, morphological and rheological properties of carbon nanotube composites with polyethylene and poly(phenylenesulfide) by melt mixing. *Chem. Eng. Sci.*, 2009, 64 (22), 4649–4656.
145. M. T. Müller, P. Pötschke, B. Voit. Dispersion of carbon nanotubes into polyethylene by an additive assisted one-step melt mixing approach. *Polymer*, 2015, 66, 210–221.
146. H. Mahfuz, A. Adnan, V. K. Rangari, S. Jeelani. Manufacturing and Characterization of Carbon Nanotube/polyethylene Composites. *Int. J. Nanosci.*, 2005, 4 (1), 55–72.
147. V. J. Cruz-Delgado, C. A. Ávila-Orta, A. B. Espinoza-Martínez, J. M. Mata-Padilla, S. G. Solis-Rosales, A. F. Jalbout, F. J. Medellín-Rodríguez, B. S. Hsiao. Carbon nanotube surface-induced crystallization of polyethylene terephthalate (PET). *Polymer*, 2014, 55 (2), 642–650.
148. S. Yesil. Effect of carbon nanotube reinforcement on the properties of the recycled poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene naphthalate) (r-PET/PEN) blends containing functional elastomers. *Mater. Design*, 2013, 52, 693–705.
149. Z. Li, G. Luo, F. Wei, Y. Huang. Microstructure of carbon nanotubes/PET conductive composites fibers and their properties. *Compos. Sci. Technol.*, 2006, 66 (7–8), 1022–1029.
150. J. Y. Oh, Y. S. Choi, S. J. Yang, J. Kim, H. S. Choi, G. D. Choi, C. H. Yun, B. K. Lee, C. R. Park. Effect of microstructure and morphological properties of carbon nanotubes on the length reduction during melt processing. *Compos. Sci. Technol.*, 2015, 112, 42–49.

151. A. Gupta, V. Choudhary. Electromagnetic interference shielding behavior of poly(trimethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube composites. *Compos. Sci. Technol.*, 2011, 71 (13), 1563–1568.
152. E. Logakis, Ch. Pandis, P. Pissis, J. Pionteck, P. Pötschke. Highly conducting poly(methyl methacrylate)/carbon nanotubes composites: Investigation on their thermal, dynamic-mechanical, electrical and dielectric properties. *Compos. Sci. Technol.*, 2011, 71 (6), 854–862.
153. J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gun'ko. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. *Carbon*, 2006, 44 (9), 1624–1652.
154. C. Zhao, G. Hu, R. Justice, D. W. Schaefer, S. Zhang, M. Yang, C. C. Han. Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes reinforced polyamide 6 via in situ polymerization. *Polymer*, 2005, 46 (14), 5125–5132.
155. Q.-H. Li, Q.-H. Zhou, D. Deng, Q.-Z. Yu, L. Gu, K.-D. Gong, K.-H. Xu. Enhanced thermal and electrical properties of poly (D,L-lactide)/multi-walled carbon nanotubes composites by in-situ polymerization. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2013, 23 (5), 1421–1427.
156. K. K. K. Koziol, S. Boncel, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle. Aligned carbon nanotube-polystyrene composites prepared by in situ polymerisation of stacked layers. *Compos. Sci. Technol.*, 2011, 71 (13), 1606–1611.
157. I. T. Amr, A. Al-Amer, S. T. P. M. Al-Harthi, S. A. Girei, R. Sougrat, M. A. Atieh. Effect of acid treated carbon nanotubes on mechanical, rheological and thermal properties of polystyrene nanocomposites. *Composites Part B*, 2011, 42 (6), 1554–1561.
158. M. Annala, M. Lahelin, J. Seppälä. The effect of MWCNTs on molar mass in in situ polymerization of styrene and methyl methacrylate. *Eur. Polym. J.*, 2012, 48 (9), 1516–1524.
159. A. Funck, W. Kaminsky. Polypropylene carbon nanotube composites by in situ polymerization. *Compos. Sci. Technol.*, 2007, 67 (5), 906–915.
160. D. Bikiaris. Microstructure and Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites. *Materials*, 2010, 3 (4), 2884–2946.
161. M. Lahelin, A. Vesterinen, A. Nykänen, J. Ruokolainen, J. Seppälä. In situ polymerization of methyl methacrylate/multi-walled carbon nanotube composites using cationic stearyl methacrylate copolymers as dispersants. *Eur. Polym. J.*, 2011, 47 (5), 873–881.
162. M. Kang, S. J. Myung, H.-J. Jin. Nylon 610 and carbon nanotube composite by in situ interfacial polymerization. *Polymer*, 2006, 47 (11), 3961–3966.
163. R. Haggemueller, F. Du, J. E. Fischer, K. I. Winey. Interfacial in situ polymerization of single wall carbon nanotube/nylon 6,6 nanocomposites. *Polymer*, 2006, 47 (7), 2381–2388.

164. T. G. del Río, P. Poza, J. Rodríguez, M. C. García-Gutiérrez, J. J. Hernández, T. A. Ezquerro. Influence of single-walled carbon nanotubes on the effective elastic constants of poly(ethylene terephthalate). *Compos. Sci. Technol.*, 2010, 70 (2), 284–290.
165. Z. Liu, M. Yu, J. Wang, F. Li, L. Cheng, J. Guo, Q. Huang, Y. Zhou, B. Zhu, J. Yi, Y. Liu, W. Yang. Preparation and characterization of novel polyethylene/carbon nanotubes nanocomposites with core-shell structure. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2014, 20 (4), 1804–1811.
166. Z. Ounaies, C. Park, K. E. Wise, E. J. Siochi, J. S. Harrison. Electrical properties of single wall carbon nanotube reinforced polyimide composites. *Compos. Sci. Technol.*, 2003, 63 (11), 1637–1646.
167. B. L. Wardle, D. S. Saito, E. J. García, A. J. Hart, R. G. de Villoria, E. A. Verploegen. Fabrication and Characterization of Ultrahigh-Volume-Fraction Aligned Carbon Nanotube-Polymer Composites. *Adv. Mater.*, 2008, 20 (14), 2707–2714.
168. A. S. Wu, T.-W. Chou. Carbon nanotube fibers for advanced composites. *Mater. Today*, 2012, 15 (7–8), 302–310.
169. M. Zu, Q. Li, Y. Zhu, M. Dey, G. Wang, W. Lu, J. M. Deitzel, J. W. Gillespie Jr., J.-H. Byun, T.-W. Chou. The effective interfacial shear strength of carbon nanotube fibers in an epoxy matrix characterized by a microdroplet test. *Carbon*, 2012, 50 (3), 1271–1279.
170. C. Bertoni, V. Skákalova, S. Roth. Layer-by-layer deposition of ultra-thin films of carbon nanotubes. *Physica E Low. Dimens. Syst. Nanostruct.*, 2008, 40 (7), 2257–2262.
171. X. Yu, R. Rajamani, K. A. Stelson, T. Cui. Fabrication of carbon nanotube based transparent conductive thin films using layer-by-layer technology. *Surf. Coat. Tech.*, 2008, 202 (10), 2002–2007.
172. X. Ma, F. Scarpa, H.-X. Peng, G. Allegri, J. Yuan, R. Ciobanu. Design of a hybrid carbon fibre/carbon nanotube composite for enhanced lightning strike resistance. *Aerosp. Sci. Technol.*, 2015, 47, 367–377.
173. E.-H. Kwak, K. B. Yoon, G.-H. Jeong. Comparative study on diameter distribution of single-walled carbon nanotubes using growth templates with different pore sizes: Zeolite-L, ZSM-5, and MCM-41. *Curr. Appl. Phys.*, 2014, 14 (12), 1633–1638.
174. F. Kokai, I. Nozaki, A. Koshio. Outer and inner diameters of multi-walled carbon nanotubes grown by laser vaporization. *Diamond Relat. Mat.*, 2012, 24, 25–28.
175. R. Si, K. Wang, T. Chen, Y. Chen. Chemometric determination of the length distribution of single walled carbon nanotubes through optical spectroscopy. *Anal. Chim. Acta*, 2011, 708 (1–2), 28–36.
176. L. Cabana, X. Ke, D. Kepić, J. Oro-Solé, E. Tobias-Rossell, G. Van Tendeloo, G. Tobias. The role of steam treatment on the structure, purity and length distribution of multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 2015, 93, 1059–1067.
177. S. C. Roh, E. Y. Choi, Y. S. Choi, C. K. Kim. Characterization of the surface energies of functionalized multiwalled carbon nanotubes and their interfacial adhesion energies with various polymers. *Polymer*, 2014, 55 (6), 1527–1536.
178. S. P. Patole, F. Simões, T. F. Yapici, B. H. Warsama, D. H. Anjum, P. M. F. J. Costa. An evaluation of microwave-assisted fusion and microwave-assisted acid digestion

