



UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD
KATEDRA ZA INŽENJERSTVO MATERIJALA



**Strukturiranje kompozitnih materijala na osnovu poli(laktida)
i ugljeničnih nanocevi**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentori:

Prof. dr Jaroslava Budinski-Simendić
Doc. dr Ivan Ristić

Kandidat:

Dipl. inž. - master Nevena Vukić

Novi Sad, 2019. godine

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD**

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada (dipl., mag., dokt.): VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	Nevena Vukić
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje): MN	dr Jaroslava Budinski-Simendić, redovni profesor dr Ivan Ristić, docent
Naslov rada: NR	Strukturiranje kompozitnih materijala na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi
Jezik publikacije: JP	Srpski
Jezik izvoda: JI	Srp. / eng.
Zemlja publikovanja: ZP	Srbija
Uže geografsko područje: UGP	AP Vojvodina
Godina: GO	2019
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MA	21000 Novi Sad, Srbija Bul. cara Lazara 1

Fizički opis rada: FO	6 poglavlja / 116 stranica / 48 slika / 17 tabela / 167 referenci
Naučna oblast: NO	Tehnološko inženjerstvo
Naučna disciplina: ND	Inženjerstvo materijala
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	Bionanokompoziti; poli(laktid); ugljenične nanocevi; funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi; toplotna, električna, mehanička i morfološka svojstva.
UDK	
Čuva se: ČU	Biblioteka Tehnološkog fakulteta Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad
Važna napomena: VN	Nema
Izvod: IZ	U ovom radu, izvršena je sinteza i karakterizacija bionanokompozitnih materijala na osnovu poli(laktida) i višeslojnih ugljeničnih nanocevi. Ispitivan je uticaj različitih tehnika funkcionalizacije nanocevi, kao i izbor uslova sinteze i odnosa polaznih komponenti sistema, na svojstva dobijenih kompozitnih materijala na osnovu poli(L-laktida). Radi postizanja uniformne raspodele nanopunila u kompozitima, višeslojne ugljenične nanocevi su modifikovane hemijskom i radijacionom funkcionalizacijom. Izvršena je karakterizacija ugljeničnih nanocevi, sa ciljem utvrđivanja uspešnosti primenjenih tehnika modifikacije na njihova svojstva i stepen funkcionalizacije. Metodom <i>in situ</i> polimerizacije L-laktida sa površina modifikovanih nanocevi, pripremljene su serije uzoraka kompozitnih materijala sa različitim sadržajem funkcionalizovanih nanocevi. Detaljno je ispitan uticaj funkcionalizovanih nanocevi na toplotna, kristalna, morfološka, mehanička i električna svojstva sintetisanih kompozitnih materijala. Postignuta homogena disperzija nanocevi unutar biorazgradive, biokompatibilne matrice polimera koji se dobija iz obnovljivih sirovina, uticala je na poboljšanje svojstava, kao i na uspostavljanje novih funkcionalnosti dobijenih

	materijala. Značajno poboljšanje toplotnih i mehaničkih svojstva sintetisanih materijala, zajedno sa postignutom električnom provodljivošću, omogućava proširenje oblasti primene kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi.
Datum prihvatanja teme od strane Senata: DP	5.9.2019.
Datum odbrane: DO	
Članovi komisije: (ime i prezime / titula / zvanje / naziv organizacije / status) KO	<p>Predsednik: dr Branka Pilić, redovni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad</p> <p>Mentor-član: dr Jaroslava Budinski-Simendić, redovni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad</p> <p>Mentor-član: dr Ivan Ristić, docent, Tehnološki fakultet Novi Sad</p> <p>Član: dr Jelena Pavličević, vanredni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad</p> <p>Član: dr Sebastian Baloš, vanredni profesor Fakultet tehničkih nauka Novi Sad</p>

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNOLOGY NOVI SAD**

KEY WORD DOCUMENTATION

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph documentation
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	PhD. Thesis
Author: AU	Nevena Vukić
Mentor: MN	Jaroslava Budinski-Simendić, PhD. Full Professor Ivan Ristić, PhD. Assistant Professor
Title: TI	Structuring of composite materials based on poly(lactide) and carbon nanotubes
Language of text: LT	Serbian
Language of abstract: LA	Eng. / srp.
Country of publication: CP	Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2019
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	21000 Novi Sad, Serbia Bulevar cara Lazara 1

Physical description: PD	6 chapters / 116 pages / 48 pictures / 17 tables / 167 references
Scientific field SF	Technology Engineering
Scientific discipline SD	Materials Engineering
Subject, Key words SKW	Bionanocomposites; poly(lactide); carbon nanotubes; carbon nanotube functionalization; thermal, electrical, mechanical and morphological properties.
UC	
Holding data: HD	Library of Faculty of Technology Novi Sad Bul. cara Lazara 1, 21000 Novi Sad
Note: N	No notes
Abstract: AB	In this thesis, bionanocomposites based on poly(lactide) and multi-walled carbon nanotubes were synthesized and characterised. Poly(L-lactide) was used as a matrix for the composite synthesis; the influence of nanofillers content, the methods of their functionalization, as well as the synthesis parameters, on the properties of obtained materials were investigated. In order to achieve a uniform dispersion of nanofillers in composite materials, multi-walled carbon nanotubes were modified using chemical and radiation functionalization. Characterization of carbon nanotubes was performed in order to determine the influence of applied modification techniques on their properties and degree of functionalization. A series of composite materials with different content of modified nanotubes were prepared by <i>in situ</i> polymerization of L-lactide from the surface of functionalized nanotubes. The influence of functionalized nanotubes on the thermal, crystal, morphological, mechanical and electrical properties of synthesized composites was investigated in detail. The homogeneous dispersion of carbon nanotubes within the biodegradable, biocompatible, biobased polymer matrix, has influenced the improvement of the properties, as well as the acquiring of new functionalities of synthesized

	materials. The significant improvement of thermal and mechanical properties of composites, and the achievement of its electrical conductivity, allow the field of application of composites based on poly(lactide) and carbon nanotubes to be expanded.
Accepted on Senate on: AS	5.9.2019.
Defended: DE	
Thesis Defend Board: DB	<p>President: Branka Pilić, PhD. Full Professor, Faculty of Technology Novi Sad</p> <p>Mentor-member: Jaroslava Budinski-Simendić, PhD. Full Professor, Faculty of Technology Novi Sad</p> <p>Mentor-member: Ivan Ristić, PhD. Assistant Professor, Faculty of Technology Novi Sad</p> <p>Member: Jelena Pavličević, PhD. Associate Professor, Faculty of Technology Novi Sad</p> <p>Member: Sebastian Baloš, PhD. Associate Professor, Faculty of Technical Sciences Novi Sad</p>

ZAHVALNICA

Ova doktorska disertacija je deo projekta „Višeskalno strukturiranje polimernih nanokompozita i funkcionalnih materijala primenom različitih prekursora”, evid. broj III45022, finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Neizmernu zahvalnost dugujem svojim mentorima, prof. dr Jaroslavi Budinski-Simendić i doc. dr Ivanu Ristiću koji su me vodili kroz naučni rad tokom izrade ove doktorske disertacije. Hvala im na ukazanom poverenju, stručnoj pomoći, dobronamernim savetima i na konstruktivnim sugestijama koje su mi pružali tokom svih faza istraživačkog rada. Hvala na prenesenom znanju i vremenu koje su mi posvetili, ali i na svim onim životnim iskustvima koja su mi pružili.

Dr Mileni Marinović-Cincović, sa Instituta za nuklearne nauke Vinča, Univerziteta u Beogradu, dugujem posebnu zahvalnost na značajnoj pomoći u sprovođenju eksperimentalnog rada, kao i na korisnim sugestijama i aktivnom učešću u izradi ove teze.

Veliku zahvalnost dugujem i prof. dr Suzani Cakić, sa Tehnološkog fakulteta u Leskovcu, Univerziteta u Nišu, na pomoći pri izradi dela ove doktorske disertacije, kao i na kritičkom pogledu i brojnim korisnim sugestijama koje su mi bile od velike pomoći prilikom pisanja disertacije.

Dr Miroslavu Cvetinovu, sa Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu, zahvaljujem se na izvršenim analizama materijala sintetisanih u okviru istraživanja ove disertacije.

Članovima komisije prof. dr Branki Pilić i prof. dr Jeleni Pavličević, sa Tehnološkog fakulteta Novi Sad, kao i prof. dr Sebastianu Balošu, sa Fakulteta tehničkih nauka, Univerziteta u Novom Sadu, zahvaljujem se na mišljenju i komentarima, kao i dragocenim savetima i sugestijama koje su doprinele da ova doktorska disertacija iz oblasti inženjerstva materijala dobije svoj konačni oblik.

Svojim kolegama sa Katedre za inženjerstvo materijala, Tehnološkog fakulteta Novi Sad, kao i svima koji su na bilo koji način doprineli realizaciji ovog istraživanja. Posebnu zahvalnost dugujem koleginicama Vesni Teofilović i Tamari Erceg na uvek prisutnoj kolegijalnosti, razumevanju, prijateljskoj i profesionalnoj podršci.

Zahvaljujem se i prof. Danijeli Gagović, što je izdvojila vreme i potrudila se da ovaj doktorat bude napisan u skladu sa Pravopisom srpskog jezika.

Moja inspiracija i izvor snage je moja porodica, suprug Luka i sin Nikola, zahvaljujem im se na pruženom strpljenju i razumevanju. Roditeljima i sestri dugujem neizmernu zahvalnost, jer su me naučili životnim vrednostima, pružili mi sigurno okruženje i podsticaj za bavljenje naukom.

Nevena Uukić

SPISAK SLIKA

- Slika 1 Vrste bionanokompozitnih materijala u odnosu na dimenzije inkorporiranih čestica
- Slika 2 Rezultati biorazgradnje čistog poli(laktida) i nanokompozita na osnovu poli(laktida) i 4 mas. % organski modifikovane gline [29]
- Slika 3 Biorazgradivi sistemi za kontrolisanu dostavu lekova: a) erozijom iz mase, b) površinskom erozijom
- Slika 4 Pozicija poli(laktida) na koordinatnom sistemu polimernih materijala organizovanom prema biorazgradivosti i vrsti sirovina iz kojih su dobijeni
- Slika 5 Proizvodni kapaciteti bioplastičnih materijala u odnosu na vrstu, u 2017. godini [60]
- Slika 6 Proizvodni kapaciteti bioplastičnih materijala u odnosu na vrstu, predviđeni za 2022. godinu [60]
- Slika 7 Konfiguracije L, mezo i D laktida
- Slika 8 Sinteza poli(laktida) iz mlečne kiseline
- Slika 9 Životni ciklus poli(laktida)
- Slika 10 Metode pripreme bionanokompozita na osnovu poli(laktida) [29]
- Slika 11 Šematski prikaz metoda površinske funkcionalizacije nanočestica polimerima
- Slika 12 Struktura ugljeničnih nanomaterijala: a) grafen, b) jednoslojne ugljenične nanocevi, c) višeslojne ugljenične nanocevi.
- Slika 13 Hiralnost jednoslojnih ugljeničnih nanocevi: a) konfiguracija „fotelje“, b) cik-cak konfiguracija, c) hiralna ili spiralna konfiguracija, d) načini uvijanja grafenske ravni
- Slika 14 Mogućnosti funkcionalizacije ugljeničnih nanocevi: a) kovalentna funkcionalizacija bočnih zidova, b) kovalentna funkcionalizacija defektnih mesta bočnih zidova, c) egzohedralna nekovalentna funkcionalizacija surfaktantima, d) egzohedralna funkcionalizacija sa polimerima, e) endohedralna funkcionalizacija [112]
- Slika 15 Dobijanja kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi mešanjem u rastvoru
- Slika 16 Dobijanja kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi mešanjem u rastopu
- Slika 17 Dobijanja kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi *in situ* polimerizacijom
- Slika 18 Mehanizam disperzije pri *in situ* polimerizaciji
- Slika 19 Sinteza poli(L-laktida) polimerizacijom otvaranja prstena L-laktida
- Slika 20 Aparatura za sintezu poli(laktida) i kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi
- Slika 21 Katjonska polimerizacija laktida mehanizmom aktiviranog monomera [147]

- Slika 22 Grafički prikaz postupka kalemljenja L-laktida na bočne zidove ugljeničnih nanocevi
- Slika 23 UV-Vis spektri nefunkcionalizovanih (MWCNT), hemijski (h-MWCNT) i radijaciono (γ -MWCNT) funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi
- Slika 24 FT-IR spektri nefunkcionalizovanih, radijaciono (γ -MWCNT) i hemijski (h-MWCNT) funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi
- Slika 25 TGA kriva promene mase sa temperaturom za nefunkcionalizovane nanocevi, kao i radijaciono (γ -MWCNT) i hemijski (h-MWCNT) funkcionalizovane nanocevi
- Slika 26 SEM snimak višeslojnih ugljeničnih nanocevi pre procesa funkcionalizacije
- Slika 27 SEM snimak višeslojnih ugljeničnih nanocevi nakon procesa funkcionalizacije
- Slika 28 FT-IR spektar monomera L-laktida
- Slika 29 FT-IR spektri poli(laktida) (PLLA), hemijski funkcionalizovanih nanocevi (h-MWCNT) i kompozita na osnovu poli(laktida) sa dodatkom 0,7 mas. % hemijski funkcionalizovanih nanocevi (h-MWCNT-PLLA-0,7)
- Slika 30 FT-IR spektri poli(laktida) (PLLA), radijaciono funkcionalizovanih nanocevi (γ -MWCNT) i kompozita na osnovu poli(laktida) sa dodatkom 0,7 mas. % radijaciono funkcionalizovanih nanocevi (γ -MWCNT-PLLA-0,7)
- Slika 31 DSC termogrami poli(laktida) (PLLA) i kompozita na osnovu poli(laktida) sa dodatkom različitih udela hemijski funkcionalizovanih nanocevi
- Slika 32 Vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje poli(laktida) (PLLA) i kompozita na osnovu poli(laktida) sa dodatkom različitih udela hemijski funkcionalizovanih nanocevi
- Slika 33 DSC termogrami poli(laktida) (PLLA) i kompozita na osnovu poli(laktida) sa dodatkom različitih udela radijaciono funkcionalizovanih nanocevi
- Slika 34 TGA krive promene mase poli(laktida) (PLLA) i njegovih kompozita sa dodatkom radijaciono (uzorak γ -MWCNT-PLLA-1,6) i hemijski (uzorak h-MWCNT-PLLA-1,6) funkcionalizovanih nanocevi
- Slika 35 TGA krive promene mase PLLA kompozita sa različitim udelima radijaciono funkcionalizovanih nanocevi
- Slika 36 XRD dijagrami poli(laktida) (PLLA) i njegovih kompozita sa hemijski (uzorak h-MWCNT-PLLA-2,1) i radijaciono (uzorak γ -MWCNT-PLLA-2,1) funkcionalizovanim nanocevima
- Slika 37 Dijagram zavisnosti stepena kristalnosti (određenog XRD metodom) od masenog udela hemijski i radijaciono funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi u PLLA kompozitima
- Slika 38 AFM snimak poli(laktida) (PLLA)
- Slika 39 AFM snimak kompozita na osnovu PLLA i hemijski funkcionalizovanih nanocevi (uzorak h-MWCNT-PLLA-1,6)
- Slika 40 AFM snimak kompozita na osnovu PLLA i radijaciono funkcionalizovanih nanocevi (uzorak γ -MWCNT-PLLA-1,6)

Slika 41 SEM snimak: a) poli(laktida) (PLLA), b) kompozita na osnovu PLLA sa hemijski funkcionalizovanim nanocevima (uzorak h-MWCNT-PLLA-1,6)

Slika 42 SEM snimak snopa ugljeničnih nanocevi obloženih poli(laktidom) (uzorak h-MWCNT-PLLA-2,1): a) uvećanje 100,000x; b) uvećanje 200,000x

Slika 43 SEM snimak površine preloma kompozita na osnovu poli(laktida) i radijaciono funkcionalizovanih nanocevi (uzorak γ -MWCNT-PLLA-2,1)

Slika 44 TEM snimak funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi u matrici poli(laktida) (uzorak γ -MWCNT-PLLA-2,1)

Slika 45 Difrakcioni TEM snimci kompozita na osnovu PLLA sa hemijski funkcionalizovanim nanocevima: a) uzorak h-MWCNT-PLLA-0,7, b) uzorak h-MWCNT-PLLA-2,1

Slika 46 Dijagram zavisnosti zatezne čvrstoće od masenog udela hemijski i radijaciono funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi u PLLA kompozitima

Slika 47 Dijagram zavisnosti prekidnog izduženja od masenog udela hemijski i radijaciono funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi u PLLA kompozitima

Slika 48 Dijagram zavisnosti slojne otpornosti od masenog udela hemijski i radijaciono funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi u PLLA kompozitima

SPISAK TABELA

Tabela 1 Odabrani primeri bionanokompozita prirodnog i sintetskog porekla [16]

Tabela 2 Svojstva nekih polimernih termoplastičnih materijala

Tabela 3 Svojstva jednoslojnih i višeslojnih ugljeničnih nanocevi [94]

Tabela 4 Toplotna svojstva kompozita na osnovu PLA i ugljeničnih nanocevi; metoda dobijanja: mešanje u rastvoru (T_g – temperatura prelaska u staklasto stanje; T_c - temperatura kristalizacije; T_m - temperatura topljenja; T_d - temperatura razgradnje)

Tabela 5 Toplotna svojstva kompozita na osnovu PLA i ugljeničnih nanocevi; metoda dobijanja: mešanje u rastvoru i rastopu (T_g – temperatura prelaska u staklasto stanje; T_c - temperatura kristalizacije; T_m - temperatura topljenja; T_d - temperatura razgradnje)

Tabela 6 Toplotna svojstva kompozita na osnovu PLA i ugljeničnih nanocevi; metoda dobijanja: mešanje u rastopu (T_g – temperatura prelaska u staklasto stanje; T_c - temperatura kristalizacije; T_m - temperatura topljenja; T_d - temperatura razgradnje)

Tabela 7 Mehanička svojstva kompozita na osnovu PLA i ugljeničnih nanocevi; metoda dobijanja: mešanje u rastvoru (ΔE : maksimalno poboljšanje modula elastičnosti; $\Delta E'$: maksimalno poboljšanje modula sačuvane energije; $\Delta\sigma_{\max}$: maksimalno poboljšanje zatezne čvrstoće)

Tabela 8 Mehanička svojstva kompozita na osnovu PLA i ugljeničnih nanocevi; metoda dobijanja: mešanje u rastopu (ΔE : maksimalno poboljšanje modula elastičnosti; $\Delta E'$: maksimalno poboljšanje modula sačuvane energije; $\Delta\sigma_{\max}$: maksimalno poboljšanje zatezne čvrstoće)

Tabela 9 Električna svojstva kompozita na osnovu PLA i ugljeničnih nanocevi; metoda dobijanja: mešanje u rastvoru (σ - električna provodljivost, R_s - slojna otpornost), (PLA $\sigma \approx 1 \times 10^{-16} \text{ S m}^{-1}$, $R_s \approx 5 \times 10^{12} \text{ } \Omega \text{ sq}^{-1}$) [129,130]

Tabela 10 Električna svojstva kompozita na osnovu PLA i ugljeničnih nanocevi; metoda dobijanja: mešanje u rastopu (σ - električna provodljivost, R_s - slojna otpornost), (PLA $\sigma \approx 1 \times 10^{-16} \text{ S m}^{-1}$, $R_s \approx 5 \times 10^{12} \text{ } \Omega \text{ sq}^{-1}$) [129,130]

Tabela 11 Sirovinski sastav sintetisanih materijala

Tabela 12 Vrednosti graničnog viskozitetnog broja sintetisanih materijala

Tabela 13 Toplotna svojstva i stepen kristalnosti sintetisanih materijala određena DSC metodom

Tabela 14 Toplotna stabilnost sintetisanih materijala određena TGA metodom

Tabela 15 Stepen kristalnosti sintetisanih materijala određen XRD metodom

Tabela 16 Vrednosti zatezne čvrstoće i prekidnog izduženja sintetisanih materijala

Tabela 17 Vrednosti slojne otpornosti sintetisanih materijala određene metodom četiri tačke

SADRŽAJ

1. UVOD I CILJ RADA.....	1
2. TEORIJSKI DEO	4
2.1. Bionanokompozitni materijali	4
2.1.1 Podela bionanokompozitnih materijala	5
2.1.2 Oblasti primene bionankompozitnih materijala	8
2.1.2.1 Primena bionanokompozita kao „zelenih” materijala	8
2.1.2.2 Primena bionanokompozita u medicini	11
2.1.2.3 Bionanokompoziti za funkcionalne primene.....	12
2.2. Poli(laktid).....	13
2.2.1 Struktura i svojstva poli(laktida)	17
2.2.2 Bionanokompoziti na osnovu poli(laktida)	21
2.3. Ugljenične nanocevi	25
2.3.1 Strukturna svojstva ugljeničnih nanocevi.....	25
2.3.2 Sinteza ugljeničnih nanocevi	27
2.3.3 Svojstva ugljeničnih nanocevi	29
2.3.4 Funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi	30
2.4 Kompoziti na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi	34
2.4.1 Metode dobijanja kompoziti na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi	35
2.4.2 Svojstva kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi.....	38
2.4.2.1 Toplotna svojstva kompoziti na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi	38
2.4.2.2 Mehanička svojstva kompoziti na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi ..	42
2.4.2.3 Električna svojstva kompoziti na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi....	45
2.4.3 Tendencije u razvoju i primeni kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi.....	47
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	50
3.1 Materijali	50
3.2 Kovalentna funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi.....	51
3.3 Sinteza poli(laktida) i kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi	52
3.4. Metode karakterizacije	56
3.4.1 UV-Vis spektrofotometrija.....	56
3.4.2 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom	57
3.4.3. Određivanje graničnog viskozitetnog broja.....	57
3.4.4 Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija	58
3.4.5 Termogravimetrijska analiza	59
3.4.6 Rendgenska difrakciona analiza	60

3.4.7 Skenirajuća elektronska mikroskopija.....	60
3.4.8 Mikroskopija atomskih sila	61
3.4.9 Transmisiona elektronska mikroskopija.....	61
3.4.10 Određivanje mehaničkih svojstava.....	62
3.4.11 Određivanje električne otpornosti	63
4. REZULTATI I DISKUSIJA	64
4.1 Karakterizacija funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi	65
4.1.1 Analiza svojstava ugljeničnih nanocevi UV-Vis spektroskopijom.....	65
4.1.2 Analiza svojstava ugljeničnih nanocevi FT-IR spektroskopijom.....	66
4.1.3 Analiza svojstava ugljeničnih nanocevi TGA metodom	67
4.1.4 Analiza svojstava ugljeničnih nanocevi SEM mikroskopijom.....	68
4.2. Karakterizacija poli(laktida) i kompozita na osnovu poli(laktida) i funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi.....	70
4.2.1 Analiza molekulske strukture poli(laktida) i kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi.....	70
4.2.2 Analiza graničnog viskozitetnog broja sintetisanih materijala.....	73
4.2.3 Analiza toplotnih svojstava i kristalnosti poli(laktida) i kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi.....	74
4.2.3.1 Analiza toplotnih svojstava i kristalnosti sintetisanih materijala DSC metodom	74
4.2.3.2 Analiza toplotne stabilnosti sintetisanih materijala TGA metodom	77
4.2.3.3 Analiza kristalnosti sintetisanih materijala XRD metodom	80
4.2.4 Analiza morfoloških svojstava poli(laktida) i kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi.....	83
4.2.4.1 Analiza površinske morfologije sintetisanih materijala AFM mikroskopijom....	83
4.2.4.2 Analiza morfologije sintetisanih materijala SEM mikroskopijom.....	85
4.2.4.3 Analiza morfologije i kristalnosti sintetisanih materijala TEM mikroskopijom..	87
4.2.5 Analiza mehaničkih svojstava poli(laktida) i kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi.....	89
4.2.6 Analiza električnih svojstava poli(laktida) i kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi.....	92
5. ZAKLJUČCI	95
6. LITERATURA.....	100

1. UVOD I CILJ RADA

U poslednje vreme, kao predmet naučnih izučavanja nameću se bionanokompozitni materijali. Radi se o specifičnim materijalima koji okupiraju pažnju istraživača iz različitih oblasti, kao što su nauka o materijalima, mehanika, hemija, kristalografija i sl. Bionanokompoziti predstavljaju novu grupu nanostrukturiranih materijala, koji se dobijaju kombinacijom biopolimera kao matrice i prirodnih ili sintetskih nanopunila. Slično konvencionalnim nanokompozitnim materijalima, koji su najčešće na osnovu sintetskih polimera dobijenih iz petrohemijskih izvora, bionanokompoziti takođe pokazuju poboljšana strukturna i funkcionalna svojstva koja su od velikog značaja za specifične primene. Svojstva biopolimera, njihova biokompatibilnost, biorazgradivost ili mogućnost dobijanja iz obnovljivih izvora, otvaraju nove perspektive u oblastima primene, kao što su regenerativna medicina i ekološki prihvatljivi materijali. Istraživanja bionanokompozita mogu se smatrati novim interdisciplinarnim područjem blisko povezanim sa značajnim temama kao što su bioinspirisani materijali i sistemi. Predstojeći razvoj bionanokompozitnih materijala koji uvode multifunkcionalnost, predstavlja oblast istraživanja koja koristi prednosti sinergističkog spajanja biopolimera sa materijalima čija je barem jedna dimenzija na nanoskali.

