Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iranian Journal of Polymer Science and Technology
Vol. 25, No. 4, 289-300
October - November 2012
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

Investigation of Dispersion, Interaction and Superstructure Formation in PTMEG/MWCNT Nanocomposites

Atefeh Pishdad, Babak Kaffashi*, and S. Mohammad Davachi

School of Chemical Engineering, Department of Polymer, College of Engineering, University of Tehran, P.O. Box 11365-4563, Tehran, Iran

Received 29 December 2011, accepted 19 September 2012

ABSTRACT

Formation of polymer/CNT nanocomposites enhances the physical and mechanical properties of polymer matrices. Basically, the mechanical properties are investigated by means of polymer/filler interactions. The other properties such as the rheological and electrical properties are examined by particle distribution and dispersion in the polymer matrices. Due to the variety of industrial applications of polyurethane and the need to improve their properties, in the current work, the improvements of PTMEG with carbon nanotubes have been studied. The particles were acid treated in a mixture of sulfuric/nitric acid, providing uniform dispersion of the nanotubes in the polymer matrix. The rheological measurements have been used to obtain the optimum degree of MWCNT dispersion, and the formation of nanoparticles superstructure were quantified by two percolation thresholds (Φ*, Φ**) at low deformation rates. The critical percolation for PTMEG/MWCNT was estimated at 0.25-0.5 wt%. A significant improvement in the rheological characteristics was observed due to the agglomeration of particles at Φ* and continuous network of clusters at Φ**. The interfacial interaction of composites was also measured by means of relaxation time spectra and showed high improvement at Φ** (0.5 wt%). Considering the FE-SEM images of specimens, it was found that there is a nanotube network or cluster agglomeration at the concentration 0.75 wt% of MWCNT in the polymeric matrix.

Keywords:
multi-walled CNT,
polyurethane,
rheology,
superstructure,
thermoset nanocomposite

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kaffashi@ut.ac.ir

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و پنجم، شماره ۴،
صفحه ۳۰۰-۲۸۹، ۱۳۹۱
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

بررسی پراکنش، برهم‌کنش و ایجاد ابرساختار در نانوکامپوزیت‌های PTMEG/MWCNT

عاطفه پیشداد، بابک کفاشی*، سید محمد دواچی

تهران، دانشگاه تهران، دانشکده فنی، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۴۵۶۳-۱۱۳۶۵

دریافت: ۹۰/۱۰/۸، پذیرش: ۹۱/۶/۲۹

چکیده

تاکنون پژوهش‌های گسترده‌ای درباره نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی نانولوله‌های کربنی انجام شده است که از این میان تعداد کمی از آنها به سامانه‌های بر پایه رزین‌های گرماسخت اختصاص یافته‌اند. در حالی که امروزه این رزین‌ها کاربردهای گسترده‌ای را در صنایع مختلف شیمیایی دارند. تولید ساختار نانو در کامپوزیت‌های پلیمر ـ نانولوله کربنی سبب بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی آنها می‌شود. خواص مکانیکی اصولا باید با برهم‌کنش میان پلیمر و پرکننده بررسی شود و سایر خواص از قبیل خواص رئولوژیکی و الکتریکی نیز با چگونگی پراکنش ذرات در ماتریس پلیمری در ارتباط هستند. با توجه به کاربرد گسترده پلی‌یورتان‌ها در صنایع مختلف و نیاز به بهبود برخی از خواص آنها از جمله خواص مکانیکی و الکتریکی، در این پژوهش، برای بهبود خواص نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNT) به پلی‌ال پلی‌تترامتیلن اتر گلیکول (PTMEG) به عنوان ماده اولیه پلی‌یورتان افزوده شده است. بدین منظور، پس از اصلاح سطح نانولوله‌ها با سولفوریک اسید ـ نیتریک اسید و نشاندن گروه‌های عاملی کربوکسیلیک روی سطح آنها سامانه‌های محلولی پلی‌تترامتیلن اتر گلیکول ـ MWCNT با ترکیب درصدهای مختلفی از نانوذرات تهیه شد. اندازه‌گیری‌های رئولوژیکی درجه پراکنش MWCNT را به دست داد. همچنین، تشکیل ابرساختار نانوذرات به کمک دو آستانه زهش (Φ* و Φ**) در سرعت‌های تغییر شکل کم بررسی کمی شد. برهم‌کنش میان پلیمر و MWCNT با بررسی طیف‌های زمان آسایش زنجیرهای پلیمری روی این سامانه‌ها بررسی و بهبود زیادی در Φ** (۰/۵ wt%) نشان داد. زهش بحرانی برای PTMEG/MWCNT در حدود ۰/۵-۰/۲۵ درصد وزنی برآورد شد. بهبود چشمگیر مشخصه‌های رئولوژیکی به دلیل کلوخه شدن ذرات در Φ* و پیوستگی خوشه‌ها در Φ** مشاهده شد. سطح نمونه‌ها نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی FE-SEM مطالعه شد و در ترکیب درصد ۰/۷۵ وزنی تجمعی از خوشه‌ها و تشکیل شبکه‌ای از نانولوله‌ها در بستر پلیمر مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی

نانولوله کربنی چنددیواره،
پلی‌یورتان،
رئولوژی،
ابرساختار،
نانوکامپوزیت گرماسخت

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
kaffashi@ut.ac.ir

مقدمه

از زمان کشف نانولوله‌های کربنی در سال ۱۹۹۱ توسط Ijima، توجه زیادی به این ترکیبات در زمینه‌های مختلف کاربردی از جمله وسایل نانوالکترونیک و ابررساناها، خازن‌های الکتروشیمیایی، نانوسیم‌ها و مواد نانوکامپوزیتی شده است. نانولوله‌های کربنی مواد کربنی تک‌بعدی هستند که با سایر مواد کربنی مانند گرافیت، الماس و فولرن (fullerene)، متفاوت‌اند و می‌توانند نسبت منظر (نسبت طول به قطر) بیش از ۱۰۰۰ داشته باشند [۱]. بسیاری از پژوهشگران، نانولوله‌های کربنی(CNT) را به روش‌های متفاوتی همچون اختلاط در محلول، پلیمرشدن درجا و اختلاط مذاب داخل ماتریس‌های پلیمری مختلف پراکنده کرده‌اند [۲]. اما، از آنجا که CNTها دارای نسبت منظر زیاد، چگالی کم و نیروهای برهم‌کنش واندروالسی زیاد هستند، این مسئله سبب شده که مانند سایر مواد نتوان آنها را در داخل ماتریس پراکنده کرد [۳].

در سال‌های اخیر، روش پلیمرشدن درجا به دلیل کنترل بیشتر روی موارد یاد شده جایگاه ویژه‌ای یافته است، اما همچنان استفاده از روش اختلاط در محلول پس از پلیمرشدن به پراکنش همگن CNT در داخل ماتریس پلیمری بیشتر کمک می‌کند [٤]. سطح غیرفعال نانولوله‌های کربنی کاربرد این ترکیبات را در کامپوزیت‌ها به دلیل کمبود چسبندگی میان آنها و ماتریس‌های پلیمری مختلف محدود می‌کند. جاذبه واندروالسی شدید میان نانولوله‌ها همراه با سطح تماس زیاد آنها (نسبت طول به قطر حدود ۱۰۰۰) اغلب منجر به تجمع خاصی از نانولوله‌های کربنی می‌شود. بنابراین، از انتقال کافی خواص فوق‌العاده آنها به ماتریس پلیمری جلوگیری می‌کند. کلوخه‌های نانولوله‌ای، سطح تماس نانولوله‌های کربنی را با ماتریس و شکل‌گیری ساختار شبکه‌ای را کاهش می‌دهد که برای بهبود خواص الکتریکی و مکانیکی و نیز انتقال خواص به ماتریس لازم است. پراکنش مناسب نانولوله‌های کربنی به منظور تشخیص پتانسیل آنها به عنوان پرکننده‌های مقاوم‌کننده ماتریس پلیمری لازم است. آغشته‌سازی بهتر و ایجاد پیوند بین‌سطحی میان ماتریس پلیمری و نانولوله‌های کربنی برای تولید کامپوزیت‌هایی با خواص مناسب، امری ضروری است [۱].