- methods for determining elemental impurities in carbon nanostructures using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta*, 2016, 148, 94–100.
179. J. Wang, Y. K. Bahk, S.-C. Chen, D. Y. H. Pui. Characteristics of airborne fractal-like agglomerates of carbon nanotubes. *Carbon*, 2015, 93, 441–450.
 180. X. Fu, J. Wang, J. Ding, H. Wu, Y. Dong, Y. Fu. Quantitative evaluation of carbon nanotube dispersion through scanning electron microscopy images. *Compos. Sci. Technol.*, 2013, 87, 170–173.
 181. I. Alig, P. Pötschke, D. Lellinger, T. Skipa, S. Pegel, G. R. Kasaliwal, T. Villmow. Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts. *Polymer*, 2012, 53 (1), 4–28.
 182. A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, M. Abasi, Y. Hanifehpour, S. W. Joo. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Res. Lett.*, 2014, 9 (1), 393, 1–13.
 183. R. B. Pipes, S. J. V. Frankland, P. Hubert, E. Saether. Self-consistent properties of carbon nanotubes and hexagonal arrays as composite reinforcements. *Compos. Sci. Technol.*, 2003, 63, 1349–1358.
 184. G. D. Seidel, A.-S. Puydupin-Jamin. Analysis of clustering, interphase region, and orientation effects on the electrical conductivity of carbon nanotube-polymer nanocomposites via computational micromechanics. *Mech. Mater.*, 2011, 43, 755–774.
 185. M. S. P. Shaffer, A. H. Windle. Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Composites. *Adv. Mater.*, 1999, 11 (11), 937–941.
 186. E. Lizundia, A. Oleaga, A. Salazar, J. R. Sarasua. Nano- and microstructural effects on thermal properties of poly (L-lactide)/multi-wall carbon nanotube composites. *Polymer*, 2012, 53 (12), 2412–2421.
 187. C. A. Cooper, D. Ravich, D. Lips, J. Mayer, H. D. Wagner. Distribution and alignment of carbon nanotubes and nanofibrils in a polymer matrix. *Compos. Sci. Technol.*, 2002, 62 (7–8), 1105–1112.
 188. B. Arash, H. S. Park, T. Rabczuk. Tensile fracture behavior of short carbon nanotube reinforced polymer composites: A coarse-grained model. *Compos. Struct.*, 2015, 134, 981–988.
 189. J. Huang, D. Rodrigue. The effect of carbon nanotube orientation and content on the mechanical properties of polypropylene based composites. *Mater. Design*, 2014, 55, 653–663.
 190. O. S. Carneiro, J. M. Maia. Rheological Behavior of (Short) Carbon Fiber/Thermoplastic Composites. Part I: The Influence of Fiber Type, Processing Conditions and Level of Incorporation. *Polym. Composite.*, 2000, 21 (6), 960–969.
 191. B. Krause, R. Boldt, P. Pötschke. A method for determination of length distributions of multiwalled carbon nanotubes before and after melt processing. *Carbon*, 2011, 49 (4), 1243–1247.
 192. A. M. Díez-Pascual, M. Naffakh, C. Marco, M. A. Gómez-Fatou, G. J. Ellis. Multiscale fiber-reinforced thermoplastic composites incorporating carbon nanotubes: A review. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2014, 18 (2), 62–80.

193. G. Pal, S. Kumar. Modeling of carbon nanotubes and carbon nanotube–polymer composites. *Prog. Aerosp. Sci.*, 2016, 80, 33–58.
194. M. M. Shokrieh, R. Rafiee. Investigation of nanotube length effect on the reinforcement efficiency in carbon nanotube based composites. *Compos. Struct.*, 2010, 92 (10), 2415–2420.
195. A. Needleman, T. L. Borders, L. C. Brinson, V. M. Flores, L. S. Schadler. Effect of an interphase region on debonding of a CNT reinforced polymer composite. *Compos. Sci. Technol.*, 2010, 70 (15), 2207–2215.
196. L. Guadagno, B. De Vivo, A. Di Bartolomeo, P. Lamberti, A. Sorrentino, V. Tucci, L. Vertuccio, V. Vittoria. Effect of functionalization on the thermo-mechanical and electrical behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites, *Carbon*, 2011, 49 (6), 1919–1930.
197. M. Rahmat, P. Hubert. Carbon nanotube-polymer interactions in nanocomposites: A review. *Compos. Sci. Technol.*, 2011, 72 (1), 72–84.
198. T. Evgin, H. D. Koca, N. Horny, A. Turgut, I. H. Tavman, M. Chirtoc, M. Omastová, I. Novak. Effect of aspect ratio on thermal conductivity of high density polyethylene/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. *Composites Part A*, 2016, 82, 208–213.
199. A. A. Major, K. Belina. Structure of polymer-multiwall carbon nanotube composites. *Key Eng. Mater.*, 2012, 504–506, 1151–1156.
200. C. Espejo, F. J. Carrión-Vilches, M. D. Bermúdez. Viscoelastic properties and long-term stability of polystyrene-carbon nanotube nanocomposites. Effect of the nature of the carbon nanotubes and modification by ionic liquid. *Polym. Degrad. Stab.*, 2014, 103, 42–48.
201. A. May-Pat, F. Avilés, P. Toro, M. Yazdani-Pedram, J. V. Cauich-Rodríguez. Mechanical properties of PET composites using multiwalled carbon nanotubes functionalized by inorganic and itaconic acids. *Express Polym. Lett.*, 2012, 6 (2), 96–106.
202. J. C. Grunlan, Y.-S. Kim, S. Ziaee, X. Wei, B. Abdel-Magid, K. Tao. Thermal and Mechanical Behavior of Carbon-Nanotube-Filled Latex. *Macromol. Mater. Eng.*, 2006, 291 (9), 1035–1043.
203. M. Wang, K. P. Pramoda, S. H. Goh. Enhancement of the mechanical properties of poly(styrene-co-acrylonitrile) with poly(methyl methacrylate)-grafted multiwalled carbon nanotubes. *Polymer*, 2005, 46 (25), 11510–11516.
204. M. Faghihi, A. Shojaei, R. Bagheri. Characterization of polyamide 6/carbon nanotube composites prepared by melt mixing-effect of matrix molecular weight and structure. *Composites Part B*, 2015, 78, 50–64.
205. S. Abbasi, P. J. Carreau, A. Derdouri. Flow induced orientation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate nanocomposites: Rheology, conductivity and mechanical properties. *Polymer*, 2010, 51 (4), 922–935.

206. J. A. Kim, D. G. Seong, T. J. Kang, J. R. Youn. Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites. *Carbon*, 2006, 44 (10), 1898–1905.
207. J. J. Espadas-Escalante, F. Avilés. Anisotropic compressive properties of multiwall carbon nanotube/polyurethane foams. *Mech. Mater.*, 2015, 91 (1), 167–176.
208. Y. Zhang, P. Li, W. Fa, Y. Gao, K. W. Wong, Z. Zheng. One-pot hydrothermal formation of phenol formaldehyde resin/carbon nanotub composites. *Solid State Sci.*, 2011, 13 (6), 1339–1343.
209. F. Han, Y. Azdoud, G. Lubineau. Computational modeling of elastic properties of carbon nanotube/polymer composites with interphase regions. Part I: Micro-structural characterization and geometric modeling. *Comput. Mater. Sci.*, 2014, 81, 641–651.
210. X. Lu, Z. Hu. Mechanical property evaluation of single-walled carbon nanotubes by finite element modeling. *Composites Part B*, 2012, 43 (94), 1902–1913.
211. A. V. Desai, M. A. Haque. Mechanics of the interface for carbon nanotube-polymer composites. *Thin Wall. Struct.*, 2005, 43 (11), 1787–1803.
212. S. C. Chowdhury, B. Z. (Gama) Haque, T. Okabe, J. W. Gillespie Jr. Modeling the effect of statistical variations in length and diameter of randomly oriented CNTs on the properties of CNT reinforced nanocomposites. *Composites Part B*, 2012, 43 (4), 1756–1762.
213. H. Zhang, Z. Zhang. Impact behaviour of polypropylene filled with multi-walled carbon nanotubes. *Eur. Polym. J.*, 2007, 43 (8), 3197–3207.
214. Z. Chen, S. Cchen, J. Zhang. Effect of Functionalized MWCNTs with Surfactant and Coupling Agent on Properties of LDPE/POE Blends. *J. Elastom. Plast.*, 2011, 43 (6), 543–558.
215. M. Morcom, K. Atkinson, G. P. Simon. The effect of carbon nanotube properties on the degree of dispersion and reinforcement of high density polyethylene. *Polymer*, 2010, 51 (15), 3540–3550.
216. V. S. Romanov, S. V. Lomov, I. Verpoest, L. Gorbatikh. Stress magnification due to carbon nanotube agglomeration in composites. *Compos. Struct.*, 2015, 133, 246–256.
217. L. Yang, F. Liu, H. Xia, X. Qian, K. Shen, J. Zhang. Improving the electrical conductivity of a carbon nanotube/polypropylene composite by vibration during injection-moulding. *Carbon*, 2011, 49 (10), 3274–3283.
218. G. Gorrasi, R. Di Lieto, G. Patimo, S. De Pasquale, A. Sorrentino. Structure-property relationships on uniaxially oriented carbon nanotube/polyethylene composites. *Polymer*, 2011, 52 (4), 1124–1132.
219. P. Pötschke, H. Brünig, A. Janke, D. Fischer, D. Jehnichen. Orientation of multiwalled carbon nanotubes in composites with polycarbonate by melt spinning. *Polymer*, 2005, 46 (23), 10355–10363.
220. W. Sun, H. Tomita, S. Hasegawa, M. Nakano, J. Suehiro. Preparation of Large Scale Electrical Conductive Composite Film with Aligned Carbon Nanotubes Using AC Electric Field. 2010 International Conference on Nanotechnology and Biosensors IPCBEE, 2011 (2), Singapore: IACSIT Press.