Cilj ove doktorske disertacije je bio da se izvrši sinteza bionanokompozitnih materijala na osnovu poli(laktida), PLA i ugljeničnih nanocevi i da se detaljno ispita na koji način vrsta primenjene metode funkcionalizacije nanocevi, kao i izbor uslova sinteze i odnosa polaznih komponenti sistema, utiču na krajnja svojstva sintetisanih materijala. Izbor odabranih komponenti reaktivnog sistema i vrste ispitivanih svojstava u okviru ove disertacije uslovljen je specifičnošću korišćenih materijala. Priroda je izvor velikog broja biomakromolekula koji se mogu koristiti za dobijanje nanokompozitnih materijala. Skrob, celuloza i njeni derivati, kao i poli(laktid) predstavljaju biopolimere koji se najviše koriste u tu svrhu [1–4]. Primenu materijala na osnovu PLA ograničavaju njegova niska temperatura prelaska u staklasto stanje, smanjena toplotna stabilnost i žilavost, kao i velika krtost, stoga se sinteza nanokompozita na osnovu poli(laktida) danas intenzivno proučava.

Sa druge strane, izbor ugljeničnih nanocevi kao punila izvršen je iz više razloga. Razvoj ugljeničnih nanocevi započeo još 1991. godine njihovim otkrićem [5]. Od tada broj istraživača i naučnih radova posvećenih ugljeničnim nanocevima i kompozitnim materijalima na osnovu njih, raste iz godine u godinu. Usled izuzetnih mehaničkih, toplotnih, električnih i optičkih svojstava, ugljenične nanocevi su predmet istraživanja u različitim oblastima. Izuzetna mehanička svojstva nanocevi dovela su do njihovog korišćenja kao punila za ojačanje polimernih materijala. Polimerni kompoziti na osnovu ugljeničnih nanocevi imaju potencijal za kreiranje jedinstvenih materijala male gustine i poboljšanih svojstava. Pored teorijskih, trenutno je aktuelan i čitav niz praktičnih, tehnoloških aspekata vezanih za primenu ugljeničnih nanocevi u polimernim matricama.

Ispitivanje uticaja ugljeničnih nanocevi, na strukturu i svojstva materijala na osnovu poli(laktida), vrši se u cilju unapređenja njegovih karakteristika. Više istraživača je poslednjih nekoliko godina objavilo radove o pripremi i karakterizaciji kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi. U cilju širenja primene u različite oblasti, važno je da ovi bionanokompozitni materijali dobiju nova funkcionalna svojstva. Međutim, da bi se u potpunosti ostvario potencijal ugljeničnih nanocevi, one moraju biti homogeno dispergovane u polimernoj matrici i imati jaku međupovršinsku interakciju sa njom. Ispunjenje ovih uslova nije jednostavan postupak. Svi teorijski modeli za poboljšanje svojstava poli(laktida) ugljeničnim nanocevima, zasnivaju se na pretpostavci da je postignuta njihova uniformna raspodela u matrici. Ako se ne postigne dobra disperzija, u toku eksploatacije materijala centri koncentracije napona će se stvoriti oko aglomerata nanocevi. Usled toga doći će do neefikasnog prenosa opterećenja na nanocevi u najboljem slučaju, a u ostalim, do nemogućnosti poboljšanja svojstava materijala. Svako istraživanje i razvoj ovih bionanokompozitnih materijala mora početi od ove pretpostavke. Potrebno je uložiti mnogo istraživačkog rada da bi se postigao optimalni nivo udela ugljeničnih nanocevi i njihove raspodele za svaki polimerni sistem, pa i za PLA kompozite. Stoga, ugljenične nanocevi moraju proći proces funkcionalizacije u cilju stvaranja novih materijala i povećanja disperzibilnosti u raznim rastvaračima i polimerima.

U literaturnim pregledima, manjak je informacija o svojstvima kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi, kod kojih je postignuta homogena raspodela nanocevi u polimernoj matrici, jer upravo ona igra presudnu ulogu u dobijanju kompozita visokih performansi [6]. Izuzetna svojstva ugljeničnih nanocevi u PLA kompozitima, još uvek nisu u potpunosti postignuta [6]. Stoga je uniformna raspodela nanocevi unutar PLA matrice, kao i ostvarivanje interakcije na međupovršini ugljenična nanocev/polimer, od velikog značaja za pripremu kompozita visokih performansi.

Svojstva kompozitnih materijala na osnovu PLA i ugljeničnih nanocevi moguće je kroititi odabirom sastavnih komponenti i metoda dobijanja. Radi postizanja homogene raspodele nanopunila u kompozitima, u okviru istraživanja ove doktorske disertacije, višeslojne ugljenične nanocevi su modifikovane hemijskom i radijacionom funkcionalizacijom. Izvršena je karakterizacija ugljeničnih nanocevi, sa ciljem utvrđivanja uspešnosti primenjenih tehnika modifikacije, na njihova svojstva i stepen funkcionalizacije. U cilju analize odnosa strukture i svojstava PLA kompozita sa ugljeničnim nanocevima, serije uzoraka kompozitnih materijala različitih udela nanocevi, sintetisane su *in situ* polimerizacijom L-laktida sa površine funkcionalizovanih nanocevi. Ispitivana je mogućnost dobijanja poli(laktida) koristeći funkcionalne grupe, koje su uvedene na površinu ugljeničnih nanocevi, kako bi se moglo uticati na krajnja svojstva kompozitnog materijala. Analizirano je poređenje efikasnosti hemijske i radijacione funkcionalizacije ugljeničnih nanocevi, uz navođenje njihovog uticaja na toplotna, kristalna, morfološka, mehanička i električna svojstva kompozita na osnovu poli(laktida). Postignuta uniformna raspodela nanocevi unutar biorazgradive, biokompatibilne matrice polimera koji se dobija iz obnovljivih sirovina, uticala je na poboljšanje svojstava, kao i na uspostavljanje novih funkcionalnosti dobijenih kompozitnih materijala. Značajno poboljšanje toplotnih i mehaničkih svojstava sintetisanih materijala, zajedno sa postignutom električnom provodljivošću, omogućava proširenje oblasti primene kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi.

Istraživanja izvršena u okviru ove doktorske disertacije doprinose boljem razumevanju strukture i svojstava kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi. Dobijeni rezultati trebalo bi da stvore teorijsku osnovu za strukturiranje kompozitnih materijala na osnovu biopolimera poli(laktida) i nanopunila izuzetnih svojstava, kao što su višeslojne ugljenične nanocevi. Jedan od ciljeva ove disertacije, takođe je bio da se postignu značajna poboljšanja svojstava sintetisanih materijala i ostvare nove funkcionalnosti, primenom minimalnih udela nanopunila. Sintetisani materijali mogu biti podesni za primene u oblasti biomedicinskih sistema, kao i u oblasti biorazgradive elektronike.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Bionanokompozitni materijali

Pojam bionanokompozitni materijali uveden je da bi se definisala nova klasa materijala nastala u kombinaciji biopolimera sa punilima čija je najmanje jedna dimenzija manja od 100 nm. Danas se biopolimeri definišu kao polimeri koji ispunjavaju jedan ili oba sledeća uslova: da su dobijeni iz obnovljivih sirovina i/ili da su biorazgradivi [7]. Kao i kompozitni materijali, bionankompoziti su sastavljeni od dva ili više konstitutivna materijala sa značajno različitim fizičkim i hemijskim svojstvima. Bionanokompozitni materijali se najčešće sastoje od dva glavna konstituenta, biopolimerne matrice, kao kontinualne faze i nanopunila, odnosno diskontinualne faze. Na svojstva bionanokompozita utiču i svojstva nanopunila, kao i svojstva polimerne matrice. Nanopunila se dodaju kako bi poboljšala mehanička, električna ili optička svojstva, dok biokompatibilnost i biorazgradivost obezbeđuje biopolimerna matrica. Bitno je istaći da izuzetne prednosti bionanokompozita potiču upravo od sinergističkog efekta između obe vrste konstitutivnih materijala.

Bionanokompoziti se mogu pronaći u prirodi, kao primer može se izdvojiti sedef u biserima i školjkama, slonovača, koštano tkivo, kao i gleđ i dentin u zubima [8]. Smatra se da su upravo ovi primeri iz prirode bili inspiracija naučnicima za razvoj novih nanostrukturiranih biomaterijala. Bionanokompoziti mogu imati širok spektar primena u različitim oblastima zahvaljujući multifunkcionalnim svojstvima, kao što su biokompatibilnost, biorazgradivost, sinteza iz obnovljivih sirovina, kao i ispoljavanje poboljšanih svojstava (toplotnih, mehaničkih, optičkih, barijernih, itd.) u poređenju sa mikro- ili makrokompozitima istog sastava. Brzina biorazgradnje polimera nakon ugradnje nanopunila takođe se menja, u zavisnosti od analiziranog sistema ona se može povećavati ili smanjivati, ali sposobnost biorazgradnje se i dalje zadržava [9]. Punila u bionanokompozitnim materijalima su čestice nanodimenzija, kao što su gline, fosfati ili karbonati, čije poreklo može biti ili prirodno ili

sintetsko. Nanopunila mogu biti neorganskog porekla, kao što su na primer nanočestice silicijum-dioksida, ili organskog porekla, kao što je nanoceluloza. Kao i u svakom višefaznom materijalu, značajan izazov kod bionanokompozita predstavlja dobijanje materijala superiornih svojstava, veštini odabirom polaznih komponenti i uslova sinteze.

Bionanokompoziti mogu biti pripremljeni primenom različitih tehnika, u zavisnosti od željene morfologije finalnog materijala. Generalno, bionanokompoziti se mogu pripremiti *in situ* dodavanjem nanočestica unutar biopolimerne matrice ili jednostavnim mehaničkim mešanjem dveju komponenti [10]. U tom smislu, značajni istraživački napor se usmeravaju na kontrolu i razumevanje međupovršinskih interakcija između nanočestica i biopolimera, posebno na unapređenje površinskih modifikacija koje dovode do formiranja kovalentnih veza, vodoničnih veza i elektrostatičkih interakcija.

Zbog specifičnih svojstava bionanokompozitnih materijala, koje tradicionalni polimerni kompoziti sa punilima na makro, mikro i nano skali nemaju, sinteza, karakterizacija i primena ovih hibridnih materijala, postali su brzo rastuće područje istraživanja u oblasti nauke o materijalima. Većinsko učešće biopolimera kao biorazgradivih jedinjenja u strukturi bionanokompozitnih materijala, čine ih ekološki prihvatljivim. Upravo iz tog razloga ovi materijali se često nazivaju zelenim nanokompozitima ili bioplastikom. Većina studija o bionanokompozitima se odnosi na poli(laktid) (PLA), polikaprolakton (PCL), proteine i polisaharide i punila nanodimenzija, za primene u oblasti regenerativne medicine, kontrolisane dostave lekova, inženjerstva tkiva, elektronike i ambalaže [11].

2.1.1 Podela bionanokompozitnih materijala

Bionanokompozitni materijali se mogu podeliti u više različitih kategorija na osnovu porekla, kao i oblika i dimenzija čestica nanopunila. U zavisnosti od izvora iz kojih se dobijaju, bionanokompozitni materijali se mogu klasifikovati na:

- Prirodne bionanokompozite, odnosno materijale koje je formirala i dizajnirala priroda (kost, dentin, sedef, itd.). Ovi materijali pokazuju izuzetna strukturalna svojstva usled posebnog uređenja komponenti koje ih čine. Strategije za dobijanje sintetskih bionanokompozita mogu biti zasnovane na bioinspiriranim ili biomimetičkim procesima. Na primer, jedan od ovih

pristupa je zasnovan na procesu biomineralizacije, pri kome živi organizmi proizvode minerale. Biomimetička mineralizacija je napredan pristup za sintezu materijala složene strukture, hijerarhijske organizacije i kontrolisane veličine i oblika [12]. Iako su principi biomineralizacije još uvek slabo poznati, oni su inspirisali naučnike da rade na razvoju novih hibridnih nanostrukturiranih materijala [13,14].

- Sintetske bionanokompozite, koji čine obimnu klasu hibridnih materijala, jer su mogućnosti kombinovanja biopolimera sa nanopunilima izuzetno velike. Pojedinačni elementi, npr. metali, čestice ugljenika, oksidi metala i hidroksidi, karbonati, fosfati, silikati, uključujući minerale gline, su čvrste materije koje se već koriste u pripremi bionanokompozitnih materijala [15]. S druge strane, obilje i dostupnost biopolimera u prirodi je široko rasprostranjeno na našoj planeti. Polimeri prirodnog porekla koji se koriste u pripremi bionanokompozita su najčešće polisaharidi (alginat, pektin, ksantan, itd.), celuloza i hitin, proteini (kolagen, želatina, enzimi), nukleinske kiseline (ribonukleinska kiselina i dezoksiribonukleinska kiselina), kao i određeni poliestri proizvedeni mikroorganizmima kao što je poli(laktid). Do sada su uloženi značajni naponi da se razviju metode procesiranja sintetskih bionanokompozitnih materijala.

Odabrani primeri poznatih bionanokompozitnih materijala prirodnog i sintetskog porekla prikazani su u Tabeli 1.

Tabela 1 Odabrani primeri bionanokompozita prirodnog i sintetskog porekla [16]

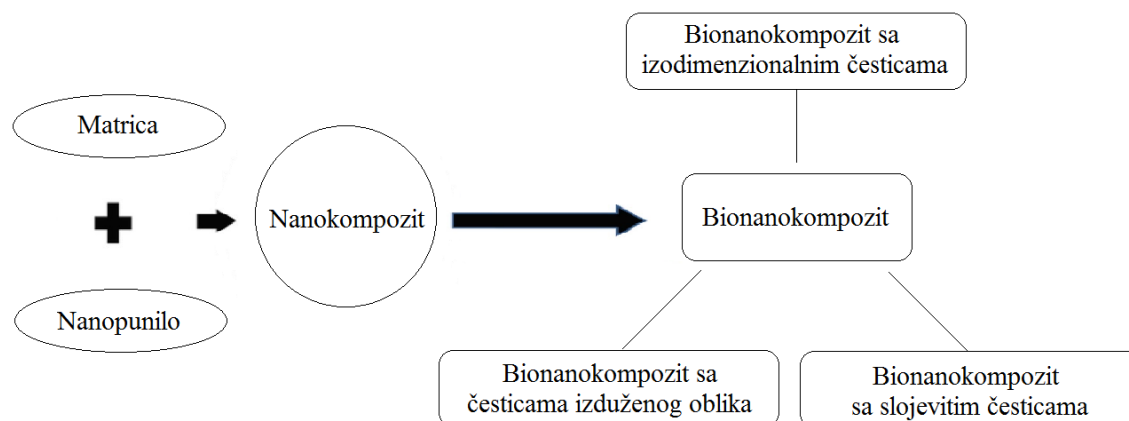
Poreklo		Biopolimer	Nanopunilo	Svojstva
Prirodno	Kost i hrskavica	Kolagen	Hidroksiapatit (HAP)	Složena hijerarhijska struktura koja se sastoji od vlakana kolagena ojačanih nanočesticama HAP.
	Dentin	Kolagen	Hidroksiapatit (HAP)	Kompozitni materijal koji se sastoji od 70% HAP, 20% organskih komponenti i 10% vode.
	Slonovača	Kolagen	Hidroksiapatit (HAP)	Složena arhitektura. Izuzetna mehanička svojstva.
	Sedef	Konhiolin (protein) i elastični biopolimeri, npr. hitin i lustrin	Aragonit	Slojevite ploče aragonita cementirane proteinima. Odlične mehaničke osobine.
Sintetsko		Hitozan i poli(aspartat)	Kalcijum karbonat	Biomimetičko dostizanje veštačkog sedefa.
		Kolagen	Hidroksiapatit (HAP)	Biomimetički porozni skafoldi za regeneraciju kosti.
		Hitozan	Minerali gline (montmorilonit i sepiolit)	Primena jonskih senzora i strukturnih materijala
		PLA	Organske gline	Zeleni nanokompoziti kao biorazgradiva bioplastika.
		Hitozan	Nanočestice zlata	Filmovi za primenu u oblasti biosenzora.
		Hitozan	Ugljenične nanocevi	Biokompatibilna podrška za imobilizaciju enzima u razvoju biosenzora.
		Želatin	Slojeviti perovskit (CsCa ₂ Nb ₃ O ₁₀)	Bionanokompozitni tanki filmovi sa dielektričnim svojstvima.

Bionanokompoziti se mogu klasifikovati u tri grupe prema morfologiji inkorporiranih nanočestica, odnosno u zavisnosti od toga koliko je dimenzija ovih čestica u nanometarskom opsegu (Slika 1) [17,18]:

- Bionanokompozitni materijali sa izodimenzionalnim nanočesticama, kod kojih su tri dimenzije čestica na nanometarskoj skali. Primer ovakvih čestica predstavljaju sferne nanočestice silicijum dioksida ili metala.

- Bionanokompozitni materijali sa česticama izduženog oblika, kod kojih su dve dimenzije čestica na nanometarskoj skali, a treća dimenzija je veća. Primer ovakvih čestica su ugljenične nanocevi ili celulozna monokristalna vlakna (viskeri). Nanočestice izduženog oblika se u velikoj meri proučavaju kao punila čijim dodatkom se mogu dobiti materijali izuzetnih svojstava.

- Bionanokompozitni materijali sa česticama slojevite strukture za koje je svojstveno da je samo jedna dimenzija čestica na nanometarskoj skali. Kod ove grupe materijala čestice su u obliku pločica debljine jednog do nekoliko nanometara i dužine stotine do hiljade nanometara. Primer ovakvih čestica su jednoslojne gline ili slojeviti višeslojni hidroksidi. Slojeviti bionanokompozitni materijali mogu biti flokulirani/fazno odvojeni, interkalirani, kao i eksfolirani (raslojeni).



Slika 1 Vrste bionanokompozitnih materijala u odnosu na dimenzije inkorporiranih čestica

2.1.2 Oblasti primene bionankompozitnih materijala

Bionanokompoziti predstavljaju predmet istraživanja u mnogim oblastima sa širokim brojem primena, od regenerativne medicine do pakovanja hrane. To je dovelo do sve većeg broja naučnih publikacija, čime su se bionanokompozitni materijali izdvojili kao posebna naučna oblast. Tačnije, bionanokompoziti se mogu integrisati u novo polje na granici nauke o materijalima, bioloških nauka i nanotehnologije. Biokompatibilnost i biorazgradivost predstavljaju presudna svojstva za primenu ovih biohibridnih materijala u mnogim oblastima.

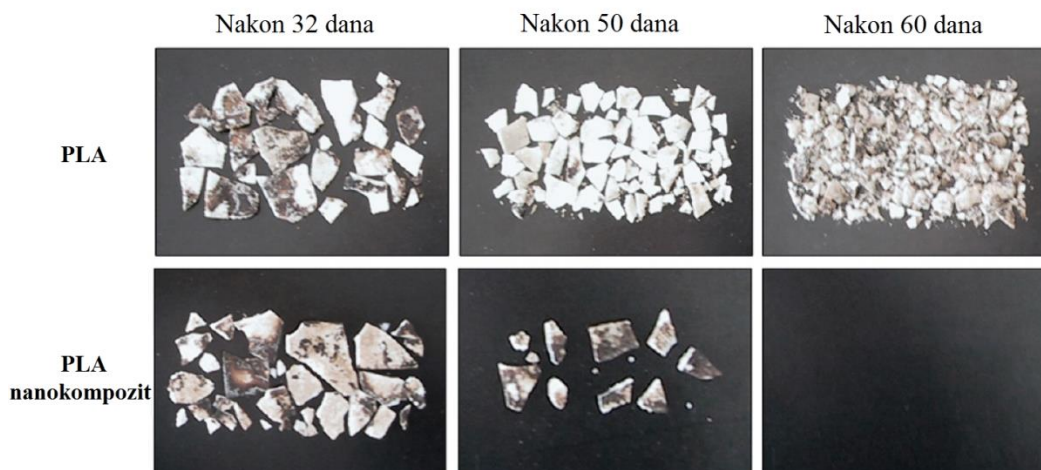
2.1.2.1 Primena bionanokompozita kao „zelenih” materijala

Tendencija korišćenja ekološki prihvatljivih ili „zelenih“ materijala je u značajnom porastu, jer je to jedan od mogućih načina smanjenja zagađenja životne sredine, kao posledice velike količine plastičnog otpada [8]. Ova vrsta materijala se uglavnom koristi kao ambalaža [19], kao i za primene u oblasti biomedicine, poljoprivrede, građevinarstva i prehrambene industrije [8]. Prilikom proizvodnje biopolimera kao ambalažnih materijala, najčešće se sintetski polimeri dobijeni iz nafte zamenjuju biorazgradivim prirodnim polimerima, dobijenim iz obnovljivih prirodnih resursa, poput skroba, celuloze, poli(laktida) ili polikaprolaktona [19]. Na taj način može se uticati na očuvanje životne sredine, kao i na smanjenje zavisnosti od fosilnih sirovina. Drugi razlog za podsticanje proizvodnje ekološki prihvatljivih materijala je velika rasprostranjenost i dostupnost biopolimera u prirodi, među kojima su najzastupljeniji skrob, celuloza i hitin [8].

Obzirom na ogromne prednosti ekološki prihvatljivih materijala i njihovu široku primenu, veliki broj istraživača se bavi razvojem i poboljšanjem svojstava biopolimera. Osnovni cilj je razvoj kompleksnih nanokompozitnih materijala [18,20], koji u svom sastavu umesto najčešće korišćenih polimera za proizvodnju ambalaže (poliolefina (polipropilena i polietilena) i poliamida), sadrže biopolimere, čime nastaju biorazgradivi i ekološki prihvatljivi bionanokompoziti unapređenih svojstava u odnosu na biopolimere bez dodatih nanočestica [21–23]. Prirodni polisaharidi, poput skroba dobijenog iz kukuruza, pšenice, pirinča ili krompira i celuloze i njenih derivata, najvažniji su biopolimeri u razvoju „zelenih“ nanokompozita [4–6, 22–24]. Kao nanopunila se uglavnom koriste prirodni ili sintetski minerali glina, koji se radi boljeg umešavanja najčešće organski modifikuju, čime se dobija interkalirana ili eksfolirana struktura.

Jedan od najčešće korišćenih bionanokompozita je na osnovu poli(laktida), dobijenog iz laktida nastalog fermentacijom kukuruznog skroba, u koji je dodat određeni procenat organski modifikovane gline [8]. Iako je interkalacija u rastopu uobičajeni način pripreme ovih materijala [1,27–29], alternativni postupak je *in situ* polimerizacija prethodno interkaliranih monomera mlečne kiseline, čime nastaju eksfolirane strukture [30]. Primenom oba postupka, nastaju bionanokompoziti poboljšanih termomehaničkih i barijernih svojstava.

Biorazgradivost nanokompozita na osnovu PLA, značajno zavisi od prirode slojevitog silikata i organskog modifikatora, što omogućava podešavanje biorazgradivosti materijala dodavanjem odgovarajuće količine organsko modifikovane gline kao nanopunila (Slika 2).



Slika 2 Rezultati biorazgradnje čistog poli(laktida) i nanokompozita na osnovu poli(laktida) i 4 mas. % organski modifikovane gline [31]

Novi napredak u razvoju „zelenih“ nanokompozita zahteva istraživanja koja se tiču upotrebe alternativnih biopolimera i novih metoda pripreme, kako bi im se poboljšala kompatibilnost sa neorganskim nanopunilima. Stoga se može očekivati da će kontrolisana modifikacija polisaharida i drugih prirodnih polimera, kao i primena različitih „nezagađujućih“ nanopunila, osim silicijum-dioksida i silikata, doprineti razvoju novih formulacija i poboljšanju svojstava novonastalih „zelenih“ nanokompozita [8].

Jedna od najznačajnijih primena bionanokompozita je za pakovanje prehrambenih proizvoda, koje zahteva materijale dobrih mehaničkih i toplotnih svojstava, zajedno sa poboljšanim barijernim svojstvima za kiseonik, ugljen-dioksid, vlagu i UV zračenje [24]. Takva svojstva se postižu dobrim dispergovanjem neorganskih slojevitih čestica u biopolimernoj matrici, čime nastaju krivudave putanje koje otežavaju difuziju gasova kroz hibridne filmove. Razvoj i proizvodnja novih ambalažnih materijala proizvedenih od biopolimera, trenutno je veoma aktuelna tema. Razlog tome je sve veća potražnja za visokokvalitetnim proizvodima, jer se dodavanjem biološki aktivnih supstanci kao što su

antioksidanti, fungicidi, antimikrobna sredstva i sl., može proširiti polje njihove primene. Konkretno, ova dodatna biofunktionalna svojstva povećavaju potencijalnu primenu bionanokompozita u oblasti aktivne ambalaže, na primer, poboljšavanjem kvaliteta hrane i produženjem roka trajanja [32,33]. Uzevši u obzir kontinuirani porast naučnih publikacija posvećenih poli(laktidu) u poslednjih nekoliko godina, stiče se utisak da je PLA trenutno najzastupljeniji polimer u oblasti bionanokompozitnih materijala [31,34].

