

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ТЕХНОЛОШКО – МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Александра Н. Јелић

**МЕХАНИЧКА И ТЕРМИЧКА СВОЈСТВА  
СИНТЕТИСАНИХ НАНОКОМПОЗИТНИХ  
МАТЕРИЈАЛА НА БАЗИ  
ХАЛОЈЗИТА И КАЛЦИЈУМ - СИЛИКАТА**

докторска дисертација

Београд, 2022

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO – METALURŠKI FAKULTET

Aleksandra N. Jelić

**MEHANIČKA I TERMIČKA SVOJSTVA  
SINTETISANIH NANOKOMPOZITNIH  
MATERIJALA NA BAZI  
HALOJZITA I KALCIJUM - SILIKATA**

doktorska disertacija

Beograd, 2022

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Aleksandra N. Jelić

**MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES  
OF SYNTHESIZED NANOCOMPOSITE  
MATERIALS BASED ON  
HALLOYSITE AND CALCIUM – SILICATES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2022

**MENTOR:**

---

Dr **Slaviša Putić**, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

**ČLANOVI KOMISIJE:**

---

Dr **Aleksandar Marinković**, vanredni profesor,  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Dr **Marina Stamenović**, naučni saradnik,  
Akademija tehničkih strukovnih studija Beograd

---

Dr **Ljubica Milović**, redovni profesor,  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Dr **Zijah Burzić**, naučni savetnik,  
Vojnotehnički institut u Beogradu

**Datum odbrane:** \_\_\_\_\_

## ZAHVALNICA

Ne postoje reči kojima bih mogla da iskažem zahvalnost svom mentoru dr Slaviši Putiću, redovnom profesoru na Katedri za opšte tehničke nauke Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, koji me je prepoznao i bio uz mene od osnovnih studija, preko rada na fakultetu, pa do kraja doktorskih studija.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Aleksandru Marinkoviću, vanrednom profesoru na Katedri za organsku hemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, čiji predlozi su doveli do razmišljanja koja su moje istraživanje učinila mnogo bogatijim, a moju disertaciju nešto na šta mogu da se ponosim.

Dr Marini Stamenović sam posebno zahvalna na pruženoj pomoći i bezrezervnoj podršci.

Zahvaljujem članovima komisije dr Ljubici Milović i dr Zijahu Burziću na pruženim savetima.

Dr Milici Sekulić, naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ zahvaljujem na nesebičnoj pomoći i motivaciji u lepim i manjem lepim periodima prilikom izrade ove disertacije.

Dr Darku Radosavljeviću i dr Bobanu Marinkoviću, redovnim profesorima Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu hvala na pozitivnoj energiji pruženoj tokom svih godina rada na disertaciji.

Posebnu zahvalnost dugujem kolegama iz laboratorije 304 na Katedri za organsku hemiju na želji za timskim radom i međusobnim dopunjavanjem u želji da dugi niz godina zajedno predstavljamo neke nove inovacije.

Katarini i Ivoni hvala na ljubavi i podršci koju mi godinama pružaju.

Sestrama Sofiji, Ivani i Dragani i bratu Darku sam zahvalna na ljubavi i želji da pomognu i saslušaju kad god je to bilo moguće.

Srećna sam što ću svoje roditelje Emiliju i Nikolu učiniti ponosnim jer bez njihove ljubavi i „vetra u leđa“ koje mi konstantno pružaju ne bih bila tu gde jesam.

Na kraju, hvala mojoj najvećoj motivaciji u poslednjim mesecima izrade disertacije i veri u mene, predanost, trud i rad.

# MEHANIČKA I TERMIČKA SVOJSTVA SINTETISANIH NANOKOMPOZITNIH MATERIJALA NA BAZI

## HALOJZITA I KALCIJUM – SILIKATA

### SAŽETAK

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitana su dva tipa kompozitnih materijala: ojačanih halojzitim nanotubama i kalcijum – silikatima. Kao matrica je korišćena komercijalna smola na bazi bisfenola-A (Araldite GY 250, Huntsman Advanced Materials, SAD), monofunkcionalnog, alifatičnog, reaktivnog razblaživača za epoksidne smole Araldite DY-E (Huntsman Advanced Materials, SAD) i modifikovanog cikloalifatskog poliamina Aradur 2963-1 (Huntsman Advanced Materials, SAD).

Halojzitivne nanotube (HNT) su korišćene kao ojačanje epoksidne smole. Halojzitivne nanocevi utiču na mehanička (zatezna čvrstoća, čvrstoća na udar, svojstva savijanja, itd.) i termička svojstva nanokompozitnih materijala i kristalizaciono ponašanje polukristalnih polimera. Ipak, ukupne performanse polimernih kompozita ojačanih pomoću HNT zavise od stepena disperzije HNT i međufazne interakcije između nanotuba i polimerne matrice. Usled prisustva van der Valsovih sila između nanotuba, dolazi do njihove aglomeracije koja, dalje, vodi do lošijih mehaničkih svojstava materijala. Iz tog razloga, kako bi bila poboljšana efikasnost HNT, površinska svojstva nanotuba moraju biti izmenjena. Postoji veliki broj metoda koje su primenjivane u cilju poboljšanja disperzije nanotuba u matrici i ostvarivanja adekvatne interakcije između matrice i nanotuba, koje dalje vode poboljšanju konačnih svojstava kompozitnih materijala. Kovalentna funkcionalizacija obezbeđuje niz mogućnosti i može biti izvedena kroz površinski iniciranu polimerizaciju ili direktnim dodavanjem polimera na površinu nanotuba. Modifikacija površine halojzitivnih nanocevi je izvedena korišćenjem: 3-Glicidiloksipropiltrimetoksi silana (GLYMO, EVONIK, Nemačka), 3-Aminopropiltrimetoksi silana (APTES, Sigma-Aldrich, Nemačka) i procesom u dva koraka, APTES modifikovanog HNT koji je dalje modifikovan pomoću 2,2-bis[4-(glicidiloksi) fenil] (DGEBA, Epoksan, Čačak), kako bi bila poboljšana disperzija nanočestica i kompatibilnost sa matricom. Utvrđena su mehanička i termička svojstva novosintetisanih materijala i analizirani dobijeni rezultati u odnosu na svojstva korišćene epoksidne smole, modifikovani sadržaj HNT i reaktivnost funkcionalnih grupa uvedenih na površinu halojzita. Ugradnja APTES modifikovanih HNT i dvostepene modifikacije APTES praćene dodavanjem DGEBA povećala je zateznu čvrstoću nanokompozitnih materijala do 72% i 61% i maksimalnu deformaciju do 1082% i 1216%, respektivno, u poređenju sa čistom epoksidnom smolom. Zaključeno je da je modifikacija HNT doprinela poboljšanju disperzije i unakrsnog povezivanja u matrici epoksidne smole.

Silikatni nanofileri: dikalcijum silikat, magnezijum silikat, trikalcijum silikat i volastonit, sintetisani su korišćenjem četiri različite metode i ugrađeni u epoksidnu smolu u cilju poboljšanja njenih mehaničkih

svojstava. Karakterizacija novosintetisanih nanofilera je izvedena primenom Furijeove infracrvene (FTIR) spektroskopije, difrakcije rendgenskih zraka (XRD), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i transmisiona elektronske mikroskopije (TEM). Analizirani su novosintetisani kompozitni materijali ojačani silikatnim nanočesticama primenom ispitivanja na zatezanje i metodom beskontaktna 3D digitalne korelacije slike (DIC) u punom polju. Analiza polja deformacije i pomeranja daje precizno ponašanje materijala tokom ispitivanja. Rezultati ispitivanja su omogućili pouzdaniju procenu strukturnog integriteta epoksidnih kompozitnih materijala ojačanih različitim silikatnim nanopunilima. U cilju dobijanja pouzdanijih informacija o viskoelastičnom ponašanju epoksidne smole i dobijenih kompozitnih materijala, izvedena je dinamičko – mehanička analiza (DMA). Zatezna čvrstoća kompozitnih materijala se stalno povećavala nakon dodavanja 1%, 2% i, konačno, 3% filera. U odnosu na epoksidnu smolu, dodatak 3% dikalcijum silikata, magnezijum silikata, trikalcijum silikata i volastonita povećao je zateznu čvrstoću za 31,51 %, 29,01 %, 27,49 % i 23,47%, respektivno. Nizak nivo filera u materijalu izazvao je pojavu različitih koncentratora napona u blizini ili u centru merne dužine. Odnos filera i epoksidne matrice uticao je na efikasnost dodatnih filera: hidroksi grupe prisutne u hemijskoj strukturi dikalcijum silikata i magnezijum silikata su poboljšale distribuciju filera i doprinele jačoj vezi između sa epoksidnom matricom. Prisustvo intramolekularnih interakcija između filera i polimerne matrice potvrđeno je DMA analizom: povećanje  $T_g$  za kompozitne materijale je uzrokovano imobilizacijom epoksidnih makromolekularnih lanaca blizu površine punila i jakom intermolekularnom interakcijom između epoksidnih lanaca i svih vrsta filera.

**Ključne reči:** nanokompozitni materijali ojačani halozitnim nanotubama, kalcijum silikatni fileri, zatezna svojstva, 3D DIC, DMA

**Naučna oblast:** Tehnološko inženjerstvo

**Uža naučna oblast:** Inženjerstvo materijala

**UDK broj:**

# **MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF SYNTHESIZED NANOCOMPOSITE MATERIALS BASED ON HALLOYSITE AND CALCIUM-SILICATES**

## **ABSTRACT**

Two types of composite materials were studied in this doctoral dissertation: those reinforced with halloysite nanotubes and those reinforced with calcium silicates. The matrix was composed of a commercial bisphenol-A resin (Araldite GY 250, Huntsman Advanced Materials, USA), a monofunctional aliphatic reactive diluent for Araldite DY-E epoxy resins (Huntsman Advanced Materials, USA), and a modified cycloaliphatic polyamine Aradur 2963-1 (Huntsman Advanced Materials, USA).

Epoxy resin reinforcements were made of halloysite nanotubes (HNT). Mechanical (tensile strength, impact strength, bending characteristics, etc.) and thermal properties of nanocomposite materials, as well as the crystallization behavior of semi-crystalline polymers, are all affected by halloysite nanotubes. The degree of HNT dispersion and the interfacial contact between the nanotubes and the polymer matrix, however, determine the ultimate performance of HNT-reinforced polymer composites. The presence of van der Waals interactions between nanotubes generates agglomeration, which results in the material's mechanical characteristics deteriorating. As a result, the surface qualities of nanotubes must be adjusted in order to improve HNT efficiency. A number of different approaches have been used to increase nanotube dispersion in the matrix and produce enough direct interaction between the matrix and nanotubes, resulting in improved composite material characteristics. Covalent functionalization opens up a world of possibilities and can be accomplished through surface-initiated polymerization or direct polymer addition to nanotube surfaces. 3-Glycidyloxypropyltrimethoxy silane (GLYMO, EVONIK, Germany), 3-Aminopropyltrimethoxy silane (APTES, Sigma-Aldrich, Germany), and a two-step procedure: APTES modified HNT employing additional 2,2-bis [4-(glycidyloxy) phenyl] (DGEBA, Epoksan, Čačak) were used to increase nanoparticle dispersion and matrix compatibility. The newly synthesized materials' mechanical and thermal properties were examined, and the results were compared to the properties of the epoxy resin utilized, the changed HNT content, and the reactivity of the functional groups added on the halloysite surface. When compared to pure epoxy resin, the incorporation of APTES modified HNT and two-stage APTES modification followed by the addition of DGEBA improved the tensile strength and maximum deformation of nanocomposite materials by 72 percent and 61 percent, respectively. The alteration of HNT resulted in improved dispersion and cross-linking in the epoxy resin matrix, according to the findings.

Dicalcium silicate, magnesium silicate, tricalcium silicate, and wollastonite nanofillers were synthesized using four distinct processes and incorporated into epoxy resin to improve its mechanical



properties. Fourier infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), and Transmission electron microscopy (TEM) were used to characterize newly produced nanofillers. Tensile testing and the non-contact 3D Digital Image Correlation (DIC) approach were applied in the full field with newly manufactured composite materials reinforced with silicate nanofillers. Material behavior during testing can be predicted using deformation and displacement field analysis. The results allowed for a more accurate assessment of the structural integrity of epoxy composite materials supplemented with various silicate nanofillers based on the test results. Dynamic mechanical analysis (DMA) was used to acquire more reliable information on the viscoelastic behavior of epoxy resin and the resulting composite materials. Following the addition of 1%, 2%, and finally 3% fillers, the tensile strength of composite materials grew steadily. The addition of 3% dicalcium silicate, magnesium silicate, tricalcium silicate, and wollastonite increased tensile strength by 31.51 percent, 29.01 percent, 27.49 percent, and 23.47 percent, respectively, as compared to epoxy resin. Due to the lack of fillers in the material, numerous stress concentrators appeared near or in the middle of the gauge length. The effect of additional fillers was determined by the ratio of filler to epoxy matrix: hydroxy groups in the chemical structure of dicalcium silicate and magnesium silicate increased filler dispersion and contributed to a stronger binding between epoxy matrix and filler. DMA analysis confirmed the presence of intramolecular interactions between the filler and the polymer matrix: immobilization of epoxy macromolecular chains near the filler surface and strong intermolecular interaction between epoxy chains and all filler types caused the increase in  $T_g$  for composite materials.

**Ključne reči:** nanocomposite materials reinforced with halloysite nanotubes, calcium silicate fillers, tensile properties, 3D DIC, DMA

**Scientific area:** Technological Engineering

**Scientific sub-area:** Materials Engineering

**UDC number:**

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DEO.....	4
2.1. HALOJZITNE NANOTUBE – STRUKTURA .....	4
2.2. HALOJZITNE NANOTUBE – SVOJSTVA I PRIMENA .....	5
2.3. FUNKCIONALIZACIJA HNT.....	12
2.3.1. Dekontaminacija HNT .....	13
2.3.2. Nekovalentna modifikacija HNT.....	14
2.3.3. Kovalentna modifikacija HNT .....	15
2.4. KALCIJUM – SILIKATI.....	20
2.4.1. Volastonit .....	21
2.4.2. Dikalcijum silikati .....	25
2.4.3. Trikalcijum silikati.....	27
2.5. METODE PRIPREME POLIMERNIH NANOKOMPOZITNIH MATERIJALA .....	27
3. CILJ ISTRAŽIVANJA.....	32
4. EKSPERIMENTALNI DEO .....	34
4.1. MATERIJALI.....	34
4.2. POVRŠINSKA MODIFIKACIJA HNT .....	34
4.2.1. Površinska modifikacija HNT silanima .....	34
4.2.1. Površinska modifikacija HNT pomoću Bisfenol A diglicidiletra .....	36
4.3. SINTEZA SILIKATNIH NANOFILERA .....	36
4.3.1. Sinteza dikalcijum silikata i magnezijum silikata .....	36
4.3.2. Sinteza volastonita .....	37

4.3.1.	Sinteza trikalcijum silikata .....	38
4.4.	PRIPREMA HNT/EPOKSI NANOKOMPOZITNIH MATERIJALA .....	38
4.5.	PRIPREMA NANOKOMPOZITNIH MATERIJALA OJAČANIH SILIKATIMA.....	39
4.6.	METODE KARAKTERIZACIJE NANOFILERA, POLIMERNE MATRICE I NANOKOMPOZITNIH MATERIJALA.....	40
4.6.1.	Analitička metoda određivanja epoksidnog broja .....	40
4.6.2.	Analitička metoda određivanja aaminskog broja .....	41
4.6.3.	FTIR spektroskopija.....	42
4.6.4.	Rendgenska difrakciona analiza (XRD) .....	42
4.6.5.	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	42
4.6.6.	Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM).....	42
4.6.7.	Termogravimetrijska (TGA) i diferencijalna termografjska (DTG) analiza.....	43
4.6.8.	Ispitivanje gorivosti materijala .....	43
4.6.9.	Dinamičko mehanička analiza (DMA) .....	44
4.6.10.	Ispitivanje na zatezanje.....	44
4.6.11.	Ispitivanje na zatezanje/3D Digitalna korelacija slika (3D DIC) .....	45
4.6.12.	3D skeniranje površine loma .....	46
4.6.13.	Određivanje viskoznosti .....	47
5.	REZULTATI I DISKUSIJA .....	48
5.1.	KARAKTERIZACIJA NEMODIFIKOVANIH/MODIFIKOVANIH HNT.....	48
5.1.1.	Određivanje epoksidne ekvivalentne mase modificovanih HNT .....	48
5.1.2.	Određivanje ukupnog aaminskog broja modificovanih HNT.....	48
5.1.3.	FTIR strukturna analiza nemodifikovanih/modifikovanih HNT .....	48
5.1.4.	XRD strukturna analiza nemodifikovanih/modifikovanih HNT .....	50
5.1.5.	TG/DTG analiza nemodifikovanih/modifikovanih HNT .....	50

5.2.	KARAKTERIZACIJA SILIKATNIH ČESTICA .....	51
5.2.1.	FTIR strukturna analiza silikatnih nanočestica .....	51
5.2.2.	XRD strukturna analiza silikatnih nanočestica.....	52
5.2.3.	SEM analiza silikatnih nanočestica .....	53
5.3.	KARAKTERIZACIJA HNT/EPOKSI NANOKOMPOZITNIH MATERIJALA.....	54
5.3.1.	Ispitivanje HNT/epoksi nanokompozitnih materijala na zatezanje .....	54
5.3.2.	SEM analiza HNT/epoksi nanokompozitnih materijala .....	56
5.3.3.	TEM analiza HNT/epoksi nanokompozitnih materijala .....	59
5.3.1.	TG/DTG analiza HNT/epoksi nanokompozitnih materijala .....	61
5.3.2.	Gorivost HNT/epoksi nanokompozitnih materijala.....	62
5.4.	KARAKTERIZACIJA NANOKOMPOZITNIH MATERIJALA OJAČANIH SILIKATNIM NANOČESTICAMA .....	63
5.4.1.	Ispitivanje kompozitnih materijala ojačanih silikatnim nanočesticama na zatezanje uz 3D DIC metodu.....	63
5.4.2.	3D skeniranje površine loma kompozitnih materijala ojačanih silikatnim nanočesticama 70	
5.4.3.	DMA analiza kompozitnih materijala ojačanih silikatnim nanočesticama .....	72
5.4.4.	TEM analiza kompozitnih materijala ojačanih silikatnim nanočesticama.....	75
5.4.5.	Gorivost kompozitnih materijala ojačanih silikatnim nanočesticama .....	76
5.4.6.	Viskoznost.....	76
6.	ZAKLJUČAK .....	78
7.	LITERATURA.....	80
	BIOGRAFIJA KANDIDATA .....	101
	ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ .....	102
	ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ ДОКТОРСКОГ РАДА.....	103

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ .....	104
ОСЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ORIGINALNOSTI ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ.....	106

# 1. UVOD

Proučavanje nanokompozitnih materijala se tokom godina dramatično povećalo u različitim naučnim oblastima kroz brojne teoretske i eksperimentalne pristupe koji se odnose na procese sinteze, ispitivanja dobijenih kompozitnih materijala i načine primene istih. Svakako, o kom god tipu pristupa da je reč, važno je razumevanje načina izrade nanokompozitnih materijala uz procenu o uticaju tehnologije procesa na svojstva materijala. U cilju boljeg razumevanja ovog problema, od velikog je značaja razumevanje osnovnih konstituenata nanokompozitnih materijala – nanočestica njihove hemijske strukture i morfologije, načina sintetisanja, funkcionalizacije i procesiranja.

Sinteza nanočestica može biti postignuta nizom metoda koje mogu biti manje ili više složene u postavljanju i izvođenju. Zajedničko im je da veličina dobijenih nanočestica je u direktnoj zavisnosti od parametara procesa sinteze. U većini slučajeva, dodavanje nanočestica dovodi do poboljšanja mehaničkih, termičkih, optičkih i električnih svojstava [1–4], kao i barijernih [5], antimikrobnih [6] i antioksidativnih svojstava [7]. Ipak, na efikasnost nanokompozitnih materijala utiču svojstva nanočestica: odnos širine i visine, zapreminski udeo, veličina, oblik i osnovna površina, ali i interakcije faza [3,7–11]. Jedan od osnovnih faktora kojima se objašnjava pozitivan uticaj dodatka nanočestica na ukupna svojstva materijala su visok odnos površine i zapremine i ostvarena adekvatna veza između nanočestica i matrice [12–14].

Epokdisne smole poseduju odlična mehanička svojstva: mehaničku čvrstoću i krutost, otpornost na hemikalije i koroziju, izdržljivost i stabilnost prilikom izlaganja različitim agensima iz okoline, nizak nivo skupljanja nakon procesa očvršćavanja, odlična adhezivna svojstva. Već odlična svojstva epoksidnih smola mogu biti poboljšana dodavanjem jednog ili više tipova nanočestica formiranjem sistema sačinjenih iz organske i neorganske faze. Uz to, pored odličnih svojstava, epoksidne smole poseduju slabosti poput niske žilavosti, niske toplotne i električne provodljivosti, visokog koeficijenta toplotnog širenja koji ograničavaju primenu ovih materijala. Za razliku od njih, ojačane epoksidne smole su našle široku primenu, na primer, u premazima, laminatima, inkapsulaciji zbog njihovog dobrog prijanjanja na različite površine, toplotnog očvršćavanja i rezultujućih mehaničkih svojstava [15,16].

Lista nanočestica se godinama povećava zajedno sa njihovom cenom. Ipak, istraživači i inženjeri su otkrili i razvili veliki izbor novih aplikacija za neke neobične, jeftine i obilno dostupne gline koje se javljaju u prirodi sa lumenima nanorazmera [17] – halojzitivne nanotube (HNT). Halojzitivne nanotube predstavljaju nano-strukturiranu cevastu siliko-aluminatnu glinu sa velikim odnosom širine i visine, malom gustinom, prirodnom dostupnošću, bogatom funkcionalnošću, dobrom biokompatibilnošću, visokom mehaničkom čvrstoćom, termičkim svojstvima i otpornošću na gorenje [18–22]. Zbog specifične strukture HNT, nanokompoziti na bazi halojzitivnih nanotuba su uspešno primenjeni kao adsorbenti za sanaciju zagađenja [23], u uštedi i skladištenju energije [24], za nosače lekova [25], kao ojačanje za polimere [26], usporivače plamena [27] itd. Ipak, glavni nedostatak HNT kada se ugrade u epoksidnu matricu je tendencija ka formiranju aglomerata koji dalje narušavaju svojstva materijala. Nasuprot tome, homogeno dispergovane čestice poboljšavaju svojstva materijala u koji su ugrađene. Usled prisustva van der Valsovih sila između nanotuba, dolazi do formiranja aglomerata. Iz tog razloga i u cilju poboljšanja svojstava materijala u koji su inkorporirane, velika je pažnja usmerena na promenu površinskih svojstava nanotuba. Izazov je onemogućiti međusobno privlačenje nanotuba i formiranje

aglomerata i omogućiti formiranje dobre veze između nanotuba i matrice. Optimizacijom disperzije HNT u matrici, postiže se optimizacija nanokompozitnih materijala ojačanih pomoću HNT. Kako bi to bilo omogućeno, potrebna je pažljiva kontrola interakcija između HNT i polimerne matrice.

Mineralne čestice često povećavaju tvrdoću, krutost, stabilnost dimenzija, otpornost na ogrebotine i istovremeno smanjuju otpornost na udarce materijala u koje su ugrađene [28]. Zbog svoje homogene disperzije, ove čestice, bilo mikro- ili nanodimenzija, povećavaju krutost i žilavost polimernih sistema. Bolja disperzija je povezana sa optimalnom kohezijom matrice i čestica, što dovodi do ukupnog poboljšanja mehaničke čvrstoće polimernog nanokompozitnog materijala. Svakako, alternativnim metodama sinteze istih moguće je doći do nanodimenzionisanih čestica i mogućnosti dobijanja materijala poboljšanih mehaničkih i termičkih svojstava. Posebnim metodama sagorevanja je moguće dobijanje kalcijum silikatnih nanodimenzionisanih čestica sa smanjenom tendencijom za aglomeracijom u polimernim matricama. Iz tog razloga je od velike važnosti uspostaviti adekvatne parametre postupka sinteze ovih nanočestica. Uprkos rešavanju problema aglomeracije nanočestica, potencijal nanočestica u nanokompozitnim materijalima ne može se u potpunosti iskoristiti usled razvoja oskudne međufazne interakcije sa epoksidnom matricom. Efikasan prenos napona između epoksidne matrice i ugrađenih nanočestica je regulisan njihovim međufaznim interakcijama [29].

Predmet rada ove doktorske disertacije se odnosio na ugradnju dve grupe nanočestica u epoksidnu smolu: halojzitivnih nanotuba i kalcijum-silikata. Halojzitivne nanotube su površinski modifikovane pomoću 2 silanska modifikatora: 3-Glicidiloksipropiltrimetoksi silana i 3-Aminopropiltirmetoksi silana. Dalje, nanotube modifikovane pomoću 3-Aminopropiltrimetoksi silana su dodatno modifikovane pomoću 2,2-Bis[4-(glicidiloksi) fenil] propana. Kovalentnom funkcionalizacijom, dodate su epoksi odnosno aminske komponente na površinu nanotuba i postignute su veće reaktivnosti među epoksidnim odnosno aminskim komponentama sistema. Stepem umrežavanja površinskih funkcionalnosti i epoksidne smole kao matrice igra glavnu ulogu u razlici u mehaničkim svojstvima. Različito modifikovane HNT su uvedene odvojeno ili zajedno u različitim procentualnim odnosima u epoksidnu smolu i izučavan je efekat nanočestica na mehanička i termička svojstva materijala, ali i efekat modifikacije uvedenih nanočestica. Pored nemođifikovanih/modifikovanih HNT kao ojačanja u nanokompozitnim materijalima, različitim postupcima sagorevanja, sintetisana su 3 tipa kalcijum-silikatnih nanočestica koje su uvedene u epoksidnu matricu: volastonitne, dikalcijum silikatne i trikalcijum silikatne nanočestice. Pripremljene nemođifikovane/modifikovane HNT i kalcijum-silikatne čestice su uvedene u komercijalnu epoksidnu smolu i ispitivan je njihov efekat na mehanička i termička svojstva novopripremljenih nanokompozitnih materijala.

Cilj sprovedenih eksperimentalnih ispitivanja je dobijanje saznanja o uticaju postupaka površinske modifikacije HNT na svojstva nanotuba, interakcijama sa epoksidnom smolom kao matricom i ukupnim svojstvima novih materijala u koja su nanotube inkorporirane. Takođe, efekat načina pripreme kalcijum-silikatnih nanočestica predstavlja važan faktor uticaja na međuvezu sa matricom i mehanička i termička svojstva nanokompozitnih materijala ojačanih kalcijum-silikatima.

Na osnovu prethodnih saznanja o potencijalnom pozitivnom efektu halojzitivnih nanotuba na svojstva nanokompozitnih materijala koja poboljšavaju, pre svega, mehanička i termička svojstva materijala, ustanovljeni su i potencijalni problemi u sprovođenju inkorporacije ovih nanočestica u polimernu matricu. Jake van der Valsove sile među HNT, koje karakteriše velika površina, favorizuju aglomeraciju nanotuba u epoksidnoj smoli. Uz to, slaba interakcija epoksidne matrice sa nanočesticama

može dovesti do povećanja temperature staklastog prelaza. Modifikacije izvedene na površini nanočestica pospešuju disperziju nanočestica u polimernoj matrici, poboljšavaju međufaznu adheziju sa epoksidnom smolom i u velikoj meri mehanička i termička svojstva dobijenih nanokompozitnih materijala.

Prethodno objavljeni literaturni podaci ne daju detaljne podatke o efektu inkorporacije kalcijum-silikata u epoksidne smole. Eksperimentalna istraživanja sprovedena u ovoj disertaciji koja se odnose na kalcijum-silikatne nanočestice imaju za cilj dobijanje objašnjenja o efektu sagorevanja, kao načinu sinteze, na svojstva nanočestica, vezi sa epoksidnom matricom i, s obzirom na to da svaka interakcija na nivou nanorazmera može u velikoj meri uticati na svojstva nanokompozita na makro nivou, o uticaju na ukupna svojstva dobijenih kompozitnih materijala.

Dobijeni rezultati istraživanja u okviru ove doktorske disertacije doprineli su razvoju novih nanokompozitnih materijala poboljšanih mehaničkih i termičkih svojstava. Oskudna disperzija postignuta tokom proizvodnje nanokompozita i loša interakcija između nanočestica i matrice mogu dovesti do neefikasnog ojačavajućeg efekta. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata, došlo se do novih saznanja o funkcionalizaciji HNT, međusobnoj vezi između funkcionalnih grupa na površini HNT i epoksidne smole, njihovoj adekvatnoj inkorporaciji u epoksidnim smolama i uticaju na kranja mehanička i termička svojstva nanokompozitnih materijala. Uz to, došlo se do saznanja o uticaju načina sinteze kalcijum-silikatnih nanočestica na disperziju, ostvarenoj vezi sa epoksidnom smolom kao matricom i efektu inkorporacije istih na ukupna svojstva nanokompozitnih materijala.

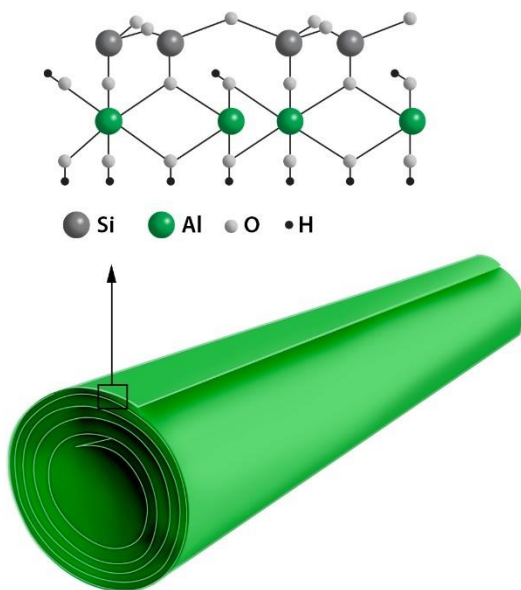


## 2. TEORIJSKI DEO

### 2.1. HALOJZITNE NANOTUBE – STRUKTURA

Prirodno formirane na Zemlji pre više od milion godina, halojzitivne nanotube predstavljaju jedinstven i svestran materijal sačinjen iz dvostrukog sloja aluminijuma, silicijuma, vodonika i kiseonika. Halojzitivne nanotube predstavljaju tanke šuplje cevi nanometarskih dimenzija: prečnika manjeg od 100 nm i dužine između 500 nm i 1,2  $\mu\text{m}$  [30].

Struktura i hemijski sastav halojzitivnih nanotuba je sličan kaolinitu, dicitu ili nakritu, ali su jedinični slojevi u halojzitu odvojeni monoslojem molekula vode [31–33]. Formirane su kao rezultat naprezanja uzrokovanog neusklađenošću rešetke između susednih slojeva silicijum dioksida i aluminijum oksida. Molekulska formula HNT je  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [34] sa odnosom aluminijuma, kiseonika i silicijuma 1:4:6:1 [35]. Spoljna površina HNT se sastoji od tetraedara silicijuma i kiseonika. Unutrašnji lumen se sastoji od oktaedara kiseonika i aluminijuma. Na spoljašnjoj površini se uglavnom nalaze Si-O-Si grupe. Unutrašnja površina je sastavljena od Al-OH [36,37]. Zbog višeslojne strukture, većina hidroksilnih grupa postoji unutar lumena, a samo nekoliko na spoljašnjoj površini [38]. Svakako, moguće je izvući molekule vode između zidova HNT zagrevanjem ili vakuumom [39]. Kada je  $n=2$ , struktura HNT je 10 Å i predstavlja hidratizano stanje koje sadrži vodu u međuslojnom prostoru. S druge strane, gubitkom vode, HNT se nepovratno pretvara u dehidratizano stanje 7 Å ( $n=0$ ) [40]. Prikaz strukture HNT prikazan je na Slici 2.1.



Slika 2.1 Struktura HNT [41]

Tubularna struktura HNT nastaje kao rezultat dispariteta između većeg tetraedarskog i manjeg oktaedarskog sloja. Al-O veza nastaje kao rezultat prisustva zajedničkog kiseonika između

oktaedarskih i tetraedarskih slojeva koji se rastežu što dalje indukuje naprezanje u ravni zajedničkog kiseonika [39,42].

## 2.2. HALOJZITNE NANOTUBE – SVOJSTVA I PRIMENA

Lumen sa nanorazmerom, visok odnos dužine i prečnika, nizak nivo hidroksilnih grupa na površini, niska cena i dostupnost halojzitivnih nanotuba doveli su široke primene ovih materijala. Ova svojstva mogu dati superiorna mehanička, termička i biološka svojstva pripremljenih HNT nanokompozitnih materijala. Svakako, treba uzeti u obzir da se svojstva i dimenzije HNT razlikuju u zavisnosti od mesta porekla nanotuba. U Tabeli 2.1 dat je tabelarni prikaz osnovnih svojstava HNT i potencijalne primene.

Zahvaljujući specifičnoj strukturi, HNT su uspešno primenjeni kao adsorbenti za sanaciju zagađenja [43]. Dosadašnja ispitivanja su potvrdila da apsorpcija jona i naelektrisanih molekula na čistim mineralima mogu biti objašnjeni kroz dva mehanizma. Prvi mehanizam se odnosi na razmenu jona povezanu sa trajno naelektrisanim mestima prisutnim na stranicama nanotuba. Generisano negativno naelektrisanje je posledica izomorfnih supstitucija  $Al^{3+}$  za  $Si^{4+}$  na tetraedralnom listu,  $Fe^{2+}$  za  $Al^{3+}$  u oktaedarskom listu, ili oboje. Kako zamena obično ne prelazi 1 %, ovaj mehanizam se smatra manje važnim prilikom procesa apsorpcije [44]. S druge strane, mehanizam povezan sa promenljivim mestima naelektrisanja pozicioniranim na ivici čestica uključuje površinsko kompleksiranje. Na prirodu naelektrisanja značajno utiče pH rastvora u kome su nanotube dispergovane [45,46]. Kim i koautori su istražili potencijalnu primenu HNT za zarobljavanje ugljen dioksida aaminskom funkcionalizacijom HNT. Efikasnost zarobljavanja se razlikovala u zavisnosti od temperature sredine, ali je zaključeno da u toku 10 ciklusa apsorpcije/desorpcije, nije došlo do pada kapaciteta za oba tipa modifikovanih HNT [47].

Šuplja i tubularna struktura HNT dovela je do primene ovih nanotuba u pripremi fazno promenljivih materijala (PCM). Liang i koautori su pripremili superhidrofobni stabilan PCM površinskom modifikacijom HNT polidimetilsiloksanom (PDMS) koji može ostati stabilan čak i na temperaturama višim od tačke topljenja PCM, pa se smatra da imaju potencijala u primeni sistema za skladištenje solarne energije [48]. Li i koautori su razvili hibridni kompozitni materijal nikl sulfida i HNT sa glukozom kao vezivom za efikasno skladištenje energije. Ispitivanjem ovog materijala, došlo se do odličnih rezultata koji su pokazatelj potencijalne visokoefikasne primene u skladištenju energije [49]. Poseduju odlična izolaciona svojstva koja se povećavaju povećanjem radijusa nanotuba [50].

Takođe, lumen nanotuba može biti korišćen u inkapsulaciji hidrofobnih i lipofilnih lekova [51]. Uz to, poseduju produženo vreme oslobađanja i veliki kapacitet opterećenja zahvaljujući kojima može biti smanjena učestalost doziranja leka [52]. Iz ovih razloga, HNT se primenjuju u terapiji protiv raka [53], sistemima za isporuku lekova sa produženim i kontrolisanim oslobađanjem [54], kozmetici [55], isporuci proteina [56], vakcina i gena [57,58].

**Tabela 2.1 Svojstva i načini primene HNT [59]**

<b>Svojstvo</b>	<b>Prednosti</b>	<b>Primena</b>	<b>Literatura</b>
Prirodne, netoksične	Moguće uniformno kontrolisano otpuštanje sa prevencijom prekomernog oslobađanja	Kontrolisano otpuštanje lekova	[60,61]
Fina veličina čestica i odlična disperzija	Moguće bez obzira na oblik u kojem se nalaze (prah, sprej, gel itd.)	Prirodna zaštita okruženja u lumenu nanocevi za aktivne agense tokom grube obrade materijala	[62]
Slojevita struktura	Poboljšana termička stabilnost i gorivost	Materijali poboljšanih termičkih svojstava	[63]
Odlična mehanička svojstva	Poboljšana mehanička svojstva materijala u koji su ugrađene	Materijali poboljšanih mehaničkih svojstava	[64,65]
Visok kapacitet katjonske razmene	Sposobnost regeneracije i povećana efikasnost	Sanacija zagađenja Kontrolisano otpuštanje lekova	[66]
Visok odnos širine i visine	Režim otpuštanja sa okidačem sa podesivom stopom oslobađanja	Inhibitorsko, kontrolisano otpuštanje lekova	[67,68]
Visoka poroznost	Mogućnost vezivanja više agenasa istovremeno	Vezivanje više agenasa	[69,70]
Visoka specifična površina	Smanjenje zapremine skupih aktivnih agenasa	Farmaceutska industrija	[70]
Ne bubre	Superiorne brzine punjenja za druge nosače; Velika brzina adsorpcije i visok kapacitet adsorpcije	Isporuka lekova; Poboljšanje mehaničkih svojstava	[71]
Biokompatibilan EPA 4A navedeni materijal	HNT nema citotoksične efekte što ga čini pogodnim u sistemu isporuke lekova; Ugradnja HNT u sisteme za isporuku lekova uz održivo oslobađanje bioaktivnih supstanci različitog trajanja od deset sati do par meseci	Medicinski implantati; Proizvodi za negu kože; Lekovi za produženo lečenje	[72,73]
Mogućnost obrade	Dobra disperziona svojstva usled prisustva hidroksilnih grupa na površini koje limitiraju formiranje vodoničnih veza između HNT	Dobijanje proizvoda širokog spektra primene i dimenzija	[26,74]
Mogućnost kontrolisanog otpuštanja	Lumen HNT ima sposobnost skladištenja molekula i kontrolisanog oslobađanja. Mehanička i hemijska stabilnost HNT je znatno veća u odnosu na druge nanočestice klasifikovane kao konvencionalne	Pametni materijali; Regenerativna medicina; Sistem isporuke lekova; Polimerni biocidni materijali	[75,76]

HNT se često primenjuje kao podrška raznim antimikrobnim sredstvima za imobilizaciju različitih nanočestica i funkcionalnih jedinjenja koja imaju antimikrobna svojstva. Alkalnim tretmanom HNT, dobija se praškast prizvod koji je moguće prmenjivati u antimikrobnim aktivnostima protiv *Echerichia coli*, i to oslobađanjem ulja timijana iz antimikrobne kapsule [77].

Grupe siloksana i silanola na spoljašnjoj površini HNT i alumina i hidroksilne grupe u lumenu doveli su do potencijalne primene HNT kao aktivnih mesta za katalitičke reakcije. Uz mikroporoznu strukturu, HNT mogu služiti kao podrška nanočesticama velike katalitičke sposobnosti [78]. HNT se koriste sa nanočesticama metala i metalnih oksida u oksido-redukcijskim procesima, katalitičke degradacije i reakcijama unakrsnog kuplovanja [79–81].

HNT zbog svoje cevaste strukture, biokompatibilne i netoksične prirode su veoma pogodne za isporuku lekova. Imaju veliku zapreminu pora od  $0,353 \text{ cm}^3/\text{g}$  i veliku površinu od  $184,9 \text{ m}^2/\text{g}$  koja ih čini prijemčivim za modifikacije [82]. Zahvaljujući velikoj površini, lek može biti lako apsorbovan, a prisustvo hidroksilnih grupa, alumine i silike na njihovoj površini olakšava elektrostatičko, kovalentno i nekovalentno vezivanje lekova. Poznato je da HNT nemaju citotoksičnost do  $75 \text{ }\mu\text{g}/\text{mL}$  u HeLa i MCF-7 ćelijskim linijama [83]. Zanimljivo, toksični efekti HNT su istraživani praćenjem nekoliko fizioloških parametara nematoda tretiranih pomoću HNT. Rezultati su pokazali da HNT nemaju duboke toksične efekte na *Caenorhabditis Elegans* nematode koje pokazuju biokompatibilnost u poređenju sa drugim nanomaterijalima kao što su jednozidne ili višeslojne ugljenične nanocevi, grafen oksid i nanočestice  $\text{TiO}_2$  [84].

Postoji velika prednost u aplikaciji HNT u polimernim kompozitnim materijalima u poređenju sa drugim vrstama punila. HNT ima strukturu koja podseća na kristalnu strukturu karbonitnih nanocevi (CNT) i slojevite strukture slične montmorilonitima (MMTs) [85]. Poreklo HNT i dimenzije značajno utiču na termičku stabilnost i fizička i hemijska svojstva kompozitnih materijala u koje su ugrađene [86,87]. Pokazano je da višeslojna mezoskopna struktura nanokompozitnih materijala na bazi halozitnih nanotuba može uticati na termičku stabilnost i gorivost polimera.

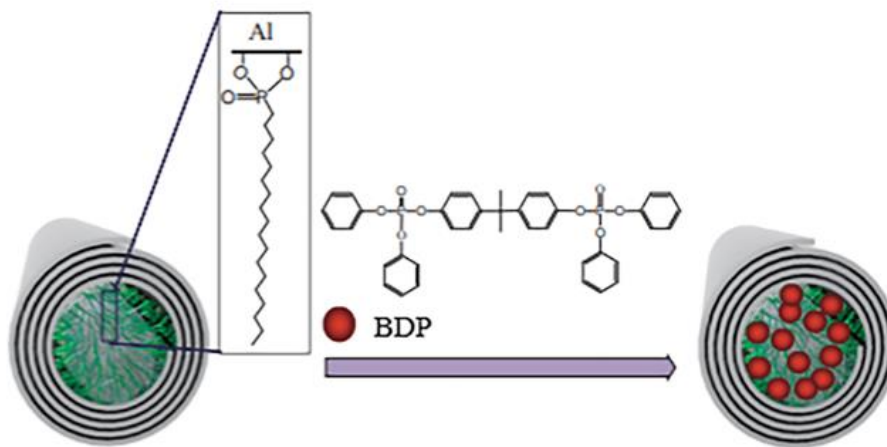
Lecouvet i koautori su istraživali sinergistički efekat HNT u intumescentnom sistemu polipropilena na bazi obloženog amonijum polifosfata. Konusnom kalorimetrijom su došli do podataka da je dodatak 3% HNT doveo do značajnog poboljšanja otpornosti na gorivost uz umanjeno oslobađanje toplote i duže vreme gorenja. Rezultati su pokazali da HNT ubrzava razvoj intumescentnog štita, ali i poboljšava njegova mehanička svojstva fizičkim ojačanjem [88].

Du i koautori su istraživali uticaj HNT na termičku stabilnost i gorivost polipropilena (PP). Došli su do zaključka da su dobijeni pozitivni rezultati posledica šuplje strukture nanotuba, barijera za toplotu i transport mase, i prisustva gvožđa u HNT. Inkorporacija HNT u PP dovela je do inferiorne otpornosti na termičku oksidaciju starenja što je u korelaciji sa brojem kiselih mesta i zapreminom zarobljenog kiseonika u lumenu HNT i šupljina u PP nanokompozitnom materijalu [89].

Marney i koautori su dodavali HNT u različitim koncentracijama od 5 do 30 % polukristalnom poliamidnom termoplastičnom materijalu Nylon 6 (PA6). Na osnovu dobijenih rezultata, zaključeno je da je su za takve sisteme bile potrebne relativno visoke koncentracije aditiva (15 %) da bi se postigli nivoi otpornosti na gorenje koja se obično povezuje sa aditivima slojevitih silikata [90].

Jasinski i koautori su izveli poređenje aluminijum polifosfata (APP) kao dodatka za smanjenje gorivosti i poboljšanje mehaničkih svojstava materijala, ali može biti eliminisan iz polimerne matrice pri higrotermalnim uslovima, i HNT kao dobre alternative za nosače sistema za smanjenje gorivosti koji mogu kontrolisati migraciju molekula dodataka za smanjenje gorivosti enkapsuliranih u lumen HNT tokom dužeg vremenskog perioda. HNT može delovati kao sredstvo za usporavanje plamena tako što formira strukturu sličnu keramici i barijeru protiv transporta toplote i mase. Međutim, efikasne su samo ako su parametri obrade optimizovani kako bi bila postignuta dobra disperzija HNT u polimernom sistemu [91].

Jing i koautori su izveli selektivnu hidrofobizaciju lumena HNT za efikasno punjenje agensom za smanjenje gorivosti materijala, u cilju kontrolisanog oslobađanja kompozitnih materijala. Lumen halozita modifikovan oktadecilfosfonskom kiselinom (ODP) je napunjen hidrofobnim bisfenolom-A bis(difenil fosfatom) (BDP) (Slika 2.2) i linerano je oslobađan 60 sati pokazujući mogućnost primene HNT kao nanokontejnera za pametne kompozitne sisteme [92].