مقالات متعددی وجود دارد که در آنها روش‌هایی را برای پراکنش نانولوله‌های کربنی درون ماتریس‌های پلیمری پیشنهاد شده است [۳،٤]. از جمله این روش‌ها، می‌توان روش‌های مکانیکی و عامل‌دارکردن سطح نانولوله‌های کربنی را برای جداسازی ذرات آنها نام برد. روش‌های مکانیکی مانند فراصوت‌دهی، غلتک‌زنی (calendering)، آسیاب کردن، همزدن و اکستروژن هستند که برای کارایی بیشتر باید همزدن با سرعت‌های بیش از ۱۰۰۰۰ rpm انجام شود. اکستروژن بیشتر برای رزین‌های جامد (گرماسخت) مناسب است. روش فراصوت‌دهی روشی مؤثر برای جداسازی نانولوله‌های کربنی در مایعاتی با گرانروی کم است. البته اگر اصلاح با فراصوت بسیار شدید یا طولانی باشد، در اثر تولید انرژی زیاد ممکن است، نانولوله‌ها به‌طور جدی صدمه ببینند و خواص مکانیکی آنها به‌شدت افت کند. برای استفاده بهینه از نانولوله‌های کربنی سطح آنها را اصلاح می‌کنند. اصلاح به دو روش فیزیکی و شیمیایی انجام می‌شود [٤].

برای مقایسه اثر نانولوله‌های کربنی چنددیواره در ارتقای خواص مکانیکی پلیمرها، Tibbet و همکاران مقایسه‌ای را بین کامپوزیت‌های تجاری رایج بر پایه الیاف کربن و کامپوزیت‌های بر پایه MWCNT در ماتریس پلی‌استیرن انجام داده‌اند. این پژوهش نشان می‌دهد، افزایش مدول حاصل از یک درصد وزنی MWCNT در PS اثری معادل با ۱۰٪ وزنی از الیاف کربن در پلی‌استیرن ایجاد می‌کند. دلیل اصلی برتری MWCNT بر الیاف کربن، نسبت طول به قطر بسیار زیاد آن است که الیاف کربن برای رسیدن به این نسبت باید طولی معادل چند میلی‌متر داشته باشند و این فرایند ساخت کامپوزیت را با مشکلات جدی مواجه می‌کند [۵].

Qian و همکاران [٦،۷] برای درک بهتر سازوکارهای شکست کششی در کامپوزیت‌های پلیمری–MWCNT مطالعاتی را به کمک میکروسکوپی الکترونی عبوری انجام دادند که در آن تنش گرمایی موضعی، ناشی از پرتوهای الکترونی تابیده شده روی فیلم نازک MWCNT/PS، به عنوان عامل آغازگر ترک درنظر گرفته شد. همچنین، سرعت رشد ترک با کنترل تغییرات شار الکترونی روی نمونه کنترل شد. در بررسی Kwon و همکاران [۸] روی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان ـ نانولوله‌های کربنی چنددیواره اصلاح شده با اسید در مقایسه با نانوکامپوزیت‌های حاوی نانولوله‌های کربنی خالص مشخص شد، با افزایش زمان، اصلاح نسبت اکسیژن به کربن در سطح نانولوله افزایش می‌یابد، ساختار نزدیک به هم و بسته آن بازتر شده و از هم جدا می‌شوند.

Schadler و همکاران [۹] و نیز Ajayan [۱۰] با توجه به نتایج طیف‌سنجی Raman به این نتیجه رسیدند، لغزشی که میان پوسته‌های نانولوله‌های کربنی چنددیواره یا درون نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره رخ می‌دهد، سبب محدودیت انتقال تنش در نانوکامپوزیت‌های حاوی این پرکننده‌ها می‌شود. با وجود اینکه انتقال بار در سطح مشترک پلیمر ـ نانولوله کمتر از مقدار ایده‌آل است، گزارش‌های بسیاری حاکی از برهم‌کنشی قوی بین پلیمر و نانولوله‌های کربنی است. در این میان Wanger [۱۱] مشخص کرد، تنش بین‌سطحی متوسط مورد نیاز برای جداسازی SWCNT از ماتریس پلی‌اتیلن

بوتن در حدود ۱۰ برابر بیشتر از همین مقدار برای کامپوزیتی از الیاف کربن و پلیمر نام‌برده است که درجه اهمیت ابعاد پرکننده را در استحکام بین‌سطحی پلیمر ـ پرکننده نشان می‌دهد.

Zhang و همکاران [۱۲] پژوهشی روی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های TPU/MWCNT انجام دادند. نمونه‌ها رفتار کشسان غیرخطی را در تنش کم و تغییرشکل پلاستیکی را در تنش زیاد نشان دادند. مدول یانگ و استحکام کششی با افزایش مقدار MWNT افزایش می‌یابد، بدون اینکه تغییر چشمگیری در ازدیاد طول تا پارگی به‌وجود آید. در مقایسه با PU خالص، مدول یانگ، تنش در نقطه شکست و ازدیاد طول تا پارگی برای کامپوزیت‌های شامل یک درصد وزنی نانولوله به ترتیب ۹۰، ۵۰۰ و ۷۵ درصد بهبود یافت. مشخص است، پراکنش خوب CNT و برهم‌کنش‌های بین‌سطحی قوی بین CNT و شاخه‌های TPU سبب بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها می‌شود.

در پژوهش Suh و همکاران [۱۳] درباره اثر زمان غوطه‌وری نانولوله‌های کربنی در مخلوط سولفوریک اسید و نیتریک اسید که برای اصلاح سطح نانولوله‌های کربنی انجام شد، مشخص شد برای جلوگیری از صدمه‌دیدن سطح نانولوله‌های کربنی که منجر به کاهش رسانایی الکتریکی نانولوله‌ها و در نتیجه نانوکامپوزیت حاصل می‌شود، باید شرایط اصلاح با اسید را بهینه کرد. زیرا، وجود معایب بسیار در سطح نانولوله‌ها در شرایط اصلاح شدید ممکن است، سبب شود تا نقاط عیب اولیه به عنوان نقاط اصلی برای تخریب ساختار بلوری نانولوله‌های کربنی به‌شمار رود.

از چالش‌های مهم فنی و علمی که برای دست‌یابی به خواص مطلوب باید بر آن چیره شد، کنترل ساختار ذره‌ای یعنی کنترل توزیع فضایی آرایش‌یافتگی نسبی است [۱٤]. در این راستا ترمودینامیک نقش مهمی ایفا می‌کند، اما نباید نقش دینامیک را طی فرایند نادیده گرفت. چالش کلیدی در طراحی سامانه‌های بر پایه نانوذرات، پراکنش این ذرات در بستر ماتریس و دست‌یابی به حالت پایدار است، چرا که تجمع ذرات و تشکیل خوشه‌ها منجر به تشکیل سامانه‌هایی با خواص نامطلوب می‌شود.

رئولوژی از دو جنبه در فرمول‌بندی و فرایند نانوکامپوزیت‌ها حائز اهمیت است. از یک جنبه، به‌طور مشخص خواص رئولوژیکی بر رفتار جریان طی فرایند شکل‌دهی حاکم است. به منظور هماهنگی بهینه بین خواص فرایندی ماده و فرایند مدنظر، خواص رئولوژیکی غیرخطی باید معین و کنترل شوند. از جنبه دیگر، هم خواص گرانروکشسانی خطی و هم غیرخطی به‌شدت به تغییرات در ریزساختار سامانه حساس هستند. بنابراین، رئولوژی روشی را برای دست‌یابی به سطح پراکنش ذرات به‌طور مستقیم در حالت مذاب ارائه می‌کند. با استفاده از رئولوژی به عنوان ابزار غربالگری ممکن است، ساختاری کلی از سامانه‌های نانوکامپوزیتی مجسم کرد که در این ساختار، اثر ذرات بر مقدار کرنش پلیمر، اثر آرایش‌یافتگی ذرات، پراکنش ذرات و برهم‌کنش بین آنها لحاظ شده است. تاکنون بیشتر به رئولوژی به عنوان ابزاری کیفی نگریسته شده است [۱٤]. اندازه‌گیری خواص رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌های گرمانرم پیش از پخت، نقش اساسی و مهمی در شناخت چگونگی فرایند و نیز ارتباط میان خواص ـ ساختار این مواد دارد. عوامل مهم در خواص رئولوژیکی شامل پراکنش نانوذرات، فرایند انعقاد و برهم‌کنش‌های پلیمر ـ پرکننده است.