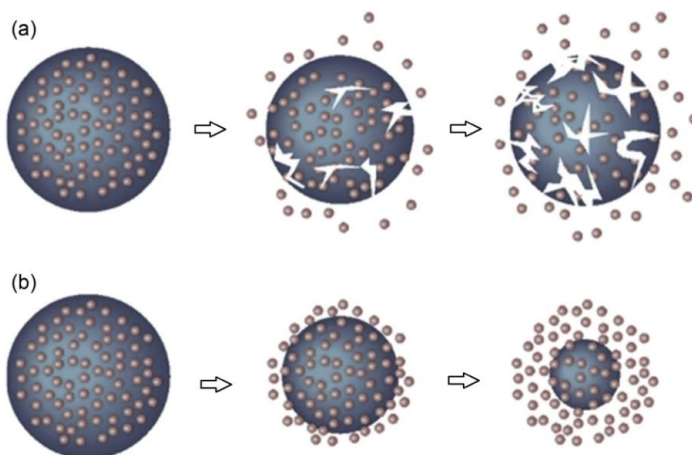
2.1.2.2 Primena bionanokompozita u medicini

Zbog svoje biokompatibilnosti, jedna od glavnih primena bionanokompozita odnosi se na polje medicine, uključujući regenerativnu medicinu i kontrolisano oslobađanje medikamenata [35]. Značajni primeri bionanokompozita odnose se na obloge za previjanje rana, sisteme za dostavu lekova, polazne potpore (engl. *scaffolds*) za inženjerstvo tkiva, vaskularne graftove i medicinske implantate [36,37].

Biokompatibilni materijali koji uključuju biopolimere, poput kolagena i poli(laktida), najčešće su proučavani materijali za regeneraciju oštećenih tkiva, delujući kao veštačka potpora za rast ćelija. Neophodna svojstva koja ove bioresorbujuće potpore moraju posedovati su: biokompatibilnost, makroporoznost, odgovarajuća mehanička svojstva i kontrolisana biorazgradivost, jer brzina biorazgradnje mora biti uravnotežena sa brzinom kojom se tkivo regeneriše [38,39]. Primenom koštanih implantata na osnovu kolagena u kombinaciji sa hidroksiapatitom (HAP) pokušavaju se oponašati nanostruktura, poroznost, hrapavost površine i mehanička svojstva prirodne kosti [40,41]. U tu svrhu se koriste i drugi prirodni polimeri, kao što su alginat, hitozan ili poli(laktid) [42]. Radi boljeg transporta hranljivih materija i metaboličkih produkata, neophodno je postići odgovarajuću makroporoznost sa međusobno povezanim porama, što se postiže stvaranjem bionanokompozita penaste strukture [43]. Ovakvi bionanokompoziti, primenjeni kao implantati u regenerativnoj medicini, mogu se istovremeno koristiti i kao rezervoari lekova [44]. I druga jedinjenja, kao što su vitamini i sl., takođe se mogu ugraditi u bionanokompozitni materijal pre implantacije [45].

Zbog biokompatibilnosti i mogućnosti postizanja malih dimenzija, bionanokompoziti su pogodni za primenu u sistemima za kontrolisanu dostavu lekova. Do otpuštanja aktivnih

supstanci dolazi usled erozije čestica polimernog materijala, koja se može odvijati kroz difuziju, bubrenje i kontrolisanu eroziju. Razlikuju se dve vrste erozionog procesa biorazgradivih polimera, erozija iz mase i površinska erozija [46] (Slika 3), ali su kod većine polimernih materijala prisutna oba mehanizma erodiranja. Funkcionalni bionanokompoziti koji mogu da sadrže magnetne nanočestice u kombinaciji sa biokompatibilnim i biorazgradivim polimerima, takođe su pogodni za kontrolisanu dostavu lekova. Kompozitna nanovlakna na osnovu magnetita i poli(hidroksietilmetakrilata) (PHEMA) ili PLA dobijena elektrospining tehnikom, poseduju superparamagnetna svojstva, čime se omogućava njihovo vođenje pomoću spoljnih magnetnih polja u cilju akumulacije materijala u željenom području i oslobodanja leka [47].



Slika 3 Biorazgradivi sistemi za kontrolisanu dostavu lekova: a) erozijom iz mase, b) površinskom erozijom

2.1.2.3 Bionanokompoziti za funkcionalne primene

Iako se materijali koji se koriste za kontrolisanu dostavu lekova u medicini, ili u oblasti aktivne ambalaže, mogu takođe smatrati funkcionalnim bionanokompozitima, u ovom odeljku fokus je na hibridnim materijalima sa funkcionalnim svojstvima koja im omogućavaju korišćenje u elektrohemijskim, optičkim ili fotoelektričnim uređajima. Ovo je nova oblast primene bionanokompozita kod koje dolazi do izražaja funkcionalnost sastavnih komponenti, sa mogućnošću razvoja sinergističkih interakcija između njih.

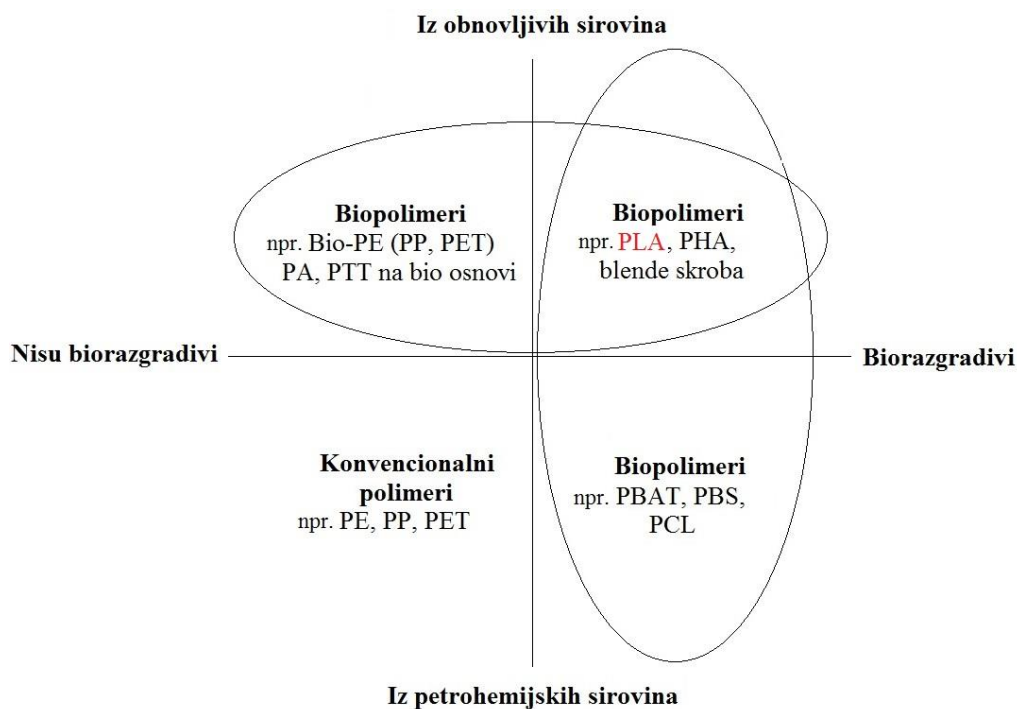
Materijali dobijeni interkalacijom naelektrisanih polisaharida (hitozana, karagenana, alginata) u međuslojni prostor neorganskih slojevitih čestica, mogu se koristiti kao aktivne faze u potencimetrijskim sensorima [48,49]. Ova vrsta materijala se može primeniti i za dobijanje hemijski modifikovanih elektroda koje su vrlo stabilne i pokazuju brz i precizan odgovor na elektrokatalitičku oksidaciju [50]. Različite neorganske čestice koriste se kao zaštitne matrice za imobilizaciju enzima, čime nastaju bioaktivni nanokompoziti koji se mogu integrisati u biosenzorne uređaje i bioreaktore. Trend razvoja biosenzora je upotreba slojevitih materijala poput katjonskih glina kao efikasne matrice za enzime. Konkretno, laponit je uspešno korišćen za dobijanje bioelektroda za određivanje galaktoze [51].

Silicijumske matrice se u velikoj meri primenjuju za imobilizaciju proteina, enzima i antitela, kao i gljivica i bakterija, pošto mogu nastati jednostavnim hemijskim procedurama iz različitih prekursorskih alkoksisilana [52,53]. Na osnovu ovog otkrića, razvijeni su optički i elektrohemijski sol-gel biosenzori dugotrajne stabilnosti. Osim baktericidnih, bionanokompoziti sa inkorporiranim nanočesticama metala (npr. srebra i zlata) su veoma značajni i zbog dobrih optičkih svojstava. Primer takvog sistema je hidrogel želatina u koji su dodate čestice srebra [54].

Funkcionalni bionanokompoziti mogu se koristiti i za dobijanje membrana, superapsorbenasa, kao i boja za vodoosetljivu inkdžet štampu. Kod pripreme paropropustljivih membrana na osnovu sistema alginat-montmorilonit, hidrofilni karakter čestica gline određuje prioritetni put vode u odnosu na rastvarače npr. izopropanol, 1,4-dioksan, tetrahidrofur, jer se dehidracija membrane povećava sa povećanjem udela gline u kompozitu [55]. Visoki afinitet bionanokompozita na osnovu gline prema vodi je jedna od glavnih prednosti za njihov razvoj kao superapsorbirajućih materijala. Formiranjem nanokompozita hitozan-glina sa poliakrilnom matricom, nastaju hidrofilni superapsorbirajući materijali poboljšane adsorpcije i fotostabilnosti [56]. Vodene suspenzije ugljeničnih nanocevi i biopolimera gelan i ksantan gume, mogu se primeniti kao boje za štampu na prozirnim plastičnim podlogama, od npr poli(etilentereftalata), čime se dobijaju tanki kompozitni filmovi koji nisu osetljivi na isparavanje rastvarača, već samo vode [57].

2.2. Poli(laktid)

Polimerni materijali se mogu podeliti u četiri karakteristične grupe koje se mogu pozicionirati na koordinatnom sistemu na kome horizontalna osa pokazuje biorazgradivost polimera, a vertikalna, izvor sirovina iz kojih se polimer dobija (petrohemijske ili obnovljive) (Slika 4) [58]. Na prikazanom koordinatnom sistemu poli(laktid) (PLA) se nalazi u grupi polimera koji se dobijaju iz obnovljivih sirovina, a ujedno su i biorazgradivi, zbog čega se ističe kao jedan od najinteresantnijih biopolimernih materijala današnjice. Sinteza poli(laktida) se može izvesti sa visokim prinosom i značajnim uticajem na molekulsku masu. Dobijeni polimer se odlikuje biokompatibilnošću i ima relativno dobra svojstva uporediva sa mnogim termoplastičnim sintetskim polimerima dobijenim iz fosilnih sirovina. PLA ima zadovoljavajuća optička, fizička, mehanička i barijerna svojstva u poređenju sa sintetskim polimerima poput polietilena visoke gustine (HDPE), polistirena (PS), polipropilena (PP) i polietilena tefalata (PET) (Tabela 2) [59].



Slika 4 Pozicija poli(laktida) na koordinatnom sistemu polimernih materijala organizovanom prema biorazgradivosti i vrsti sirovina iz kojih su dobijeni

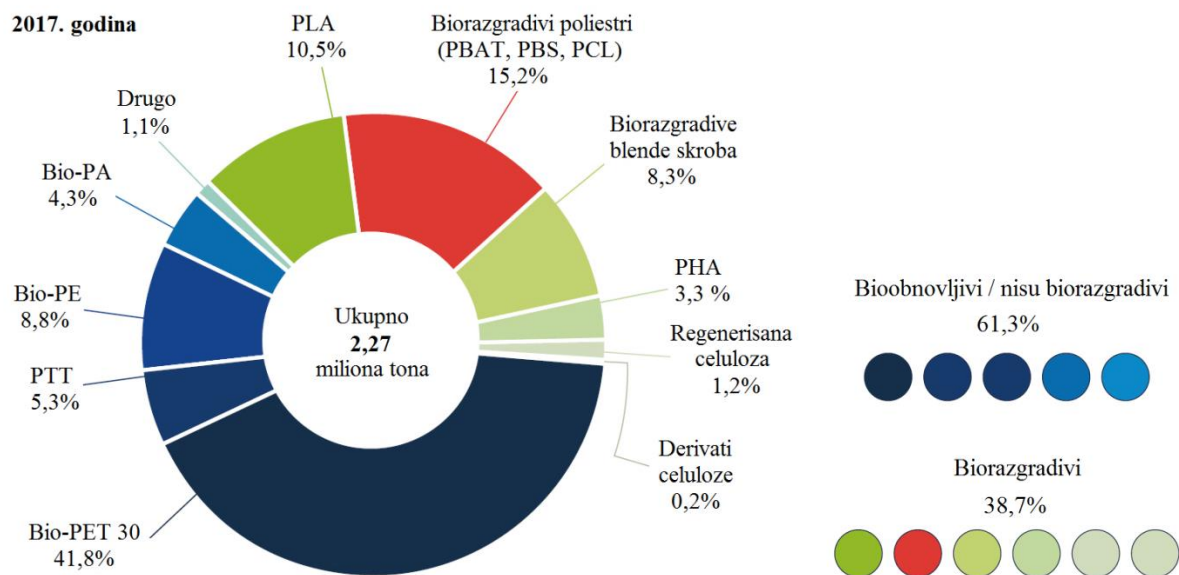
Tabela 2 Svojstva nekih polimernih termoplastičnih materijala

Svojstvo	Polilaktid (PLA)	Polietilen (PE)	Polistiren (PS)	Polietilen (PP)	Polietilen tereftalat (PET)
Biokompatibilnost	+	+	-	-	-
Biorazgradivost	+	-	-	-	-
Termoplastičnost	+	+	+	+	+

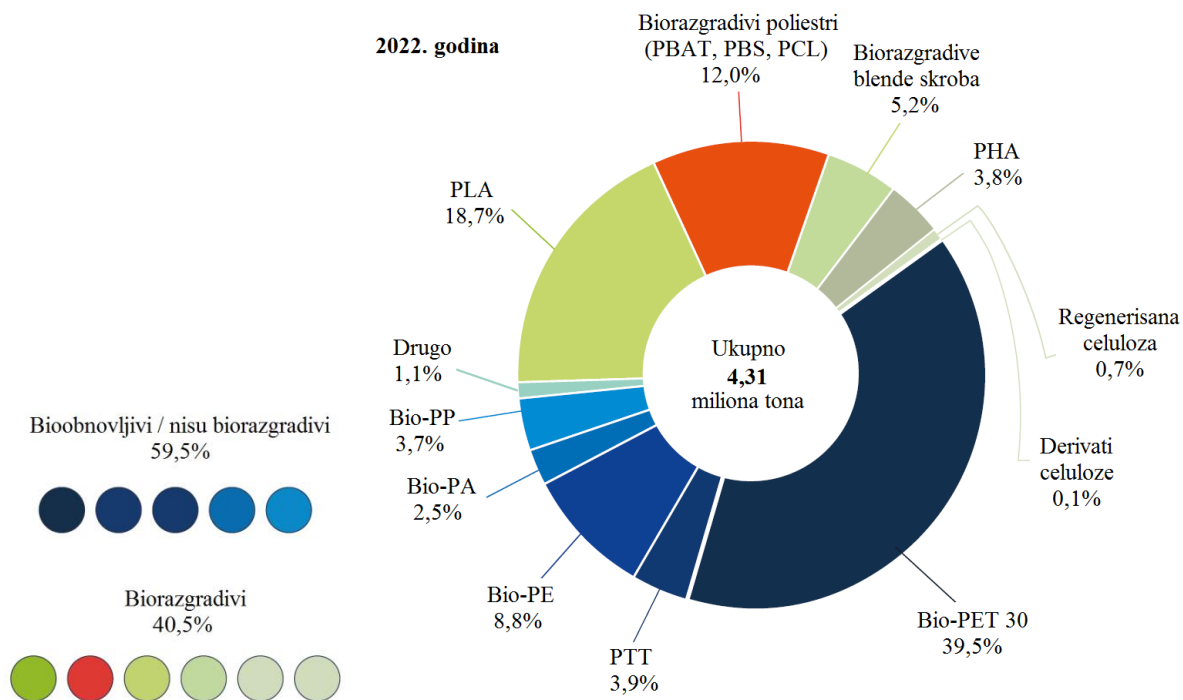
* „+” dobro, „-” loše

Poli(laktid) daje značajan doprinos održivom razvoju, jer se u potpunosti dobija iz obnovljivih resursa, čime mu je proces proizvodnje održiv [31]. Takođe, upotreba materijala na osnovu poli(laktida) može značajno doprineti kontroli emisije gasova sa efektom staklene bašte, usled apsorpcije ugljenika tokom rasta biljaka i moguće potpune biorazgradivosti PLA matrice [60,61]. Na kraju svog životnog ciklusa, proizvodi od PLA se mogu direktno kompostirati ili spaliti, čime se poli(laktid) može razgraditi na ugljen dioksid i vodu ili pretvoriti u energiju. Zbog svih ovih karakteristika, PLA dobija značajnu pažnju kao zamena za polimere na bazi fosilnih sirovina, što ga čini jednim od najperspektivnijih i široko korišćenih biopolimera.

Za preradu poli(laktida) može se koristiti već postojeća proizvodna oprema, koja je projektovana i prvobitno namenjena za preradu polimera petrohemijske industrije. Ova činjenica čini poli(laktid) relativno isplativim za proizvodnju. Shodno tome, kao i svim prethodno iznešenim prednostima koje odlikuju ovaj polimerni materijal, PLA se značajno ističe po obimu proizvodnje u odnosu na druge bioplastične materijale (Slike 5 i 6). Na osnovu podataka prikazanih na slikama može se zaključiti da upravo poli(laktid), kao i biopolipropilen, većinski doprinose porastu proizvodnje bioplastike predviđenom u 2022. godini. Naime, u 2017. godini ukupni proizvodni kapaciteti bioplastičnih materijala iznosili su 2,27 miliona tona, dok se za 2022. godinu predviđa proizvodnja od 4,31 miliona tona, što predstavlja porast za čak 190 %.



Slika 5 Proizvodni kapaciteti bioplastičnih materijala u odnosu na vrstu, u 2017. godini [62]

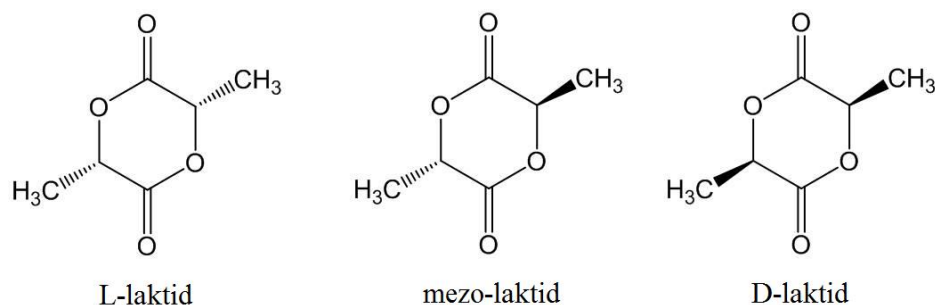


Slika 6 Proizvodni kapaciteti bioplastičnih materijala u odnosu na vrstu, predviđeni za 2022. godinu [62]

Ipak, određene specifične primene materijala na osnovu poli(laktida) zahtevaju poboljšanje nekih njegovih svojstava, posebno toplotnih i mehaničkih. Jedan od načina prevazilaženja ovog problema je upravo strukturiranje bionanokompozitnih materijala na osnovu poli(laktida), koje daje veliki prostor za razvoj nove klase hibridnih materijala sa specifičnim performansama. Intenzivna su istraživanja kako da se unapredi funkcionalnost PLA nankompozita, kako bi se postiglo sveukupno poboljšanje svojstava ovih materijala. Varijacija nanopunila sa različitim funkcijama, može dovesti do brojnih primena bionokompozitnih materijala, uključujući ekološku ambalažu, građevinske materijale, delove za automobilsku industriju, kao i primene u oblasti biomedicine i farmacije [31].

2.2.1 Struktura i svojstva poli(laktida)

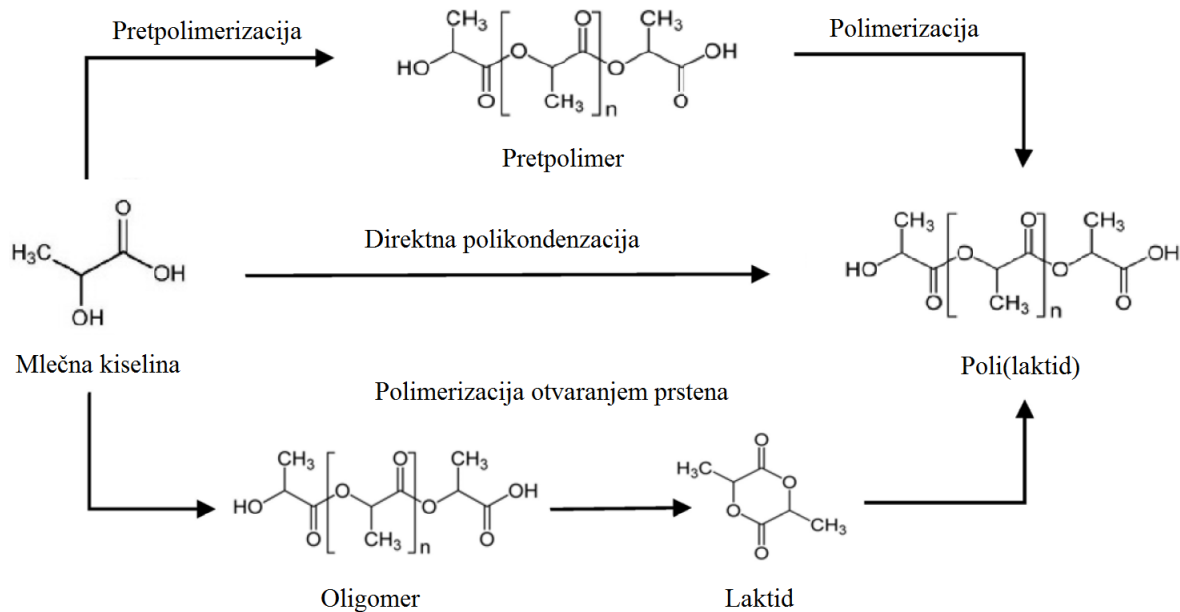
Poli(laktid) se sintetiše iz laktida (cikličnog diestra mlečne kiseline), dok poli(mlečna kiselina) predstavlja polimer koji je dobijen iz mlečne kiseline, mada se nekada i polimer laktida označava kao, poli(mlečna kiselina), jer obe forme imaju iste ponavljajuće konstitutivne jedinice, $H-[OCH(CH_3)CO]_n-OH$ [63]. Mlečna kiselina je hiralni molekul i javlja se u dve različite optički aktivne stereoizomerne forme. Shodno tome, tri različita laktida se mogu formirati: L-laktid, D-laktid i optički neaktivan mezo-laktid (Slika 7). Racemska smeša, 1:1 L i D-laktida, se uglavnom naziva D,L-laktid [63]. Poli(laktid) postoji u tri različita stereochemijska oblika: poli(D-laktid) (PDLA), poli(L-laktid) (PLLA) i poli(DL-laktid) (PDLLA) [23] i njegova svojstva značajno zavise od izomera mlečne kiseline koji ulaze u proces polimerizacije.



Slika 7 Konfiguracije L, mezo i D laktida

Mlečna kiselina se može dobiti fermentacijom ugljenih hidrata ili hemijskom sintezom, mada je fermentacija ipak dominantan postupak [64,65]. Mikrobiološkom fermentacijom ugljenih hidrata mlečna kiselina se dobija iz jeftinih bioobnovljivih izvora, biljnog ili životinjskog porekla. Za dobijanje mlečne kiseline može se koristiti značajan deo jedinjenja, odnosno šećera, koji su u svakodnevnoj upotrebi i koji se dobijaju iz poljoprivrednih nusproizvoda. Ovi šećeri najčešće obuhvataju glukozu, maltozu i dekstrozu iz kukuruza ili skroba krompira, sukrozu iz trske ili šećerne repe i laktozu iz surutke [63].

Brojni su postupci sinteze poli(laktida) koji se mogu pronaći u literaturi, a kojima se dobijaju materijali različitih fizičkih i hemijskih svojstava. Generalno, mogu se izdvojiti tri dominantna postupka za dobijanje poli(laktida) iz mlečne kiseline (Slika 8) [66]. Direktnom polikondenzacijom dobija se PLA male molske mase, što može nepovoljno uticati na njegova mehanička svojstva. U cilju povećanja molekulske mase primenjuju se različiti dodaci, kao što su agensi za ubrzavanje esterifikacije ili kuplovanja, čime se i poskupljuje proces i menjaju kinetički parametri reakcije [67]. Dvostepenom polimerizacijom može se dobiti poli(laktid) veće molske mase, ali je i dalje prisutno ograničenje usled ravnotežne reakcije polikondenzacije zbog hidrolize estarskih veza [68].