221. E. Camponeschi, R. Vance, M. Al-Haik, H. Garmestani, R. Tannenbaum. Properties of carbon nanotube-polymer composites aligned in a magnetic field. *Carbon*, 2007, 45 (10), 2037–2046.
222. P. S. Goh, A. F. Ismail, B. C. Ng. Directional alignment of carbon nanotubes in polymer matrices: Contemporary approaches and future advances. *Composites Part A*, 2014, 56, 103–126.
223. G. Pal, S. Kumar. Multiscale modeling of effective electrical conductivity of short carbon fiber-carbon nanotube-polymer matrix hybrid composites. *Mater. Design*, 2016, 89, 129–136.
224. Y. Wang, S. Kim, G. P. Li, L. Z. Sun. Filler orientation effect on relative permittivity of dielectric elastomer nanocomposites filled with carbon nanotubes. *Comput. Mater. Sci.*, 2015, 104, 69–75.
225. T. Tsuda, T. Ogasawara, S.-Y. Moon, K. Nakamoto, N. Takeda, Y. Shimamura, Y. Inoue. Three dimensional orientation angle distribution counting and calculation for the mechanical properties of aligned carbon nanotube/epoxy composites. *Composites Part A*, 2014, 65, 1–9.
226. M. H. Al-Saleh, U. Sundararaj. Review of the mechanical properties of carbon nanofiber/polymer composites. *Composites Part A*, 2011, 42 (12), 2126–2142.
227. Fl. Dalmas, R. Dendievel, L. Chazeau, J.-Y. Cavallé, C. Gauthier. Carbon nanotube-filled polymer composites. Numerical simulation of electrical conductivity in three-dimensional entangled fibrous networks. *Acta Mater.*, 2006, 54, 2923–2931.
228. C. Mi, X. She, Z. Shi, L. Chen, Z. Xu. The Electrical Properties and Conducting Mechanisms of Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposites: A Review. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 2010, 49 (12), 1172–1181.
229. T. Takeda, Y. Shindo, Y. Kuronuma, F. Narita. Modeling and characterization of the electrical conductivity of carbon nanotube-based polymer composites. *Polymer*, 2011, 52 (17), 3852–3856.
230. H. G. Yoon, K. W. Kwon, K. Nagata, K. Takahashi. Changing the percolation threshold of a carbon black/polymer composite by a coupling treatment of the black. *Carbon*, 2004, 42 (8–9), 1877–1879.
231. Y. P. Mamunya, Y. V. Muzychenko, P. Pissis, E. V. Lebedev, M. I. Shut. Percolation Phenomena in Polymers Containing Dispersed Iron. *Polym. Eng. Sci.*, 2002, 42, (7), 90–100.
232. C. Li, E. T. Thostenson, T.-W. Chou. Effect of nanotube waviness on the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites. *Compos. Sci. Technol.*, 2008, 68 (6), 1445–1452.
233. E. Logakis, P. Pissis, D. Pospiech, A. Korwitz, B. Krause, U. Reuter, P. Pötschke. Low electrical percolation threshold in poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites. *Eur. Polym. J.*, 2010, 46, 928–936.
234. A. Noll, T. Burkhart. Morphological characterization and modelling of electrical conductivity of multi-walled carbon nanotube/poly(p-phenylene sulfide)

- nanocomposites obtained by twin screw extrusion. *Compos. Sci. Technol.*, 2011, 71 (4), 499–505.
235. A. E. Ekena, E. J. Tozzi, D. J. Klingenberg, W. Bauhofer. A simulation study on the effects of shear flow on the microstructure and electrical properties of carbon nanotube/polymer composites. *Polymer*, 2011, 52 (22), 5178–5185.
 236. J. Ryu, M. Han. Improvement of the mechanical and electrical properties of polyamide 6 nanocomposites by non-covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes. *Compos. Sci. Technol.*, 2014, 102, 169–175.
 237. B. Ruelle, S. Peeterbroeck, C. Bittencourt, G. Gorrasi, G. Patimo, M. Hecq, R. Snyders, S. De Pasquale, P. Dubois. Semi-crystalline polymer/carbon nanotube nanocomposites: Effect of nanotube surface-functionalization and polymer coating on electrical and thermal properties. *React. Funct. Polym.*, 2012, 72 (6), 383–392.
 238. J. G. Smith Jr., K. A. Watson, C. M. Thompson, J. W. Connell. Carbon nanotube-conductive additive-space durable polymer nanocomposite films for electrostatic charge dissipation. *Polymer*, 2004, 45 (18), 6133–6142.
 239. Y. Yang, M. C. Gupta, K. L. Dudley. Towards cost-efficient EMI shielding materials using carbon nanostructure-based nanocomposites. *Nanotechnology*, 2007, 18 (34), 1–4.
 240. J.-M. Thomassin, C. Jérôme, T. Pardoen, C. Bailly, I. Huynen, C. Detrembleur. Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials. *Mat. Sci. Eng. R*, 2013, 74 (7), 211–232.
 241. M. H. Al-Saleh. Influence of conductive network structure on the EMI shielding and electrical percolation of carbon nanotube/polymer nanocomposites. *Synthetic Met.*, 2015, 205, 78–84.
 242. P. C. Ma, B. Z. Tang, J.-K. Kim. Effect of CNT decoration with silver nanoparticles on electrical conductivity of CNT-polymer composites. *Carbon*, 2008, 46 (11), 1497–1505.
 243. A. Bagchi, S. Nomura. On the effective thermal conductivity of carbon nanotube reinforced polymer composites. *Compos. Sci. Technol.*, 2006, 66 (11–12), 1703–1712.
 244. Z. Han, A. Fina. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. *Progr. Polym. Sci.*, 2011, 36 (7), 914–944.
 245. F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, I. A. Kinloch, W. Bauhofer, A. H. Windle, K. Schulte. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. *Polymer*, 2006, 47 (6), 2036–2045.
 246. P. C. Ma, J.-K. Kim, B. Z. Tang. Effects of silane functionalization on the properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 2007, 67 (14), 2965–2972.
 247. C.-L. Huang, C. Wang. Rheological and conductive percolation laws for syndiotactic polystyrene composites filled with carbon nanocapsules and carbon nanotubes. *Carbon*, 2011, 49 (7), 2334–2344.
 248. O. Valentino, M. Sarno, N. G. Rainone, M. R. Nobile, P. Ciambelli, H. C. Neitzert, G. P. Simon. Influence of the polymer structure and nanotube concentration on the conductivity and rheological properties of polyethylene/CNT composites. *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.*, 2008, 40 (7), 2440–2445.

249. S. C. Mun, M. Kim, K. Prakashan, H. J. Jung, Y. Son, O. O. Park. A new approach to determine rheological percolation of carbon nanotubes in microstructured polymer matrices. *Carbon*, 2014, 67, 64–71.
250. Y. Pan, L. Li. Percolation and gel-like behavior of multiwalled carbon nanotube/polypropylene composites influenced by nanotube aspect ratio. *Polymer*, 2013, 54 (3), 1218–1226.
251. S. Abbasi, P. J. Carreau, A. Derdouri, M. Moan. Rheological properties and percolation in suspensions of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate. *Rheol. Acta*, 2009, 48 (9), 943–959.
252. S. Bose, A. R. Bhattacharyya, A. R. Kulkarni, P. Pötschke. Electrical, rheological and morphological studies in co-continuous blends of polyamide 6 and acrylonitrile-butadiene-styrene with multiwall carbon nanotubes prepared by melt blending. *Compos. Sci. Technol.*, 2009, 69 (3–4), 365–372.
253. J. Hoshino, S. Limpanart, S. Khunthon, T. Osotchan, R. Traiphol, T. Sriksirin. Adsorption of single-strand alkylammonium salts on bentonite, surface properties of the modified clay and polymer nanocomposites formation by a two-roll mill. *Mater. Chem. Phys.*, 2010, 123 (2–3), 706–713.
254. L. N. Carli, C. R. Roncato, A. Zanchet, R. S. Mauler, M. Giovanela, R. N. Brandalise, J. S. Crespo. Characterization of natural rubber nanocomposites filled with organoclay as a substitute for silica obtained by the conventional two-roll mill method. *Appl. Clay Sci.*, 2011, 52 (1–2), 56–61.
255. J. R. Potts, O. Shankar, S. Murali, L. Du, R. S. Ruoff. Latex and two-roll mill processing of thermally-exfoliated graphite oxide/natural rubber nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 2013, 74, 166–172.
256. M. N. Qureshi, H. Qammar. Mill processing and properties of rubber-clay nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.*, 2010, 30 (4), 590–596.
257. S. F. Bartolucci, K. E. Supan, J. M. Warrender, C. E. Davis, L. La Beaud, K. Knowles, J. S. Wiggins. Laser-induced thermo-oxidative degradation of carbon nanotube/polypropylene nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 2014, 105, 166–173.
258. C. M. White, R. Banks, I. Hamerton, J. F. Watts. Characterisation of commercially CVD grown multi-walled carbon nanotubes for paint applications. *Prog. Org. Coat.*, 2016, 90, 44–53.
259. J. L. Keddie. Film formation of latex. *Mat. Sci. Eng. R*, 1997, 21 (3), 101–170.
260. N. Geisari. Polivinilspirta un polivinilacetāta heterogēni kompozīti. Promocijas darbs. Rīga: RTU, 2016, 177 lpp.
261. M. A. López Manchado, L. Valentini, J. Biagiotti, J. M. Kenny. Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes-polypropylene composites prepared by melt processing. *Carbon*, 2005, 43 (7), 1499–1505.
262. R. Hill. Elastic properties of reinforced solids; some theoretical principles. *J. Mech. Phys. Solids*, 1963, 11 (5), 357–372.
263. J. D. Eshelby. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proc. R. Soc. A*, 1957, 241 (1226), 376–396.