در این پژوهش، ابتدا با استفاده از روش اختلاط در محلول، نانولوله‌ها با محتوای وزنی متفاوت در پلی‌ال PTMEG پراکنده شدند. پس از ایجاد سامانه‌ای با پراکنش یکنواخت و همگن از نانولوله‌ها سه پارامتر مهم پراکنش، برهم‌کنش و ایجاد ابرساختار در سامانه PTMEG/MWCNT بررسی شدند. از این تعلیق در ساخت نانوکامپوزیت‌های پایه پلی‌یورتانی می‌توان استفاده کرد. نقطه عطف این پژوهش، پیوند رئولوژی با تمام بررسی‌های انجام شده درباره MWCNT است که پراکنش، برهم‌کنش و ایجاد ابرساختار روی یک رزین گرماسخت با استفاده از رئولوژی مطالعه شده است

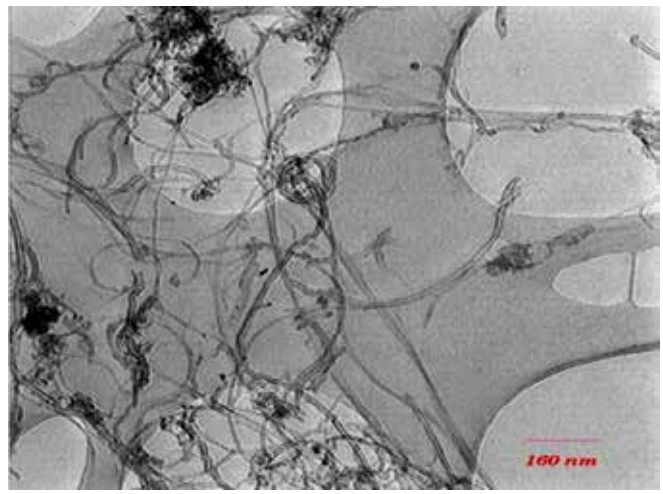
تجربی

مواد

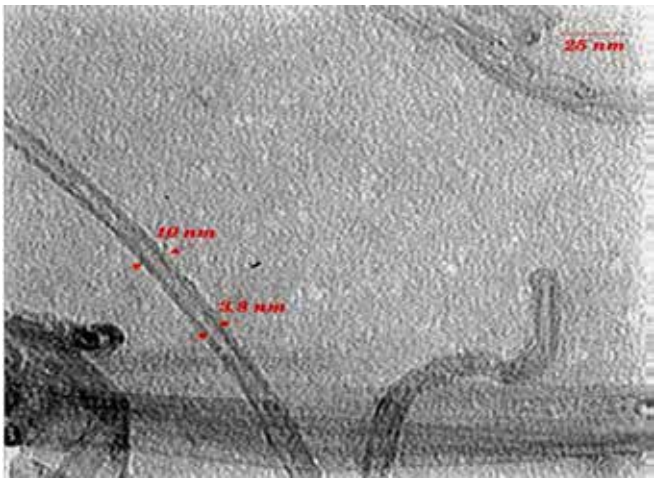
در این پژوهش، از نانولوله‌های کربنی چنددیواره تهیه شده به روش CVD با خلوص ٪۹۵، سطح ویژه ۲۷۰ m^2/g، قطر ۳۰–۱۰ nm و طول ۱۰ μm ساخت پژوهشگاه صنعت نفت ایران استفاده شد. پلی‌ال استفاده شده پلی‌تترامتیلن اتر گلیکول (PTMEG) ساخت شرکت Aldrich با چگالی ۰/۹۷۵ g/cm^3، گرانروی در ٤۰°C برابر ۳۲۰–۲٦۰ mPa.s و وزن مولکولی آن ۱۰۰۰ g/mol بود.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، برای شناسایی MWCNT از دستگاه RAMAN مدل FRA/106S جفت شده با دستگاه FTIR مدل Equinox55 استفاده شد. برای بررسی و شناسایی عوامل قرار گرفته روی سطح نانولوله‌های کربنی اصلاح‌شده با سولفوریک اسید ـ نیتریک اسید از طیف‌سنج زیرقرمز FTIR Bruker مدل Equinox 55 با چهار برابر بزرگ‌نمایی استفاده شده است. رفتار رئولوژیکی نمونه‌های مورد



(الف)



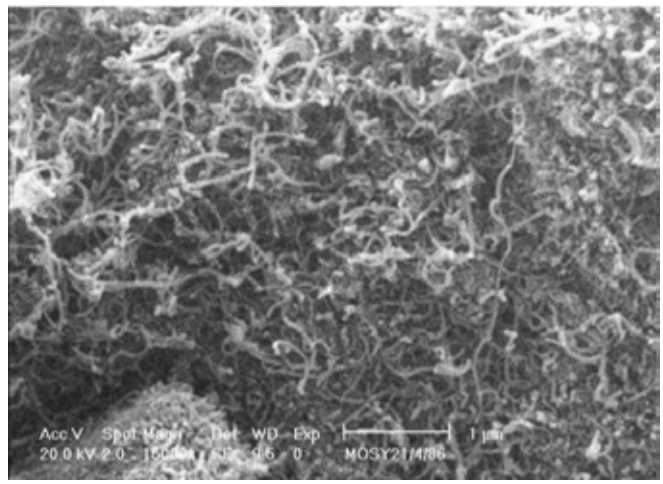
(ب)

شکل ۱- تصویر TEM گرفته شده از نانولوله‌های کربنی چنددیواره. (الف) در مقیاس ۱۰۰ nm و نمای کلی پراکنش و (ب) در مقیاس ۲۵ nm با مشخص کردن ابعاد نانولوله.

آزمون با رئومتر دینامیکی Anton Paar™ مدل MCR300 ساخت اتریش انجام شد. تمام اندازه‌گیری‌ها در دمای ۴۰°C با استفاده از هندسه صفحات موازی با قطر ۵۰ mm و فاصله بین صفحات ۱ mm انجام شد. آزمون‌های انجام‌شده شامل آزمون روبش دامنه، روبش بسامد و آزمون‌های منحنی جریان است. برای مشاهده ساختار نانولوله‌ها و همچنین مطالعه شکل‌شناسی سطح نانوکامپوزیت و مشاهده کیفیت پراکنش نانولوله‌ها در پلیمر، میکروسکوپ الکترونی پراکنشی مدل S4160 ساخت شرکت Hitachi به‌کار گرفته شد.

روش‌ها

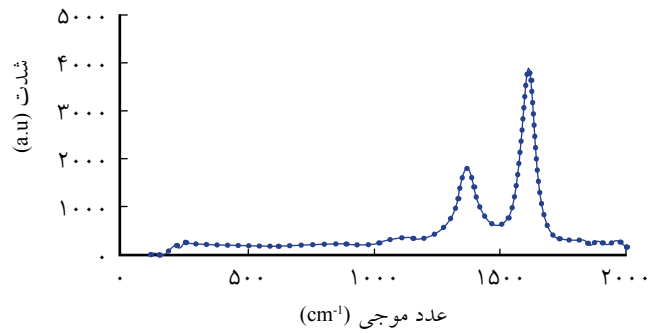
به منظور استفاده از نانولوله‌های کربنی طیف رامان و همچنین تصاویر SEM و TEM گرفته شده در شکل‌های ۱ تا ۳ قابل مشاهده هستند.



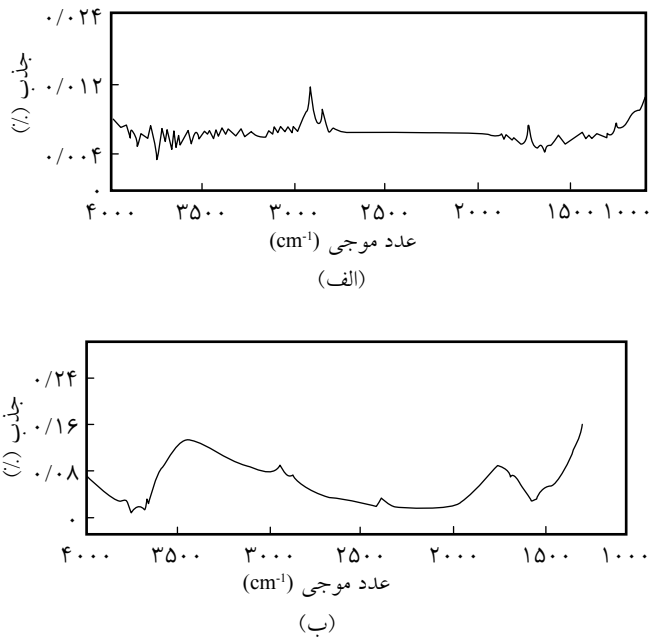
شکل۲- تصویر SEM گرفته شده از نانولوله‌های کربنی چنددیواره.

تهیه نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دارشده (اصلاح شده)

مقدار ۵ g از نانولوله‌های کربنی چنددیواره به مخلوط ۲۵۰ mL از محلول سولفوریک اسید و نیتریک اسید با نسبت حجمی ۱:۳ اضافه شد. مخلوط به مدت ۲ h در دمای ۵۰-۶۰°C تحت بازروانی و همزدن شدید مکانیکی، داخل حمام فراصوت قرار گرفت. سپس، مخلوط حاصل به نسبت ۵:۱ با آب مقطر رقیق شد. با استفاده از دستگاه مرکزگریز، نانولوله‌های کربنی عامل‌دارشده از اسید جدا شده و چند مرتبه با آب مقطر شست‌وشو داده شدند تا در نهایت pH به ۷ رسید. سپس، ماده حاصل به مدت ۲۴ h درون گرم‌خانه خلأ در دمای ۷۰°C کاملا خشک شد [۴]. از نانولوله‌های کربنی اصلاح‌شده نمونه‌هایی با ترکیب ۰/۱۵، ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد وزنی در ماتریس پلیمری پلی‌ترامتیلن اتر گلیکول به ترتیب گفته‌شده در بخش زیر آماده شدند [۴].