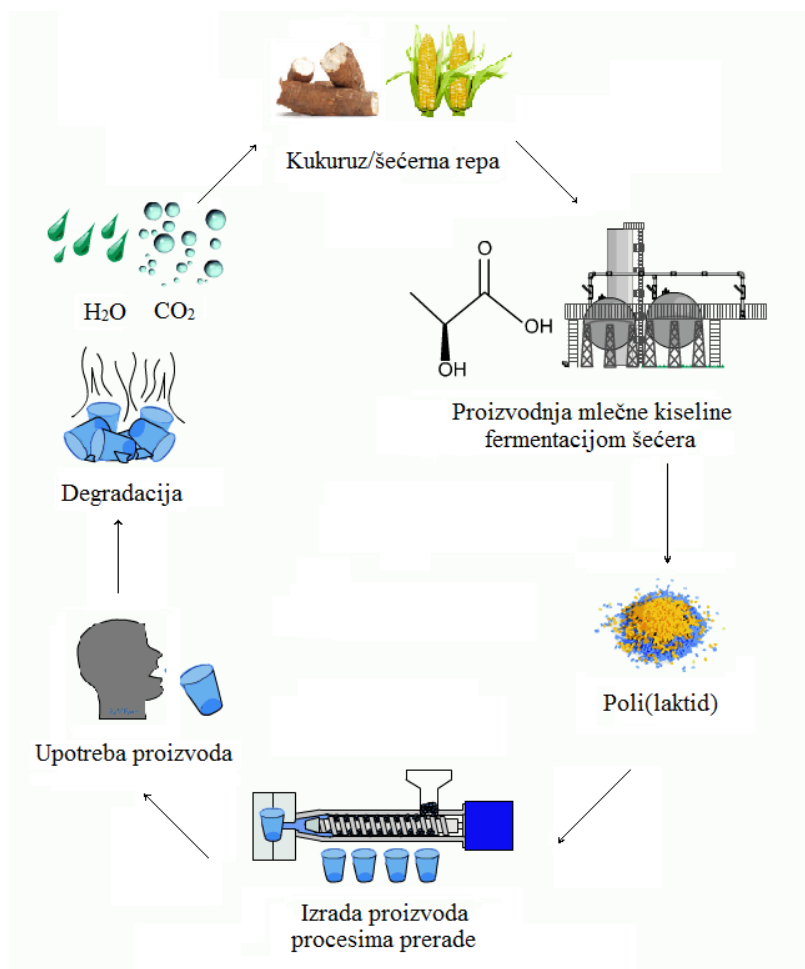
Slika 8 Sinteza poli(laktida) iz mlečne kiseline

Polimerizacija otvaranjem prstena je najzastupljenija metoda sinteze poli(laktida), prvenstveno zbog mogućnosti precizne kontrole strukture i variranja svojstava ovog polimera [68]. Pri polimerizaciji otvaranjem prstena, mlečna kiselina prvo polimerizuje u oligomer, koji katalitički depolimerizuje u ciklični dimer, odnosno laktid. Zatim se prsten laktida otvara da bi se formirao PLA velike molske mase (Slika 8). Zapravo, ovo je najčešće korišćen metod u industrijskoj proizvodnji poli(laktida) [66]. Polimerizacija otvaranjem prstena laktida može se voditi katjonskim, anjonskim i nejonskim mehanizmom insertovanja, a reakcija se može odvijati u rastopu ili u masi, u rastvoru, ili u emulziji [63]. Za postizanje velikih molskih masa, polimerizacija laktida se uobičajeno izvodi na visokoj temperaturi, sa malom koncentracijom inicijatora i dugim vremenom polimerizacije [63].

Kao što je već prethodno rečeno, PLA je termoplastični polimer, a svrstava se u grupu sintetskih alifatskih poliestara, čiji stepen kristalnosti značajno zavisi od uslova polimerizacije. Svojstva poli(laktida) odgovaraju velikom broju metoda prerade kao što su oblikovanje injektovanjem, obrazovanje filmova, oblikovanje duvanjem, ekstruzija, termoformiranje, pređenje vlakana itd. Usled relativno niske vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje, u odnosu na druge termoplastične polimere, poli(laktid) ima lošu toplotnu otpornost, koja mu ograničava širu upotrebu. PLA poseduje relativno dobra mehanička svojstva u odnosu na druge biopolimerne materijale, odlikuje se dobrom prekidnom čvrstoćom i modulom elastičnosti, ali njegove vrednosti prekidnog izduženja (do 10 %) ograničavaju mu primenu u brojnim oblastima. Poboljšanje toplotnih i mehaničkih svojstava poli(laktida) može se postići na razne načine, između ostalog modifikacijom njegovog hemijskog sastava i molekularnih karakteristika, pravljenjem blendi ili korišćenjem nanotehnologija u struktuiranju dobijenih novih tipova materijala na osnovu PLA.

Slika 9 prikazuje životni ciklus poli(laktida), koji počinje od bioobnovljivih resursa, kao što su kukuruz ili šećerna repa, čijom fermentacijom se dobija mlečna kiselina, koja se dalje prevodi u PLA. Preradom poli(laktida) dobijaju se finalni proizvodi, koji nakon upotrebe najčešće podležu procesu razgradnje, koja kao finalne proizvode daje vodu i ugljen dioksid, na osnovu kojih se ponovo mogu dobiti bioobnovljivi resursi, čime se zatvara životni ciklus ovog polimernog materijala. PLA se ne razgrađuje lako dejstvom enzima kao što su prirodne bakterije, prema tome, proizvodi na osnovu poli(laktida) su stabilni u prirodnom okruženju.

Za postepenu hidrolizu ili biorazgradnju poli(laktida) potrebno je okruženje sa povišenom temperaturom i vlažnošću. PLA degradira hidrolizom esterskih grupa glavnog lanca, a brzina razgradnje zavisi od brojnih faktora kao što su prvenstveno kristalnost, molska masa i raspodela polimernih lanaca.



Slika 9 Životni ciklus poli(laktida)

Brzina razgradnje poli(laktida) predstavlja bitno svojstvo pri njegovoj primeni u oblasti medicine, u kojoj se najčešće koristi kao materijal za hirurške konce, potpore, sredstva za kontrolisanu dostavu lekova, nosače za privremenu unutrašnju fiksaciju fraktura itd [69]. Brojne primene u oblasti biomedicine poli(laktidu) pruža njegova biokompatibilnost, jer hidroliza PLA u fiziološkim medijima daje mlečnu kiselinu, odnosno netoksičnu komponentu koja se iz organizma eliminiše kroz Krebsov ciklus kao H₂O i CO₂ [63].

Američka agencija za hranu i lekove (engl. *Food and Drug Administration, FDA*) odobrila je poli(laktid) kao biološki bezbedan [70]. Stoga je pored njegove primene u biomedicini, značajno zastupljen i kao ambalažni materijal, posebno za pakovanje prehrambenih proizvoda, sa kratkim rokom upotrebe. Upravo svojstva kao što su termoplastičnost, birazgradivost, dobra preradljivost, transparentnost, relativna hidrofobnost i mogućnost štampe, kao i antibakterijska i fungicidna svojstva, čine PLA atraktivnim ambalažnim materijalom. Za povećanje primene poli(laktida) kao ambalažnog materijala potrebno je unaprediti njegovu toplotnu stabilnost, kao i barijerna svojstva i sniziti cenu koštanja.

Uprkos sposobnosti biorazgradnje kada je izložen pogodnim uslovima razgradnje tokom određenog vremenskog perioda, PLA je izuzetno otporan pri primeni u uobičajenim uslovima. Stoga se poli(laktid) sve češće primenjuje kao materijal za tehničke primene, posebno u oblasti automobilske industrije (za izradu delova automobila kao što su vrata, prostirke ili sedišta), odeće ili elektronike (za izradu delova kućišta računara i mobilnih telefona) [71].

Budući razvoj materijala na osnovu poli(laktida) uslovljen je tržišnom cenom PLA proizvoda, jer je ona i dalje relativno visoka, što značajno škodi dostizanju njihove proizvodnje i primene u širokim razmerama. Iz tog razloga, potrebno je razviti cenovno povoljne metode modifikacije kojima se mogu dobiti materijali željenih svojstava. U tom su smislu bitna sledeća stanovišta [72,73]:

- Modifikacija PLA matrice dodavanjem punila niske cene, kao što su neorganska punila i vlakna, što može u velikoj meri smanjiti cenu PLA materijala.
- Kontinuirano istraživanje i pronalazak novih oblasti primena materijala na osnovu poli(laktida), pravljenjem njegovih proizvoda sa dodatnom vrednošću i novim funkcionalnostima.

2.2.2 Bionanokompoziti na osnovu poli(laktida)

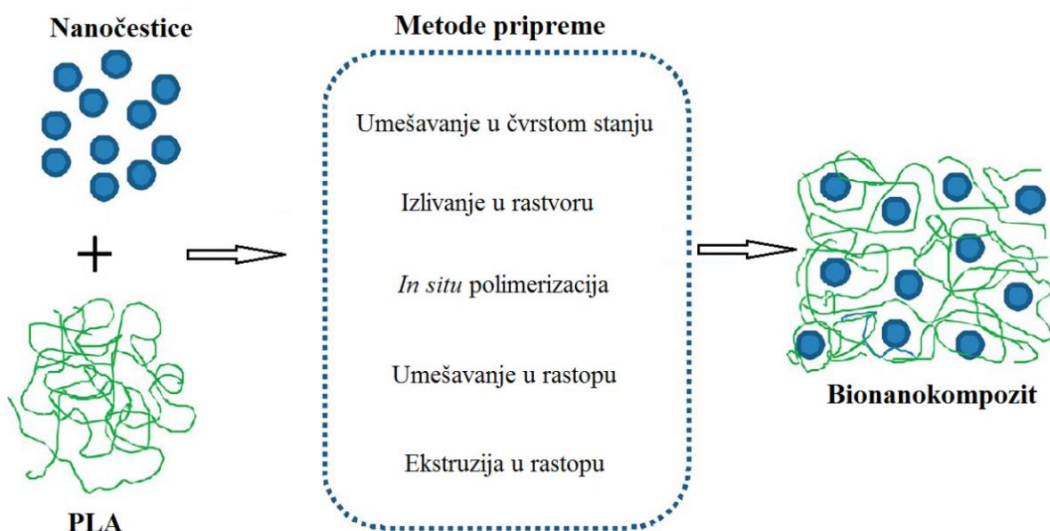
Mala toplotna i dimenziona stabilnost, kao i nedostatak nekih drugih specifičnih svojstava (otpornost na gorenje, barijerna svojstva), ograničavaju primenu poli(laktida) u brojnim oblastima, posebno za primene pri kojima se zahteva njegova stabilnost u dužem vremenskom periodu [74]. Strukturiranjem nanokompozitnih materijala na osnovu poli(laktida) pruža se mogućnost za razvoj bionanokompozita željenih svojstava. Do sada je razmatran veliki broj različitih vrsta nanočestica u cilju unapređenja, kao i postizanja dodatnih funkcionalnih svojstava materijala na osnovu PLA [74]. Dodatak nanopunila dovodi do poboljšanja svojstava poli(laktida), koja se ogledaju u većim vrednostima modula elastičnosti, prekidne čvrstoće, poboljšanoj toplotnoj stabilnosti, smanjenoj propustljivosti na gasove, povećanom stepenu razgradivosti polimera itd [74]. Da bi PLA bio konkurentan najčešće korišćenim polimerima dobijenim iz petrohemijskih sirovina, njegove tehničke performanse se moraju unaprediti, bez ugrožavanja inherentnih *zelenih* svojstava. Na primer, da bi se PLA mogao koristiti kao ambalažni materijal, njegova žilavost i propustljivost za kiseonik i vodenu paru moraju biti poboljšani. S druge strane, za primenu u auto industriji, svojstva savijanja, temperatura toplotne distorzije, otpornost na udar, kao i dugotrajnost delova dobijenih injektiranjem poli(laktida), moraju odgovarati specifičnim zahtevima. Trenutna postavka stvari je takva da ni filmovi na osnovu PLA, kao ni delovi dobijeni njegovom preradom procesom injektiranja, ne mogu da zadovolje zahteve koji se za njih postavljaju u ambalažnoj i automobilske industriji [31]. Drugi veoma važan nedostatak poli(laktida) jeste njegova relativno mala brzina kristalizacije. Budući da je PLA semikristalan polimer, kontrolisana brzina kristalizacije i morfološka svojstva, imaju veliki uticaj na njegova mehanička svojstva i biorazgradivost [31].

Danas je PLA najviše korišćen biorazgradivi polimer za biomedicinske primene, jer poseduje dobru biokompatibilnost, može da se sintetiše pod kontrolisanim uslovima, što omogućava regulaciju njegovih mehaničkih svojstava i brzine biorazgradnje [61,75]. Međutim, uprkos svemu tome, ne poseduje neka fundamentalna svojstva biomaterijala. Na primer, poli(laktid) koji se koristi u inženjerstvu tkiva, trebalo bi ne samo da stimuliše i podupire rast tkiva, već takođe, brzina rasta novog tkiva treba da bude jednaka brzini

razgradnje poli(laktida). Pored toga, potpore od PLA bi trebalo da obezbede strukturalnu stabilnost tokom rasta tkiva. Kao posledica toga, razvoj višekomponentnih funkcionalnih materijala na osnovu PLA, kao i proizvodnja PLA bionanokompozita primenom principa biomimetičkog koncepta, nalaze se u fokusu naučne javnosti [31].

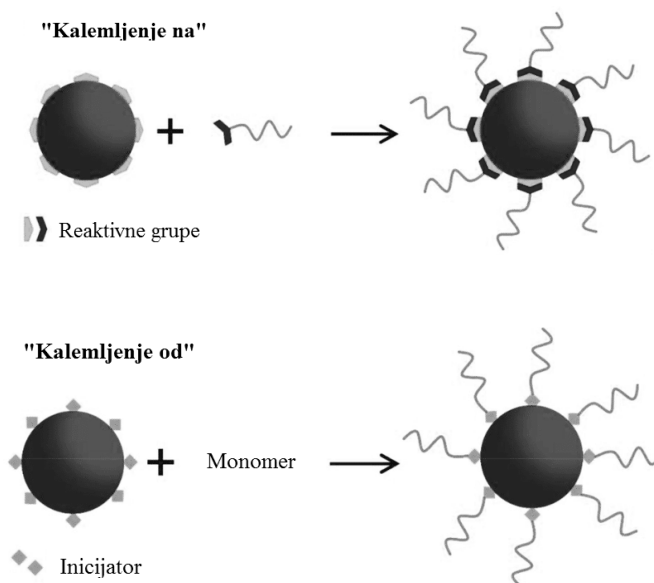
Poslednjih godina razvijen je veliki broj metoda za dobijanje nanokompozita na osnovu PLA (Slika 10) [23,76]. Prilikom pripreme nanokompozita, najvažnije je postići dobru disperziju nanopunila u polimernoj matrici, u cilju poboljšanja njihove kontaktne površine, a samim tim i interakcije. Kod bionanokompozita na osnovu PLA, primarni cilj je da se pronade adekvatan hemizam koji će obezbediti termodinamičke uslove za dispergovanje punila na nano nivou. S tim u vezi, istraživači koriste dva pristupa. Jedan pristup uključuje funkcionalizaciju PLA matrice primenom postupka kopolimerizacije, kalemljenja ili formiranja blendi sa drugim polimerima. Drugi pristup se odnosi na funkcionalizaciju površine nanočestica u cilju poboljšanja kompatibilnosti sa PLA matricom [31].

Pored najčešće korišćenih nanopunila, kao što su glina, ugljenične nanocevi i druga organska i neorganska punila, kao što je silicijum-dioksid, polihedralni oligomerni silseshioksan (POSS), titanium-dioksid, nanočestice srebra, nanokristalna celuloza i skrob, štapićasta punila na osnovu visokokristalne celuloze, koriste se za unapređenje fizičkih svojstava poli(laktida) [31]. Pri primeni nanočestica gline slojevite strukture, koriste se principi jonoizmenjivačke hemije, kako bi se smanjilo dejstvo Van der Valsovih sila između slojeva silikata i omogućilo raslojavanje, odnosno, umetanje polimerne matrice između monoslojeva [23]. Među metodama pripreme PLA bionanokompozita (Slika 10), obećavajuću ulogu imaju mešanje u rastopu i postupak ekstruzije, zbog njihove jednostavnosti, kompatibilnosti sa postojećom opremom za preradu polimera i ekološke prihvatljivosti, jer se izvode bez upotrebe štetnih organskih rastvarača.



Slika 10 Metode pripreme bionanokompozita na osnovu poli(laktida) [31]

Da bi se optimizovali uslovi prerade u rastopu, važno je postići disperziju čestica na nano nivou, a istovremeno osigurati strukturalni integritet nanočestica (posebno ugljeničnih nanocevi). Često primenjivane metode za vezivanje poli(laktida) na nanočestice su: „kalemljene na“ i „kalemljenje od“ i njihov šematski prikaz ilustrovan je na Slici 11. Uslovi dobijanja bionanokompozita na osnovu PLA trebalo bi da imaju minimalne štetne efekte na polimernu matricu.



Slika 11 Šematski prikaz metoda površinske funkcionalizacije nanočestica polimerima

Komercijalna proizvodnja bionanokompozita kontrolisane disperzije nanopunila još predstavlja veliki izazov. Problemi koji se javljaju pri snabdevanju nanopunilima, predstavljaju jedan od osnovnih razloga. Pored toga, dobro uspostavljena relacija između strukture i svojstava bionanokompozita je ključna za dizajn materijala željenih svojstava koji bi se mogli plasirati na tržište. Drugi važan aspekt jeste razumevanje toksikoloških efekata i farmakološkog razvoja nanopunila i bionanokompozitnih materijala.

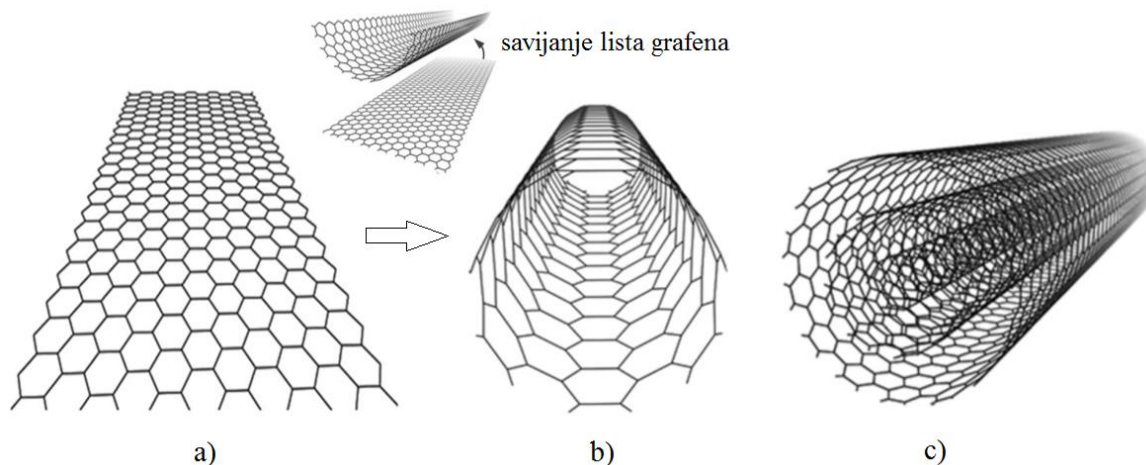
2.3. Ugljenične nanocevi

Od kada su otkrivene 1991. godine, ugljenične nanocevi postaju predmet interesovanja naučne i stručne javnosti, posebno za primene u oblasti polimernih kompozitnih materijala. Veliki odnos dužine i prečnika nanocevi rezultuje u njihovim jedinstvenim molekularnim, mehaničkim i električnim svojstvima. Takve proporcije dovode do toga da se ugljenične nanocevi posmatraju gotovo kao jednodimenzionalne, pa se većina studija bavi izučavanjem uticaja jednodimenzionalne strukture nanocevi na krajnja svojstva materijala [77].

2.3.1 Strukturna svojstva ugljeničnih nanocevi

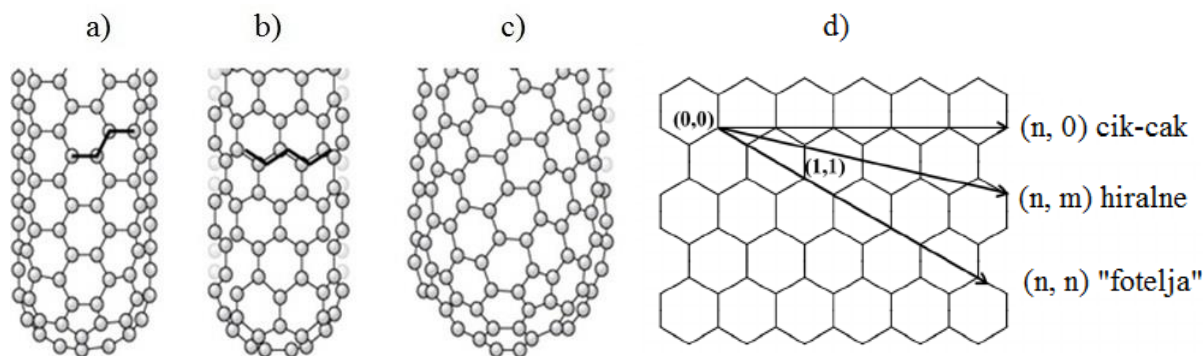
Ugljenične nanocevi (engl. *Carbon Nanotubes, CNT*) predstavljaju alotropsku modifikaciju ugljenika sastavljenu iz sp^2 hibridizovanih C-atoma organizovanih u šestočlane prstenove. Nanocevi su opisane kao šuplji cilindri dobijeni uvijanjem jednog ili više listova grafena, koji predstavljaju planarno raspoređene šestočlane prstenove sa jednostrukim i dvostrukim C-C vezama (Slika 12a). Ove cilindrične strukture se javljaju u dve forme, kao jednoslojne i višeslojne nanocevi. Jednoslojne ugljenične nanocevi (engl. *Single-walled Carbon Nanotubes, SWCNT*) sastoje se od jednog lista grafena savijenog u cilindar koji je na oba kraja zatvoren mrežom ugljeničnih atoma organizovanih polusferno (Slika 12b). Ovo zatvaranje cilindra rezultat je uključivanja pentagonalnih i heptagonalnih C-C struktura tokom procesa rasta. Višeslojne ugljenične nanocevi (engl. *Multi-walled Carbon Nanotubes, MWCNT*) se sastoje od nekoliko koncentrično savijenih listova grafena (Slika 12c). Višeslojne

ugljenične nanocevi imaju generalno veće prečnike (2,5-100 nm) u odnosu na jednoslojne (0,6-2,4 nm) i sastoje se iz različitog broja koncentrično postavljenih jednoslojnih nanocevi, sa međuslojnim razmakom od oko 0,3 nm [78]. Jednoslojne nanocevi imaju bolje definisan prečnik, dok su strukturni nedostaci verovatniji za višeslojne nanocevi, što rezultuje u njihovoj manjoj strukturnoj stabilnosti [79].



Slika 12 Struktura ugljeničnih nanomaterijala: a) grafen, b) jednoslojne ugljenične nanocevi, c) višeslojne ugljenične nanocevi.

Hiralnost jednoslojnih ugljeničnih nanocevi dobijena je na osnovu hiralnog vektora, definisanog parom celih brojeva (n , m), dobijenim na osnovu rasporeda grafitnih šestočlanih prstenova, u odnosu na osu ugljenične nanocevi (Slika 13). Konfiguraciju „fotelje“ (Slika 13a) sa hiralnim vektorima (n , n) karakteriše normalan položaj „fotelje“ u odnosu na osu nanocevi. Cik-cak konfiguraciju (Slika 13b) karakterišu vektori (n , 0) i V-oblik normalan u odnosu na osu. Sve druge vektorske kompozicije ($n_1 > n_2 > 0$) (Slika 13c) opisuju se kao hiralne, odnosno spiralne [80]. Hiralnost jednoslojnih ugljeničnih nanocevi određuje njihovu provodljivost i omogućuje im potencijalnu primenu u širokoj paleti elektronskih uređaja [79].



Slika 13 Hiralnost jednoslojnih ugljeničnih nanocevi: a) konfiguracija „fotelje“, b) cik-cak konfiguracija, c) hiralna ili spiralna konfiguracija, d) načini uvijanja grafenske ravni

2.3.2 Sinteza ugljeničnih nanocevi

Ugljenične nanocevi se najčešće sintetišu primenom tri metode: električnog luka, laserskog isparavanja i hemijske depozicije iz gasne faze. Pri sintezi nanocevi vrlo je bitan izbor parametara procesa kojima se mogu kontrolisati dimenzije nanocevi. Sve intezivnija primena ugljeničnih nanocevi zahteva razvoj novih ekonomičnijih postupaka njihovog dobijanja, kojima bi se mogle sintetisati velike količine nanocevi, bez defekata strukture.

Pri metodi električnog luka dolazi do električnog pražnjenja između dve grafitne elektrode, sa ili bez katalizatora. Nanocevi se samostalno organizuju iz dobijenih ugljeničnih para i sakupljaju na katodi. Kako bi se stabilizovali uslovi vođenja procesa na ovaj način, rastojanje između elektroda mora da se održava na konstantnoj razdaljini od oko 1 mm [81]. Sinteza višeslojnih ugljeničnih nanocevi ovom tehnikom postignuta je u helijumu [82]. Kada se grafitna šipka koja sadrži metalni katalizator (Fe, Co) koristi kao anoda u kombinaciji sa čistom grafitnom katodom, jednoslojne ugljenične nanocevi se dobijaju u formi nalik strukturi čestica čađi [83]. Utvrđeno je da prisustvo vodonika u regiji rasta obezbeđuje optimalnu sintezu višeslojnih nanocevi visokog stepena kristalnosti (sastavljene iz pravilno raspoređenih listova na razmaku od 0,34 nm) [84]. S druge strane, fulareni se ne mogu dobiti u atmosferi vodonika, što predstavlja ključnu razliku između ove dve alotropske modifikacije ugljenika [85].