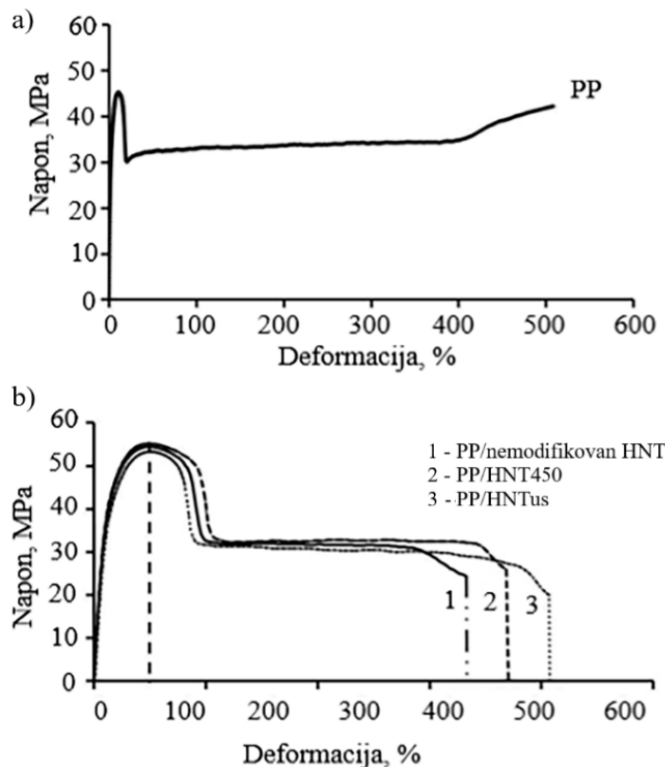
**Slika 2.2 Šematski prikaz punjenja ODP-modifikovanog HNT pomoću BDP [92]**

Zahvaljujući odličnim mehaničkim svojstvima, HNT mogu biti primenjeni u cilju poboljšanja mehaničkih svojstava mnogih polimernih nanokompozitnih materijala. Szczygielska i koautori su ispitali efekat dodavanja 1, 3, 5 i 7 % HNT polipropilenskoj matrici. HNT su modifikovane ultrazvukom (HNTus) i na 450 °C (HNT450). Pokazano je da je došlo do značajnog porasta modula elastičnosti i modula savijanja dodavanjem od 0 do 5 % HNT. Daljim dodavanjem nanotuba došlo je do smanjenja vrednosti modula elastičnosti. Uz to, najviši modul elastičnosti savijanja je dobijen dodatkom HNT450, a najniža vrednost je uočena za čist polipropilen [93]. Na Slici 2.3. dat je prikaz napon – deformacija krivih za čist PP i nanokompozite PP ojačane pomoću 3 % HNT.

Na osnovu ispitivanja različitih strukturnih formi HNT, otkriveno je da je Jungov modul elastičnosti HNT u opsegu od 230 – 340 GPa, slično imigolitu, GaS i krizolitnim nanocevima. Njegova vrednost se smanjuje povećanjem prečnika nanotuba zbog povećanja gustine strukturnih defekata [50].

Rajan i koautori su koristili HNT kao ojačanje u različitim procentualnim odnosima u matrici polipropilena (PP) i polilaktonske kiseline (PLA). Višestrukom analizom mehaničkih i termičkih

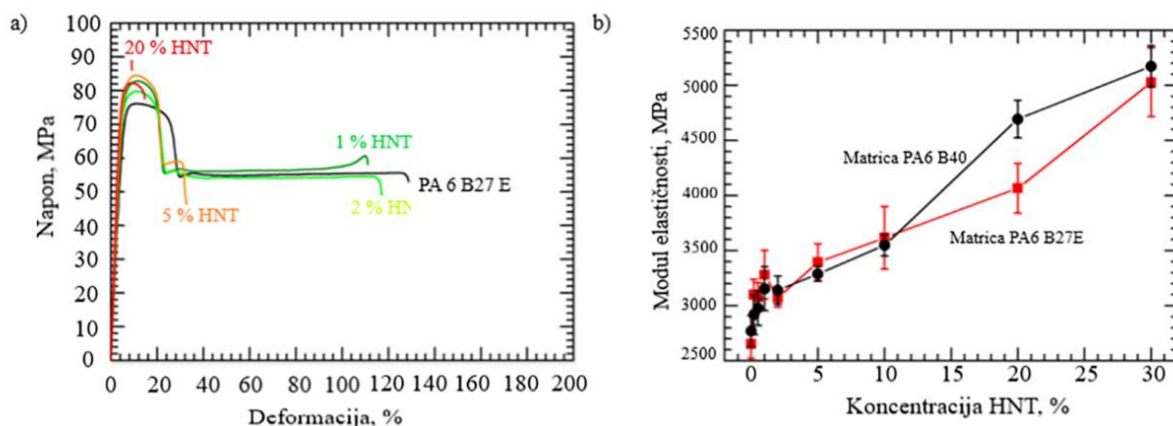
svojstava dobijenih nanokompozitnih materijala, došli su do zaključka da je dodatak 6 % HNT optimalna koncentracija za ovakve polimerne smeše [94].



**Slika 2.3 Tipične napon – deformacija krive za a) čist PP b) PP ojačan pomoću 3 % HNT [93]**

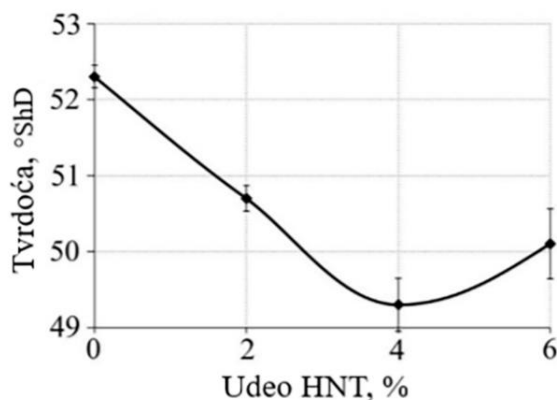
Mikrostruktura i mehanička svojstva nanokompozita su proučavani za poliamid-6 (PA6)/nitril butadien kaučuk (NBR) termoplastične elastomere (TPE) ojačane nemodifikovanim i organosilanom modifikovanim HNT. Istraživanja mehaničkih svojstava otkrila su da se modul elastičnosti povećava do 45 % i 75 % uvođenjem nemodifikovanih i modifikovanih HNT u PA6 fazu. Rezultati pokazuju da je postignuto značajno poboljšanje fizičkih i mehaničkih svojstava PA6/NBR termoplastičnih elastomernih nanokompozita koji sadrže HNT modifikovane silanom [95]. Handge i koautori su istražili efekat dodavanja od 0,10, 20 i 30 % HNT u dva tipa PA6 matrice (PA6 B27E i PA6 B40). Na Slici 2.4. prikazani su reprezentativni rezultati dobijenih kriva napon – deformacija za PA6 B27E ojačanu pomoću HNT nanokompozitne materijale procesirane na 230 ° C i promenu modula elastičnosti u odnosu na dodatak HNT [96].

Ng i koautori su naglasili multifunkcionalni značaj HNT u smeši PP i poliamida (PA66) zbog njihove uloge ojačavajućeg agensa, kompatibilizatora, nukleirajućeg agensa i termalnog stabilizatora. Modul savijanja i čvrstoća PP/PA66 poboljšani su ugradnjom HNT zbog sposobnosti ojačanja i efekata kompatibilnosti HNT [97].



**Slika 2.4 Mehanička svojstva PA6 kompozita ojačanih pomoću HNT: a) Kriva napon – deformacija za PA6 B27E ojačanu pomoću HNT procesiranih na 230 ° C b) Promenu modula elastičnosti u odnosu na dodatak HNT [96]**

Literaturni podaci ukazuju na pozitivan efekat dodatka HNT u matricu lineranog polietilena niske gustine (LLDPE) na mehanička svojstva kompozitnih materijala. Sikora i koautori su došli do podataka da nizak nivo dodatih HNT može ojačati LLDPE bez značajnih negativnih uticaja na duktilnost kompozita uz najvišu vrednost zatezne čvrstoće od 16 MPa. Ipak, izvedena ispitivanja po Šarpiju ukazala su da adicija nanotuba i kompatibilizatora vodi smanjenju udarne čvrstoće ispitivanog materijala. Najviša udarna čvrstoća je za LLDPE iznosila 17,20 kJ/m<sup>2</sup>, a najniža prilikom dodavanja 6% HNT 14,66 kJ/m<sup>2</sup>. Takođe, najveću tvrdoću je imao čist LLDPE od 52,3 °ShD, dok je najniža tvrdoća bila prilikom dodavanja 4 i 5 % HNT od 49,3 °ShD (Slika 2.5). Ovo je objašnjeno niskim stepenom disperzije HNT i lošom interakcijom između nanočestica i matrice [98].



**Slika 2.5 Odnos tvrdoće i dodatih HNT ispitivanih nanokompozitnih materijala [98]**

Pedrazzoli i koautori su ispitali uticaj nemodifikovanih i modifikovanih HNT na LLDPE kompozitni materijal. Dodavanje modifikovanih HNT izazvalo je poboljšanje modula elastičnosti i zatezna svojstva prilikom loma materijala bez značajnog gubitka duktilnosti. Dodatkom 2 % modifikovanih HNT, došlo je do značajnih poboljšanja zatezne čvrstoće. Suprotno tome, ugradnja nemodifikovanih HNT proizvela je negativan efekat na žilavost loma kada se uzme u obzir nanokompozit ispunjen sa 8 % HNT.

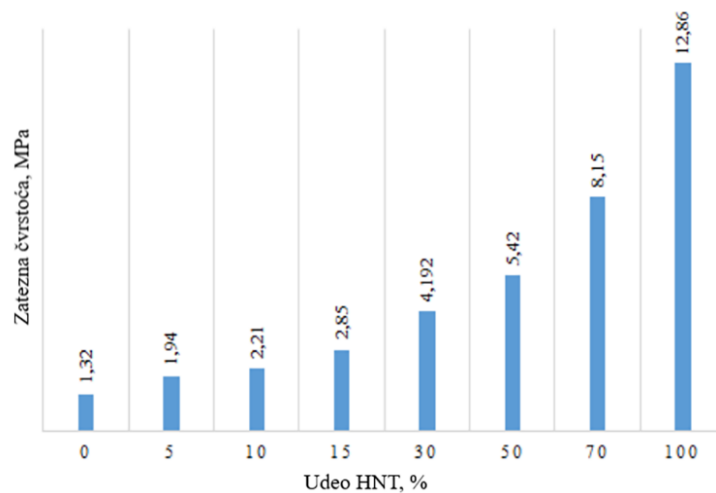
Ispitivanje na puzanje i dinamičko – mehanička analiza pokazale su opšte poboljšanje viskoelastičnih svojstava zbog dodavanja HNT, posebno u slučaju dodavanja modifikovanih HNT. Dodavanje modifikovanih nanočestica je dovelo do bolje disperzije ojačanja unutar matrice [99].

Jia i koautori su koristili HNT za pripremu LLDPE kompozitnih materijala uz polietilen (PE) kao modifikator interfejsa. Rezultati mehaničkog ispitivanja dobijenih materijala ukazali su na poboljšana mehanička svojstva nosivih materijala (Tabela 2.2) [100].

**Tabela 2.2 Mehanička svojstva LLDPE kompozitnog materijala ojačanog pomoću HNT [100]**

Udeo HNT, %	Zatezna čvrstoća, MPa	Savojna čvrstoća, MPa	Modul savijanja, MPa	Udarna čvrstoća, kJ/m <sup>3</sup>
0	9,8	8,2	180	50
10	11,1	12,7	327	37,5
20	11,5	14,9	453	22,1
30	12,3	16,8	570	14,4
40	13,3	19,1	635	10,6
60	15,7	23,0	1378	5,4

Ismail i koautori su pripremili novi nanokompozitni materijal na bazi etilen propilen dien monomera (EPDM) i različitih procentualnih udela HNT (EPDM/HNT). Dobijeni rezultati pokazuju da su zatezna čvrstoća, izduženje pri prekidu, modul zatezanja pri 100 % istezanja (M100) i gustina poprečne veze značajno uvećani sa povećanjem udela HNT (Slika 2.6). Ovo je objašnjeno homogenom disperzijom HNT unutar EPDM, međufaznom interakcijom i interakcijom između HNT i formiranjem cik – cak struktura HNT prilikom ugradnje visokog udela HNT [101].

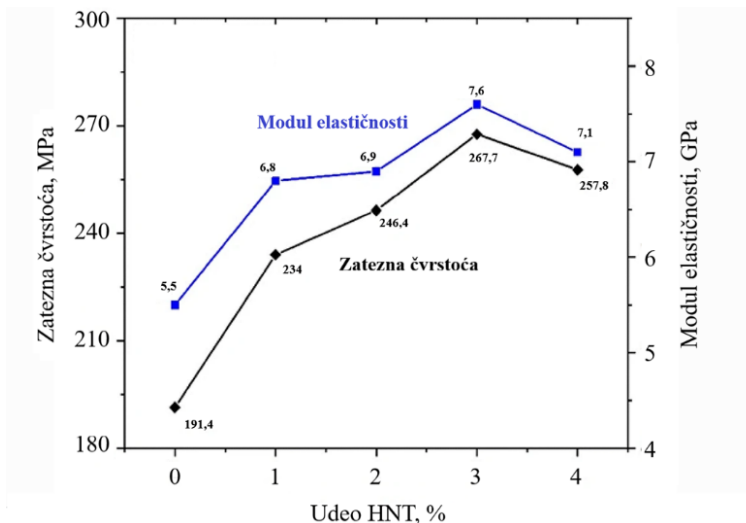


**Slika 2.6 Zavisnost zatezne čvrstoće EPDM/HNT od udela HNT [101]**

Ravichandran i koautori su ispitali uticaj različitih procentualnih udela HNT (0 – 4 %) na svojstva epoksidne smole. Nizak stepen disperzije HNT u epoksidnoj smoli narušio je mehanička svojstva materijala usled loše uspostavljenih interakcija između nanotuba i matrice. Prilikom dodavanja 3 %



HNT uz ultrazvučnu homogenizacionu disperziju, došlo je do povećanja tvrdoće od skoro 23,6 % u odnosu na čistu epoksidnu smolu. Zatezna svojstva dobijenih kompozitnih materijala su prikazana na Slici 2.7 [102].



**Slika 2.7 Zatezna svojstva epoksidne smole ojačane pomoću HNT [102]**

Pasbakhsh i koautori su modifikovali HNT pomoću  $\gamma$  – metakriloksiopropil trimetoksisilana (MPS) i ugradili u EPDM i to dodavanjem 0, 5, 10 i 30 % nanotuba. Zatezna čvrstoća i modul elastičnosti pri 100 % izduženja nanokompozitnih materijala ukazali su na više vrednosti u odnosu na one dobijene ugradnjom nemodifikovanih HNT. Modifikator je delimično ugrađen u lumen HNT, uspostavljena je veza sa Si-O grupama na površini HNT što je dovelo do bolje disperzije nanotuba i poboljšanih mehaničkih svojstava [103].

Literatura sugerše da je od presudnog značaja adekvatan izbor materijala uz dizajn procesa za dobijanje onih prednosti HNT kao ojačavajućih komponenti u polimernim matricama. Poboljšana mehanička svojstva HNT polimernih kompozita su posledica prenosa primenjenog opterećenja sa matrice na nanotube. U tom smislu, potrebno je obratiti pažnju na funkcionalnosti HNT i potencijalne interakcije sa matricom u koju se ugrađuju.

### 2.3. FUNKCIONALIZACIJA HNT

Polimerni materijali ojačani halojzitim nanotubama našli su široku primenu kao što je već objašnjeno u 2.2. Ipak, dobra disperzija HNT u polimerima je jako važna u cilju dobijanja željenih svojstava nanokompozitnih materijala za namenjenu primenu.

Veruje se da je relativno lako postizanje homogene disperzije HNT u polimerima i neki rezultati su pokazali da makromolekuli iz matrice mogu prodrati u lumen HNT na osnovu posmatranja transmisije elektronske mikroskopije (TEM) [101,104]. Ovaj fenomen ukazuje na prihvatljiv afinitet

između HNT i polimera. Ipak, u nekim člancima disperzija HNT je bila slaba i uočeni su veliki agregati. Štaviše, objavljeno je da se HNT ne može na odgovarajući način interkalirati polimernim makromolekulima, sprečavajući optimalnu disperziju usled ograničene interakcije HNT i matrice, posebno nepolarne matrice. Pобољшanje mehaničkih svojstava, otpornosti na gorenje, termičke stabilnosti je primećeno kada je postignuta kompatibilnost, što označava uticaj disperzije HNT na performanse materijala u koji su ugrađene. Veruje se da efikasnost efekta barijere, odnosno krivudave putanje koju formiraju nanočestice, zavisi od oblika nanočestica. U cilju dobre kompatibilnosti između neorganskih HNT i polimera, mora biti uspostavljena odgovarajuća međupovršina između njih. Modifikovane nanotube vode do superiornih mehaničkih i termičkih svojstava. Iz tog razloga i radi obezbeđenja poboljšanih svojstava polimernih nanokompozitnih materijala ojačanih pomoću HNT, od velike su važnosti pažljivo kontrolisani postupci modifikacije HNT. Različite metode primenjivane za modifikaciju HNT su date u nastavku.

Izvođenjem fizičkih procesa dekontaminacije HNT rastvaranjem ili topljenjem, moguća je obrada HNT koja vodi boljoj disperziji nanotuba. S druge strane, zahvaljujući prisustvu hiroksilnih grupa, moguće je izvesti različite postupke hemijske modifikacije HNT odnosno imobilizovanje određenih grupa na površini nanotuba [105].

### **2.3.1. Dekontaminacija HNT**

Nečistoće poput kaolina, kvarca, perlita, ilita, feldspata, soli, metalnih jona prisutne u sirovim halozitnim nanotubama vode do razlika u dimenzijama nanotuba, tako da nečistoće moraju biti uklonjene i aglomerisane nanotube moraju biti razdvojene pre primene. U tu svrhu se primenjuje metoda disperzija – centrifugiranje – sušenje [71].

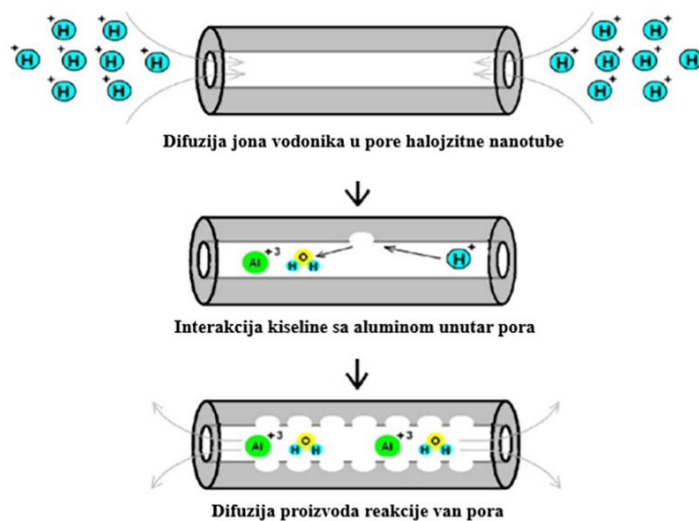
Obrada rastvorom se neretko koristi u uklanjanju nečistoća iz HNT. Polimer se ravnomerno disperguje u odgovarajućem rastvaraču magnetnim mešanjem ili pomoću ultrazvuka. Uloga sonikacije je da se poveća disperzija HNT u polimeru. Ipak, problem ponovnog stvaranja aglomerata se može vratiti nakon sušenja proizvoda [106]. Ovako prečišćene nanotube mogu biti korišćene za dobijanje membranskih materijala na bazi hidroksipropil celuloze [107], pektina [108], citosana [109].

U slučajevima kada obradu rastvorom nije moguće izvesti zbog nemogućnosti rastvaranja u rastvaraču, izvodi se proces topljenja. Ovaj proces je najzastupljeniji kod termoplastičnih polimera i gume [105,110]. Kako ovim procesom može doći do nenamerne degradacije polimera, oksidacije na visokim temperaturama koje vode do neočekivane degradacije, jedan od ključih faktora je termostabilnost polimera.

## 2.3.2. Nevalentna modifikacija HNT

### 2.3.2.1. Povećanje lumena HNT

Specifična višeslojna prazna struktura HNT pruža priliku za mnogobrojne načine obrade i funkcionalizacije ovih materijala. Ipak, zbog nanodimenzija lumena HNT, vrlo često je potrebno povećanje zapremine. Mnogi istraživači su naglasili značaj uvećanja unutrašnjih pora primenom hemijskog tretmana. Tako, pomoću 0,5 – 2 M sumporne kiseline, prečnik lumena nanotuba je uvećan sa 15 na 25 nm. Abdullayev i koautori su povećali lumen HNT kroz selektivno nagrivanje aluminijum oksida (Slika 2.8), što je u velikoj meri povećalo efikasnost brzine punjenja cevi, u kojoj je povećan lumen dostupan za punjenje srebrnog acetata i antikorozivnog benzotriazola [111]. Kiseli i bazni tretmani pružili su pogodna sredstva za poboljšanje kapaciteta pora i površine HNT bez znatnih promena njihove morfologije. Poroznost može biti modifikovana variranjem pH vodene suspenzije koja sadrži HNT [112].



Slika 2.8 Kiselo nagrivanje unutrašnjih slojeva glinice iz lumena haloizita [111]

### 2.3.2.2. Elektrostatičke interakcije

Unutrašnja površina HNT je pozitivno naelektrisana ( $\zeta = +24$  mV), a spoljna površina je negativno naelektrisana ( $\zeta = -35$  mV), tako da selektivna modifikacija može biti izvedena korišćenjem razlike potencijala. Cavallaro i koautori su iskoristili razliku između elektrostatičkih interakcija HNT/polielektrolita i procesa umotavanja u smeši citosana i halojzitnih nanotuba. Dobijeni rezultati su doveli do potencijalne primene u pripremi hibridnog materijala kontrolisanih strukturnih svojstava [113]. Zeng i koautori su iskoristili razliku potencijala HNT dodavanjem nanočestica srebra, prethodno modifikovanih pomoću *N* - acetil - L - cisteina, sa negativnim naelektrisanjem koje su spontano i stabilno prešle u lumen HNT. Nakon mnogobrojnih ispitivanja je utvrđeno da je dobijeni proizvod

adekvatan kao katalizator [114]. Kelli, Lvov i ostali izvestili su da HNT mogu da interaguju sa katjonskim polimerima poput PEI i citosana kroz elektrostatičke sile. Ove interakcije se koriste za površinsku obradu HNT kroz oblaganje katjonskim polimerima i njihovo vezivanje za negativno naelektrisanu površinu nanotuba može odložiti oslobađanje leka [115].

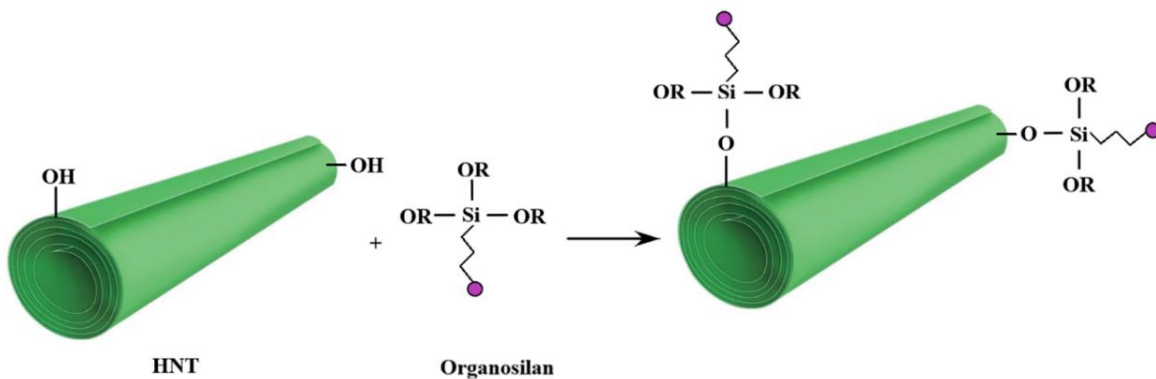
### 2.3.3. Kovalentna modifikacija HNT

Nasuprot nekovalentnoj modifikaciji HNT, usled prisustva hidroksilnih grupa na spoljašnjoj površini nanotuba i na ivicama listova ovih višeslojnih nanotuba, danas se češće izvodi njihova kovalentna modifikacija. Efekti koje je moguće postići kovalentnom modifikacijom HNT su [105]:

- Površinska polarnost HNT može biti minimizirana;
- Površinske hidroksilne grupe mogu biti zaštićene;
- Hemija površine može biti promenjena u cilju vezivanja jedinjenja ugljenika i vodonika;
- Moguće je generisati korisne grupe na površini nanotuba; i
- Boljim međupovršinskim reakcijama se postiže poboljšanje disperzije u rastvaračima i polimerima.

#### 2.3.3.1. Kuplovanje silanima

Kuplovanje silanima smatra se jednom od najpopularnijih hemijskih metoda modifikacije površine HNT. Mogu se koristiti za stupanje u interakciju HNT kroz hemijsko vezivanje preko reakcije kondenzacije između jedinjenja silana i hidroksilnih grupa sa površine HNT. To može biti postignuto grupama aluminola na unutrašnjoj površini lumena ili grupama aluminola i silanola koje se nalaze na spoljašnjoj strani površine. Mehanizam vezivanja organosilana za površinu HNT prikazan je na Slici 2.9.



Slika 2.9 Mehanizam vezivanja organosilana za površinu HNT

Silanski kuplujući agensi predstavljaju veliku grupu organosilicijumskih jedinjenja male molekularne mase sa posebnom strukturom, koja generalno sadrži dva organosilicijumska jedinjenja. Silanski kuplujući agens može biti predstavljen kao  $R - SiX_3$  gde je R grupa koja ne može biti hidrolizovana,

već je reaktivna funkcionalna grupa koja ima afinitet ili reaktivnost sa polimerom, kao što je vinil grupa, amino grupa, tiol, epoksi grupa, azidna grupa, izocijanatna grupa, itd. S druge strane, X je grupa koja hidrolizuje, uključujući hlorid, metoksi, etoksi, trimetilsiloksi i acetil grupe, itd. Zbog ove posebne strukture, molekul silanskog kuplujućeg agensa ima reaktivnu grupu sposobnu da se hemijski veže sa neorganskim materijalom i ima funkcionalnu grupu sposobnu da hemijski reaguje sa organskim molekulom. Tako, uočeno je da ovi agensi mogu kondenzovati sa oksidima ili hidroksilnim grupama na površini HNT. Važno je napomenuti da se spajanje silana može desiti i na lumenu i na spoljašnjoj površini HNT, dok je selektivna modifikacija još uvek teže izvodljiva [116,117]. Različiti silani su korišćeni za modifikovanje HNT u cilju poboljšanja disperzije nanotuba u polimernoj matrici i pripremi polimernih nanokompozitnih materijala poboljšanih mehaničkih svojstava [106]. Modifikacija unutrašnje površine se najčešće izvodi za imobilizaciju i organizovano pražnjenje. Ipak, spoljašnje površine i granice su modifikovane za njegovu upotrebu u kompozitnim materijalima. Ove reakcije se obično izvode u toluenu i smeši vode i alkohola. U Tabeli 2.3 dat je prikaz silana koji se najčešće koriste prilikom ovog tipa modifikacije HNT i efekti koje izazivaju.

Nakon modifikacije, HNT mogu vezati dodatne agense i održati njihovu trajniju imobilizaciju [118–120]. Na vezivanje silana često utiče gustina hidroksilnih grupa i pristupačna površina. Pošto je spoljašnji sloj HNT oskudan u hidroksilnim grupama, njegova direktna silanizacija je često teška [121]. Iako su rehidratacija i evakuacija korisne za vezivanje više silana, oligomerizovanija struktura koegzistira sa površinski vezanim silanom, što je štetno za neke specifične primene [42].

Tretman kiselinama i alkalijama može aktivirati HNT površinu, eliminisati mineralne nečistoće i povećati specifičnu površinu, što olakšava reakciju vezivanja između površinskih hidroksilnih grupa i silana [122–124]. Zabeleženi su primeri aktivacije HNT tretmanom pomoću toplote [125], vodonik peroksida [66], hlorovodonične kiseline [126], smeše sumporne i azotne kiseline pre modifikacije silanima [127].

Luo i koautori su izveli površinsku modifikaciju HNT pomoću kuplujućeg silanskog agensa, N- $\beta$ -aminoetil- $\gamma$ -aminopropultirmetoksi silana (KH – 792). Nanotube su prethodno dodate u 1 M rastvor HCl uz mešanje na sobnoj temperaturi 4 dana kako bi bile aktivirane površinske grupe, nakon čega su filtrirane i isprane do neutralne pH. Ovako pripremljenim HNT je dodat KH-792 i dobijeni proizvod je pokazao odlične rezultate kao adsorbent za uklanjanje Cr(IV) [128].

Kang i koautori su koristili derivat katehola (dopamin) za modifikaciju spoljašnje i unutrašnje površine HNT i olakšavanje epoksi-funkcionalizovanog presađivanja silana na HNT površine preko poli(dopamin) (PDA). Vodeni rastvor dopamina je vezan za aluminijum/silicijum dioksid u nanocevi i samopolimerizovan do formiranja površinski adherentnog PDA dodatnog sloja u alkalnom okruženju. Sredstvo silana (KH560) je zatim isporučeno na površinu HNT obloženih PDA (PDHNT) da bi se uvele epoksidne grupe [129].

Yuan i koautori su, tako, izveli predtretman HNT postupkom sedimentacije HNT radi uklanjanja nečistoća poput kvarca, a zatim, proces rehidratacije u pećnici na 400 °C. Nakon toga je izvedena modifikacija HNT pomoću APTES. Utvrđeno je da mehanizam modifikacije uključuje ne samo direktno vezivanje APTES na hidroksilne grupe unutrašnjih zidova, ivica i spoljašnjih površina nanotuba, već i druge procese u kojima se oligomerizovani APTES kondenzuje sa direktno vezanim

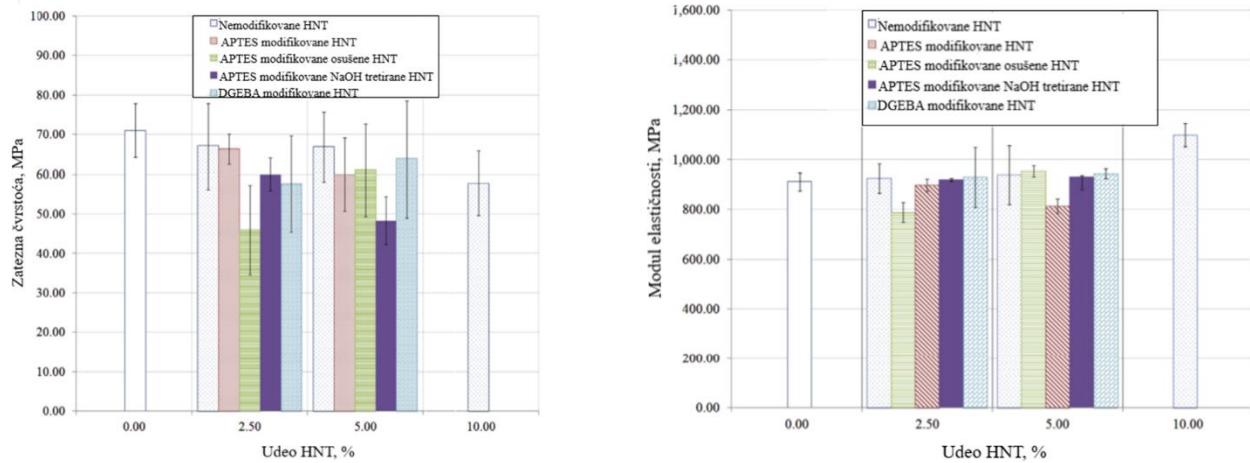
APTES da bi formirao umreženu strukturu. Utvrđeno je da termički uslovi i uslovi predtretmana evakuacije igraju važnu ulogu u kontroli obima i mehanizma modifikacije [118].

**Tabela 2.3 Pregled silanskih modifikatora HNT [130]**

<b>Modifikatori</b>	<b>Postignuta svojstva</b>	<b>Literatura</b>
3-(aminopropil)trimetoksi silan (APTES)	Poboljšana disperzija nanotuba Povećane vrednosti zatezne čvrstoće i modula elastičnosti Povećana udarna žilavost	[42,131–133]
Urea	Povećane vrednosti zatezne čvrstoće i modula elastičnosti	[132–134]
Dietoksidimetil silan (DMS)	Poboljšana disperzija nanotuba Povećane vrednosti zatezne čvrstoće i izduženja prilikom loma	[135]
Bis[3-(trietoksisilil)-propil]tetrasulfid (TESPT)	Poboljšana disperzija nanotuba Povećane vrednosti zatezne čvrstoće i izduženja prilikom loma	[135]
$\gamma$ -glicidoksi propiltrimetoksi silan (GPTS)	Poboljšana savojna svojstva Poboljšana stabilnost dimenzija i prinos ostatka	[136]
3-aminopropiltrimetoksi silan (APS)	Netkani kompozitni materijal	[137–139]
N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoksi silan (AEAPS)	Poboljšana mehanička svojstva materijala	[71,133,140]
n-Oktadeciltrimetoksi silan (ODTMS)	Poboljšana mehanička svojstva materijala	[140]
Viniltrimetoksi silan (VTMS)	Poboljšana disperzija nanotuba Poboljšana mehanička i termička svojstva materijala	[133,141–143]
$\gamma$ -metakriloksi propil trimetoksi silan (MPS)	Stepen disperzije nanotuba Poboljšana mehanička i termička svojstva materijala	[144,145]
Trietoksi(oktil)silan (TEOS)	Povećana krutost i termička stabilnost	[144,146,147]
Trimetil(octadecil)silan (OTMS)	Povećana krutost i termička stabilnost	[146]

Vahedi i Pasbakhsh su izveli površinsku modifikaciju HNT pomoću APTES i bisfenol-A-diglicidil-etra (DGEBA) uz prethodno izveden tretman pomoću natrijum hidroksida. Ovako modifikovane nanotube su pokazale ojačavajući efekat nakon ugradnje u epoksidnu smolu. Epoksidi koji sadrže APTES-modifikovane NaOH tretirane HNT pokazali su najbolja svojstva prilikom ispitivanja na udar, uz

značajno poboljšanje udarne čvrstoće (240 % više od nemodifikovanih HNT) [131]. Na Slici 2.10 dat je grafički prikaz uticaja tipa modifikacije HNT i udela modifikovanih nanotuba na vrednosti zatezne čvrstoće i modula elastičnosti novosintetisanih kompozitnih materijala na bazi epoksidne smole kao matrice.



**Slika 2.10 Uticaj udela i tipa modifikacije HNT na zatezna svojstva HNT/epoksi nanokompozitnog materijala [131]**

Kada je reč o spoljašnjoj površini HNT, sastoji se od siloksanskih (Si – O – Si) grupa, koje se generalno smatraju kao nereaktivne, i hemijski aktivnih Si – OH grupe koje postoje samo na defektnim područjima i ivicama nanotuba i moguće je primenom vakuumnog ultraljubičastog (VUV) zračenja za prethodnu obradu nanotuba dovesti do generisanja većeg broja Si – OH grupa na spoljašnjoj površini HNT [148]. Sun i koautori su izveli modifikaciju HNT koja se sastojala iz dva koraka. Prvi korak je podrazumevao predtretman HNT aktivacijom piranha rastvorom koji je sadržao 70% koncentrovane sumporne kiseline i 30% 30% - rastvora vodonik peroksida u toku 1h, na temperaturi od 90 °C. Drugi korak je podrazumevao silanizaciju pomoću APS. Rezultati ispitivanja su pokazali da je piranha efikasan aktivacioni agens za silanizaciju HNT [149].

### 2.3.3.1. Modifikacija derivatima fosforne kiseline

Gaaz i koautori su dodali HNT modifikovane fosfornom kiselinom u različitim procentualnim odnosima u matricu termoplastičnog poliuretana i dobijene materijale ispitivali na zatezanje. Dobijeni rezultati su ukazali da je najviša vrednost zatezne čvrstoće bila prilikom dodatka 2 % modifikovanog HNT i to za 26 % veća u odnosu na čist termoplastični poliuretana. Za isti dodatak nanofilera je zabeleženo uvećanje deformacije za 83 %. Modul elastičnosti je imao najveću vrednost kod uzoraka koji su sadržali 3 % modifikovanih HNT. Utvrđeno je da je modifikacijom HNT pomoću fosforne kiseline poboljšana disperzija nanotuba u matrici i, time poboljšana i mehanička svojstva sintetisanih materijala [150]. Lumen HNT može biti modifikovan pomoću oktadecilfosfonske kiseline spojene sa  $Al_2O_3$  u lumenu, a ne na površini siloksana, tako da se HNT modifikovan oktadecilfosfonskom

kiselinom može dalje menjati pomoću AEAPS na spoljašnjoj površini nanotuba. U pametnim kompozitnim sistemima, na ovaj način modifikovane HNT se mogu koristiti kao efikasan materijal [92]. Da bi se poboljšala disperzibilnost HNT u ftalonitrilnoj smoli sa alkil centrom kao polimernom matricom, fenilfosfonska kiselina (PPA) je korišćena za modifikovanje HNT. U materijalima ojačanim pomoću 7% modifikovanog HNT, modul skladištenja polimera je povećan za 16,52% i 15,43% na 30 °C i 380 °C, respektivno. Sa procentom ojačanja, termička stabilnost polimera sa čistim HNT je povećana, dok su se kod materijala sa modifikovanim HNT ove vrednosti prvo povećale, a zatim smanjile [151].

#### **2.3.3.2. *Transesterifikacija***

Halozitne nanotube sadrže veliki broj hidroksilnih grupa i lako se disperguju u vodi, što obezbeđuje uslove za odvijanje reakcije transesterifikacije. Yin i koautori su dodali HNT u rastvor dimetil adipata da bi esterifikovali hidroksilne grupe u HNT sa malom količinom slobodne kiseline u rastvoru dimetil adipata. HNT modifikovane dimetil adipatom su pokazale da mogu da reaguju sa 1,4-butandiolom, čime je omogućeno vezivanje polibutilen adipata za HNT. Modifikacijom su dokazana međufazna svojstva adhezije između HNT i polivinilhlorida kome su modifikovane nanotube dodate. Rezultati ispitivanja su pokazali poboljšane vrednosti krutosti i žilavosti [152].

#### **2.3.3.3. *Polimerizacija metateze sa otvaranjem prstena***

Metateza polimerizacije otvaranja prstena (ROMP) cikličnih olefina, dobro uspostavljena reakcija, jedno je od najefikasnijih sredstava za transformaciju dvostrukih veza ugljenik – ugljenik i široko se koristi u nauci o polimerima i organskoj hemiji [153]. Nanokompoziti poli(dibutil itakonot-ko-izoprenko-metakrilna kiselina) (PDIM) ojačani pomoću HNT sa jakom međufaznom interakcijom pripremljeni su koagulacijom PDIM lateksa i vodene suspenzije HNT, nakon čega je usledilo mehaničko mešanje uz dodavanje aditiva. Ugradnjom HNT u PDIM matricu, zatezna čvrstoća i energija loma su značajno poboljšane bez žrtvovanja istezanja. Poboljšana mehanička svojstva su povezana sa koagulacijom i jakim vodoničnim vezama. Istraživanje morfologije površina loma otkrilo je mehanizam za poboljšanje mehaničke performanse, u kojem se napon efikasno prenosi sa PDIM na HNT preko vodoničnih veza, a zatim disocijacija vodoničnih veza rasipa energiju kako bi energija loma nanokompozitnog materijala bila povećana [154].

#### **2.3.3.4. *Modifikacija derivatima dopamina***

Zeng i koautori su pripremili HNT modifikovane dopaminom, a zatim, pripremili membrane polivinildien fluorida (PVDF) u koje su dodavali modifikovane HNT u različitim procentualnim odnosima. Rezultati su ukazali na dobru disperziju modifikovanih HNT u matrici membrane i, na taj način, poboljšali mikrostrukturu membrane [155]. Chao i koautori su izveli jednostavnu metodu za pripremu potpore sa visokim opterećenjem enzima modifikacijom sa dopaminom na površini HNT. Rezultati su pokazali da se dopamin može samopolimerizovati kako bi se pričvrstio na površinu HNT i formirao tanak aktivni premaz. Istraživanje je pokazalo da se novi hibridni materijal može koristiti kao jeftina i efikasna podrška za imobilizaciju enzima [156].



### **2.3.3.5. Modifikacija arilbornom kiselinom**

Arilborna kiselina pripada klasi organoborana, koja sadrži borovu kiselinu supstituisanu arilom i najmanje jednu vezu ugljenik-bor (B – C). Ranije studije o molekulima sa afinitetom prema alkoholima otkrile su da arilborna kiselina može brzo da reaguje sa diolima preko dehidratacione kondenzacije [157]. Liu i koautori su pripremili hemijski hidrogel spajanjem 1,4-fenilenbisdibornom kiselinom modifikovanih halozitnih nanotuba (HNTs-BO) sa kompresibilnim skrobom. Veza B – C u hidrogelu može se razgraditi na B – OH i C – OH jedinice u prisustvu vodonik peroksida i rezultovati degradacijom hemijskog hidrogela. Pentoksifilin je napunjen u lumen HNTs-BO, a zatim je dati hidrogel napunjen pentoksifilinom. Rezultati oslobađanja leka pokazali su da se „početno brzo oslobađanje“ može efikasno suzbiti punjenjem pentoksifilina unutar lumena HNT umesto ugrađivanja leka u mrežu hidrogela [158].

### **2.3.3.6. Modifikacija supervalentnim prelaznim metalima**

Supervalentni prelazni metali imaju sposobnost uspostavljanja interakcije sa hidroksilnim grupama u HNT i, nakon toga, generisanja radikala ugljenika i kiseonika mogu inicirati polimerizaciju. Istraživanje koje su sprovedeli Zhang i koautori je zasnovano na redoks sistemu koji se sastojao iz Cr(IV) i hidroksilnih grupa na površini HNT. Sistem je razvijen u cilju vezivanja poli(trietil(4-vinilbenzil)fosfonijum hlorida) na površinu HNT u vodenom rastvoru. Modifikovane nanotube koje su pokazale dobru disperziju i stabilnost u vodi, dalje su upotrebljene za dobijanje hidrogela i to modifikovanjem pomoću natrijum alginata. Dobijeni materijal je pokazao željena antibakterijska svojstva [159].

### **2.3.3.7. Modifikacija aminima**

Cheng i koautori su razvili novu metodu za modifikovanje HNT u dva koraka. Prvo, hloroacetil hlorid (CAC) je uveden na površinu nanotuba, a zatim je dodecilamin vezan reakcijom amidacije. HNT modifikovani sa dodecilaminom okarakterisani su kako bi se utvrdila njihova struktura i disperzibilnost. Pripremljeni su politetrafluoroetilen (PTFE) kompozitni materijali punjeni modifikovanim HNT i mehanička svojstva i svojstva trenja dodecilaminom modifikovanih HNT punjenih PTFE kompozita su istraženi. Rezultati su pokazali da su mehanička svojstva nosintetisanih materijala i otpornost na habanje prilično poboljšani u odnosu na osnovni PTFE [120].

## **2.4. KALCIJUM – SILIKATI**

Kalcijum-silikati su našli široku primenu kao sastavni deo keramičkih materijala i u industriji cementa. Pokazalo se da silikatni minerali poboljšavaju toplotnu provodljivost, čime se smanjuje potencijalna energija [160–162]. Tobermorit, ksonotlit i hidratizane faze kalcijum-silikata dominiraju u aktuelnoj tehnologiji betona [163].

Strukture kalcijum-silikata koje se najčešće susreću su volastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ), dikalcijum silikat ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), trikalcijum silikat ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ). Volastonit se najčešće primenjuje u keramičkim materijalima. S druge strane, dikalcijum silikat u obliku  $\beta$  –  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  se široko primenjuje kao Portland cement u cilju povećanja čvrstoće, usporavanja procesa hidratacije, uštede iskorišćene energije i smanjenja emisije ugljen dioksida prilikom proizvodnje cementa u poređenju sa trikalcijum silikatom. Novije studije o ovim tipovima kalcijum silikata ukazuju na njihovu potencijalnu primenu u premazima na površini metala titanijuma i legura za poboljšanje bioaktivnosti i mehaničkih svojstava i za zamenu hidroksiapatita kao materijala za zamenu skeletne kosti i u korenu zuba [164–167].