شکل۳- طیف رامان گرفته شده از نانولوله‌های کربنی چنددیواره استفاده شده در این پژوهش.



شکل ٤- طیف FTIR نانولوله‌های کربنی: (الف) پیش از اصلاح با اسید و (ب) پس از اصلاح با اسید.

پراکنش نانولوله‌های کربنی اصلاح شده در پلی‌تترامتیلن اتر گلیکول

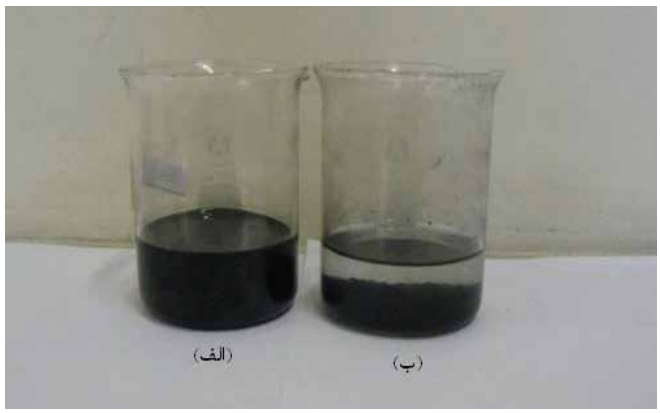
ابتدا، نانولوله‌های عامل‌دارشده به مقدار لازم بنابر درصد وزنی مدنظر با نسبت ٪۵ به حلال دی‌متیل فرمامید به حمام فراصوت اضافه شده و به مدت h ۱ تحت انرژی فراصوت با هم مخلوط شدند. سپس، پلی‌ال به محلول اضافه شد و مخلوط مجدداً به مدت min ۱۵ در معرض انرژی فراصوت قرار گرفت. پس از آن به کمک همگن‌ساز با سرعت بین ۵۰۰۰ تا ۷۰۰۰ rpm به مدت min ۱۰ همزده شد. در این میان، در اثر گرمای نسبی که با فراصوت‌دهی و هم‌خوردن به وسیله همگن‌ساز ایجاد شد، حلال DMF از محیط خارج و ذرات نیز کاملاً درون ماتریس پلیمری پخش شدند [۳،٤،۱۵]. پس از آن روی مخلوط به‌دست آمده آزمون رئومتری انجام شد.

آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز (FTIR)

از طیف‌سنجی زیرقرمز به منظور اثبات و قطعیت وجود عامل کربوکسیلیک اسید روی نانولوله کربنی چنددیواره در محدوده ۴۰۰۰ cm^{-1} - ۱۰۰۰ استفاده شد.

مشاهده ظاهری ترکیب (پایداری تعلیق در آب)

پس از اصلاح MWCNT با سولفوریک اسید و نیتریک اسید، برای بررسی کیفی قرارگرفتن گروه‌های عاملی روی سطح آن (تبدیل MWCNT به ماده قطبی) پایداری پراکنش MWCNT اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده در آب (به عنوان ماده قطبی) بررسی شد. هر دو نمونه



شکل ۵- مقایسه پایداری تعلیق‌های آبی: (الف) MWCNT اصلاح‌شده با اسید و (ب) MWCNT اصلاح نشده پس از h ٢٤.

جداگانه به مدت h ۱ در آب مقطر در معرض امواج فراصوت قرار گرفتند و پس از h ٢٤ پایداری آنها با هم مقایسه شد.

آزمون‌های رئولوژیکی

تمام اندازه‌گیری‌ها با دستگاه رئومتر در دمای ٤٠°C با هندسه صفحات موازی به قطر mm ۲۵ و فاصله عمودی mm ۱ بین صفحات انجام شد. برای تعیین کرنش بحرانی نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده تغییر شکل‌های ۰/۰۱ تا ۳۰۰ درصد در بسامد rad/s ۵۰ از آزمون روبش دامنه استفاده و دامنه بهینه ۵ درصد معین شد. سپس، در کرنش ۵ درصد و در محدود بسامدهای ۰/۰۵ تا rad/s ۲۰۰ تغییرات مدول‌های ذخیره و اتلاف و همچنین گرانروی به شکل تابعی از بسامد در ناحیه گرانروکشسانی خطی مشخص شد. در نهایت، آزمون روبش سرعت (آزمون جریان) در محدوده تنش برشی ۰/۰۵ تا MPa ۷۰۰ انجام شد. سرعت برش اعمالی روی ترکیب به‌تدریج افزایش یافت که حاصل آن تغییرات گرانروی ظاهری بر حسب تغییرات سرعت برش و نیز کرنش به شکل تابعی از تنش برشی در ناحیه گرانروکشسانی غیرخطی بود.

نتایج و بحث

طیف‌سنجی FTIR

نتایج طیف‌سنجی زیرقرمز نانولوله‌های کربنی پیش از عامل‌دارکردن و پس از آن در شکل ٤ نشان داده شده است. در طیف مربوط به MWCNT اصلاح‌شده با اسید یک پیک جذبی در طول موج ۱۷۱۲ cm^{-1} مربوط به عامل کربوکسیلیک اسید (C=O) کششی و پیک پهن دیگری در طول موج ۳٤۱۱ cm^{-1} مربوط به عامل OH- کششی موجود در گروه کربوکسیلیک اسید مشاهده می‌شود. پیک جذبی در طول موج ۱٦۳۱ cm^{-1}

نیز مربوط به ارتعاش اسکلت کربنی نانولوله‌های کربنی است [۱۶،۱۷]. نتیجه حاصل از طیف زیرقرمز نانولوله‌های کربنی گویای عامل‌دارشدن آنها با اسید است.

مشاهده ظاهری ترکیب

همان‌طورکه در شکل ۵ مشاهده می‌شود، پس از گذشت ۲٤ h از فراصوت‌دهی، پایداری MWCNTهای اصلاح‌شده با اسید در آب بیشتر است. یعنی می‌توان گفت، ذرات MWCNT اصلاح‌نشده تقریباً در آب ته‌نشین شده‌اند و این موضوع نشان‌دهنده قرارگرفتن گروه‌های عاملی روی سطح نانولوله‌هاست که در اثر اصلاح با اسید به‌وجود آمده‌اند.