Metoda laserskog isparavanja predstavlja efikasan način za sintezu snopa jednoslojnih ugljeničnih nanocevi uske raspodele veličina. Višeslojne ugljenične nanocevi se dobijaju kada se koristi čista grafitna elektroda. Kvalitet i prinos ovih produkata zavisi od reakcione temperature. Najbolji kvalitet se postiže vođenjem procesa na 1200 °C [78]. Na nižoj temperaturi, kvalitet strukture nanocevi opada i javlja se veliki broj defekata. Prinos jednoslojnih ugljeničnih nanocevi zavisi od tipa metalnog katalizatora i raste sa primenjenom temperaturom. Visok prinos jednoslojnih nanocevi može se dobiti primenom sprasenog Ni i Co kao katalizatora u odnosu 1:1, na 1200 °C, u struji argona, nakon čega sledi termička obrada u vakuumu na 1000 °C, kako bi se stimulisao rast prisutnih fulerena (C₆₀) [80]. Primenom ove metode minimizirana je količina ugljenika deponovanog u formi strukture nalik čađi, primenom dva uzastopna postupka, gde prvi omogućava uklanjanje smeše ugljenika i metala, a drugi razbijanje većih čestica i njihovo uključivanje u rast nanocevi. Jednoslojne ugljenične nanocevi dobijene na ovaj način su uniformnog prečnika, samoorganizovane u svežnjeve koji se sastoje od 100 do 500 nanocevi [80]. Takođe je moguće proizvesti jednoslojne ugljenične nanocevi primenom CO₂ lasera fokusiranog na grafitnu elektrodu, u odsustvu peći. U ovakvim uslovima, argon i azot predstavljaju najbolje atmosfere za dobijanje snopova jednoslojnih nanocevi, dok prečnik cevi zavisi od snage lasera [86].

Hemijska depozicija iz gasne faze spada u termičku metodu sinteze ugljeničnih nanocevi, kojoj pripadaju i sinteza ugljen-monoksidom pod visokim pritiskom i sinteza ugljeničnih nanocevi u plamenu. Pri termičkim metodama dobijanja nanocevi, sinteza se odvija na nižim temperaturama, što ih razlikuje od prethodno opisanih metoda električnog luka i laserskog isparavanja. Hemijska depozicija iz gasne faze omogućava dobijanje ugljeničnih nanocevi visoke čistoće u većim količinama u odnosu na druge metode sinteze. Metoda se zasniva na protoku gasa kroz cevni reaktor sa katalizatorom. Gas, koji predstavlja izvor ugljenika, reaguje sa metalnim nanočesticama katalizatora na kojima započinje rast nanocevi. Pri hemijskoj depoziciji iz gasne faze kao izvor ugljenika najčešće se koriste ugljovodonici (metan, benzen, cikloheksan, acetilen, itd.) i ugljen-monoksid ili ugljen-dioksid, dok se kao izvor energije koristi plazma ili zagrejani kalem [87]. Dobijanje jednoslojnih nanocevi postiže se korišćenjem odgovarajućeg metalnog katalizatora [88]. Temperature za

sintezu nanocevi pomoću hemijske depozicije iz gasne faze kreću se u rasponu od 650-900 °C [78]. Vremenom su se razvile različite modifikacije ove metode, kao što su plazmom poboljšana, termalno hemijska, alkohol katalitička, rast iz parne faze, aero gel potpomognuta i laser potpomognuta hemijska depozicije iz gasne faze [89]. Industrijska proizvodnja ugljeničnih nanocevi najčešće se odvija upravo hemijskom depozicijom iz gasne faze.

2.3.3 Svojstva ugljeničnih nanocevi

Ugljenične nanocevi poseduju specifična mehanička, električna, toplotna, elektrohemijska i optička svojstva, kao i svojstva emisije elektrona, koja su direktna posledica njihove jedinstvene jednodimenzionalne strukture [90,91]. Upravo zbog zakrivljenosti površine, hemijska reaktivnost ugljeničnih nanocevi je veća u odnosu na grafen. Zbog toga mora postojati razlika između bočnih zidova i krajeva ugljeničnih nanocevi. Iz istih razloga, nanocevi manjeg prečnika pokazuju veću reaktivnost. Kovalentnom modifikacijom bočnih zidova ili krajeva, menja se disperzibilnost ugljeničnih nanocevi, što je važno za dobijanje nanokompozitnih materijala [92].

Zbog pravilnosti atomske strukture i jakih veza ugljenika, jednoslojne i višeslojne nanocevi poseduju izuzetna mehanička svojstva. Jake C-C veze u ravni čine ugljenične nanocevi izuzetno čvrstim u odnosu na aksijalne napone. Gotovo nulta unutrašnja toplotna ekspanzija, ali velika interplanarna ekspanzija jednoslojnih ugljeničnih nanocevi, impliciraju veliku fleksibilnost u odnosu na neaksijalne napone. Ovakva svojstva očitavaju se u visokim vrednostima Jungovog modula elastičnosti [92], kao i zatezne čvrstoće.

U zavisnosti od hiralnog vektora, ugljenične nanocevi mogu biti poluprovodnici ili provodnici. Razlike u provodnim svojstvima lako se mogu izvesti iz svojstava grafenskih listova. Ugljenične nanocevi sa određenom kombinacijom n i m strukturnih parametara koji ukazuju koliko je cev uvijena, mogu biti visokoprovodne, što se može porediti sa svojstvima metala. Njihova provodljivost je funkcija hiralnosti, stepena uvijanja i veličine prečnika. Provodljivost višeslojnih nanocevi je kompleksna, jer međuslojne interakcije dovode do neuniformne raspodele struje između koncentričnih nanocevi. Međutim, kroz različite delove

jednoslojnih nanocevi, protok struje je isti. Ponašanje snopova jednoslojnih ugljeničnih nanocevi se razlikuje po tome što se prenos struje naglo menja u različitim tačkama.

Specifična struktura i dimenzije ugljeničnih nanocevi, kao i grafitna priroda, značajno utiču na njihova vrlo dobra toplotna svojstva. Istraživanja pokazuju da su ugljenične nanocevi materijal koji najbolje provodi toplotu. Smatra se da su ugljenične nanocevi na bočnim stranama dobri izolatori, a duž svoje ose, odlični toplotni provodnici [93].

Dobra električna, toplotna provodljivost i dobra mehanička svojstva (Tabela 3), jednoslojne i višeslojne ugljenične nanocevi čine pogodnim za različite primene, pre svega u vidu nanokompozitnih materijala sa polimernom matricom. Materijali sa ugljeničnim nanocevima koriste se za izradu dioda, tranzistora, senzornih uređaja, delova optičke opreme, katalizatora (zbog velike specifične površine), nosača lekova itd [94]. Takođe, dobra mehanička svojstva ih čine pogodnim za izradu veštačkih implantanata [95].

Tabela 3 Svojstva jednoslojnih i višeslojnih ugljeničnih nanocevi [96]

Svojstvo	Jednoslojne ugljenične nanocevi	Višeslojne ugljenične nanocevi
Specifična masa	0,8 g cm ⁻³	1,8 g cm ⁻³
Modul elastičnosti	~1 TPa	~0,3 - 1 TPa
Čvrstoća	50 - 500 GPa	10 - 60 GPa
Električna otpornost	5 - 50 μΩ cm	5 - 50 μΩ cm
Toplotna provodljivost	3000 W m ⁻¹ K ⁻¹	3000 W m ⁻¹ K ⁻¹
Toplotna stabilnost	>700 °C (u vazduhu) 2800 °C (u vakuumu)	>700 °C (u vazduhu) 2800 °C (u vakuumu)
Specifična površina	~400 - 900 m ² g ⁻¹	~200 - 400 m ² g ⁻¹

2.3.4 Funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi

Ugljenične nanocevi imaju tendenciju nekontrolisane aglomeracije zahvaljujući velikoj površinskoj energiji i stabilizaciji brojnim π - π interakcijama. Izuzetno su hidrofobne, a primenu im ograničava i njihova slaba disperzibilnost u rastvaračima i polimernoj matrici. Potencijalna primena ugljeničnih nanocevi zahteva njihovu funkcionalizaciju, kako bi im se svojstva mogla prilagoditi određenoj nameni [97]. U cilju prevazilaženja pomenutih nedostataka, primenjuju se mehaničke metode dispergovanja i metode funkcionalizacije (modifikacije) površine ugljeničnih nanocevi.

Mehaničke metode dispergovanja obuhvataju mešanje velikom brzinom, mlevenje i razbribavanje nanocevi. Ove metode dovode do međusobnog razdvajanja nanocevi, ali mogu imati i negativne efekte koji se tiču smanjenja njihove dužine i specifične površine.

Metode funkcionalizacije površine ugljeničnih nanocevi mogu se podeliti na kovalentne i nekovalentne. Kovalentne metode podrazumevaju učešće π -konjugovanog skeleta ugljeničnih nanocevi u hemijskim reakcijama sa različitim agensima, što za posledicu ima uvođenje različitih grupa na njihovu površinu. Nekovalentne metode podrazumevaju fizičku adsorpciju različitih molekula na površinu nanocevi. Modifikacijom se omogućava integracija ugljeničnih nanocevi u različite organske, neorganske i biološke sisteme. Važan nedostatak kovalentne funkcionalizacije jeste narušavanje konjugovane strukture na površini, što može rezultovati smanjenjem električne provodljivosti nanocevi

Kovalentne metode modifikacije podrazumevaju primenu ekstremnijih uslova, kako bi došlo do narušavanja konjugovane strukture. Primenjuju se u cilju poboljšanja disperzibilnosti ugljeničnih nanocevi u odgovarajućem medijumu (rastvaraču ili polimeru), putem povećanja kvašljivosti i adhezivne sposobnosti, a smanjenja sklonosti ka aglomeraciji [98]. Kovalentna funkcionalizacija obuhvata dve kategorije: direktnu kovalentnu modifikaciju bočnih zidova i indirektnu funkcionalizaciju koja podrazumeva transformaciju karboksilnih grupa na otvorenim krajevima bočnih zidova i defektima na površini nanocevi [99]. Ove karboksilne grupe se mogu uvesti na tek proizvedenim nanocevima ili nastati u procesu prečišćavanja oksidacijom. Pored karboksilnih, tretmanom oksidacije, ugljeničnim nanocevima mogu biti dodeljene i hidroksilne, keto, aldehidne i estarske grupe na krajevima i mestima defekata

[100]. Reaguju sa alkoholnim i aaminskim agensima, pri čemu nastaju estarske i amidne veze. Kovalentna modifikacija može se vršiti metodama cikloadicije (karbeni, nitreni, azidi), nukleofilne supstitucije (alkil-halidi), elektrofilne adicije, halogenovanja bočnih zidova (fluorinacija), oksidacije (jakim neorganskim kiselinama), hidrogenizacije, adicijom neorganskih komponenti, kalemljenjem polimerima, delovanjem zračenja visoke energije [101,102]. Ovako modifikovane nanocevi mogu imati željena svojstva pravilnim izborom inicijatora za kalemljenje i uslova u kojima se ovaj proces odvija. Kalemljenje polimerima može se izvršiti na dva načina, polimerizacijom monomera preko aktivnih komponenti kovalentno vezanih za površinu nanocevi („kalemljenje na“) i reakcijom krajnjih aktivnih grupa polimera sa funkcionalnim grupama na površini nanocevi („kalemljenje od“) [103,104].

Kao što je prethodno navedeno, funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi može se izvoditi i zračenjem, pri kojem energija zračenja stvara reaktivna mesta na nanocevima. Površina nanocevi se može tretirati plazmom, gama zračenjem i snopom elektrona. Prednosti modifikacije nanocevi zračenjem, ogledaju se u kratkom trajanju, nižoj temperaturi, olakšanoj kontroli stepena reakcije, kao i ekološkoj prihvatljivosti usled odsustva upotrebe organskih rastvarača. Plazma generiše pobuđene molekule i radikale, čime nastaju defekati na C=C vezama, odnosno mesta za reakciju modifikacije nanocevi. Pri zračenju snopom elektrona, može pored nastajanja defekata doći i do skraćivanja, uzdužnog otvaranja, kao i raspada ugljeničnih nanocevi i postepenog prelaska u amorfni ugljenik. Iz tog razloga odabir parametara procesa funkcionalizacije nanocevi je od presudnog značaja.

Primenom snopa elektrona visoke energije [105,106] i jonskim bombardovanjem [107] može da se izvrši kovalentna modifikacija snopa ugljeničnih nanocevi, pri čemu dolazi do formiranja kovalentnih veza između pojedinačnih nanocevi, čime postaju ojačane. Uočeno je da pri nižim dozama zračenja dolazi do pojave amorfne struktura homogeno raspoređenih duž unutrašnjeg zida višeslojnih nanocevi, čiji broj raste s porastom doze zračenja [106]. Izlaganjem ugljeničnih nanocevi gama zračenju u prisustvu tionil hlorida, postiže se poboljšanje njihove rastvorljivosti u organskim rastvaračima [108]. Izlaganjem vodene disperzije ugljeničnih nanocevi gama zračenju dolazi do radiolize vode i nastanka radikalskih vrsta koje reaguju sa bočnim zidovima nanocevi. Ovo za posledicu ima inkorporiranje karboksilnih i hidroksilnih grupa na površini nanocevi [109].

Nekovalentna (fizička) modifikacija ugljeničnih nanocevi podrazumeva podešavanje njihovih površinskih svojstava, primenom različitih adsorpcionih sila kao što su vodonične veze, Van der Valsove ili elektrostatičke interakcije. Nekovalentna modifikacija ne dovodi do oštećenja konjugovane strukture, tako da su svojstva nanocevi nakon njene primene očuvana [99]. Glavni nedostatak ove metode su slabe veze između nanocevi i komponente koja se koristi za njenu modifikaciju. Ugljenične nanocevi se često zbog svoje hidrofobne prirode oblažu neorganskim česticama. U ove svrhe može se primeniti cink-oksidi, a postupak se odvija dodavanjem ugljeničnih nanocevi vodenom rastvoru cink-oksida i podvrgavanju rastvora ultrazvučnom tretmanu [110]. Metoda nekovalentne funkcionalizacije može podrazumevati i asocijaciju ugljeničnih nanocevi sa difilnim molekulima (surfaktantima) putem hidrofobnih interakcija u vodenom medijumu. Svojim hidrofobnim delovima uspostavljaju interakcije sa ugljeničnim nanocevima, dok su im polarni delovi okrenuti ka vodenom rastvoru. Fizička funkcionalizacija nanocevi može da se sprovede i njenom enkapsulacijom gotovim polimerom ili *in situ* formiranim polimerom. U prvom slučaju, korišćenje polimera (makromolekularnog disperzanta) daje dobre rezultate. Slično kao surfaktanti, makromolekularni disperzanti se sastoje iz dve komponente: polarne grupe (-OH, -COOH, -NH₂) i nepolarnog makromolekulskog lanca (poliolefinskog, polietarskog, poliestarskog itd.). U poređenju sa klasičnim surfaktantima hiperdisperzanti imaju sledeće prednosti:

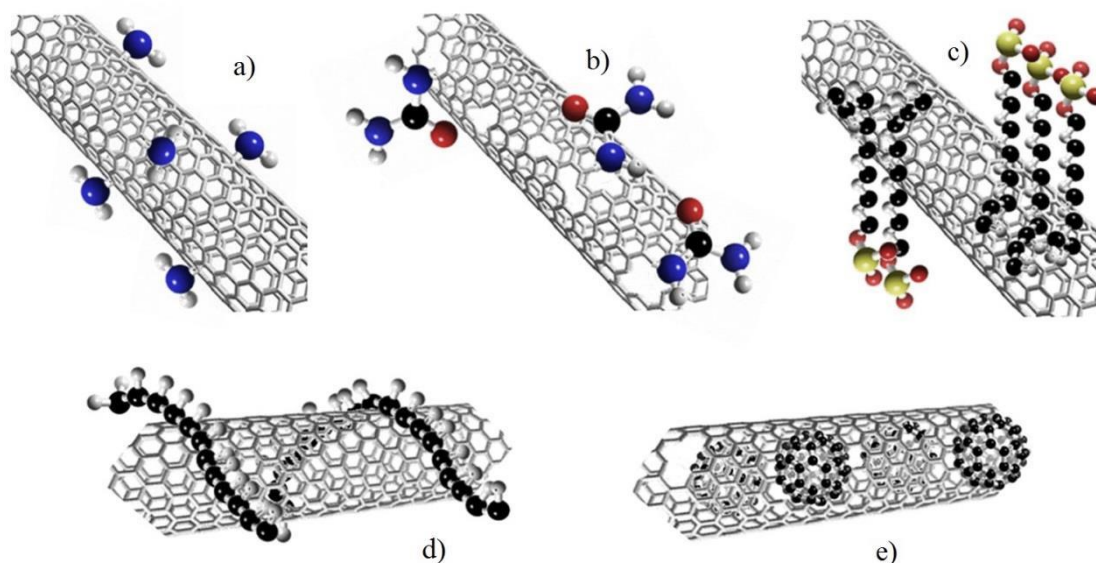
- jače se vezuju za površinu čestice od klasičnog surfaktanta i samim tim teže mogu biti desorbovani,

- dugi polimerni lanci efektivnije sprečavaju reaglomeraciju čestica.

Enkapsulacija *in situ* formiranim polimerima obezbeđuje uniformniju pokrivenost površine nanocevi i može da se obavi prilikom polimerizacije u rastvoru ili u emulziji [111,112].

Prethodno opisane metode odnose se na površinsku ili spoljnu (egzohedralnu) modifikaciju ugljeničnih nanocevi. Međutim, modifikacija ovih struktura, s obzirom na njihovu građu, može da bude i endohedralna i podrazumeva inkorporiranje atoma ili malih molekula u unutrašnju šupljinu nanocevi. Na ovaj način u unutrašnjost ugljeničnih nanocevi mogu se uneti neki proteini (manje molekulske mase), molekuli DNK, aktivne supstance i

drugi biomolekuli, ali i nanočestice poput fulerena [113]. Na Slici 14 prikazane su neke od mogućih egzohedralnih i endohedralnih funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi.



Slika 14 Mogućnosti funkcionalizacije ugljeničnih nanocevi: a) kovalentna funkcionalizacija bočnih zidova, b) kovalentna funkcionalizacija defektnih mesta bočnih zidova, c) egzohedralna nekovalentna funkcionalizacija surfaktantima, d) egzohedralna funkcionalizacija sa polimerima, e) endohedralna funkcionalizacija [114]

2.4 Kompoziti na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi

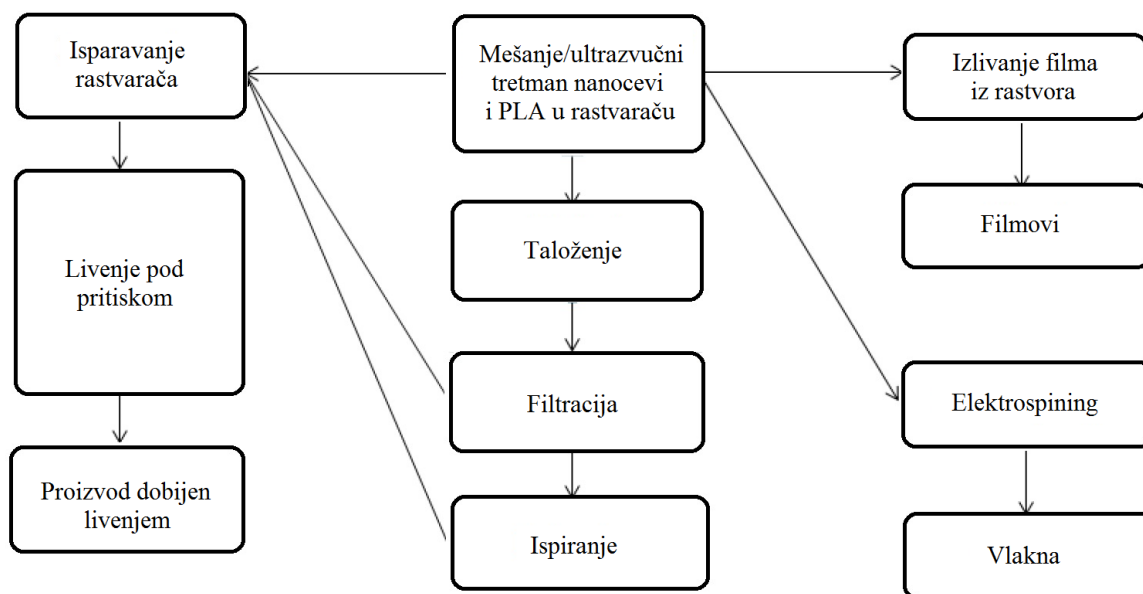
Zahvaljujući jedinstvenoj strukturi i svojstvima ugljeničnih nanocevi, u poslednje vreme se zapaža sve veća primena istih kao punila u polimernim kompozitnim materijalima. Specifične dimenzije ugljeničnih nanocevi, odnosno njihov jako veliki odnos dužine i prečnika, omogućava im da se koriste u mnogo manjim udelima u poređenju sa uobičajenim punilima, a da se pri tome postignu slični, čak i znatno bolji efekti poboljšanja svojstava materijala. Međutim, primena ugljeničnih nanocevi, nema za cilj samo strukturiranje materijala uobičajenih svojstava, već i razvijanje novih materijala sa znatno poboljšanim karakteristikama i novim funkcionalnostima. Upravo kompozitni materijali na osnovu

poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi predstavljaju novu klasu materijala koji se odlikuju nizom specifičnih svojstava. U daljem tekstu prikazan je opis ovih bionanokompozitnih materijala zasnovan na njihovim toplotnim, mehaničkim i električnim svojstvima, kao i metodama dobijanja. Takođe, sistematično su prikazani literaturni podaci vezani za dosadašnja istraživanja na temu kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi.

2.4.1 Metode dobijanja kompoziti na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi

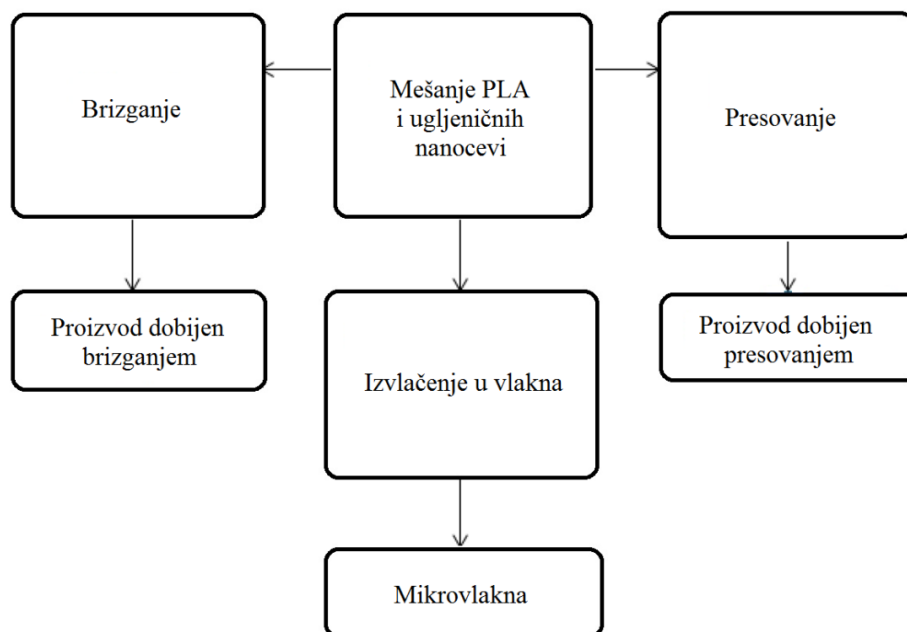
Homogena disperzija ugljeničnih nanocevi unutar PLA matrice od presudnog je značaja za pripremu bionanokompozita visokih performansi [115]. Metode pripreme PLA kompozita se uglavnom zasnivaju na poboljšanju disperzije ugljeničnih nanocevi unutar polimerne matrice, jer dobra disperzija pozitivno utiče na krajnja svojstva kompozitnih materijala. Nanocevi koje nisu prošle proces funkcionalizacije, nisu disperzibilne u PLA matrici, što stvara značajnu otežavajuću okolnost u prevazilaženju termodinamičke pogonske sile koja utiče na njihovo grupisanje. Takođe, za dobijanje PLA kompozita poboljšanih svojstava, potrebno je postići efikasnu međupovršinsku adheziju između ugljeničnih nanocevi i polimerne matrice. Najčešće primenjivane metode za dobijanje kompozita na osnovu poli(laktida) i funkcionalizovanih nanocevi su mešanje u rastvoru, mešanje u rastopu i *in situ* polimerizacija.

