

Agata Zubkiewicz¹, Anna Szymczyk¹, Sandra Paszkiewicz²

Wpływ starzenia termooksydacyjnego na właściwości mechaniczne elastomerowych nanokompozytów wzmocnionych nanorurkami węglowymi

W artykule przedstawiono wyniki badań stabilności termooksydacyjnej i wpływu starzenia termooksydacyjnego na masę cząsteczkową i właściwości mechaniczne nanokompozytów na osnowie elastomeru eterowo-estrowego z udziałem wielościennych nanorurek węglowych niefunkcjonalizowanych i funkcyjonalizowanych grupami –COOH (MWCNT, MWCNT-COOH). Multiblokowy kopolimer eterowo-estrowy, zastosowany jako osnowa nanokompozytu, był zbudowany ze sztywnych bloków poli(tereftalanu trimetyleny) (PTT) i giętkich bloków poli(oksytetrametylenowych) (PTMO). Wpływ udziału nanorurek na stabilność termiczną i termooksydacyjną oceniono za pomocą analizy termogravimetrycznej. Zbadano wpływ czasu starzenia termooksydacyjnego w podwyższonej temperaturze na właściwości mechaniczne i masę cząsteczkową badanych nanokompozytów i nienapełnionego kopolimeru PTT-PTMO. Stwierdzono, że obecność nanorurek węglowych poprawia stabilność termiczną i termooksydacyjną kopolimeru PTT-PTMO, a także wpływa na zwiększenie odporności na starzenie termooksydacyjne otrzymanych nanokompozytów.

Słowa kluczowe: elastomerowe nanokompozyty, nanorurki węglowe, starzenie termooksydacyjne, stabilność termiczna.

Effect of thermo-oxidative ageing on mechanical properties of elastomeric nanocomposites reinforced by carbon nanotubes

This paper presents the results of the studies on thermo-oxidative stability and the influence of thermo-oxidative ageing on the molecular mass and mechanical properties of nanocomposites based on copoly(ether-ester) elastomer filled with non-functionalized and functionalized by –COOH groups multi-wall carbon nanotubes (MWCNT, MWCNT-COOH). The multiblock poly(ether-ester) copolymer used as a polymer matrix in investigated nanocomposites was composed of rigid poly(trimethylene terephthalate) (PTT) blocks and flexible poly(tetramethylene oxide) (PTMO) blocks. The effect of nanotubes contribution on thermal and thermo-oxidative stability was evaluated by thermogravimetric analysis. The influence of the aging time at the elevated temperature on the copolymer molecular mass and mechanical properties of the tested nanocomposites and unfilled PTT-PTMO copolymer was investigated. It was found that the presence of carbon nanotubes improves the thermal and thermo-oxidative stability of the PTT-PTMO copolymer, as well as increases the resistance to thermo-oxidative ageing of the obtained nanocomposites.

Keywords: elastomeric nanocomposites, carbon nanotubes, thermo-oxidative aging, thermal stability.

¹Instytut Fizyki, ²Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie Al. Piastów 19, 70-310 Szczecin

Mgr inż. Agata Zubkiewicz ukończyła studia I stopnia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie na kierunku Nanotechnologia w specjalności polimerowe bio- i nanomateriały. Studia II stopnia ukończyła na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki ZUT w Szczecinie na kierunku Inżynieria Materiałowa w specjalności przetwórstwo tworzyw polimerowych. W 2017 roku rozpoczęła studia doktoranckie na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki ZUT w Szczecinie, które realizuje na kierunku Inżynieria Materiałowa.



1. Wprowadzenie

Multiblokowe kopolimery eterowo-estrowe są szczególną grupą materiałów, ze względu na ich wyjątkowe właściwości, łączące w sobie zalety elastomerów i tworzyw termoplastycznych. Cechują się zarówno elastycznością, jak i dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi w szerokim zakresie temperatury. Jako segment giętki polieterowy najczęściej stosuje się poli(1,4-oksytetrametylen) (PTMO), natomiast jako segment sztywny – poli(tereftalan butylenu) (PBT) [1–3]. Wzajemna niemieszalność sztywnych bloków poliestrowych i giętkich polieterowych sprawia, że w strukturze kopolimerów multiblokowych w wyniku nano- i mikroseparatoracji tworzą się co najmniej dwie fazy: faza twarda (odpowiedzialna za ich wytrzymałość mechaniczną i wpływająca na warunki przetwórcze) i miękka (odpowiedzialna za właściwości elastyczne).

W ostatnim czasie jest prowadzonych coraz więcej badań nad nową rodziną multiblokowych kopolimerów, gdzie blokiem sztywnym jest poli(tereftalan trimetyleny) (PTT) [4–6]. Istotną wadą kopolimerów eterowo-estrowych jest ich mała stabilność termiczna i mała odporność na starzenie termooksydacyjne. Jednak stosując odpowiednie stabilizatory i przeciwutleniające oraz wyjściowe substratów do ich syntezy, można uzyskać poliestrowe elastomery termoplastyczne charakteryzujące się doskonałymi właściwościami użytkowymi i znaczną odpornością na oddziaływanie różnych warunków środowiska.

W naszych wcześniejszych pracach wykazano, że wprowadzając do termoplastycznych elastomerów estrowych niewielkie ilości (do 0,5% mas.) nanorurek węglowych (CNT) lub napełniaczy grafenowych, można poprawić właściwości mechaniczne TPE i nadać im właściwości funkcjonalne (przewodnictwo elektryczne i termiczne, właściwości magnetyczne) [5, 7–11]. Nanorurki węglowe, ze względu na ich wyjątkowe właściwości chemiczne, mechaniczne, elektryczne, termiczne oraz duże wydłużenie i małą gęstość, wydają się być idealnymi napełniaczami, ponieważ wprowadzenie ich niewielkich ilości do kompozytu polimerowego powoduje znaczną poprawę jego właściwości [12].

Szymczyk i Rosłaniec opisali w pracy [13] mechanizmy degradacji termooksydacyjnej elastomerów estrowych opartych na poliestrach kwasu tereftalowego i polioksyalkilenach. Degradacja oksydacyjna kopoli(etero-estrów) z udziałem tlenu cząsteczkowego znajdującego się w powietrzu jest związana z reakcjami wolnych rodników lub makrorodników. Cząsteczka tlenu w podwyższonej temperaturze i w obecności światła inicjuje w kopolimerach reakcję rodnikową (1):

$$\text{RH} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{R}^{\bullet} + \text{HO}_2^{\bullet} \quad (1)$$

Powstały rodnik R^{\bullet} łatwo łączy się z następną cząsteczką tlenu, tworząc rodnik nadtlenkowy ROO^{\bullet} (2), który z kolei może bardzo łatwo oderwać proton

1. Introduction

Multiblock poly(ether-ester) copolymers are a specific group of materials, due to their unique properties, combining the advantages of elastomers and thermoplastics. They are characterized by both flexibility and good strength properties in a wide range of temperature. As the flexible segment, poly(tertramethylene oxide) (PTMO) is most often used, while as a rigid segment, polybutylene terephthalate (PBT) [1–3]. As a result of mutual immiscibility of polyester rigid blocks and polyether flexible blocks, in the structure of multiblock copolymers at least two phases are created: hard phase (responsible for the mechanical and processing properties) and soft phase (responsible for the elastic properties).

A new family of multiblock copolymers based on poly(trimethylene terephthalate) (PTT) as a rigid block have been more and more recently investigated [4–6]. However, in application of copoly(ether-esters) their low thermal stability and low resistance to thermo-oxidative ageing is an important disadvantage. By the proper choice of stabilizers and antioxidants as well as initial substrates for their synthesis it is possible to obtain the materials showing excellent useful properties and high resistance to various environmental conditions.

In our previous researches, it was shown that by introducing into thermoplastic ester elastomers small amounts (up to 0.5 wt.%) of carbon nanotubes (CNTs) or other graphene fillers or their hybrids the improvement of mechanical properties and giving them functional properties (electrical and thermal conductivity, magnetic properties) can be obtained [5, 7–11].

Carbon nanotubes, due to their unique chemical, mechanical, electrical and thermal properties and due to their large aspect ratio (L/D) and low density might seem to be the ideal fillers, because their introduction into the polymer composite in small amounts can result in a significant improvement of its properties [12].

Based on the literature review and their own research, Szymczyk and Rosłaniec described the mechanisms of thermooxidative degradation of ester elastomers based on terephthalic polyesters and polyoxyalkylenes in paper [13]. Oxidation degradation of copoly (ether-esters) with the participation of atmospheric molecular oxygen is associated with reactions of free radicals or macroradicals. The oxygen molecule at an elevated temperature and in the presence of light initiates a radical reaction in the copolymers (1):



The resulting radical R^{\bullet} is easily combined with another molecule of oxygen forming a radical peroxide ROO^{\bullet} (2), which in turn can easily detach the proton from a macromolecule leading to the formation of

z makrocząsteczki, co prowadzi do powstania wodorodadtlenku (ROOH) i makrorodnika R^* , co zapoczątkowuje reakcję łańcuchową (3).



Poprawę stabilności termicznej kopolimerów (etero-esterów) w trakcie syntezy, przetwórstwa i użytkowania gotowych wyrobów można uzyskać przez zastosowanie odpowiednich antyutleniaczy (przeciwutleniaczy) fenolowych lub aminowych o dużej zawadzie sterycznej, np. tetrakis(3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroksyfenylo)propionian) pentaerytrytolu, alkilowane difenylaminy i *p*-fenyldiaminy. Mechanizm ich działania omówiono w pracy [13]. Działanie przeciwutleniaczy polega na dostarczaniu elektronu lub atomu wodoru do reaktywnego rodnika alkilowego lub nadtlkowego obecnego w ośrodku polimerowym, co prowadzi do utlenienia cząsteczki przeciwutleniacza do stabilizowanego rezonansowo rodnika. Powstały rodnik jest wystarczająco trwały, aby nie wchodził w reakcje następujące z łańcuchami chronionego polimeru, dzięki czemu przerwany zostaje autokatalityczny proces wolnorodnikowy [13].