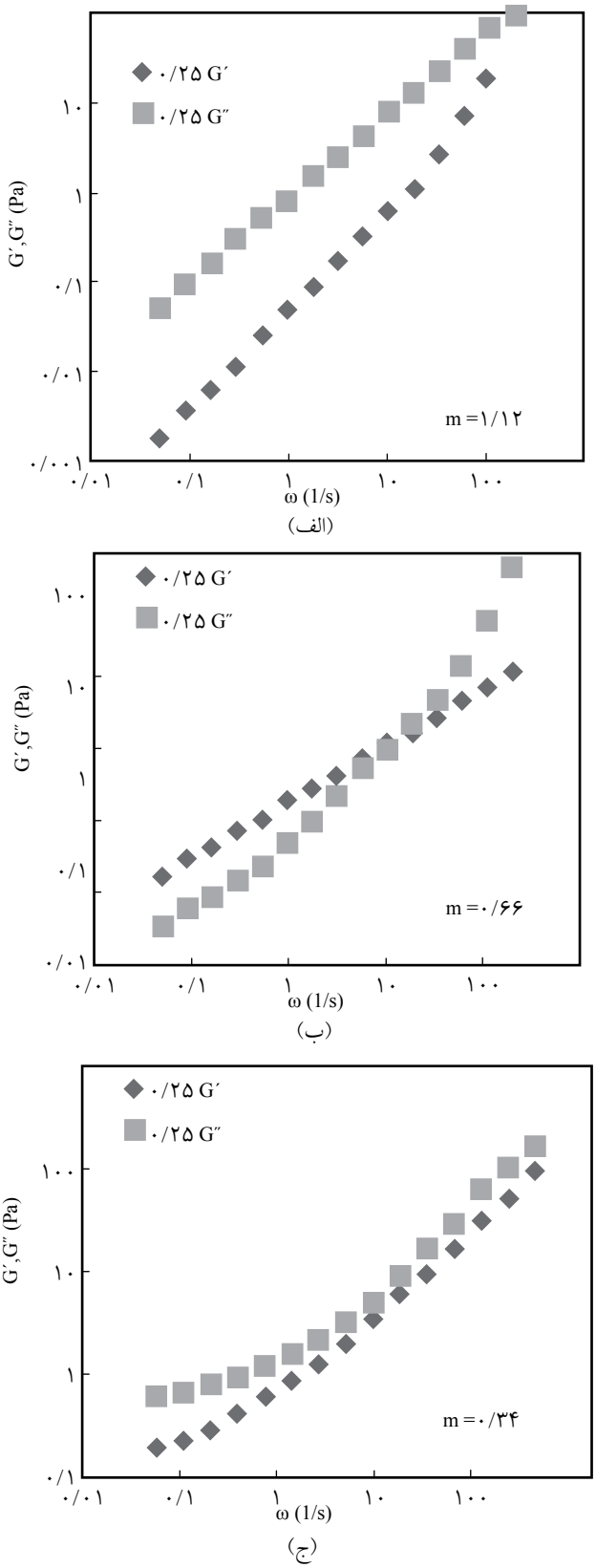
نتایج حاصل از آزمون‌های رئومتری

بررسی پراکنش MWCNT در PTMEG

همان‌طور که از نمودارهای G′ و G″ بر حسب بسامد سامانه PTMEG/MWCNT در شکل٦ ـ الف، ب و ج مشخص است، در ترکیب درصدهای کم MWCNT رفتار شبه‌مایع در سامانه وجود دارد. بنابراین، شیب مدول‌های ذخیره و اتلاف در ناحیه انتهایی از مقادیر نظری کمتر است (m<۲ و n<۱). همچنین، مقادیر مدول اتلاف از مدول ذخیره بیشتر است. ولی، با افزایش ترکیب درصد MWCNT به مقدار ۰/۲۵ یک حالت انتقال از جامد به مایع در سامانه رخ داده است.

همان‌طورکه در شکل٦ – ب مشاهده می‌شود در بسامد کم، G′ از G″ بیشتر است که غالب‌بودن رفتار جامد را در سامانه نشان می‌دهد. در این حالت، احتمالاً به علت وجود هم‌زمان تجمع‌های فراکتالی (fractal flucs) و نیز نانولوله‌های جداشده و پراکنده‌شده در ترکیب، ساختاری مشابه ژل‌های پلیمری در سامانه ایجاد شده است. با افزایش بسامد به‌تدریج این ساختار تخریب و رفتار مایع غالب شده است. پس از آن، در ترکیب درصد وزنی ۰/۵ و با تشکیل شبکه‌ای نامحدود از MWCNT در سامانه‌ها رفتار شبه‌جامد رئولوژیکی مشاهده شده است (G″>G′ و m,n ~ ۰).

وجود برهم‌کنش میان نانولوله‌ها و عدم آسودگی کامل شاخه‌های پلیمری منجر به این عکس‌العمل رئولوژیکی در بسامدهای کم می‌شود. یافته‌ها حاکی از آن است، رفتار شبه‌جامد نتیجه شکل‌گیری شبکه زهشی میان ذرات نانولوله پراکنده شده در ماتریس پلیمری است. انتقال از حالت مایع به شبه‌جامد وابسته به شکل‌شناسی طیف است و با مقدار پراکنش و برهم‌کنش‌های بین‌سطحی ارتباط مستقیم دارد. در حالت کلی، در سامانه‌هایی که هم‌خوانی بیشتری میان

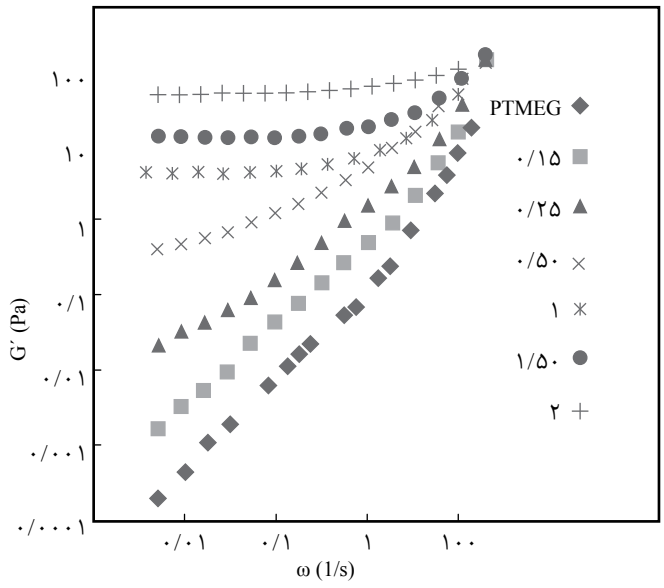


شکل٦ – نمودار مدول‌های ذخیره و اتلاف بر حسب بسامد برای نمونه PTMEG/MWCNT با درصدهای وزنی مختلف: (الف)۰/۱۵ (ب)۰/۲۵ و (ج)۰/۵.

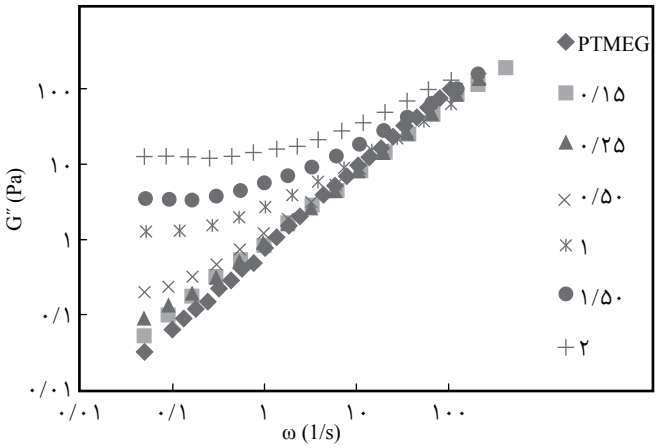
ماتریس پلیمری و نانولوله‌ها وجود دارد و نانولوله‌ها در آنها بهتر پراکنده می‌شوند، انتقال به محدوده شبه‌جامد (آستانه عبورپذیری) در ترکیب درصدهای کمتری رخ می‌دهد [۱۸].

اگر چه تعدادی از پژوهشگران گزارش کرده‌اند، رفتار شبه‌جامد ممکن است، بدون پراکنش و توزیع کامل نانوذرات در پلیمر اتفاق بیفتد که به‌طور عمده به دلیل سطح تماس زیاد نانولوله‌هاست [۱۸]. همان‌طورکه پیشتر اشاره شد، به علت اندازه کوچک و سطح زیاد نانولوله‌های کربنی این ذرات به‌شدت مستعد کلوخه‌شدن هستند و در نتیجه به سادگی در ماتریس‌های پلیمری، شبکه سه‌بعدی تشکیل می‌دهند. در شکل۷ تغییرات مدول ذخیره، 'G، بر حسب بسامد سامانه PTMEG/MWCNT در ترکیب درصدهای مختلفی از MWCNT نشان داده شده است.

در این شکل مشاهده می‌شود، رفتار شبه‌سیال ($G''\sim\omega^1$ و $G'\sim\omega^2$) در نمونه خالص به‌تدریج و با افزایش ترکیب درصد نانولوله‌ها به ۰/۵ و حتی بیشتر از آن به رفتار شبه‌جامد ($G''\sim\omega^0$ و $G'\sim\omega^0$) تبدیل می‌شود. این تغییر رفتار به تشکیل ساختار شبکه‌ای از لوله‌های منفرد یا توده‌های در حال سکون نسبت داده می‌شود. همان‌طور که در شکل۸ مشاهده می‌شود، مدول اتلاف برای سامانه‌های مورد بررسی بیش از ماتریس است و این افزایش در اثر توزیع پهن زمان آسایش نفوذی است که ناشی از وجود کلوخه‌هاست. مسلماً ساختار با زمان، رشد می‌کند و کلوخه‌ها گسترش می‌یابند. در بررسی بسامدهای زیاد مشاهده می‌شود که نقش ماتریس پلیمری بر نقش کلوخه‌ها غالب می‌شود. در بررسی روند "G، تغییرات عمده و واضحی نظیر آنچه در



شکل۷ – نمودار تغییرات مدول ذخیره بر حسب بسامد برای ترکیب درصدهای مختلف MWCNT پراکنده شده در PTMEG.