Prednost metode mešanja u rastvoru je mogućnost pripreme i malih količina PLA kompozita sa ugljeničnim nanocevima. Ova metoda podrazumeva tri faze, disperziju ugljeničnih nanocevi u rastvaraču, mešanje sa poli(laktidom) i dobijanje kompozita. Pri pripremi kompozita ovom metodom, moguće je izvršiti ultrazvučni tretman za pravljenje metastabilnih disperzija nanocevi ili mešavina nanocevi i polimera u različitim rastvaračima. Neophodan je pravilan odabir vremena i jačine ultrazvučnog tretmana da ne bi došlo do značajnog narušavanja strukture ugljeničnih nanocevi. Načini pripreme kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi mešanjem u rastvoru prikazani su na Slici 15. Prednosti dobijanja PLA kompozita sa ugljeničnim nanocevima elektrospining metodom ogledaju se u poboljšanju njihove disperzije pod dejstvom električnog polja [116].



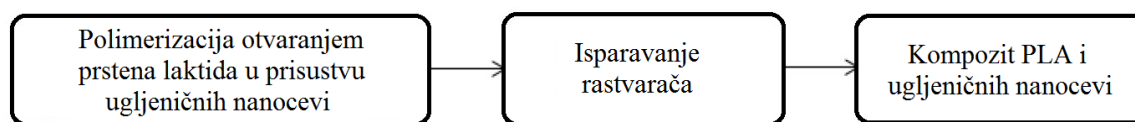
Slika 15 Dobijanja kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi mešanjem u rastvoru

Prednosti primene metode mešanja u rastopu za pripremu PLA kompozita sa ugljeničnim nanocevima ogledaju se prvenstveno u njenoj jednostavnosti i brzini. Pri ovoj metodi ugljenične nanocevi se dodaju u otopljenu masu polimera jednostavnim umešavanjem, a kao krajnji proizvod mogu se dobiti materijali dobijeni brizganjem ili presovanjem, kao i mikrovlakna (Slika 16). Parametri dobijanja PLA kompozita metodom mešanja u rastopu moraju biti pravilno odabrani u skladu sa vrstom korišćenih ugljeničnih nanocevi, jer one mogu uticati na ponašanje sistema prilikom topljenja, prvenstveno na promenu viskoznosti.



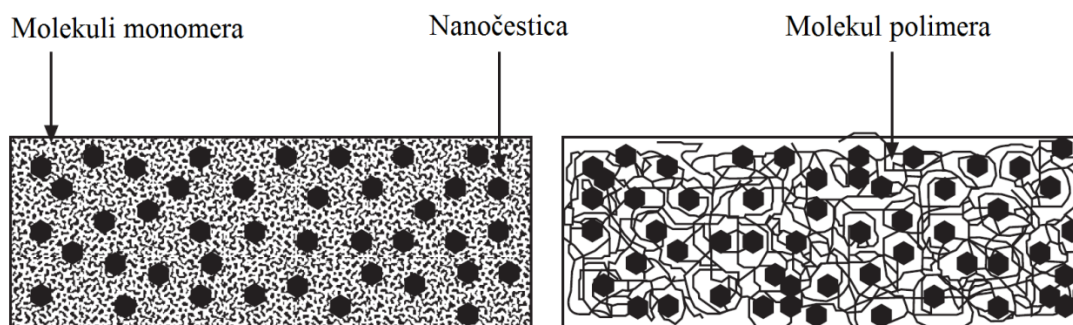
Slika 16 Dobijanja kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi mešanjem u rastopu

In situ polimerizacija (Slika 17) monomera laktida u prisustvu ugljeničnih nanocevi pruža mogućnost vezivanja polimernih lanaca na zidove ugljeničnih nanocevi. Ovom metodom mogu se dobiti PLA kompozitni materijali sa velikim udelom ugljeničnih nanocevi. Metodom *in situ* polimerizacije može se uspostaviti kovalentna i nekovalentna veza između nanocevi i poli(laktida). Uspostavljanjem nekovalentnih veza dolazi do fizičkog vezivanja i obavijanja lanaca poli(laktida) oko ugljeničnih nanocevi. Najčešće primenjivane metode za kovalentno vezivanje poli(laktida) na površinu ugljeničnih nanocevi su „kalemljenje od“ i „kalemljene na“.



Slika 17 Dobijanja kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi *in situ* polimerizacijom

Pri *in situ* polimerizaciji, usled nasumičnog rasta lanaca i molekula polimera, velike su šanse da će se lanci formirati između pojedinačnih ugljeničnih nanocevi. Primena ultrazvučnog tretmana, takođe može podstaći molekule monomera da se veoma približe površini ugljeničnih nanocevi. Takođe, postoji mogućnost da se nanocevi umotaju u polimerne lance, u zavisnosti od afiniteta između njih i rastvora monomera. Mehanizam disperzije prikazan je na Slici 18.



Slika 18 Mehanizam disperzije pri *in situ* polimerizaciji

2.4.2 Svojstva kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi

Proučavanje svojstava kompozitnih materijala na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi danas je aktuelna tema mnogih istraživanja, kako bi se podesila ključna svojstva ovih hibridnih materijala za specifične primene. Uopšteno, toplotna, mehanička i električna svojstva PLA kompozita sa ugljeničnim nanocevima su od presudnog značaja za njihov dalji razvoj, stoga će ista biti opisana u daljem tekstu.

2.4.2.1 Toplotna svojstva kompoziti na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi

Ispitivanje toplotnih svojstava PLA kompozita sa ugljeničnim nanocevima, može pružiti značajne informacije koje se mogu koristiti za određivanje optimalnih uslova prerade i utvrđivanje potencijalnih primena ovih funkcionalnih materijala. U tom smislu, vrlo je bitna analiza vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje, temperature kristalizacije, temperature topljenja, kao i temperature razgradnje ovih kompozitnih materijala.

Ugradnja ugljeničnih nanocevi u polimernu matricu može uticati na poboljšanje toplotne stabilnosti PLA kompozitnih materijala. Poboljšanje toplotne stabilnosti, može se pripisati dobroj toplotnoj provodljivosti ugljeničnih nanocevi, koje preuzimaju na sebe toplotu, čime dolazi do usporavanja zagrevanja PLA matrice. Ugljenične nanocevi mogu uticati i na vrednosti temperatura topljenja kompozita na osnovu poli(laktida), jer usled visoke površinske energije nanocevi, one mogu uticati na reorganizaciju polimernih lanaca i uspostavljanje interakcije sa njima. Temperatura prelaska u staklasto stanje kompozitnih materijala povezana je sa segmentalnom pokretljivošću lanaca, koje može biti ometeno interakcijom između polimerne matrice i nanocevi. Maseni udeli nanocevi u kompozitima na osnovu poli(laktida) najčešće se kreću u rasponu od 0,01 do 15 mas. %, što može uticati na blage ili pak vrlo značajne promene u toplotnim svojstvima ovih materijala.

Ispitivanje kristalizacije kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi, može pružiti uvid u ponašanje ovih materijala u tehnološkom procesu prerade. Osim temperature i režima zagrevanja, na brzinu kristalizacije materijala mogu da utiču i svojstva punila kao što su oblik i veličina čestica, sklonost čestica punila agregaciji i kristalna struktura. Dodatak ugljeničnih nanocevi može značajno uticati na povećanje stepena kristalnosti PLA kompozita, jer se nanocevi mogu ponašati kao centri nukleacije u polimernoj matrici [117].

Toplotna svojstva (prikazana u poređenju sa čistim poli(laktidom) kroz promene u vrednostima temperature prelaska u staklasto stanje, temperature kristalizacije, temperature topljenja i temperature degradacije) primera kompozita na osnovu PLA i ugljeničnih nanocevi, dobijenih metodama mešanja u rastvoru, sa različitim udelima ugljeničnih nanocevi prikazana su u Tabeli 4. Dok su u Tabeli 5 prikazana toplotna svojstva, takođe u pređenju sa PLA matricom kroz promenu vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje, kompozita na osnovu PLA i ugljeničnih nanocevi, dobijenih procedurama mešanja u rastvoru i rastopu, sa različitim udelima ugljeničnih nanocevi. Tabela 6 prikazuje toplotna svojstva PLA kompozita sa ugljeničnim nanocevima dobijenih metodama mešanja u rastopu, sa različitim udelima ugljeničnih nanocevi izražena na istovetan način, odnosno poređenjem sa poli(laktidom) kroz promene u vrednostima temperature prelaska u staklasto stanje, temperature kristalizacije i temperature topljenja.

Tabela 4 Toplotna svojstva kompozita na osnovu PLA i ugljeničnih nanocevi; metoda dobijanja: mešanje u rastvoru (T_g – temperatura prelaska u staklasto stanje; T_c - temperatura kristalizacije; T_m - temperatura topljenja; T_d - temperatura razgradnje)

Procedura	Svojstva ugljeničnih nanocevi	Udeo ugljeničnih nanocevi	Toplotna svojstva u odnosu na PLA
Ultrazvučno mešanje u hloroformu, sušenje i presovanje (200 °C, 150 Kg cm^{-2} , 15 min) [118]	MWCNT; d nema podataka, $l = 2000 \mu m$	0,5; 3; 5; 10 (mas. %)	$T_g \downarrow 1-4^\circ C$ (3; 5 mas. %) i = (10 mas. %) $T_c \downarrow > 20^\circ C$ (3; 5; 10 mas.%) $T_m =$ (3; 5; 10 mas. %) $T_d \uparrow 10-20^\circ C$ (3; 5; 10 mas. %)
PLA je modifikovan benzoil hloridom i piridinom, dodate su nanocevi. Zatim je sledilo umešavanje ultrazvučnim tretmanom u hloroformu i izlivanje [119]	MWCNT funkcionalizovane sa COOH Fenton reaktantom, a zatim sa $SOCl_2$ i etilenglikolom (f-MWCNT): $d = 9,5 \text{ nm}$, $l = 1,5 \mu m$ čistoća 95%	Nije definisano	T_g (tan δ) $\uparrow 9^\circ C$ T_{di} (početak termičke razgradnje) $\uparrow 80^\circ C$
Ultrazvučno mešanje u dihlormetanu, elektrospining [120]	MWCNT: $d = 8-15 \text{ nm}$, l - nema podataka, čistoća 95%; funkcionalizovane sa -COOH preko H_2SO_4 i HNO_3 (3:1). MWCNT-NH $_2$ su dobijene reakcijom MWCNT-COOH sa N,N'-dicikloheksilkarbodiimidom (DCC). MWCNT-PCL su dobijene reakcijom 1 g MWCNT-NH $_2$, 10 g PCL i 20 g DCC	MWCNT-PCL: 0,3; 0,5; 1; 3 PLA kompozitna vlakna (mas. %)	T_{d50} (50% gubitak mase) $\uparrow 1-3^\circ C$ (0,3; 1 mas. %) $T_g =$ (0,3; 1 mas. %) $T_m \uparrow 16^\circ C$ (0,3; 1 mas. %) $T_c \downarrow 13^\circ C$ i $12^\circ C$ (0,3; 1 mas. %)
Ultrazvučno mešanje u THF, vakuum sušnica + Mikroekstruder (180 °C, 50 obr. min $^{-1}$, 5 min) [117]	MWCNT: $d = 9,5 \text{ nm}$, $l = 1,5 \mu m$	0,1; 1 (mas. %)	$T_g \uparrow 1^\circ C$ (0,1; 1 mas. %)
Ultrazvučno mešanje u THF, sušenje u vakuumu i presovanje [121]	MWCNT: $d = 8-15 \text{ nm}$, $l = 50 \mu m$ prečišćene ultrazvučnim tretmanom sa H_2SO_4 i HNO_3 pri 50°C, filtracija i ispiranje	1; 3; 5; 7 (mas. %)	PLA/MWCNT neprečišćene: $T_g \uparrow 5-6^\circ C$ (1; 3; 5; 7 mas. %) PLA/MWCNT prečišćene: $T_g \uparrow 10; 7; 5; 5^\circ C$ (1; 3; 5; 7 mas. %) PLA/MWCNT neprečišćene u odnosu na prečišćene: $T_d \uparrow 10; 11; 7; 8^\circ C$ (1; 3; 5; 7 mas. %)
Ultrazvučno mešanje u dihlormetanu i THF, sušenje u vakuumu i presovanje (190 °C) [122]	MWCNT ($d = 9-20 \text{ nm}$, $l = 5 \mu m$) funkcionalizovane sa 3:1 H_2SO_4/HNO_3 (MWCNT-COOH)	MWCNT-COOH: 0,5; 1; 2,5 MWCNT: 2,5	$T_{di} \uparrow 10-20^\circ C$ (0,5-2,5 mas. %) $T_g \uparrow 0; 1; 2^\circ C$ (0,5; 1; 2,5 mas. %) $T_c \uparrow 1; 2; 4^\circ C$ (0,5; 1; 2,5 mas. %) $T_m \uparrow 3; 4; 5^\circ C$ (0,5; 1; 2,5 mas. %)

Tabela 5 Toplotna svojstva kompozita na osnovu PLA i ugljeničnih nanocevi; metoda dobijanja: mešanje u rastvoru i rastopu (T_g – temperatura prelaska u staklasto stanje; T_c - temperatura kristalizacije; T_m - temperatura topljenja; T_d - temperatura razgradnje)

Procedura	Svojstva ugljeničnih nanocevi	Udeo ugljeničnih nanocevi (mas. %)	Toplotna svojstva u odnosu na PLA
Ultrazvučno mešanje u THF, vakuum sušnica + Mikroekstruder (180 °C, 50 obr min ⁻¹ , 5 min) [117]	MWCNT (d = 9.5 nm, l = 1.5 μm)	0,1; 1	$T_g \uparrow 1^\circ\text{C}$

Tabela 6 Toplotna svojstva kompozita na osnovu PLA i ugljeničnih nanocevi; metoda dobijanja: mešanje u rastopu (T_g – temperatura prelaska u staklasto stanje; T_c - temperatura kristalizacije; T_m - temperatura topljenja; T_d - temperatura razgradnje)

Procedura	Svojstva ugljeničnih nanocevi	Udeo ugljeničnih nanocevi (mas. %)	Toplotna svojstva u odnosu na PLA
Mikser (180 °C, 50 obr. min ⁻¹ , 5 min) sa i bez transesterifikacije sa Ti(OBu) ₄ , presovanje (180 °C) [123]	MWCNT (l = 1–10 μm) funkcionalizovane sa HNO ₃ (120 °C, 40 min) — MWCNT-COOH, i modifikovane sa DCC i stearil alkoholom (MWCNT-C18OH)	PC: MWCNT/PLA CNT-C18OH/PLA PC-18T: MWCNT-C18OH/PLA transest. 0,5; 1,5; 3	$T_m = \text{PLA/PC, PLA/PC-18, PLA/PC-18T:}$ 2 pika topljenja, $T_{m1} \downarrow$ (mala M_w PLA transest) $T_{m2} =$
Dvopužni ekstruder (180, 215 i 250 °C; 100, 200 i 500 obr. min ⁻¹ ; 5 min), I proizvodnja masterbača, II razblaživanje masterbača i izrada kompozita [124]	MWCNT: d = 9,5 nm, l = 1,5 μm, čistoća 90%	0,5; 0,75; 1; 2; 7,5; 15	$T_g \approx 7,5;$ 15 mas. %
Dvopužni ekstruder (210 °C; 400 obr. min ⁻¹), presovanje (210 °C) [125]	MWCNT: d = 5–20 nm, l = 10 μm, specifična površina = 100-700 m ² g ⁻¹	0,5; 1; 2; 3; 5	$T_g \downarrow 1; 2^\circ\text{C}$ (0,5; 1–5 mas. %) $T_c \downarrow 12; 10; 12; 7; 6^\circ\text{C}$ (0,5; 1; 2; 3; 5 mas. %) $T_m \downarrow 1; 2^\circ\text{C}$ (0,5–3; 5 mas. %)
Dvopužni ekstruder (180–220 °C, 500 obr. min ⁻¹) Spining (20, 50, 100 m min ⁻¹) za proizvodnju mikro-vlakana (220 °C, 3 min) [126]	MWCNT: d = 9,5 nm, l = 1,5 μm, čistoća 90%	0,5; 1; 2; 3; 5	T_g : tableta = (3 mas. %) vlakna $\uparrow 5–6^\circ\text{C}$ (3 mas. %)

2.4.2.2 Mehanička svojstva kompoziti na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi

Mehanička svojstva PLA kompozita sa ugljeničnim nanocevima vrlo su značajna jer utiču na njihovu preradu i dalju upotrebu. Od izuzetnog je značaja poboljšanje ovih svojstava, jer im se na taj način proširuje polje primene. Poli(laktid) je krt materijal, koji puca već pri manjim spoljnim opterećenjima i menjanje postupka kristalizacije, ili upotreba različitih stereoizomera pri njegovom dobijanju, ne mogu značajno uticati na mehanička svojstva poli(laktida) [127]. S druge strane, jednoslojne i višeslojne ugljenične nanocevi poseduju izuzetna mehanička svojstva.

Da bi se postiglo teorijski predviđeno poboljšanje svojstava kompozita na osnovu poli(laktida), mora se postići dobra disperzija nanocevi u polimernoj matrici. Preduslov za efikasno ojačanje poli(laktida) ugljeničnim nanocevima je poboljšanje kompatibilnosti između njih. Interakcije na međupovršini nanocev/poli(laktid) moraju biti dobre, jer je upravo to kritično mesto u strukturi kompozitnog materijala. Ukoliko se ne postignu dobre međupovršinske interakcije, može doći do odvajanja polimera od površine nanocevi, što značajno narušava strukturu kompozitnog materijala. Na osnovu literaturnih podataka iz radova na temu PLA kompozita sa ugljeničnim nanocevima, može se zaključiti da povećanje udela ugljeničnih nanocevi u većim masenim udelima (iznad 10 %) uzrokuje značajno povećanje krutosti PLA kompozita.

Pri pojavi nepoželjnog odvajanja višeslojnih ugljeničnih nanocevi od polimerne matrice, dolazi do prenosa opterećenja na spoljašnju cev, a unutrašnje cevi se izvlače i ne nose opterećenje. Ovime se ograničava uticaj višeslojnih nanocevi, jer mali deo njih nosi opterećenje. Do slične pojave dolazi i kod kompozita sa jednoslojnim ugljeničnim nanocevima, ukoliko se nalaze u formi snopova u polimernoj matrici. Unutrašnje nanocevi mogu pri dejstvu spoljašnjeg opterećenja iskliznuti, jer samo površina spoljašnjih nanocevi prenosi opterećenje [127].

Mehanička svojstva primera kompozitnih materijala iz literature na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi, dobijenih metodom mešanja u rastvoru, prikazana su u Tabeli 7, dok su u Tabeli 8 prikazana mehanička svojstva PLA kompozita i ugljeničnih nanocevi dobijenih metodom mešanja u rastopu. U obe tabele vrednosti maksimalnog

poboljšanja modula elastičnosti, maksimalnog poboljšanja modula sačuvane energije i maksimalnog poboljšana zatezne čvrstoće, iskazane su u odnosu na čist poli(laktid).

Tabela 7 Mehanička svojstva kompozita na osnovu PLA i ugljeničnih nanocevi; metoda dobijanja: mešanje u rastvoru (ΔE : maksimalno poboljšanje modula elastičnosti; $\Delta E'$: maksimalno poboljšanje modula sačuvane energije; $\Delta\sigma_{\max}$: maksimalno poboljšanje zatezne čvrstoće)

Procedura	Svojstva ugljeničnih nanocevi	Udeo ugljeničnih nanocevi (mas. %)	Mehanička svojstva u odnosu na PLA
Ultrazvučno mešanje u hloroformu i DMF, elektrospining [128]	MWCNT prečnik (d) 15 ± 5 nm, dužina (l) 5–20 μm , čistoća 95%	0,25; 0,5; 1	$\Delta E \uparrow 372\%$ (za 0,25 mas. %)
Ultrazvučno mešanje u hloroformu, sušenje i presovanje (200 °C, 150 Kgf cm ⁻² , 15 min) [118]	MWCNT (d nije dat, l ± 2000 μm)	0,5; 3; 5; 10	$\Delta E \uparrow 150\%$ (za 5 mas. %)
PLA je modifikovan benzoil hloridom i piridinom (PLAm), a zatim su dodate funkcionalizovane nanocevi i smeša je centrifugirana i filtrirana. Na kraju je sve umešano ultrazvučnim tretmanom u hloroformu i izliveni su filmovi [119]	MWCNT funkcionalizovane sa COOH Fenton reaktantom, a zatim reagovane sa SOCl ₂ i etilenglikolom (f-MWCNT) (d = 9,5 nm, l = 1,5 μm , čistoća 95 %)	Nije definisano	$\Delta E \uparrow 17\%$, $\Delta\sigma_{\max} \uparrow 8\%$ (u odnosu na PLAm)
Mešanje u rastvoru hloroforma, sušenje i presovanje (180 °C) [129]	MWCNT kalemljene sa PLLA nakon reakcije sa SOCl ₂ i etilen glikolom (MWCNT-PLLA) d,l - nema podataka Čistoća: 95%	MWCNT i MWCNT-g-PLLA: 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,2;	PLA/MWCNT: $\Delta E \uparrow 46\%$, $\Delta\sigma_{\max} \uparrow 9\%$ (1,2 mas. %) PLA/MWCNT-g-PLLA: $\Delta E \uparrow 86\%$, $\Delta\sigma_{\max} \uparrow 13\%$ (1,2 mas. %)
Mešanje u rastvoru hloroforma, filtriranje, ispiranje, sušenje u vakuumu i presovanje (180 °C, 500 psi) [130]	MWCNT, MWCNT-COOH i MWCNT kalemljene sa lancima PLA (122-530 g mol ⁻¹) polimerizacijom otvaranjem prstena (MWCNT-g-PLA530) (d = 10-15 nm; l = 10-20 μm , čistoća: 95%)	MWCNT-COOH: 1 MWCNT-g-PLA530: 1	PLA/MWCNT-COOH: $\Delta E \uparrow 4\%$, $\Delta\sigma_{\max} = 9\%$ PLA/MWCNT-g-PLA530: $\Delta E \uparrow 44\%$, $\Delta\sigma_{\max} = 44\%$
Ultrazvučno mešanje u dihlormetanu i THF, sušenje u vakuumu i presovanje (190 °C) [122]	MWCNT (d = 9–20 nm, l = 5 μm) funkcionalizovane sa 3:1 H ₂ SO ₄ /HNO ₃ (MWCNT-COOH)	MWCNT-COOH: 0,5; 1; 2,5 MWCNT: 2,5	PLA/MWCNT-COOH: $\Delta E \uparrow 80\%$, $\Delta E' \uparrow 35\%$, $\Delta\sigma_{\max} \uparrow 28\%$ (2,5 mas. %) PLA/MWCNT: $\Delta E \uparrow 25\%$, $\Delta E' \downarrow 6\%$, $\Delta\sigma_{\max}$ (nije definisano) (2,5 %)

Tabela 8 Mehanička svojstva kompozita na osnovu PLA i ugljeničnih nanocevi; metoda dobijanja: mešanje u rastopu (ΔE : maksimalno poboljšanje modula elastičnosti; $\Delta E'$: maksimalno poboljšanje modula sačuvane energije; $\Delta\sigma_{\max}$: maksimalno poboljšanje zatezne čvrstoće)

Procedura	Svojstva ugljeničnih nanocevi	Udeo ugljeničnih nanocevi (mas. %)	Mehanička svojstva u odnosu na PLA
Mikser (180 °C, 50 obr. min ⁻¹ , 5 min) sa i bez transesterifikacije sa Ti(OBu) ₄ , presovanje (180 °C) [123]	MWCNT (l = 1–10 μm) funkcionalizovane sa HNO ₃ (120°C, 40 min) —MWCNT-COOH, i modifikovane sa DCC i stearil alkoholom (MWCNT-C18OH)	PC: MWCNT/PLA CNT-C18OH/PLA PC-18T: MWCNT-C18OH/PLA transesterified 0,5; 1,5; 3	(3 mas. %) PLA/PC: $\Delta E \uparrow 73\%$, $\Delta E' \uparrow 34\%$ PLA/PC-18: $\Delta E \uparrow 74\%$, $\Delta E' \uparrow 44\%$ PLA/PC-18T: $\Delta E \uparrow 88\%$, $\Delta E' \uparrow 76\%$
Dvopužni ekstruder (150-190 °C; 100 rpm), injekciono presovanje (160-190 °C); Ispitani su viskokristalni PLA (HC-PLA) i slabokristalni PLA (LC-PLA) [131]	MWCNT (l = 5–20 μm, d = 40-60 nm) funkcionalizovane sa anhidridom maleinske kiseline (MWCNT-g-MA) pri 80°C, 4 h, +benzoi peroksid	LC-PLA/MWCNT, HC-PLA/MWCNT i MWCNT-g-MA: 0,25; 0,5; 0,75; 1; 2; 4	PLA/LC-PLA/MWCNT: $\Delta\sigma_{\max} \uparrow 23\%$ PLA/HC-PLA/MWCNT: $\Delta\sigma_{\max} \uparrow 13\%$ PLA/MWCNT-g-MA: $\Delta\sigma_{\max} \uparrow 27\%$ (4 mas. % pri svim uslovima)
Dvopužni ekstruder (180 °C; 150 obr. min ⁻¹ , 5 min), presovanje (180 °C) [132]	MWCNT (d = 6–13 nm, l = 2,5-20 μm, specifična površina = 220 m ² g ⁻¹)	MWCNT: 1,5; 3; 5	PLA/MWCNT: $\Delta E' \uparrow 28\%$, $\Delta\sigma_{\max} \uparrow 27\%$ (5 mas. %)
Dvopužni ekstruder (160-190 °C) [133]	Karboksi-funkcionalizovane (MWCNT-COOH), d = 10–11 nm, l = 12–15 μm	MWCNT-COOH:1	ΔE i $\Delta\sigma_{\max} \uparrow 8\%$ (1 mas.%)

2.4.2.3 Električna svojstva kompoziti na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi

Poli(laktid) je izolator koji se odlikuje malom električnom provodljivošću i visokom slojnom otpornošću (PLA $\sigma \approx 1 \times 10^{-16}$ S m⁻¹, $R_s \approx 5 \times 10^{12}$ Ω sq⁻¹) [134,135]. Dodatak provodnih punila kao što su ugljenične nanocevi, u matricu poli(laktida), može značajno povećati provodljivost kompozitnog materijala. Da bi došlo do poboljšanja električne provodljivosti polimernog materijala dodatkom ugljeničnih nanocevi, pored njihove dobre disperzije unutar polimerne matrice, potrebno je da se obrazuje trodimenzionalna mreža nanopunila i ostvari perkolacioni prag. Na taj način, može se povećati električna provodljivost kompozitnog materijala za nekoliko redova veličina, bez značajne promene svojstava polimera.