264. T. Mori, K. Tanaka. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metall.*, 1973, 21 (5), 571–574.
265. E. Plume, R. D. Maksimov, A. Lagzdins. Effect of anisometry of a platelike nanofiller on the elastic constants of a transversely isotropic composite. *Mech. Compos. Mater.*, 2008, 44 (4), 341–348.
266. A. Lagzdins, R. D. Maksimov, E. Plume. Anisotropy of elasticity of a composite with irregularly oriented anisometric filler particles. *Mech. Compos. Mater.*, 2009, 45 (4), 345–358.
267. D. M. Schaefer, R. S. Justice. How nano are nanocomposites? *Macromolecules*, 2007, 40 (24), 8501–8517.
268. Y. Zou, Y. Feng, L. Wang, X. Liu. Processing and properties of MWNT/HDPE composites. *Carbon*, 2004, 42 (2), 271–277.
269. T. Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow, W.-D. Zhang. Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites. *Macromolecules*, 2004, 37 (19), 7214–7222.
270. B. A. Alshammari, A. Wilkinson. Impact of carbon nanotubes addition on electrical, thermal, morphological, and tensile properties of poly (ethylene terephthalate). *Appl. Petrochem. Res.*, 2016, 1–11.
271. W. N. Findley, J. S. Lai, K. Onaran. Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials. New York: Dover Publ. Inc., 1989, 400 pp.
272. I. M. Hutchings. The contributions of David Tabor to the science of indentation hardness. *J. Mater. Res.*, 2009, 24 (3), 581–589.
273. P. Zhang, S. X. Li, Z. F. Zhang. General relationship between strength and hardness. *Mater. Sci. Eng. A*, 2011, 529, 62–73.
274. M. Mirik, Ş. Ekinci, M. Taşyürek. Charpy Impact Resistances of Carbon Nanotubes Reinforced High Density Polyethylene Nanocomposite Materials. *IJMMM*, 2016, 4 (4), 247–250.
275. K. Prashantha, J. Soulestin, M. F. Lacrampe, M. Claes, G. Dupin, P. Krawczak. Multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites based on masterbatch route: Improvement of dispersion and mechanical properties through PP-g-MA addition. *Express Polym. Lett.*, 2008, 2 (10), 735–745.
276. R. Valek, J. Hell. Impact properties of polymeric nanocomposites with different shape of nanoparticles. 2011, Nanocon 2011, Czech Republic, Brno, 1–5.
277. S. Yesil, G. Bayram. Effect of Carbon Nanotube Surface Treatment on the Morphology, Electrical, and Mechanical Properties of the Microfiber-Reinforced Polyethylene/Poly(ethylene terephthalate)/Carbon Nanotube Composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, 127 (2), 982–991.
278. C. Velasco-Santos, A. L. Martinez-Hernandez, W. Brostow, V. M. Castaño. Influence of Silanization Treatment on Thermomechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes: Poly(methylmethacrylate) Nanocomposites. *J. Nanomater.*, 2011, 2011 (3), 2–9.

279. A. J. Peacock. Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications. New York: CRC Press, 2000, 544 lpp.
280. R. Jeziórska, M. Zielecka, B. Gutarowska, Z. Żakowska. High-Density Polyethylene Composites Filled with Nanosilica Containing Immobilized Nanosilver or Nanocopper: Thermal, Mechanical, and Bactericidal Properties and Morphology and Interphase Characterization. *Int. J. Polym. Sci.*, 2014, 125 (6), 1–13.
281. M. Madani, N. Sharifi-Sanjani, E. Rezaei-Zare, R. Faridi-Majidi. Preparation of Granular Crosslinkable Medium-Density Polyethylene. *J. Appl. Polym.Sci.*, 2007, 104 (3), 1873–1879.
282. K. Sewda, S. N. Maiti. Dynamic mechanical properties of high density polyethylene and teak wood flour composites. *Polym. Bull.*, 2013, 70 (10), 2657–2674.
283. Y. P. Khanna, E. A. Turi, T. J. Taylor, V. V. Vickroy, R. F. Abbott. Dynamic mechanical relaxations in polyethylene. *Macromolecules*, 1985, 18 (6), 1302–1309.
284. Y. Ji, K. Peng, X.-L. Gong, Z. Zhang. Creep and recovery of polypropylene/carbon nanotube composites. *Int. J. Plasticity*, 2011, 27 (8), 1239–1251.
285. M. A. Milani, D. González, R. Quijada, N. R. S. Basso, M. L. Cerrada, D. S. Azambuja, G. B. Galland. Polypropylene/graphene nanosheet nanocomposites by in situ polymerization: Synthesis, characterization and fundamental properties. *Compos. Sci. Technol.*, 2013, 84, 1–7.
286. A. R. Jeefferie, M. Y. Yuhazri, O. Nooririnah, M. M. Haidir, H. Sihombing, M. A. Mohd Salleh, N. A. Ibrahim. Thermomechanical and Morphological Interrelationship of Polypropylene-Mutiwalled Carbon Nanotubes (PP/MWCNTs) Nanocomposites. *IJBAS*, 2010, 10 (4), 22–27.
287. J. Karger-Kocsis. Polypropylene Structure, blends and composites: Volume 1, Structure and Morphology. London: Chapman & Hall, 1995, 351 pp.
288. J. Bandyopadhyay, S. S. Ray, M. Bousmina. Thermal and Thermo-mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposites. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2007, 13 (4), 614–623.
289. A. A. K, U. S. Agarwal, R. Joseph. Carbon Nanotubes-Reinforced PET Nanocomposite by Melt-Compounding. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 104 (5), 3090–3095.
290. S. L. Kodjie, L. Li, B. Li, W. Cai, C. Y. Li, M. Keating. Morphology and Crystallization Behavior of HDPE/CNT Nanocomposite. *J. Macromol. Sci. B*, 2006, 45 (2), 231–245.
291. J. Aalaie, A. Rahmatpour, S. Maghami. Preparation and Characterization of Linear Low Density Polyethylene/Carbon Nanotube Nanocomposites. *J. Macromol. Sci. B*, 2007, 46, 877–889.
292. T. Jeevananda, N. H. Kim, J. H. Lee, S. Basavarajaiah, M. V. D. Urs, C. Ranganathaiah. Investigation of multi-walled carbon nanotube-reinforced high-density polyethylene/carbon black nanocomposites using electrical, DSC and positron lifetime spectroscopy techniques. *Polym. Int.*, 2009, 58 (7), 775–780.

293. W. Leelapornpisit, M.-T. Ton-That, F. Perrin-Sarazin, K. C. Cole, J. Denault, B. Simard. Effect of Carbon Nanotubes on the Crystallization and Properties of Polypropylene. *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, 2005, 43 (18), 2445–2453.
294. A. R. Bhattacharyya, T. V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L. M. Ericson, R. H. Hauge, R. E. Smalley. Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite. *Polymer*, 2003, 44 (8), 2373–2377.
295. M. Razavi-Nouri, M. Ghorbanzadeh-Ahangari, A. Fereidoon, M. Jahanshahi. Effect of carbon nanotubes content on crystallization kinetics and morphology of polypropylene. *Polym. Test.*, 2009, 28 (1), 46–52.
296. A. A. Koval'chuk, A. N. Shchegolikhin, V. G. Shevchenko, P. M. Nedorezova, A. N. Klyamkina, A. M. Aladyshev. Synthesis and Properties of Polypropylene/Multiwall Carbon Nanotube Composites, *Macromolecules*, 2008, 41 (9), 3149–3156.
297. B. W. Ahn, Y. S. Chi, T. J. Kang. Preparation and Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotube/Poly(ethylene terephthalate) Nanoweb. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, 110 (6), 4055–4063.
298. S. Tzavalas, D. E. Mouzakis, V. Drakonakis, V. G. Gregoriou. Polyethylene Terephthalate-Multiwall Nanotubes Nanocomposites: Effect of Nanotubes on the Conformations, Crystallinity and Crystallization Behavior of PET. *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, 2008, 46 (7), 668–676.
299. V. Agabekov, V. Golubovich, S. Pesetskii. Effect of Nanodisperse Carbon Fillers and Isocyanate Chain Extender on Structure and Properties of Poly(ethylene terephthalate). *J. Nanomater.*, 2012, 2012, 1–7.
300. S. Mazinani, A. Ajji, C. Dubois. Structure and Properties of Melt-Spun PET/MWCNT Nanocomposite Fibers. *Polym. Eng. Sci.*, 2010, 50 (10), 1956–1968.
301. J. Y. Kim, H. S. Park, S. H. Kim. Multiwall-Carbon-Nanotube-Reinforced Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposites by Melt Compounding. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 103 (3), 1450–1457.
302. F. Xin, L. Li, S. H. Chan, J. Zhao. Influences of carbon fillers on electrical conductivity and crystallinity of polyethylene terephthalate. *J. Compos. Mater.*, 2011, 46 (9), 1091–1099.
303. S. S. Ochigbo, A. S. Luyt, W. W. Focke. Latex derived blends of poly(vinyl acetate) and natural rubber: thermal and mechanical properties. *J. Mater. Sci.*, 2009, 44 (12), 3248–3254.
304. R. Moya, A. Rodríguez-Zúñiga, J. Vega-Baudrit. Effects of Adding Multiwall Carbon Nanotubes on Performance of Polyvinyl Acetate and Urea-Formaldehyde Adhesives in Tropical Timber Species. *J. Nanomater.*, 2015, 2015, 1–15.
305. N. R. Raravikar, L. S. Schadler, A. Vijayaraghavan, Y. Zhao, B. Wei, P. M. Ajayan. Synthesis and Characterization of Thickness-Aligned Carbon Nanotube-Polymer Composite Films. *Chem. Mater.*, 2005, 17 (5), 974–983.
306. M. El Achaby, A. Qaiss. Processing and properties of polyethylene reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes. *Mater. Design*, 2013, 44, 81–89.