Jak wynika z danych literaturowych, nanokompozyty polimerowe wzmocnione nanorurkami węglowymi charakteryzują się również lepszą stabilnością termiczną i termooksydacyjną. Zostało również wykazane działanie stabilizujące fulerenów w kompozycjach z polistyrenem i kauczukiem polidimetylosiloksanowym [14, 15]. Nanorurki węglowe (CNT) mają powinowactwo elektronowe podobne do fulerenów (C_{60} , C_{70}), dlatego są zdolne do wyłapywania wolnych rodników w reakcjach łańcuchowych, takich jak polimeryzacja i termooksydacyjna degradacja polimerów [15]. Ich niezwykle działanie, polegające na wyłapywaniu rodników nadtlkowych i hydroksylowych, zostało wykazane, zarówno eksperymentalnie, jak i teoretycznie w wielu badanych układach [16]. Reakcje między CNT a wolnymi rodnikami są interpretowane w kategoriach dwóch różnych mechanizmów: transferu elektronów pomiędzy CNT a wolnymi rodnikami i tworzenia adduktów przez dodanie ich do sieci utworzonej przez atomy węgla o hybrydyzacji sp^2 (powierzchni grafenowej CNT) [16, 17] w efekcie ich wysokiej zdolności do oddawania elektronów. Zakłada się, że CNT ze względu na ich zdolność do akceptacji wolnych rodników (4) w kompozytach polimerowych mogą wykazywać działanie antyoksydacyjne.



Reakcja (4) jest reakcją konkurencyjną w stosunku do reakcji (2). W celu zweryfikowania tego założenia, zbadano aktywność antyoksydacyjną wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) w nanokompozytach blokowego kopolimeru poli(tereftalanu trimetyleny) z poli(oksytetrametylenem) (PTT-PTMO) podczas starzenia termooksydacyjnego.

hydroperoxide (ROOH) and macroradical R^* , which initiates a chain reaction (3).



The improvement of the thermal stability of copoly(ether-esters) during their synthesis, processing and use of finished products can be achieved by using appropriate phenolic antioxidants or amines with high steric hindrance, e.g. pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate), alkylated diphenylamine and *p*-phenyldiamine.

The mechanism of their degradation prevention is discussed in the aforementioned paper [13]. The antioxidants act by delivering an electron or a hydrogen atom to the reactive alkyl or proxy radical present in the polymeric medium, whereby the antioxidant molecule is oxidized to the resonance-stabilized radical. The resulting radical is sufficiently stable not to react with the chains of the protected polymer and thanks to this the autocatalytic free radical process is interrupted [13].

Many reports have shown also that polymer nanocomposites reinforced by carbon nanotubes are characterized by better thermal and thermo-oxidative stability. Also the stabilizing activity of fullerenes in systems with polystyrene and polydimethylsiloxane rubber has been shown [14, 15]. Carbon nanotubes (CNTs) have electron affinities similar to those of fullerenes (C_{60} , C_{70}) therefore they are capable of acting as radical scavengers in free radical chain reactions, including polymerization and the thermo-oxidative degradation of polymers [15]. Their remarkable activity scavenging for hydroxyl and superoxide radicals was demonstrated both experimentally and theoretically in many of the studied systems [16]. Reactions between CNT and free radicals were interpreted in terms of two different mechanisms: electron transfer and adduct formation by radical addition to sp^2 -hybridized CNT network as a result of the high CNT electron donor capability [16,17]. It is assumed that the CNTs used as integral part of polymer composites are able to show an antioxidant effect in these materials because of their radical accepting capacity (2).



Reaction (4) is a competitive reaction to the reaction (2). In order to verify this assumption, the antioxidative activity of MWCNT was investigated in nanocomposites based on poly(trimethylene terephthalate)-*block*-poly(tetramethylene oxide) (PTT-PTMO) multiblock copolymer as matrix during the thermo-oxidative ageing.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

Do otrzymania elastomeru eterowo-estrowego i nanokompozytów na jego podstawie wykorzystano: tereftalan dimetylu (DMT, Sigma-Aldrich), 1,3-propanodiol (PDO, Shell Chemicals), oligo(1,4-oksytetrametyleno)diol o masie cząsteczkowej 1000 g/mol (PTMG, Terathane 1000, Du Pont), antyutleniacz – *N,N'*-difenyleno-*p*-fenylenodiaminę (Bayer), katalizator – tetrabutoksytytan (Fluka) oraz wielościenne nanorurki węglowe zdyspergowane w *N*-metylopirolidynie (Sigma-Aldrich). Zastosowano dwa rodzaje wielościenne nanorurek węglowych: cienkie i krótkie MWCNT (średnica $D \cong 9,5$ nm, długość $L < 1,5$ μm , czystość $> 95\%$, Nanocyl, Belgia), oraz MWCNT funkcjonalizowane grupami –COOH (średnica $D \cong 10\text{--}20$ nm, długość $L < 20$ μm , [COOH] = 1,6% mas., czystość $> 95\%$, Cheap Tubes Inc., USA). Funkcjonalizowane MWCNT zostały otrzymane metodą osadzania z fazy gazowej (CVD) i poddane procesowi oczyszczania i funkcjonalizacji przez utlenianie w roztworze kwasów. Stopień czystości i funkcjonalizacja zostały potwierdzone w analizie metodą spektroskopii Ramana [9].

Osnowę nanokompozytów stanowił kopolimer PTT-PTMOT zawierający 40% mas. segmentów sztywnych poliestrowych politereftalanu trmetylenu (PTT) i 60% mas. segmentów giętkich polieterowych (PTMOT), nazwanych w dalszym tekście segmentami PTMO. Segment giętki składał się z estru kwasu tereftalowego i glikolu poli(oksytetrametylenowego) (PTMG), więc każda sekwencja PTMO zawierała jeden tereftalan. Nanokompozyty z udziałem 0,1 i 0,2% mas. MWCNT lub MWCNT-COOH otrzymano metodą polimeryzacji *in situ* według procedury przedstawionej we wcześniejsze pracach [7, 8, 18]. Ich charakterystykę przedstawiono w tabeli 1, a budowę chemiczną kopolimeru na rys. 1.

Stopień krystaliczności kopolimeru i nanokompozytów (x_c) wyznaczono z równania:

$$x_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0 (1 - w_{\text{CNT}}) \quad (4)$$

gdzie: ΔH_m oznacza entalpię topnienia próbki wyznaczoną z termogramów DSC, ΔH_m^0 (=146 J/g [7])

2. Experimental part

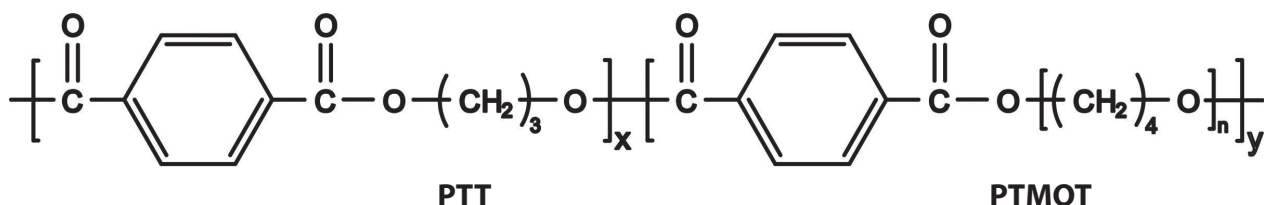
2.1. Materials

For preparation of copoly(ether-ester) elastomer and nanocomposites based on its matrix, the following materials were used: dimethyl terephthalate (DMT, Sigma-Aldrich), 1,3-propanediol (PDO, Shell Chemicals), poly(oxytetramethylene glycol) with molecular weight of 1000 g/mol (PTMG, Terathane 1000, DuPont); antioxidant – *N,N'*-diphenyl-*p*-phenylenediamine (Bayer); anhydrous, as catalyst tetrabutyl orthotitanate (Fluka) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) dispersed in anhydrous *N*-methyl-2-pyrrolidone (Sigma-Aldrich). Two types of multi-walled carbon nanotubes was used: thin and short MWCNT (diameter $D \cong 9,5$ nm, length $L < 1,5$ μm , purity $> 95\%$, Nanocyl, Belgium) and –COOH-functionalized MWCNT (diameter $D \cong 10\text{--}20$ nm, length $L < 20$ μm , [COOH] = 1.6 wt.%, Cheap Tubes Inc, USA). Functionalized MWCNT were obtained by chemical vapor deposition (CVD) method and purified/functionalized with oxidative acid treatment. Purity and functionalization of MWCNT was confirmed by Raman spectroscopy [9].

As polymer matrix for nanocomposites the PTT-PTMOT copolymer composed of 40 wt.% of poly(trimethylene terephthalate) (PTT) as a rigid polyester segments and of 60 wt.% of poly(oxytetramethylene) (PTMO) as a soft segments, named in next text as PTMO segment, was used. The flexible segment consisted of terephthalic acid ester and poly(oxytetramethylene) glycol (PTMG), therefore for each PTMO sequence there was one terephthalate unit. Nanocomposites containing 0.1 and 0.2 wt.% of MWCNT or MWCNT-COOH were prepared by polymerization *in situ* according to the procedure described in earlier papers [7, 8, 18]. Their characteristics are presented in Table 1 and the chemical structure of the synthesized PTT-PTMO block copolymer used as polymer matrix is presented in Fig. 1.

The degree of crystallinity of the copolymer and nanocomposites (x_c) was calculated using formula:

$$x_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0 (1 - w_{\text{CNT}}) \quad (4)$$



Rys. 1. Budowa chemiczna blokowego kopolimeru PTT-PTMO, gdzie: x, y oznacza odpowiednio stopień polimeryzacji segmentu sztywnego PTT i giętkiego PTMOT (segment ten zawiera jeden tereftalan (T)); $x = 3,65, y = 1, n \approx 14$.

Fig. 1. Chemical structure of PTT-PTMO block copolymer, where: x, y – degree of polymerization of rigid PTT and flexible PTMOT (this segment include one terephthalate unit (T)) segments, respectively; $x = 3,65, y = 1, n \approx 14$.

entalpię topnienia całkowicie krystalicznego PTT, a w_{CNT} udział masowy CNT w kompozycie.