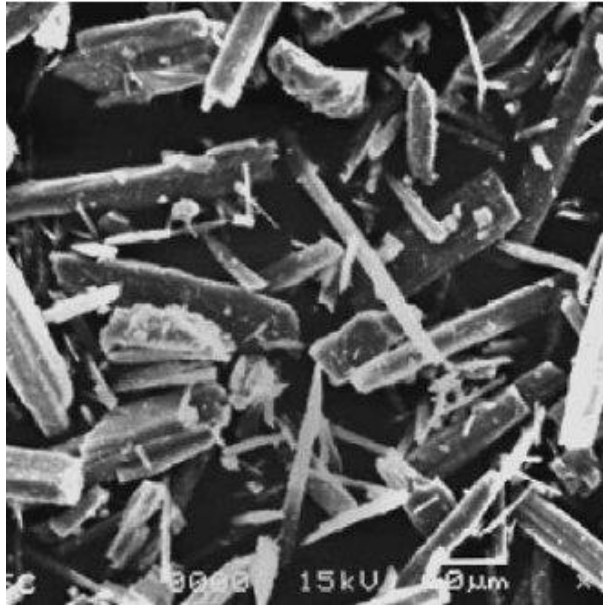
Svakako, važan faktor u dobijanju željenog kalcijum-silikata su uslovi pripreme istih. Meiszterics i Sinko su pripremili sisteme kalcijum-silikata sol-gel metodom u različitim reakcionim uslovima (prekursorski rastvor, hemijski sastav, katalizatori, temperatura). Kao prekursore su koristili kalcijum nitrat i tetraetoksisilan. Kao katalizatori su primenjeni sirćetna kiselina, voda, amonijak, azotna kiselina. Dobijeni proizvodi su se razlikovali od amorfne do kristalne strukture u zavisnosti od uslova sinteze. Ova procedura zahteva temperaturu od 600 °C, a konvencionalan proces dobijanja kalcijum – silikata zahteva temperaturu iznad 1000 °C. Katalizatori, sastav, temperatura su varirali kako bi bio dobijen homogeni proizvod. Azotna kiselina kao katalizator je dovela do razdvajanja faza u eksperimentima. Amonijak kao katalizator je doveo do formiranja osnovnih soli kalcijuma. U uslovima bez katalizatora su dobijeni optički čisti i krhki uzorci gela. Sirćetna kiselina se pokazala kao najbolji katalizator za dobijanje homogenih sistema. Primena viška vode je vodila do formiranja poroznih proizvoda. Kako u uslovima iznad 500 °C dolazi do razvoja kalcijum-silikata i nestaje kristalna faza, izveden je zaključak da je optimalna temperatura iznad 600 °C [168].

#### 2.4.1. Volastonit

Volastonit je beli mineral lančane strukture koji sadrži 48,25 % CaO i 51,75 % SiO. Prstenasti radikal  $\text{Si}_3\text{O}_9$  ima konstantu rešetke duž  $b$  – ose jednaku  $7,3 \cdot 10^{-8}$  cm. Smeša može postojati u dva oblika: pseudovolastonit  $\alpha$  –  $\text{CaSiO}_3$  i kao pravi volastonit  $\beta$  –  $\text{CaSiO}_3$ . Pseudovolastonit kristališe u pseudoheksagonalnu strukturu, dok volastonit ima triklinu kristalnu strukturu. Na temperaturi od 1125 °C volastonit se nepovratno transformiše u pseudovolastonit uz neznatnu promenu zapremine. Temperatura topljenja je 1540 °C, gustina  $\alpha$  –  $\text{CaSiO}_3$  je  $3,09 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup>, a gustina pseudovolastonita je  $2,87 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup>. Mosova tvrdoća na ogrebotine je 4,5 – 6. Temperaturni koeficijent linearne ekspanzije  $\alpha$  – volastonita je  $11,8 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>; koeficijent linearne ekspanzije  $\beta$  – volastonita je  $6,5 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>. Kristali volastonita imaju igličastu strukturu, ali se ponekad susreću filamentni i tabletirani kristali. Kada se takvi kristali razbiju, fragmenti obično imaju igličasti oblik, jer je cepanje volastonita savršenije duž vertikalnih lica nego u pravcu pinakoida [169]. SEM prikaz izgleda volastonita je dat na Slici 2.11.

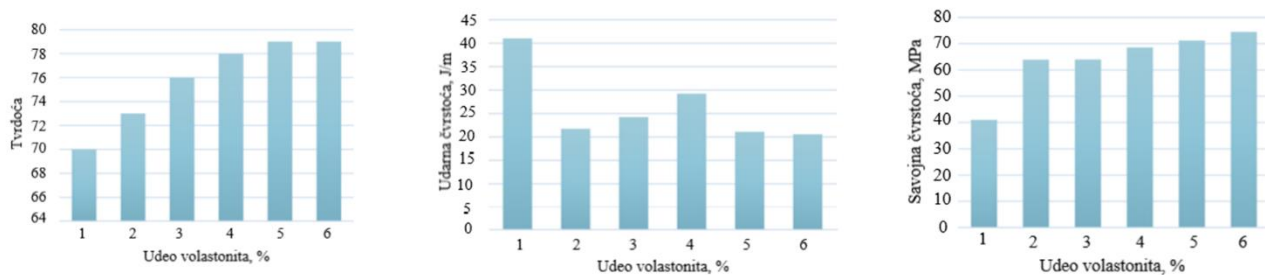
Pored prirodnog volastonita, danas je u upotrebi i sintetski volastonit koji je hemijski čistiji od prirodnog, ima finiju kristalnu strukturu koja ga odvađa od prirodnog volastonita. Strukturne razlike određuju neke razlike u fizičkim svojstvima (temperatura sinterovanja sintetičkog volastonita je 100 – 200 °C niža od one prirodnog volastonita). Upotreba čistijeg sintetičkog volastonita je svrsishodna na povišenim temperaturama (iznad 1100 °C). Boja i struktura volastonita čine ga upotrebljivim za jačanje polimera, poput talka i azbesta. Osigurava veću čvrstoću, otpornost na vodu i toplotu i niske dielektrične parametre u poređenju sa drugim ojačanjima. Volastonit nije štetan za ljudsko zdravlje.

Njegova upotreba u industriji boja i lakova daje visokokvalitetne bele i svetle lakove. Kristali volastonita u obliku igle omogućavaju bolju i homogeniju distribuciju boja po površini predmeta. U proizvodnji polietarskih, vinilnih i epoksidnih smola, volastonit se koristi kao 50% pigment za punjenje [170]. Potražnja za volastonitom se trenutno širi, posebno u odnosu na metalurške kompanije koje rade za avione, a u kontekstu problema zamene azbesta koji je opasan po zdravlje [171].



**Slika 2.11 SEM slika igličaste strukture volastonita [172]**

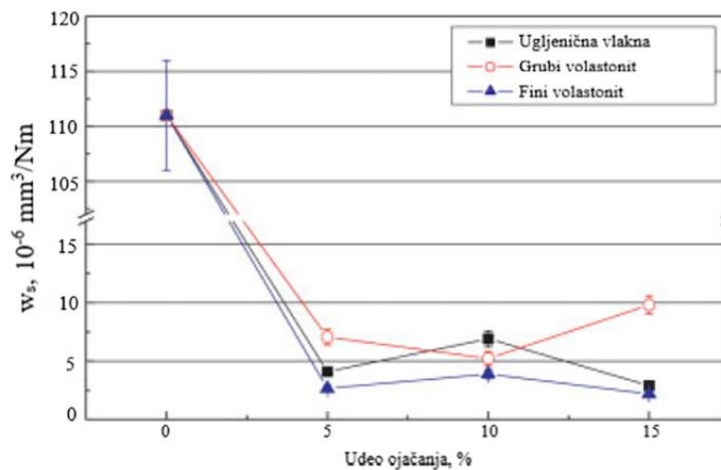
Karle i koautori su ispitali performanse epoksidnih kompozita ojačanih pomoću volastonitnih mikročestica. Magnetna mešalica je korišćena za postizanje homogene disperzije mikročestica u epoksidnoj smoli. Uticaj čestica  $\text{CaSiO}_3$  na tvrdoću, čvrstoću na savijanje i udarnu čvrstoću su ispitani. Utvrđeno je da inkorporacija čestica  $\text{CaSiO}_3$  utiče na poboljšanje epoksidne smole sa sadržajem mikročestica od 1–2 %. Kompoziti ojačani sa ovim česticama su pokazali povećanje mehaničkih svojstava u poređenju sa čistom epoksidnom smolom. Optimalna vrednost tvrdoće, savojne i udarne čvrstoće od 76, 64,01 MPa i 24,24 J/m, respektivno, dobija se za kompozit sa 2 % udela volastonita (Slika 2.12).



**Slika 2.12 Uporedni prikaz vrednosti tvrdoće, udarne čvrstoće i savojne čvrstoće i udela volastonita za volastonit/epoksi kompozitni materijal [173]**

Uz to, termičko ponašanje kako čistih, tako i kompozita ojačanih volastonitom je proučavano pomoću termogravimetrijske analize. Utvrđena je veća termička stabilnost kompozita punjenih volastonitom u poređenju sa čistim epoksidnim kompozitima. Sadržaj ostatka od 10% je primećen za čisti epoksid, dok je sadržaj ugljenika povećan na 17% za kompozitni materijal sa 5 % volastonita [173].

Kako bi poboljšali mehanička i tribološka svojstva epoksidne smole, Xian i koautori su kao ojačanje dodali fine i grube volastonitne čestice i kratka karbonska vlakna. Nizom sprovedenih ispitivanja su došli do zaključka da je fin volastonit značajno poboljšao modul savijanja, čvrstoću i žilavost smole pri dodatku od 10 %, dok su grube volastonitne čestice i kratka ugljenična vlakna narušili većinu mehaničkih svojstava osim modula. Mala veličina čestica, mali odnos širine i visine, kao i dobra adhezija na epoksidnu matricu finog volastonita veruje se da su važni faktori odgovorni za poboljšanu čvrstoću i žilavost. Tribološka ispitivanja su obavljena u uslovima kliznog i oscilacionog habanja male amplitude. Sva dodata ojačanja su poboljšala otpornost na habanje i smanjila koeficijent klizanja trenja, ali u različitoj meri. U uslovima kliznog habanja, materijal ojačan finim česticama volastonita je pokazao najveću otpornost na habanje zbog formiranja efikasnog transfer filma i niske abrazivnosti ojačanja. Pod malom amplitudom u oscilirajućim uslovima habanja, oba tipa volastonitnih čestica su pokazala mnogo veću otpornost na habanje nego kratka ugljenična vlakna bez obzira na količinu sadržaja ojačanja (Slika 2.13). Bolje prijanjanje između volastonitnih čestica i epoksidne matrice je odgovorno za veći otpor na habanje u oscilirajućim uslovima [174].



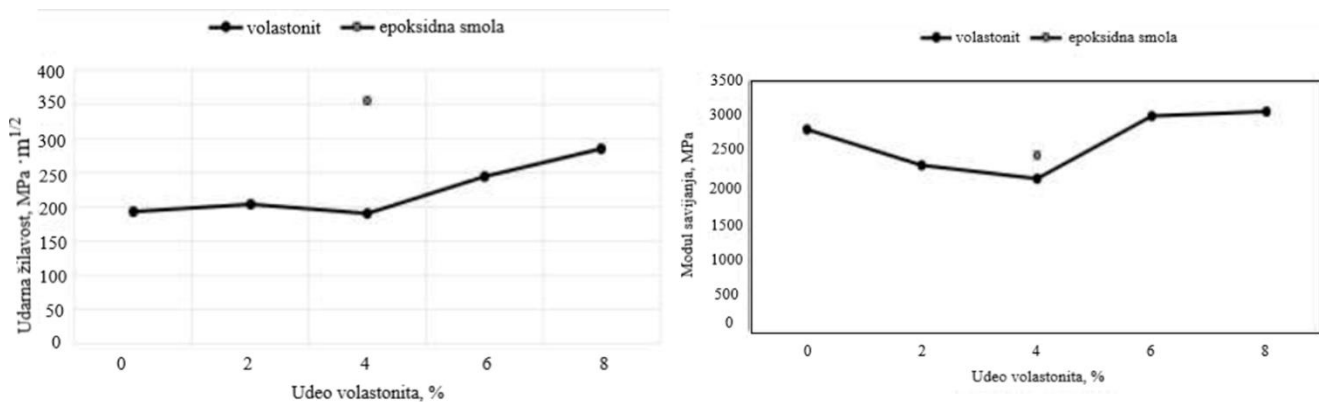
**Slika 2.13** Specifična stopa habanja čistog epoksida i kompozitnih materijala u uslovima klizanja [174]

Borodina i Kozik su ugradili volastonit u ortoftalnu poliestarsku smolu uz dodatak metil etil keton peroksida kao umreživača. Dobijeni podaci su ukazali na to da je dodavanje volastonita u poliestarsku smolu dovelo do poboljšanja zateznih svojstava materijala za 8-26 %, podiglo temperaturu performansi materijala do 180 °C i umanjilo nivo skupljanja za 3-5 % [175].

Švab i koautori su proučavali mehanička svojstva i fenomene adhezije izotaktičkog polipropilen – volastonit – metalocen propilen – etilen kopolimerne kompozite. Rezultati su ukazali na mehanička svojstva koja su potvrdila pretpostavku o ispitivanju strukture odnosno da metalocen propilen – etilen

kopolimerni elastomeri su imali veći uticaj u odnosu na enkapsulirajuće kompatibilizatore izotaktičkih polipropilen – volastonit kompozitnih materijala [176].

Muslim i koautori su sintetisali epoksidni kompozitni materijal ojačan pomoću volastonitnih čestica u udelu od 0, 2, 4, 6 i 8 %. Nanočestice su dodate epoksidu odvojeno i zajedno kao funkcionalno gradirani kompozit i efekti dodavanja volastonita na epoksidne smole su ispitivani. Mehanička svojstva kao što su udarna, zatezna i savojna čvrstoća, kao i svojstva površine (koeficijent trenja, stopa habanja i kontaktni ugao) su proučavani. Utvrđeno je da je žilavost loma postepeno ojačanog kompozita viša od vrednosti dobijene za neojačanu epoksidnu smolu i kompozita koji nije ojačan postepeno, dok je utvrđeni modul savijanja niži kod postepeno ojačanih kompozitnih materijala u poređenju sa epoksidnom smolom, ali ima srednju vrednost u poređenju sa kompozitom koji nije postepeno ojačan. S druge strane, zatezna čvrstoća je smanjena u kompozitnom materijalu koji je postepeno ojačan, a tvrdoća je povećana uz povećanje udela ojačanja (Slika 2.14) [177].

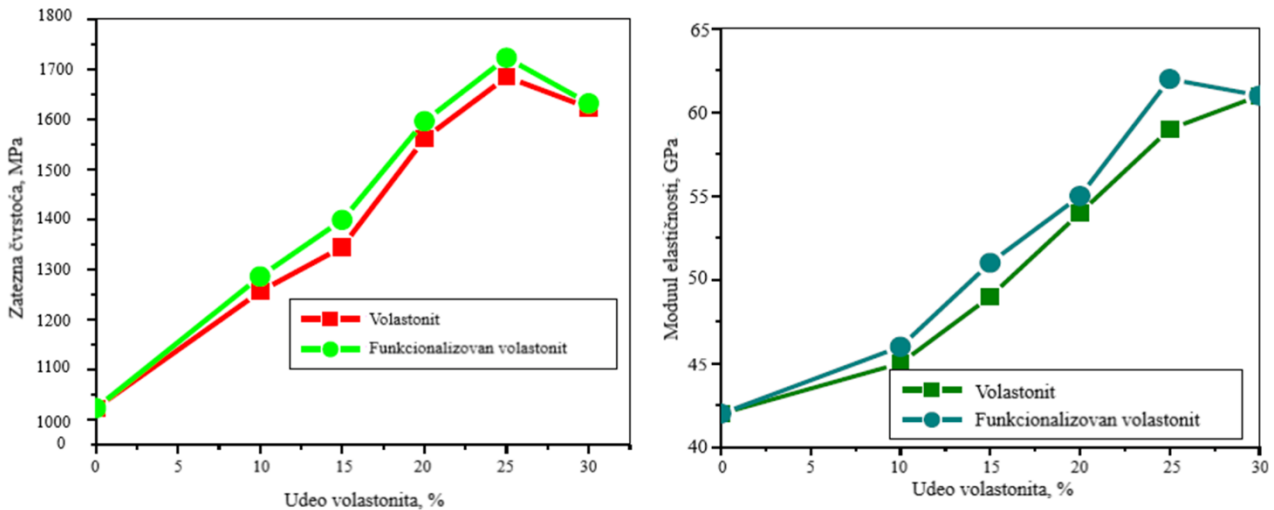


**Slika 2.14 Uticaj udela volastonita na udarnu žilavost i modul savijanja kompozitnih materijala [177]**

Amarababu i koautori su ispitali uticaj kuplajućeg agensa 1% trimetoksi silana nanetog u obliku spreja na površinu volastonitnih čestica pre disperzije u vinilestarskom kompozitnom materijalu. Dva različita tipa kompozitnih materijala su pripremljena: prvi je sadržao volastonit i vinilestarsku smolu, a drugi je pripremljen nanošenjem kuplajućeg agensa na volastonit i nakon toga dodat u vinilestarsku smolu. Izvedena je analiza uticaja funkcionalizacije na svojstva kompozitnih materijala. Temperatura umrežavanja kompozitnih materijala ojačanih pomoću funkcionalizovanog volastonita je bila niža u odnosu na temperaturu umrežavanja kompozita ojačanog sirovim volastonitom. Termogravimetrijska analiza je pokazala povećanu termičku stabilnost materijala sa sadržajem funkcionalizovanih čestica. Uniformna distribucija volastonitnih čestica je uticala na poboljšana zatezna svojstva kompozitnih materijala (zateznu čvrstoću i modul elastičnosti) (Slika 2.15) [178].

Tokom obrade/mlevenja silicijumskih proizvoda dolazi do prekida molekulskih veza. Nezasićeni terminalni atomi silicijuma i kiseonika reaguju sa molekulima vode i formiraju hidrosilne grupe. Dok se drugi molekuli vode mogu apsorbovati, ovi molekuli vode se ne mogu u potpunosti ukloniti mešanjem, čak i u uslovima vakuuma na visokoj temperaturi tokom dužeg trajanja tretmana. Kao rezultat, mogu se formirati potencijalne slabe tačke na interfejsu polimera, kao i povećana međufazna

napetost – sistem nanočestica i matrica neće doprineti svojim željenim svojstvima do savršeno koherentnog jedinjenja [179].



**Slika 2.15** Uticaj udela sirovog i funkcionalizovanog volastonita na zateznu čvrstoću i modul elastičnosti kompozitnog materijala [178]

#### 2.4.2. Dikalcijum silikati

Dikalcijum silikat ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , Larnit) je član grupe minerala olivina. To je visokotemperaturni monoklinski polimorf kaliko-olivina bele ili sive boje, bezbojan u tankim preseccima. Generalno formira anhedralne do subhedralne kristale u matrici. Relativna tvrdoća larnita je 6 po Mohsovoj skali, a njegova gustina je  $3,28 \text{ g/cm}^3$  [180]. Skorašnje studije su pokazale da bi  $\beta - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  pored primene kao važnog konstituenta Portland cementa mogao biti potencijalni kandidat kao bioaktivan samopodešavajući biomaterijal u oblasti biomedicine kao injekcioni implantni materijal za kosti i popravku zuba. Ipak, primena dikalcijum silikata je prilično ograničena usled loše aktivnosti hidratacije. Ispitivanja su pokazala da je stepen hidratacije nakon 50 dana na sobnoj temperaturi manji za 40 %, a nakon toga još sporiji.

Larnit se tradicionalno sintetiše iz  $\text{CaO}$  ( $\text{CaCO}_3$ ) i  $\text{SiO}_2$  reakcijom visokotemperaturne čvrste faze iznad  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  sa stabilizatorima, što dovodi do nehomogenosti sastava i slabe aktivnosti hidratacije. Nekoliko tehnika, uključujući sol-gel i sušenje sprejom, evaporativno razlaganje rastvora, termičko razlaganje hidrotermalno sintetisanog hilebrandita ili kalcijum silikat hidrata i Peccini proces su primenjivani u proizvodnji visoko reaktivnog  $\beta - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  poboljšane aktivnosti hidratacije [181–184].

$\beta - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  i  $\gamma - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  keramički materijali su pripremljeni sinterovanjem  $\beta - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  na  $1100$ ,  $1300$  i  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ , respektivno, nakon zbijanja sa hladnim izostatskim pritiskom. Nastupio je fazni prelaz iz  $\beta - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  u  $\gamma - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  fazu polimorfne keramike na  $1100\text{--}1300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Savojsna čvrstoća i Vikersova tvrdoća  $\beta - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  keramičkog materijala sinterovanog na  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  bile su samo  $25,6 \pm 3,8 \text{ MPa}$  i  $0,41 \pm 0,05 \text{ GPa}$ . Nasuprot tome, mehanička svojstva  $\gamma - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  su značajno poboljšana kada je

keramika sinterovana na 1450 °C, pa je savojna čvrstoća iznosila  $97,1 \pm 6,7$  MPa, a Vickersova tvrdoća  $4,34 \pm 0,35$  GPa [165].

Georgescu i koautori su pripremili visoko reaktivne dikalcijum silikate pomoću kalcijum silikatnih hidrata kao prekursora primenom hidrotermalnog tretmana smeša koje su sadržale kalcijum oksid, amorfni silicijum dioksid i vodu pri različitim uslovima. Uzimajući u obzir reaktivnost hidratacije i porast pritisne čvrstoće, kao i tehnološke karakteristike hidrotermalne obrade, sinteza ovih materijala iz hidrata kalcijum silikata pri normalnom pritisku, izgleda da je povoljnija u odnosu na onu izvedenu pri uslovima visokog pritiska [183].

Santos i koautori su predstavili rezultate reakcije karbonizacije dva tipa uzoraka: larnit u prahu i larnit/silicijum aerogel kompozita. U oba uzorka larnit deluje kao aktivna faza u procesu *ex-situ* sekvestracije minerala. Prvo, larnitni prah je sintetisan reakcijom koloidnog silicijum dioksida i kalcijum nitrata u prisustvu etilen glikola. Zatim, da bi se sintetisali kompoziti, površina larnitnih prahova je hemijski modifikovana sa 3-aminopropiltrioksilanom (APTES), a kasnije je ova smeša dodata u silicika sol koji je prethodno pripremljen hidrolizom i polikondenzacijom tetraetoksisilana (TEOS). Dobijeni vlažni gel je osušen u autoklavu pod superkričnim uslovima za etanol. Obe tehnike potvrđuju visoku efikasnost reakcije na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku. Potpuna transformacija silikata u karbonat je rezultovala nakon podnošenja uzoraka u protok čistog CO<sub>2</sub> tokom 15 min. Ovo ukazuje da za ovo vreme reakcije, 1 Tm larnita može eliminisati između 620 i 670 kg CO<sub>2</sub>. Veličina zrna, poroznost i specifična površina su definisani kao osnovni faktori koji su kontrolisali reakciju [185].

Choudhary i koautori su sintetisali Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> sol-gel procesom sagorevanja koristeći sirovi prah dobijen od ljuske jajeta i uree kao goriva. Osnovni fokus rada je bio konvertovanje bio-otpada u biomedicinski materijal na niskoj procesnoj temperaturi. Kompoziti larnit/citin su napravljeni sa različitim odnosima biokeramike i biopolimera (70:30, 80:20) da bi se istražio uticaj sadržaja polimera na sposobnost formiranja apatita u medijumu simulirane telesne tečnosti (SBF). Odlaganje hidroksiapatita na površinu materijala je povećalo udeo polimerne komponente u kompozitnom materijalu [186].

Kumar Venkatraman i koautori su razvili biokompatibilne, baktericidne i mehanički stabilne biomaterijale sol-gel metodom sagorevanja primenom anhidrovane limunske kiseline i koncentrovane azotne kiseline. Ovim postupkom su dobijene čestice larnita dimenzija 100 – 200 nm i pritisne čvrstoće 143 MPa i modula elastičnosti od 2,05 GPa, odlične citokompatibilnosti i antibakterijskih svojstava [187]. Huang i Chang su, takođe, prilikom sinteze larnita koristili limunsku kiselinu kao gorivo. Rezultati su pokazali porast temperature kalcinacije sa 650 na 1100 °C i većim dimenzijama kristala i nižom specifičnom površinom  $\beta$  – Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Najviša vrednost specifične površine od 26,7 m<sup>2</sup>/g je postignuta na temperaturi kalcinacije od 650 °C.

Nedavne studije su pokazale da je moguće sintetisati manje čestice nanometarskih dimenzija koje imaju kompozicionu homogenost CaO-SiO<sub>2</sub> grupa korišćenjem sol-gel procesa na nižoj temperaturi reakcije. Booncharoen i koautori su pripremili dikalcijum silikat sol-gel metodom primenom kalcijum nitrat tetrahidrata i tetraortosilikata kao prekursora za CaO i SiO<sub>2</sub>. Zaključeno je da nanočestice dikalcijum silikata mogu biti sintetisane sol-gel tehnikom bez ispiranja uz odnos CaO:SiO<sub>2</sub> 2:1. Proces kalcinacije je izveden na 800 °C, a dobijeni proizvod se sastojao iz  $\beta$  – Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> i CaO faza [188].

### 2.4.3. Trikalcijum silikati

Trikalcijum silikat (Alite,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ) predstavlja glavnu fazu Portland cementa. Hidratacija ovog jedinjenja, rastvaranjem i taloženjem vodi do stvaranja dve vrste hidrata u zavisnosti od: rastvaranja trikalcijum silikata, taloženja hidrata trikalcijum silikata i taloženja portlandita. Materijali na bazi trikalcijum silikata izazivaju sve više interesovanja na polju stomatologije. Među njima, Biodentin, nedavno razvijena zamena za dentin na bazi kalcijum silikata, uglavnom sastavljena od trikalcijum silikata, može se primeniti direktno kao bioaktivna masna zamena za dentin i indukovati dentin [189]. Ideja razvoja ovog kompozitnog materijala je da se iskoristi prednost biokompatibilnosti trikalcijum silikata i dobro pokazana bioaktivnost smanjenjem vremena njegovog vezivanja [190].

Morin i koautori su pripremili trikalcijum silikat pomoću kalcijum karbonata i ultra fine silike, mešanjem i homogenizacijom vlažnom metodom. Dobijena smeša je sušena na  $110\text{ }^\circ\text{C}$ . Dobijeni materijal je granulisan i zagrevan na istoj temperaturi u cilju isparavanja vode. Nakon toga su dobijene granule sušene prvo na  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , a zatim je temperatura povećana do  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  uz postepeno povećavanje za  $200\text{ }^\circ\text{C}$  po satu. Nakon mlevenja, određena je specifična površina dobijenih materijala koja je iznosila  $0,9\text{ m}^2/\text{g}$  [191].

Zhao i koautori su primenom sol-gel tehnike i koristeći  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS) kao sirovine i azotne kiseline kao katalizatora sa početnim  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  molarnim odnosom 3, pripremili trikalcijum silikat. TEOS je neprekidno mešan u određenoj količini vode. Nakon toga, dodat je prekursor kalcijuma  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i rastvor je mešan i održavan na  $60\text{ }^\circ\text{C}$  u toku 24 h do geliranja. Dobijeni gel je osušen na  $120\text{ }^\circ\text{C}$  i kalcinisan na različitim temperaturama između  $1300$  i  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ . Dobijen je praškasti proizvod koji je dalje ispitan, a dobijeni rezultati upućuju na odličnu in vitro bioaktivnost i mogućnost primene kao biomaterijala za popravku tkiva [192].

## 2.5. METODE PRIPREME POLIMERNIH NANOKOMPOZITNIH MATERIJALA

Adekvatan izbor komponenti sistema omogućava sinergiju svojstava proizvedenih nanokompozitnih materijala. Mehanička svojstva, poput napona tečenja, zatezne čvrstoće i modula elastičnosti, ali i termička svojstva generalno trpe ogromno povećanje u poređenju sa čistim polimerima. Ipak, moguće je postići potpunu kontrolu nad hijerarhijskim strukturama nanokompozita, kao i nad svojstvima interfejsa između matrice i ojačanja samo zahvaljujući razvoju hemijskih procesa. Kontrola interfejsa znači da se može kontrolisati interakcija između nanočestica i polimera i, na taj način, konačna svojstva materijala. Interfejs igra važnu ulogu u postizanju konačnih svojstava nanokompozitnih materijala. Na osnovu hemije međufaza mogu se definisati dve različite kategorije interfejsa: slabe veze poput vodoničnih, jonskih i van der Valsovih sila, i jake veze koje podrazumevaju kovalentne veze između organskih i neorganskih komponenti.

Literatura je pokazala veliki broj metoda koje se primenjuju za postizanje homogene dispeziije nanočestica u polimernim matricama. Ipak, i dalje postoje poteškoće koje je potrebno savladati u cilju



dobijanja materijala sa uniformnom distribucijom nanočestica. U većini slučajeva, problem predstavljaju slabe van der Waalove veze koje utiču na formiranje aglomerata nanočestica. Uz to, hidrofilne čestice nisu kompatibilne sa hidrofobnim polimernim matricama što vodi do loše adhezije među njima, niskog stepena disperzije nanočestica i loših konačnih svojstava dobijenih nanokompozitnih materijala čime je limitirana i njihova dalja primena. Iz tog razloga, velika je pažnja usmerena na metode pripreme, primenu starih i razvoj novih metoda koje bi omogućile postizanje željenih svojstava nanokompozitnih materijala.

U osnovi, postoje tri metode pripreme polimernih nanokompozitnih materijala [193]: direktno mešanje nanočestica u polimernoj matrici; *in-situ* polimerizacija u prisustvu prethodno dobijenih nanočestica ili *in-situ* sinteza neorganskih nanočestica u prisustvu polimera; i *in-situ* formiranjem organskih i neorganskih komponenti.

U Tabeli 2.4 su date osnovne metode pripreme polimernih nanokompozitnih materijala ojačanih pomoću HNT.

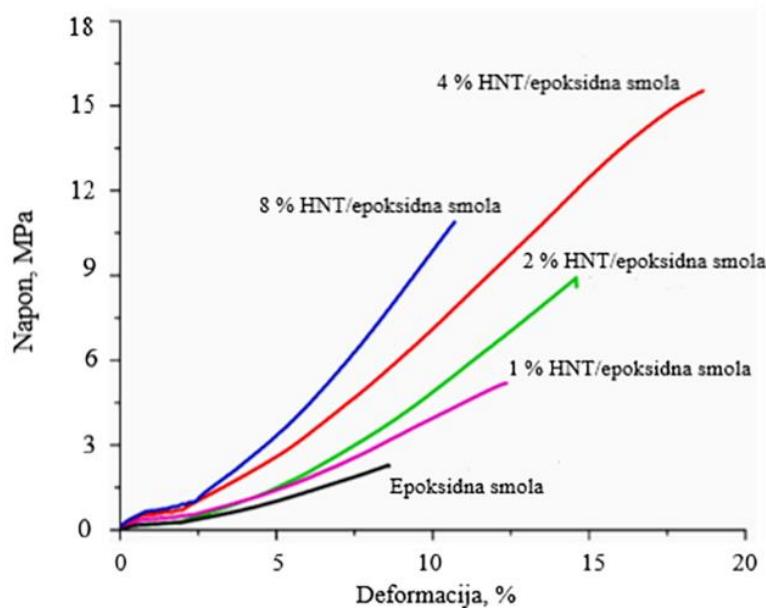
**Tabela 2.4 Osnovne metode pripreme polimernih nanokompozitnih materijala ojačanih pomoću HNT [64]**

Metoda	Način izvođenja	Dodatne informacije
<i>In-situ</i> polimerizacija	Disperzija HNT u monomeru	Interakcijom monomera i površine HNT se stvara uniformna suspenzija
Izliivanje rastvora	1. Disperzija HNT u polimernom rastvoru 2. Isparavanje rastvarača	Formiranje bogatih slojeva HNT Rezultati bazirani na polarnosti polimera
Direktno dodavanje/mešanje u ekstruderu	1. Dodavanje HNT direktno u rastopljeni polimer 2. Mešanje pomoću mešalice ili ekstrudera	Dobijanje uniformne disperzije HNT u polimernoj matrici
Taloženje po sloju	Depozicija sloj po sloj u rotaciji HNT, polikatjoni	-

*In-situ* formiranjem komponenti je omogućeno formiranje multidimenzionih struktura potpuno drugačijih svojstava u odnosu na polazne komponente. Polimerizacija *in-situ* može poboljšati početnu disperziju nanotuba u monomeru i, prema tome, u nanokompozitnim materijalima. *In-situ* tehnike polimerizacije stvaraju kovalentne veze između HNT i polimerne matrice, stvarajući hibridne materijale. Acar i koautori su ovim pristupom pripremili HNT/epoksi nanokompozitne materijale i to pomoću epoksi modifikovanih HNT primenom svetlošću indukovane katjonske polimerizacije. Modul elastičnosti, zatezna čvrstoća i izduženje su se dramatično promenili dodavanjem 4% HNT u nanokompozitni materijal (Slika 2.16). Uz to, došlo je do blagog poboljšanja termičkih svojstava novosintetisanih materijala [194].

Zhao i koautori su pripremili serije nanokompozitnih materijala halozita i polistirena sa različitim sadržajem organo-modifikovanog HNT (organo-HNT) i to *in-situ* polimerizacijom stirena sa modifikovanim HNT kao makromonomerima. Rezultati termogravimetrijske analize su pokazali da je

termička stabilnost pripremljenih nanokompozita sa modifikovanim HNT bila bolja od čistog polistirena. Maksimalna temperatura termičke degradacije nanokompozitnih materijala se povećala sa povećanjem količine dodatih HNT [195].



**Slika 2.16 Uticaj dodatka HNT na zatezna svojstva HNT/epoksi nanokompozitnog materijala [194]**

Oliaie i koautori su pripremili poliuretanske nanokompozitne materijale ojačane pomoću 1% HNT *in-situ* polimerizacijom. Izveden je niz eksperimenata u cilju procene efekta disperzije nanočestica i različitog redosleda mešanja uzoraka na mehanička svojstva i morfologiju nanokompozitnih materijala. Ispitivanja su pokazala da uzorak koji je bio najbolje raspršen ima najveće razdvajanje faza, ali uzorci su takođe imali aglomerate HNT i hemijske interakcije sa nanočesticama imaju najmanje razdvajanje faza [196].

Mešanje rastvora je metoda koja se najčešće koristi za proizvodnju HNT polimernih nanokompozita, jer se lako izvodi i pogodna je za male veličine uzoraka. Ovaj proces se realizuje tako što se nanotube i polimer prvo raspršuju u odgovarajućem rastvaraču (vodi i organskom rastvaraču) uz visok stepen mešanja ili ultrazvučni tretman, respektivno. Konačno, HNT polimerni nanokompoziti se kao filmovi ili hidrogelovi dobijaju nakon precipitacije ili livenja. Zamrzavanje mešavine HNT i polimerne matrice u vodenoj suspenziji i smanjenje okolnog pritiska omogućavaju zamrznutoj vodi da direktno sublimira, ostavljajući porozne HNT polimerne nanokompozitne materijale. Relativno slabe interakcije između nanocevi i druge strukturne karakteristike čine HNT lako dispergirajućim u polarnim rastvaračima uz mešanje. Da bi se poboljšala njihova disperzija i povećale međusobne interakcije, ultrazvuk se može koristiti za pravljenje metastabilnih suspenzija HNT ili mešavina HNT i polimera u indiferentnim rastvaračima. Disperzija HNT u rastvaraču može se vizuelno posmatrati ili odrediti laserskom analizom čestica. Međutim, dobro dispergovani HNT mogu ponovo da agregiraju u polimernoj matrici tokom sušenja. Ovo ponašanje treba uzeti u obzir kada se razumeju svojstva nanokompozita [37].

Du i koautori su procesom koagulacije pripremili nanokompozit karboksilovanog butadien-stiren kaučuka (kSBR) ojačan pomoću HNT (kSBR/HNT). Nizom eksperimenata je utvrđeno da niži sadržaj HNT ima tendenciju da odloži vulkanizaciju jedinjenja kSBR/HNT, dok veće opterećenje HNT podstiče vulkanizaciju. Pokazano je da su HNT dispergovani pojedinačno i jednolično u matrici sa jakim međufaznim vezama. Mehanička svojstva, posebno modul i tvrdoća, značajno su povećani dodavanjem HNT. Značajni efekti pojačanja HNT su povezani sa procesom koagulacije i jakim međufaznim interakcijama putem vodonične veze [197].

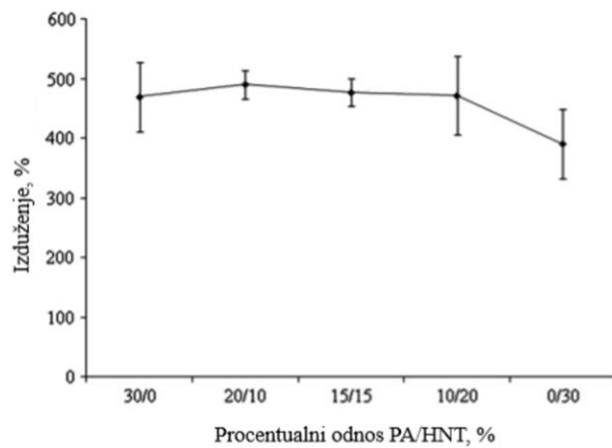
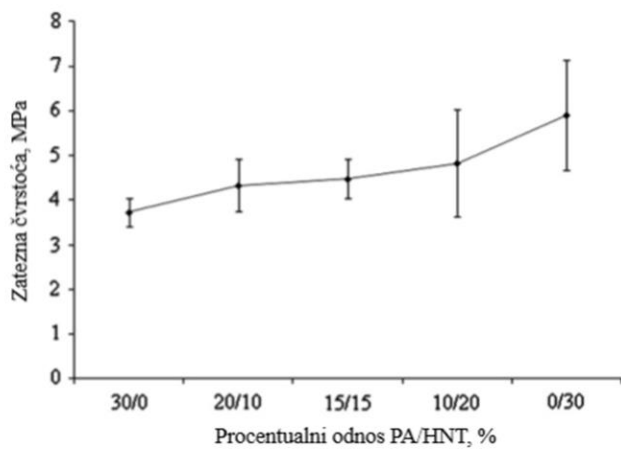
He i koautori su pripremili kompozitne materijale na bazi HNT i krompirovog skroba pripremljene dodavanjem modifikovanih prirodnih HNT u matricu krompirovog skroba da bi došlo do poboljšanja mehaničkih svojstava filmova krompirovog skroba. HNT u obliku agregata bi mogli biti potpuno razbijeni u halozitne nanocevi koje su dobro dispergovane u destilovanoj vodi ili vodi/etanolu nakon tretmana mlevenjem pomoću 50/50 mešavine vode i etanola kao medijuma i polietilen glikola kao disperzionog agensa [198].

Proces rastvaranjem ne može biti primenjen za polimere koji nisu rastvorljivi ili nisu efikasni jer uključuju uklanjanja rastvarača. U ovim slučajevima, obrada topljenjem je alternativa koja je posebno korisna za rad sa termoplastičnim polimerima i gumama. Nedostaci obrade topljenjem su neočekivana degradacija polimera i oksidacija do kojih dolazi na visokim temperaturama, kao i jaka sila smicanja, što dovodi do lošijih svojstava polimera. Generalno, obrada topljenjem uključuje mešanje HNT sa rastopljenim polimerom pomoću sile smicanja u različitim instrumentima. Nakon toga, HNT ojačani polimerni nanokompoziti se mogu pripremiti presovanjem, brizganjem ili ekstruzijom. Skoro sva termoplastika, gume i biopolimeri se mešaju sa HNT pristupom obrade topljenjem.

Prashantha i koautori su pripremili nanokompozitne materijale na bazi polilaktičke kiseline (PLA) ojačane pomoću HNT ekstruzijom rastopa i masterbatch razblaživanjem. Ispitivan je efekat dodavanja nemodifikovanih HNT i HNT modifikovanih pomoću kvaternarne amonijum soli pri različitim procentualnim udelima nanotuba. Dobijena je homogena disperzija nemodifikovanih i modifikovanih HNT u PLA. Otpornost na rigidnost, zatezanje, savijanje i udar je znatno povećana dodavanjem HNT, posebno u slučaju dodavanja modifikovanih nanotuba, dok je vrednost maksimalnog izduženja skoro nepromenjena [199].

Ismail i koautori su pripremili hibridni kompozitni materijal na bazi palminog pepela (PA), HNT i etilen-propilen-dien monomera (EPDM) ugradnjom hibridnih nanotuba u EPDM matricu na mlinu sa dva valjaka laboratorijske veličine. Zatezna čvrstoća i modul elastičnosti dobijenih materijala su povećani većim dodavanjem HNT, dok je maksimalno izduženje u tim uslovima smanjeno (Slika 2.17). Morfološke studije su pokazale da HNT ima bolju adheziju u EPDM matrici u poređenju sa palminim pepelom [200].

HNT se mogu pripremiti pređenjem rastopa sa termoplastičnim polimerima u cilju pripreme HNT polimernih nanokompozitnih vlakana [201]. HNT vlakna je moguće pripremiti i metodom elektrospinozanja primenom visokonaponskog polja u polimernom rastvoru. Cilj je formiranje vlakana visoke poroznosti, male veličine pora i velikog odnosa između površine i zapremine [202]. Lbl taloženje je tehnika izrade tankih filmova koji se formiraju taloženjem naizmeničnih slojeva suprotno naelektrisanih materijala uz ispiranje između. Kako su HNT negativno naelektrisane, mogu biti obrađene Lbl metodom [203].



**Slika 2.17** Odnos zatezne čvrstoće i izduženja sa procentualnim odnosom PA/HNT [200]

### 3. CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj ove doktorske disertacije je priprema nanokompozitnih materijala na bazi komercijalne epoksidne smole ojačanih pomoću 2 tipa nanočestica:

- Halozitnih nanotuba (HNT); i
- Kalcijum-silikata,

sa različitim procentualnim udelima.

U cilju homogene disperzije halozitnih nanotuba, fokus je na površinskoj modifikaciji nanotuba pomoću silana i obezbeđenja funkcionalnih grupa putem kojih bi bilo omogućeno formiranje adekvatne veze između nanotuba i epoksidne smole.

U literaturi je jako mali broj radova na temu dobijanja kalcijum-silikata nanometarskih dimenzija i disperzije istih u epoksidnoj matrici. U radu su obrađena sintetisana 3 tipa kalcijum-silikatnih nanočestica: volastonita, dikalcijum-silikata i trikalcijum-silikata.

Cilj rada je karakterizacija dobijenih nanočestica sledećim metodama:

1. Analitičkom metodom određivanja epoksidnog broja modifikovanih HNT;
2. Analitičkom metodom određivanja aminskog broja modifikovanih HNT;
3. Analizom Furijeove transformacije infracrvene spektroskopije (FTIR) nemodifikovanih i modifikovanih HNT i sintetisanih kalcijum-silikatnih nanočestica;
4. Rendgenskom difrakcionom analizom (XRD) nemodifikovanih/modifikovanih HNT i sintetisanih kalcijum-silikatnih nanočestica;
5. Termogravimetrijskom i diferencijalnom termogravimetrijskom (TG/DTG) analizom nemodifikovanih i modifikovanih HNT; i
6. Analizom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) sintetisanih kalcijum-silikatnih nanočestica.

Drugi deo rada se odnosi na ispitivanje svojstava dobijenih nanokompozitnih materijala sledećim metodama:

1. Ispitivanjem na zatezanje dobijenih HNT/epoksi nanokompozitnih materijala;
2. Ispitivanjem na zatezanje dobijenih nanokompozitnih materijala ojačanih kalcijum-silikatnim nanočesticama uz 3D Digitalnu korelaciju slika (3D DIC);
3. Analizom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) HNT/epoksi nanokompozitnih materijala;
4. Analizom transmisione elektronske mikroskopije (TEM) HNT/epoksi nanokompozitnih materijala;
5. Analizom transmisione elektronske mikroskopije (TEM) nanokompozitnih materijala ojačanih kalcijum-silikatnim nanočesticama;
6. 3D skeniranjem površine loma nanokompozitnih materijala ojačanih kalcijum-silikatnim nanočesticama;

7. Testovima gorivosti HNT/epoksi nanokompozitnih materijala i nanokompozitnih materijala ojačanih kalcijum-silikatnim nanočesticama;
8. Termogravimetrijskom i diferencijalnom termogravimetrijskom (TG/DTG) analizom HNT/epoksi nanokompozitnih materijala;
9. Dinamičko-mehaničkom analizom (DMA) nanokompozitnih materijala ojačanih kalcijum-silikatnim nanočesticama; i
10. Određivanjem viskoznosti neumrežene epoksidne matrice i suspenzije epoksidne matrice i 3% silikatnih nanočestica.