307. M. S. Ersoy, E. Onder. Mechanical and Thermal Behaviors of Polypropylene-Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposite Monofilaments. *Fibres Text. East. Eur.*, 2013, 21 (2), 22–27.
308. I. Petrova, E. Ivanov, R. Kotsilkova. Structure and properties of polypropylene containing organo-clay and carbon nanotubes as fillers. *Bulg. Chem. Commun.*, 2015, 47, 95–102.
309. M. Ganß, B. K. Satapathy, M. Thunga, R. Weidisch, P. Pötschke, D. Jehnichen. Structural interpretations of deformation and fracture behavior of polypropylene/multi-walled carbon nanotube composites. *Acta Mater.*, 2008, 56 (10), 2247–2261.
310. D. Bikiaris, A. Vassiliou, K. Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos, A. Jannakoudakis, A. Docoslis. Effect of acid treated multi-walled carbon nanotubes on the mechanical, permeability, thermal properties and thermo-oxidative stability of isotactic polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.*, 2008, 93 (5), 952–967.
311. J. Y. Kim, S. H. Kim. High Performance PET/Carbon Nanotube Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties and Applications. Dr. F. Ebrahimi (Ed.), *Nanocomposites – New Trends and Developments*, InTech, 2012, 97–121.
312. R. Pilawka, S. Paszkiewicz, Z. Rosłaniec. Thermal degradation kinetics of PET/SWCNTs nanocomposites prepared by the in situ polymerization. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, 115 (1), 451–460.
313. S. Shenogin, L. Xue, R. Ozisik, P. Keblinski, D. G. Cahil. Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon-nanotube composites. *J. Appl. Phys.*, 2004, 95 (12), 8136–8144.
314. J. I. Gersten, F. W. Smith. *The physics and chemistry of materials*, New York: John Wiley & Sons Ltd., 2001, 826 pp.
315. W.-T. Hong, N.-H. Tai. Investigations on the thermal conductivity of composites reinforced with carbon nanotubes. *Diamond Relat. Mater.*, 2008, 17 (7), 1577–1581.
316. W. N. dos Santos, P. Mummeryb, A. Wallwork. Thermal diffusivity of polymers by the laser flash technique. *Polym. Test.*, 2005, 24 (5), 628–634.
317. N. R. Pradhan, H. Duan, J. Liang, G. S. Iannacchione. The specific heat and effective thermal conductivity of composites containing single-wall and multi-wall carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 2009, 20 (24), 1–7.
318. Y. Xu, G. Ray, B. Abdel-Magid. Thermal behavior of single-walled carbon nanotube polymer-matrix composites. *Composites Part A*, 2006, 37 (1), 114–121.
319. J. Chiguma, E. Johnson, P. Shah, N. Gornopolskaya, W. E. Jones Jr. Thermal Diffusivity and Thermal Conductivity of Epoxy-Based Nanocomposites by the Laser Flash and Differential Scanning Calorimetry Techniques. *OJCM*, 2013, 3 (3), 51–62.
320. N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams. *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, London: John Wiley & Sons Ltd., 1967, 617 pp.
321. C. S. Choi, B. J. Park, H. J. Choi. Electrical and rheological characteristics of poly(vinyl acetate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites. *Diamond Relat. Mater.*, 2007, 16 (4–7), 1170–1173.

322. Z. Ahmad. Polymer Dielectric Materials, Dielectric Material, Dr. M. Alexandru Silaghi (Ed.), InTech, 2012, 3–26 pp.
323. S. Bozdemir. A Critical Examination Of The Dielectric Relaxation Theories About Non-Debye Response. *Commun. Fac. Sci. Univ. Ank.*, 1989, 38, 47–66.
324. J.-Y. Kim, T. Y. Kim, J. W. Suk, H. Chou, J.-H. Jang, J. H. Lee, I. N. Kholmanov, D. Akinwande, R. S. Ruoff. Enhanced Dielectric Performance in Polymer Composite Films with Carbon Nanotube-Reduced Graphene Oxide Hybrid Filler. *Small*, 2014, 10 (16), 3405–3411.
325. L. Nayak, M. Rahaman, D. Khastgir, T. K. Chaki. Thermal and electrical properties of carbon nanotubes based polysulfone nanocomposites. *Polym. Bull.*, 2011, 67, 1029–1044.
326. A. Kanapistas, C. Tsonos, D. Triantis, E. Logakis, C. Pandis, P. Pissis. Study of electrical/dielectric and thermomechanical properties of polymer-carbon nanotube nanocomposites. Proceedings of the 1st WSEAS International Conference on Nanotechnology (NANOTECHNOLOGY'09), 2009, Cambridge, UK, 75–81.
327. P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A. V. Pronin, A. I. Ritus, A. A. Volkov, A. Loidl. Origin of apparent colossal dielectric constants. *Phys. Rev. B*, 2002, 66 (5), 1–4.
328. A. Ameli, M. Nofar, C. B. Park, P. Pötschke, G. Rizvi. Polypropylene/carbon nanotube nano/microcellular structures with high dielectric permittivity, low dielectric loss, and low percolation threshold. *Carbon*, 2014, 71, 206–217.
329. P. Xu, H. Gui, Y. Hu, A. Bahader, Y. Ding. Dielectric Properties of Polypropylene-Based Nanocomposites with Ionic Liquid-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes. *J. Electron. Mater.*, 2014, 43 (7), 2754–2758.
330. I. Alig, D. Lellinger, S. M. Dudkin, P. Pötschke. Conductivity spectroscopy on melt processed polypropylene-multiwalled carbon nanotube composites: Recovery after shear and crystallization. *Polymer*, 2007, 48 (4), 1020–1029.
331. A. K. Das, S. Sinha, A. Mukherjee, A. K. Meikap. Enhanced dielectric properties in polyvinyl alcohol-Multiwall carbon nanotube composites. *Mater. Chem. Phys.*, 2015, 167, 286–294.
332. G. D. Liang, S. C. Tjong. Electrical properties of low-density polyethylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites. *Mater. Chem. Phys.*, 2006, 100 (1), 132–137.
333. M. Sabet, H. Soleimani. Mechanical and electrical properties of low density polyethylene filled with carbon nanotubes. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2014, 64, 1–8.
334. X. Lin, J.-W. Tian, P.-H. Hu, R. Ambardekar, G. Thompson, Z.-M. Dang, P. Coates. Improved dielectric performance of polypropylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites by solid-phase orientation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2016, 133 (3), 1–11.
335. C.-R. Yu, D.-M. Wu, Y. Liu, H. Qiao, Z.-Z. Yu, A. Dasari, X.-S. Du, Y.-W. Mai. Electrical and dielectric properties of polypropylene nanocomposites based on carbon nanotubes and barium titanate nanoparticles. *Compos. Sci. Technol.*, 2011, 71 (15), 1706–1712.

336. Ch. Pandis, E. Logakis, M. Chorianopoulos, A. Spanoudaki, A. Kyritsis, V. Peoglos, P. Pissis, M. Mičušík, I. Krupa, M. Omastová, J. Pionteck, P. Pötschke. Thermal and electrical characterization of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites. NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show – NSTI Nanotech 2007, Technical Proceedings, 2007, 2, 166–169.
337. D. A. Seanor. Electrical Properties of Polymers. New York: Academic Press, 1982, 379 pp.
338. W. Bauhofer, J. Z. Kovacs. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Compos. Sci. Technol.*, 2009, 69 (10), 1486–1498.
339. J. Du, L. Zhao, Y. Zeng, L. Zhang, F. Li, P. Liu, C. Liu. Comparison of electrical properties between multi-walled carbon nanotube and graphene nanosheet/high density polyethylene composites with a segregated network structure. *Carbon*, 2011, 49 (4), 1094–1100.
340. W. Fang, H. W. Jang, S. N. Leung. Evaluation and modelling of electrically conductive polymer nanocomposites with carbon nanotube networks. *Composites Part B*, 2015, 83, 184–193.
341. E. Logakis, Ch. Pandis, V. Peoglos, P. Pissis, J. Pionteck, P. Pötschke, M. Mičušík, M. Omastová. Electrical/dielectric properties and conduction mechanism in melt processed polyamide/multi-walled carbon nanotubes composites. *Polymer*, 2009, 50 (21), 5103–5111.
342. E. Logakis, E. Pollatos, Ch. Pandis, V. Peoglos, I. Zuburtikudis, C. G. Delides, A. Vatalis, M. Gjoka, E. Syskakis, K. Viras, P. Pissis. Structure-property relationships in isotactic polypropylene/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 2010, 70 (2), 328–335.
343. I. Balberg. A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black-polymer composites. *Carbon*, 2002, 40 (2), 139–143.
344. T. G. Mezger. The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers. Hannover: Vincentz Network GmbH & Co KG, 2006, 299 pp.
345. W. P. Cox, E. H. Merz. Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *J. Polym. Sci.*, 1958, 28 (118), 619–622.
346. T. McNally, P. Pötschke, P. Halley, M. Murphy, D. Martin, S. E. J. Bell, G. P. Brennan, D. Bein, P. Lemoine, J. P. Quinn. Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer*, 2005, 46 (19), 8222–8232.
347. D. Das, B. K. Satapathy. Microstructure-rheological percolation-mechanical properties correlation of melt-processed polypropylene-multiwall carbon nanotube nanocomposites: Influence of matrix tacticity combination. *Mater. Chem. Phys.*, 2014, 147 (1–2), 127–140.
348. N. Petchwattana, S. Covavisaruch, K. Phetsang. Multi-walled Carbon Nanotube Filled Polypropylene Nanocomposites: Electrical, Mechanical, Rheological, Thermal and Morphological Investigations. Proceedings of the 3rd International Conference on Industrial Application Engineering, 2015, 358–365.