Badany kopolimer PTT-PTMO i jego nanokompozyty z MWCNT w trakcie syntezy były stabilizowane *N,N'*-difenylo-*p*-fenylenodiaminą (DPPD). Jej zawartość w nienapełnionym kopolimerze i w nanokompozytach na jego podstawie wynosiła 0,5% mas. We wcześniejszej pracy [13] stwierdzono, że przeciwutleniacz aminowy DPPD wywiera korzystniejszy stabilizujący wpływ na przebieg syntezy kopolimeru (etero-estrów) i ich stabilność termooksydacyjną niż pochodne fenoli (Irganox 1010 lub Irganox 1098), lecz barwi polimer. Z powodu korzystniejszych stabilizujących właściwości zastosowano go jako przeciwutleniacz w syntezie nienapełnionego kopolimeru PTT-PTMO i nanokompozytów na jego podstawie.

2.2. Metodyka badań

Elastomer PTT-PTMO i nanokompozyty na jego podstawie były podane starzeniu termooksydacyjnemu metodą Geera, polegającą na ocenie zmian właściwości fizycznych (graniczna liczba lepkościowa, wytrzymałość na zerwanie) po określonym czasie ekspozycji w termostacie powietrznym z wymuszonym obiegiem powietrza (DIN 53508) w temperaturze 120°C. Starzenie prowadzono przez 10 tygodni, a próbki do badań pobierano co 2 tygodnie.

Próbki do badań starzeniowych przygotowano w postaci filmów o grubości 1 mm i wiosełek. Próbki w postaci filmów wykorzystano do badań granicznej liczby lepkościowej. Wiosełka wykorzystano do badań zmian właściwości mechanicznych.

where: ΔH_m is enthalpy of melting derived from melting peak area on DSC thermograms and ΔH_m^0 (=146 J/g [7]) is the enthalpy of melting for fully crystalline PTT, w_{CNT} is content of CNT in the composite.

PTT-PTMO copolymer and its nanocomposites with MWCNT were stabilized with *N,N'*-diphenyl-phenylenediamine (DPPD) during the synthesis. DPPD content in the unfilled copolymer and nanocomposites based on its matrix was 0,5 wt.%. In previous work [13], it was found that the DPD amine antioxidant has a better stabilizing effect on the synthesis of poly (ether-ester) and its thermooxidative stability than the phenol derivatives (Irganox 1010 or Irganox 1098), but it dyes the polymer. Because of the more favorable stabilizing properties, it was used as an antioxidant in the synthesis of unfilled PTT-PTMO copolymer and nanocomposites on its matrix.

2.2. Methods

The PTT-PTMO elastomer and nanocomposites based on its matrix were thermo-oxidative aged by using Geer method which allows to evaluate changes in their physical properties (limiting viscosity number, tensile strength) after exposure for a specific period time in thermostat with air circulation (DIN 53508) and at temperature of 120°C. Samples were aged for 10 weeks, and every 2 weeks samples were taken to tests. Samples for ageing tests were prepared in the form of 1 mm thick films and dumbbells. Samples in the form of films were used to study of limiting

Tabela 1. Charakterystyczne właściwości nanokompozytów PTT-PTMO/MWCNT

Table 1. The characteristic properties of PTT-PTMO/MWCNT nanocomposites

	Rodzaj nanorurek/ Type of nanotubes	Udział MWCNT/ Content of MWCNT % mas.	$[\eta]$ dl/g	T_{g1} °C	T_{g2} °C	T_m °C	T_c °C	x_c %
PEE/0	–	0	1,72	–68	46	186	86	15,3
PEE1/0.1	MWCNT	0,1	1,44	–68	45	186	97	16,7
PEE1/0.2	MWCNT	0,2	1,36	–68	44	188	111	15,5
PEE2/0.1	MWCNT-COOH	0,1	1,65	–67	44	187	116	15,6
PEE2/0.2	MWCNT-COOH	0,2	1,57	–67	44	189	142	14,0

$[\eta]$ – graniczna liczba lepkościowa wyznaczona metodą opisaną poniżej w metodyce badań; T_{g1} , T_{g2} – wartości temperatury zeszklenia odpowiednio amorficznej fazy polieterowej i amorficznej fazy poliesterowej; T_m , T_c – odpowiednio wartości temperatury topnienia i krystalizacji poliesterowej fazy twardej; x_c – stopień krystaliczności.

$[\eta]$ – limiting viscosity number; T_{g1} , T_{g2} – glass transition temperature of soft polyether phase and amorphous polyester phase, respectively; T_m , T_c – melting and crystallization point of crystalline hard phase, respectively; x_c – degree of crystallinity.

Wytrzymałość na rozciąganie próbek przed starzeniem i po nim zbadano za pomocą maszyny wytrzymałościowej Instron 5566 wyposażonej w bezkontaktowy ekstensometr optyczny typu AVE oraz oprogramowanie Bluehill 2. Do zaciskania próbek zastosowano pneumatyczne uchwyty boczne Instron 1 kN. Badania przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 527-2:1998. Szybkość rozciągania wynosiła 50 mm/min.

Zmiany masy cząsteczkowej nienapełnionego kopolimeru PTT-PTMO i osnowy nanokompozytów oszacowano z pomiarów granicznej liczby lepkościowej $[\eta]$, która została wyznaczona przy użyciu wiskozymetru kapilarnego Ubbelohde'a (type Ic, $K = 0,03294$). Badania wykonano w temperaturze 30°C dla roztworów kopolimeru i nanokompozytów o stężeniu 0,5 g/cm³ przygotowanych w mieszaninie fenolu i 1,1,2,2-tetrachloroetanu (60:40).

Stabilność termiczną i termooksydacyjną badanych nanokompozytów oceniono za pomocą analizy termogravimetrycznej zgodnie z normą PN-93/C-89431. Pomiar przeprowadzono w termogravimetrze SETARAM TG-DSC 92-16. Materiały ogrzewano z szybkością 10°C/min w zakresie temperatury 20–600°C w atmosferze inertej (argon) i w atmosferze utleniającej – suchego, syntetycznego powietrza ($N_2 : O_2 = 80 : 20$).

Strukturę nanokompozytów PTT-PTMO/MWCNT badano metodą skaningowej mikroskopii elektronicznej (SEM), używając mikroskopu skaningowego typu JSM-6100 produkcji firmy JOEL. Próbki do badań przygotowano w formie przełomów w temperaturze zbliżonej do temperatury ciekłego azotu, które następnie w atmosferze próżni napyłano złotem.

3. Wyniki badań i dyskusja

Analiza zdjęć SEM struktur przełomów badanych nanokompozytów PTT-PTMO/MWCNT potwierdza ją uzyskanie dobrej dyspersji nanorurek w osnowie polimerowej (rys. 2). Na zdjęciach SEM są widoczne pojedyncze nanorurki wyciągnięte z materiału nanokompozytu w trakcie wykonywania przełomu. Grupy karboksylowe przyłączone do nanorurek węglowych mogą oddziaływać z ugrupowaniami estrowymi zawartymi w bloku poliestrowym PTT. Są to słabe wiązania wodorowe. Kim i inni [19] potwierdzili występowanie tego typu oddziaływań wodorowych między grupami COOH nanorurek węglowych i grupami estrowymi poli(2,6-naftalanu etylenu) (PEN) w nanokompozytach na jego osnowie.

Wykazano wcześniej na przykładzie nanokompozytów opartych na homopolimerze PTT, że funkcjonalizacja MWCNT grupami COOH znacznie poprawiła ich dyspersję w osnowie PTT, ale również znacząco wpłynęła na wartość przewodnictwa elektrycznego.

viscosity number. Dumbbell-shaped samples were used to study of changes in mechanical properties.

Tensile strength of the samples before and after ageing was determined during uniaxial tensile test on Instron 5566 testing machine equipped with an AVE type non-contact optical long travel extensometer and the Bluehill 2 software. Measurements were performed according PN-EN ISO 527-2:1998 standard. The tensile rate was 50 mm/min.

The changes in molecular mass of the unfilled PTT-PTMO copolymer and polymer matrix of nanocomposites were estimated based on measurements of the limiting viscosity number. The limiting viscosity number $[\eta]$ was performed using Ubbelohde-type glass capillary viscometers (type Ic, $K = 0.03294$). Measurements were carried out at temperature of 30°C using solution of copolymer and nanocomposite dissolved in a phenol/1,1,2,2-tetrachlorethane (60/40 by weight) at concentration 0.5 g/cm³.