Cilj navedenih eksperimentalnih ispitivanja je dobijanje saznanja o efikasnosti postupka površinske modifikacije halozitnih nanotuba pomoću silana i efektima izvedenih modifikacija na interakciju između nanotuba i epoksidne matrice, disperziju nanotuba i, konačno, mehanička i termička svojstva sintetisanih nanokompozitnih materijala. Uz to, cilj navedenih ispitivanja se odnosi na efekat načina sinteze kalcijum-silikatnih nanočestica na morfologiju nanočestica, disperziju istih u epoksidnoj matrici, interakciju sa epoksidnom smolom i mehanička i termička svojstva dobijenih nanokompozitnih materijala.

## 4. EKSPERIMENTALNI DEO

### 4.1. MATERIJALI

Kao početni materijal, korišćene su halozitne nanotube (HNT) (ALDRICH Chemistry, Nemačka) dimenzija 30-70 nm × 1-3 μm. U procesu modifikacije HNT primenjivani su: 3-Glicidiloksi-propiltrimetoksi silan (EVONIK, Nemačka) i 3-Aminopropiltri-toksi silan (Sigma-Aldrich, Nemačka). Dalje, komercijalni Bisfenol A diglicidil etar (DGEBA) je nabavljen iz Epoksana (Čačak, Srbija).

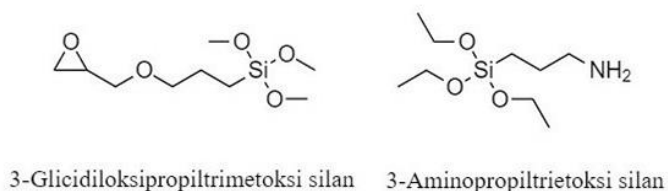
U postupku sinteze silikatnih nanokompozitnih materijala korišćeni su: silicijum dioksid dobijen iz gasovite faze (fumirana silika) (99,8% čistoće) i nitrati: Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (99% čistoće), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (98% čistoće) i urea (NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>, čistoća 98%) ) dobijeni od Alfa Aesar (SAD). Oksalil dihidrazid (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, ODH, 98% čistoće) je nabavljen od Sigma Aldrich (SAD). Limunska kiselina (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, CA, 99,5% čistoće) i etilen glikol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, EG) isporučeni su iz Fisher-a (SAD), odnosno Honeywell-a (SAD). Azotna kiselina (HNO<sub>3</sub>, kvaliteta 65%) je dobijena od Macron Fine Chemicals™ (SAD). Koloidni rastvor SiO<sub>2</sub> u etilen glikolu pripremljen je korišćenjem Alfa Aesar (SAD), Silicijum (IV) oksida, 30% koloidne disperzije u etilen glikolu, čestica veličine 0,02 mikrona.

Epoksidna smola srednjeg viskoziteta na bazi bisfenola-A (Araldite GY 250, Huntsman Advanced Materials, SAD) sa ekvivalentnom masom epoksida (W<sub>EEV</sub>) od 183-189 g/eq, monofunkcionalni, alifatični, reaktivni razblaživač za epoksidne smole Araldite DY-E (Huntsman Advanced Materials, SAD) vrednosti W<sub>EEV</sub> od 278-317g/eq i modifikovan cikloalifatski poliamin Aradur 2963-1 (Huntsman Advanced Materials, SAD) ukupnog aaminskog broja (TAV) od 325-350 mg KOH/g S korišćeni su kao osnovna smola za pripremu nanokompozitnih materijala.

### 4.2. POVRŠINSKA MODIFIKACIJA HNT

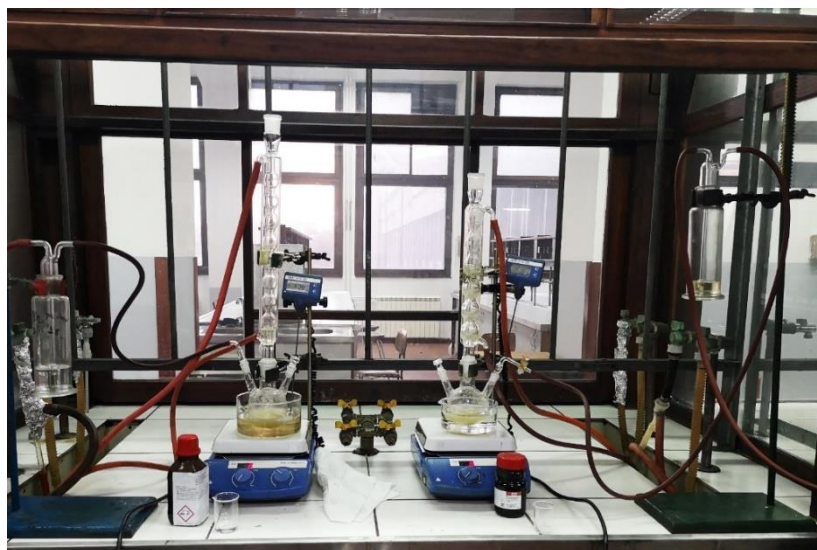
#### 4.2.1. Površinska modifikacija HNT silanima

U cilju površinske modifikacije HNT silanima, kao silanski modifikatori su korišćeni APTES i GLYMO-Silan. Strukturne formule silanskih modifikatora su date na Slici 4.1.



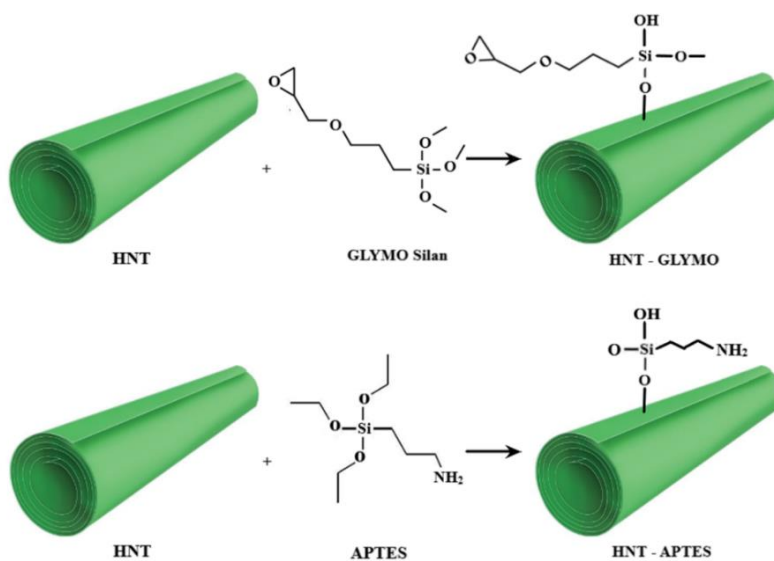
Slika 4.1 Strukturne formule silana upotrebljenih za površinsku modifikaciju HNT

HNT (20 g, 7,747 mol) su mešane u toluenu u prisustvu azota i nakon rastvaranja, aparatura je spojena na vakuum i ultrazvuk u cilju povećanja vezivanja modifikatora za površinu nanotuba. Silanski modifikator je dodat (20 ml) u kapima, temperatura je podignuta na 70 °C. Posle 9 sati, 100 ml 96% etanola je dodavano u kapima svakih 12 minuta (ukupno 1000 ml). Posle 1 sata mešanja, smeša je isprana pomoću 96% etanola i ostavljena da se osuši. Dobijeni proizvodi su bili u obliku belog praha i označeni su kao HNT-GLYMO i HNT-APTES [130]. Izgled aparature korišćene prilikom modifikacije HNT pomoću silana dat je na Slici 4.2.



**Slika 4.2 Izgled aparature korišćene prilikom modifikacije HNT pomoću GLYMO Silana (levo) i APTES (desno)**

Mehanizam površinske modifikacije pomoću APTES i GLYMO Silana je dat na Slici 4.3.



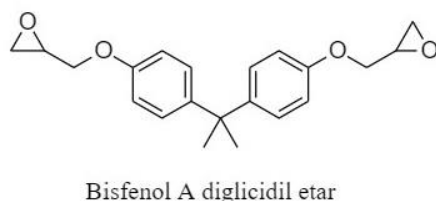
**Slika 4.3 Mehanizam površinske modifikacije HNT pomoću GLYMO Silana i APTES**



### 4.2.1. Površinska modifikacija HNT pomoću Bisfenol A diglicidiletra

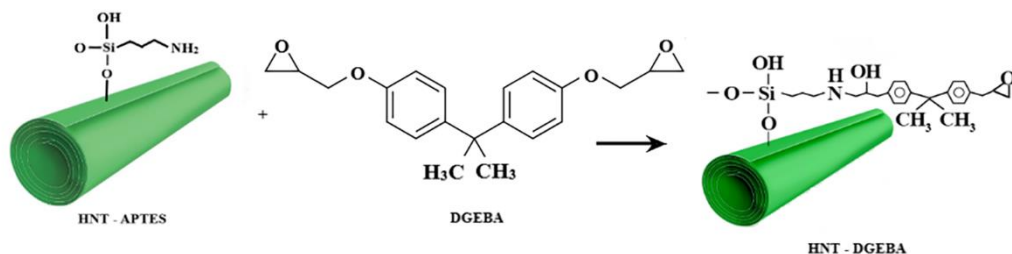
U cilju dalje modifikacije HNT nanotuba pomoću Bisfenol A diglicidiletra, HNT-APTES (1 mol) je rastvoren u dimetilformamidu (DMF) u prisustvu azota. 2,2-Bis[4-(glicidiloksi) fenil] propan (bisfenol A diglicidil etar, DGEBA, 3 mol) rastvoren je u DMF i dodat u smešu HNT-APTES rastvorenih u DMF. Temperatura je polako podizana na 60 °C tokom naredna 4 sata. Posle 4 sata mešanja, proizvod (HNT-APTES-DGEBA) je ispran pomoću 96% etanola i DMF i ostavljen da se osuši.

Strukturna formula Bisfenol A diglicidiletra data je na Slici 4.4.



**Slika 4.4** Strukturna formula Bisfenol A diglicidiletra primenjenog u modifikaciji HNT-APTES

Mehanizam površinske modifikacije HNT – APTES pomoću DGEBA je prikazan na Slici 4.5.



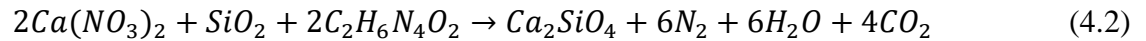
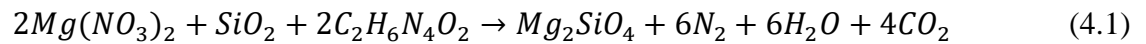
**Slika 4.5** Mehanizam površinske modifikacije HNT – APTES pomoću DGEBA

## 4.3. SINTEZA SILIKATNIH NANOFILERA

### 4.3.1. Sinteza dikalcijum silikata i magnezijum silikata

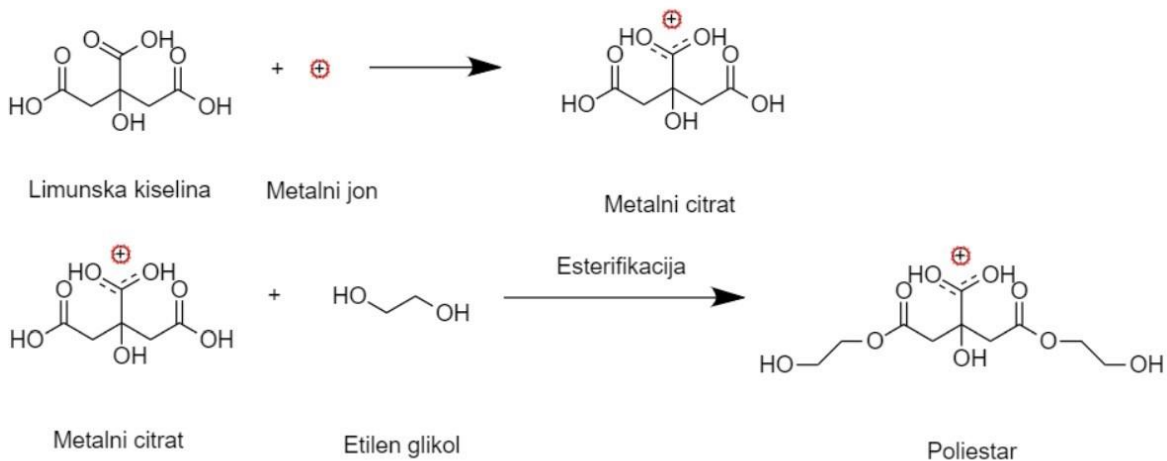
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (dikalcijum silikat, Larnit, DS) i  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (magnezijum silikat, Forsterit, MS) su sintetisani korišćenjem jednostavnog pristupa rastvora sagorevanja uz oksalil dihidrazid kao gorivo [204].  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i silicijum dioksid dobijen iz gasovite faze su stehiometrijski

kombinovani (jednačine 4.1 i 4.2) sa ODH i rastvoreni u minimalnoj količini dvostruko destilovane vode, a zatim dobro promešani. Keramički lončić koji sadrži ovaj rastvor stavljen je na 30 minuta u prethodno zagrejanu muflnu peć na 800 °C. Gel se zatim pretvorio u belu penu koja se proširila da ispuni posudu, ostavljajući beli prah izuzetno porozne strukture.



#### 4.3.2. Sinteza volastonita

CaSiO<sub>3</sub> (volastonit, W) je sintetisan korišćenjem modifikovane reakcije Peccinijeve sinteze (Slika 4.6) [205]. CD i EG su mešani u stehiometrijskom odnosu prema metalnim jonima (Ca:CA:EG=1:5:25) na 60 °C dok se ne dobije potpuni rastvor. U ovaj rastvor su dodati Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O i koloidni rastvor SiO<sub>2</sub> u EG i mešani na 130 °C nekoliko sati. Nastao je viskozni žuto-providni gel koji se zagrevao 2 sata na 800 °C pre nego što se konačno kalcinisao na 1000 °C u cilju formiranja čistog belog praha.



**Slika 4.6 Reakcije dobijanja volastonitnog nanofilera pomoću modifikovane reakcije Peccinijeve sinteze [205]**

### 4.3.1. Sinteza trikalcijum silikata

$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  (trikalcijum silikat, Alit, TS) je sintetisan korišćenjem procesa sagorevanja rastvora korišćenjem uree kao goriva [206]. Kao polazni materijali korišćeni su  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , silicijum dioksid dobijen iz gasovite faze, urea ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) i  $\text{HNO}_3$ . Nakon hemijske reakcije, sve komponente su rastvorene u dvostruko destilovanoj vodi (10 ml vode je korišćeno za 1 g uzorka) i mešane na  $80\text{ }^\circ\text{C}$  da bi ispario višak vode pre formiranja gela. Gel je stavljen u keramički lončić i zagrevan 30 minuta na  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Kao što je uobičajeno za konvencionalnu sintezu sagorevanja, beli prah je dobijen tokom prvih nekoliko minuta zagrevanja.

## 4.4. PRIPREMA HNT/EPOKSI NANOKOMPOZITNIH MATERIJALA

Nanokompozitni materijali su pripremljeni mehaničkim mešanjem epoksidne smole i različitih odnosa komercijalnih odnosno modifikovanih HNT. Primenjeni nanofileri, udeo nanofilera i simboli uzoraka prikazani su u Tabeli 4.1.

**Tabela 4.1 Udeo HNT nanofilera i oznake materijala**

Oznake materijala	Nanofiler	Udeo nanofilera, %
NE	-	-
NE/10HNT	HNT	10
NE/5HNTGLY	HNT-GLYMO	5
NE/5HNTAPT	HNT-APTES	5
NE/5HNTAPTDG	HNT-APTES-DGEBA	5
NE/HNT2.5GLY2.5APT	HNT-GLYMO	2.5
	HNT-APTES	2.5
NE/HNT5GLY5APT	HNT-GLYMO	5
	HNT-APTES	5

Epoksidne komponente su pomešane na sobnoj temperaturi u cilju dobijanja homogene smeše. Nakon mešanja, epoksidne komponente su ostavljene 30 minuta na sobnoj temperaturi da bi se izbegli mehurići. S druge strane, aminske komponente su mešane kako bi bila dobijena homogena smeša. Intenzivnim mešanjem epoksidne i aminske komponente, dobijene su homogene smeše koje su sipane u kalup i degasirane 6 sati. Uzorci su čuvani 12 sati na sobnoj temperaturi i 6 sati na  $60\text{ }^\circ\text{C}$  do potpunog umrežavanja.

Na Slici 4.7 prikazane su neke od dobijenih epruveta.



**Slika 4.7 Pripremljene epruvete a) NE b) NE/HNT2.5GLY2.5APT c) NE/HNT5GLY5APT**

#### **4.5. PRIPREMA NANOKOMPOZITNIH MATERIJALA OJAČANIH SILIKATIMA**

Nanokompozitni materijali ojačani silikatnim filerima (Slika 4.8) su dobijeni postupkom mehaničkog mešanja epoksidne smole i različitih odnosa sintetisanih silikata slično postupku navedenom u Poglavlju 4.4.



**Slika 4.8 Pripremljeni nanokompozitni materijali ojačani silikatima**

U Tabeli 4.2. su navedeni korišćeni nanofilari, njihov udeo u materijalu i oznake ispitivanih uzoraka. Aminska i epoksidna komponenta su mešane na sobnoj temperaturi, a nanofilari su dodati u različitim odnosima. Kako bi se izbegla pojava mehurića, dobijene smeše su držane na 35 °C u periodu od 30 minuta nakon mešanja, sipane u kalup i degasirane 6 sati. Uzorci su držani na sobnoj temperaturi 12 sati, a zatim na 60 °C tokom 6 sati dok potpunog umrežavanja.

**Tabela 4.2 Udeo silikatnih nanofilera i oznake uzoraka**

Oznake epruveta	Nanofilari	Udeo nanofilera, %
PE	-	-
PE/1DS	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1
PR/2DS	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	2
PE/3DS	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	3
PE/1MS	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1
PE/2MS	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	2
PE/3MS	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	3
PE/1TS	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	1
PE/2TS	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	2
PE/3TS	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	3
PE/1W	CaSiO <sub>3</sub>	1
PE/2W	CaSiO <sub>3</sub>	2
PE/3W	CaSiO <sub>3</sub>	3

## **4.6. METODE KARAKTERIZACIJE NANOFILERA, POLIMERNE MATRICE I NANOKOMPOZITNIH MATERIJALA**

### **4.6.1. Analitička metoda određivanja epoksidnog broja**

Udeo epoksidne komponente je značajan prilikom određivanja reaktivnosti i svojstava materijala. Može biti izražen kroz epoksidni broj ili kroz epoksidnu ekvivalentnu masu ( $W_{EEW}$ ). Primenjena metoda je standardna metoda za ispitivanje udela epoksidne komponente ASTM D 1652-04.

Uzorak se rastvori u odgovarajućem rastvaraču i dobijeni rastvor se titriše hidrogen bromidom, koji reaguje stehiometrijski sa epoksidnim grupama formirajući bromohidrine. Na osnovu količine utrošene kiseline se određuje udeo epoksidne komponente.

Odmereno je približno 0,4 g uzorka. Masa odmerenog uzorka je zavisna od očekivane vrednosti epoksidne ekvivalentne mase. Prvi korak predstavlja priprema 0,1 N rastvora perhlorne kiseline u glacijalnoj sirćetnoj kiselini. Nakon rastvaranja u metilen hloridu, dodato je 10 ml tetraetilamonijum bromida i 6 do 8 kapi indikatorskog rastvora kristal violeta. Dobijeni rastvor je titrisan rastvorom 0,1 N

perhlorne kiseline u glacijalnoj sirćetnoj kiseline do dobijanja stabilnog plavog odnosno zelenog obojenja duže od 30 s. Na osnovu zapremine utrošene količine rastvora perhlorne kiseline, izračunate su vrednosti epoksidnog broja odnosno epoksidne ekvivalentne mase.

Na osnovu dobijenih podataka, epoksidni broj se računa prema jednačini (4.3):

$$E = \frac{4,3 \cdot V \cdot N}{W} \quad (4.3)$$

gde su:

- E – Epoksidni broj, %;
- V – Zapremina utrošenog rastvora perhlorne kiseline, ml;
- N – Normalnost rastvora perhlorne kiseline; i
- W – Masa uzorka, g.

Dalje, vrednost epoksidne ekvivalentne mase se određuje na osnovu jednačine (4.4):

$$W_{EEW} = \frac{43 \cdot 100}{E} \quad (4.4)$$

#### 4.6.2. Analitička metoda određivanja aaminskog broja

Primaran aaminski broj predstavlja broj miligrama kalijum hidroksida (KOH) ekvivalentnih primarnom aminu u 1 g uzorka. Slično, sekundaran, odnosno tercijaran aaminski broj predstavlja broj miligrama KOH ekvivalentnih sekundarnom, odnosno tercijarnom aminu u 1 g uzorka. Konačno, ukupan aaminski broj (TAV) predstavlja broj miligrama KOH ekvivalentnih bazičnosti u 1 g uzorka.

U svrhu ispitivanja dobijenih uzoraka, određivane su vrednosti TAV. Primenjena metoda je standardna metoda za ispitivanje ASTM D 2074-92. Prilikom ispitivanja, potrebno je koristiti reagensne dovoljno visoke čistoće bez smanjenja tačnosti određivanja. Ispitivani uzorak se prvo istopi, ukoliko nije tečan, u vodenom kupatilu. Uzorak mase od 1 do 4 g se odmeri i rastvori u 50 ml alkohola do ključanja u toku 1 minuta kako bi slobodan amonijak ispario. Nakon toga, potrebno je ohladiti rastvoreni uzorak do sobne temperature i dodati 5 kapi bromfenol plavog. U narednom koraku, izvodi se titracija 0,2 N rastvora hidrohlorne kiseline (HCl) u izopropil alkoholu do dobijanja žutog obojenja. Vrednost ukupnog aaminskog broja se određuje pomoću izraza (4.5):

$$TAV = \frac{V \cdot N \cdot 56,1}{S} \quad (4.5)$$

gde su:

TAV – Ukupan aminski broj, kg KOH/g S;  
V – Zapremina utrošenog rastvora hidrohlorne kiseline, ml;  
N – Normalnost rastvora rastvora hidrohlorne kiseline; i  
S – Masa uzorka, g.

#### **4.6.3. FTIR spektroskopija**

Analiza Furijeove transformacije infracrvene spektroskopije (FTIR) je izvedena korišćenjem Nicolet iS 10 spektrometra (Thermo Scientific) u režimu oslabljene ukupne refleksije (ATR) pri rezoluciji  $4\text{ cm}^{-1}$  sa ATR korekcijom i OMNIC softverom. HNT nanotube su snimljene u opsegu talasnih dužina od  $3000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ . Ispitivane silikatne čestice su snimljene u većem opsegu u odnosu na halojzitivne nanotube,  $4000\text{ – }400\text{ cm}^{-1}$ .

#### **4.6.4. Rendgenska difrakciona analiza (XRD)**

U cilju procene kristalografske strukture nemodifikovanih/modifikovanih HNT i dobijenih silikata, izvedena je metoda rendgenske difrakcione analize (XRD) na sistemu Rigaku SmartLab korišćenjem Cu  $K\alpha$  zračenja dovedenog pri 30 mA i 40 kV u opsegu  $2\theta$  od  $10^\circ$  do  $90^\circ$  uz brzinu skeniranja od brzina skeniranja od  $2^\circ\text{ min}^{-1}$  sa koracima od  $0,02^\circ$ . Na osnovu dobijenih podataka, izvedena je Ritveldova analiza silikata kojom su detaljno određene kristalne strukture silikatnih čestica.

#### **4.6.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)**

Morfološka svojstva nemodifikovanih/modifikovanih HNT i silikatnih čestica ispitana su pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) Tescan MIRA 3 XMU na 20 kV. Ovom metodom je ispitana distribucija HNT i površina loma epoksidne smole/HNT nanokompozitnih materijala. Pre ispitivanja, svi uzorci su raspršeni zlatom pomoću POLARON SC502 mašine za nanošenje raspršivanja kako bi se izbeglo elektrostatičko naelektrisanje.

Za ispitivanje dimenzija čestica silikata korišćen je softver Image ProPlus 6.0.

#### **4.6.6. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)**

Kako bi bila izvedena sveobuhvatna analiza morfologije nanokompozitnih materijala ojačanih pomoću nemodifikovanih/modifikovanih HNT i silikatnih čestica, korišćen je transmisioni elektronski mikroskop (TEM) JEM-1400 napona 120 kV. TEM analizom omogućena je analiza disperzije nanočestica u epoksidnoj smoli.

#### 4.6.7. Termogravimetrijska (TGA) i diferencijalna termografijska (DTG) analiza

Termogravimetrijska metoda (TGA) je primenjena za određivanje promene mase ispitivanih modifikovanih/nemodifikovanih HNT u zavisnosti od temperature i vremena odnosno njihove termičke stabilnosti i udela vezanih molekula. U tu svrhu je korišćen Setaram Setsis Evolution 1750 instrument (Francuska). Uzorci su zagrevani od 30 do 600 °C pri protoku od  $\varphi = 20\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$  pod čistim argonom (Ar) sa brzinom zagrevanja  $\beta = 10 \text{min}^{-1}$ . Prosečna masa uzoraka je bila oko 7 mg. Na osnovu dobijenih rezultata TGA, izvedena je diferencijalna termogravimetrijska (DTG) analiza kao prvi izvod TG krive u funkciji vremena.

Isti princip ispitivanja odnosno određivanje promene mase ispitivanih HNT/epoksi nanokompozitnih materijala u zavisnosti od temperature i vremena i uslovi ispitivanja za nemodifikovane/modifikovane HNT su bili isti.

#### 4.6.8. Ispitivanje gorivosti materijala

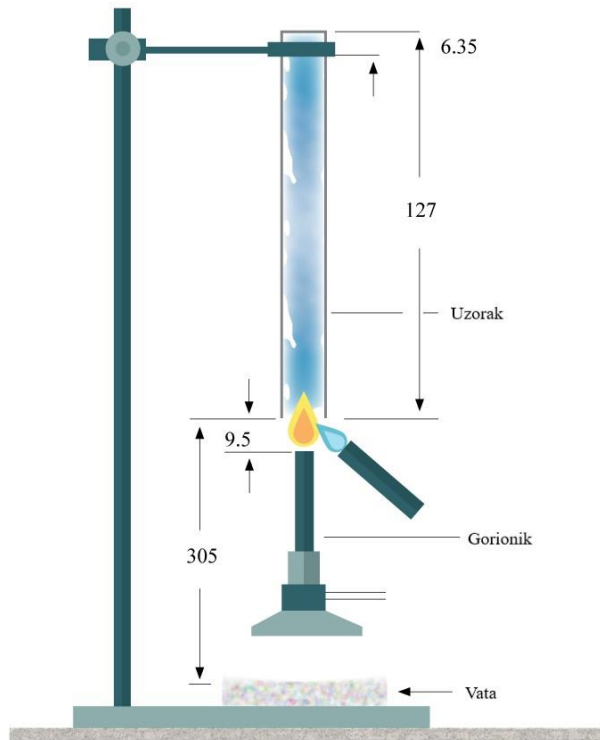
Ispitivanje gorivosti materijala izvedeno je standardnom metodom za ispitivanje gorivosti UL94. Testom se procenjuju periodi gorenja i naknadnog sjaja uzorka za ispitivanje sagorevanja, kao i kapanja uzorka za ispitivanje sagorevanja. Pet uzoraka je pričvršćeno 300 mm iznad suvog pamučnog sloja (Slika 4.9). Tokom 10 sekundi, kalibrisani plamen je držan na donjoj ivici vertikalno oslonjene ispitne epruvete, a bilo koje vreme posle plamena ( $t_1$ ) je zabeleženo. Nakon što je plamen prestao da gori, plamen je ponovo primenjen još 10 sekundi, a zabeleženo je vreme posle plamena ( $t_2$ ) i vreme naknadnog sjaja ( $t_3$ ).

U testu vertikalnog sagorevanja UL 94, materijali su na osnovu nivoa gorenja klasifikovani kao V-0, V-1, V-2 i bez rejtinga, a detaljni kriterijumi su navedeni u Tabeli 4.3.

Tabela 4.3 Klasifikacija materijala na osnovu UL94 testa gorivosti [207]

Standard ocene	Klasifikacija		
	V-0	V-1	V-2
<b>Broj uzoraka</b>	5	5	5
<b>Vreme gorenja (s)</b>	2	2	2
<b>Vreme sagorevanja plamena (s) svakog uzorka nakon prestanka plamena ne traje duže od</b>	10	30	30
<b>Vreme gorenja plamena (s) svake grupe od 5 uzoraka tokom 10 paljenja nakon prestanka plamena ne traje duže od</b>	50	250	250
<b>Vreme sagorevanja bez plamena (s) svakog uzorka nakon drugog paljenja i nakon prestanka plamena ne traje duže od</b>	30	60	60
<b>Fenomen da svaki uzorak ima plamen ili sagorevanje bez plamena širi se na uređaj</b>	Ne	Ne	Ne
<b>Svaki uzorak kapao je zapalio vatu</b>	Ne	Ne	Ne





**Slika 4.9 Grafički prikaz aparature prilikom ispitivanja gorivosti materijala UL94**

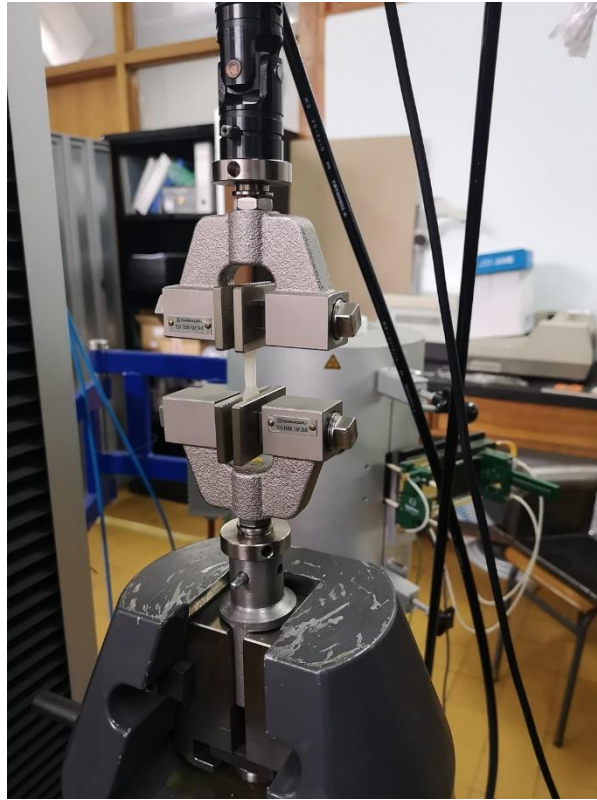
#### **4.6.9. Dinamičko mehanička analiza (DMA)**

Dinamičko mehanička analiza (DMA) analiza ravnih epoksidnih i umreženih kompozitnih uzoraka ojačanih silikatima izvedena je u režimu torzijske deformacije korišćenjem modularnog kompaktnog reometra MCR-302 (Anton Paar GmbH) opremljenog standardnim priborom (SRF12) za pravougaone epruvete, temperaturnu komoru (CTD-620) koji ima stabilnost pri visokim temperaturama ( $\pm 0,1$ ). Standardni uzorak pravougaonog oblika epruvete ( $44 \times 10 \times 4$  mm) je testiran korišćenjem „temperaturnog ramp testa“ na temperaturnom opsegu od  $40$  °C do  $180$  °C, brzina zagrevanja je bila  $5$  °C·min<sup>-1</sup>, a pojedinačna ugaona frekvencija od  $1$  Hz i amplituda deformacije bila je  $0,1\%$ .

#### **4.6.10. Ispitivanje na zatezanje**

U cilju utvrđivanja osnovnih mehaničkih svojstava nanokompozitnih materijala, izvedeno je ispitivanje na zatezanje. Nanokompozitni materijali ojačani nemodifikovanim/modifikovanim HNT ispitani su na zatezanje pomoću elektro-mehaničke kicalice Universal Testing Machine, AG-KSPlus (Shimadzu,

Japan) opremljene ćelijom za opterećenje sile od 1 kN. Usvojena brzina opterećenja je bila od 0,5 mm/min. Testovi su obavljani prema ASTM D 882 standardu. Sva ispitivanja na zatezanje su sprovedena na temperaturi okoline (približno 23 °C). Na Slici 4.10 je prikazano ispitivanje HNT/epoksi kompozitnog materijala na zatezanje.



**Slika 4.10 Ispitivanje HNT/epoksi kompozitnih materijala na zatezanje**

#### **4.6.11. Ispitivanje na zatezanje/3D Digitalna korelacija slika (3D DIC)**

Kompozitni materijali ojačani silikatima ispitani su na zatezanje pomoću Aramis 2M 3D optičkog sistema (GOM, Braunschweig, Nemačka) i elektro-mehaničke kralice Shimadzu Autograph AGS-X Series (Shimadzu, Japan) sa maksimalnim opterećenjem od 1 kN i konstantnom brzinom poprečne glave od 1 mm/min. Sistem se sastojao od dve optičke kamere koje nude sinhronizovane stereo slike uzorka, postolja za stabilizaciju senzora, sistema za upravljanje napajanjem i jedinice za skladištenje slike i jedinice za obradu podataka.

Pre snimanja, na površinu materijala nanet je sloj bele boje (Kenda Color Acрил 207ico, Kenda Farben). Izgled sistema za ispitivanje materijala na zatezanje i 3D DIC prikazan je na Slici 4.11.

Testovi su obavljani prema ASTM D 882 standardu. Sva ispitivanja na zatezanje su sprovedena na temperaturi okoline (približno 23 °C).



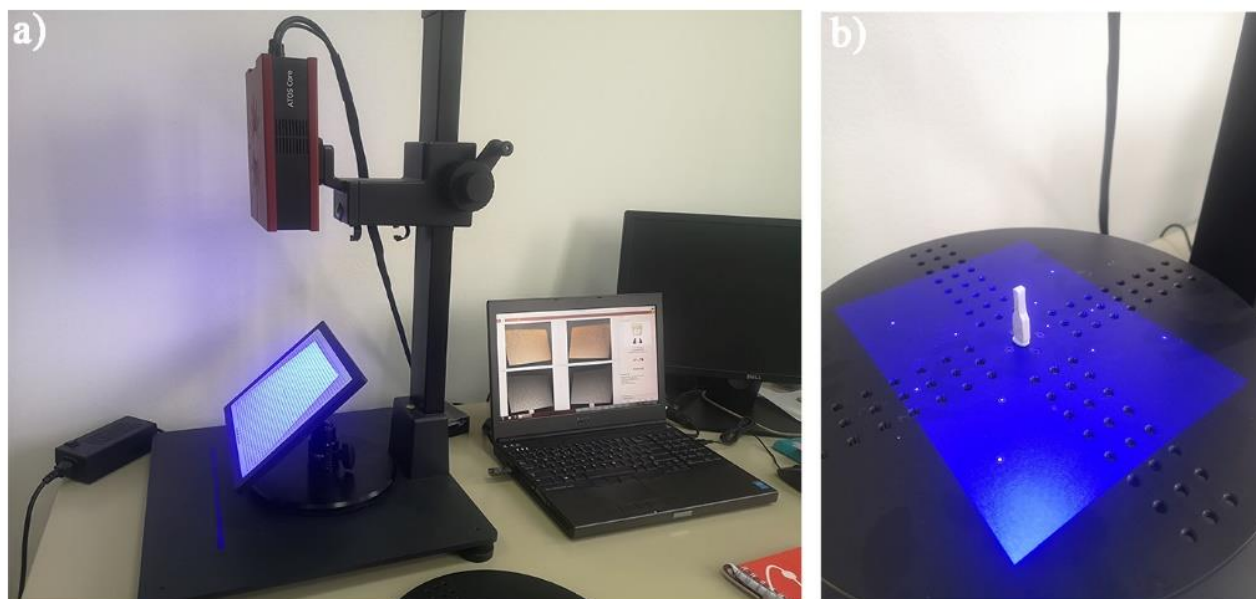
**Slika 4.11 Izgled sistema za ispitivanje materijala na zatezanje i 3D DIC**

#### **4.6.12. 3D skeniranje površine loma**

U cilju dobijanja detaljnijih rezultata o lomu materijala nakon ispitivanja na zatezanje, izvedeno je 3D skeniranje površine loma pomoću ATOS Core 200 (GOM, Nemačka) koji daje 3D skeniranu mrežu visoke rezolucije istovremeno opisujući geometriju merene površine uz visoku preciznost. Atos je optički merni sistem, čiji se proces merenja zasniva na principima optičke triangulacije, fotometrije i metode Fringe Projection. Najvažniji deo sistema je sam optički 3D skener koji se sastoji od projektora, dve kamere i kontrolne jedinice. Izgled postavke aparature korišćene prilikom 3D skeniranja i skeniranog uzorka dat je na Slici 4.12.

Izborom odgovarajućeg sočiva definišemo veličinu 3D oblasti u kojoj će se skenirati merni objekat – tzv. mernu zapreminu. Podešavanje zapremine ne utiče samo na veličinu merenog dela, već značajno utiče i na gustinu merenih tačaka i stvarnu tačnost skeniranja.

Da bi se izveo test i procenili potrebni parametri, neophodno je koristiti odgovarajući etalon za kalibraciju. Izabrana merena zapremina bila je  $200 \times 145 \times 155$  mm. Objektivi kamere su 12,50 mm uz žižnu daljinu od 8 mm i dvostruki režim snimanja. Nakon kalibracije i nanošenja krede u prahu u obliku spreja [208] u cilju smanjenja refleksije i dobijanja preciznijih rezultata, izvedeno je skeniranje površine loma epoksidne smole i kompozitnih materijala ojačanih silikatnim nanofilerima. Skeniranje je izvedeno na sobnoj temperaturi.



**Slika 4.12 Izgled postavke aparature korišćene prilikom 3D skeniranja i skeniranog uzorka**

Sledeći korak je bio obrada skeniranih podataka pomoću GOM Inspect Inspect 2017 softvera, koji je pružio informacije o dimenzijama skenirane površine.

#### **4.6.13. Određivanje viskoznosti**

Reološka merenja neumrežene epoksidne matrice i smeše epoksidne matrice sa 3,0% sadržaja sintetisanih kalcijum silikatnih nanočestica obavljena su na 25 °C korišćenjem pomoću Modular Compact Rheom-eter MCR-302 (Anton Paar GmbH) opremljenog standardnim paralelnim pločama prečnika 50 mm. Za sve eksperimente korišćen je razmak od 0,3 mm između ploča.

## 5. REZULTATI I DISKUSIJA

### 5.1. KARAKTERIZACIJA NEMODIFIKOVANIH/MODIFIKOVANIH HNT

#### 5.1.1. Određivanje epoksidne ekvivalentne mase modifikovanih HNT

Metodom objašnjenom u 4.6.1. izvedeno je određivanje epoksidne ekvivalentne mase HNT: HNT-GLYMO i HNT-APTES-DGEBA. Odmereno je 0,4 g mase uzorka. Uzorak je rastvoren u metilen hloridu. Kao indikator je korišćen kristal violet, a rastvor je titrisan 0,1 N rastvorom perhlorne kiseline u glacijalnoj sirćetnoj kiselini do dobijanja stabilnog zelenog obojenja.

Vrednost epoksidne ekvivalentne mase ( $W_{EEW}$ ) za HNT-GLYMO je iznosila 1091,5 g/mol. Vrednost epoksidne ekvivalentne mase ( $W_{EEW}$ ) za HNT-APTES-DGEBA je iznosila 3256 g/mol.

#### 5.1.2. Određivanje ukupnog aminskog broja modifikovanih HNT

Na osnovu metode navedene u 4.6.2. izvedeno je određivanje aminskog broja HNT-APTES. Odmeren je 1 g uzorka koji je rastvoren u izopropil alkoholu, uz ključanje do 1 minuta. Nakon hlađenja, dodat je indikator bromfenol plavo i izvedena je titracija 0,2 N rastvorom hidrohlorne kiseline (HCl) u izopropil alkoholu do dobijanja stabilnog žutog obojenja duže od 30 sekundi. Vrednost ukupnog aminskog broja (TAV) za HNT-APTES iznosila je 18 mg KOH /1 g S.

#### 5.1.3. FTIR strukturna analiza nemodifikovanih/modifikovanih HNT

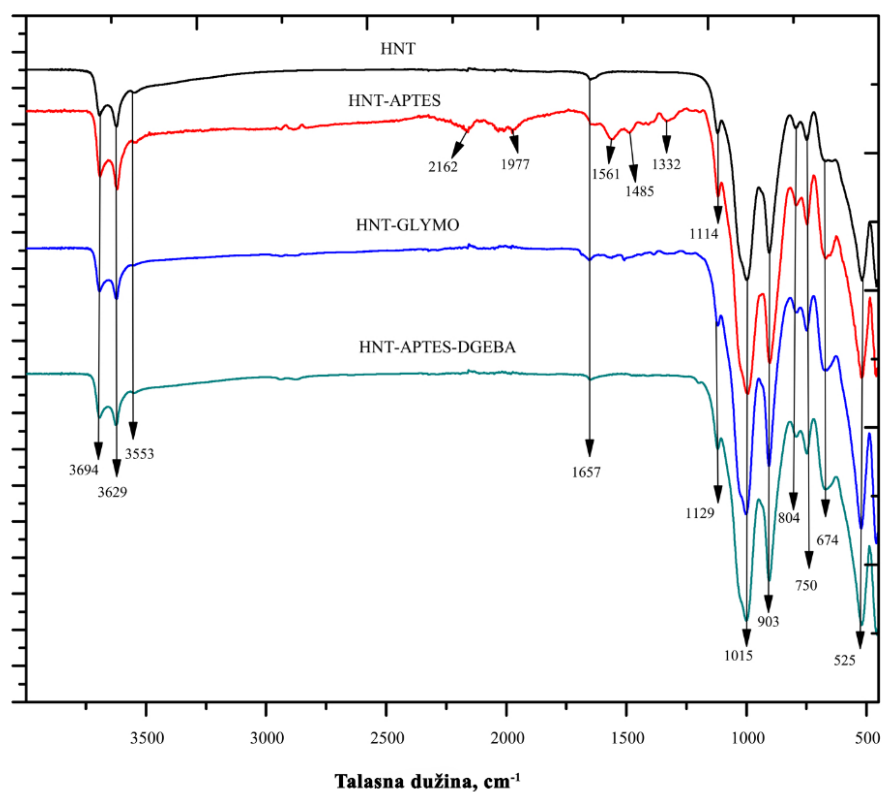
Na Slici 5.1 dat je prikaz FTIR nemodifikovanih/modifikovanih HNT.

FTIR veze spektra nemodifikovanih HNT su objašnjene u Tabeli 5.1.

Nakon modifikacije HNT, otkriveno je nekoliko novih pikova. FTIR spektri HNT-GLYMO (Slika 4.1) su pokazali nove pikove na oko 2925 i 2848  $\text{cm}^{-1}$  u vezi sa asimetričnim i simetričnim vibracijama istezanja CH u Si-O-CH<sub>3</sub> i na oko 1254 i 905  $\text{cm}^{-1}$  koje se pripisuju savijanju Si-C i prisustvu epoksidnog prstena, respektivno [209].

FTIR spektri HNT-APTES (Slika 5.1) su pokazali nove pikove na oko 2925 i 2860  $\text{cm}^{-1}$  koji su pripisani asimetričnim i simetričnim vibracijama rastezanja alifatičnog C-H. Novi pikovi na oko 2157, 2041 i 1973  $\text{cm}^{-1}$  mogu se pripisati C-H istezanju i savijanju. FTIR trake na oko 1564  $\text{cm}^{-1}$ , 1469 i 1405  $\text{cm}^{-1}$  vezuju se za deformacione vibracije NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub> i simetričnu deformaciju NH<sub>2</sub>, respektivno. Pik na 1331  $\text{cm}^{-1}$  je vezan za Si-C-H vibracioni pojas [210].

HNT-APTES-DGEBA FTIR spektri (Slika 5.1) otkrili su nove pikove na oko 1600-1597  $\text{cm}^{-1}$  koji se mogu pripisati rastezanju C=C aromatičnih prstenova [211] i simetrično istežanje C-H metilenske grupe oksiranskog prstena [212].



**Slika 5.1 FTIR spektri nemodifikovanih/modifikovanih HNT**

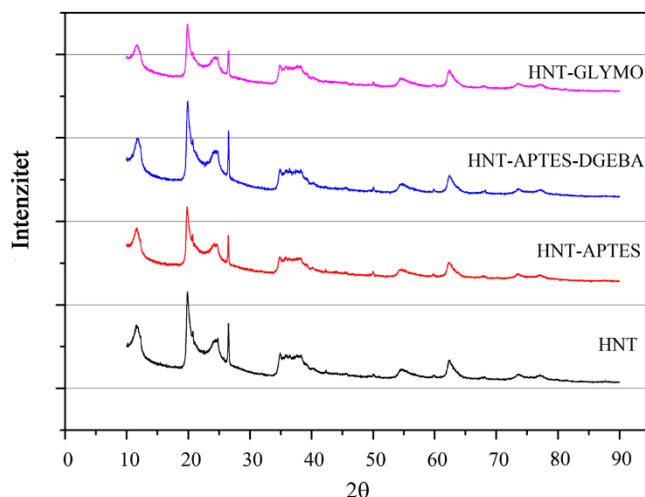
**Tabela 5.1 FTIR veze nemodifikovanih HNT**

Talasna dužina, $\text{cm}^{-1}$	Prisutne grupe
3694 3626	O-H istežanje unutrašnjih hidroksilnih grupa
3553 1657	Deformacija O-H Istežanje $\text{H}_2\text{O}$
1129	Perpendikularno Si-O-Si istežanje
1015	Si-O istežanje
903	$\text{Al}_2\text{OH}$ savijanje
750 674	Perpendikularno Si-O istežanje

Rezultati FTIR su pokazali da je HNT uspešno modifikovan metodama prethodno opisanim u Poglavlju 4.2.