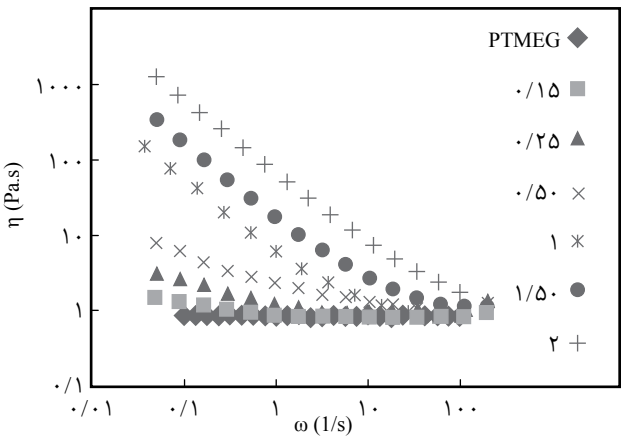


شکل۸ – نمودار تغییرات مدول اتلاف بر حسب بسامد برای ترکیب درصدهای مختلف MWCNT پراکنده شده در PTMEG.

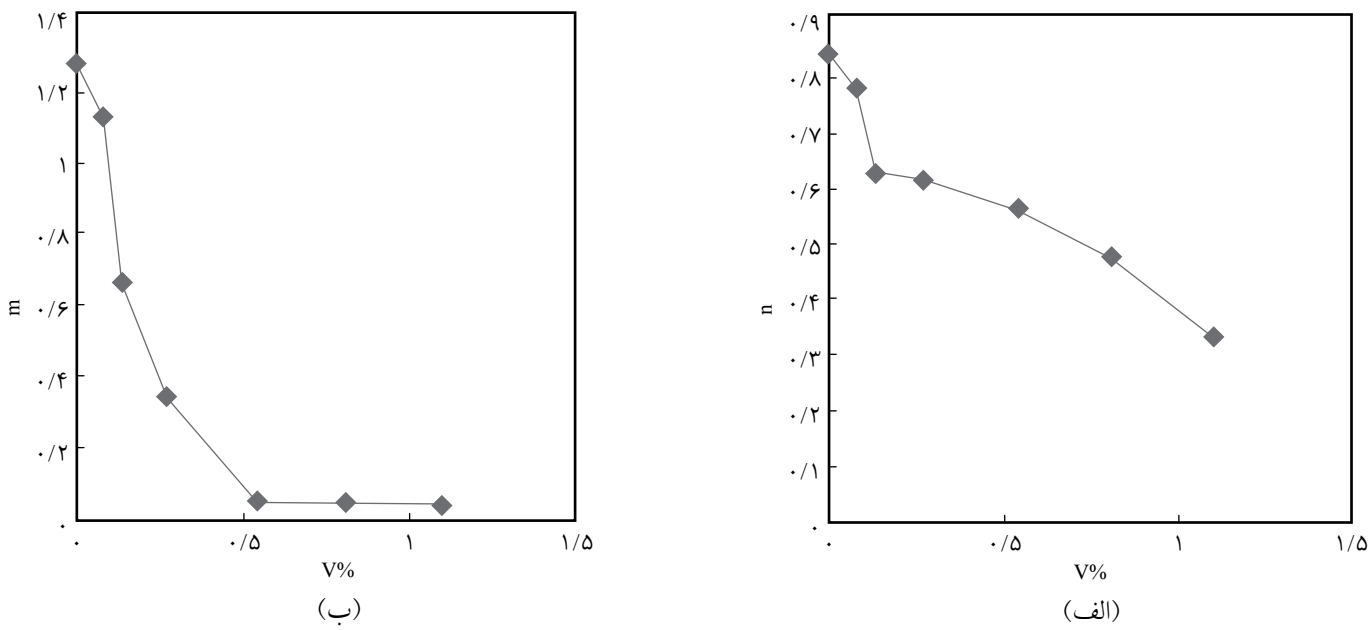
'G مشاهده شد، به‌نظر نمی‌رسد.

افزایش ناگهانی گرانروی که در همین ناحیه برای ترکیب درصدهای بیش از ۰/۵٪ رخ داده است، در شکل ۹ تأییدکننده وجود ساختار شبکه‌ای تشریح شده است، در حالی که برای سایر نمونه‌ها این پدیده مشاهده نشد. در این بخش با استفاده از روش ارائه شده توسط Kotsilkova و همکاران و با توجه به نمودارهای حاصل از آزمون‌های رئومتری، مقدارضریب m و n برای تمام ترکیب درصدهای MWCNT پراکنده شده در PTMEG به‌دست آمده است [۱۹،۲۰]. شایان ذکر است، مقدار MWCNT در سامانه‌ها بر حسب ترکیب درصد حجمی بیان شده است.

همان‌طورکه در شکل۱۰– ب مشاهده می‌شود، مقدار m از ۱/۲۷ در PTMEG خالص به ۰/۰۴۱ در سامانه حاوی ۲٪ وزنی (۱/۱٪ حجمی MWCNT) افزایش یافته است. این موضوع نشان‌دهنده



شکل۹– نمودار تغییرات گرانروی در ناحیه گرانروکشسانی خطی به شکل تابعی از بسامد برای درصدهای مختلف از MWCNT در PTMEG.



(الف) (ب)

شکل ۱۰- نمودارهای حاصل از محاسبه مقدار: (الف) n و (ب) m برای ترکیب درصدهای حجمی مختلف MWCNT پراکنده شده در PTMEG.

پراکنش مناسب نانولوله‌ها در ماتریس و برهم‌کنش قوی پرکننده با ماتریس است که سبب ایجاد پیوند قوی میان پلی‌ال و نانولوله‌ها شده است. این مسئله محدود شدن زنجیرهای پلیمری را نیز در بردارد. با افزایش ترکیب درصد نانولوله‌ها و افزایش موقعیت‌های برهم‌کنش این محدود شدن نیز بیشتر می‌شود که در نتیجه مدول ذخیره افزایش می‌یابد. همچنین، با محاسبه مقدار ضریب رقیق‌شوندگی (n) نیز از روی نمودارهای G″ برحسب ω و نیز نمودارهای tanδ برحسب ω برای تمام ترکیب درصدهای MWCNT پراکنده شده در PTMEG مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار نانولوله در سامانه از مقدار نیوتنی‌بودن ماتریس کم می‌شود و بر گرانروی سامانه افزوده می‌شود [۲۱]. مقدار ضرایب n حاصل از دو نمودار تنش بر حسب کرنش و مدول اتلاف بر حسب بسامد برای ترکیب درصدهای مختلف MWCNT با اختلاف حدود ۰/۰۵± بسیار به هم نزدیک هستند. در جدول ۱ مقادیر m و n در محتوای وزنی و حجمی مختلف MWCNT در تعلیق‌ها آورده شده‌اند. همان‌طورکه مشاهده

جدول۱- مقادیر m و n برحسب ترکیب درصدهای مختلف حجمی و وزنی MWCNT در سامانه PTMEG/MWCNT.

wt%	۰	۰/۱۵	۰/۲۵	۰/۵	۱	۱/۵	۲
v%	۰	۰/۰۸	۰/۱۳۵	۰/۲۷	۰/۵٤	۰/۸۱	۱/۱
m	۱/۲۷	۱/۱۲	۰/٦٦	۰/۳٤	۰/۰۵۱	۰/۰٤۸	۰/۰٤۱
n	۰/۸۳	۰/۷۷	۰/٦۲	۰/٦۱	۰/۵٦	۰/٤۷	۰/۳۳

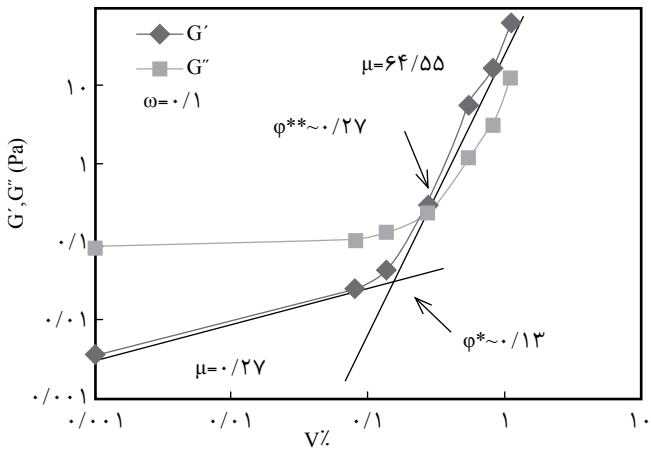
می‌شود، با افزایش ترکیب درصد MWCNT در ماتریس پلیمری، مقدار پارامترهای m و n کاهش یافته و به مقدار صفر نزدیک شده است. بنابراین، به‌تدریج رفتار شبه‌جامد در سامانه حاکم شده است.