Električna provodljivost zavisi od stvaranja mreže ugljeničnih nanocevi u polimernoj matrici, vrste polimer, metode sinteze, udela nanocevi, aglomeracije nanopunila i pravilne disperzije ugljeničnih nanocevi [131,136]. Strukturiranjem PLA kompozita sa novim funkcionalnostima, dobijaju se materijali izuzetnih svojstava koji primenu mogu pronaći u oblasti biomedicine i biorazgradive elektronike. Studije iz oblasti biomedicine pokazuju da ugljenične nanocevi mogu da obezbede tri konkretna poboljšanja za vlaknasta tkiva potpora: modifikaciju veličine vlakna, električnu provodljivost i poboljšanje svojstava, posebno čvrstoće. Ova vrsta kompozita ima potencijalnu primenu kao implantant stimulisan električnim impulsima, jer se PLA može koristiti kao biorazgradiva matrica za ortopedske materijale. Osim toga, povećanjem provodljivosti, kompoziti na osnovu poli(laktida) mogu se koristiti kao antistatički premazi ili materijali za zaštitu od elektromagnetnih zračenja [137].

U Tabeli 9 prikazana su električna svojstva primera kompozitnih materijala na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi, dobijenih metodom mešanja u rastvoru, a u Tabeli 10 električna svojstva istih sistema dobijenih metodom mešanja u rastopu. Vrednosti električne provodljivosti i slojne otpornosti iskazane su u odnosu na matricu poli(laktida).

Tabela 9 Električna svojstva kompozita na osnovu PLA i ugljeničnih nanocevi; metoda dobijanja: mešanje u rastvoru (σ - električna provodljivost, R_s - slojna otpornost), (PLA $\sigma \approx 1 \times 10^{-16} \text{ S m}^{-1}$, $R_s \approx 5 \times 10^{12} \Omega \text{ sq}^{-1}$) [134,135]

Procedura	Svojstva ugljeničnih nanocevi	Udeo ugljeničnih nanocevi (mas. %)	Električna svojstva u odnosu na PLA
Ultrazvučno mešanje u hloroformu, sušenje i presovanje (200 °C, 150 Kgf cm^{-2} , 15 min) [118]	MWCNT: d - nema podataka, $l \pm 2000 \mu\text{m}$	0,5; 3; 5; 10	$\sigma = 1,8 \times 10^{-3}$ i $3,5 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ (3 i 10 mas. %)
Ultrazvučno mešanje u THF, sušenje u vakuumu i presovanje [121]	MWCNT: d = 8–15 nm, $l = 50 \mu\text{m}$) prečišćene ultrazvučnim tretmanom sa H_2SO_4 i HNO_3 pri 50 °C, filtracija i ispiranje	1; 3; 5; 7	PLA/MWCNT neprečišćene: $T_g \uparrow 5-6 \text{ }^\circ\text{C}$ (1; 3; 5; 7 mas. %) PLA/MWCNT prečišćene: $T_g \uparrow 10; 7; 5; 5 \text{ }^\circ\text{C}$ (1; 3; 5; 7 mas. %) PLA/MWCNT neprečišćene u odnosu na prečišćene: $T_d \uparrow 10; 11; 7; 8 \text{ }^\circ\text{C}$ (1; 3; 5; 7 mas. %)
Mešanje u rastvoru hloroforma, sušenje i presovanje (180 °C) [129]	MWCNT kalemljene Cl_2 i etilen glikolom (MWCNT–PLLA) d,l - nema podataka, čistoća 95%	0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,2;	PLA/MWCNT: $\sigma = 2 \times 10^{-13} \text{ S m}^{-1}$ (0,1–0,4 mas. %), $3 \times 10^{-9} \text{ S m}^{-1}$ (0,6 mas. %) i $2 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ (1,2 mas. %) PLA/MWCNT-g-PLLA: $\sigma = 2 \times 10^{-13} \text{ S m}^{-1}$ (0,1–0,4 mas. %), $5 \times 10^{-13} \text{ S m}^{-1}$ (0,6 mas. %) i $3 \times 10^{-8} \text{ S m}^{-1}$ (1,2 mas. %) \uparrow sa udelom punila
Mešanje u rastvoru hloroforma, filtriranje, ispiranje, sušenje u vakuumu i brizganje (180 °C, 500 psi) [130]	MWCNT, MWCNT-COOH (kao u [138]) i MWCNT kalemljene sa PLA (122-530 g mol^{-1}) polimerizacijom otvaranjem prstena (MWCNT-g-PLA530) d = 10-15 nm, $l = 10-20 \mu\text{m}$, čistoća: 95%	1	PLA/MWCNT-COOH: $R_s = 1 \times 10^5 \Omega \text{ sq}^{-1}$ PLA/MWCNT-g-PLA112-530: $R_s = 2 \times 10^6, 2 \times 10^{12}$, and $1 \times 10^{12} \Omega/\text{sq}$ (122; 250; 530 g mol^{-1})
MWCNT-ox (HCl, 2 h pri 25 °C + HNO_3 , 4 h pri 110 °C) Nanovlakna (MWCNT-ox ultrazvučni tretman u DMF 2 h + SDS, dodat PLA u dihlorometan, 1 h ultrazvučni tretman pre elektrospininga) [139]	MWCNT: $l=10-20 \mu\text{m}$, $d=10-20 \text{ nm}$ nanovlakna (PLA $\approx 400 \text{ nm}$, PLA/MWCNT-ox $\approx 250 \text{ nm}$)	PLA/MWCNT-ox: 3 nasumična (R) i poravnata (A) raspodela nanovlakana: 1; 2; 3; 4; 5	PLA/MWCNT-ox-R: $R_s = 1 \times 10^4, 5 \times 10^2 \Omega \text{ sq}^{-1}$ (3 i 5 mas. %) PLA/MWCNT-ox-A: $R_s = 5 \times 10^3, 1 \times 10^2 \Omega \text{ sq}^{-1}$ (3 i 5 mas. %) \uparrow sa udelom punila

Tabela 10 Električna svojstva kompozita na osnovu PLA i ugljeničnih nanocevi; metoda dobijanja: mešanje u rastopu (σ - električna provodljivost, R_s - slojna otpornost), (PLA $\sigma \approx 1 \times 10^{-16} \text{ S m}^{-1}$, $R_s \approx 5 \times 10^{12} \Omega \text{ sq}^{-1}$) [134,135]

Procedura	Svojstva ugljeničnih nanocevi	Udeo ugljeničnih nanocevi (mas. %)	Električna svojstva u odnosu na PLA
Mikser (180 °C, 50 obr. min ⁻¹ , 5 min) sa i bez transesterifikacije sa Ti(OBu) ₄ , presovanje (180 °C) [123]	MWCNT: l=1–10 μm funkcionalizovane sa HNO ₃ (120 °C, 40 min) —MWCNT-COOH i modifikovane sa DCC i stearil alkoholom (MWCNT-C18OH)	PC: MWCNT/PLA CNT-C18OH/PLA PC-18T: MWCNT-C18OH/PLA transest. 0,5; 1,5; 3	PLA/PC: $R_s = 2 \times 10^7, 3 \times 10^6$ i $3 \times 10^5 \Omega \text{ sq}^{-1}$ (0,5; 1,5; 3 mas. %) PLA/PC-18: $R_s = 8 \times 10^5, 9 \times 10^4, i 1 \times 10^{-1} \Omega \text{ sq}^{-1}$ (0,5; 1,5; 3 mas. %) PLA/PC-18T: $R_s = 5 \times 10^{12}, 9 \times 10^5, i 9 \times 10^{-2} \Omega \text{ sq}^{-1}$ (0,5; 1,5; 3 mas. %)
Dvopužni ekstruder (180, 215 i 250 °C; 100, 200 i 500 obr. min ⁻¹ ; 5 min); I: proizvodnja masterbača, II: razblaživanje masterbača i izrada kompozita [124]	MWCNT: d=9,5 nm, l=1,5 μm čistoća: 90%	0,5; 0,75; 1; 2; 7,5; 15	σ je ispod $2,5 \times 10^{-1} \text{ S m}^{-1}$ (0,5–2 mas. %) blago opada sa povećanjem udela punila
Dvopužni ekstruder (150-190 °C; 100 obr. min ⁻¹), brizganje (160-190 °C); Ispitani su viskokristalni PLA (HC-PLA) i slabokristalni PLA (LC-PLA) [131]	MWCNT: l=5–20 μm, d=40–60 nm funkcionalizovane sa anhidridom maleinske kiseline (MWCNT-g-MA) pri 80 °C, 4 h, +benzoil peroksid	0,25; 0,5; 0,75; 1; 2; 4	LC-PLA/MWCNT: $R_s = 2 \times 10^{13}, 5 \times 10^3 i 5 \times 10^2 \Omega \text{ sq}^{-1}$ (0,5; 2; 4 mas. %) HC-PLA/MWCNT: $R_s = 1 \times 10^{14}, 9 \times 10^{10} i 8 \times 10^{10} \Omega \text{ sq}^{-1}$ (0,5; 2; 4 mas. %) LC-PLA/MWCNT-g-MA: $R_s = 3 \times 10^2, 2 \times 10^2, i 7 \times 10^1 \Omega \text{ sq}^{-1}$ (0,5; 2; 4 mas. %)
Dvopužni ekstruder (180 °C; 150 obr. min ⁻¹ , 5 min), presovanje (180 °C) [132]	MWCNT: d=6–13 nm, l=2,5–20 μm	1,5; 3; 5	$\sigma = 1 \times 10^{-9}, 1 \times 10^{-2} i 1 \text{ S m}^{-1}$ (1,5; 3; 5 mas. %)

2.4.3 Tendencije u razvoju i primeni kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi

Generalno, hibridni materijali na osnovu polimera i ugljeničnih nanocevi pokazuju poboljšana svojstva i imaju potencijal primene u mnogim poljima. Ugljenične nanocevi obično aglomerizuju posredstvom Van der Valsovih sila; jako se opiru dispergovanju u polimernoj matrici, što je uzrok pojave mesta defekata u kompozitima i ograničene efikasnosti

ugljeničnih nanocevi u polimernoj matrici. Mnoge metode su istražene u cilju poboljšanja svojstava ugljeničnih nanocevi u polimernoj matrici, međutim, pokazale su se nedovoljno uspešnim [6]. Stoga, važan izazov u unapređenju svojstava kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi jeste poboljšanje disperzije i distribucije ugljeničnih nanocevi u PLA matrici.

Zbog mogućnosti postizanja višestrukih funkcionalnih svojstava, strukturiranje materijala inkorporacijom nanopunila u matricu biopolimera, postaje sve aktuelnija tema. U poslednje vreme ojačanje PLA ugljeničnim nanocevima izaziva veliki interes naučne zajednice. Međutim, značajne napore je potrebno preduzeti kako bi se postigla homogena raspodela ugljeničnih nanocevi u PLA matrici, čime bi se stvorio preduslov za dobijanje materijala koji bi mogao da odgovori specifičnim zahtevima. Više studija pokazalo je da dodavanje malih količina ugljeničnih nanocevi dovodi do značajnih poboljšanja toplotnih, mehaničkih i električnih svojstava PLA matrice. Uzimajući u obzir različita svojstva PLA pre i nakon dodatka ugljeničnih nanocevi, utvrđeno je da se njihovim dodatkom dobijaju materijali dobrih svojstava za medicinsku i industrijsku primenu [115].

Kompozitni materijali na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi mogu predstavljati jednu od najperspektivnijih alternativa polimernim kompozitima sa konvencionalnim punilima [115]. Ovi kompoziti mogu da se primenjuju u biomedicinske svrhe, kao sistemi za kontrolisanu dostavu lekova ili u inženjerstvu tkiva [140,141]. Kompoziti na osnovu PLA, magnetita i višeslojnih ugljeničnih nanocevi mogu da se primenjuju kao materijali koji reaguju na spoljne promene i kao separacione membrane i senzori [142]. Takođe, hibridni materijali na osnovu PLA i višeslojnih ugljeničnih nanocevi mogu se primeniti u senzorima, za detekciju tečnosti [143], ali i kao senzorni materijali za detekciju nekih specifičnih organiskih isparenja ili gasnih polutanata u cilju zaštite životne sredine [144].

Sve je veći broj naučnih publikacija koje opisuju pripremu i karakterizaciju kompozitnih materijala na osnovu PLA i ugljeničnih nanocevi, uz isticanje poboljšanja modula elastičnosti, toplotnih i električnih svojstava dobijenih materijala [31]. Imajući u vidu da su žive ćelije građene od ugljenika i da su ugljenične nanocevi njegova alotropska modifikacija, postoji veliki interes za razvoj kompozita na osnovu poli(L-laktida) i ugljeničnih

nanocevi za medicinske primene. Takođe, ugljenične nanocevi poseduju veliku električnu provodljivost i sposobnost strukturne stabilizacije bionanokompozitnih potpora ćelija. U poslednje vreme, istražen je veliki broj tehnika za prenos izvanrednih svojstava ugljeničnih nanocevi sa nano na mikroskalu i razvoj provodnih bionanokompozita sa balansiranim mehaničkim svojstvima [145]. Provodni bionanokompoziti mogu usmeravati rast ćelija i stimulisati zarastanje tkiva. Na primer, kompoziti na osnovu PLA i višeslojnih ugljeničnih nanocevi pokazali su značajan doprinos u proliferaciji osteoblasta i produkciji kalcijuma prilikom primene naizmenične struje na supstrat [146]. Istraživači su, takođe, pokazali da priroda funkcionalnih grupa na spoljnoj površini ugljeničnih nanocevi ima značajnu ulogu u mehanizmu interakcije sa ćelijama. Moguća je i inkorporacija nanočestica hidroksiapatita zajedno sa ugljeničnim nanocevima u PLA matricu sa ciljem dobijanja kompozita sa sinergističnim efektom obe vrste punila [147].

Iako su PLA kompoziti sa ugljeničnim nanocevima pokazali veliki potencijal za razvoj funkcionalnih materijala sa medicinskom primenom, još uvek nije dovoljno razjašnjena toksičnost i biokompatibilnost nefunkcionalizovanih, kao i funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi i biokompozita na osnovu njih. Veliki broj radova je publikovan na ovu temu, ali dobijeni rezultati su kontradiktorni, bez mogućnosti izvođenja preciznih zaključaka [148–150]. Zato je važno sprovesti opsežno istraživanje vezano za toksikološki efekat i farmakološki razvoj ugljeničnih nanocevi, koje će osigurati prihvatljiv okvir za bezbednu upotrebu ugljeničnih nanocevi i kompozita na osnovu njih u polju biomedicine.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije predstavlja strukturiranje kompozitnih materijala na osnovu poli(laktida), kao prekursora i nanopunila, funkcionalizovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi. U tu svrhu izvršena je modifikacija površine ugljeničnih nanocevi metodama hemijske oksidacije i radijacijom gama zracima. Sintetisana je polimerna matrica na osnovu laktida i dve serije kompozitnih materijala, od kojih su prvu činili kompoziti na osnovu poli(laktida) i različitih udela hemijski funkcionalizovanih nanocevi, a drugu polimerni kompozitni materijali sa različitim masenim udelima radijaciono funkcionalizovanih nanocevi. Izvršena je analiza uticaja izbora parametara sinteze i odabira polaznih komponenti ispitivanih nanokompozitnih materijala na njihova finalna svojstva. Detaljno je proučavan uticaj tipa funkcionalizacije i masenog udela nanocevi na strukturna, toplotna, kristalna, mehanička i električna svojstva, kao i na morfologiju kompozitnih materijala. Na osnovu dobijenih rezultata doneti su zaključci o strukturi i svojstvima sintetisanih kompozitnih materijala, kao i uticaju funkcionalizovanih nanopunila na krajnja svojstva materijala.

3.1 Materijali

Za sintezu poli(laktida) i njegovih kompozita sa dodatkom ugljeničnih nanocevi, korišćen je monomer (3S)-cis-3,6-dimetil-1,4-dioksan-2,5-dion (L-laktid), čistoće 98 % uz primenu katalizatora trifluorometansulfonske kiseline, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, čistoće 99 % i gustine $1,669 \text{ g}^{-3}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$, proizvođača *Sigma-Aldrich*, Nemačka. Monomer L-laktid je rekristalizovan iz metanola najmanje tri puta da bi se uklonili tragovi nečistoća pre procesa polimerizacije.

Za pripremu kompozita na osnovu poli(laktida), kao nanopunilo korišćene su višeslojne ugljenične nanocevi (MWCNT, engl. *Multi-walled Carbon Nanotubes*), prečnika 13 nm, dužine $1 \text{ } \mu\text{m}$ i čistoće 95 %, proizvođača *Bayer MaterialScience*, Nemačka. Za hemijsku funkcionalizaciju ugljeničnih nanocevi korišćene su azotna kiselina (koncentracije

60 mas. %) i sumporna kiselina (koncentracije 95 mas. %) proizvođača *Zorka Pharm*, Srbija. Pri postupku polimerizacije L-laktida kao rastvarač korišćen je dihlormetan, proizvođača *Sigma-Aldrich*, Nemačka, koji je prečišćen destilacijom pre upotrebe.

3.2 Kovalentna funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi

Kovalentna funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi predstavlja metodu kojom se vrši izmena strukture nanocevi, odnosno uvođenje polarnih funkcionalnih grupa u njihovu strukturu i može se izvršiti na više različitih načina kao što je navedeno u Odeljku 2.3.4. U okviru ove doktorske disertacije, funkcionalizacija višeslojnih ugljeničnih nanocevi izvedena je pomoću dve metode, oksidacijom korišćenjem smeše jakih kiselina i metodom ozračivanja gama zracima.

Pri prvom načinu modifikacije ugljeničnih nanocevi, u toku procesa oksidacije, izvršeno je uvođenje kovalentno vezanih funkcionalnih grupa, karboksilnih i hidroksilnih, na njihovu površinu. Oksidacija nanocevi zasnovana je na njihovom tretmanu smešom koncentrovane sumporne i azotne kiseline [151]. Pri ovom načinu funkcionalizacije nanocevi, tretmanom ovakvim oksidacionim reagensima, ugljenične nanocevi postaju otvorene (jer su im krajevi usled veće zakrivljenosti reaktivniji od bočnih strana) i skraćene, a na njihovoj površini nastaju defektna mesta. Optimalni intezitet ovih pojava je poželjan, ali dugotrajan tretman nanocevi smešom koncentrovanih kiselina H_2SO_4 i HNO_3 , može dovesti do značajnog narušavanja strukture ugljeničnih nanocevi, što može negativno uticati na njihova mehanička i električna svojstva. Takođe, ukoliko proces hemijske funkcionalizacije ne traje dovoljno dugo, nanocevi će zadržati tendenciju nekontrolisane aglomeracije, čime će biti onemogućena njihova upotreba kao punila u polimernim kompozitima. Iz ovih razloga, neophodan je adekvatan odabir uslova procesa funkcionalizacije. Parametri procesa hemijske modifikacije višeslojnih ugljeničnih nanocevi u okviru ove disertacije, ustanovljeni su tek nakon više pokušaja.

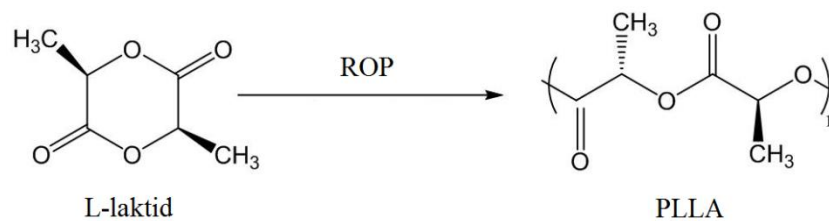
Nakon utvrđivanja parametara funkcionalizacije nanocevi oksidacijom kiselinama, izvršena je sledeća procedura: erlenmajer od 250 ml je napunjen sa 1,5 g netretiranih nanocevi i smešom azotne i sumporne kiseline, 100 ml (1/2 v/v), a zatim je izvršena sonifikacija u

ultrazvučnom kupatilu, na sobnoj temperaturi u periodu od šest časova. Hemijski funkcionalizovane nanocevi (h-MWCNT) su isprane destilovanom vodom do pH 7,0, a zatim sušene pod vakuumom u vremenskom period od 12 časova, na temperaturi od 60 °C.

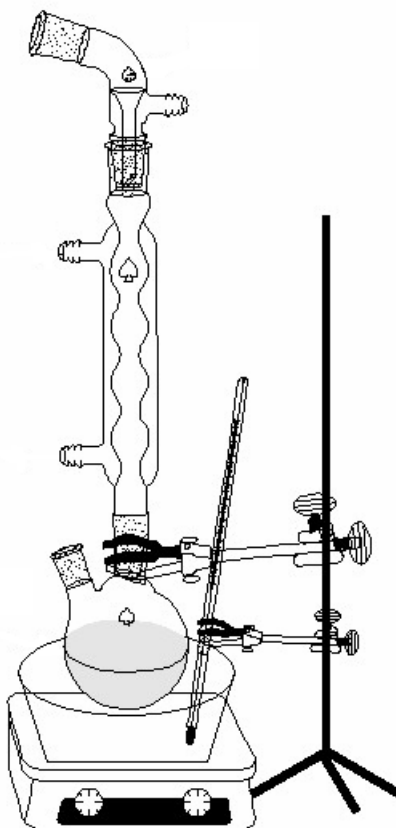
Druga metoda kovalentne funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi izvršena je primenom snopa elektrona visokih energija [106], čime može doći do njihovog skraćivanja, ali i do građenja kovalentnih veza između pojedinačnih nanocevi unutar snopa nanocevi. Pri ovoj metodi višeslojne ugljenične nanocevi su tretirane u dejonizovanoj vodi u ultrazvučnom kupatilu, a nakon toga su pripremljeni uzorci izloženi gama zračenju. Nanocevi su tretirane snopom gama zraka iz jezgra ^{60}Co radioaktivnog nuklida fotonske energije od 1,3 MeV (radijaciona jedinica, CEA, Francuska). Zračenje je izvršeno u Radijacionom centru, Instituta za nuklearne nauke Vinča, Srbija. Pripremljene nanocevi su bile izložene izvoru gama zračenja tako da apsorbuju dozu od 10 kGyh^{-1} . Uzorci su ozračeni ukupnom dozom gama zračenja od 100 kGyh. Izlaganjem vodene disperzije ugljeničnih nanocevi gama zračenju dolazi do radiolize vode, i nastanka radikalskih vrsta koje reaguju sa bočnim zidovima nanocevi, što za posledicu ima inkorporiranje karboksilnih i hidroksilnih grupa na njihovoj površini [109]. Nakon gama zračenja, radijaciono funkcionalizovane nanocevi (γ -MWCNT) su sušene u vazduhu, na sobnoj temperaturi.

3.3 Sinteza poli(laktida) i kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi

Postupak sinteze poli(L-laktida) izvršen je polimerizacijom otvaranja prstena (ROP, engl. *Ring Opening Polymerisation*) L-laktida (Slika 19). Polimerizacija je vršena u rastvoru, na sobnoj temperaturi, čime je znatno pojednostavljen postupak, bez potrebe za vakuumom i visokim temperaturama kao kod klasične polimerizacije u masi. Sintaza je izvršena u dihlorometanu, u staklenom reaktoru koji je opremljen sa magnetnom mešalicom (Slika 20). Brzina mešalice je bila podešena na 300 obrt/min, a ukupno vreme sinteze iznosilo je šest časova. Nakon završenog procesa sinteze, dobijeni polimer je sušen pod vakuumom u peći na temperaturi od 50 °C u period od 12 časova.