#### 5.1.4. XRD strukturalna analiza nemodifikovanih/modifikovanih HNT

XRD rezultati nemodifikovanog/modifikovanog HNT prikazani su na Slici 5.2.



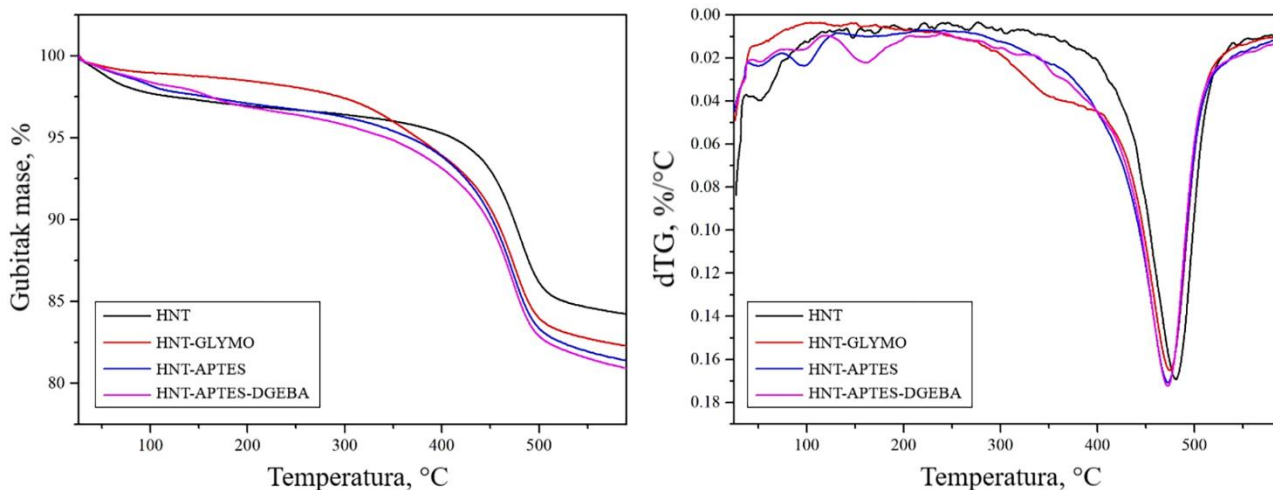
Slika 5.2 XRD nemodifikovanih/modifikovanih HNT

Nemodifikovani HNT je pokazao (001) bazalnu refleksiju pri izmerenom uglu difrakcije ( $2\theta$ ) na  $11,60^\circ$ , (020)/(110) na  $19,85^\circ$  i (002) na  $24,80^\circ$  oba potvrđuju dehidrirano stanje HNT, a mineralni oblik  $\text{SiO}_2$ , kvarc, prisutni na  $2\theta$  iznosi  $26,52^\circ$  [213]. Nanotube sa manjim uglovima difrakcije obično dovode do kolapsa ili ravnih nanotuba [39]. Kao što je prikazano na Slici 5.2, modifikacija HNT nije promenila bazalni razmak, što ukazuje na to da GLYMO Silane, APTES i DGEBA nisu interkalirali između slojeva HNT, već su ostali na površini HNT, dok je FTIR spektroskopija potvrdila njihovo prisustvo.

#### 5.1.5. TG/DTG analiza nemodifikovanih/modifikovanih HNT

Rezultati TG i DTG analize nemodifikovanih/modifikovanih HNT prikazani su na Slici 5.3.

Kako je već prikazano u literaturi [214], TG kriva nemodifikovanih HNT pokazuje blagi gubitak mase zbog isparavanja vode u temperaturnom opsegu od sobne temperature do  $400^\circ\text{C}$ , i naknadnih procesa uočenih u opsegu od  $400$  do  $520^\circ\text{C}$  povezanih sa dehidratacijom vode u međusloju sa  $84,2\%$  zaostalog materijala na  $600^\circ\text{C}$ . Slično ponašanje, odnosno gubitak mase na  $300^\circ\text{C}$ , uočeno je kod HNT-APTES i HNT-DGEBA, i nakon brzog pada mase pripisano razlaganjem organskog modifikatora. Razlike u trendu TG krive HNT-GLYMO, u opsegu od  $25$  do  $350^\circ\text{C}$ , ukazuju na manji pad mase povezan sa reakcijom vode sa površinskim epoksidnim grupama koje formiraju glikolnu strukturu. Dalje, na  $400^\circ\text{C}$  uočen je isti trend kod HNT-GLYMO kao kod ostalih modifikovanih nanotuba. Ukupan pad mase za HNT-GLYMO, HNT-APTES i HNT-APTES-DGEBA je bio  $17,83\%$ ,  $18,682\%$ , odnosno  $19,11\%$ . Dobijeni TGA rezultati su u skladu sa određenom vrednošću TAV za HNT-APTES, odnosno  $W_{\text{EEW}}$  za HNT-GLYMO i HNT-APTES-DGEBA.

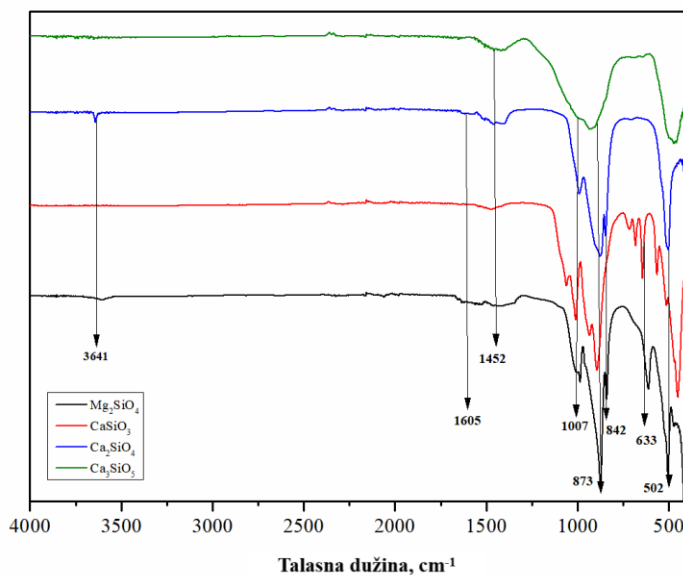


Slika 5.3 TG/DTG nemodifikovanih/modifikovanih HNT

## 5.2. KARAKTERIZACIJA SILIKATNIH ČESTICA

### 5.2.1. FTIR strukturna analiza silikatnih nanočestica

FTIR spektri  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  i  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  prikazani su na Slici 5.4.



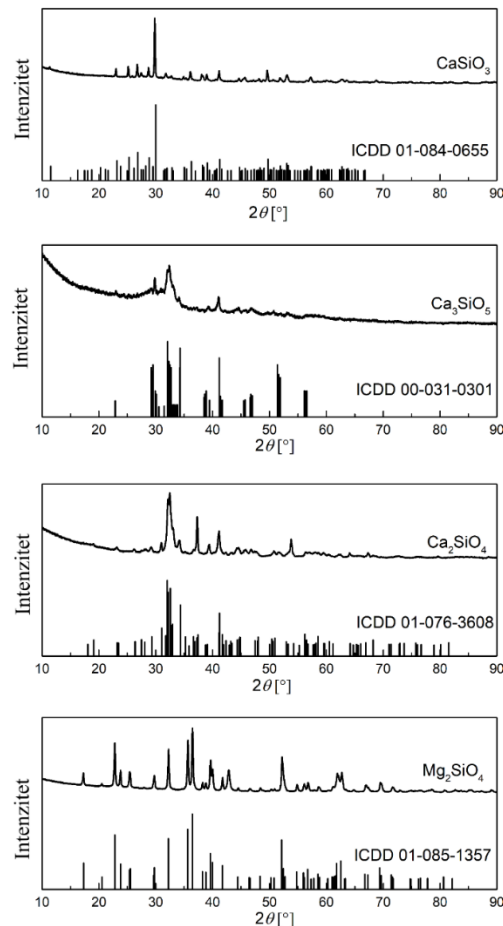
Slika 5.4 FTIR spektri sintetisanih silikatnih nanočestica



Asimetrično rastezanje Si-O-Si veza i njihove vibracije su sugerisane prisustvom pikova na 1007, 1055 i 1982  $\text{cm}^{-1}$  [215]. Pojava pikova na 982, 873, 832 i 611  $\text{cm}^{-1}$  ukazuje na simetrične i asimetrične vibracije istezanja  $\text{SiO}_4$  [216]. Vibracije Si-O veza u silikatima tetraedara na 676 i 642  $\text{cm}^{-1}$  podržavaju kristalnu strukturu silikata. C-O veze specifične za kalcijum silikate su prikazane pikovima na 873 i 707  $\text{cm}^{-1}$ . Mg-O vibracioni oktaedri izazivaju jak pik na 502  $\text{cm}^{-1}$  [130,217,218]. Uz to, vibraciona karakteristika hidroksilnih grupa je predstavljena trakama od 1600 do 1450  $\text{cm}^{-1}$  i 3641  $\text{cm}^{-1}$  [219]. Prisustvo hidroksilnih grupa odražava stepen funkcionalnosti nanočestica i one su odgovorne za uspostavljanje interakcija vodonične veze sa umreženom epoksidnom matricom, čime doprinose ojačavanju nanokompozita.

### 5.2.2. XRD strukturalna analiza silikatnih nanočestica

Difrakcioni obrasci uzoraka su predstavljeni na Slici 5.5, i kao što se može primetiti, svi pikovi su usklađeni sa odgovarajućom karticom, bez vidljivih dodatnih pikova, što sugerise da nije prisutna nijedna druga faza.



Slika 5.5 XRD spektri sintetisanih silikatnih nanočestica

Ritveld pristup rafiniranja je korišćen za određivanje srednje veličine kristalita i strukturnih parametara, a rezultati su prikazani u Tabeli 5.2. Prosečna veličina kristalita uzoraka je procenjena na oko 20 nm.

**Tabela 5.2 Srednja veličina kristalita i strukturni parametri dobijenih silikatnih nanočestica**

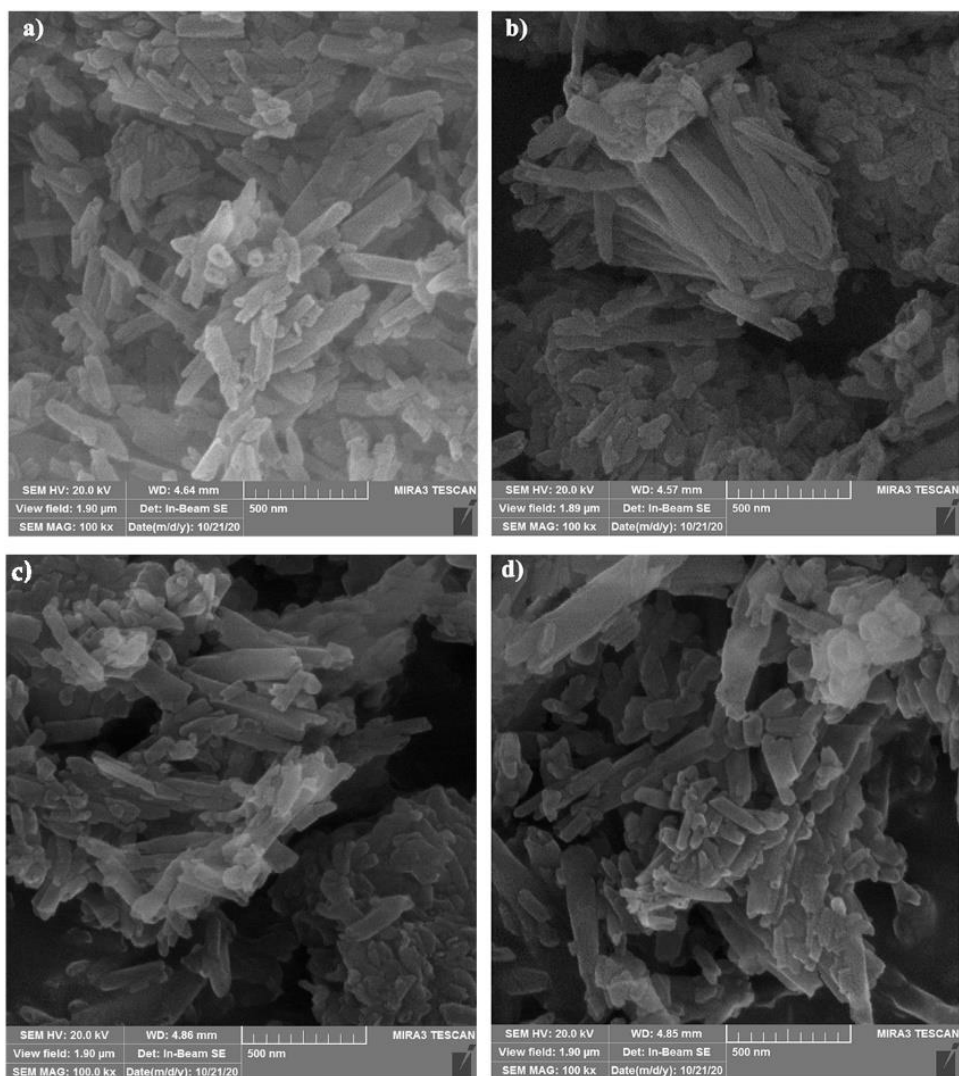
	<b>Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub></b>	<b>CaSiO<sub>3</sub></b>	<b>Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub></b>	<b>Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub></b>
<b>ICDD</b>	01-085-1357	01-084-0655	01-076-3608	00-031-0301
<b>Kristalna struktura</b>	Ortorombna	Monoklinska	Monoklinska	Anortna
<b>Prostorna grupa</b>	Pmnb (62)	P21/a (14)	P21/n (14)	P1(1)
<b>Dimenzija kristalita, nm</b>	17,2	28,38	13,54	5,38
<b>Deformacija</b>	0,30	0,08	0,23	0,44
<b>Rwp</b>	12,63	9,28	9,28	6,19
<b>Rp</b>	6,92	6,37	5,92	4,46
<b>Re</b>	3,31	3,82	3,87	3,89
<b>GOF</b>	3,8215	2,4313	2,399	1,5895
<b>a (Å)</b>	4,7523	15,4529	5,512	14,08
<b>b (Å)</b>	10,213	7,3416	6,781	14,423
<b>c (Å)</b>	5,9819	7,0732	9,309	24,822

### 5.2.3. SEM analiza silikatnih nanočestica

Slike silikata su snimljene pri uvećanju od 100 kx tokom SEM analize. Primarni cilj skeniranja fotografija na ovom nivou uvećanja bio je da se ispita uklapanje čestica u mikrometarskom odnosno nanometarskom opsegu. Rezultati SEM analize pokazali su igličastu strukturu dobijenih silikata (Slika 5.6.) sa različitim nanometarskim i submikronskim dimenzijama što dokazuje rezultate dobijene Ritveld pristupom rafiniranja prikazanim u Tabeli 5.2.

Pomoću softvera Image ProPlus 6.0. ispitane su dimenzije zrna silikata. Zahvaljujući dobijenim podacima o dimenzijama nanočestica, došlo se do detaljnijih podataka o dominantnim strukturama sintetisanih nanočestica i nivou aglomeracije.

Sintetisani Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (DS) ima ujednačene dimenzije zrna od 373±110 nm sa najnižim stepenom formiranja aglomerata. Suprotno je utvrđeno za uzorke Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (MS) i CaSiO<sub>3</sub> (W) u kojima su uočene dve grupe čestica: veće čestice dimenzija zrna od 650±50 nm (dominantne) za uzorak Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (dominantne) i 670±100 nm (manje primetno) za uzorak CaSiO<sub>3</sub>; i manje čestice dimenzija zrna od 316±20 nm za uzorak Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> i 270±50 nm za uzorak CaSiO<sub>3</sub>. Ujednačenija raspodela veličine zrna dobijena je za uzorak Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> (TS) gde veće čestice imaju prečnik zrna od 416±82 nm, dok manje čestice imaju prečnik zrna od 226±95 nm. Raspodela veličine zrna predstavlja parametar koji utiče na pakovanje čestica u epoksidnoj smoli i posledično na mehanička svojstva.



**Slika 5.6 SEM fotografije silikatnih nanočestica**

### **5.3. KARAKTERIZACIJA HNT/EPOKSI NANOKOMPOZITNIH MATERIJALA**

#### **5.3.1. Ispitivanje HNT/epoksi nanokompozitnih materijala na zatezanje**

Prosečni rezultati testa zatezanja (zatezna čvrstoća, deformacija, i modul elastičnosti) čiste epoksidne smole (NE) i nemodifikovanim/modifikovanim HNT/epoksi nanokompozitnih materijala za pet uzoraka u seriji prikazani su u Tabeli 5.3.

**Tabela 5.3 Zatezna svojstva ispitivanih epoksidne smole i HNT/epoksi nanokompozitnih materijala**

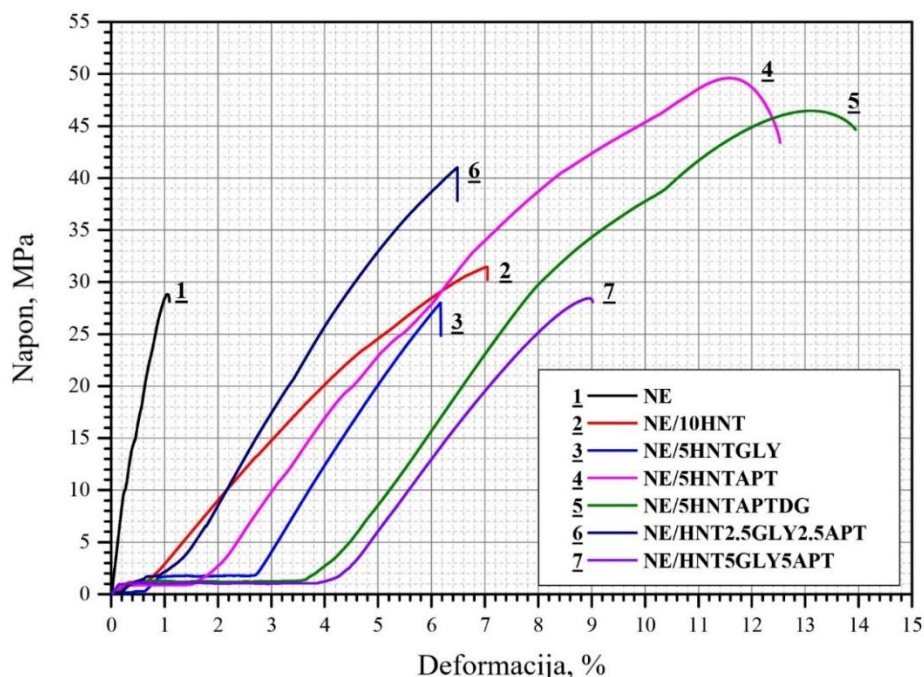
<b>Materijali</b>	<b>Zatezna čvrstoća, MPa</b>	<b>Deformacija, %</b>	<b>Modul elastičnosti, GPa</b>
<b>NE</b>	28.84	1.06	45.28
<b>NE/10HNT</b>	31.47	7.05	5.07
<b>NE/5HNTGLYMO</b>	28.03	6.34	5.14
<b>NE/5HNTAPT</b>	49.61	12.53	4.34
<b>NE/5HNTAPTDG</b>	46.46	13.95	2.77
<b>NE/HNT2.5GLY2.5APT</b>	41.03	6.48	7
<b>NE/HNT5GLY5APT</b>	28.44	9.02	7

Zatezna čvrstoća i deformacija NE iznosili su 28,84 MPa i 1,06%, respektivno. Vrednosti zatezne čvrstoće NE/10HNT, NE/5HNTAPT, NE/5HNTAPTDG i NE/HNT2.5GLY2.5APT nanokompozitnih materijala su se povećale u poređenju sa osnovnom epoksidnom smolom (NE) do 9,11%, 72,01%, 61,09%, i 42,27%, respektivno, za razliku od NE/5HNTGLYMO i NE/HNT5GLY5APT sa vrednostima zatezne čvrstoće blizu vrednosti zatezne čvrstoće NE.

Poređenje tipičnih krivih napon – deformacija dobijenih ispitivanjem na zatezanje prikazano je na Slici 5.7.

Krive napon – deformacija pokazale su značajnu nelinearnost u rastu pre dostizanja maksimalnog napona. Primećen je specifičan trend za krive napon – deformacija sledećih nanokompozitnih materijala: NE/10HNT, NE/5HNTGLY, NE/5HNTAPT, NE/5HNTAPTDG i NE/HNT5GLY5APT, koji su pokazali povećanje deformacije uz nakupljanje napona u određenom intervalu. Nakupljanjem napona i povećanjem deformacije došlo je do formiranja platoa do tačke maksimalne osetljivosti napona na deformaciju. Uočeno je da je do pojave platoa došlo u rasponu od 0,4% do 0,7% opsega deformacije za NE/10HNT, 0,9 % – 2,7 % za NE/5HNTGLY, 0,1 % – 0,5 % za NE/5HNTAPT, 0,1 % – 3,7 % za NE/5HNTAPTDG i 0,1 % – 3,9 % za NE/HNT5GLY5APT nanokompozitne materijale. Dalje povećanje naprezanja rezultovalo je linearnim povećanjem vrednosti napona do tačke loma materijala.

S druge strane, krive napon – deformacija za NE/5HNTAPT, NE/5HNTAPTDG i NE/HNT5GLY5APT nanokompozitnih materijala su pokazale povećanje naprezanja u linearnom značajnom porastu naprezanja do tačaka od 11,8 %, 13 % i 9 %, respektivno. Većim naprezanjem, došlo je do nepovratne deformacije materijala, a vrednost napona je prestala da raste u odnosu na deformaciju do tačke maksimalne deformacije od 12,53 %, 13,95 %, 9,02 %, respektivno, i konačnog loma.



**Slika 5.7 Krive napon – deformacija dobijene ispitivanjem na zatezanje NE i HNT/epoksi nanokompozitnih materijala**

Za razliku od zavisnosti napon – deformacija za NE/10HNT, NE/5HNTGLY, NE/5HNTAPT, NE/5HNTAPTDG i NE/HNT5GLY5APT nanokompozitnih materijala, krive napon – deformacija dobijene nakon ispitivanja NE i NE/HNT2.5GLY2.5APT se odlikuju odsustvom platoa i konačnim lomom materijala nakon postizanja maksimalne vrednosti primenjenog napona.

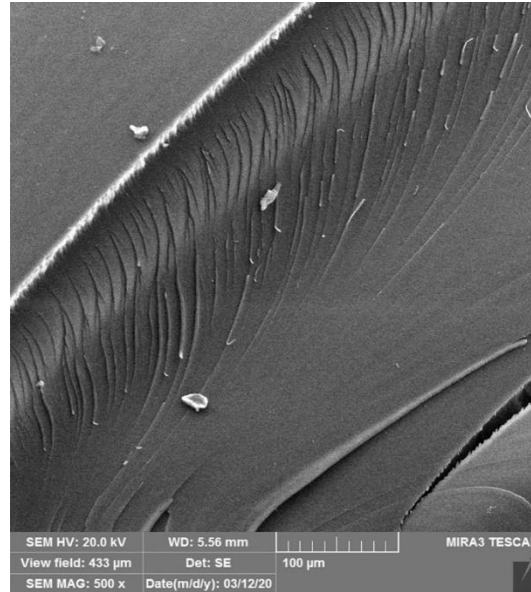
Dobijeni rezultati ukazuju na to korelacija između zatezne čvrstoće, stepen aglomeracije HNT u matrici i stepen umrežavanja površinskih funkcionalnosti i matrice igraju glavnu ulogu u razlici mehaničkih svojstava sintetisanih nanokompozitnih materijala.

### 5.3.2. SEM analiza HNT/epoksi nanokompozitnih materijala

Analiza rezultata dobijenih ispitivanjem na zatezanje sintetisanih materijala je potkrepljena analizom slika sa površina preloma izvedenih pomoću SEM. Slika 5.8 prikazuje glatku površinu loma NE, što ukazuje na krtost epoksida. Pored toga, površine loma HNT/epoksi nanokompozitnih materijala su mnogo grublje, što ukazuje na povećanu žilavost epoksidne matrice (Slika 5.9).

Mehanička svojstva nanokompozitnih materijala diktiraju stepen disperzije HNT i gustina umrežavanja. HNT agregati tipično služe kao tačke nakupljanja napona tokom loma materijala, degradiranja mehaničkih svojstava, posebno kada je koncentracija nanočestica visoka [37]. SEM slika površine loma nakon ispitivanja NE/10HNT nanokompozitnog materijala na zatezanje je prikazana na

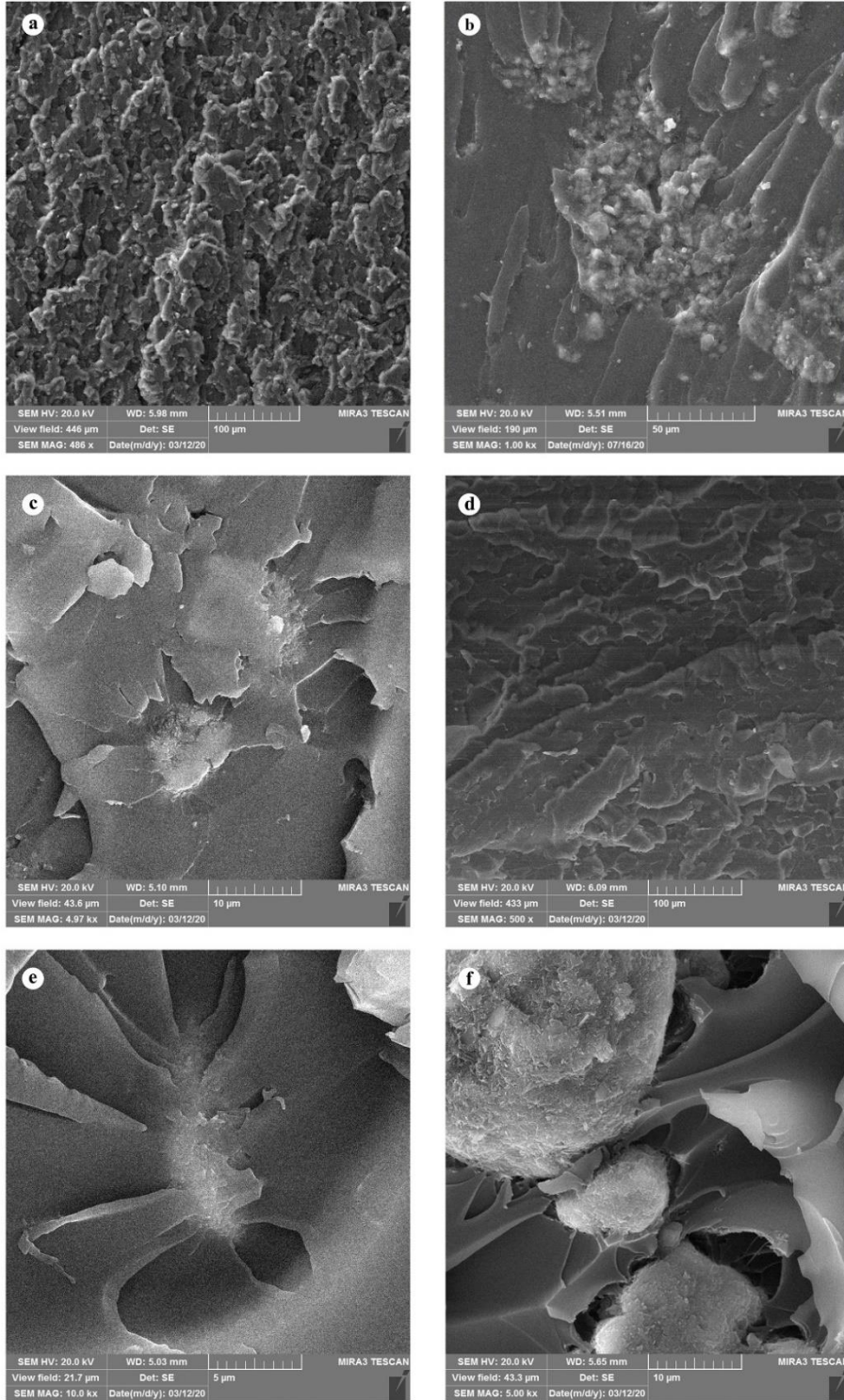
Slici 5.9(a). Površina loma nanokompozitnog materijala bila je u znatnoj meri grublja u odnosu površinu loma NE. HNT su formirale aglomerate homogeno dispergovane. Međutim, ograničeni efekat ojačanja može se pripisati prisustvu velikih aglomerata HNT i koncentraciji napona [220] u HNT koja potvrđuje pojavu platoa na dijagramu napon – deformacija (Slika 5.7), ali i slab interfejs između nemodifikovanih HNT i epoksidne matrice.



**Slika 5.8 Površina loma NE pri uvećanju 500 x**

SEM slika površine preloma NE/5HNTGLY nanokompozitnog materijala (Slika 5.9(b)) pokazala je bolju vezu između nanotuba i matrice. Evidentno je poboljšana disperzija GLYMO modifikovanih HNT aglomerata velikih razmera u epoksidnoj matrici. Slika površine loma NE/5HNTAPT nanokompozitnog materijala (Slika 5.9(c)) otkriva da je površinska modifikacija HNT korišćenjem APTES poboljšala disperziju nanotuba u epoksidnoj matrici, izbegavajući formiranje velikih aglomerata, obezbeđivanjem dobre veze između nanotuba i matrice koja je prodrla u unutrašnjost nanotuba, i koncentrovanjem napona. NE/5HNTAPT nanokompozitni materijal je imao najveću zateznu čvrstoću.

Pojava platoa u dijagramu napon – deformacija (Slika 5.7) za NE/5HNTAPT nanokompozitni materijal se pripisuje akumulaciji napona kojim se sprečava širenje prsline. Na osnovu SEM slike površine loma NE/5HNTAPTDG nanokompozitnog materijala prikazane na Slici 5.9(d), zaključeno je da je epoksidna smola potpuno prekrila i prodrla u unutrašnjost nanotuba što je rezultovalo plastičnim ponašanjem materijala, površinom loma koja podseća na talase i najnižim modulom elastičnosti.



**Slika 5.9 SEM slike površine loma ispitivanih materijala a) NE/10HNT; b) NE/5HNTGLY; (c) NE/5HNTAPT; (d) NE/5HNTAPTDG; e) NE/HNT2.5GLY2.5APT; f) NE/HNT5GLY5APT**

Slika 5.9(e) predstavlja SEM sliku površine loma NE/HNT2.5GLY2.5APT nanokompozitnog materijala. Mada su neke nanotube izvučene iz matrice ostavljajući šupljine, mikrografska analiza je pokazala poboljšanu disperziju nanočestica dodatih u manjem odnosu uz obezbeđenje dobre veze između nanotuba i matrice. Slika 5.9(f) predstavlja SEM sliku površine loma NE/HNT5GLY5APT nanokompozitnog materijala potvrđujući prisustvo aglomerata različitih veličina i šupljina među aglomeratima i epoksidnom matricom. Pokazano je da su nanotube apsorbivale napon u većoj meri i izvučene u pravcu primenjene sile zatezanja i aglomerisale, što je rezultovalo pojavom platoa i plastičnim ponašanjem materijala. Za razliku od nemodifikovanog HNT i HNT-GLYMO, ugrađivanje HNT modifikovanih pomoću APTES i APTES-DGEBA u epoksidnu matricu dovelo je do povećanja vrednosti zatezne čvrstoće i izduženja nanokompozitnih materijala.

Primećeno je da su svi nanokompozitni materijali imali niske vrednosti modula elastičnosti. Ovo se može pripisati jačoj adheziji između matrice i nanotuba što je dalje omogućilo efikasan prenos primenjenog napona sa epoksidne matrice na nanotube što je rezultovalo većom krutošću [1,135]. Međutim, pojava platoa u većem opsegu deformacije, veliko izduženje prilikom loma i povećanje potrebnog napona koji vodi do loma, ukazuju na visoku žilavost materijala [103,221,222].

### 5.3.3. TEM analiza HNT/epoksi nanokompozitnih materijala

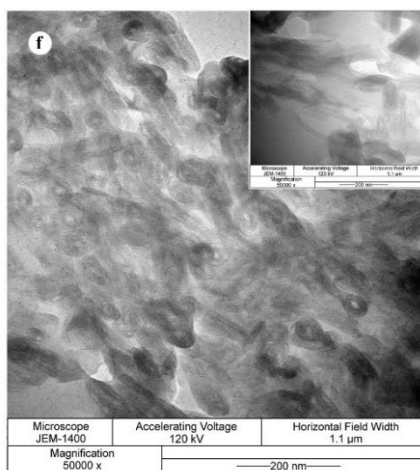
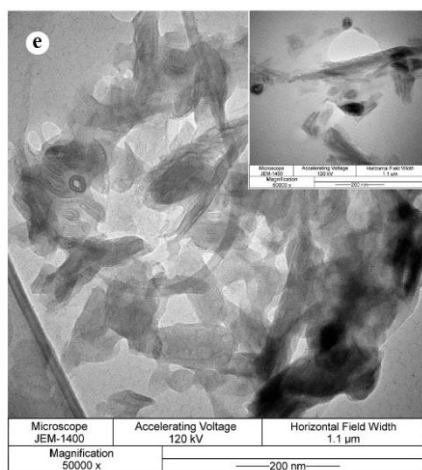
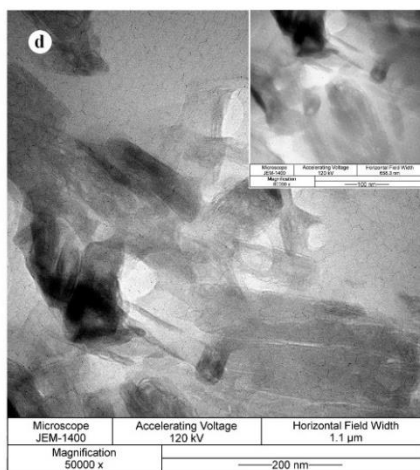
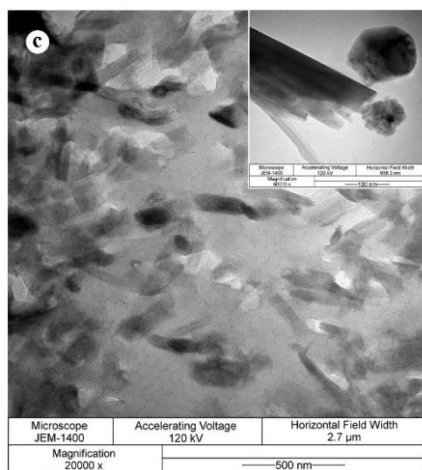
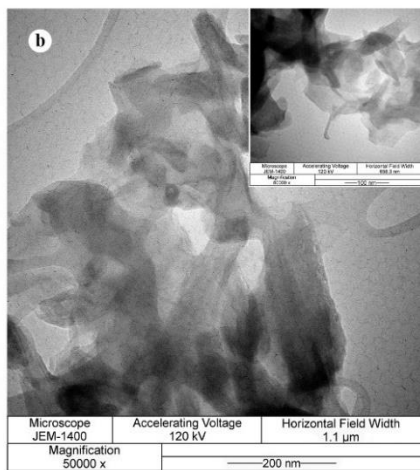
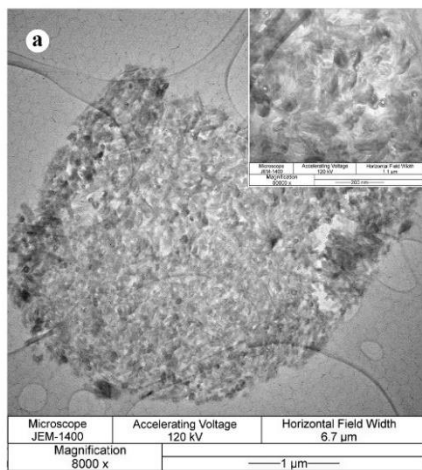
Slika 5.10 prikazuje TEM slike površine loma HNT/NE nanokompozitnih materijala nakon ispitivanja na zatezanje.

TEM slika NE/10HNT (Slika 5.10(a)) je potvrdila prisustvo nehomogeno raspoređenih aglomerata velikih razmera HNT. GLYMO modifikovani HNT takođe je bio slabo dispergovan u epoksidnoj matrici, a razmera aglomerata je bila niža u poređenju sa nemodifikovanim HNT (Slika 5.10(b)) i viša u poređenju sa NE/HNTAPT (Slika 5.10. (c)). Deaglomerisane nanočestice bile su prisutne među malim aglomeratima APTES modifikovanog HNT u epoksidnoj matrici (Slika 5.10(c)), koja zaista pokazuje veću reaktivnost funkcionalnosti amino površine od epoksidne, pandan, odnosno HNTGLY i HNTAPTDG. Tako, TEM slike NE/5HNTAPTDG (Slika 5.10(d)). potvrdile su prisustvo prisustvo još većih aglomerata nanotuba kao rezultat nižih funkcionalnosti prisutnih na površini nanotuba, odnosno, niži stepen modifikacije amino grupe, i krutost strukture DGEBA ostatka.

Nešto bolja disperzija i manji aglomerati potvrđeni su kod NE/HNT2.5GLY2.5APT (Slika 5.10.(e)) u odnosu NE/HNT5GLY5APT (Slika 5.10.(f)). Veći agregati, pronađeni u uzorku NE/HNT5GLY5APT posledica su većeg sadržaj nanotuba i time veće reaktivnosti među modifikovanim nanotubama nego sa epoksidnom smolom, što je doprinelo većem stepenu kohezivne interakcije između nanotuba. Kao posledica, značajno je smanjena zatezna čvrstoća NE/HNT5GLY5APT (Tabela 5.3.).

Na osnovu TEM slika HNT/epoksi nanokompozitnih materijala, zaključeno je da je površinska modifikacija HNT uticala na disperziju u epoksidnoj matrici. Primećeno je da je HNT zadržao svoju strukturu. Dobijene slike pokazale su aglomerate nanotuba različitih dimenzija. Najbolja disperzija i najmanja aglomeracija nanotuba je dobijena ugradnjom HNT-APTES, za razliku od nemodifikovanih HNT koje formiraju aglomerate većih dimenzija. Prekomerna koncentracija nanotuba, čak i u slučaju poboljšane distribucije u epoksidnoj smoli dovela je do niskih vrednosti zateznih svojstava [1].



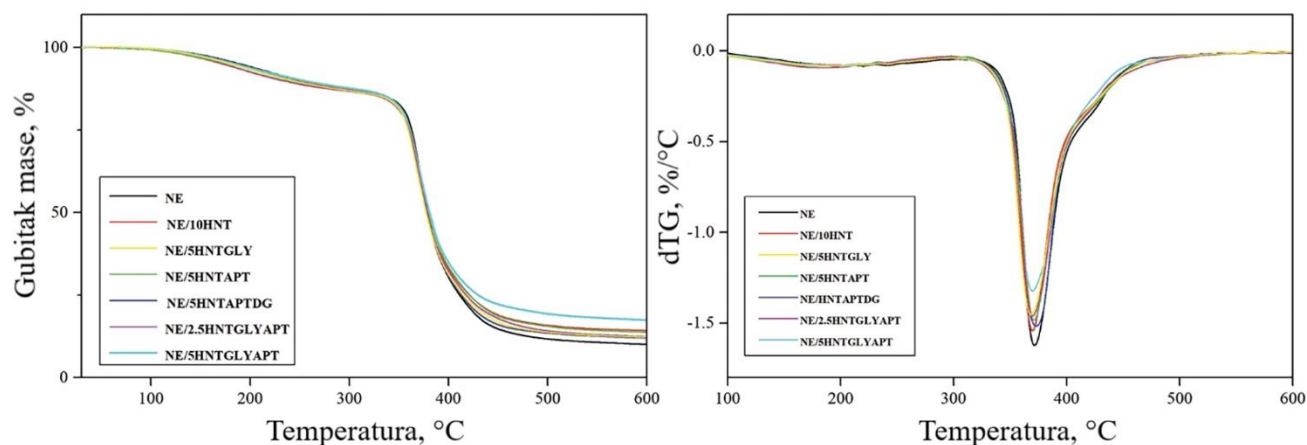


**Slika 5.10 TEM slike ispitivanih materijala a) NE/10HNT; b) NE/5HNTGLY; (c) NE/5HNTAPT; (d) NE/5HNTAPTDG; e) NE/HNT2.5GLY2.5APT; f) NE/HNT5GLY5APT**

### 5.3.1. TG/DTG analiza HNT/epoksi nanokompozitnih materijala

Termička stabilnost odnosno odnos gubitka mase uzorka i temperature je izvedena za HNT/epoksi nanokompozitne materijale i epoksidnu smolu. Rezultati TG i DTG analize NE i HNT/epoksi nanokompozitnih materijala prikazani su na Slici 5.11.

Relevantni podaci za svaki korak iz ovih merenja prikazani su u Tabeli 5.4.



**Slika 5.11 TG/DTG krive za NE i HNT/epoksi nanokompozitne materijale**

Isti trend degradacije primećen je za epoksidnu smolu i HNT/epoksi nanokompozitne materijale uz razdvajanje krivih u opsegu od 400° C do 600° C. Visoke vrednosti preostale mase za NE su u skladu sa rezultatima u literaturi [223–225]. Svi nanokompoziti pokazuju sličnu termičku stabilnost u početnoj fazi degradacije ( $T_{5\%}$ ) i srednjim temperaturama degradacije ( $T_{25\%}$  i  $T_{50\%}$ ), odnosno temperaturama na kojim je došlo do gubitka 5%, 25% i 50% od početne mase (Tabela 5.4.).

Međutim, u završnoj fazi degradacije na  $T_{75\%}$  i  $T_{80\%}$ , svi HNT/epoksi nanokompozitni materijali pokazali su drugačiji trend TG krivih i ostataka težine u zavisnosti od količina dodatih nanotuba, stepena aglomeracije i tip/osobine primenjenog modifikatora površine nanotuba.

**Tabela 5.4 TG/DTG rezultati za NE i HNT/epoksi kompozite**

Materijali	$T_{5\%},$ °C	$T_{25\%},$ °C	$T_{50\%},$ °C	$T_{75\%},$ °C	$T_{80\%},$ °C	Maseni ostatak, %
NE	188,9	363	379,1	411,2	424,6	10,05
NE/10HNT	180,6	360,8	378,2	421,2	442,6	14,24
NE/5HNTGLYMO	179,4	359,3	377,5	415,2	435,2	12,25
NE/5HNTAPT	171,8	361,9	380,0	421,4	441,1	13,7
NE/5HNTAPTDG	182,1	361,5	378,7	412,8	428,1	11,9
NE/HNT2.5GLY2.5APT	173,7	360,2	378,7	417,9	436,7	12,4
NE/HNT5GLY5APT	179,4	359,3	377,5	415,2	435,2	12,25

### **5.3.2. Gorivost HNT/epoksi nanokompozitnih materijala**

Prilikom ispitivanja gorivosti HNT/epoksi nanokompozitnih materijala, primenjena je metoda objašnjena u Poglavlju 4.6.8.

Uzorci čiste epoksidne smole (NE) su energično goreli u vazduhu i nisu mogli da prođu nijednu ocenu u UL 94 vertikalnom testu sagorevanja. S druge strane, uzorci ojačani halojzitim nanotubama su pokazali drugačije rezultate.

Uzorci NE/10HNT, NE/5HNTGLYMO, NE/5HNTAPT, NE/HNT2.5GLY2.5APT i NE/HNT5GLY5APT su na osnovu klasifikacije opisane u Tabeli 4.3 kategorizovani kao V-2 materijali.

S druge strane, NE/5HNTAPTDG su goreli duže od 30s, pa su klasifikovani kao 5VA.