349. S. H. Lee, E. N. R. Cho, S. H. Jeon, J. R. Youn. Rheological and electrical properties of polypropylene composites containing functionalized multi-walled carbon nanotubes and compatibilizers. *Carbon*, 2007, 45 (14), 2810–2822.
350. S. H. Jin, Y.-B. Park, K. H. Yoon. Rheological and mechanical properties of surface modified multi-walled carbon nanotube-filled PET composite. *Compos. Sci. Technol.*, 2007, 67 (15–16), 3434–3441.
351. S.-J. Park, J.-S. Kim. Role of Chemically Modified Carbon Black Surfaces in Enhancing Interfacial Adhesion between Carbon Black and Rubber in a Composite System. *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, 232 (2), 311–316.
352. M.-K. Seo, S.-J. Park. Electrical resistivity and rheological behaviors of carbon nanotubes-filled polypropylene composites. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 395 (1–3), 44–48.
353. G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, Z. Wang. Low percolation thresholds of electrical conductivity and rheology in poly(ethylene terephthalate) through the networks of multi-walled carbon nanotubes. *Polymer*, 2006, 47 (1), 480–488.
354. P. Verma, M. Verma, A. Gupta, S. S. Chauhan, R. S. Malik, V. Choudhary. Multi walled carbon nanotubes induced viscoelastic response of polypropylene copolymer nanocomposites: Effect of filler loading on rheological percolation. *Polym. Test.*, 2016, 55, 1–9.
355. F. Du, R. C. Scogna, W. Zhou, S. Brand, J. E. Fischer, K. I. Winey. Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites: Rheology and Electrical Conductivity. *Macromolecules*, 2004, 37 (24), 9048–9055.
356. C.-C. Teng, C.-C. M. Ma, Y.-W. Huang, S.-M. Yuen, C.-C. Weng, C.-H. Chen, S.-F. Su. Effect of MWCNT content on rheological and dynamic mechanical properties of multiwalled carbon nanotube/polypropylene composites. *Composites Part A*, 2008, 39 (12), 1869–1875.
357. S. H. Lee, M. W. Kim, S. H. Kim, J. R. Youn. Rheological and electrical properties of polypropylene/MWCNT composites prepared with MWCNT masterbatch chips. *Eur. Polym. J.*, 2008, 44 (6), 1620–1630.

DARBA APROBĀCIJA

Raksti zinātniskajos žurnālos

1. **Bitenieks, J.**, Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Kalniņš, M. Characterization of Polyvinyl Acetate/Multi Walled Carbon Nanotube Nanocomposites. *Key Eng. Mater.*, 2017, 721, 13–17. (Scopus)
2. Plyushch, A.O., Paddubskaya, A. G., Kuzhir, P.P, Maksimenko, S. A., Ivanova, T., Merijs-Meri, R., **Bitenieks, J.**, Zicans, J., Suslyayev, V. I., Pletnev, M. A. Comparative Analysis of Electromagnetic Response of PVA/MWCNT and Styrene-Acrylic Copolymer/MWCNT Composites, *Russ. Phys. J+.*, 2016, 59 (2), 278–283. (Scopus)
3. Merijs-Meri, R., Zicans, J., Ivanova, T., **Bitenieks, J.**, Paddubskaya, A., Kuzhir, P., Maksimenko, S., Macutkevici, J., Kuznetsov, V., Moseenkov, S. Carbon Nanotubes and Carbon Onions for Modification of Styrene-Acrylate Copolymer Nanocomposites. *Polym. Compos.*, 2015, 36 (6), 1048–1054. (Scopus)
4. **Bitenieks, J.**, Merijs-Meri, R., Zicans, J., Maksimovs, R., Vasile, C., Musteata, V. E., Styrene-acrylate/carbon nanotube nanocomposites: Mechanical, thermal, and electrical properties, *Proc. Est. Acad. Sci.*, 2012, 61 (3), 172–177. (Scopus)
5. Maksimov, R. D., **Bitenieks, J.**, Plume, E., Zicans, J., Merijs-Meri, R., Properties of a Composite Prepared Using a Concentrate of Carbon Nanotubes in Polyethylene. *Mech. Compos. Mater.*, 2012, 48 (1), 47–56. (Scopus)
6. Merijs-Meri, R., **Bitenieks, J.**, Kalnins, M., Maksimov, R., Modeling and Stress-Strain Characteristics of Mechanical Properties of Carbon Nanotube Reinforced Polyvinylacetate Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, 122 (6), 3569–3573. (Scopus)
7. Maksimov, R. D., **Bitenieks, J.**, Plume E., Zicans, J., Merijs-Meri, R., The Effect of Introduction of Carbon Nanotubes on the Physicomechanical Properties of Polyvinylacetate. *Mech. Compos. Mater.*, 2011, 46 (3), 237–250. (Scopus)

Raksti pilna teksta konferenču rakstu krājumā

1. **Bitenieks, J.**, Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Kalniņš, M. Mechanical Properties of Polyethylene/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposite. In: Riga Technical University 57th International Scientific Conference "Materials Science and Applied Chemistry" (MSAC 2016): Proceedings and Programme, Latvia, Riga, 21–21 October, 2016. Riga: RTU Press, 2016, 36–39.
2. Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Ivanova, T., **Bitenieks, J.**, Kuzhir, P., Maksimenko, S., Kuznetsov, V., Moseenkov, S. Carbon Nanotubes and Carbon Onions for Modification of Styrene-Acrylate Copolymer Based Nanocomposites. In: AIP Conference Proceedings: 7th International Conference on Times of Polymers (TOP) and Composites, Italy, Ischia, 22–26 June, 2014. Melville: American Institute of Physics, 2014, 426–429. (Scopus)
3. Zicans, J., Merijs-Meri, R., Ivanova, T., **Bitenieks, J.**, Maksimovs, R., Vasile, C., Musteata, V. E., Structure, elastic and electrical properties of polyethylene (PE)/carbon nanotube (CNT) nanocomposites, ECCM 2012 – Composites at Venice, Proceedings of

the 15th European Conference on Composite Materials 2012, 15th European Conference on Composite Materials: Composites at Venice, ECCM 2012. Venice, Italy, 24–28 June, 2012, 1–8. (Scopus)

4. **Bitenieks, J.**, Ivanova, T., Merijs-Meri, R., Kalniņš, M., Maksimovs, R. Carbon Nanotube/Polyvinyl Acetate Composites: Structure and Stress-Strain Characteristics. In: Proceedings of 14th European Conference on Composite Materials, Hungary, Budapest, 7–10 June, 2010. Budapest: 2010, 1–6.
5. Merijs-Meri, R., **Bitenieks, J.**, Kalniņš, M., Maksimovs, R. Modeling and Stress-Strain Characteristics of Mechanical Properties of Carbon Nanotube Reinforced Polyvinylacetate Nanocomposites. In: AIP Conference Proceedings: 5th International Conference on Times of Polymers (TOP) and Composites, Italy, Ischia, 20–23 June, 2010. Melville: American Institute of Physics, 2010, Vol. 1255, 333–335. (Scopus)
6. Ivanova, T., **Bitenieks, J.**, Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Roja, Ž., Bledzki, A. Characterization of CNT- Polymer Nanocomposites Prepared by Latex Technology. In: Scientific Proceedings of the International Conference "MITECH 2009", Czech Republic, Prague, 25–26 June, 2009. Prague: Czech University of Life Sciences Prague, 2009, 96–101.
7. Elksnite, I., **Bitenieks, J.**, Zicans, J., Bledzki, A. K., Manufacturing and investigation of the MWCNT/Polymer Nanocomposites, EMRS Symposium F: Nanocomposite Materials; Warsaw; Poland; 15–19 September, 2008. *Solid State Phenomena*, 2009, 151, 171–175. (Scopus)

Dalība starptautiskās konferencēs

1. **Bitenieks, J.**, Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Kalniņš, M. Characterization of Polyvinyl Acetate/Multi Walled Carbon Nanotube Nanocomposites. In: The 25th International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology Baltmattrib 2016: Book of Abstracts, Latvia, Riga, 3–4 November, 2016. Riga: The Latvian Materials Research Society, 2016, 78–78.
2. **Bitenieks, J.**, Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Kalniņš, M. Mechanical and Electrical Characteristics of Polyethylene/Carbon Nanotube Nanocomposite. In: Baltic Polymer Symposium 2016: Programme and Abstracts, Lithuania, Klaipeda, 21–24 September, 2016. Kaunas: 2016, 32–32.
3. Ivanova, T., Zicāns, J., **Bitenieks, J.**, Merijs-Meri, R., Maksimenko, S., Kuzhir, P. The Effect of Anisomeric Carbonaceous Nanofillers on the Relaxational Behaviour of Thermoplastic Polymers. In: Baltic Polymer Symposium 2013: Programme and Abstracts, Lithuania, Trakai, 18–21 September, 2013. Vlnius: Vilnius University Publishing House, 2013, 53–53.
4. **Bitenieks, J.**, Trausa, A., Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Ivanova, T., Kužir, P., Maksimenko, S. The Effect of Anisometric Carbon Nanofillers on the Structural, Electrical and Mechanical Properties of Thermoplastic Polymer Nanocomposites. In: Abstracts of Riga Technical University 54th International Scientific Conference: Section: Materials Science