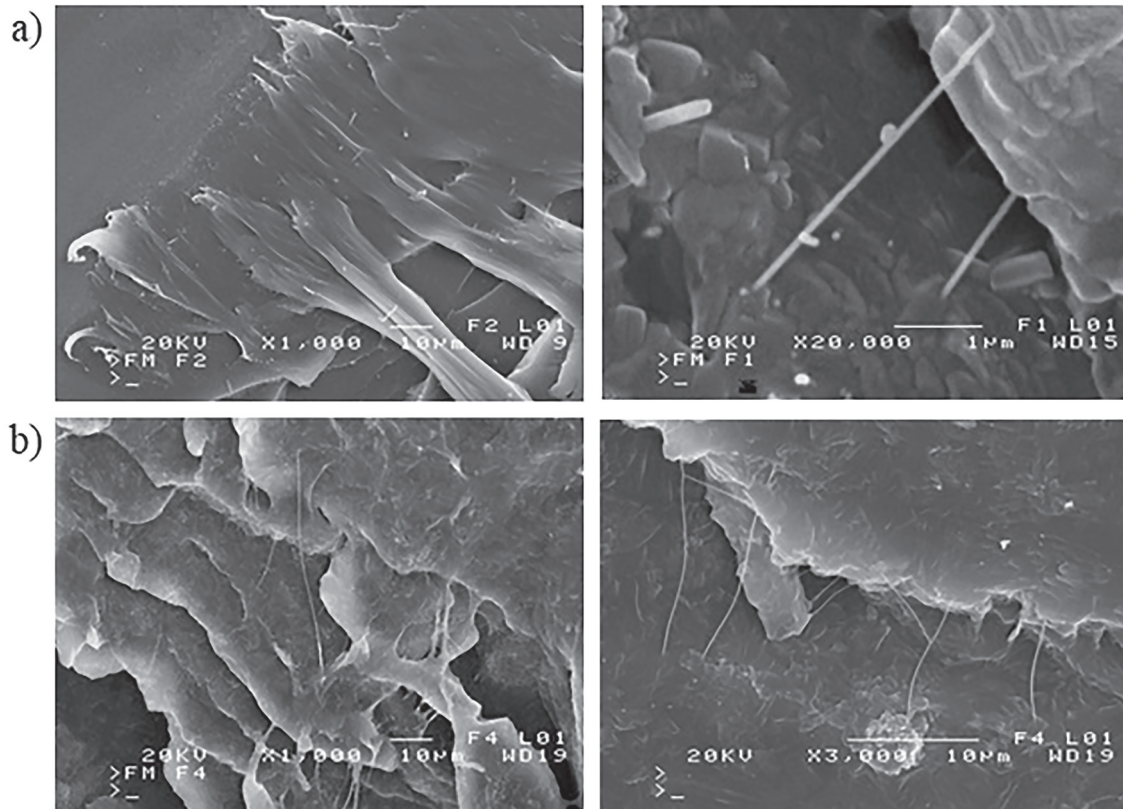
The thermal and thermo-oxidative stability of the investigated nanocomposites was evaluated by using thermogravimetric analysis according to the PN-93/C-89431 standard. Measurements were performed on SETARAM TG-DSC 92-16 thermogravimeter. Samples were heated at rate of 10°C/min in the temperature range from 20 to 600°C in inert atmosphere (argon) and in oxidative atmosphere – dry synthetic air ($N_2 : O_2 = 80 : 20$ vol. %).

The structure of PTT-PTMO/MWCNT nanocomposites was studied by scanning electron microscope (SEM) using JOEL type JSM-6100 SEM microscope. The samples were cryofractured at temperature near to temperature of liquid nitrogen, and then vacuum coated with a thin gold film.

3. Results and discussion

Analysis of SEM images of the structure of the fractured surfaces of PTT-PTMO/MWCNT nanocomposites confirm the achievement of good dispersion of nanotubes in polymer matrix (Fig. 2). On the SEM images are visible single nanotubes pull out of the nanocomposite material during its fracturing. Carboxylic groups attached to carbon nanotube surface bond them to the polymer matrix limiting the formation of agglomerates. Therefore, functionalization of nanotubes allows obtaining stronger interactions at the interface, which results in better mechanical properties of the composites.

The carboxyl groups attached to the carbon nanotubes may interact with the ester moieties contained in the PTT polyester block. These are weak hydrogen bonds. Kim and others [19] confirmed the presence of this type of hydrogen interactions between COOH groups of carbon



Rys. 2. Zdjęcia SEM nanokompozytów PTT-PTMO/MWCNT: a) 0,2% mas. MWCNT-COOH, b) 0,2% mas. MWCNT
Fig. 2. SEM images of PTT-PTMO/MWCNT nanocomposites: a) 0.2 wt.% MWCNT-COOH, b) 0.2 wt.% MWCNT

Nanokompozyty PTT z udziałem niemodyfikowanych nanorurek [20] wykazywały próg perkolacji elektrycznej przy udziale wynoszącym 0,1% mas. MWCNT, natomiast nanokompozyty z udziałem funkcjonalizowanych MWCNT przy udziale 0,4% mas. [21].

Funkcjonalizacja nanorurek pozwala zatem na uzyskanie silniejszych oddziaływań na granicy faz pomiędzy CNT i polimerem, co powinno skutkować lepszymi właściwościami mechanicznymi kompozytów. Na zdjęciach SEM są widoczne końce nanorurek ściśle osadzone w osnowie kopolimeru PTT-PTMO. Siły oddziaływań pomiędzy nanorurkami a osnową polimeru są największe na zakończeniach nanorurek, gdzie znajduje się najwięcej grup $-COOH$ [7, 20].

W zależności od zastosowanej metody syntezy i sposobu izolacji, nanorurki mogą być zakończone czaszami, które charakteryzują się większymi naprężeniami w porównaniu z powierzchniami ich ścian bocznych. Sprawia to, że miejsca te są bardziej reaktywne niż powierzchnie boczne, co ułatwia ich chemiczną modyfikację. Dlatego też, wprowadzenie grup funkcyjnych może następować już w momencie oczyszczania zsyntezowanych nanorurek, kiedy surowy materiał poddaje się oczyszczaniu za pomocą mocnych kwasów, głównie azotowego(V). Powoduje to otwarcie końców nanorurek i wprowadzenie tlenowych grup funkcyjnych zarówno na ich końcach,

nanotubes and ester groups of (poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN) in nanocomposites on its matrix.

It was previously shown for nanocomposites based on PTT homopolymer that the functionalization of MWCNT with COOH groups significantly improved their dispersion in the PTT matrix but also significantly influences on their electrical conductivity. PTT nanocomposites with unmodified MWCNT [20] showed the electrical percolation threshold at around 0.1 wt.%, whereas the electrical percolation threshold for composites with functionalized appeared at 0.4 wt.% [21].

On SEM images ends of nanotubes tightly embedded in the PTT-PTMO copolymer matrix are visible. The forces of interactions between nanotubes and the polymer matrix are the greatest at the ends of the nanotubes, where the most of $-COOH$ groups are located [7, 20]. Depending on the method of synthesis and isolation method, the ends of nanotubes may be closed with fullerene caps, which are characterized by greater stress compared to the surfaces of their side walls. As a result, these sites are more reactive than side surfaces, which facilitate the chemical modification of these sites. Therefore, the introduction of functional groups may occur already during purification of the synthesized nanotubes, when the raw material is purified by treatment with strong acids, mainly nitric(V)

jak i na ścianach bocznych, w miejscach defektów. Obecność grup $-COOH$ na końcach MWCNT wynika również z tego, że silne utleniacze użyte do ich modyfikacji także działają destrukcyjnie na zakończenia nanorurek i powodują pojawianie się grup karboksylowych w miejscach defektów oraz tam, gdzie ścianka nanorurki uległa rozerwaniu.

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono wyniki badań wpływu udziału nanorurek węglowych na stabilność termooksydacyjną i termiczną nanokompozytów z ich udziałem. Wykresy przedstawiają ubytek masy (TGA) i pochodną ubytku masy (DTG) odpowiednio w atmosferze utleniającej (powietrze) i w atmosferze inertej (argon). Ubytek masy dla czystego kopolimeru PTT-PTMO w atmosferze powietrza rozpoczyna się w ok. $260^{\circ}C$. Dodatek niefunkcjonalizowanych nanorurek węglowych zwiększył stabilność termooksydacyjną kopolimeru PTT-PTMO (wzrost temperatury początku degradacji o ponad $50^{\circ}C$). Degradacja termooksydacyjna kopolimeru oraz nanokompozytów na jego osnowie przebiega w trzech etapach, co jest typowe dla blokowych kopolimerów (etero-estrów) (PEE) opartych na PTMO. Wiadomo, że najsłabszym wiązaniem w elastomerach PEE, a zatem najbardziej podatne na rozszczepienie w niższej temperaturze jest wiązanie C–O (322 kJ/mol, dla porównania 342 kJ/mol dla wiązania C–C) [22]. Różnica 20 kJ/mol w sile tych wiązań wskazuje, że wiązania te będą ulegać rozpadowi przy porównywalnych szybkościach przy różnicy temperatury wynoszącej ok. $50^{\circ}C$ [23]. Dlatego połączenia eterowe w segmencie giętkim (PTMO) są nietrwałe termicznie i łatwo się utleniają. Rozpad PEE jest związany z dysocjacją homolityczną wiązania eterowego. Proces utleniania zainicjowany w PTMO (tworzącym segment giętki w badanym kopolimerze) następuje zwykle w temperaturze ok. $160^{\circ}C$, powodując niewielki przyrost masy. Następnie w wyższej temperaturze w wyniku rozkładu powstałych wodoroadtlenków powstają m.in. lotne aldehydy oraz odpowiednie oligomery zawierające ugrupowania CHO. Proces ten przebiega do chwili, gdy w lotnych produktach przestanie występować tetrahydrofuran (jeden z produktów procesu degradacji sekwencji oksytetrametylenowych) [13]. Natomiast termiczna i termooksydacyjna degradacja kopolimeru PTT-PTMO lub PTT zaczyna się w temperaturze powyżej $250^{\circ}C$ (rys. 3 i 4), gdy odtwarzają się na końcach łańcucha grupy karboksylowe, co powoduje dalszy rozkład polimeru, aż do jego całkowitej destrukcji [13].

W przypadku wszystkich otrzymanych nanokompozytów, podobnie jak w przypadku niemodyfikowanego polimeru PTT-PTMO, całkowity rozkład nastąpił w temperaturze ok. $540^{\circ}C$. Maksymalna szybkość rozkładu przypadała na ok. $400^{\circ}C$. Wiadac wyraźnie, że nanorurki węglowe w największym stopniu wpływały na pierwszy etap degradacji termooksydacyjnej zachodzący w zakresie temperatury 260 – $350^{\circ}C$, związany z degradacją segmentów

acid. This opens the ends of the nanotubes and introduces oxygen functional groups at their ends as well as on the side walls, at the defect sites. The presence of $-COOH$ groups at the ends of MWCNT results from the fact that the strong oxidants used for their modification can also destructively affect the end of the nanotubes and cause the appearance of carboxyl groups at the defect sites and in the places where the wall of the nanotube was broken.