## 5.4. KARAKTERIZACIJA NANOKOMPOZITNIH MATERIJALA OJAČANIH SILIKATNIM NANOČESTICAMA

### 5.4.1. Ispitivanje kompozitnih materijala ojačanih silikatnim nanočesticama na zatezanje uz 3D DIC metodu

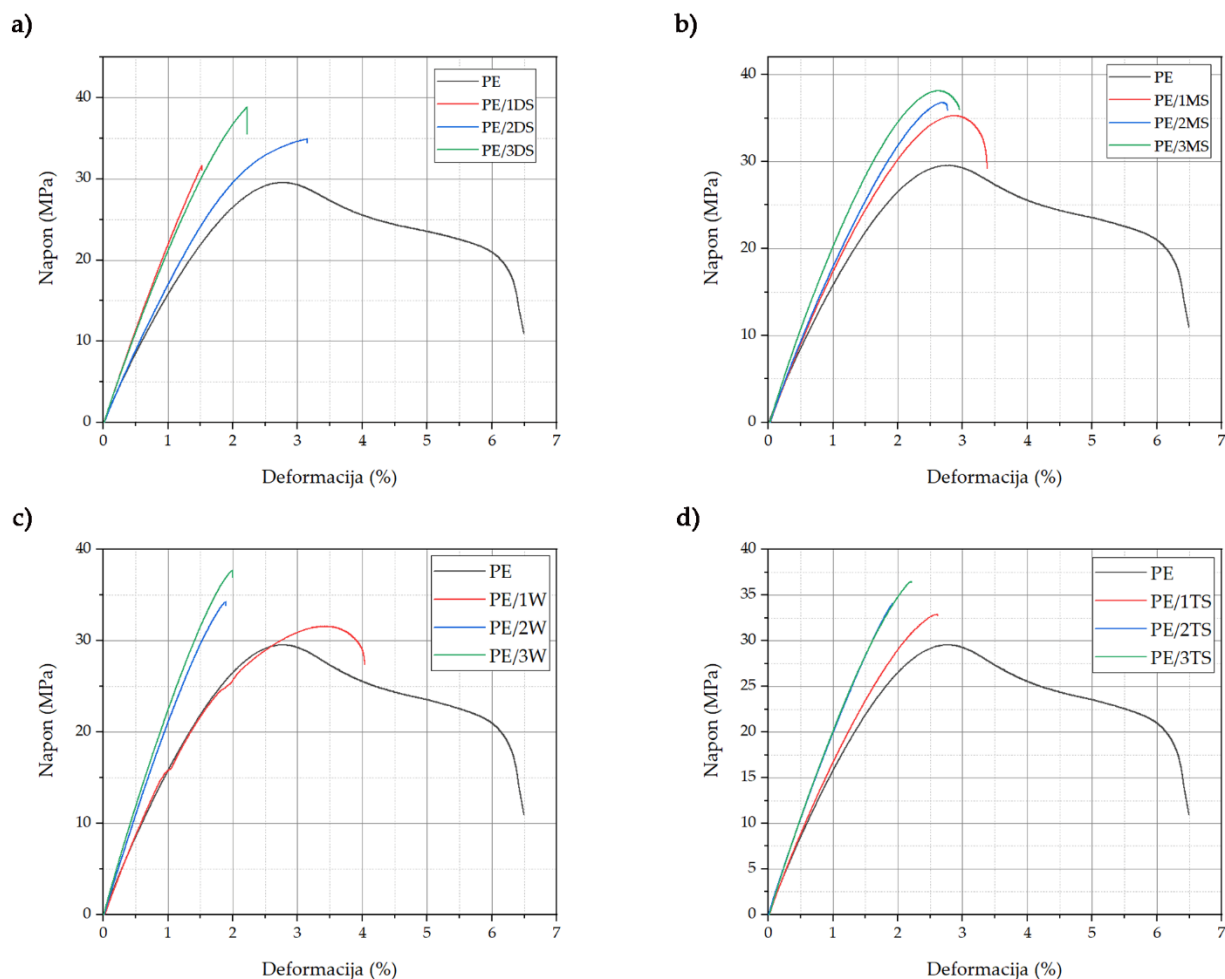
Poređenje rezultata dobijenih nakon ispitivanja na zatezanje (zatezna čvrstoća, deformacija i modul elastičnosti) i žilavost epoksidne smole (PE) i 12 različitih nanokompozitnih materijala ojačanih silikatnim nanočesticama date su u Tabeli 5.5.

**Tabela 5.5 Zatezna svojstva ispitivanih epoksidne smole i nanokompozitnih materijala ojačanih silikatnim nanočesticama**

Ispitivani uzorci	Zatezna čvrstoća, MPa	Deformacija, %	Modul elastičnosti, GPa	Žilavost, kJ/m <sup>3</sup>
PE	29.6±0.6	6.85±0.15	1.50±0.03	1165±24
PE/1DS	31.7±0.7	1.53±0.03	2.21±0.05	206±5
PE/2DS	34.9±0.7	3.15±0.07	1.6±0.03	573±11
PE/3DS	38.9±0.7	2.23±0.04	2,12±0.04	398±7
PE/1MS	35.3±1.0	3.39±0.09	1.70±0.05	648±18
PE/2MS	36.8±0.9	2.77±0.07	1.8±0.04	499±12
PE/3MS	38.2±0.9	2.96±0.07	2.02±0.05	600±14
PE/1TS	32.9±0.7	2.80±0.06	1.6±0.03	423±9
PE/2TS	34.1±0.6	2.06±0.04	1.96±0.03	294±5
PE/3TS	36.5±0.9	2.21±0.06	2.04±0.05	374±9
PE/1W	31.6±0.6	4.04±0.08	1.44±0.03	738±14
PE/2W	34.3±0.7	1.89±0.04	2.14±0.04	295±6
PE/3W	37.7±1	1.99±0.05	2.25±0.06	346±9

Evidentno je da je zatezna čvrstoća povećana za sve pripremljene nanokompozitne materijale. Nakon dodavanja 1%, zatim 2% i na kraju 3% nanočestica, zatezna čvrstoća materijala je postepeno rasla. Nanokompozitni materijali ojačani volastonitom (PE/1W, PE/2W, PE/3W) pokazali su najniže povećanje zatezne čvrstoće do 23,47%, a zatim slede nanokompozitni materijali ojačani trikalcijum-silikatom (PE/1TS, PE/2TS, PE/3TS) sa 27,49 % povećanja zatezne čvrstoće. Nanokompoziti magnezijum-silikata (PE/1MS, PE/2MS, PE/3MS) i dikalcijum-silikata (PE/1DS, PE/2DS, PE/3DS) pokazali su veće vrednosti zatezne čvrstoće povećane za 29,01 i 31,51%, respektivno.

Na Slici 5.12. prikazano je poređenje dobijenih zavisnosti napon – deformacija. Zaključeno je da je najveći dodatak nanočestica doveo do viših vrednosti zatezne čvrstoće, i obrnuto, najmanji udeo istih doveo je do nižih vrednosti zatezne čvrstoće. Izvedeno je i ispitivanje na zatezanje epruvete ojačane dodavanjem 5% nanočestica. Međutim, rezultati su pokazali vrednosti zatezne čvrstoće koje su bile veće omanje od 1% u odnosu na uzorke sa 3% nanočestica.



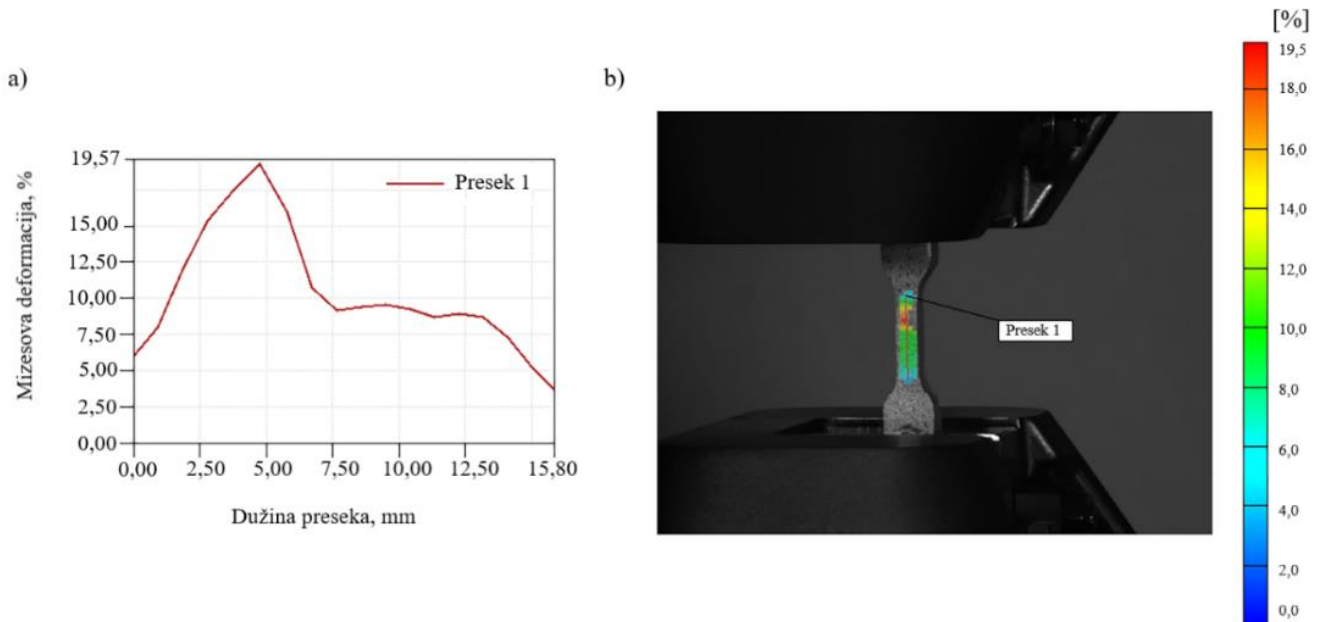
**Slika 5.12 Krive napon – deformacija dobijene ispitivanjem na zatezanje epoksidne smole i kompozitnih materijala ojačanih silikatnim nanočesticama: (a) dikalcijum – silikatnim nanočesticama; (b) magnezijum – silikatnim nanočesticama; (c) trikalcijum – silikatnim nanočesticama; (d) volastonitom**

Mehanizmi zaustavljanja pukotina koji rade na nanometarskom ili subnanometarskiom nivou nanopunila, kao što su delimično aglomerisane nanočestice koje rezultuju lokalizovanim gradijentima krutosti, mogli su da izazovu značajno smanjenje vrednosti žilavosti što je uočeno za sve kompozite ojačane silikatima u poređenju sa čistim epoksidom. Stoga bi se moglo reći da postoji određeni doprinos nekoliko faktora: aglomeracije i veličine nanopunila, kao i funkcionalnosti površine koji dalje određuju trend promene žilavosti proučavanih nanokompozita [226].

Metoda korelacije digitalnih slika (DIC) je korišćena za određivanje polja deformacija i pomeranja celog polja na ukupnoj površini uzorka. Ova metoda predstavlja dobro poznati beskontaktni optičko – numerički pristup za procenu polja pomeranja [227]. Aramis softver je korišćen za određivanje von Misesove deformacije svakog testiranog uzorka kao lokalnog uporedivog plastičnog napreznja jer je elastična oblast manja u poređenju sa plastičnom oblašću. Sledeće brojke dobijene korišćenjem 3D DIC pokazuju distribuciju deformacija u y – smeru koji je pravac primenjene zatezne sile. Traka skale u boji

koja se kreće od minimalnih do maksimalnih vrednosti deformacije sa fotografijama koje ukazuju na trenutak pre loma kompozitnog materijala u eksperimentu, prikazuje dobijene rezultate. Najveće vrednosti deformacija u y – smeru su prikazane crvenim tačkama duž epruvete.

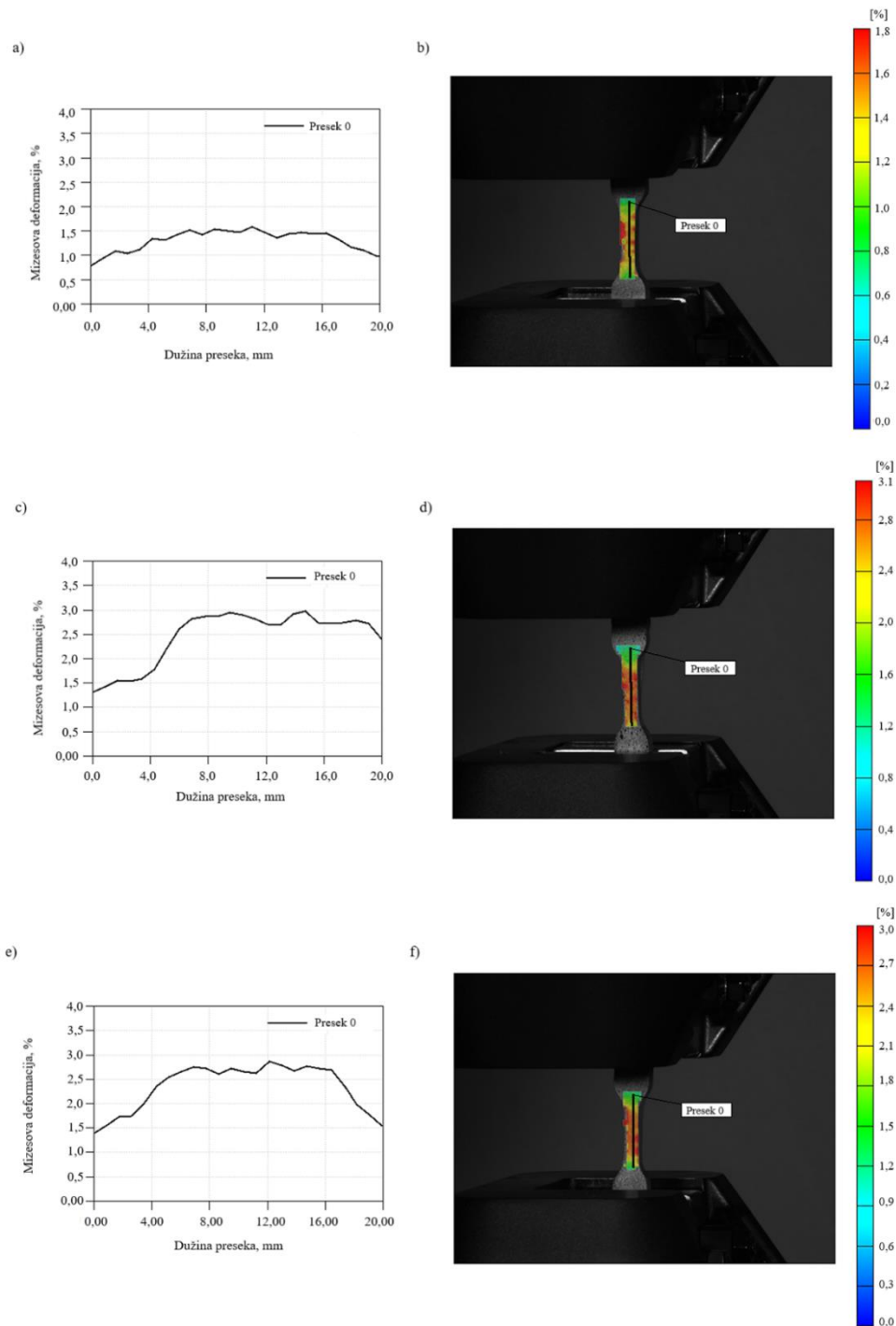
Slika 5.13 prikazuje rezultate von Misesove deformacije za epoksidnu smolu (PE) pri maksimalnoj sili od 480 N. Presek 1 je vertikalno orijentisan sa dužinom od 15,8 mm. Najveća vrednost von Misesove deformacije bila je 19,57 %, a dužina preseka približno 4,5 mm i kao jedna crvena tačka blizu sredine površine uzorka.



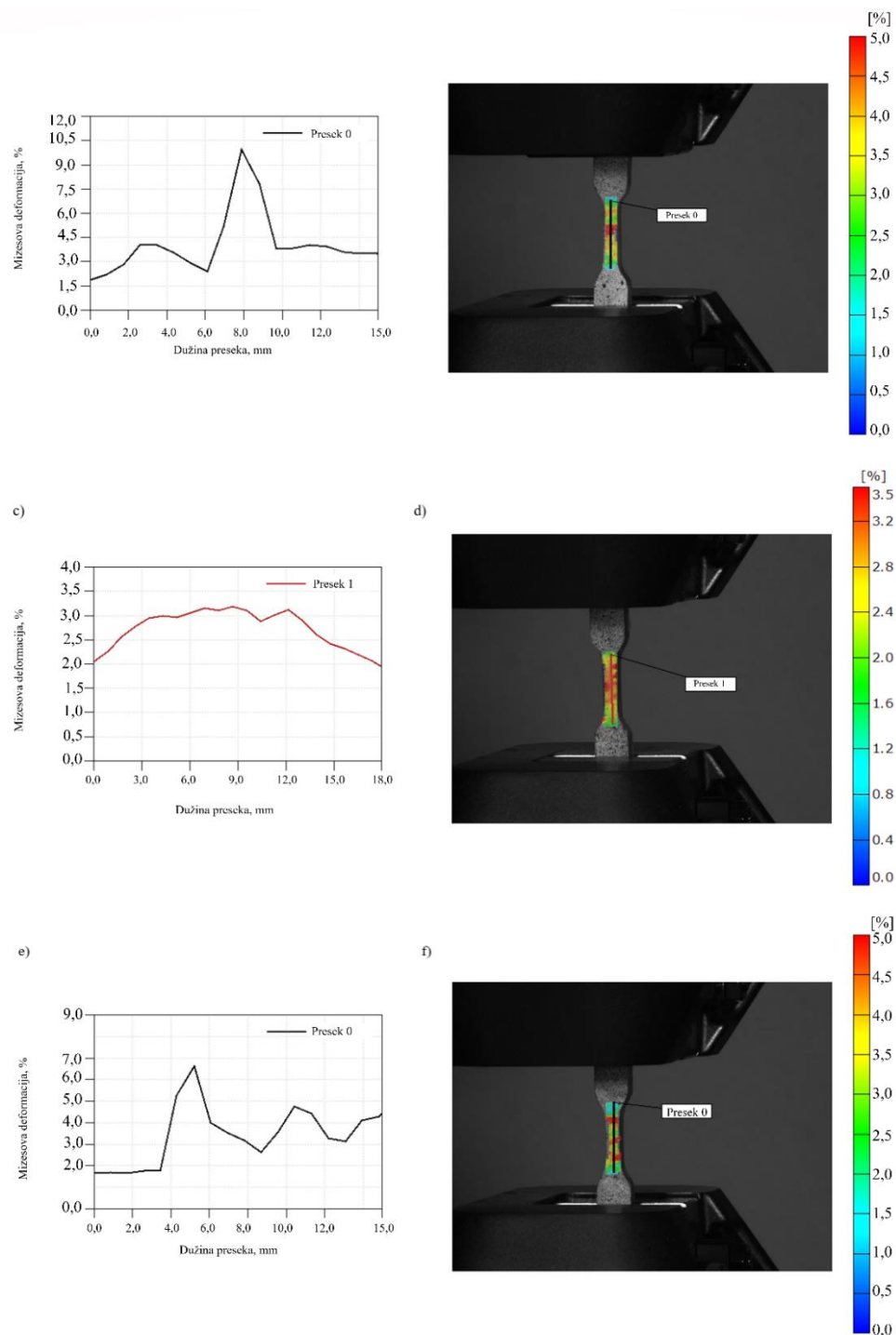
**Slika 5.13 Eksperimentalna von Misesova deformacija za maksimalnu silu od 480 N (a) von Misesova deformacija – dužina preseka (b) slika uzorka sa prekrivenim von Misesovim poljem deformacije**

Na Slikama 5.14, 5.15, 5.16 i 5.17. prikazani su rezultati von Misesove deformacije nanokompozitnih materijala ojačanih silikatnim nanočesticama pri maksimalnim vrednostima sile, odnos von Misesove deformacije i dužine preseka i slike uzorka sa prekrivenim von Misesovim poljem deformacije.

Slika 5.14. prikazuje rezultate von Misesove deformacije za uzorak ojačan dikalcijum-silikatnim nanočesticama (PE/1DS, PE/2DS i PE/3DS). Na Slikama 5.14(a) i (b) prikazani su rezultati dobijeni nakon ispitivanja uzorka PE/1DS pri maksimalnoj sili od 670 N. Najveća von Misesova vrednost deformacije bila je približno 1,8 % dok je dužina preseka bila 20 mm. Slika uzorka (Slika 5.14(b)) pokazuje više crvenih tačaka nehomogeno raspoređenih na površini. Međutim, rezultati dobijeni nakon ispitivanja zatezanja PE/2DS kompozitnog materijala, pokazuju različite rezultate pri najvećoj vrednosti zatezne sile od 730 N (Slike 5.14(c) i (d)). Najveća vrednost von Misesove deformacije bila je 3,1%, a crvene tačke u mernoj dužini bile su ravnomerno raspoređene zbog najvećeg procenta dodatih nanočestica. Slični rezultati su dobijeni pri dodatku 3% nanočestica (Slike 5.14(e) i (f)) pri maksimalnoj sili od 831 N. Veći sadržaj nanočestica je doveo do bolje raspodele napona među česticama.

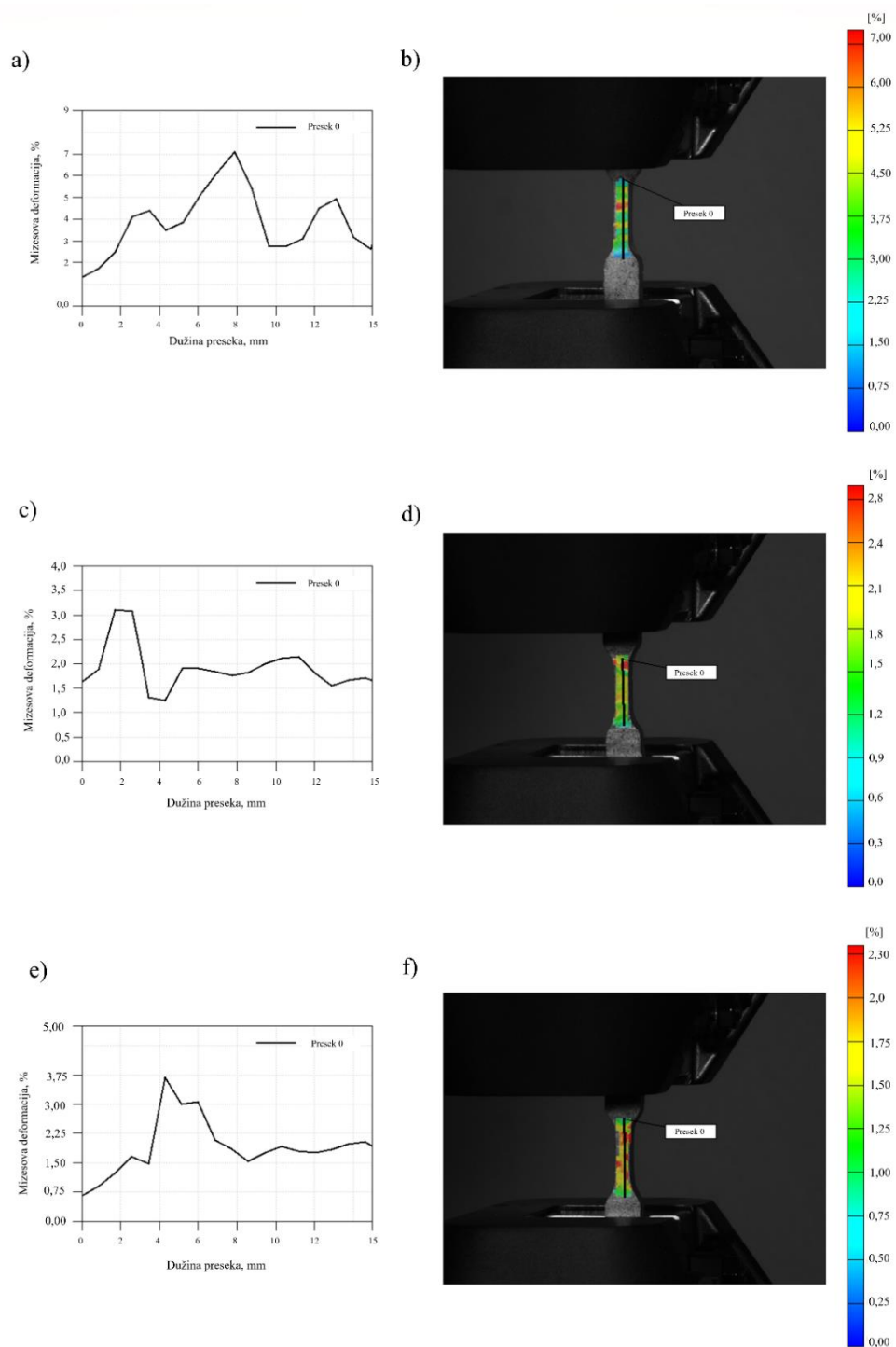


**Slika 5.14 Eksperimentalna von Mizesova deformacija pre loma (a) von Mizesova deformacija – dužina preseka za PE/1DS (b) Slika uzorka PE/1DS sa von Mizesovim poljem deformacije (c) von Mizesova deformacija – dužina preseka za PE/2DS (d) Slika uzorka PE/2DS sa von Mizesovim poljem deformacije (e) von Mizesova deformacija – Dužina preseka za PE/3DS (f) Slika uzorka PE/3DS sa von Mizesovim poljem deformacije**

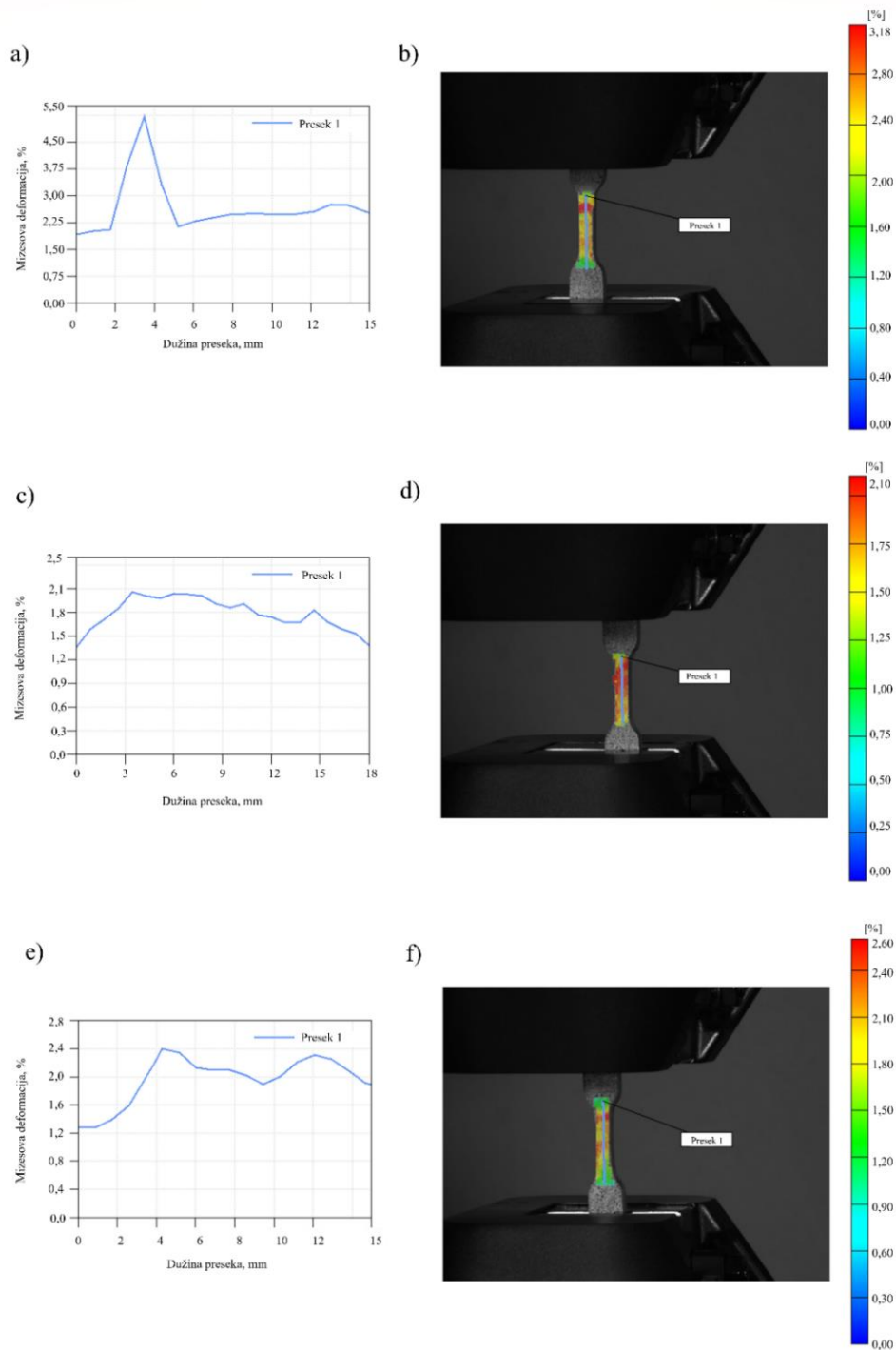


**Slika 5.15 Eksperimentalna von Misesova deformacija pre loma (a) von Misesova deformacija – dužina preseka za PE/1MS (b) Slika uzorka PE/1MS sa von Misesovim poljem deformacije (c) von Misesova deformacija – dužina preseka za PE/2MS (d) Slika uzorka PE/2MS sa von Misesovim poljem deformacije (e) von Misesova deformacija – Dužina preseka za PE/3MS (f) Slika uzorka PE/3MS sa von Misesovim poljem deformacije**





**Slika 5.16** Eksperimentalna von Mizesova deformacija pre loma (a) von Mizesova deformacija – dužina preseka za PE/1TS (b) Slika uzorka PE/1TS sa von Mizesovim poljem deformacije (c) von Mizesova deformacija – dužina preseka za PE/2TS (d) Slika uzorka PE/2TS sa von Mizesovim poljem deformacije (e) von Mizesova deformacija – Dužina preseka za PE/3TS (f) Slika uzorka PE/3TS sa von Mizesovim poljem deformacije



**Slika 5.17 Eksperimentalna von Mizesova deformacija pre loma (a) von Mizesova deformacija – dužina preseka za PE/1W (b) Slika uzorka PE/1W sa von Mizesovim poljem deformacije (c) von Mizesova deformacija – dužina preseka za PE/2W (d) Slika uzorka PE/2W sa von Mizesovim poljem deformacije (e) von Mizesova deformacija – Dužina preseka za PE/3W (f) Slika uzorka PE/3W sa von Mizesovim poljem deformacije**

Von Mizesova merenja deformacije za uzorke ojačane magnezijum-silikatnim nanočesticama (PE/1MS, PE/2MS, PE/3MS) prikazana su na Slici 5.15. Slika 5.15 prikazuje oštar vrh na dužini preseka od 8 mm i von Mizesovu deformaciju 10,4% pri maksimalnoj sili od 730 N. Ovo je potvrđeno dobijenom slikom uzorka i crvene površine na sredini merne dužine kao koncentratora primenjene zatezne sile. Uočene su i koncentracije napona i najveće vrednosti deformacije za PE/2MS i PE/3MS uzorke pri najvećim vrednostima napona od 726 N, odnosno 770 N. Uočena je homogenost u raspodeli naprezanja pri 2% sadržaja nanočestica. Materijal PE/3MS je pokazao specifično ponašanje tokom ispitivanja na zatezanje, pokazujući 3 oblasti koncentracije napona u izmerenoj dužini i najveću vrednost zatezne čvrstoće. Slično ponašanje pri 1% sadržaja punila primećeno je tokom ispitivanja na zatezanje kompozitnih materijala ojačanih česticama trikalcijum-silikata (Slika 5.16(a) i (b)). Slike 5.16(c) i (d) prikazuju ponašanje nanokompozitnih materijala ojačanih uz dodatak 2% trikalcijum-silikatnih nanočestica. Najveća vrednost Mizesove deformacije od 3,1% zabeležena je na dužini opsega od 1,5 od 2,5 mm, koncentrisano neujednačeno, ali u koncentraciji napona prikazanoj crvenim obojenjem u obliku tačke. Međutim, uzorak ojačan dodatkom 3% trikalcijum-silikata pokazao je slično ponašanje kao i uzorci ojačani magnezijum-silikatom pri najvećoj primenjenoj sili od 800 N. Uticaj volastonita na vrednosti von Mizesove deformacije pri maksimalnoj sili prikazan je na Slici 5.17

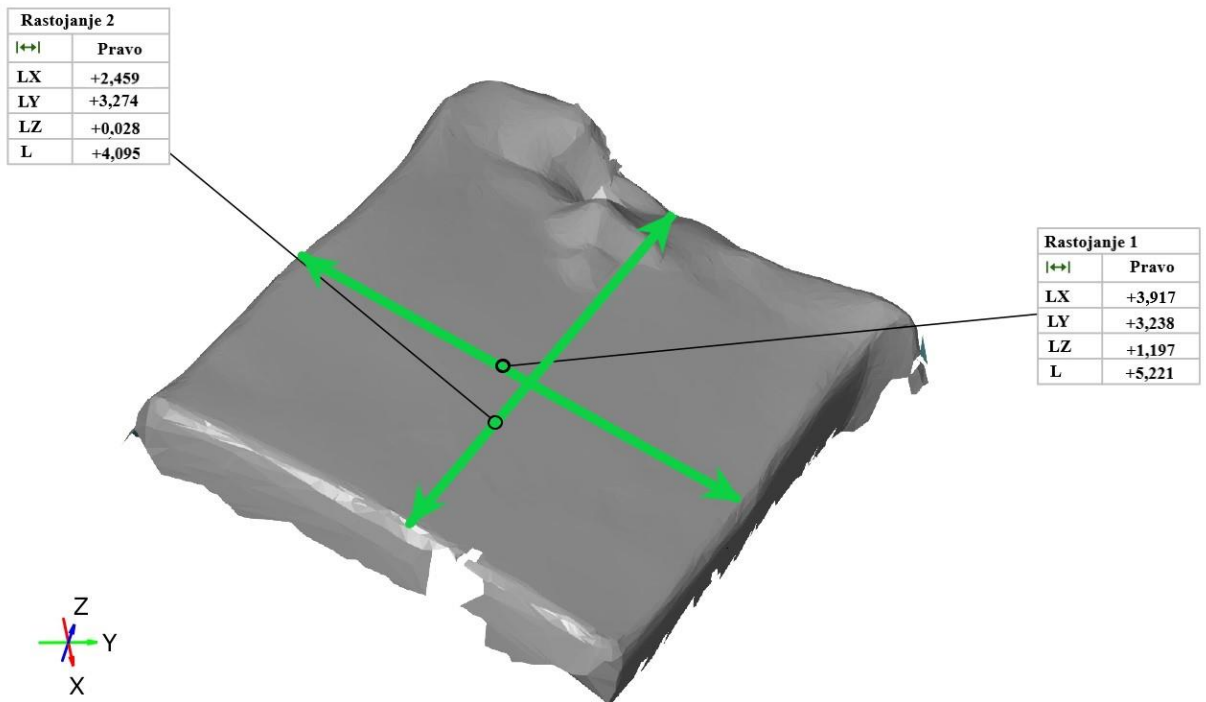
Najniža vrednost von Mizesove deformacije zabeležena je za materijal PE/2W i ujednačena koncentracija napona duž cele izmerene dužine. Ipak, 1% volastonita dovodi do pojave oštrog pika na 3,5 mm merne dužine sa vrednošću von Mizesove deformacije od 5,50 %. Maksimalna vrednost von Mizesove deformacije za materijal PE/3W bila je 2,4% pri izmerenoj dužini od 4 i 12 mm.

Rezultati za sve ispitivane uzorke doveli su do zaključka da je nizak nivo ojačanja u materijalu uslovio pojavu jedinstvenih koncentratora napona u blizini ili u centru izmerene dužine. S druge strane, veći sadržaj nanočestica je rezultirao poboljšanom distribucijom naprezanja među česticama kroz izmerenu dužinu. Performanse dodatih nanočestica direktno zavise od interakcije nanočestica i epoksidne matrice. FTIR rezultati su potvrdili prisustvo hidroksi grupa u hemijskoj strukturi  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  i  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , koje imaju najveći uticaj u vezivanju nanočestice – epoksid i distribuciji nanočestica (Poglavlje 5.2.1.).

#### **5.4.2. 3D skeniranje površine loma kompozitnih materijala ojačanih silikatnim nanočesticama**

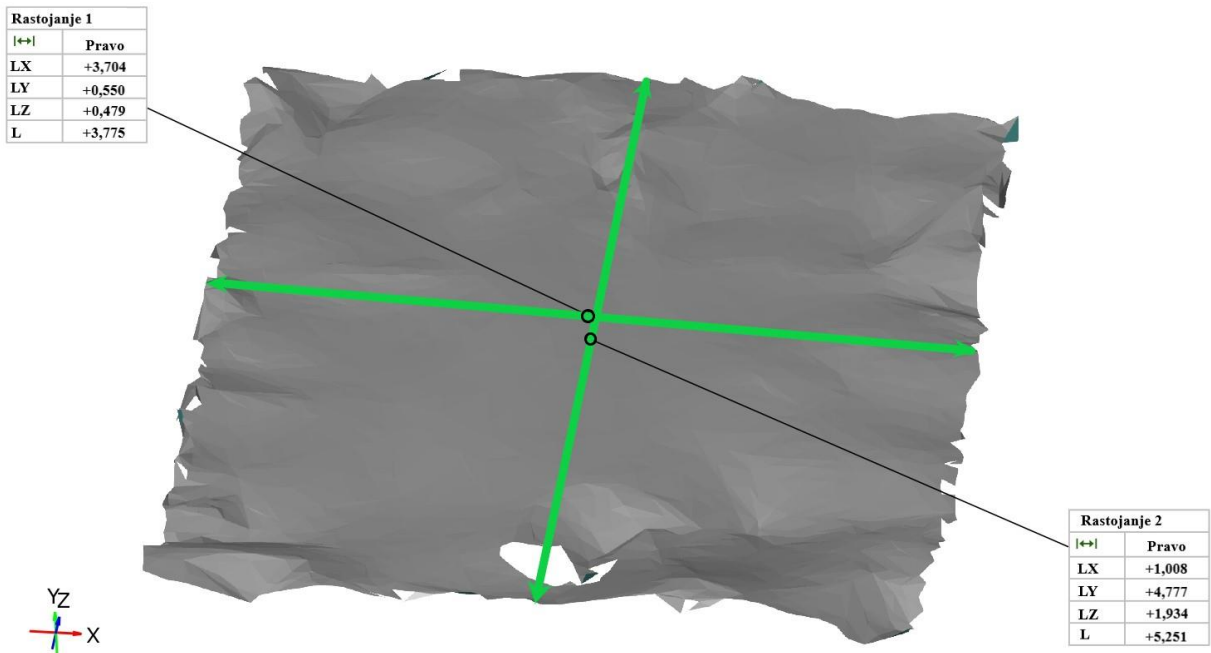
U cilju boljeg razumevanja mehanike loma kompozitnih materijala ojačanih silikatnim nanočesticama i poređenja sa mehanikom loma epoksidne smole, izvedeno je 3D skeniranje površine nakon konačnog loma epruvete. Na Slici 5.18 dat je prikaz površine loma epoksidne smole i dimenzije.

Na osnovu dobijene slike izgleda površine loma, uočena je relativno glatka površina loma poprečnog preseka epruvete epoksidne smole nakon konačnog loma, što ukazuje na krtost epoksidne smole. S druge strane, izgled površine poprečnog preseka nanokompozitnog materijala ojačanog silikatnim nanočesticama nakon loma, prikazan na Slici 5.19 ukazuje na grublju strukturu površine u odnosu na strukturu prikazanu na Slici 5.18 što ukazuje na veću žilavost materijala. Na Slici 5.19 dat je prikaz površine kompozitnog materijala ojačanog dikalcijum-silikatnim nanočesticama. Izgled površine ostalih uzoraka se ne razlikuje u većoj meri u odnosu na prikazani uzorak.



**Slika 5.18 3D skeniran poprečni presek epoksidne smole nakon loma**

Na Slikama 5.18 i 5.19 date su dimenzije rastojanja po  $x$ ,  $y$  i  $z$  – osi dobijene pomoću GOM Inspect Professional v8 softvera, koji je pružio informacije o potrebnim vrednostima.

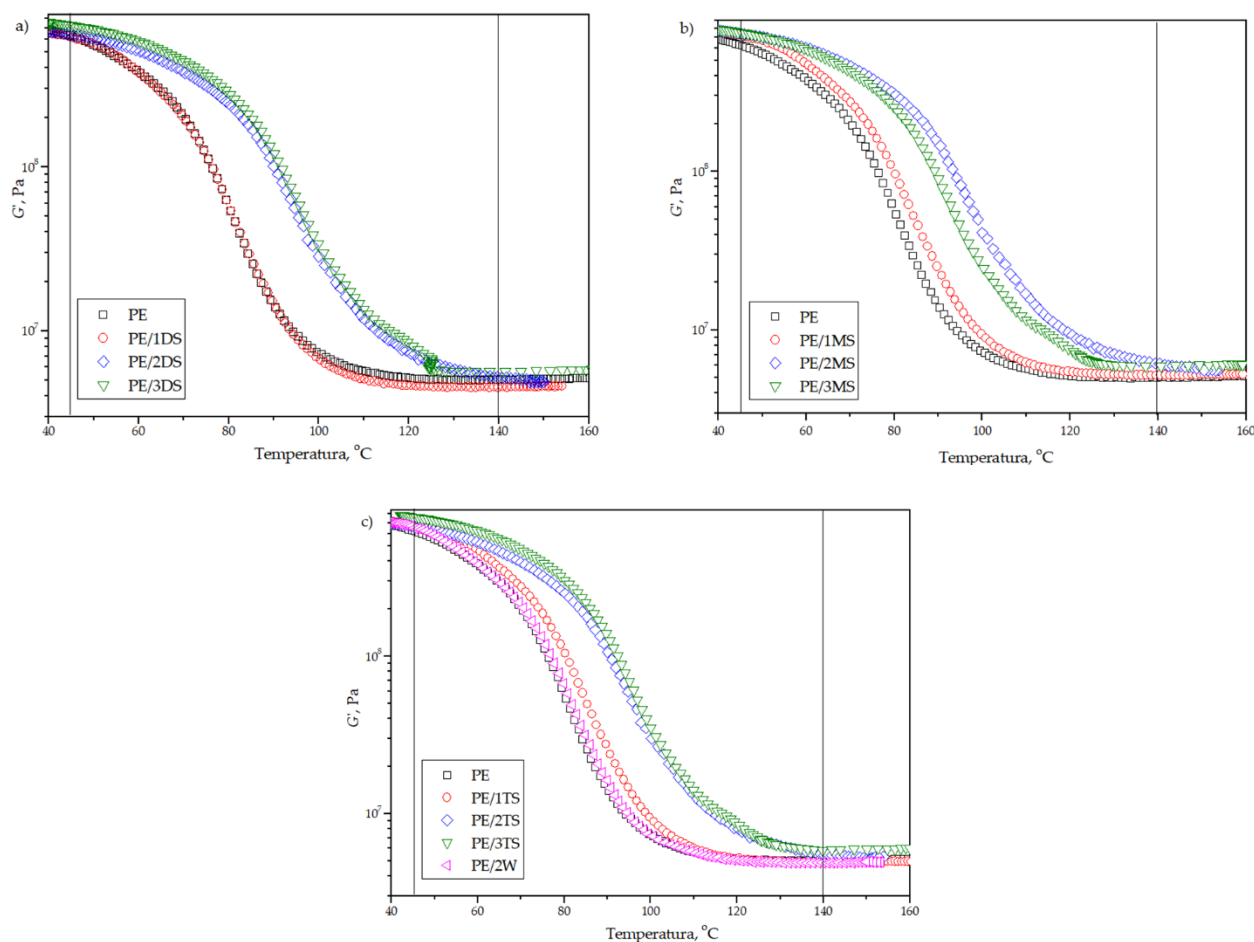


**Slika 5.19 3D skeniran poprečni presek kompozitnog materijala ojačanog silikatnim nanočesticama nakon loma i dimenzije**

### 5.4.3. DMA analiza kompozitnih materijala ojačanih silikatnim nanočesticama

Viskoelastična svojstva umreženih termoreaktivnih polimera se obično istražuju korišćenjem DMA kao standardne tehnike pogodne za primenu u širokom temperaturnom opsegu [228]. Interakcije interfejsa između ojačanja i polimerne matrice su od suštinskog značaja za određivanje zapreminskih svojstava i performansi odgovarajućih kompozita. Krive modula sačuvane energije ( $G'$ ), modula izgubljene energije ( $G''$ ) i faktora prigušenja – temperatura ( $\tan\delta$ ) epoksidne smole i odgovarajućih kompozita prikazane su na Slikama 5.20, 5.21, 5.22.  $G'$  odražava elastična svojstva, dok  $G''$  odražava viskozno ponašanje epoksidne matrice i kompozitnih materijala.