- and Applied Chemistry, Latvia, Riga, 14–16 October, 2013. Riga: RTU Press, 2013, 70–70.
5. Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Ivanova, T., **Bitenieks, J.**, Maksimenko, S., Kuzhir, P. Characterization of Carbon Nanofillers Containing Composites Obtained by Means of Latex Based Route. In: BALTTTRIB 2013: VII International Scientific Conference: Extended Abstracts, Lithuania, Kaunas, 14–15 November, 2013. Kaunas: Aleksandras Stulginkis University, 2013, 40–41.
 6. Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Ivanova, T., **Bitenieks, J.**, Kaļķis, V. Structure, Elastic and Thermophysical Properties of Styrene-Acrylate Polymer/Nanostructured Carbon Composites. In: 17th International Conference on Composite Structures: Book of Abstracts, Portugal, Porto, 17–21 June, 2013. Porto: 2013, 104–104.
 7. Zicāns, J., Merijs-Meri, R., Ivanova, T., **Bitenieks, J.**, Maksimovs, R., Vasile, C., Musteata, V. Structure, Elastic and Electrical Properties of Polyethylene (PE)/Carbon Nanotube (CNT) Nanocomposites. In: Electronic Proceedings of the International Conference – 15th European Conference on Composite Materials. Composites at Venice, Italy, Venice, 24–28 June, 2012. Venice: 2012, 1–1.
 8. **Bitenieks, J.**, Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Maksimovs, R., Plūme, E. Physicomechanical Properties of Polyethylene/Carbon Nanotube Composite Prepared Using Concentrate of Nanotubes in Polyethylene. In: Seventeenth International Conference "Mechanics of Composite Materials" (MCM – 2012): Book of Abstracts, Latvia, Riga, 28 May – 1 June, 2012. Riga: 2012, 61–61.
 9. Zicāns, J., Merijs-Meri, R., **Bitenieks, J.**, Maksimovs, R., Knite, M. Mechanical and Electrical Properties of PE Nanocomposites with Carbon Nanotubes. In: International Conference "Functional Materials and Nanotechnologies" (FM&NT-2012): Book of Abstracts, Latvia, Riga, 17–20 April, 2012. Riga: 2012, 257–257.
 10. Zicāns, J., Merijs-Meri, R., **Bitenieks, J.**, Ivanova, T., Kaļķis, V., Vasile, C., Musteata, V. Structure, Elastic and Relaxation Behavior of Styrene-Acrylate Polymer/Multiwall Carbon Nanotubes Composites. In: XI International Conference of Nanostructured Materials (NANO2012): CD of Abstracts, Greece, Rhodes, 26–31 August, 2012. Rhodes: 2012, 1–1.
 11. **Bitenieks, J.**, Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Maksimovs, R., Vasile, C., Musteata, V., Cheaburu, C. Styrene-Acrylate/CNT Nanocomposites: Structure and Selected Exploitation Properties. In: Book of Abstracts of the International Conference Baltic Polymer Symposium 2011, Estonia, Parnu, 21–24 September, 2011. Parnu: 2011, 33–33.
 12. Zicāns, J., **Bitenieks, J.**, Knite, M. Carbon Nanotubes Modified Polyvinylacetate Composite: Theoretical and Experimental Aspects. In: Book of Abstracts of 16th International Conference on Composite Structures (ICCS16), Portugal, Porto, 28–30 June, 2011. Porto: 2011, 409–409.
 13. **Bitenieks, J.**, Zicāns, J., Merijs-Meri, R., Ivanova, T., Knite, M., Maksimovs, R. Structure and Properties of Polymer-Carbon Nanotube Composites, Obtained by Latex Route. In: Abstracts of the 52nd International Scientific Conference of Riga Technical University. Section: Materials Science and Applied Chemistry, Latvia, Riga, 13–14 October, 2011. Riga: RTU, 2011, 60–60.

14. Zicāns, J., Merijs-Meri, R., Ivanova, T., **Bitenieks, J.**, Vasile, C., Musteata, V. Structure and Functional Properties of Polymer-Carbon Nanotube Composites. In: Book of Abstracts of International Workshop "Characterization of Safe Nanostructured Polymeric Materials", Italy, Pozzuoli, Naples, 3–4 March, 2011. Pozzuoli: 2011, 71–71.
15. Zicāns, J., Merijs-Meri, R., Ivanova, T., **Bitenieks, J.**, Knite, M. Structure and Electrical Properties of Styrene Acrylonitrile Copolymer Nanocomposites. In: International Conference "Functional Materials and Nanotechnologies" (FM&NT-2011): Book of Abstracts, Latvia, Riga, 5–8 April, 2011. Riga: University of Latvia, 2011, 76–76.
16. **Bitenieks, J.**, Zicāns, J., Merijs-Meri, R. Rheological, Elastic and Dielectric Properties of Polyethylene/Carbon Nanotube Nanocomposites. In: International Workshop "Characterization of Safe Nanostructured Polymeric Materials": Book of Abstracts, Italy, Pozzuoli (Naples), 3–4 March, 2011. Pozzuoli: 2011, 38–38.
17. **Bitenieks, J.**, Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Maksimovs, R. Carbon Nanotube Containing Polymer Nanocomposites: Structural, Rheological and Mechanical Behaviour. In: Baltic Polymer Symposium 2010: Programme and Abstracts, Lithuania, Palanga, 8–11 September, 2010. Kaunas: Technologija, 2010, 7–7.
18. **Bitenieks, J.**, Ivanova, T., Merijs-Meri, R., Kalniņš, M., Maksimovs, R. Carbon Nanotube/Polyvinyl Acetate Composites: Structure and Stress-Strain Characteristics. In: 14th European Conference on Composite Materials, Hungary, Budapest, 7–10 June, 2010. Budapest: Budapest University of Technology and Economics, 2010, 6–6.
19. **Bitenieks, J.**, Zicāns, J., Maksimovs, R., Merijs-Meri, R., Plūme, E. Physicomechanical Properties of Polyvinylacetate Reinforced with Carbon Nanotubes. In: Sixteenth International Conference "Mechanics of Composite Materials" (MCM – 2010): Book of Abstracts, Latvia, Riga, 24–28 May, 2010. Riga: Institute of Polymer Mechanics. University of Latvia, 2010, 51–51.
20. Maksimovs, R., Zicāns, J., Bledzki, A., Ivanova, T., **Bitenieks, J.** Polyvinylacetate/CNT Nanocomposites for Coating Applications. In: Extended Abstracts of the International Conference Balttrib 2009, Lithuania, Kaunas, 19–21 November, 2009. Kaunas: LU of Agriculture, 2009, 23–23.
21. **Bitenieks, J.**, Merijs-Meri, R., Maksimovs, R., Plūme, E. Properties of Carbon Nanotube-Reinforced Polymer Composite. In: Baltic Polymer Symposium 2009: Programme and Proceedings, Latvia, Ventspils, 22–25 September, 2009. Riga: RTU, 2009, 34–34.

PIELIKUMI

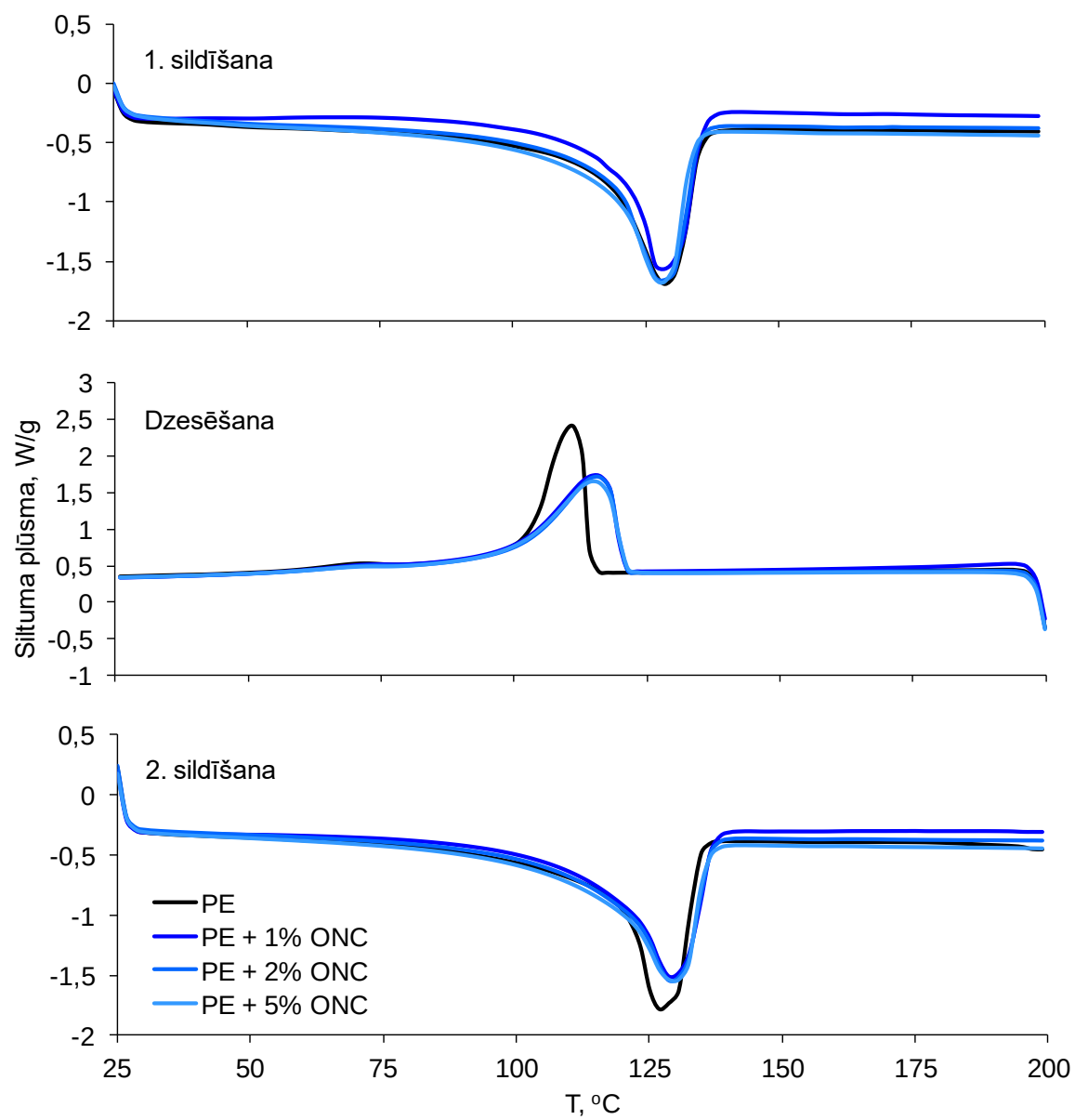
PVA/ONC un SAK/ONC nanokompozītu stiepes stiprības-deformācijas parametru izmaiņas attiecībā pret polimēra matricu