On Figures 3 and 4 are presented results of the investigations of the influence of carbon nanotubes on thermal and thermo-oxidative stability of nanocomposites with their content. The curves show mass loss (TGA) and derivative of mass loss (DTG) in the oxidizing atmosphere (air) and inert atmosphere (argon), respectively. The mass loss for the unfilled PTT-PTMO copolymer in air atmosphere starts at about $260^{\circ}C$. The addition of carbon nanotubes, in particular without attached carboxylic groups, increased the thermo-oxidative stability of the PTT-PTMO copolymer (an increase in the temperature of the beginning of degradation by more than $50^{\circ}C$). The thermo-oxidative degradation of the a copolymer and nanocomposites based on its matrix takes place in three weight loss stages, which is typical for block copoly(ether-esters) (PEE) based on PTMO. It is known that, the weakest bond in the PEE backbone, and therefore the most susceptible to scission at lower temperature, is the C–O bond (322 kJ/mol vs. 342 kJ/mol for the C–C bonds) [22]. A difference of 20 kJ/mol in bond strength insinuate that the bonds will undergo scission at comparable rates at temperature difference of ca. $50^{\circ}C$ [23]. Therefore, the ether bonds in the flexible segment (PTMO) are thermally unstable and prone to oxidation. The degradation of PEE is associated with the homolytic dissociation of the ether bond. The oxidation process initiated in PTMG (constituting the flexible segment in the investigated copolymer) usually takes place at a temperature of about $160^{\circ}C$ causing a slight increase of mass and then at higher temperatures due to decomposition of the resulting hydroperoxides the volatile aldehydes and corresponding low-molecular polymers containing CHO groups. This process proceeds until tetrahydrofurane (one of the products of the oxytetramethylene sequence degradation process) ceases to appear in volatile products [13]. However the thermal and thermo-oxidative degradation of the PTT-PTMO copolymer or PTT starts at temperatures above $250^{\circ}C$ (Fig. 3, 4), when carboxylic groups are reproduced at the ends of the polymer chain causing the further polymer degradation, until its destruction is fully completed [13].

In the case of all obtained nanocomposites, as in the case of the neat PTT-PTMO polymer their total decomposition occurred at about $540^{\circ}C$. The maximum rate of decomposition was about $400^{\circ}C$. It is clearly shown that carbon nanotubes have the greatest influence on the first decomposition stage that occur in

giętkich (PTMO) (rys. 3). Temperatury odpowiadające ubytkowi masy 5%, 10%, 50% oraz temperaturę odpowiadającą maksimum szybkości ubytku masy (T_{DTG2}) na drugim etapie degradacji zachodzącym w zakresie temperatury 350–450°C zestawiono w tabeli 2. Na trzecim etapie zachodzącym w zakresie 450–600°C odbywa się rozkład nielotnej pozostałości. Temperatura odpowiadająca ubytkowi masy 10% w przypadku nanokompozytów była wyższa o 22–52°C od temperatury odpowiadającej takiemu samemu ubytkowi masy dla nienapełnionego kopolimeru blokowego. Badania stabilności termicznej nanokompozytów w atmosferze obojętnej nie wykazały wpływu udziału MWCNT w kopolimerze na poprawę jego stabilności termicznej. Degradacja termiczna przebiegała jednoetapowo w zakresie temperatury 320–450°C. Na podstawie analizy TGA można stwierdzić, że nanorurki węglowe mogą wychwytywać wolne rodniki, powodując poprawę stabilności termooksydacyjnej nanokompozytów z ich udziałem.

Zauważono, że wraz z czasem starzenia zmianie ulegał wygląd próbek (Rys. 5). Po 4 tygodniach przebywania materiałów w komorze starzeniowej, na powierzchni próbek nanokompozytów pojawiał się jasny nalot. Ponadto zmianie uległa barwa czystego kopolimeru PTT-PTMO, z kremowej na jasno ceglasto-czerwoną (Rys. 5a). Jasny nalot na powierzchni nanokompozytów (Rys. 5b) świadczy o pojawieniu się produktów utleniania polimeru na powierzchni próbki. Po upływie 48 dni na próbkach pojawiały się także drobne pęknięcia.

the temperature range from 260 to 350°C, and is associated with the decomposition of flexible segments (PTMO) (Fig. 3). Temperatures corresponding to 5%, 10%, 50% weight loss and temperature corresponding to the maximum of mass loss rate (T_{DTG2}) in the second degradation step occurring in the temperature range from 350 to 450°C are presented in table 2. In the third stage taking place in the range from 450 to 600°C, decomposition of the non-volatile residue takes place.

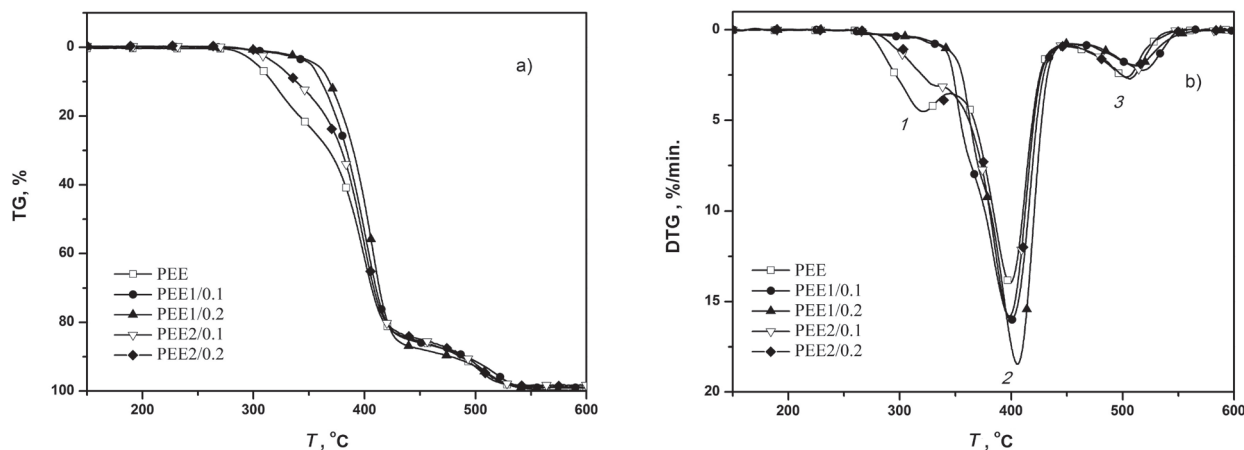
In the case of nanocomposites the temperature corresponding to 10% weight loss was 22–52°C higher than temperature corresponding to the same weight loss of the neat block copolymer. Investigations of thermal stability of nanocomposites in an inert atmosphere did not show the influence of MWCNT on the improvement of thermal stability of copolymer. Thermal degradation proceeded in one step in the temperature range from 320°C to 450°C. Based on the TGA analysis, it can be stated that carbon nanotubes can act as free radicals scavengers, resulting in improved thermo-oxidative stability of nanocomposites with their participation.

It was noted the appearance of a bright tarnish on the samples surfaces after 4 weeks in the aging chamber (Fig. 5). In addition, the color of the neat PTT-PTMO copolymer changed from the light cream to light brick-red (Fig. 5a). A bright tarnish on the surface of nanocomposites (Fig. 5b) shows the appearance of polymer oxidation products on it. After 48 days of

Tabela 2. Temperatury odpowiadające 5, 10, 50%, ubytku masy, temperatura odpowiadająca maximum szybkości ubytku masy (T_{DTG2}) oraz zawartość popiołu w 600°C dla otrzymanych nanokompozytów w atmosferze utleniającej i w argonie

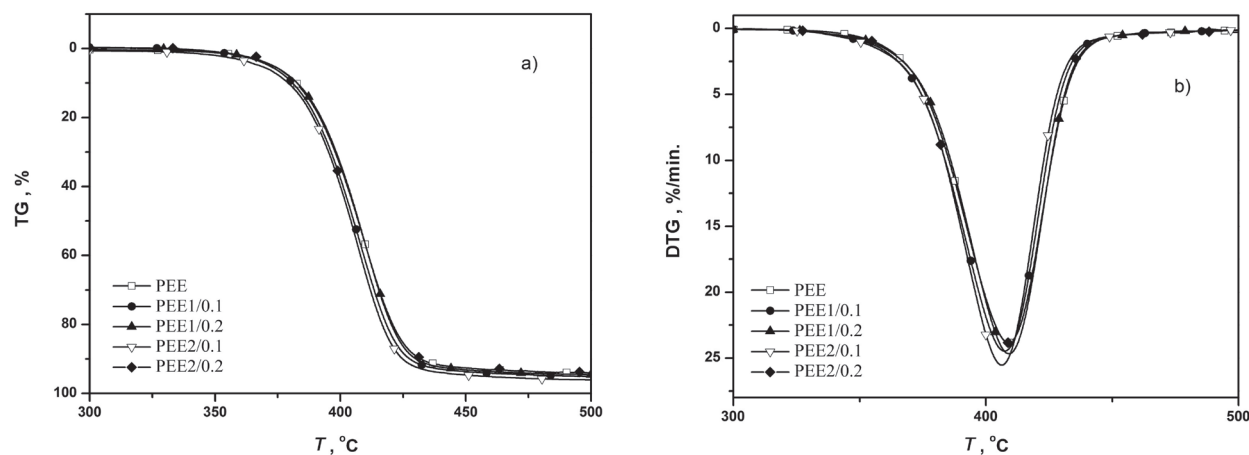
Table 2. Temperatures corresponding to 5, 10 and 50 % weight loss and ash content at 600°C for the obtained nanocomposites in air and argon atmosphere

Material Sample	$T_{5\%}$ °C	$T_{10\%}$ °C	$T_{50\%}$ °C	T_{DTG2} °C	Zawartość popiołu w 600°C Ash content at 600°C %
Pomiary przeprowadzone w atmosferze utleniającej Measurements carried out in an oxidizing atmosphere					
PEE	303	317	392	399	0,95
PEE1/0.1	352	361	398	400	0,94
PEE1/0.2	356	368	403	406	1,03
PEE2/0.1	321	339	395	398	1,17
PEE2/0.2	325	339	396	399	1,94
Pomiary przeprowadzone w argonie Measurements carried out in argon					
PEE	373	382	407	408	4,05
PEE1/0.1	372	381	405	408	4,15
PEE1/0.2	373	383	407	409	4,77
PEE2/0.1	368	379	404	406	4,22
PEE2/0.2	375	383	405	405	4,37