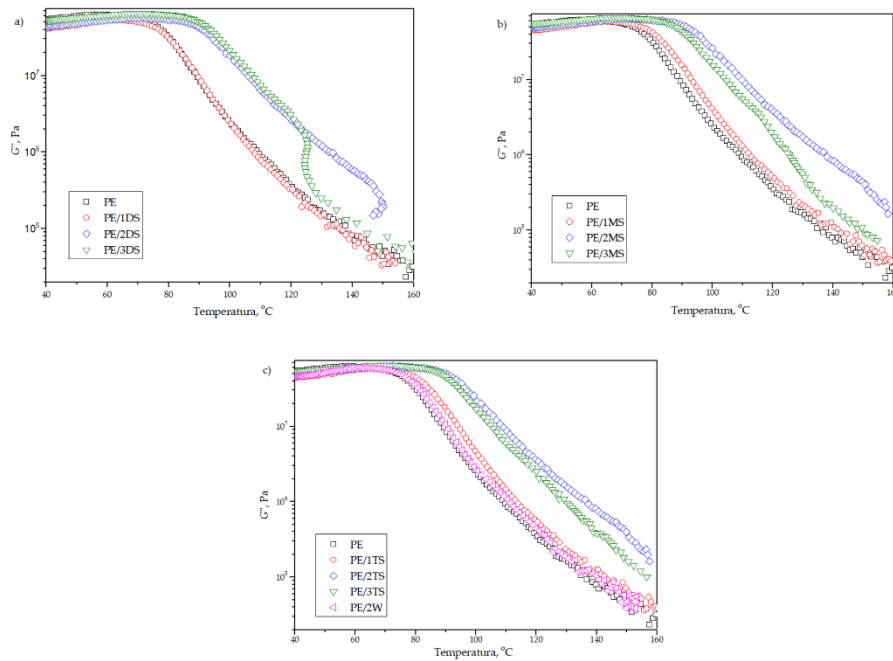
Tabela 5.6. prikazuje vrednosti  $G'$  u staklastom stanju i gumastom platou ( $G'_{GS}$  i  $G'_{RP}$ , respektivno), temperature staklastog prelaza ( $T_g$ ) i visine pika  $\tan\delta$ .



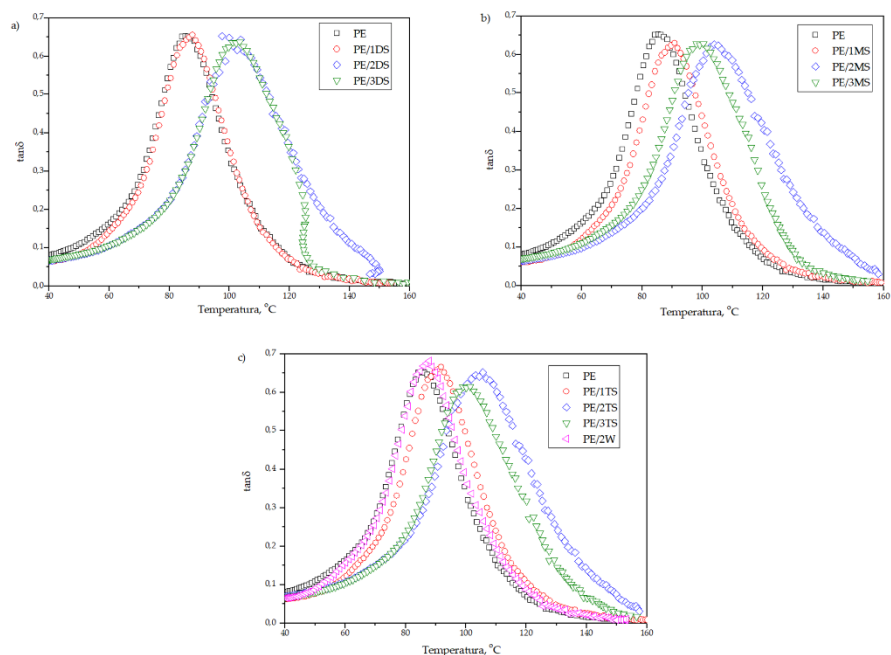
**Slika 5.20** Temperaturna zavisnost modula sačuvane energije ( $G'$ ) epoksidne smole i kompozitnih materijala ojačanih silikatnim nanočesticama

$G''$  – temperaturna kriva pokazuje blagi porast vrednosti  $G''$  ispod prelaznog regiona nakon čega se vrednosti značajno smanjuju sa porastom temperature, što se pripisuje unutrašnjem trenju koje promoviše disipaciju energije uzrokovano prisustvom ojačanja [228].

Vrednosti visine  $\tan\delta$  su slične za epoksidnu smolu i odgovarajuće kompozite i iznose od 0,62 do 0,68. Temperatura staklastog prelaza ( $T_g$ ) se određuje iz položaja vrha  $\tan\delta$  (Slika 5.22.) i dostiže vrednost od 85,40 °C za epoksidnu smolu, a raste sa 87,76 na 105,64 °C za odgovarajuće kompozite. Povećanje  $T_g$  za kompozite nastaje usled imobilizacije epoksidnih makromolekularnih lanaca u blizini površine punila i jake međufazne interakcije između epoksidnih lanaca i svih vrsta korišćenih nanočestica.



**Slika 5.21 Temperaturna zavisnost modula gubitka energije ( $G''$ ) epoksidne smole i kompozitnih materijala ojačanih silikatnim nanočesticama**



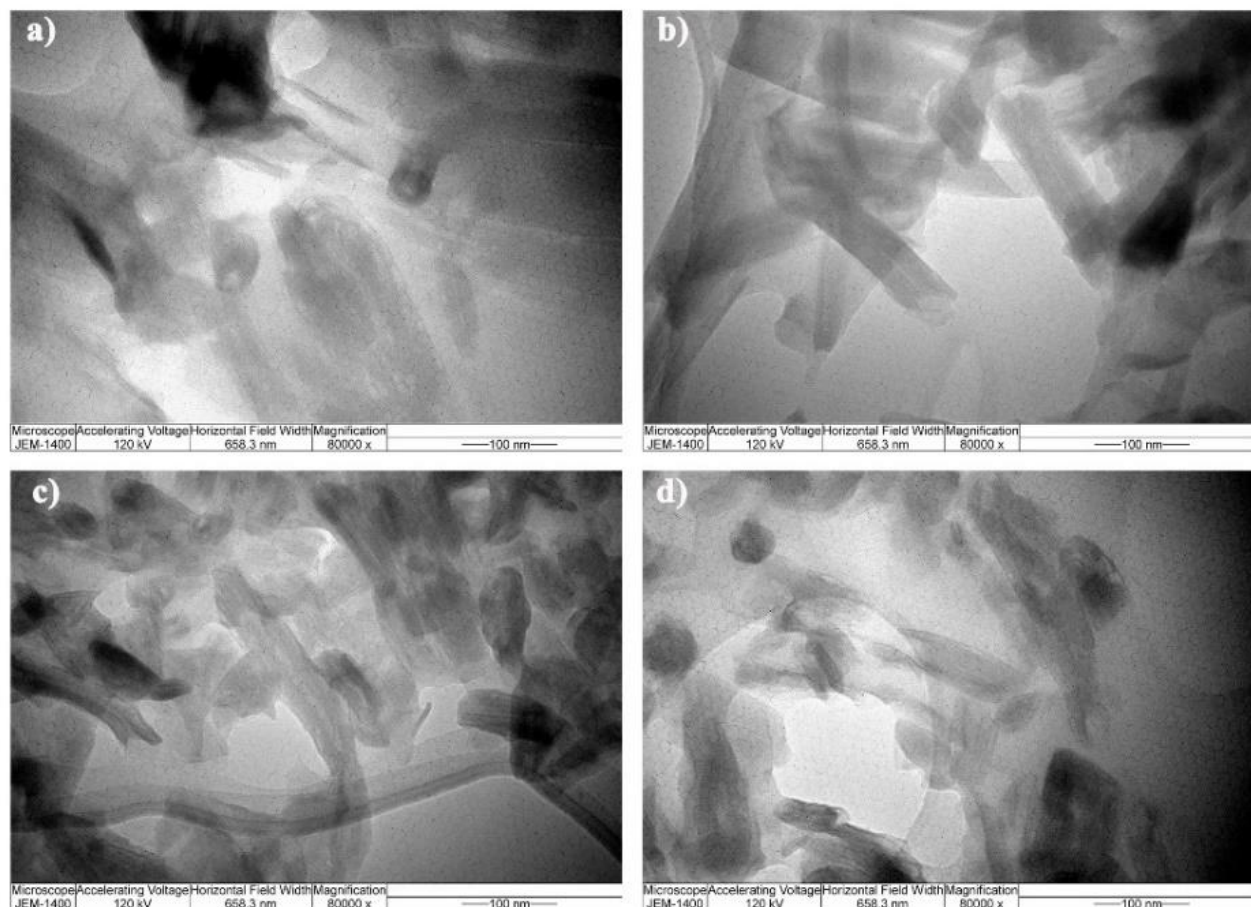
Slika 5.22 Temperaturna zavisnost  $\tan\delta$  epoksidne smole i kompozitnih materijala ojačanih silikatnim nanofilerima

Tabela 5.6 Vrednosti  $G'$  u staklastom stanju i gumastom platou ( $G'_{GS}$ ,  $G'_{RP}$ ), temperature staklastog prelaza ( $T_g$ ) i visine pika  $\tan\delta$

Materijal	$G'_{GS45^{\circ}C}$ , MPa	$G'_{RP140^{\circ}C}$ , MPa	$T_g$ ( $\tan\delta$ pik), $^{\circ}C$	Visina pika $\tan\delta$
<b>0-0</b>	627,99	5,01	85,40	0,65
<b>1-1</b>	613,52	4,54	87,76	0,65
<b>PE/2DS</b>	640,49	5,22	103,80	0,63
<b>PE/3DS</b>	725,58	5,62	102,17	0,64
<b>PE/1MS</b>	688,42	4,95	90,79	0,63
<b>PE/2MS</b>	690,00	5,73	103,89	0,63
<b>PE/3MS</b>	750,25	5,91	99,11	0,62
<b>PE/1TS</b>	664,28	4,88	99,71	0,67
<b>PE/2TS</b>	686,22	5,48	105,64	0,65
<b>PE/3TS</b>	767,14	5,88	100,18	0,61
<b>PE/2W</b>	658,82	4,87	87,86	0,68

#### 5.4.4. TEM analiza kompozitnih materijala ojačanih silikatnim nanočesticama

TEM slike kompozita sa sadržajem punila od 3% otkrile su veći broj igličastih formacija koje su bile skoro identične po veličini i obliku i grupisane u neujednačenom uzorku (Slika 5.23). Slika 5.23(a) prikazuje čestice  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ravnomerno dispergovane i liče na homogenu disperziju  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  prikazanu na Slici 5.23(b). Nehomogena disperzija je primećena za  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  (Slika 5.23(c)) i  $\text{CaSiO}_3$  (Slika 5.23(d)).



Slika 5.23 TEM slike a)  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ; b)  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ; c)  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ; and d)  $\text{CaSiO}_3$

Smatra se da hidroksilne (OH) grupe koje se nalaze u epoksidnoj smoli imaju suštinske hemijske interakcije sa ulogom da povećaju snagu vezivanja. Čini se da su prikazane hidroksilne grupe u strukturi  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  i  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  uključene u polimernu matricu u razvoju intramolekularne vodonične veze, što je uticalo na jačinu veze između sastojaka u kompozitima i ojačalo polimernu matricu. Čini se da OH grupe prisutne u strukturi nanočestica (Slika 5.4.) imaju katalizovanu polimerizaciju i olakšavaju difuziju molekula epoksida i sredstva za očvršćavanje između nanočestica [229,230]. Na kraju, ove interakcije su dovele do različitih interakcija između nanočestica i matrice i kompozita sa većim ojačanjem što je dokazano dobijenim rezultatima ispitivanja na zatezanje (Tabela 5.5.).



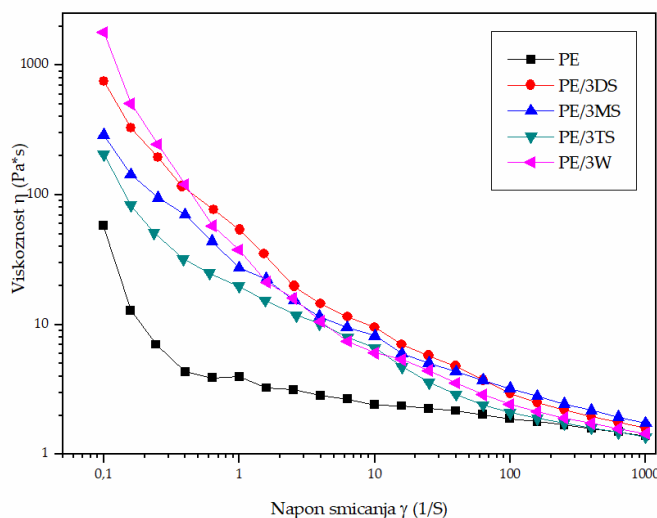
### 5.4.5. Gorivost kompozitnih materijala ojačanih silikatnim nanočesticama

Za proizvode na bazi epoksidne smole, test vertikalnog sagorevanja se generalno primenjuje prilikom određivanja njihove gorivosti.

Uzorci čiste epoksidne smole (PE) su energično goreli u vazduhu i nisu mogli da prođu nijednu ocenu u UL 94 vertikalnom testu sagorevanja. S druge strane, uzorci ojačani silikatnim nanočesticama su pokazali drugačije rezultate i svi su kategorisani kao 5VB.

### 5.4.6. Viskoznost

Reologija neumrežene epoksidne matrice i suspenzija nanopunila prikazana je na Slici 5.24 kao dijagram zavisnosti viskoziteta u odnosu na brzinu smicanja. Podaci su dobijeni korišćenjem brzine smicanja unapred sa vremenom merenja pri svakom koraku brzine smicanja od 10 s. Tokom disperzije/homogenizacije sintetizovanih nanopunila (silikata) u tečnoj epoksidnoj matrici, nailazi se na istovremenu koagulaciju (ili agregaciju) i fragmentaciju smicanjem epoksidne smole.



**Slika 5.24 Promena viskoziteta kao funkcija brzine smicanja za čistu epoksidnu matricu i epoksidne suspenzije koje sadrže 3 % nanočestica. Eksperiment je sproveden na 25 °C**

Može se zaključiti da viskoznost svih ispitivanih uzoraka opada sa povećanjem brzine smicanja što može biti uzrokovano zagrevanjem izazvanim smicanjem. Ponašanje tečenja suspenzija sa 3 % nanopunila je pokazalo odstupanje u poređenju sa čistom epoksidnom matricom zbog različite morfologije i hidroksilne funkcionalnosti nanopunila. Agregati formirani od MS i W nanopunila imobilizuju polimerne lance epoksidne matrice i na taj način povećavaju efektivnu zapreminu čestica nanopunila u epoksidnoj suspenziji, a samim tim i povećanje viskoziteta suspenzije kao posledicu. Štaviše, hidroksilne

funkcionalnosti na površinama MS i DS nanočestica doprinose donekle povećanju viskoziteta suspenzije. Interakcija vodonične veze igra važnu ulogu u promeni viskoziteta pri većoj brzini smicanja za epoksidnu suspenziju sa 3 % DS nanopunila, čak i to su čestice sa najjednostavnijom distribucijom veličine. Takvo ponašanje je suprotno promeni viskoziteta PE/3W koja pokazuje najveći pad viskoznosti: značajan efekat stepena aglomeracije pri niskoj brzini smicanja je zanemarljiv pri većoj brzini smicanja. EP/3TS suspenzija je pokazala najmanju promenu viskoziteta u poređenju sa čistom epoksidnom smolom zbog niske funkcionalnosti i niske stope interakcije vodonične veze sa epoksidnom matricom i veličine čestica u opsegu od  $416\pm 82$  nm do  $226\pm 95$  nm.

## 6. ZAKLJUČAK

U ovoj doktorskoj disertaciji uspešno je izvedena priprema nanokompozitnih materijala na bazi komercijalne epoksidne smole kao matrice i ojačanja u obliku halojzitivnih nanotuba i kalcijum-silikatnih nanočestica. Cilj pripreme i ispitivanja ovih materijala je unapređenje mehaničkih i termičkih svojstava materijala baziranih na komercijalnoj epoksidnoj smoli i dva tipa ojačanja nanometarskih dimenzija: halojzitivnih nanotuba i kalcijum-silikatnih čestica. Dodavanje ovih ojačanja odgovarajućih dimenzija, morfoloških svojstava i površinske funkcionalnosti je imalo za cilj da poboljša fizička, mehanička i termička svojstva epoksidne smole.

Halojzitivne nanotube su uspešno modifikovane postupkom površinske modifikacije pomoću 3-Glicidiloksipropiltrimetoksi silana i 3-Aminopropiltrioksi silana. Nakon toga, HNT modifikovane pomoću 3-Aminopropiltrioksi silana su dalje modifikovane 2,2-Bis[4-(glicidiloksi) fenil] propanom. FTIR analiza modifikovanih HNT je potvrdila prisustvo novih funkcionalnih grupa na površini nanotuba koje su imale za cilj da obezbede bolju interakciju između nanotuba i epoksidne smole. Modifikacije HNT prikazane u ovoj doktorskoj disertaciji su se pokazale kao efikasne metode u poboljšanju interakcija i kompatibilnosti modifikovanih nanotuba sa epoksidnom matricom vodeći do bolje disperzije nanotuba i smanjenja aglomerata HNT u njoj. Ipak, potvrđeno je da niža koncentracija modifikovanih HNT vodi boljoj disperziji nanotuba u epoksidnoj matrici.

Nakon izvedenog mehaničkog ispitivanja na zatezanje pripremljenih uzoraka, primećen je uticaj inkorporacije HNT na plastično ponašanje novih materijala pri niskim vrednostima primenjenog napona i porast modula elastičnosti. Posebno ponašanje je uočeno za NE/10HNT, NE/5HNTGLY, NE/5HNTAPT, NE/5HNTAPTDG, NE/HNT5GLY5APT nanokompozite koji su pokazali porast deformacije prilikom nagomilavanja zateznog napona što je rezultovalo formiranjem platoa, a nakon toga, do porasta osetljivosti na napon čija je vrednost dostigla maksimalnu i, konačno, loma ispitivanog materijala. Pojavom platoa došlo je do stvaranja trajne deformacije materijala kao odgovora na primenjen zatezni napon. S druge strane, zavisnosti napon – deformacija za čistu epoksidnu smolu i NE/HNT2.5GLY2.5APT ne pokazuju prisustvo platoa, već je došlo do loma epruveta prilikom postizanja maksimalnog napona. Dobijeni rezultati su objašnjeni kroz uticaj stepena aglomeracije nanotuba u epoksidnoj matrici i stepena umrežavanja površinskih funkcionalnih grupa nanotuba i matrice što je dalje potvrđeno SEM i TEM analizom.

Modifikacija HNT pomoću APTES i DGEBA je bila efektivna za poboljšanje disperzije nanočestica, vrednost zatezne čvrstoće i izduženje materijala prilikom ispitivanja na zatezanje. APTES i DGEBA modifikovane HNT su značajno povećale vrednost zatezne čvrstoće materijala za 72, odnosno 61 %, dok je maksimalna deformacija uvećana za 1082%, odnosno 1216 % u poređenju sa čistom epoksidnom smolom.

Količina vezanih molekula na površini nanotuba i termička svojstva novih materijala su određeni pomoću TG/DTG analize. Isti trend degradacije je uočen kod čiste epoksidne smole i HNT/epoksi nanokompozitnih materijala kako su se krive razdvojile između 400 i 600 °C. Početno stanje degradacije je pokazalo isti trend za sve nanokompozitne materijale, dok se krajnji stepen degradacije razlikovao u zavisnosti od dodate količine nanočestica. Ipak, zaključeno je da je

inkorporacija modifikovanih HNT imala minimalan uticaj na termička svojstva pripremljenih nanokompozitnih materijala.

Dobijeni rezultati ispitivanja HNT/epoksi nanokompozitnih materijala su ukazali na značaj izbora metode modifikacije nanotuba i adekvatnu koncentraciju prilikom procesa pripreme materijala koji su dalje uticali na vezu između nanotuba i matrice, i na kraju, na ukupna mehanička svojstva novopripremljenih materijala.

Drugi tip nanoojačanja primenjen u ovoj disertaciji su kalcijum-silikatne čestice sintetisane novim metodama sagorevanja. Volastonit, dikalcijum-silikati i trikalcijum-silikati su inkorporirani u komercijalnu epoksidnu smolu u cilju poboljšanja mehaničkih i termičkih svojstava nanokompozitnih materijala. Hemijska struktura sintetisanih kalcijum-silikata je potvrđena pomoću FTIR analize. Uz to je sintetisan i magnezijum-silikat, pa su njihove hemijske strukture poređene. Uočene su funkcionalne hidroksilne grupe u strukturi silikata za koje se smatra da igraju važnu ulogu u uspostavljanju adekvatne veze sa epoksidnom matricom. Beskontaktna 3D DIC metoda u punom polju uz ispitivanje na zatezanje je izvedena kako bi bila otkrivena pomeranja i naprezanje punog polja.

Utvrđeno je da je došlo do promene u zateznoj čvrstoći kod svih silikata u skladu sa dodavanjem veće količine nanočestica. Tako je najmanje povećanje zatezne čvrstoće bilo prilikom dodavanja 1 % kalcijum silikata; nešto veće povećanje je bilo prilikom dodavanja 2 % ojačanja; i na kraju, najveće vrednosti zatezne čvrstoće su uočene prilikom dodavanja 3 % istih. Dodatak 3 % dikalcijum silikata, magnezijum silikata, trikalcijum silikata i volastonita je povećao zateznu čvrstoću za 31,52, 29,01, 27,49, 23,47 %, respektivno. Na osnovu 3D DIC metode i dobijenih dijagrama napon – deformacija, izvedene TEM analize i 3D skeniranjem površine loma nanokompozitnih materijala, došlo se do saznanja da je nizak nivo ojačanja u materijalu izazvao pojavu različitih koncentratora napona u blizini ili u centru merne dužine. Svakako, hidroksilne grupe na površini dikalcijum silikata i magnezijum silikata su poboljšale distribuciju inkorporiranih nanočestica i bolju interakciju između nanočestica i epoksidne matrice.

Prisustvo intramolekularnih interakcija između matrice i umetnutih silikata je potvrđeno DMA analizom. Povećana je  $T_g$  za kompozite kao posledica imobilizacije epoksidnih makromolekulskih lanaca blizu površine silikata i jake intermolekularne interakcije između epoksidnih lanaca i svih vrsti umetnutih ojačanja.

## 7. LITERATURA

- [1] R. Rethon, Particulate Fillers in Elastomers, in: 2017: pp. 125–146. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-28117-9\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-319-28117-9_9).
- [2] S. Sinha Ray Editor, Springer Series in Materials Science 277 Processing of Polymer-based Nanocomposites, n.d. <http://www.springer.com/series/856>.
- [3] S. Fu, Z. Sun, P. Huang, Y. Li, N. Hu, Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review, *Nano Materials Science*. 1 (2019) 2–30. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.006>.
- [4] S.S. Godara, P.K. Mahato, Potential Applications of Hybrid Nanocomposites, 2019. [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)[www.materialstoday.com/proceedings2214-7853](http://www.materialstoday.com/proceedings2214-7853).
- [5] S.D. Dolić, D.J. Jovanović, K. Smits, B. Babić, M. Marinović-Cincović, S. Porobić, M.D. Dramićanin, A comparative study of photocatalytically active nanocrystalline tetragonal zircon-type and monoclinic scheelite-type bismuth vanadate, *Ceramics International*. 44 (2018) 17953–17961. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.272>.
- [6] S. Davidović, V. Lazić, M. Miljković, M. Gordić, M. Sekulić, M. Marinović-Cincović, I.S. Ratnayake, S.P. Ahrenkiel, J.M. Nedeljković, Antibacterial ability of immobilized silver nanoparticles in agar-agar films co-doped with magnesium ions, *Carbohydrate Polymers*. 224 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115187>.
- [7] G. Naveen Kumar, C. Suresh Kumar, Effect of the mechanical properties on polymer hybrid nanocomposites reinforced in epoxy, in: *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2019: pp. 277–282. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.208>.
- [8] M. Fizir, A. Richa, H. He, S. Touil, M. Brada, L. Fizir, A mini review on molecularly imprinted polymer based halloysite nanotubes composites: innovative materials for analytical and environmental applications, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*. 19 (2020) 241–258. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09537-x>.
- [9] S. Khostavan, M. Fazli, M.G. Ahangari, Y. Rostamiyan, The effect of interaction between nanofillers and epoxy on mechanical and thermal properties of nanocomposites: Theoretical prediction and experimental analysis, *Advances in Polymer Technology*. 2019 (2019). <https://doi.org/10.1155/2019/8156718>.
- [10] Manoj Kumar Shukla, Kamal Sharma, Effect of Carbon Nanofillers on the Mechanical and Interfacial Properties of Epoxy Based Nanocomposites: A Review, *Polymer Science - Series A*. 61 (2019) 439–460. <https://doi.org/10.1134/S0965545X19040096>.
- [11] G. Naveen Kumar, C. Suresh Kumar, Effect of the mechanical properties on polymer hybrid nanocomposites reinforced in epoxy, in: *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2019: pp. 277–282. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.208>.

- [12] M. Stamenović, S. Putić, M. Rakin, B. Medjo, D. Čikara, Effect of alkaline and acidic solutions on the tensile properties of glass-polyester pipes, *Materials and Design*. 32 (2011) 2456–2461. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.11.023>.
- [13] S. Putić, B. Bajčeta, D. Vitković, M. Stamenović, V. Pavićević, The Interlaminar Strength of the Glass Fiber Polyester Composite, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* . 15 (2009) 45–48. [www.ache.org.rs/CICEQ](http://www.ache.org.rs/CICEQ).
- [14] H. Takahashi, Shapes of Halloysite in Japanese Clays, *Clays and Clay Minerals*. 4 (1955) 67–79.
- [15] M. Hussain, A. Nakahira, K. Niihara, Mechanical property improvement of carbon fiber reinforced epoxy composites by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filler dispersion, 1996.
- [16] B. Feichtenschlager, S. Pabisch, J. Svehla, H. Peterlik, M. Sajjad, T. Koch, G. Kickelbick, Epoxy Resin Nanocomposites: The Influence of Interface Modification on the Dispersion Structure—A Small-Angle-X-ray-Scattering Study, *Surfaces*. 3 (2020) 664–682. <https://doi.org/10.3390/surfaces3040044>.
- [17] M. Du, B. Guo, D. Jia, Newly emerging applications of halloysite nanotubes: A review, *Polymer International*. 59 (2010) 574–582. <https://doi.org/10.1002/pi.2754>.
- [18] M. Liu, X. Cao, H. Liu, X. Yang, C. Zhou, Halloysite-based polymer nanocomposites, in: *Nanomaterials from Clay Minerals: A New Approach to Green Functional Materials*, Elsevier, 2019: pp. 589–626. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814533-3.00012-0>.
- [19] R. Bouaziz, K. Prashantha, F. Roger, Thermomechanical modeling of halloysite nanotube-filled shape memory polymer nanocomposites, *Mechanics of Advanced Materials and Structures*. 26 (2019) 1209–1217. <https://doi.org/10.1080/15376494.2018.1432793>.
- [20] N. Bouzidi, A. Bouzidi, R.O. Nunes, D. Merabet, Study of the microstructure and mechanical properties of halloysite–kaolinite/BaCO<sub>3</sub> ceramic composites, *Clay Minerals*. 53 (2018) 403–412. <https://doi.org/10.1180/clm.2018.29>.
- [21] A.S. Luyt, I. Kelnar, Effect of halloysite nanotubes on the thermal degradation behaviour of poly(ε-caprolactone)/poly(lactic acid) microfibrillar composites, *Polymer Testing*. 60 (2017) 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.03.027>.
- [22] A. Kriaa, M. Hajji, F. Jamoussi, A.H. Hamzaoui, Electrical conductivity of 1: 1 and 2: 1 clay minerals, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 50 (2014) 84–94. <https://doi.org/10.3103/S1068375514010104>.
- [23] I. Anastopoulos, A. Mittal, M. Usman, J. Mittal, G. Yu, A. Núñez-Delgado, M. Kornaros, A review on halloysite-based adsorbents to remove pollutants in water and wastewater, *Journal of Molecular Liquids*. 269 (2018) 855–868. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.104>.
- [24] H. Chen, Lignocellulose biorefinery feedstock engineering, in: *Lignocellulose Biorefinery Engineering*, Elsevier, 2015: pp. 37–86. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100135-6.00003-x>.

- [25] E. Gyan Bediako, E. Nyankson, D. Dodoo-Arhin, B. Agyei-Tuffour, D. qukowiec, zej Tomiczek, A. Yaya, J.K. Efavi, Modified halloysite nanoclay as a vehicle for sustained drug delivery, *Heliyon*. 4 (2018) 689. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018>.
- [26] P. Krishnaiah, C.T. Ratnam, S. Manickam, Development of silane grafted halloysite nanotube reinforced polylactide nanocomposites for the enhancement of mechanical, thermal and dynamic-mechanical properties, *Applied Clay Science*. 135 (2017) 583–595. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.046>.
- [27] H. Vahabi, R. Sonnier, A. Taguet, B. Otazaghine, M.R. Saeb, G. Beyer, Halloysite nanotubes (HNTs)/polymer nanocomposites: thermal degradation and flame retardancy, in: *Clay Nanoparticles*, Elsevier, 2020: pp. 67–93. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816783-0.00003-7>.
- [28] Q. Chen, S. Liu, R. Zhu, D. Wu, H. Fu, J. Zhu, H. He, Clay minerals derived nanostructured silicon with various morphology: Controlled synthesis, structural evolution, and enhanced lithium storage properties, *Journal of Power Sources*. 405 (2018) 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.10.031>.
- [29] W. Jian, D. Lau, Understanding the effect of functionalization in CNT-epoxy nanocomposite from molecular level, *Composites Science and Technology*. 191 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108076>.
- [30] B.K.P. Ravindra Kamble, Manasi Ghag, Sheetal Gaikawad, Halloysite nanotubes and applications : A review, *J Adv Scient Res*. 3(2) (2016) 25–29.
- [31] G.J. Churchman, The Definition and Nomenclature of Halloysites, *Clays and Clay Minerals*. 23 (1975) 382–388. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1975.0230510>.
- [32] G.J. Churchman, Dehydration of the washed potassium acetate complex of halloysite, *Clays and Clay Minerals*. 21 (1973) 423–424. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1973.0210519>.
- [33] U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, Röntgenographische und kolloidchemische Untersuchungen über Ton, *Angewandte Chemie*. 47 (1934) 539–547. <https://doi.org/10.1002/ange.19340473002>.
- [34] P. Pal, M.K. Kundu, A. Malas, C.K. Das, Compatibilizing effect of halloysite nanotubes in polar-nonpolar hybrid system, *Journal of Applied Polymer Science*. 131 (2014) n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.39587>.
- [35] Z. Li, D. Fernández Expósito, A. Jiménez González, D.-Y. Wang, Natural halloysite nanotube based functionalized nanohybrid assembled via phosphorus-containing slow release method: A highly efficient way to impart flame retardancy to polylactide, *European Polymer Journal*. 93 (2017) 458–470. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.06.021>.
- [36] M. Massaro, R. Amorati, G. Cavallaro, S. Guernelli, G. Lazzara, S. Milioto, R. Noto, P. Poma, S. Riela, Direct chemical grafted curcumin on halloysite nanotubes as dual-responsive prodrug for pharmacological applications, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 140 (2016) 505–513. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.01.025>.

- [37] M. Liu, Z. Jia, D. Jia, C. Zhou, Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite, *Progress in Polymer Science*. 39 (2014) 1498–1525. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004>.
- [38] J. Theo Kloprogge, R.L. Frost, Raman microprobe spectroscopy of hydrated halloysite from a Neogene cryptokarst from Southern Belgium, *Journal of Raman Spectroscopy*. 30 (1999) 1079–1085. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199912\)30:12<1079::AID-JRS488>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199912)30:12<1079::AID-JRS488>3.0.CO;2-G).
- [39] M. Tharmavaram, G. Pandey, D. Rawtani, Surface modified halloysite nanotubes: A flexible interface for biological, environmental and catalytic applications, *Advances in Colloid and Interface Science*. 261 (2018) 82–101. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.09.001>.
- [40] E.S. Goda, K.R. Yoon, S.H. El-sayed, S.E. Hong, Halloysite nanotubes as smart flame retardant and economic reinforcing materials: A review, *Thermochimica Acta*. 669 (2018) 173–184. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.09.017>.
- [41] A. Jelić, A. Božić, M. Stamenović, M. Sekulić, S. Porobić, S. Dikić, S. Putić, Effects of Dispersion and Particle-Matrix Interactions on Mechanical and Thermal Properties of HNT/Epoxy Nanocomposite Materials, in: 2021: pp. 310–325. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-58362-0\\_18](https://doi.org/10.1007/978-3-030-58362-0_18).
- [42] P. Yuan, D. Tan, F. Annabi-Bergaya, Properties and applications of halloysite nanotubes: Recent research advances and future prospects, *Applied Clay Science*. 112–113 (2015) 75–93. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.001>.
- [43] P. Wang, Y. Tang, Y. Liu, T. Wang, P. Wu, X.-Y. Lu, Halloysite nanotube@carbon with rich carboxyl groups as a multifunctional adsorbent for the efficient removal of cationic Pb(II), anionic Cr(VI) and methylene blue (MB), *Environmental Science: Nano*. 5 (2018) 2257–2268. <https://doi.org/10.1039/C8EN00561C>.
- [44] R.H. Newman, C.W. Childs, G.J. Churchman, Aluminium coordination and structural disorder in halloysite and kaolinite by <sup>27</sup>Al NMR spectroscopy, *Clay Minerals*. 29 (1994) 305–312. <https://doi.org/10.1180/claymin.1994.029.3.01>.
- [45] E. Tombácz, M. Szekeres, Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite, *Applied Clay Science*. 34 (2006) 105–124. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.05.009>.
- [46] P. v. Brady, R.T. Cygan, K.L. Nagy, Molecular Controls on Kaolinite Surface Charge, *Journal of Colloid and Interface Science*. 183 (1996) 356–364. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0557>.
- [47] J. Kim, I. Rubino, J.-Y. Lee, H.-J. Choi, Application of halloysite nanotubes for carbon dioxide capture, *Materials Research Express*. 3 (2016) 045019. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/4/045019>.



- [48] W. Liang, Y. Wu, H. Sun, Z. Zhu, P. Chen, B. Yang, A. Li, Halloysite clay nanotubes based phase change material composites with excellent thermal stability for energy saving and storage, *RSC Advances*. 6 (2016) 19669–19675. <https://doi.org/10.1039/C5RA27964J>.
- [49] Y. Li, J. Zhou, Y. Liu, J. Tang, W. Tang, Hierarchical Nickel Sulfide Coated Halloysite Nanotubes For Efficient Energy Storage, *Electrochimica Acta*. 245 (2017) 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.140>.
- [50] R.T. de Silva, P. Pasbakhsh, S.M. Lee, A.Y. Kit, ZnO deposited/encapsulated halloysite–poly (lactic acid) (PLA) nanocomposites for high performance packaging films with improved mechanical and antimicrobial properties, *Applied Clay Science*. 111 (2015) 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.024>.
- [51] R.F. Kamaliev, I.R. Ishmukhametov, S.N. Batasheva, E.V. Rozhina, R.F. Fakhrullin, Uptake of halloysite clay nanotubes by human cells: Colourimetric viability tests and microscopy study, *Nano-Structures & Nano-Objects*. 15 (2018) 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.03.009>.
- [52] M. Hanif, F. Jabbar, S. Sharif, G. Abbas, A. Farooq, M. Aziz, Halloysite nanotubes as a new drug-delivery system: a review, *Clay Minerals*. 51 (2016) 469–477. <https://doi.org/10.1180/claymin.2016.051.3.03>.
- [53] A. Karewicz, A. Machowska, M. Kasprzyk, G. Ledwójcik, Application of Halloysite Nanotubes in Cancer Therapy—A Review, *Materials*. 14 (2021) 2943. <https://doi.org/10.3390/ma14112943>.
- [54] Y.M. Lvov, M.M. DeVilliers, R.F. Fakhrullin, The application of halloysite tubule nanoclay in drug delivery, *Expert Opinion on Drug Delivery*. 13 (2016) 977–986. <https://doi.org/10.1517/17425247.2016.1169271>.
- [55] Y.J. Suh, Use of Natural Halloysite as a Functional Cosmetics Carrier, *Economic and Environmental Geology*. 48 (2015) 247–253. <https://doi.org/10.9719/EEG.2015.48.3.247>.
- [56] J. Tully, R. Yendluri, Y. Lvov, Halloysite Clay Nanotubes for Enzyme Immobilization, *Biomacromolecules*. 17 (2016) 615–621. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b01542>.
- [57] D.D. Hartwig, K.L. Bacelo, T.L. Oliveira, R. Schuch, F.K. Seixas, T. Collares, O. Rodrigues, C.P. Hartleben, O.A. Dellagostin, The use of halloysite clay and carboxyl-functionalised multi-walled carbon nanotubes for recombinant LipL32 antigen delivery enhanced the IgG response, *Memórias Do Instituto Oswaldo Cruz*. 110 (2015) 134–137. <https://doi.org/10.1590/0074-02760140276>.
- [58] M.H. Shamsi, K.E. Geckeler, The first biopolymer-wrapped non-carbon nanotubes, *Nanotechnology*. 19 (2008) 075604. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/7/075604>.
- [59] T. Gaaz, A. Sulong, M. Akhtar, A. Kadhum, A. Mohamad, A. Al-Amiery, Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol, Halloysite Nanotubes and Their Nanocomposites, *Molecules*. 20 (2015) 22833–22847. <https://doi.org/10.3390/molecules201219884>.

- [60] C. Venkatesh, O. Clear, I. Major, J.G. Lyons, D.M. Devine, Faster Release of Lumen-Loaded Drugs than Matrix-Loaded Equivalent in Polylactic Acid/Halloysite Nanotubes, *Materials*. 12 (2019) 1830. <https://doi.org/10.3390/ma12111830>.
- [61] A.M. Yamina, M. Fizir, A. Itatahine, H. He, P. Dramou, Preparation of multifunctional PEG-graft-Halloysite Nanotubes for Controlled Drug Release, Tumor Cell Targeting, and Bio-imaging, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 170 (2018) 322–329. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.06.042>.
- [62] E. Badea, C. Carșote, E. Hadîmbu, C. Șendrea, M.-C. Lupaș, The effect of halloysite nanotubes dispersions on vegetable-tanned leather thermal stability, *Heritage Science*. 7 (2019) 68. <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0310-x>.
- [63] X. Zhao, Halogen-free phosphorus-containing flame- retardant epoxy composites, 2017.
- [64] T. Gaaz, A. Sulong, A. Kadhum, A. Al-Amiery, M. Nassir, A. Jaaz, The Impact of Halloysite on the Thermo-Mechanical Properties of Polymer Composites, *Molecules*. 22 (2017) 838. <https://doi.org/10.3390/molecules22050838>.
- [65] K. Senthilvel, N. Rathinam, B. Prabu, A.A.J. Kumar, Investigation on the mechanical and ageing properties of acrylic rubber reinforced halloysite nanotubes/carbon black hybrid composites, *Journal of Elastomers & Plastics*. 53 (2021) 653–671. <https://doi.org/10.1177/0095244320961826>.
- [66] M. Massaro, R. Noto, S. Riela, Past, Present and Future Perspectives on Halloysite Clay Minerals, *Molecules*. 25 (2020) 4863. <https://doi.org/10.3390/molecules25204863>.
- [67] Q. Pan, N. Li, Y. Hong, H. Tang, Z. Zheng, S. Weng, Y. Zheng, L. Huang, Halloysite clay nanotubes as effective nanocarriers for the adsorption and loading of vancomycin for sustained release, *RSC Advances*. 7 (2017) 21352–21359. <https://doi.org/10.1039/C7RA00376E>.
- [68] S. Kwon, H. Hwang, Y. Lee, Effect of Pressure Treatment on the Specific Surface Area in Kaolin Group Minerals, *Crystals*. 9 (2019) 528. <https://doi.org/10.3390/cryst9100528>.
- [69] J. Jin, S. Assemi, H. Asgar, G. Gadikota, T. Tran, W. Nguyen, J.D. McLennan, J.D. Miller, Characterization of Natural Consolidated Halloysite Nanotube Structures, *Minerals*. 11 (2021) 1308. <https://doi.org/10.3390/min11121308>.
- [70] J.L. Keeling, P. Pasbakhsh, G. Jock Churchman, Halloysite from the Eucla Basin, South Australia – Comparison of Physical Properties for Potential New Uses, in: *Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM)*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012: pp. 351–359. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-27682-8\\_42](https://doi.org/10.1007/978-3-642-27682-8_42).
- [71] M.J. Saif, H.M. Asif, M. Naveed, Properties and modification methods of halloysite nanotubes: A state-of-The-art review, *Journal of the Chilean Chemical Society*. 63 (2018) 4109–4125. <https://doi.org/10.4067/s0717-97072018000304109>.

- [72] B.M. Dharmaraj, R. Subramani, G. Dhanaraj, K. Louis, Multifunctional halloysite nanotube based composite coatings on titanium as metal implant for orthopedic applications, *Composites Part C: Open Access*. 3 (2020) 100077. <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2020.100077>.
- [73] A. Stavitskaya, G. Fakhrullina, L. Nigamatzyanova, E. Sitmukhanova, E. Khusnetdenova, R. Fakhrullin, V. Vinokurov, Biodistribution of Quantum Dots-Labelled Halloysite Nanotubes: A *Caenorhabditis elegans* In Vivo Study, *Materials*. 14 (2021) 5469. <https://doi.org/10.3390/ma14195469>.
- [74] A. Khan, A.M. Asiri, M. Jawaid, N. Saba, Inamuddin, Effect of cellulose nano fibers and nano clays on the mechanical, morphological, thermal and dynamic mechanical performance of kenaf/epoxy composites, *Carbohydrate Polymers*. 239 (2020) 116248. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116248>.
- [75] M. Fizir, P. Dramou, N.S. Dahiru, W. Ruya, T. Huang, H. He, Halloysite nanotubes in analytical sciences and in drug delivery: A review, *Microchimica Acta*. 185 (2018) 389. <https://doi.org/10.1007/s00604-018-2908-1>.
- [76] A. Ghebaour, S.A. Garea, H. Iovu, New polymer–halloysite hybrid materials—potential controlled drug release system, *International Journal of Pharmaceutics*. 436 (2012) 568–573. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.07.014>.
- [77] M.H. Lee, H.-S. Seo, H.J. Park, Thyme Oil Encapsulated in Halloysite Nanotubes for Antimicrobial Packaging System, *Journal of Food Science*. 82 (2017) 922–932. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13675>.
- [78] A. Pechenkin, D. Potemkin, M. Rubtsova, P. Snytnikov, P. Plyusnin, A. Glotov, CuO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Supported on Halloysite Nanotubes for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Dimethyl Ether, *Catalysts*. 11 (2021) 1151. <https://doi.org/10.3390/catal11101151>.
- [79] S. Sadjadi, M. Atai, Ternary hybrid system of halloysite nanotubes, polyacrylamides and cyclodextrin: an efficient support for immobilization of Pd nanoparticles for catalyzing coupling reaction, *Applied Clay Science*. 153 (2018) 78–89. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.013>.
- [80] M. Zou, M. Du, M. Zhang, T. Yang, H. Zhu, P. Wang, S. Bao, Synthesis and deposition of ultrafine noble metallic nanoparticles on amino-functionalized halloysite nanotubes and their catalytic application, *Materials Research Bulletin*. 61 (2015) 375–382. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.10.053>.
- [81] A. Philip, J. Lihavainen, M. Keinänen, T.T. Pakkanen, Gold nanoparticle-decorated halloysite nanotubes – Selective catalysts for benzyl alcohol oxidation, *Applied Clay Science*. 143 (2017) 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.015>.
- [82] X. Zhao, Z. Mai, X. Kang, X. Zou, Direct electrochemistry and electrocatalysis of horseradish peroxidase based on clay–chitosan-gold nanoparticle nanocomposite, *Biosensors and Bioelectronics*. 23 (2008) 1032–1038. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2007.10.012>.