تعیین ابرساختار در سامانه PTMEG/MWCNT

برای محاسبه کمی و آگاهی از مقدار دقیق زهش (percolation) از روش Kotsilkova و همکاران استفاده شد [۱۸،۱۹]. با استفاده از مماس‌کردن خطی بر منحنی G′ برحسب ترکیب درصد حجمی در بسامدی معین (ω =۰/۱)، محل تقاطع دو خط مماس با شیب متفاوت Φ* و نیز از محل برخورد خط مماس بر داده‌های مدول ذخیره با نمودار عبور داده شده از مقادیر مدول اتلاف نقطه نفوذ دوم (Φ**) به‌دست آمد. در واقع در جزء حجمی Φ* تجمع پراکنده‌ای از نانوذرات و خوشه‌ها و در جزء حجمی Φ** تشکیل شبکه‌ای پیوسته از خوشه‌ها در نانوکامپوزیت مشاهده می‌شود [۲۱،۲۲]. همان‌طور که در شکل ۱۱ نشان داده شده است، آستانه زهش اول برای سامانه PTMEG/MWCNT در کسر وزنی ۰/۲۵ (۰/۱۳۵ درصد حجمی) و نیز آستانه زهش دوم در کسر وزنی نزدیک ۰/۵ (۰/۲۷ درصد حجمی) حاصل شد.

تعیین برهم‌کنش میان MWCNT/PTMEG

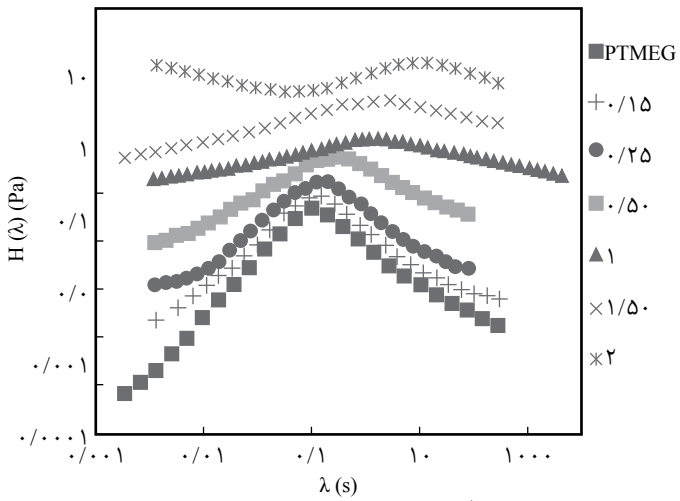
در این بخش با استفاده از نرم‌افزار Relaxation Spectrum SN21001388 و داده‌های حاصل از آزمون روبش بسامد در ناحیه کشسان خطی (G'(ω) و G"(ω))، طیف زمان آسایش سامانه



شکل۱۱- نمودار مدول ذخیره و مدول اتلاف به شکل تابعی از درصد حجمی برای نمونه‌های PTMEG/MWCNT در بسامد ثابت ۰/۱.

PTMEG/MWCNT رسم و در نهایت τ_m و $\tau_{m,r}$ نیز برای آنها محاسبه شده است. همان‌طورکه در شکل۱۲ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار MWCNT، طیف آسایش به سمت زمان‌های بیشتر رفته است. که دلیل آن اثر برهم‌کنش میان نانولوله‌ها با پلیمر است که منجر به یک طیف آسایش اضافی می‌شود [۲۲]. افزون بر این، با افزایش ترکیب درصد نانولوله‌ها، طیف گسترده‌تر نیز می‌شود که این گستردگی حاکی از توزیع بزرگ‌تری از مدهای آسایش در زمان‌های بیشتر است.

همان‌طورکه از نتایج جدول۲ مشخص است، در ترکیب درصد ۰/۵ برای نانولوله‌های پراکنده شده در PTMEG افزایش شدیدی در مقدار $\tau_{m,r}$ رخ می‌دهد که به دلیل محدودیت کلی حرکت شاخه‌های پلیمری در هیبرید نسبت به پلیمر تنهاست. این افزایش شدید با تجمع نانولوله‌های پراکنده شده در پلیمر، مرتبط است که منجر به



شکل۱۲- طیف زمان آسایش در ناحیه خطی برای درصدهای مختلف از MWCNT در PTMEG.

جدول۲- مشخصات نمونه‌های بر پایه PTMEG و پارامترهای آسایش مربوط به آنها.

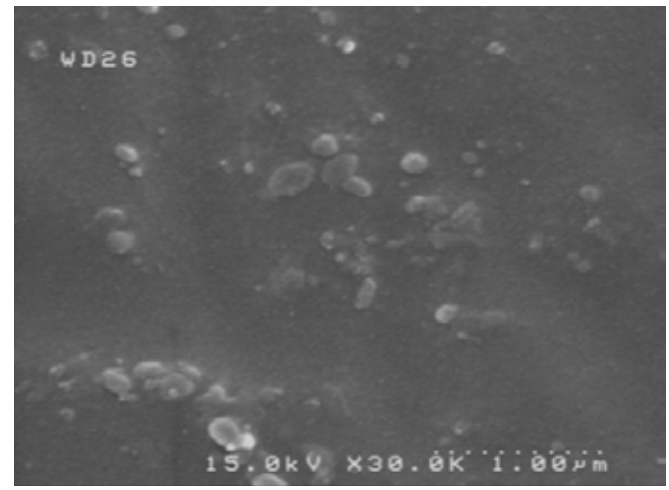
نمونه	MWCNT		متوسط زمان آسایش (s)	
	%v	%wt	$\tau_{m,r}$	τ_m
pt	۰	۰	۱	۳/۷۱
pt 0.15	۰/۰۸	۰/۱۵	۱/۲۵	٤/٦۳
pt 0.25	۰/۱۳۵	۰/۲۵	۲/۵۵	۹/٤٦
pt 0.5	۰/۲۷	۰/۵	۳۳	۱۲۲/٤۳
pt 1	۰/۵٤	۱	٤۸/۳۲	۱۷۹/۱٤
pt 1.5	۰/۸۱	۱/۵	٦۱	۲۲٦/۳
pt 2	۱/۱	۲	۹۲٦	۳٤۳/۵۵

شکل‌گیری فراکتال‌های فشرده مجزا می‌شود. زمانی که تجمع پراکنده نانولوله‌ها در بستر پلیمر شکل می‌گیرند، ماتریس پلیمری خوشه‌ها یا نانولوله‌ها را با یک لایه اتصال بین‌سطحی احاطه می‌کند. این لایه طی جریان برشی مانند محافظی کشسان رفتار می‌کند و باعث افزایش زمان آسایش می‌شود. با افزایش ترکیب درصد، درجه تجمع نیز افزایش می‌یابد، بنابراین آسایش هیبریدها با برهم‌کنش‌های داخل تجمع (ذره ـ ذره) یا اتصالات بیرونی (پلیمر ـ ذره) کنترل می‌شود. این برهم‌کنش‌ها سبب ایجاد زمان آسایش اضافی می‌شود (همان‌طورکه از نتایج $\tau_{m,r}$ نیز کاملاً مشخص است).

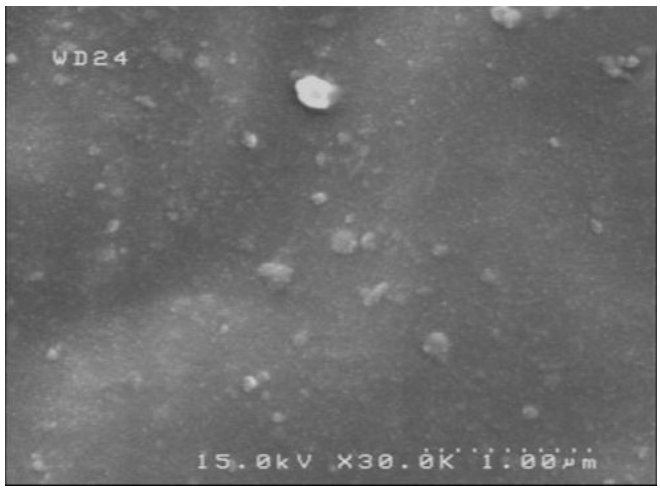
طبق نتایج جدول ۲، با افزایش مقدار MWCNT در سامانه PTMEG/MWCNT شاخص رئولوژیکی ($\tau_{m,r}$) که نشان‌دهنده برهم‌کنش‌های پلیمر و پرکننده است، در ترکیب درصد وزنی ۰/۵ افزایش قابل ملاحظه‌ای داشته است. این موضوع نشان‌دهنده تشکیل شبکه پیوسته‌ای از نانولوله‌ها در سامانه و افزایش برهم‌کنش میان ذرات و نیز پلیمر ـ ذره در این ترکیب درصد و بیشتر از آن است. با توجه به نتایج رئولوژیکی بیان‌شده، مشخص می‌شود که ذرات نانولوله کربنی چنددیواره در ماتریس پلیمری مدنظر به‌خوبی پراکنده و توزیع شده‌اند. آستانه زهش رئولوژیکی سامانه PTMEG/MWCNT در ترکیب درصد وزنی حدود ۰/۲۵ تا ۰/۵ است که درترکیب درصد ۰/۲۵ (Φ*) به‌تدریج تجمع میان نانولوله‌ها در سامانه رخ داده و با افزایش مقدار پرکننده در ۰/۵ درصد وزنی (Φ**) شبکه‌ای پیوسته از ذرات در سامانه ایجاد شده است.