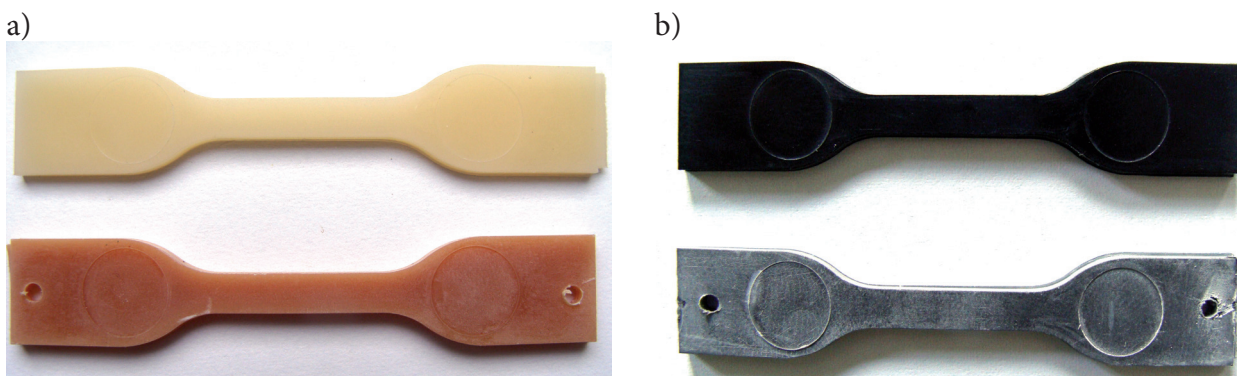
Rys. 3. Wykresy: a) ubytku masy (TG) i b) szybkości ubytku masy (DTG) w funkcji temperatury dla polimeru PTT-PTMO i nanokompozytów PTT-PTMO/MWCNT w powietrzu przy szybkości grzania 10°C/min

Fig. 3. Curves of: a) weight loss (TG) and b) derivative of mass loss (DTG) versus temperature for neat PTT-PTMO and PTT-PTMO/MWCNT nanocomposites in an air atmosphere at heating rate 10°C/min



Rys. 4. Wykresy a) ubytku masy (TG) i b) pochodnej ubytku masy (DTG) w funkcji temperatury dla kopolimeru PTT-PTMO i nanokompozytów PTT-PTMO/MWCNT w atmosferze argonu przy szybkości grzania 10°C/min

Fig. 4. Curves of a) weight loss (TG) and b) weight loss rate (DTG) versus temperature for neat PTT-PTMO copolymer and PTT-PTMO/MWCNT nanocomposites in argon atmosphere at heating rate of 10°C/min



Rys. 5. Zdjęcia kopolimeru PTT-PTMO (a) i nanokompozytu PTT-PTMO/MWCNT-0,1% mas. (b) przed (górne wiśelko) i po 4-tygodniowym starzeniu (dolne wiśelko)

Fig. 5. Photos of the PTT-PTMO copolymer (a) and PTT-PTMO/MWCNT-0.1 wt.% nanocomposite (b) before (top dumbbell-shaped sample) and after 4 weeks of ageing (bottom dumbbell-shaped sample)

Na rysunku 6 przedstawiono zmiany wartości granicznej liczby lepkościowej $[\eta]$ w funkcji czasu starzenia badanych materiałów. Analiza zmian wartości $[\eta]$ w funkcji czasu starzenia wskazuje, że nanokompozyty przed procesem starzenia mają niższe wartości granicznej liczby lepkościowej od czystego kopolimeru PTT-PTMO, co może świadczyć o ich nieznacznie niższej masie cząsteczkowej. Polikondensacja *in situ* była prowadzona do momentu uzyskania zakładanej lepkości stopu, a ponieważ nanorurki węglowe powodują zwiększenie lepkości stopu, uzyskany kopolimer, stanowiący osnowę nanokompozytu, może mieć nieznacznie niższą masę cząsteczkową niż kopolimer syntezowany bez udziału nanorurek węglowych. Obecność nanorurek węglowych w mieszaninie reakcyjnej nie wpłynęła na przebieg syntezy kopolimeru. Pierwszy etap syntezy obejmował wymianę estrową pomiędzy tereftalanem dimetylu (DMT) i 1,3-propanodiolem (PDO), a drugi reakcją polikondensacji otrzymanego w pierwszym etapie tereftalanu bis(3-hydroksypropylu) i glikolu poli(oksytetrametylenowego) (PTMG) wprowadzonego na drugim etapie do mieszaniny reakcyjnej. Zarówno na pierwszym, jak i drugim etapie syntezy odebrano wyliczoną teoretycznie ilość metanolu i PDO. Badania struktury chemicznej kopolimeru PTT-PTMO stanowiącego osnowę nanokompozytu (otrzymanego po odsączeniu MWCNT) metodą spektroskopii NMR potwierdziły jego budowę chemiczną i udział poszczególnych bloków w kopolimerze, udziały bloków PTT w kopolimerze nie różniły się więcej niż o 0,5% mas.

W miarę upływu czasu przebywania próbek w 120°C zauważono wyraźne zmniejszenie się wartości $[\eta]$, co wskazuje na postępującą degradację łańcucha polimerowego, a w rezultacie na zmniejszenie się jego masy cząsteczkowej. Po upływie 10 tygodni najmniejsze obniżenie wartości $[\eta]$ zaobserwowano dla nanokompozytów zawierających funkcjonalizowane MWCNT.

Na rysunku 7 przedstawiono reprezentacyjne krzywe naprężenie-wydłużenie dla kopolimeru PTT-PTMO i nanokompozytów PTT-PTMO/MWCNT przed procesem starzenia, oraz po 2 i 4 tygodniach starzenia termooksydacyjnego. Wraz z upływem czasu widoczne jest obniżenie wytrzymałości na rozciąganie materiałów, oraz wydłużenia przy zerwaniu (rys. 8).

Rys. 6. Zmiana granicznej liczby lepkościowej nanokompozytów i nienapełnionego kopolimeru PTT-PTMO w funkcji czasu starzenia termooksydacyjnego

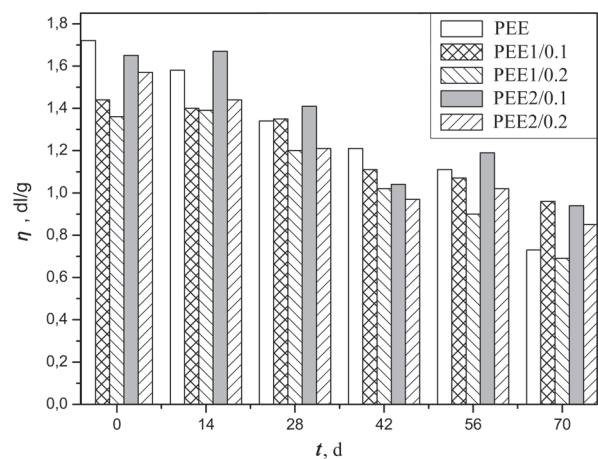
Fig. 6. Change in the intrinsic viscosity number of nanocomposites and unfilled PTT-PTMO copolymer as a function of thermo-oxidative ageing time

ageing, the appearance of the small cracks on the sample surfaces was observed.

Figure 6 shows the changes in the limiting viscosity number $[\eta]$ as a function of the aging time of the tested materials. Analysis of changes in the values of $[\eta]$ as a function of aging time indicates that nanocomposites before the aging process have lower values of $[\eta]$ in comparison to the unfilled PTT-PTMO copolymer due to their slightly lower molecular weight. *In situ* polycondensation was carried out until the assumed melt viscosity was reached and because the carbon nanotubes cause an increase in the melt viscosity, the obtained copolymer constituting the nanocomposite matrix may have a slight lower molecular weight than the copolymer synthesized without the participation of carbon nanotubes. The presence of carbon nanotubes in the reaction mixture did not affect the synthesis of the copolymer. The first stage of the synthesis include ester exchange between dimethyl terephthalate (DMT) and 1,3-propanediol (PDO), and the second stage it was the polycondensation reaction of the bis(3-hydroxypropyl) terephthalate and obtained in the first stage and poly(oxytetramethylene glycol) PTMG introduced into reaction mixture in the second stage [7]. In the first stage and in the second stage of the synthesis, the theoretically calculated amounts of methanol and PDO were collected. Studies on the chemical structure of the PTT-PTMO copolymer constituting the nanocomposite matrix (obtained after MWCNT filtration) by ¹H-NMR spectroscopy confirmed its chemical structure and content of individual blocks in the copolymer, where the PTT blocks in the copolymer did not differ more than 0.5 wt.%.