ONC, m. %	PVA/ONC						SAK/ONC					
	0,01	0,05	0,1	0,5	1	2	0,01	0,05	0,1	0,5	1	2
E , MPa	1,07	1,17	1,28	1,53	1,61	1,63	1,08	1,27	1,28	1,30	1,34	1,37
σ_Y , MPa	1,25	1,77	2,06	2,31	2,29	2,27	1,17	1,45	2,01	2,30	2,39	2,44
ε_Y , %	1,10	1,18	1,10	0,98	1,06	1,09	1,03	1,01	0,98	1,02	1,02	0,96
σ_B , MPa	1,03	1,39	1,57	1,57	1,62	1,67	1,06	1,09	1,18	1,26	1,38	1,40
ε_B , %	0,93	0,78	0,69	0,44	0,37	0,36	0,93	0,61	0,48	0,38	0,34	0,33

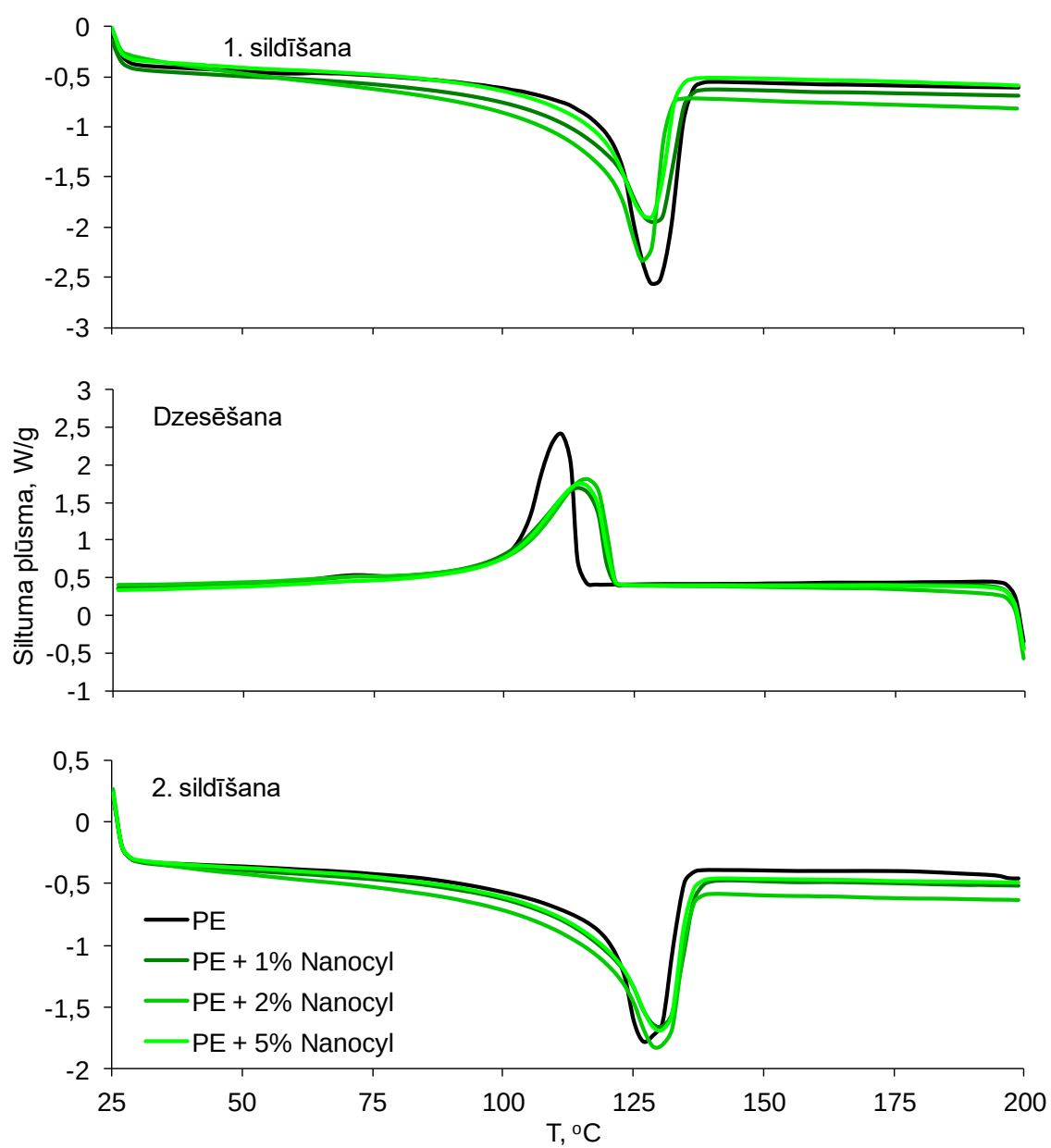
PE/ONC PE/*Nanocyl*, PP/ONC un PET/ONC nanokompozītu stiprības-deformācijas parametru izmaiņas attiecībā pret polimēra matricu

ONC, m. %	PE/ONC			PE/ <i>Nanocyl</i>			PP/ONC			PET/ONC		
	1	2	5	1	2	5	1	2	5	1	2	5
E , MPa	1,14	1,33	1,28	1,14	1,49	1,57	1,15	1,19	1,23	1,17	1,25	1,52
σ_Y , MPa	1,06	1,12	1,14	1,14	1,19	1,32	1,18	1,24	1,34			
ε_Y , %	0,85	1,00	1,00	0,92	0,92	0,85	0,87	0,85	0,85			
σ_B , MPa	1,08	1,11	1,22	1,10	1,13	1,27	1,37	1,55	1,70	2,12	1,99	1,73
ε_B , %	0,98	0,49	0,12	0,85	0,45	0,13	0,10	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01

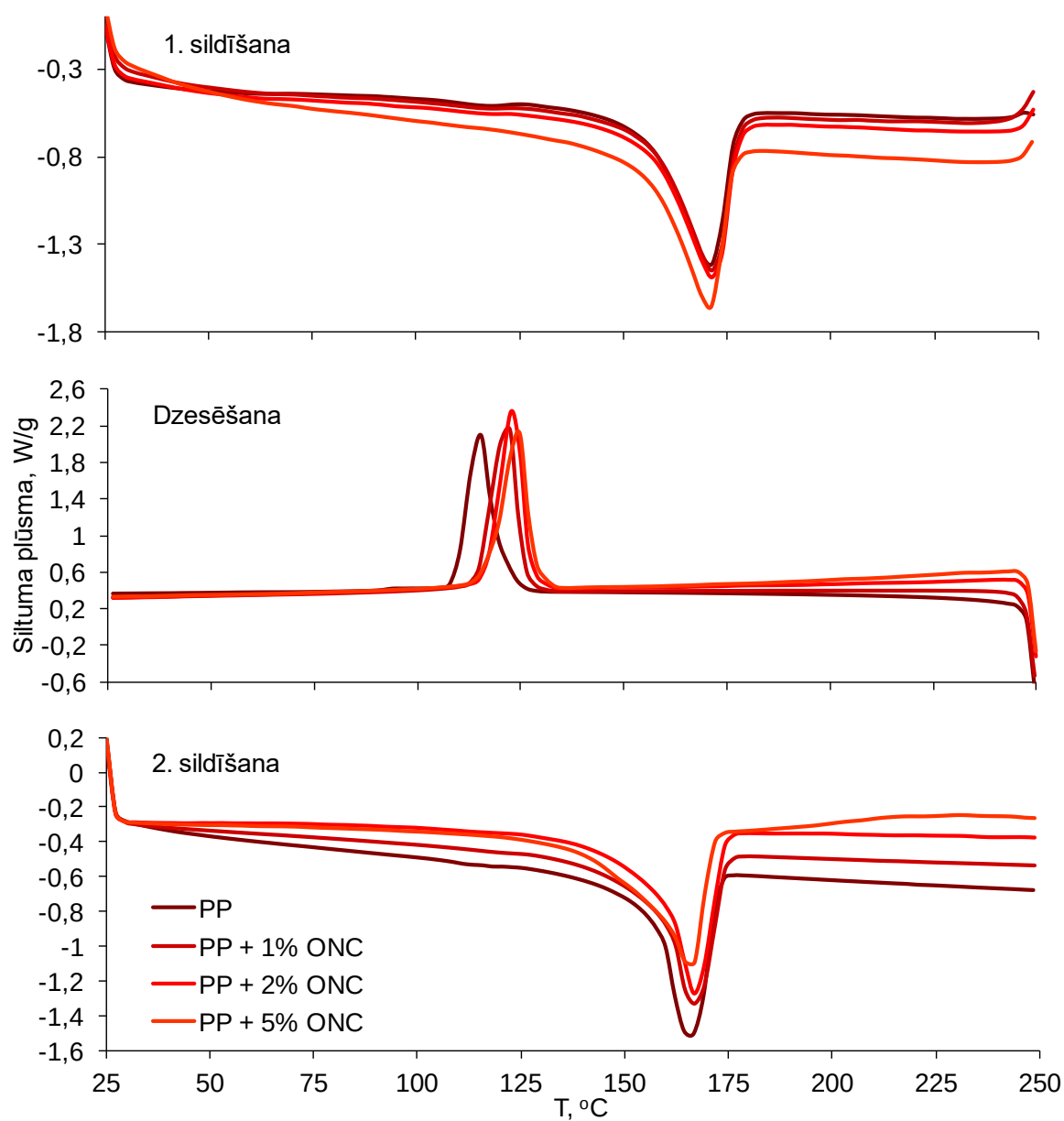
PE/ONC nanokompozītu DSK sildīšanas-dzesēšanas-sildīšanas termogrammas



PE/*Nanocyl* nanokompozītu DSK sildīšanas-dzesēšanas-sildīšanas termogrammas



PP/ONC nanokompozītu DSK sildīšanas-dzesēšanas-sildīšanas termogrammas



PET/ONC nanokompozītu DSK sildīšanas-dzesēšanas-sildīšanas termogrammas