آزمون شناسایی FE-SEM

در شکل۱۳- الف و ب به ترتیب تصویر FE-SEM با خط معیار ۱ μm



(الف)



(ب)

شکل۱۳- تصویر FE-SEM با خط معیار µm ۱ از پلی‌یورتان حاوی: (الف) ۰/۵ و (ب) ۰/۷۵ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی چنددیواره.

از نانوکامپوزیت پلی‌یورتان ـ نانولوله‌های کربنی چنددیواره در ترکیب درصدهای وزنی ۰/۵ و ۰/۷۵ نشان داده شده است. تصویر حاکی از وجود پراکنشی یکنواخت از نانولوله‌ها در بستر پلیمر است. همان‌طورکه در شکل۱۳- الف مشاهده می‌شود، با افزایش ترکیب درصد نانولوله‌ها در ماتریس به‌تدریج خوشه‌ها شکل می‌گیرند که اندازه آنها به حدود ۲۰۰ nm می رسد. در کنار این خوشه‌ها همچنان نانولوله‌های منفرد نیز به‌وضوح مشاهده می‌شوند که در پلیمر پراکنده شده‌اند. در ترکیب درصد وزنی ۰/۷۵ نیز اتصال خوشه‌ها با هم و تشکیل شبکه در نانوکامپوزیت مشاهده می‌شود. به علت کوچک‌بودن اندازه نانولوله‌ها، تصویر FE-SEM قابلیت نشان‌دادن سطح نانوکامپوزیت را در ترکیب درصدهای کمتر نداشت.

نتیجه‌گیری

در بررسی پراکنش MWCNT در سامانه مدنظر (پارامتر رئولوژیکی اول) نتایج حاکی از پراکنش مناسب نانولوله‌ها در هر دو سامانه بود. به دلیل همخوانی میان پرکننده و پلیمر به‌ویژه با عامل‌دارکردن سطح نانولوله‌ها به وسیله گروه‌های کربوکسیلیک، با افزایش مقدار پرکننده همچنان پراکنش مناسبی از ذرات در سامانه مشاهده شد. در بررسی چگونگی ایجاد ابرساختار در سامانه‌ها (پارامتر رئولوژیکی دوم)، آستانه زهش رئولوژیکی در سامانه PTMEG/MWCNT در ترکیب درصد وزنی حدود ۰/۲۵ تا ۰/۵ از MWCNT (۰/۱۳۵ تا ۰/۲۷ درصد حجمی) مشخص شد، در این محدوده بهبود چشمگیری در خواص رئولوژیکی سامانه از جمله افزایش قابل ملاحظه مدول کشسانی و گرانروی مشاهده می‌شود. در واقع در جزء حجمی Φ^* تجمع پراکنده‌ای از نانوذرات و خوشه‌ها در سامانه‌ها مشاهده شد و در جزء حجمی Φ^{**} شبکه‌ای پیوسته از خوشه‌ها در نانوکامپوزیت ایجاد شد. در بررسی مقدار برهم‌کنش پلیمر – MWCNT (پارامتر رئولوژیکی سوم) طیف آسایش سامانه با ترکیب درصدهای وزنی مختلف از MWCNT بررسی شد. نتایج نشان دادند، در هردو سامانه با افزایش مقدار نانوذرات و افزایش موقعیت‌های فعال به‌تدریج برهم‌کنش میان ماتریس ـ پرکننده قوی‌تر شده است. همچنین، علاوه بر گسترده‌ترشدن طیف آسایش زنجیرهای پلیمری، طیف به سمت زمان‌های بیشتر نیز حرکت می‌کند تا جایی که در نقطه Φ^{**}، افزایش قابل ملاحظه‌ای در $\tau_{m,r}$ مشاهده شد.

مراجع

1. Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., and Gorga R.E., Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, *J. Compos. Mater.*, **40**, 1511-1575, 2006.
2. Ma P.C., Siddiqui N., Marom G., and Kim J.K., Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-based Nanocomposites: A Review, *Composites: Part A*, **41**, 1345-1367, 2010.
3. Li X., Huang Y., and Li J., Study on Synthesis and Dispersion

Characteristics of MWNTs/ PBO Composites Prepared by In-Situ Polymerization, *Iran. Polym. J.,* **15**, 317-322, 2006.

4. Geng H.Z., Kim K.K., So K.P., Lee Y.S., Chang Y.K., and Lee Y.H., Effect of Acid Treatment on Carbon Nanotube-based Flexible Transparent Conducting Films, *J. Am. Chem. Soc*., **129**, 7758-7759, 2007.
5. Tibbetts G.G. and McHugh J.J., Mechanical Properties of Vapor-grown Carbon Fiber Composites with Thermoplastic Matrices, *J. Mater. Res*., **14**, 2871-2880, 1999.
6. Qian D., Dickey E.C., Andrews R., and Rantell T., Load Transfer and Deformation Mechanisms in Carbon Nanotube-polystyrene Composites, *Appl. Phys. Lett*., **76**, 2868–2870, 2000.
7. Qian D. and Dickey E.C., In-Situ Transmission Electron Microscopy Studies of Polymer-Carbon Nanotube Composite Deformation, *J. Microscopy*, **204**, 39–45, 2001.
8. Kwon J.Y. and Kim H.D., Preparation and Properties of Acid-treated Multiwalled Carbon Nanotube/Waterborne Polyurethane Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.,* **96**, 595-604, 2005.
9. Moniruzzaman M. and Winey K.I., Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes, *Macromolecules*, **39**, 5194-5205, 2006.
10. Ajayan P.M. and Schandler L.S., Single-walled Carbon Nanotube-Polymer Composites: Strength and Weakness, *Adv. Mater*., **12**, 750–753, 2000.
11. Agarwal B.D. and Broutman L.G., *Analysis and Performance of Fiber Composites,* Wiley, New York, USA, 355,1980.
12. Shuzhong G., Zhang C., Wang W., Liu T., Tjiu W.C., He C., and Zhang W.D., Preparation and Characterization of Polyurethane/ Multiwalled Carbon Nanotube Composites, *J. Polym. Compos*., **16**, 501-507, 2008.
13. Pill G.J., Kwang S.S., Min P., Jun Kyung K., Woo Nyon K., and Ho Gyu Y., Electrical Behavior of Polyurethane Composites with Acid Treatment-induced Damage to Multiwalled Carbon Nanotubes, *J. Appl. Polym. Sci*., **106**, 110-116, 2007.
14. Dai H., Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties, *Acc. Chem. Res*., **35**, 1035-1044, 2002.
15. Jang P.G., Suh K.S., Park M., Kim J.K., Kim W.N., and Yoon H.G., Electrical Behavior of Polyurethane Composites with Acid Treatment-induced Damage to Multi-walled Carbon Nanotubes, *J. Appl. Polym. Sci*., **106**, 110–116, 2007
16. Zhan Y.H., Patel R., Lavorgna M., Piscitelli F., Khan A., Xia H.S., Benkreira H., and Coates P., Processing of Polyurethane/ Carbon Nanotubes Composites Using Novel Minimixer, *Plast. Rubber Compos.,* **39**, 400-410, 2010.
17. Rahmatpour A., Kaffashi B., and Maghami S., Preparation and Rheological Properties of Functionalized Multi-walled Carbon Nanotube/Waterborne Polyurethane Nanocomposites, *J. Macromol. Sci. B*, **50**, 1834-1846, 2011.
18. Kotsilkova R., *Thermoset Nanocomposites for Engineering Applications,* Smithers Rapra, Cambridge, 279-297, 2007.
19. Kotsilkova R. , On the Processing-structure-properties Relationships of Mechanically and Thermally Enhanced Smectite/Epoxy Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci*., **97**, 2499–2510, 2005.
20. Kotsilkova R., Fragiadakis D., and Pissis P., Reinforcement Effect of Carbon Nanofillers in an Epoxy Resin System: Rheology, Molecular Dynamics, and Mechanical Studies, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys*., **43**, 522-533, 2005.
21. Kotsilkova R., *Relationship between Technology, Structure and Properties of Thermoset Nanocomposites,* DSc Thesis, Sofia, Bulgaria, 2005.
22. Kotsilkova R., Nesheva D., Nedkov I., Krusteva E., and Stavrev S., A Study on the Rheological, Electrical and Microwave Properties of Polymers with Nanosized Carbon Particles, *J. Appl. Polym. Sci*., **92**, 2220-2227, 2004.