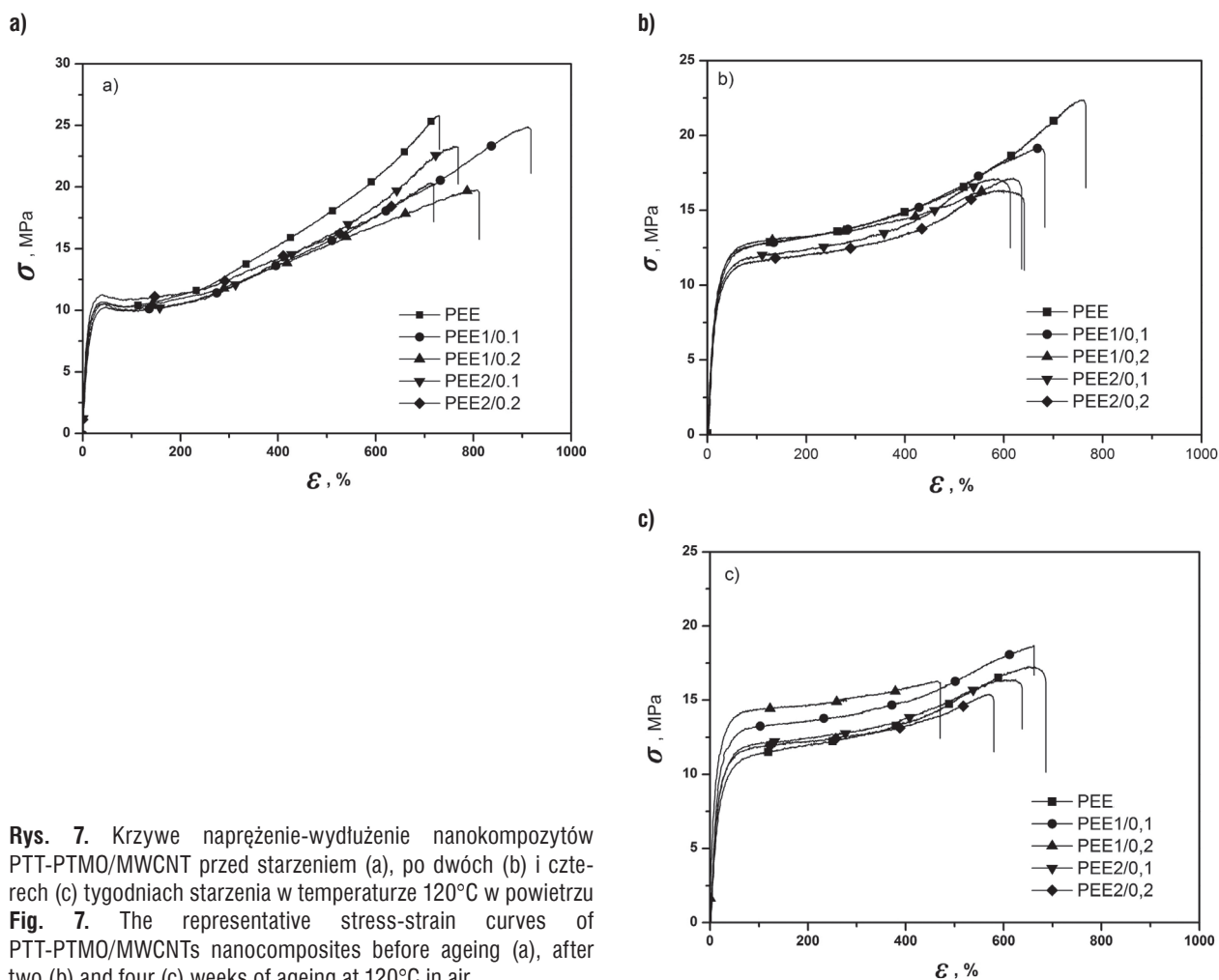
As time goes on, the clearly decreasing value of $[\eta]$ due to progressive degradation of polymer chain and as a result of decreasing its molecular weight during ageing samples at 120°C was observed. After 10 weeks of ageing, the lowest reduction the values of $[\eta]$ were observed for nanocomposites containing functionalized MWCNT.

Figure 7 shows the representative stress-strain curves for the unfilled PTT-PTMO copolymer and



Zmiany wartości naprężenia przy wydłużeniach 100%, 200%, 300% i 400%, zwane modułami ($M(100)$, $M(200)$, $M(300)$, $M(400)$) w zależności od czasu starzenia przedstawiono na rysunku 9. Dodatek nanorurek do kopolimeru nie wpływa znacząco na zmiany wytrzymałości na rozciąganie w zależności od czasu starzenia (rys. 8a), jednak w przypadku nanokompozytów z funkcjonalizowanymi nanorurkami, po upływie 10 tygodni wydłużenie przy zerwaniu jest zauważalnie większe niż w przypadku pozostałych materiałów (rys. 8b). Przed procesem starzenia największą wytrzymałość na rozciąganie, oraz największe wydłużenie przy zerwaniu miał nanokompozyt zawierający 0,1% mas. MWCNT, co może być spowodowane uzyskaniem w tym przypadku najlepszej dyspersji nanorurek w osnowie polimeru. Niestarzone nanokompozyty z udziałem nanorurek węglowych mają porównywalne (w granicach błędów) wartości modułu dla wydłużenia o 100% ($M(100)$) do wartości uzyskanej dla nienapełnionego kopolimeru, natomiast po dłuższym okresie starzenia (56 i 70 dni) wartości modułów dla wydłużeń o 300% i 400% ($M(300)$, $M(400)$) są niższe dla nienapełnionego kopolimeru niż dla nanokompozytów z udziałem nanorurek (rys. 9).

PTT-PTMO/MWCNT nanocomposites before ageing and after 2 and 4 weeks of thermo-oxidative aging. The reduction of tensile strength and elongation at break is visible over ageing time (Fig. 8). The changes of stress at elongations of 100, 200, 300, 400 %, called modulus ($M(100)$, $M(200)$, $M(300)$, $M(400)$) as a function of aging time are presented on Figure 9. The introduction of carbon nanotubes into copolymer does not significantly affect changes in elongation at break as a function of the ageing time (Fig. 8a), but in the case of nanocomposites with functionalized nanotubes, after 10 weeks ageing the elongation at break is noticeably higher than the other materials (Fig. 8b). The nanocomposite containing 0.1 wt.% of MWCNT has the highest tensile strength and elongation at break probably due to the obtained the most uniform dispersion of nanotubes in the polymer matrix. For non-aged nanocomposites with carbon nanotubes have comparable values of modulus for elongated by 100% ($M(100)$) within the limits of the error to value of $M(100)$ obtained for unfilled copolymer, while after longer aging time (56 and 70 days) the values of modulus for elongations at 300% and 400% ($M(300)$, $M(400)$) are lower for unfilled copolymer than for nanocomposites containing nanotubes (Fig. 9).



Rys. 7. Krzywe naprężenie-wydłużenie nanokompozytów PTT-PTMO/MWCNT przed starzeniem (a), po dwóch (b) i czterech (c) tygodniach starzenia w temperaturze 120°C w powietrzu

Fig. 7. The representative stress-strain curves of PTT-PTMO/MWCNTs nanocomposites before ageing (a), after two (b) and four (c) weeks of ageing at 120°C in air

4. Podsumowanie

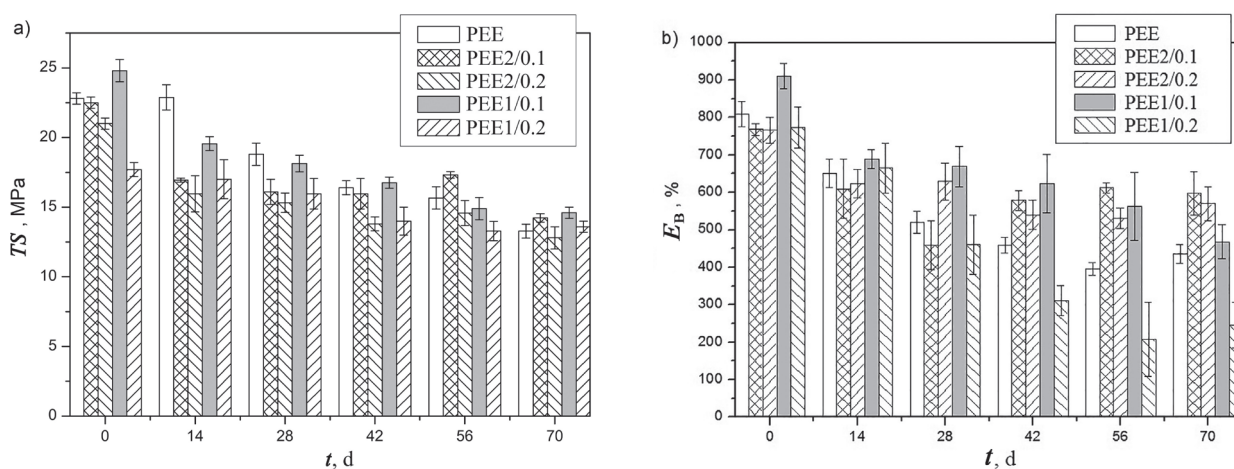
Otrzymane metodą polimeryzacji *in situ* nanokompozyty z udziałem MWCNT funkcjonalizowanych grupami COOH i niefunkcjonalizowanych charakteryzują się dość równomierną dyspersją nanorurek w osnowie kopolimeru PTT-PTMO. Badania stabilności termooksydacyjnej nanokompozytów na osnowie kopolimeru PTT-PTMO wykazały, że wprowadzenie MWCNT powoduje jej znaczną poprawę w początkowym etapie degradacji. Badania odporności termooksydacyjnej w podwyższonej temperaturze wykazały, że po 4 tygodniach starzenia obserwuje się znaczne obniżenie wartości granicznej liczby lepkościowej (związane z obniżeniem masy cząsteczkowej kopolimeru) i wytrzymałości na zerwanie dla czystego kopolimeru PTT-PTMO i nanokompozytów z udziałem nanorurek węglowych. Przy czym dla nanokompozytów z funkcjonalizowanymi nanorurkami węglowymi wydłużenie przy zerwaniu uległo nieznacznej zmianie w porównaniu do czystego kopolimeru.