- [83] V. Vergaro, E. Abdullayev, Y.M. Lvov, A. Zeitoun, R. Cingolani, R. Rinaldi, S. Leporatti, Cytocompatibility and Uptake of Halloysite Clay Nanotubes, *Biomacromolecules*. 11 (2010) 820–826. <https://doi.org/10.1021/bm9014446>.
- [84] V. Bertolino, G. Cavallaro, G. Lazzara, S. Milioto, F. Parisi, Halloysite nanotubes sandwiched between chitosan layers: novel bionanocomposites with multilayer structures, *New Journal of Chemistry*. 42 (2018) 8384–8390. <https://doi.org/10.1039/C8NJ01161C>.
- [85] R. Kamble, M. Ghag, S. Gaikwad, B.K. Panda, Review article halloysite nanotubes and applications : A review, *Journal of Advanced Scientific Research*. 3 (2012) 25–29.
- [86] M. Makaremi, P. Pasbakhsh, G. Cavallaro, G. Lazzara, Y.K. Aw, S.M. Lee, S. Milioto, Effect of Morphology and Size of Halloysite Nanotubes on Functional Pectin Bionanocomposites for Food Packaging Applications, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 9 (2017) 17476–17488. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b04297>.
- [87] G. Cavallaro, L. Chiappisi, P. Pasbakhsh, M. Gradzielski, G. Lazzara, A structural comparison of halloysite nanotubes of different origin by Small-Angle Neutron Scattering (SANS) and Electric Birefringence, *Applied Clay Science*. 160 (2018) 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.044>.
- [88] B. Lecouvet, M. Sclavons, C. Bailly, S. Bourbigot, A comprehensive study of the synergistic flame retardant mechanisms of halloysite in intumescent polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*. 98 (2013) 2268–2281. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.08.024>.
- [89] M. Du, B. Guo, M. Liu, D. Jia, Thermal Decomposition and Oxidation Ageing Behaviour of Polypropylene/Halloysite Nanotube Nanocomposites, *Polymers and Polymer Composites*. 15 (2007) 321–328. <https://doi.org/10.1177/096739110701500408>.
- [90] D.C.O. Marney, L.J. Russell, D.Y. Wu, T. Nguyen, D. Cramm, N. Rigopoulos, N. Wright, M. Greaves, The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6, *Polymer Degradation and Stability*. 93 (2008) 1971–1978. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.018>.
- [91] E. Jasinski, V. Bounor-Legaré, A. Taguet, E. Beyou, Influence of halloysite nanotubes onto the fire properties of polymer based composites: A review, *Polymer Degradation and Stability*. 183 (2021) 109407. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109407>.
- [92] H. Jing, Y. Higaki, W. Ma, H. Wu, W.O. Yah, H. Otsuka, Y.M. Lvov, A. Takahara, Internally Modified Halloysite Nanotubes as Inorganic Nanocontainers for a Flame Retardant, *Chemistry Letters*. 42 (2013) 121–123. <https://doi.org/10.1246/cl.2013.121>.
- [93] A. Szczygielska, J. Kijeński, Studies of properties of polypropylene/halloysite composites, *PJCT*. 13 (2011) 61–65. <https://doi.org/10.2478/v10026-011-0039-0>.

- [94] K.P. Rajan, A. Gopanna, E.A.M. Abdelghani, S.P. Thomas, Halloysite nanotubes (HNT) as reinforcement for compatibilized blends of polypropylene (PP) and polylactic acid (PLA), *Journal of Polymer Research*. 28 (2021) 374. <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02738-0>.
- [95] S.M.R. Paran, G. Naderi, M.H.R. Ghoreishy, Microstructure and mechanical properties of thermoplastic elastomer nanocomposites based on PA6/NBR/HNT, *Polymer Composites*. 38 (2017) E451–E461. <https://doi.org/10.1002/pc.23936>.
- [96] U.A. Handge, K. Hedicke-Höchstötter, V. Altstädt, Composites of polyamide 6 and silicate nanotubes of the mineral halloysite: Influence of molecular weight on thermal, mechanical and rheological properties, *Polymer*. 51 (2010) 2690–2699. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.04.041>.
- [97] C. Ng, W. Chow, Multifunctional halloysite nanotube–reinforced polypropylene/polyamide binary nanocomposites, *Polymers and Polymer Composites*. 28 (2020) 623–630. <https://doi.org/10.1177/0967391119895441>.
- [98] J.W. Sikora, I. Gajdoš, A. Puszka, Polyethylene-Matrix Composites with Halloysite Nanotubes with Enhanced Physical/Thermal Properties, *Polymers*. 11 (2019) 787. <https://doi.org/10.3390/polym11050787>.
- [99] D. Pedrazzoli, A. Pegoretti, R. Thomann, J. Kristóf, J. Karger-Kocsis, Toughening linear low-density polyethylene with halloysite nanotubes, *Polymer Composites*. 36 (2015) 869–883. <https://doi.org/10.1002/pc.23006>.
- [100] Z. Jia, Y. Luo, B. Guo, B. Yang, M. Du, D. Jia, Reinforcing and Flame-Retardant Effects of Halloysite Nanotubes on LLDPE, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 48 (2009) 607–613. <https://doi.org/10.1080/03602550902824440>.
- [101] H. Ismail, P. Pasbakhsh, M.N.A. Fauzi, A. Abu Bakar, Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites, *Polymer Testing*. 27 (2008) 841–850. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.06.007>.
- [102] R. G, R. G, S. N, C. R, M.A. Hashmi, Enhancement of mechanical properties of epoxy/halloysite nanotube (HNT) nanocomposites, *SN Applied Sciences*. 1 (2019) 296. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0323-9>.
- [103] P. Pasbakhsh, H. Ismail, M.N.A. Fauzi, A.A. Bakar, EPDM/modified halloysite nanocomposites, *Applied Clay Science*. 48 (2010) 405–413. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.01.015>.
- [104] I.M. Inuwa, N. Che Abdul Razak, R. Arjmandi, A. Hassan, Effects of halloysite nanotubes on the mechanical, thermal, and flammability properties of PP-g-MAH compatibilized polyethylene terephthalate/polypropylene nanocomposites, *Polymer Composites*. 39 (2018) E1554–E1564. <https://doi.org/10.1002/pc.24470>.

- [105] M. Poikelispää, A. Das, W. Dierkes, J. Vuorinen, Synergistic effect of plasma-modified halloysite nanotubes and carbon black in natural rubber-butadiene rubber blend, *Journal of Applied Polymer Science*. 127 (2013) 4688–4696. <https://doi.org/10.1002/app.38080>.
- [106] C. Cheng, W. Song, Q. Zhao, H. Zhang, Halloysite nanotubes in polymer science: purification, characterization, modification and applications, *Nanotechnology Reviews*. 9 (2020) 323–344. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0024>.
- [107] V. Bertolino, G. Cavallaro, S. Milioto, F. Parisi, G. Lazzara, Thermal Properties of Multilayer Nanocomposites Based on Halloysite Nanotubes and Biopolymers, *Journal of Composites Science*. 2 (2018) 41. <https://doi.org/10.3390/jcs2030041>.
- [108] M. Liu, B. Guo, M. Du, D. Jia, Drying induced aggregation of halloysite nanotubes in polyvinyl alcohol/halloysite nanotubes solution and its effect on properties of composite film, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 88 (2007) 391–395. <https://doi.org/10.1007/s00339-007-3995-8>.
- [109] K. Govindasamy, M.H. Ramli, P. Pasbakhsh, V. Pushpamalar, B. Salamatinia, Chitosan/Cellulose/Halloysite Membranes Produced Using Solvent Casting Method, *Polymers and Polymer Composites*. 23 (2015) 325–332. <https://doi.org/10.1177/096739111502300506>.
- [110] S. Rooj, A. Das, V. Thakur, R.N. Mahaling, A.K. Bhowmick, G. Heinrich, Preparation and properties of natural nanocomposites based on natural rubber and naturally occurring halloysite nanotubes, *Materials & Design*. 31 (2010) 2151–2156. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.11.009>.
- [111] E. Abdullayev, A. Joshi, W. Wei, Y. Zhao, Y. Lvov, Enlargement of Halloysite Clay Nanotube Lumen by Selective Etching of Aluminum Oxide, *ACS Nano*. 6 (2012) 7216–7226. <https://doi.org/10.1021/nn302328x>.
- [112] Y. Joo, J.H. Sim, Y. Jeon, S.U. Lee, D. Sohn, Opening and blocking the inner-pores of halloysite, *Chemical Communications*. 49 (2013) 4519. <https://doi.org/10.1039/c3cc40465j>.
- [113] G. Cavallaro, L. Chiappisi, M. Gradzielski, G. Lazzara, Effect of the supramolecular interactions on the nanostructure of halloysite/biopolymer hybrids: a comprehensive study by SANS, fluorescence correlation spectroscopy and electric birefringence, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 22 (2020) 8193–8202. <https://doi.org/10.1039/D0CP01076F>.
- [114] X. Zeng, Q. Wang, H. Wang, Y. Yang, Catalytically active silver nanoparticles loaded in the lumen of halloysite nanotubes via electrostatic interactions, *Journal of Materials Science*. 52 (2017) 8391–8400. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1073-y>.
- [115] H.M. Kelly, P.B. Deasy, E. Ziaka, N. Claffey, Formulation and preliminary in vivo dog studies of a novel drug delivery system for the treatment of periodontitis, *International Journal of Pharmaceutics*. 274 (2004) 167–183. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2004.01.019>.

- [116] P. Yuan, P.D. Southon, Z. Liu, M.E.R. Green, J.M. Hook, S.J. Antill, C.J. Kepert, Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane, *The Journal of Physical Chemistry C*. 112 (2008) 15742–15751. <https://doi.org/10.1021/jp805657t>.
- [117] W.O. Yah, A. Takahara, Y.M. Lvov, Selective modification of halloysite lumen with octadecylphosphonic acid: New inorganic tubular micelle, *Journal of the American Chemical Society*. 134 (2012) 1853–1859. <https://doi.org/10.1021/ja210258y>.
- [118] P. Yuan, P.D. Southon, Z. Liu, M.E.R. Green, J.M. Hook, S.J. Antill, C.J. Kepert, Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane, *Journal of Physical Chemistry C*. 112 (2008) 15742–15751. <https://doi.org/10.1021/jp805657t>.
- [119] Y. M. Vargas-Rodríguez, A. Obaya, J. E. García-Petronilo, G. I. Vargas-Rodríguez, A. Gómez-Cortés, G. Tavizón, J. A. Chávez-Carvayar, Adsorption Studies of Aqueous Solutions of Methyl Green for Halloysite Nanotubes: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamic Parameters, *American Journal of Nanomaterials*. 9 (2021) 1–11. <https://doi.org/10.12691/ajn-9-1-1>.
- [120] Z.-L. Cheng, X.-Y. Chang, Z. Liu, Surface modification of halloysite nanotubes grafted by dodecylamine and their application in reinforcing polytetrafluoroethylene, *Clay Minerals*. 54 (2019) 219–225. <https://doi.org/10.1180/clm.2019.29>.
- [121] M. Liu, B. Guo, M. Du, Y. Lei, D. Jia, Natural inorganic nanotubes reinforced epoxy resin nanocomposites, *Journal of Polymer Research*. 15 (2008) 205–212. <https://doi.org/10.1007/s10965-007-9160-4>.
- [122] Q. Wang, J. Zhang, A. Wang, Alkali activation of halloysite for adsorption and release of ofloxacin, *Applied Surface Science*. 287 (2013) 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.057>.
- [123] A.-B. Zhang, L. Pan, H.-Y. Zhang, S.-T. Liu, Y. Ye, M.-S. Xia, X.-G. Chen, Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 396 (2012) 182–188. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.067>.
- [124] R.D. White, D. v. Bavykin, F.C. Walsh, The stability of halloysite nanotubes in acidic and alkaline aqueous suspensions, *Nanotechnology*. 23 (2012). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/6/065705>.
- [125] S. Jia, M. Fan, Silanization of heat-treated halloysite nanotubes using  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane, *Applied Clay Science*. 180 (2019) 105204. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105204>.
- [126] K. Jlassi, S. Mallick, H. Mutahir, Z. Ahmad, F. Touati, Synthesis of In Situ Photoinduced Halloysite-Polypyrrole@Silver Nanocomposite for the Potential Application in Humidity Sensors, *Nanomaterials*. 10 (2020) 1426. <https://doi.org/10.3390/nano10071426>.

- [127] J. Pan, B. Wang, J. Dai, X. Dai, H. Hang, H. Ou, Y. Yan, Selective recognition of 2,4,5-trichlorophenol by temperature responsive and magnetic molecularly imprinted polymers based on halloysite nanotubes, *Journal of Materials Chemistry*. 22 (2012) 3360. <https://doi.org/10.1039/c1jm14825g>.
- [128] P. Luo, J. Zhang, B. Zhang, J. Wang, Y. Zhao, J. Liu, Preparation and Characterization of Silane Coupling Agent Modified Halloysite for Cr(VI) Removal, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 50 (2011) 10246–10252. <https://doi.org/10.1021/ie200951n>.
- [129] H. Kang, X. Liu, S. Zhang, J. Li, Functionalization of halloysite nanotubes (HNTs) via mussel-inspired surface modification and silane grafting for HNTs/soy protein isolate nanocomposite film preparation, *RSC Advances*. 7 (2017) 24140–24148. <https://doi.org/10.1039/C7RA02987J>.
- [130] A. Jelić, A. Marinković, M. Sekulić, S. Dikić, V. Ugrinović, V. Pavlović, S. Putić, Design of halloysite modification for improvement of mechanical properties of the epoxy based nanocomposites, *Polymer Composites*. 42 (2021) 2180–2192. <https://doi.org/10.1002/pc.25967>.
- [131] V. Vahedi, P. Pasbakhsh, Instrumented impact properties and fracture behaviour of epoxy/modified halloysite nanocomposites, *Polymer Testing*. 39 (2014) 101–114. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.07.017>.
- [132] V. Khunova, J. Kristóf, I. Kelnar, J. Dybal, The effect of halloysite modification combined with in situ matrix modifications on the structure and properties of polypropylene/halloysite nanocomposites, *Express Polymer Letters*. 7 (2013) 471–479. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.43>.
- [133] A.F. Peixoto, A.C. Fernandes, C. Pereira, J. Pires, C. Freire, Physicochemical characterization of organosilylated halloysite clay nanotubes, *Microporous and Mesoporous Materials*. 219 (2016) 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.08.002>.
- [134] V. Khunová, I. Kelnar, J. Kristóf, J. Dybal, J. Kratochvíl, L. Kaprálková, The effect of urea and urea-modified halloysite on performance of PCL, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 120 (2015) 1283–1291. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4448-9>.
- [135] V.S. Raman, S. Roj, A. Das, K.W. Stöckelhuber, F. Simon, G.B. Nando, G. Heinrich, Reinforcement of solution styrene butadiene rubber by silane functionalized halloysite nanotubes, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*. 50 (2013) 1091–1106. <https://doi.org/10.1080/10601325.2013.829349>.
- [136] M.J. Saif, M. Asif, M. Naveed, K.M. Zia, W.U. Zaman, M.K. Khosa, M.A. Jamal, Halloysite reinforced epoxy composites with improved mechanical properties, *Polish Journal of Chemical Technology*. 18 (2016) 133–135. <https://doi.org/10.1515/pjct-2016-0020>.
- [137] M. Du, B. Guo, D. Jia, Newly emerging applications of halloysite nanotubes: A review, *Polymer International*. 59 (2010) 574–582. <https://doi.org/10.1002/pi.2754>.



- [138] Z.Y. Cuiping Li, Jiguang Liu, Xiaozhong Qu, State, A General Synthesis Approach toward Halloysite-Based Composite Nanotube, *Journal of Applied Polymer Science*. 116 (2009) 2647–2655. <https://doi.org/10.1002/app.29652>.
- [139] Z.Y. Cuiping Li, Jiguang Liu, Xiaozhong Qu, Polymer-Modified Halloysite Composite Nanotubes, *Journal of Applied Polymer Science*. 110 (2008) 3638–3646. <https://doi.org/10.1002/app.28879>.
- [140] W. Ma, H. Wu, Y. Higaki, A. Takahara, Halloysite Nanotubes: Green Nanomaterial for Functional Organic-Inorganic Nanohybrids, *Chemical Record*. 18 (2018) 986–999. <https://doi.org/10.1002/tcr.201700093>.
- [141] C. Su, Environmental implications and applications of engineered nanoscale magnetite and its hybrid nanocomposites: A review of recent literature, *Journal of Hazardous Materials*. 322 (2017) 48–84. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.060>.
- [142] M. de F. Vieira Marques, J.L. da Silva Rosa, M.C.V. da Silva, Nanocomposites of polypropylene with halloysite nanotubes employing in situ polymerization, *Polymer Bulletin*. 74 (2017) 2447–2464. <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1848-3>.
- [143] M.T. Albdiry, H. Ku, B.F. Yousif, Impact fracture behaviour of silane-treated halloysite nanotubes-reinforced unsaturated polyester, *Engineering Failure Analysis*. 35 (2013) 718–725. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2013.06.027>.
- [144] S. Chen, Z. Yang, F. Wang, Investigation on the properties of PMMA/reactive halloysite nanocomposites based on halloysite with double bonds, *Polymers*. 10 (2018). <https://doi.org/10.3390/polym10080919>.
- [145] S. Padhi, P.G.R. Achary, N.C. Nayak, Mechanical and morphological properties of modified halloysite nanotube filled ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposites, *Journal of Polymer Engineering*. 38 (2018) 271–279. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2017-0075>.
- [146] E. Bischoff, T. Daitx, D.A. Simon, H.S. Schrekker, S.A. Liberman, R.S. Mauler, Organosilane-functionalized halloysite for high performance halloysite/heterophasic ethylene-propylene copolymer nanocomposites, *Applied Clay Science*. 112–113 (2015) 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.04.020>.
- [147] T. Kim, S. Kim, D.K. Lee, B. Seo, C.S. Lim, Surface treatment of halloysite nanotubes with sol-gel reaction for the preparation of epoxy composites, *RSC Advances*. 7 (2017) 47636–47642. <https://doi.org/10.1039/c7ra09084f>.
- [148] H. Jing, Y. Higaki, W. Ma, J. Xi, H. Jinnai, H. Otsuka, A. Takahara, Preparation and characterization of polycarbonate nanocomposites based on surface-modified halloysite nanotubes, *Polymer Journal*. 46 (2014) 307–312. <https://doi.org/10.1038/pj.2013.100>.

- [149] P. Sun, G. Liu, D. Lv, X. Dong, J. Wu, D. Wang, Effective activation of halloysite nanotubes by piranha solution for amine modification via silane coupling chemistry, *RSC Advances*. 5 (2015) 52916–52925. <https://doi.org/10.1039/C5RA04444H>.
- [150] T.S. Gaaz, H.M. Luaibi, A.A. Al-Amiery, A.A.H. Kadhum, Effect of phosphoric acid on the morphology and tensile properties of halloysite-polyurethane composites, *Results in Physics*. 9 (2018) 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.02.008>.
- [151] S. Bai, X. Sun, M. Wu, X. Shi, X. Chen, X. Yu, Q. Zhang, Effects of pure and intercalated halloysites on thermal properties of phthalonitrile resin nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*. 177 (2020) 109192. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109192>.
- [152] B. Yin, M. Hakkarainen, Core-shell nanoparticle-plasticizers for design of high-performance polymeric materials with improved stiffness and toughness, *Journal of Materials Chemistry*. 21 (2011) 8670. <https://doi.org/10.1039/c1jm10624d>.
- [153] Q. Jiang, Q. Chen, F. Jiang, C. Chen, F. Verpoort, A Review of the Ring-opening Metathesis Polymerization Involving Norbornene or Its Derivatives, *Materials Reports*. 32 (2018) 1165–1173.
- [154] X. Zhou, Q. Zhang, R. Wang, B. Guo, Y. Lvov, G.-H. Hu, L. Zhang, Preparation and performance of bio-based carboxylic elastomer/halloysite nanotubes nanocomposites with strong interfacial interaction, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 102 (2017) 253–262. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.08.013>.
- [155] G. Zeng, Z. Ye, Y. He, X. Yang, J. Ma, H. Shi, Z. Feng, Application of dopamine-modified halloysite nanotubes/PVDF blend membranes for direct dyes removal from wastewater, *Chemical Engineering Journal*. 323 (2017) 572–583. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.131>.
- [156] C. Chao, J. Liu, J. Wang, Y. Zhang, B. Zhang, Y. Zhang, X. Xiang, R. Chen, Surface Modification of Halloysite Nanotubes with Dopamine for Enzyme Immobilization, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 5 (2013) 10559–10564. <https://doi.org/10.1021/am4022973>.
- [157] H. Zhang, Selective modification of inner surface of halloysite nanotubes: a review, *Nanotechnology Reviews*. 6 (2017) 573–581. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2017-0163>.
- [158] F. Liu, L. Bai, H. Zhang, H. Song, L. Hu, Y. Wu, X. Ba, Smart H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Responsive Drug Delivery System Made by Halloysite Nanotubes and Carbohydrate Polymers, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 9 (2017) 31626–31633. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10867>.
- [159] H. Zhang, C. Cheng, H. Song, L. Bai, Y. Cheng, X. Ba, Y. Wu, A facile one-step grafting of polyphosphonium onto halloysite nanotubes initiated by Ce(IV), *Chemical Communications*. 55 (2019) 1040–1043. <https://doi.org/10.1039/C8CC08667B>.
- [160] H.R. Taghiyari, K. Mobini, Y.S. Samadi, Z. Doosti, P. Nouri, Effects of Nano-Wollastonite on Thermal Conductivity Coefficient of Medium-Density Fiberboard, *Journal of Nanomaterials & Molecular Nanotechnology*. 02 (2013). <https://doi.org/10.4172/2324-8777.1000106>.

- [161] H.R. Taghiyari, K. Mobini, Y.S. Samadi, Z. Doosti, P. Nouri, Effects of Nano-Wollastonite on Thermal Conductivity Coefficient of Medium-Density Fiberboard, *Journal of Nanomaterials & Molecular Nanotechnology*. 02 (2013). <https://doi.org/10.4172/2324-8777.1000106>.
- [162] H.R. Taghiyari, A. Soltani, A. Esmailpour, V. Hassani, H. Gholipour, A.N. Papadopoulos, Improving Thermal Conductivity Coefficient in Oriented Strand Lumber (OSL) Using Sepiolite, *Nanomaterials*. 10 (2020) 599. <https://doi.org/10.3390/nano10040599>.
- [163] S. Hoshino, K. Yamada, H. Hirao, XRD/Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone Blended Cement, 2006.
- [164] X.-H. Huang, J. Chang, Low-temperature synthesis of nanocrystalline  $\beta$ -dicalcium silicate with high specific surface area, *Journal of Nanoparticle Research*. 9 (2007) 1195–1200. <https://doi.org/10.1007/s11051-006-9202-6>.
- [165] Z. Gou, J. Chang, W. Zhai, Preparation and characterization of novel bioactive dicalcium silicate ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*. 25 (2005) 1507–1514. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.05.029>.
- [166] Z. Gou, J. Chang, Synthesis and in vitro bioactivity of dicalcium silicate powders, *Journal of the European Ceramic Society*. 24 (2004) 93–99. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00320-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00320-0).
- [167] X. Liu, M. Morra, A. Carpi, B. Li, Bioactive calcium silicate ceramics and coatings, *Biomedicine & Pharmacotherapy*. 62 (2008) 526–529. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2008.07.051>.
- [168] A. Meiszterics, K. Sinkó, Sol-gel derived calcium silicate ceramics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 319 (2008) 143–148. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.08.021>.
- [169] V.L. Balkevich, *Engineering Ceramics*, Stroiizdat, Moscow, 1984.
- [170] A.V. Belyakov, Wollastonite raw and fields of its utilization (review) Transparent ceramic based on yttrium oxide View project, n.d. <https://www.researchgate.net/publication/294539555>.
- [171] V.J.A. Shevchenko, S.M. Barinov, Reliability Criteria for Engineering Ceramics, *Key Engineering Materials*. 53–55 (1991) 344–350. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.53-55.344>.
- [172] O. Saravari, H. Waipunya, S. Chuayjuljit, Effects of ethylene octene copolymer and ultrafine wollastonite on the properties and morphology of polypropylene-based composites, *Journal of Elastomers & Plastics*. 46 (2014) 175–186. <https://doi.org/10.1177/0095244312465298>.
- [173] A.H. Karle, M.R. Nukulwar, V.B. Tungikar, Evaluation of mechanical and thermal properties of epoxy composites reinforced with CaSiO<sub>3</sub> particulate fillers, *Materials Today: Proceedings*. 46 (2021) 325–330. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.188>.

- [174] G. Xian, R. Walter, F. Hauptert, Comparative study of the mechanical and wear performance of short carbon fibers and mineral particles wollastonite, CaSiO<sub>3</sub> filled epoxy composites, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 44 (2006) 854–863. <https://doi.org/10.1002/polb.20730>.
- [175] I.A. Borodina, V. v Kozik, Chemistry for Sustainable Development! Composite Materials Based on Wollastonite for Automobile Construction, n.d.
- [176] I. Švab, V. Musil, A. Pustak, I. Šmit, Wollastonite-reinforced polypropylene composites modified with novel metallocene EPR copolymers. II. Mechanical properties and adhesion, *Polymer Composites*. 30 (2009) 1091–1097. <https://doi.org/10.1002/pc.20660>.
- [177] N. Bayan Muslim, A. Fadhil Hamzah and, A. Emad Al-kawaz, Article ID: IJMET\_09\_08\_071 Cite this Article: Noor Bayan Muslim, Ahmed Fadhil Hamzah and, Ammar Emad Al-kawaz, Study of Mechanical Properties of Wollastonite Filled Epoxy Functionally Graded Composite, *International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET)*. 9 (2018) 669–677. <http://www.iaeme.com/IJMET/index.asp669><http://www.iaeme.com/ijmet/issues.asp?JType=IJMET&VType=9&IType=8>[http://www.iaeme.com/IJMET/index.asp670](http://www.iaeme.com/IJMET/issues.asp?JType=IJMET&VType=9&IType=8).
- [178] B. Amarababu, V.P. Rangadu, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*. 18 (2014) 91–102. [www.ilcpa.pl](http://www.ilcpa.pl).
- [179] J.U. Zilles, Wollastonites, in: 2017: pp. 203–230. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-28117-9\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-28117-9_4).
- [180] B.C. E TmLEY, THE MINERALOGICAL MAGAZINE On larnite (calcium orthosilicate, a new mineral) and its associated minerals from the limestone contact-zone of Scawt Hill, Co. Antrim, 1929.
- [181] D.M. ROY, S.O. OYEFESOBI, Preparation of Very Reactive Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Powder, *Journal of the American Ceramic Society*. 60 (1977) 178–180. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb15506.x>.
- [182] H. Ishida, K. Mabuchi, K. Sasaki, T. Mitsuda, Low-Temperature Synthesis of beta-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> from Hillebrandite, *Journal of the American Ceramic Society*. 75 (1992) 2427–2432. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05595.x>.
- [183] M. Georgescu, J. Tipan, A. Badanoiu, D. Crisan, I. Dragan, Highly reactive dicalcium silicate synthesised by hydrothermal processing, n.d. [www.elsevier.com/locate/cemconcomp](http://www.elsevier.com/locate/cemconcomp).
- [184] I. Nettleship, J.L. Shull, W.M. Kriven, Chemical preparation and phase stability of Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> powders, *Journal of the European Ceramic Society*. 11 (1993) 291–298. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(93\)90028-P](https://doi.org/10.1016/0955-2219(93)90028-P).
- [185] A. Santos, M. Ajbary, V. Morales-Flórez, A. Kherbeche, M. Piñero, L. Esquivias, Larnite powders and larnite/silica aerogel composites as effective agents for CO<sub>2</sub> sequestration by

- carbonation, *Journal of Hazardous Materials*. 168 (2009) 1397–1403. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.026>.
- [186] R. CHOUDHARY, S.K. VENKATRAMAN, A. RANA, S. SWAMIAPPAN, In vitro bioactivity studies of larnite and larnite/chitin composites prepared from biowaste for biomedical applications, *Bulletin of Materials Science*. 39 (2016) 1213–1221. <https://doi.org/10.1007/s12034-016-1245-4>.
- [187] S.K. Venkatraman, R. Choudhary, G. Krishnamurthy, H.R.B. Raghavendran, M.R. Murali, T. Kamarul, A. Suresh, J. Abraham, S. Swamiappan, Biomineralization, mechanical, antibacterial and biological investigation of larnite and rankinite bioceramics, *Materials Science and Engineering C*. 118 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111466>.
- [188] W. Booncharoen, A. Jaroenworoluck, R. Stevens, A synthesis route to nanoparticle dicalcium silicate for biomaterials research, *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*. 99 B (2011) 230–238. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31890>.
- [189] C. Jeanneau, P. Laurent, C. Rombouts, T. Giraud, I. About, Light-cured Tricalcium Silicate Toxicity to the Dental Pulp, *Journal of Endodontics*. 43 (2017) 2074–2080. <https://doi.org/10.1016/j.joen.2017.07.010>.
- [190] J. Camilleri, Hydration characteristics of Biodentine and Theracal used as pulp capping materials, *Dental Materials*. 30 (2014) 709–715. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.03.012>.
- [191] V. Morin, S. Garrault, F. Begarin, I. Dubois-Brugger, The influence of an ion-exchange resin on the kinetics of hydration of tricalcium silicate, *Cement and Concrete Research*. 40 (2010) 1459–1464. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.06.001>.
- [192] W. Zhao, J. Chang, Sol–gel synthesis and in vitro bioactivity of tricalcium silicate powders, *Materials Letters*. 58 (2004) 2350–2353. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.02.045>.
- [193] M. Oliveira, A. v Machado, PREPARATION OF POLYMER-BASED NANOCOMPOSITES BY DIFFERENT ROUTES, n.d.
- [194] S. Bekin Acar, M. Ciftci, F.E. Bouharras, M. Raihane, M.A. Tasdelen, In-situ preparation of halloysite nanotube-epoxy thermoset nanocomposites via light-induced cationic polymerization, *European Polymer Journal*. 158 (2021) 110682. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110682>.
- [195] M. Zhao, P. Liu, Halloysite nanotubes/polystyrene (HNTs/PS) nanocomposites via in situ bulk polymerization, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 94 (2008) 103–107. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8677-4>.
- [196] H. Oliaie, V. Haddadi-Asl, M. Masoud Mirhosseini, I. Sahebi Jouibari, S. Mohebi, A. Shams, Role of sequence of feeding on the properties of polyurethane nanocomposite containing halloysite nanotubes, *Designed Monomers and Polymers*. 22 (2019) 199–212. <https://doi.org/10.1080/15685551.2019.1687083>.

- [197] M. Du, B. Guo, Y. Lei, M. Liu, D. Jia, Carboxylated butadiene–styrene rubber/halloysite nanotube nanocomposites: Interfacial interaction and performance, *Polymer*. 49 (2008) 4871–4876. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.08.042>.
- [198] Y. He, W. Kong, W. Wang, T. Liu, Y. Liu, Q. Gong, J. Gao, Modified natural halloysite/potato starch composite films, *Carbohydrate Polymers*. 87 (2012) 2706–2711. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.057>.
- [199] K. Prashantha, B. Lecouvet, M. Sclavons, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, Poly(lactic acid)/halloysite nanotubes nanocomposites: Structure, thermal, and mechanical properties as a function of halloysite treatment, *Journal of Applied Polymer Science*. (2012) n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.38358>.
- [200] H. Ismail, S.M. Shaari, Curing characteristics, tensile properties and morphology of palm ash/halloysite nanotubes/ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) hybrid composites, *Polymer Testing*. 29 (2010) 872–878. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.04.005>.
- [201] H. Xiang, J. Zhou, Y. Zhang, M.T. Innocent, M. Zhu, Polyethylene glycol infused acid-etched halloysite nanotubes for melt-spun polyamide-based composite phase change fibers, *Applied Clay Science*. 182 (2019) 105249. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105249>.
- [202] D. Tao, Y. Higaki, W. Ma, H. Wu, T. Shinohara, T. Yano, A. Takahara, Chain orientation in poly(glycolic acid)/halloysite nanotube hybrid electrospun fibers, *Polymer*. 60 (2015) 284–291. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.01.048>.
- [203] T.G. Shutava, R.F. Fakhrullin, Y.M. Lvov, Spherical and tubule nanocarriers for sustained drug release, *Current Opinion in Pharmacology*. 18 (2014) 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.coph.2014.10.001>.
- [204] D.V. Sunitha, C. Manjunatha, C.J. Shilpa, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, B.M. Nagabhushana, N. Dhananjaya, C. Shivakumara, R.P.S. Chakradhar, CdSiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> nanophosphor: Synthesis, characterization and thermoluminescence studies, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 99 (2012) 279–287. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.08.057>.
- [205] M.M. Medić, M.G. Brik, G. Dražić, Ž.M. Antić, V.M. Lojpur, M.D. Dramićanin, Deep-Red Emitting Mn<sup>4+</sup> Doped Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*. 119 (2015) 724–730. <https://doi.org/10.1021/jp5095646>.
- [206] I.V. de S.R. Nascimento, W.T. Barbosa, R.G. Carrodegua, M.V.L. Fook, M.A. Rodríguez, Synthesis of Wollastonite Powders by Combustion Method: Role of Amount of Fuel, *International Journal of Chemical Engineering*. 2018 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1155/2018/6213568>.
- [207] International Electrotechnical Commission. Technical Committee 89: Fire hazard testing., International Electrotechnical Commission., Fire hazard testing. Part 11-10, Test flames--50 W horizontal and vertical flame test methods, n.d.

- [208] T. Tóth, J. Živčák, A comparison of the outputs of 3D scanners, in: *Procedia Engineering*, Elsevier Ltd, 2014: pp. 393–401. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.03.004>.
- [209] J. Li, Z. Li, H. Wang, Z. Wu, Z. Wang, S. Li, Liquid oxygen compatibility and cryogenic mechanical properties of a novel phosphorous/silicon containing epoxy-based hybrid, *RSC Advances*. 6 (2016) 91012–91023. <https://doi.org/10.1039/C6RA16641E>.
- [210] N. Eser, M. Önal, M. Çelik, A.D. Pekdemir, Y. Sarıkaya, Preparation and characterization of polymethacrylamide/halloysite composites, *Polymer Composites*. 41 (2020) 893–899. <https://doi.org/10.1002/pc.25420>.
- [211] J.C.C. and J.B. María González González, Applications of FTIR on Epoxy Resins – Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake, *InTech*, 2012. <http://www.intechopen.com/books/infrared-spectroscopy-materials-science-engineering-and-technology/applications-of-ftir-on-epoxy-resins-identification-monitoring-the-curing-process-phase-separatio>.
- [212] S. Cholake, M. Mada, R. Raman, Y. Bai, X. Zhao, S. Rizkalla, S. Bandyopadhyay, Quantitative Analysis of Curing Mechanisms of Epoxy Resin by Mid- and Near- Fourier Transform Infra Red Spectroscopy, *Defence Science Journal*. 64 (2014) 314–321. <https://doi.org/10.14429/dsj.64.7326>.
- [213] G. Pandey, D.M. Munguambe, M. Tharmavaram, D. Rawtani, Y.K. Agrawal, Manuscript title: Halloysite nanotubes - An efficient ‘nano-support’ for the immobilization of  $\alpha$ -amylase, *Applied Clay Science*. 136 (2017) 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.11.034>.
- [214] S. Barrientos-Ramírez, G.M. de Oca-Ramírez, E. v. Ramos-Fernández, A. Sepúlveda-Escribano, M.M. Pastor-Blas, A. González-Montiel, Surface modification of natural halloysite clay nanotubes with aminosilanes. Application as catalyst supports in the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate, *Applied Catalysis A: General*. 406 (2011) 22–33. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.003>.
- [215] A. Chowaniec, Ł. Sadowski, A. Żak, The chemical and microstructural analysis of the adhesive properties of epoxy resin coatings modified using waste glass powder, *Applied Surface Science*. 504 (2020) 144373. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144373>.
- [216] Y. Zhu, T. Zhao, J. Jiao, Z. Chen, The lifetime prediction of epoxy resin adhesive based on small-sample data, *Engineering Failure Analysis*. 102 (2019) 111–122. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2019.04.007>.
- [217] Z. Wang, X. Gao, G. Wen, P. Tian, L. Zhong, X. Gou, Z. Guo, Robust silicon dioxide @ epoxy resin micronanosheet superhydrophobic omnipotent protective coating for applications, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 550 (2018) 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.04.036>.

- [218] A. Rudawska, M. Worzakowska, E. Bociąga, E. Olewnik-Kruszkowska, Investigation of selected properties of adhesive compositions based on epoxy resins, *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 92 (2019) 23–36. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.04.008>.
- [219] F.-L. Jin, C.-J. Ma, S.-J. Park, Thermal and mechanical interfacial properties of epoxy composites based on functionalized carbon nanotubes, *Materials Science and Engineering: A*. 528 (2011) 8517–8522. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.08.054>.
- [220] V. Vahedi, P. Pasbakhsh, S.P. Chai, Toward high performance epoxy/halloysite nanocomposites: New insights based on rheological, curing, and impact properties, *Materials and Design*. 68 (2015) 42–53. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.12.010>.
- [221] C. Ralph, M. Silberstein, P.R. Thakre, R. Singh, Mechanics of Composites and Multi-functional Materials, in: Carter Ralph, Silberstein Meredith, Thakre Piyush R., Singh Raman (Eds.), *Proceedings of the 2015SEM Annual Conference & Exposition on Experimental and Applied Mechanics*, Springer, 2015: p. 924.
- [222] M. Wang, H. Xue, Z. Feng, B. Cheng, H. Yang, Increase of tensile strength and toughness of bio-based diglycidyl ether of bisphenol A with chitin nanowhiskers, *PLoS ONE*. 12 (2017) 1–12. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0177673>.
- [223] H. KHAN, M. AMIN, M. ALI, M. IQBAL, M. YASIN, Effect of micro/nano-SiO<sub>2</sub> on mechanical, thermal, and electrical properties of silicone rubber, epoxy, and EPDM composites for outdoor electrical insulations, *TURKISH JOURNAL OF ELECTRICAL ENGINEERING & COMPUTER SCIENCES*. 25 (2017) 1426–1435. <https://doi.org/10.3906/elk-1603-20>.
- [224] B. Qi, Z. Yuan, S. Lu, K. Liu, S. Li, L. Yang, J. Yu, Mechanical and thermal properties of epoxy composites containing graphene oxide and liquid crystalline epoxy, *Fibers and Polymers*. 15 (2014) 326–333. <https://doi.org/10.1007/s12221-014-0326-5>.
- [225] M. Liu, B. Guo, M. Du, Y. Lei, D. Jia, Natural inorganic nanotubes reinforced epoxy resin nanocomposites, *Journal of Polymer Research*. 15 (2008) 205–212. <https://doi.org/10.1007/s10965-007-9160-4>.
- [226] M. Mirkhalaf, H. Yazdani Sarvestani, Q. Yang, M.B. Jakubinek, B. Ashrafi, A comparative study of nano-fillers to improve toughness and modulus of polymer-derived ceramics, *Scientific Reports*. 11 (2021) 6951. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-82365-3>.
- [227] D.C. Moreira; L.A. Sphaier; J.M.L. Reis; L.C.S. Nunes, Determination of Young's modulus in polyester-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and epoxy-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites using the Digital Image Correlation method, *Composites: Part A*. 43 (2012) 304–309.
- [228] J. Rusmirović, J. Galović, M. Kluz, S. Perković, S. Brzić, M. Bogosavljević, A. Milojković, T. Kovačević, Using potential of filament-wound carbon/glass polymeric composites as rocket motor thermal insulation, *Polymers and Polymer Composites*. 29 (2021) S1541–S1554. <https://doi.org/10.1177/096739112111056787>.



- [229] W. Zhang, A.A. Dehghani-Sanij, R.S. Blackburn, IR study on hydrogen bonding in epoxy resin–silica nanocomposites, *Progress in Natural Science*. 18 (2008) 801–805. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.01.024>.
- [230] X. Kornmann, *Synthesis and characterisation of thermoset-layered silicate nanocomposites*, 2001.

## BIOGRAFIJA KANDIDATA

Aleksandra N. Jelić rođena je 30.08.1992. u Prijepolju, Republika Srbija. Na Tehnološko-metalurški fakultet, Univerziteta u Beogradu, studijski program Biohemijsko inženjerstvo i biotehnologija, upisala se 2011. godine, gde je u septembru 2015. na Katedri za opšte tehničke nauke uspešno odbranila Završni rad sa ocenom 10. Master akademske studije je upisala 2015/16. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program Hemijsko inženjerstvo. Završni master rad „Proračun izreza na omotaču kolone na mestu priključaka“ je odbranila septembra 2016. godine na Katedri za opšte tehničke nauke sa ocenom 10 i prosečnom ocenom tokom studija 9,38. Doktorske studije upisala je 2016. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program Inženjerstvo materijala.

U Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta je od marta 2017. do decembra 2019. godine bila angažovana kao istraživač pripravnik na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije TP 35011 „Integritet opreme pod pritiskom pri istovremenom delovanju zamarajućeg opterećenja i temperature“ pod rukovodstvom prof. dr Ljubice Milović. U julu 2017. stekla je zvanje istraživač pripravnik. Do 15.10.2020. bila je zaposlena u Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta. Dana 5.11.2020. Nastavno-naučno veće Tehnološko-metalurškog fakulteta doneto je rešenje o sticanju zvanja Istraživač saradnik.

Nastavno-stručno veće Odseka Beogradska politehnika Akademije tehničkih strukovnih studija Beograd 15.10.2020. je donelo odluku o imenovanju Aleksandra Jelić u zvanje Nastavnika veština za užu stručnu oblast Metode i tehnike ispitivanja materijala. Dana 16.10.2020. zasnovala je radni odnos za obavljanje poslova nastavnika veština za užu stručnu oblast Metode i tehnike ispitivanja materijala u Visokoj školi strukovnih studija – Beogradska politehnika. Na Akademiji tehničkih strukovnih studija Beograd je angažovana prilikom izvođenja nastave na osnovnim i master studijama na sledećim predmetima: Materijali, Ambalaža 2, Energetsko iskorišćenje otpadnih materijala, Metode i tehnike ispitivanja grafičkih materijala, Ocenjivanje životnog ciklusa, Obnovljivi izvori energije, Savremeni ambalažni materijali i pakovanja, Praktikum reciklažnih tehnologija i Materijali u enterijeru.

Deo rezultata svog istraživačkog rada Aleksandra Jelić je predstavila u okviru 2 rada objavljena u monografiji međunarodnog značaja (M14), jednog rada u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21), jednog rada u istaknutom međunarodnom časopisu (M22), jednog rada u međunarodnom časopisu (M23), dva rada u nacionalnom časopisu međunarodnog značaja (M24), dva saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u celini (M33), tri saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u izvodu (M34), jednom radu u časopisu nacionalnog značaja (M51), 13 predavanja po pozivu sa skupa nacionalnog značaja štampana u celini (M61), 9 radova predavanja po pozivu sa skupa nacionalnog značaja štampana u celini (M63). Recenzirala je dva rada.

Bila je član programskog odbora 10 savetovanja nacionalnog značaja i član organizacionog odbora skupa „Politehnika 6“. Učestvovala je na Takmičenju za najbolju tehnološku inovaciju 2021. među studentskim timovima kao deo tima TMFlotatori sa idejom Inovativna tehnologija proizvodnje novih flotacionih i antikorozivnih flotoreagenasa, koja je izabrana među 5 najboljih ideja među studentskim timovima Republike Srbije.

## ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Име и презиме аутора Александра Н. Јелић

Број индекса 4009/2016

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

**„МЕХАНИЧКА И ТЕРМИЧКА СВОЈСТВА СИНТЕТИСАНИХ НАНОКОМПОЗИТНИХ  
МАТЕРИЈАЛА НА БАЗИ ХАЛОЏИТА И КАЛЦИЈУМ - СИЛИКАТА“**

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ  
ДОКТОРСКОГ РАДА**

Име и презиме аутора Александра Н. Јелић

Број индекса 4009/2016

Студијски програм Инжењерство материјала

Наслов рада Механичка и термичка својства синтетисаних  
нанокомполитних материјала на бази халојзита и калцијум-  
силиката

Ментор проф. др Славиша Путић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**. Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада. Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

## ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

**„Механичка и термичка својства синтетисаних нанокмпозитних материјала на бази халојита и калцијум-силиката“**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

# OCENA IZVEŠTAJA O PROVERI ORIGINALNOSTI DOKTORSKE DISERTACIJE

Na osnovu Pravilnika o postupku provere originalnosti doktorskih disertacija koje se brane na Univerzitetu u Beogradu i nalaza u izveštaju iz programa iTehenticate kojim je izvedena provera originalnosti doktorske disertacije „Mehanička i termička svojstva sintetisanih nanokompozitnih materijala na bazi halozita i kalcijum-silikata“, autora Aleksandre N. Jelić, konstatujem da utvrđeno podudaranje teksta iznosi 8%. Ovaj stepen podudaranja predstavlja posledicu opštih termina, oznaka, ustaljenih fraza i stručnih termina i nazive/nomenklaturu uzoraka iz prethodno publikovanih rezultata doktorandovih istraživanja koji su proistekli iz ove doktorske disertacije i čine njen sastavni deo u skladu sa članom 9. Pravilnika.

Na osnovu prethodno iznetog, a u skladu sa članom 8. stav 2. Pravilnika o postupku provere originalnosti doktorskih disertacija koje se brane na Univerzitetu u Beogradu, izjavljujem da izveštaj ukazuje na originalnost doktorske disertacije, te se propisani postupak pripreme za njenu odbranu može nastaviti.

U Beogradu, 15.03.2022.

Mentor

---

prof. dr Slaviša Putić