Kopolimer PTT-PTMO i nanokompozyty PTT-PTMO/CNT zawierały taką samą ilość (0,5% mas.) przeciwutleniacza DPPD, a zawartość nanorurek była znacznie niższa (0,1 i 0,2% mas.). Można stwierdzić, że zgodnie z oczekiwaniami nanorurki węglowe, współdziałając z zastosowanym przeciwutleniaczem DPPD, poprawiają stabilność termooksydacyjną i odporność na starzenie termooksydacyjne kopolimeru PTT-PTMO, a ich działanie przeciwutleniające polega na wychwytywaniu wolnych rodników. Nanokompozyty z udziałem MWCNT po procesie starzenia charakteryzowały się lepszymi właściwościami fizycznymi niż nienapełniony kopolimer PTT-PTMO. Ustalenie szczególnego mechanizmu przeciwutleniającego nanorurek w badanym kopolimerze wymaga

4. Summary

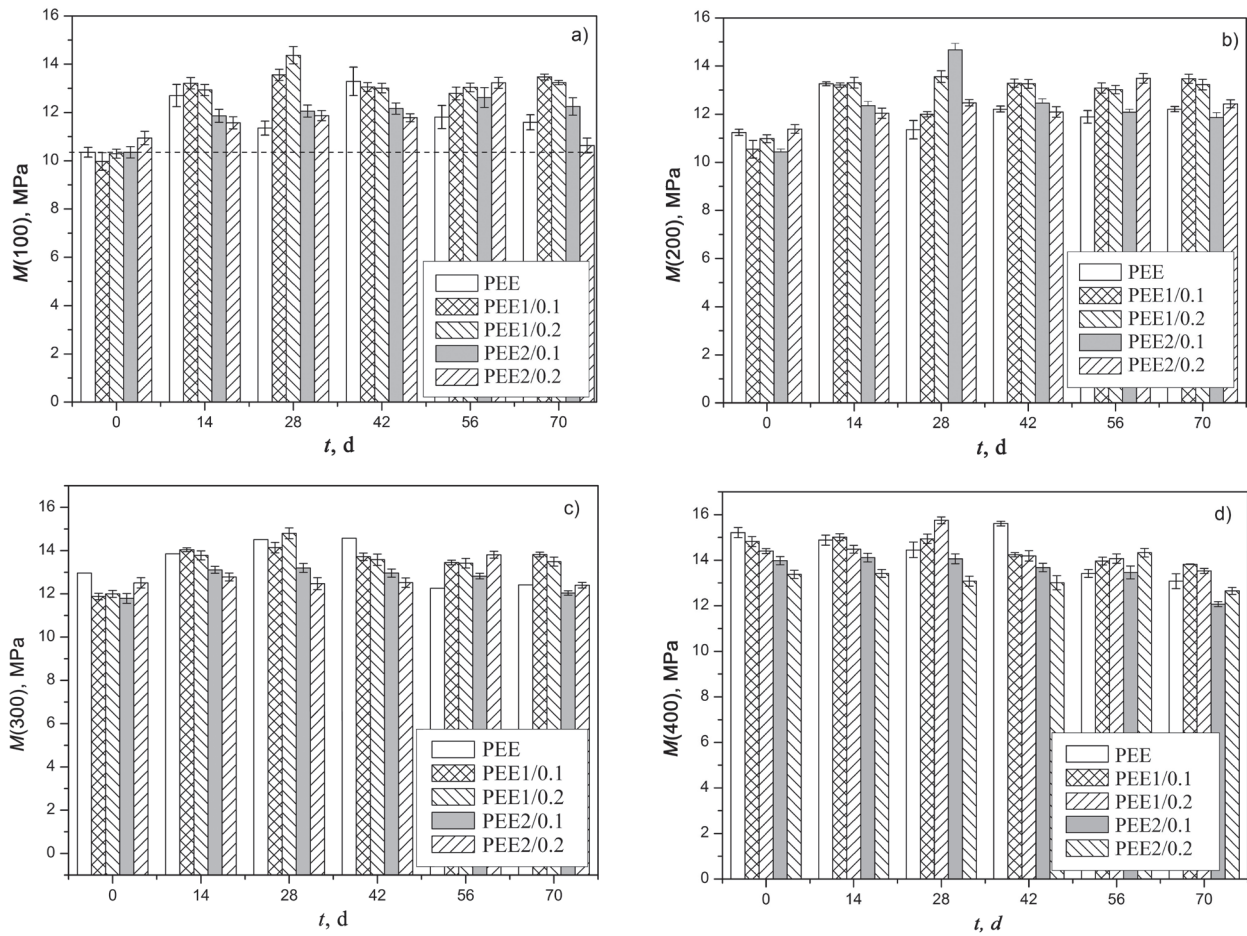
The nanocomposites containing COOH-functionalized and non-functionalized MWCNT obtained by *in situ* polymerization are characterized by enough uniform dispersion of nanotubes in the PTT-PTMO copolymer matrix. Investigations of the thermo-oxidative stability of the nanocomposites based on the PTT-PTMO copolymer showed that the introduction of the MWCNT causes a significant improvement in the initial stage of degradation. Study of the thermo-oxidative resistance at elevated temperature have showed a significant decrease of the value of limiting viscosity number (associated with the reduction of the molecular weight of the copolymer) and tensile strength of the neat PTT-PTMO copolymer and nanocomposites with carbon nanotubes after 4 weeks of ageing. But the elongation at break for the nanocomposites containing functionalized carbon nanotubes changed slightly in comparison to the neat copolymer.

Considering that the PTT-PTMO copolymer and PTT-PTMO/CNT nanocomposites contain the same amount (0.5 wt.%) of DPPD antioxidant and their low concentration (0.1 and 0.2 wt.%), it can be concluded that carbon nanotubes in synergy with the DPPD antioxidant improve the thermooxidative stability and resistance to thermooxidative aging of the PTT-PTMO block copolymer. And their antioxidant effect is based on the capturing of free radicals, because nanocomposites with the participation of MWCNT after the aging process were characterized by better physical properties than the unfilled PTT-PTMO copolymer. The determination of the detailed mechanism of MWCNT acting as antioxidant in investigated copolymer requires additional thermal oxidation degradation tests conducted in the presence of CNT on model



Rys. 8. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie (a) i wydłużenia przy zerwaniu (b) podczas termooksydacyjnego starzenia nanokompozytów PTT-PTMO/MWCNT

Fig. 8. The changes of tensile strength (a) and elongation at break (b) during the thermo-oxidative ageing of PTT-PTMO/MWCNT nanocomposites



Rys. 9. Zmiany modułów dla wydłużeń 100% (a), 200% (b), 300% (c), 400% (d) podczas termooksydacyjnego starzenia nanokompozytów PTT-PTMO/MWCNT

Fig. 9. The changes of stress at elongation of 100% (a), 200% (b), 300% (c), 400% (d) during the thermo-oxidative ageing of PTT-PTMO/MWCNT nanocomposites

przeprowadzenia dodatkowych badań termooksydacyjnej degradacji w obecności MWCNT na modelowych związkach reprezentujących kopolimer PTT-PTMO, np. na dibenzoianie trimetylenowym i dibenzoianie politetrahydrofuranu o niskiej masie cząsteczkowej.

compounds representing the PTT-PTMO copolymer, e.g. on trimethylene dibenzoate and of low molecular weight polytetrahydrofuran dibenzoate.

Literatura/References

1. De Almeida Prado L.A.S., Kopyniecka A., Chandrasekaran S., Broza G., Roslaniec Z., Schulte K., *Macromol. Mater. Eng.*, 2013, **298**, 3, 359–370.
2. Guskos N., Maryniak M., Typek J., Podsiadly P., Narkiewicz U., Senderek E., Roslaniec Z., *J. Non-Cryst. Solids.*, 2009, **355**, 24–27, 1400–1404
3. Schmidt A., Veeman W.S., Litvinov V.M., Gabriëlse W., *Macromolecules*, 1998, **31**, 5, 1652–1660.
4. Paszkiewicz S., Pawlikowska D., Szymczyk A., Dudziec B., Dutkiewicz M., Marciniak B., Linares A., Ezquerro T.A., *Polym. Bull.*, 2018, **75**, 11, 4999–5014
5. Paszkiewicz S., Szymczyk A., Pilawka R., Przybyszewski B., Czulak A., Roslaniec Z., *Adv. Polym. Tech.*, 2017, **36**, 2, 236–242.
6. Paszkiewicz S., Szymczyk A., Sui X.M., Wagner H.D., Linares A., Ezquerro T.A., Roslaniec Z., *Compos. Sci. Technol.*, 2015, **118**, 72–77.
7. Szymczyk A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, **126**, 796–807.
8. Glenis S., Likodimos V., Guskos N., Yarmis D., Żołnierkiewicz G., Szymczyk A., Lin C.L., *J. Appl. Phys.*, 2010, **108**, 054314.
9. Diamantopoulou A., Glenis S., Żołnierkiewicz G., Szymczyk A., Guskos N., Likodimos V., *EPR spectroscopy on double-walled and multi-walled carbon nanotube polymer composites*, w *Frontiers in Magnetic Resonance: EPR in modern carbon-based nanomaterials*, Savchenko D., Kassiba A.H. (Ed.), Bentham Science Publishers, Le Mans, France 2018, 87–106, ISBN: 978-1-68108-694-1.
10. Paszkiewicz S., Szymczyk A., Sui X.M., Wagner H.D., Linares A., Ezquerro T.A., Roslaniec Z., *Compos. Sci. Technol.*, 2015, **118**, 72–77.
11. Paszkiewicz S., Szymczyk A., Livanov K., Wagner H.D., Roslaniec Z., *eXPRESS Polym. Lett.*, 2015, **9**, 6, 509–524.
12. O'Connell M.J. (ed.) *Carbon Nanotubes Properties and Applications*, CRC Taylor Francis Group Boca Raton, 2006, ISBN 9780849327483.
13. Szymczyk A., Roslaniec Z., *Polimery*, 2006, **51**, 9, 627–642.
14. Zeynalov E.B., Kořsmehl G., *Polym. Degrad. Stab.*, 2001, **71**, 197–202.
15. Zeynalov E.B., Friedrich J.F., *The Open Mat. Sci. J.*, 2008, **2**, 28–34, 1874–88.
16. Shi X., Jiang B., Wang J., Yang Y., *Carbon*, 2012, **50**, 1005–1013.
17. Ruiz V., Yate L., García I., Cabanero G., Grande H. J., *Carbon*, 2017, **116**, 366–374.
18. Szymczyk A., Senderek E., Nastalczyk J., Roslaniec Z., *Eur. Polym. J.*, 2008, **44**, 436–443.
19. Kim J.Y., Han S.I., Hong S., *Polymer*, 2008, **49**, 3335–3345.
20. Paszkiewicz S., Szymczyk A., Janowska I., Jedrzejewski R., Linares A., Ezquerro T.A., Wagner H.D., Tenne R., Roslaniec Z., *Polym. Adv. Technol.*, 2017, **28**, 645–657.
21. Szymczyk A., Roslaniec Z., Zeneker M., Garcia-Gutierrez M.C., Hernandez J.J., Rueda D.R., Nogales A., Ezquerro T.A., *eXPRESS Polym. Lett.*, 2011, **5**, 977–995.
22. Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M. *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 1105.
23. Costa L. Luda M.P., Cmeron G.G., Qurresh M.Y. *Polym. Deg. Stab.*, 2000, **67**, 527–533.