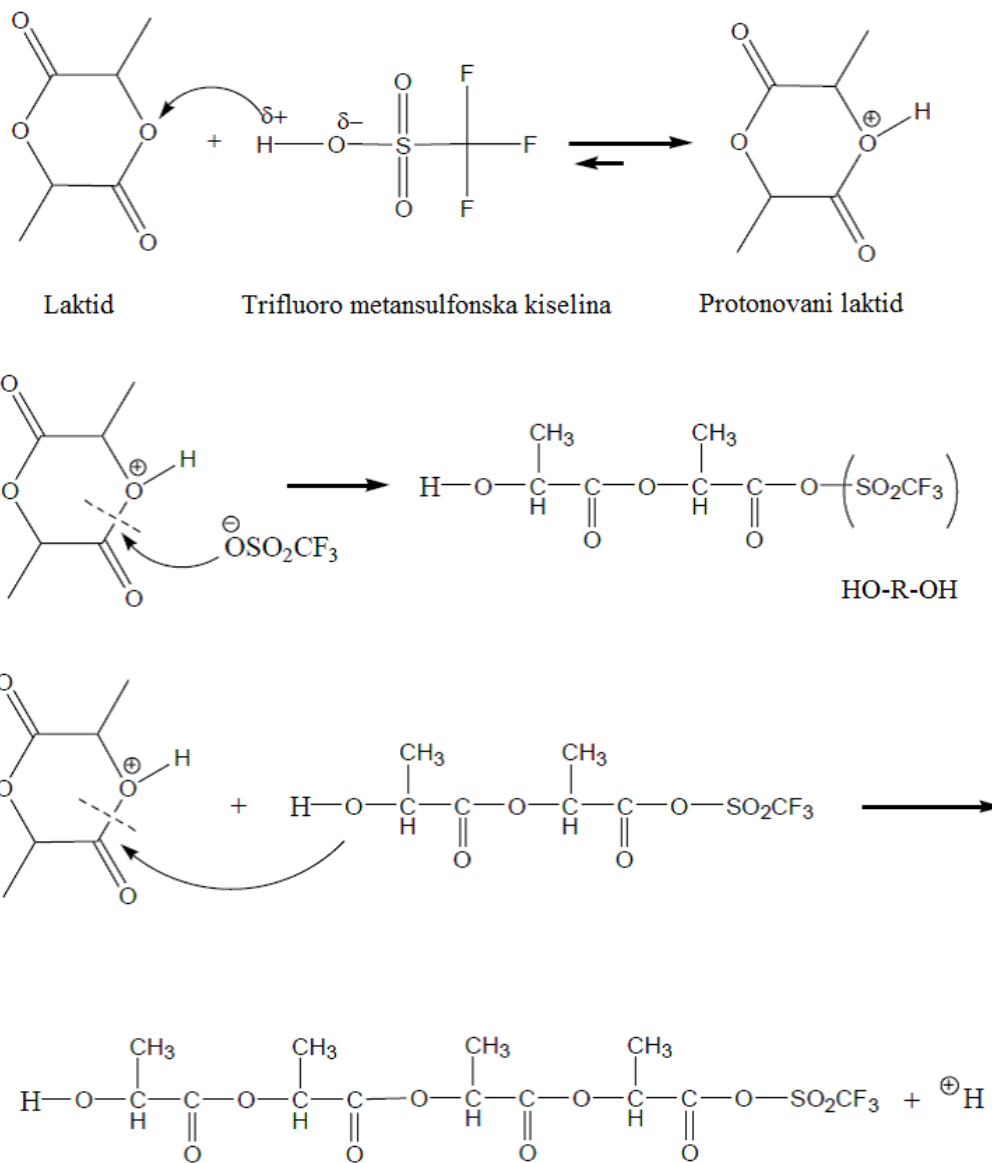


Slika 19 Sinteza poli(L-laktida) polimerizacijom otvaranja prstena L-laktida



Slika 20 Aparatura za sintezu poli(laktida) i kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi

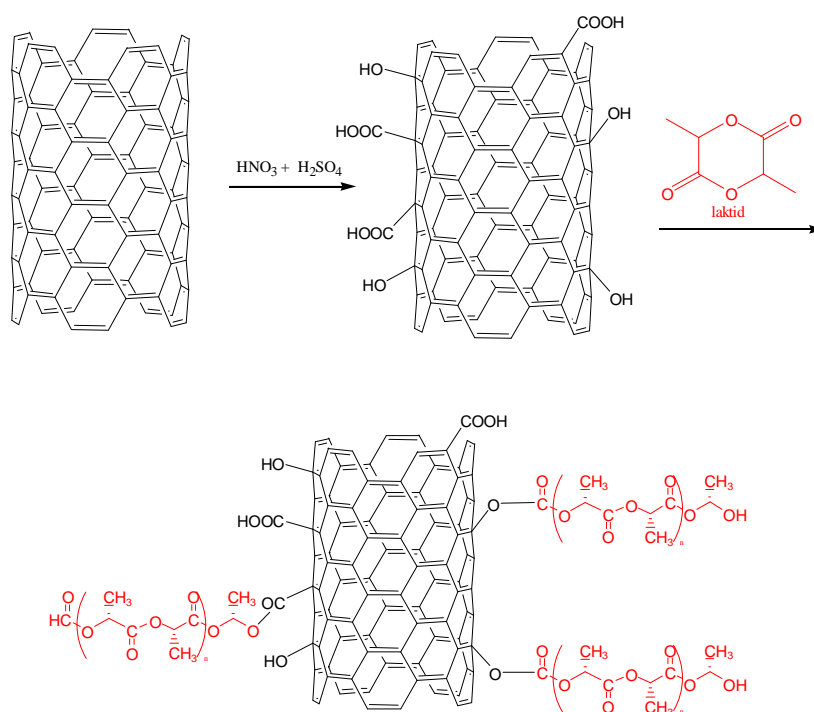
Polimerizacija laktida odvijala se po mehanizmu katjonske polimerizacije. Kao katalizator za polimerizaciju korišćena je trifluorometansulfonska kiselina (triflik kiselina), u udelu od 0,1 mas. % u odnosu na monomer L-laktid. Polimerizacija se odvijala preko krajnje triflat estarske grupe, pri kojoj se rast lanaca odvija kidanjem alkil-kiseonik veze. Mehanizam katjonske polimerizacije laktida mehanizmom aktiviranog monomera prikazan je na Slici 21.



Slika 21 Katjonska polimerizacija laktida mehanizmom aktiviranog monomera [152]

Za pripremu serija kompozitnih materijala na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi, izvršena je *in situ* polimerizacija L-laktida u prisustvu različitih koncentracija (0,7; 1,6 i 2,1 mas. %) funkcionalizovanih nanocevi, kao inicijatora. Grafički prikaz postupka kalemljenja L-laktida na bočne zidove ugljeničnih nanocevi prikazan je na Slici 22. Postizanje dobre disperzije nanocevi u polimernoj matrici može biti otežano zbog dejstva jakih

intermolekulskih sila koje postoje među njima, usled kojih dolazi do nepoželjnog grupisanja nanocevi u snopove i aglomerate. Vrlo je teško razdvojiti pojedinačne nanocevi iz formiranih snopova, što značajno remeti ravnomernu disperziju nanocevi u polimernoj matrici. Da bi se dobila homogena raspodela nanocevi kroz ceo kompozitni sistem, izvršena je mehaničko i ultrazvučno dispergovanje nanocevi u vodi, nakon čega su uvedene u reakcionu smešu. Polimerizacija u rastvoru, izvedena je po prethodno opisanoj proceduri (Slika 20). Trifluorometansulfonska kiselina je korišćena kao katalizator, u udelu od 0,1 mas. % u odnosu na monomer L-laktid. Dobijeni kompozitni materijali sušeni su u vakuumskoj peći na temperaturi od 50 °C tokom 12 časova.



Slika 22 Grafički prikaz postupka kalemljenja L-laktida na bočne zidove ugljeničnih nanocevi

Sirovinski sastav polimerne matrice i kompozitnih materijala na osnovu poli(laktida) sa dodatkom različitih udela hemijski i radijaciono funkcionalizovanih nanocevi prikazan je u Tabeli 11.

Tabela 11 Sirovinski sastav sintetisanih materijala

Uzorak	L-laktid	h-MWCNT (mas. %)	γ -MWCNT (mas. %)
PLLA	100	/	/
h-MWCNT-PLLA-0,7	99,3	0,7	/
h-MWCNT-PLLA-1,6	98,4	1,6	/
h-MWCNT-PLLA-2,1	97,9	2,1	/
γ -MWCNT-PLLA-0,7	99,3	/	0,7
γ -MWCNT-PLLA-1,6	98,4	/	1,6
γ -MWCNT-PLLA-2,1	97,9	/	2,1

U cilju uporedne analize uticaja nefunkcionalizovanih i funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi na strukturu i svojstva kompozita na osnovu poli(laktida) izvršena je sinteza kompozita sa nemodifikovanim nanocevima. U toku procesa sinteze došlo je do formiranja krupnih aglomerata nanocevi koji su ometali kvantitativnu polimerizaciju L-laktida. Iz tog razloga, nije bilo moguće dobiti kompozit na osnovu poli(laktida) i nefunkcionalizovanih nanocevi, pa je kao kontrolni uzorak korišćen sintetisani čist poli(L-laktid).

3.4. Metode karakterizacije

3.4.1 UV-Vis spektrofotometrija

Ultraljubičasta-vidljiva spektrofotometrija (UV-Vis, engl. *Ultraviolet-Visible Spectrophotometry*) predstavlja fizičko-hemijsku metodu kojom se može izvršiti kvalitativna i kvantitativna analiza uzoraka. UV-Vis spektrofotometrijom se proučava apsorpcija elektromagnetnog zračenja atoma, jona ili molekula u oblasti talasnih dužina između 200 i

800 nm. Intenzitet apsorpcije je proporcionalan verovatnoći elektronskog prelaza i veličini sistema koji apsorbuje. Svaku apsorpcionu traku u UV-Vis spektru određuje apsorpcioni maksimum, položaj u spektru, širina i intenzitet.

U ovoj doktorskoj disertaciji apsorpciona UV-Vis spektrofotometrija korišćena je kao jedna od metoda za dokazivanje kovalentne funkcionalizacije višeslojnih ugljeničnih nanocevi. UV-Vis spektri nefunkcionalizovanih i funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi snimani su u oblasti od 190 nm do 700 nm pomoću UV-Vis spektrofotometra (*VARIAN Cary-100 Conc. Varian, SAD*) na temperaturi od 30 °C. Za analizu su pripremljene disperzije ugljeničnih nanocevi u vodi, koncentracije 2 mas. %, tretmanom u ultrazvučnom kupatilu u vremenskom period od 10 minuta.

3.4.2 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT-IR, engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) je metoda simultanog snimanja apsorpcije uzorka u infracrvenoj oblasti elektromagnetnog spektra koja odgovara frekvenciji vibracija veza između atoma u uzorku. Kada se uzorak izloži kontinualnoj promeni talasnih dužina do apsorpcije svetlosti dolazi ukoliko upadno zračenje odgovara energiji neke molekulske vibracije. Apsorpcija određene frekvencije zračenja dovodi do pobuđivanja odgovarajućih vibracija molekula, odnosno karakterističnih grupa u molekulu, što je pokazatelj strukture ispitivanog uzorka.

FT-IR analiza uzoraka ugljeničnih nanocevi, matrice poli(laktida) i sintetisanih kompozitnih materijala izvedena je u opsegu talasnih brojeva od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} , pri rezoluciji od 2 cm^{-1} na spektrofotometru sa Furijeovom transformacijom (*Michaelson Bomem MB-series, Bomem Inc, Kanada*). Za pripremu uzorka korišćena je KBr tehnika (1 mg uzorka/100 mg KBr).

3.4.3. Određivanje graničnog viskozitetnog broja

Metoda određivanja graničnog viskozitetnog broja podrazumeva praćenje vremena potrebnog određenoj količini uzorka da prođe kroz kapilaru viskozimetra poznatog prečnika i dužine. Uzevši u obzir činjenicu da je viskoznost direktno proporcionalna vremenu isticanja, izračunava se specifična viskoznost (η_{sp}) koja se određuje iz podataka o vremenu isticanja rastvarača i rastvora na osnovu jednačine 1:

$$\eta_{sp}=(t-t_0)/t_0 \quad (1)$$

gde je t vreme isticanja rastvora polimera koncentracije c , a t_0 vreme isticanja čistog rastvarača. Zatim se izračunava redukovana viskoznost (η_{red}) koja predstavlja količnik specifične viskoznosti i koncentracije rastvora, jednačina 2:

$$\eta_{red}=\eta_{sp}/c \quad (2)$$

Za određivanje graničnog viskozitetnog broja $[\eta]$ crta se grafik zavisnosti redukovane viskoznosti u funkciji od koncentracije rastvorene supstance. Sa grafika se očitava granični viskozitetni broj, ekstrapolacijom za $c \rightarrow 0$.

Serijske sintetijskih uzoraka su okarakterisane viskozimetrijom razblaženih rastvora, na uređaju za kapilarnu viskozimetriju koji se sastoji od termostatskog kupatila C53 i seta kapilarnih viskozimetara (*SI Analytics*, Nemačka). Za svaki uzorak je napravljena serija rastvora u hloroformu koncentracija 0,4; 0,7 i 1 g u 100 cm³. Rastvorima i čistom rastvaraču je mereno vreme isticanja na Ubelodeovom viskozimetru sa kapilaram prečnika 0,3 mm, pri temperaturi od 25 °C. Na osnovu izmerenih vremena određivan je granični viskozitetni broj sintetijskih uzoraka. Uticaj prisustva ugljeničnih nanocevi na vrednosti graničnih viskozitetnih brojeva, eliminisan je filtracijom rastvora kompozitnih materijala kroz filter sa porama dimenzija 0,8 μm.

3.4.4 Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC, engl. *Differential Scanning Calorimetry*) omogućava proučavanje svih fizičkih ili hemijskih transformacija materijala koje su vezane sa toplotnim uticajima. Zasniva se na merenju razlike sadržaja toplote u uzorku i referenci u funkciji vremena i/ili temperature. Ovom metodom određuju se fazni prelazi u materijalu i karakteristične veličine kao što su temperatura prelaska u staklasto stanje, temperatura topljenja, temperatura kristalizacije, stepen kristalnosti i sl.

Toplotna svojstva poli(laktida) i njegovih kompozita sa dodatkom ugljeničnih nanocevi proučavana su primenom diferencijalnog skenirajućeg kalorimetra Q20 (*TA Instruments*, SAD). Za analize su pripremljeni hermetički zatvoreni aluminijumski čunići sa uzorcima mase 3 mg do 5 mg. Toplotna svojstva sintetisanih uzoraka ispitivana su u neizotermnom režimu, u atmosferi azota pri konstantnom protoku od $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Pri snimanjima svi uzorci su prvo zagrevani od sobne temperature do $180 \text{ }^\circ\text{C}$, da bi se obezbedilo potpuno topljenje i resetovanje toplotne istorije, a zatim brzo hlađeni do temperature od $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Nakon toga izvršen je još jedan ciklus zagrevanja do $180 \text{ }^\circ\text{C}$, brzinom od $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Analiza termograma sintetisanih uzoraka izvršena je na osnovu rezultata drugog ciklusa zagrevanja.

Stepen kristalnosti sintetisanih materijala (X_c) određen je na osnovu entalpije topljenja (ΔH_m) normalizovan standardnom entalpijom 100 % kristalnog poli(laktida) (ΔH_m^0) koja ima vrednost 93 J g^{-1} , na osnovu sledeće jednačine [153]:

$$X_c / \% = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 wt_{PLA}} 100 \quad (3)$$

gde je ΔH_m entalpija topljenja ispitivanog uzorka, ΔH_m^0 vrednost entalpije potpuno kristalnog PLA, i wt_{PLA} se odnosi na maseni udeo PLA u kompozitima na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi.

3.4.5 Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA, engl. *Thermogravimetric Analysis*) je dinamička metoda neprekidnog određivanja promene mase ispitivanog uzorka u zavisnosti od temperature, pri konstantnoj brzini zagrevanja ili pri konstantnoj temperaturi u zavisnosti od vremena. Pri ovoj metodi može se vršiti merenje mase ili promene mase uzorka u toku njegovog grejanja ili hlađenja željenom brzinom. Termogravimetrijska analiza predstavlja brzu metodu za procenu toplotne stabilnosti materijala na uzorku reda veličine miligrama.

Termogravimetrijska analiza uzoraka poli(laktida) i njegovih nanokompozita, izvedena je na uređaju *Setaram Setsys Evolution-1750 instrument* (Setaram, Francuska). Uzorci mase oko 10 mg su izloženi temperaturnom režimu od 25 °C do 1000 °C, pri brzini zagrevanja od 10 °C min⁻¹ u atmosferi argona, pri protoku gasa od 20 cm³ min⁻¹.

3.4.6 Rendgenska difrakciona analiza

Rendgenska difrakciona analiza (XRD, engl. *X-ray Diffraction*) predstavlja metodu za ispitivanje kristalne i molekulske strukture velikog broja jedinjenja, koja koristi difrakcionu sliku dobijenu rasejavanjem rendgenskog zračenja na analiziranom kristalu. Rendgenska difrakciona analiza se koristi kao standardna metoda za određivanje kristalnih struktura polimernih materijala.

U cilju dobijanja potpunijih informacija o kristalnoj strukturi sintetisanih polimernih matrica i nanokompozita, uzorci su ispitivani difrakcijom X-zraka u Brag-Brentano $\theta:2\theta$ refleksionoj geometriji na sobnoj temperaturi, primenom konvencionalnog difraktometra za prah *PW 1820* (Philips, Holandija). Difrakcija je određena putem Cu $K\alpha$ zračenja sa Ni filterom i u odsustvu monohromatora ($\lambda_{Cu\ K\alpha 1}=0,15406$ nm, rad generatora pri naponu od 30 kV i struji od 30 mA). Kalibracija je izvršena pomoću srebro behenata kao spoljašnjeg standarda [154,155]. XRD podaci su snimani pri 2θ u opsegu od 5° do 50° sa 2θ korakom od 0,05° i vremenskom pauzom od 2 s po koraku. Stepenn kristalnosti (%) izračunat je kao razlika površina ispod kristalnog pika i ukupne površine pomnoženo sa 100.

3.4.7 Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM, engl. *Scanning Electron Microscopy*) dobijaju se uvećane slike uzoraka difrakcijom visokoenergetskih elektrona, pri čemu se može vršiti ispitivanje topografije površina čvrstih materijala, proučavanjem fotografskih snimaka ili direktnim posmatranjem. Materijali koji se analiziraju SEM mikroskopijom moraju biti neisparljivi, da bi se unutar mikroskopa mogao održati visoki vakuum i obavezno elektroprovodni. Pri snimanju SEM mikroskopom vrši se bombardovanje ispitivanog uzorka elektronima visoke energije, pri čemu dolazi do izbacivanja sekundarnih elektrona, što kao posledicu ima formiranje slike na ekranu.

Morfološka svojstva uzoraka ugljeničnih nanocevi i sintetisanih kompozita na osnovu poli(laktida), ispitivana su pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (*JEOL JSM-6460*, *JEOL* i *JEOL 5800 JSM*, Japan). Uzorci nanokompozitnih materijala hlađeni su u tečnom azotu, a zatim lomljeni udarom, nakon čega su presvučeni slojem zlata. Prečnici ugljeničnih nanocevi koji su prikazani na snimcima, određeni su pomoću razmere sa SEM snimaka.

3.4.8 Mikroskopija atomskih sila

Mikroskopija atomskih sila (AFM, engl. *Atomic Force Microscopy*) zasniva se na merenju nepolarnih međumolekularnih sila koje deluju između atoma merne sonde uređaja i uzorka koji se ispituje. Merenje intenziteta međumolekularnih sila izvodi se na velikom broju tačaka površine ispitivanog uzorka, a spajanjem tih tačaka dobijaju se podaci o morfologiji površine. AFM mikroskopijom može se dobiti trodimenzionalni prikaz površina nano dimenzija i uvid u topografiju i tvrdoću ispitivanog uzorka.

Ispitivanje morfologije površine sintetisanih materijala na osnovu poli(laktida) izvršeno je pomoću mikroskopa atomskih sila *Quesant 250 Tabletop Microscope* (*Quesant*, SAD) u prekidajućem režimu rada. Merenja su izvršena na sobnoj temperaturi. Korišćene su standardne silikonske sonde sa konstantnom silom 40 N m^{-1} , a slike površine su određene u oblasti od 1 do 15 μm .

3.4.9 Transmisiona elektronska mikroskopija

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM, engl. *Transmission Electron Microscopy*) koristi se za posmatranje uzoraka koji su propusni za elektrone, a sa ciljem dobijanja morfoloških informacija o njima. Izvor elektronskog snopa predstavlja elektronski top koji emituje elektrone (najčešće iz usijane volframske niti), snažno ih ubrzava i putem sočiva fokusira u vrlo tanak snop koji prolazi kroz ispitivan uzorak. Elektroni se, pri elastičnim ili neelastičnim sudarima sa atomima uzorka, raspršuju u skladu sa debljinom i gustinom dela sa kojim se susreću. Elastično rasejani elektroni pružaju mogućnost formiranja difrakcionih slika na osnovu kojih se mogu dobiti informacije o strukturi, dok informacije o granici čestica, gustini, fazama ili defektima pružaju neelastično rasejani elektroni.

Ispitivanje morfologije pripremljenih uzoraka nanokompozitnih materijala izvršeno je primenom transmisionog elektronskog mikroskopa *JEOL JEM-2100* (*JEOL*, Japan), visoke rezolucije, sa LaB₆ katodom i radnim naponom od 200 kV. Prikazani pečnici ugljeničnih nanocevi određeni su pomoću razmere sa snimaka i preračunati u nanometre. Na sintetisanim uzorcima rađena je i elektronska difrakcija korišćenjem SAED analize (engl. *Selected Area Electron Diffraction*). Kod difrakcionih TEM snimaka dobijaju se slike formirane od tačaka i/ili prstenova na osnovu kojih se može odrediti priroda kristalnih faza u ispitivanoj zoni materijala.

3.4.10 Određivanje mehaničkih svojstava

Mehanička svojstva materijala opisuju njegovo ponašanje pod uticajem dinamičkog ili statičkog naprezanja. Određivanje mehaničkih svojstava može se izvršiti pomoću instrumenta (kidalice) sa stegama koje se razdvajaju određenim brzinama. Za ispitivanje zateznih svojstava materijala koriste se epruvete standardizovanog oblika i dimenzija. Jedna stega za fiksiranje epruvete je vezana za nepokretni, a druga za pokretni deo instrumenta, koji pokazuje promenu ukupnog opterećenja (sile F) i dužine epruvete l . Na osnovu ovih podataka mogu se izračunati vrednosti zatezne čvrstoće (σ) i prekidnog izduženja (ϵ).

Ispitivanje mehaničkih svojstava dobijenih uzoraka (određivanje zatezne čvrstoće i prekidnog izduženja) izvršeno je na instrumentu *Instron Universal Testing Machine* (*Instron*, Velika Britanija) model 1122 prema standardizovanoj proceduri (SRPS G.S2.612). Veličina uzorka je merena mikrometrom, a brzina pri istezanju je iznosila 10 mm min⁻¹. Eksperimenti su izvršeni na sobnoj temperaturi, a dobijene vrednosti predstavljaju srednje vrednosti pet merenja. Vrednosti zatezne čvrstoće i prekidnog izduženja izračunate su primenom jednačina 4 i 5:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (4)$$

$$\varepsilon [\%] = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100 \quad (5)$$

gde je: F - sila izmerena kod kidanja (N); A_0 - površina poprečnog preseka (mm²); Δl - promena dužine (mm); l_0 – prvobitni razmak mernih linija (mm).

3.4.11 Određivanje električne otpornosti

Metoda četiri tačke se koristi za određivanje električne otpornosti materijala. Električna otpornost je mera kojom se materijal opire proticanju električne struje i predstavlja recipročnu vrednost električne provodljivosti. Uređaj za određivanje električne otpornosti metodom četiri tačke uobičajeno se sastoji od aparature koja sadrži četiri elektrode u obliku iglica koje su linearno raspoređene. Preko dve spoljašnje elektrode se pušta struja različitih jačina, a na unutrašnjim elektrodama se meri rezultujuća promena potencijala, uzrokovana ispitivanim materijalom.

Električna svojstava materijala sintetisanih u okviru ove disertacije analizirana su merenjem njihove otpornosti [156]. Slojna otpornost nanokompozitnih filmova na osnovu poli(laktida) određena je pomoću višenamenskog uređaja za merenje električne otpornosti

metodom četiri tačke (*Jandel RM 3000 Universal Probe, Jandel, Velika Britanija*). Na različitim mestima na površini kompozita izvršeno je po pet merenja za svaki uzorak i izračunata je njihova srednja vrednost. Merenja su vršena na sobnoj temperaturi. Jačine struje koje su primenjene kretale su se u opsegu od 0,01 mA do 10 mA.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije imala su za cilj strukturiranje bionanokompozitnih materijala, pri kome se određivanjem polaznih komponenti i uslova sinteze utiče na krajnja svojstva dobijenih materijala. Sintezom kompozita na osnovu poli(laktida) i višeslojnih ugljeničnih nanocevi nastaju materijali izuzetnih karakteristika, koji mogu ispoljavati specifična svojstva i potencijalno ponuditi novi spektar funkcionalnih primena.

Za istraživanja koja su sprovedena u ovom radu, sintetisani su uzorci čistog poli(laktida) i dve serije kompozitnih materijala na osnovu PLA sa istim masenim udelima različito funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi. Rezultati istraživanja mogu se podeliti u dve celine. Prva se odnosi na karakterizaciju višeslojnih ugljeničnih nanocevi, sa ciljem utvrđivanja uticaja tipa funkcionalizacije, na svojstva i stepen funkcionalizacije. U tom delu rada karakterizacija ugljeničnih nanocevi izvršena je metodama UV-Vis i FT-IR spektroskopijom, TGA analizom i SEM mikroskopijom.

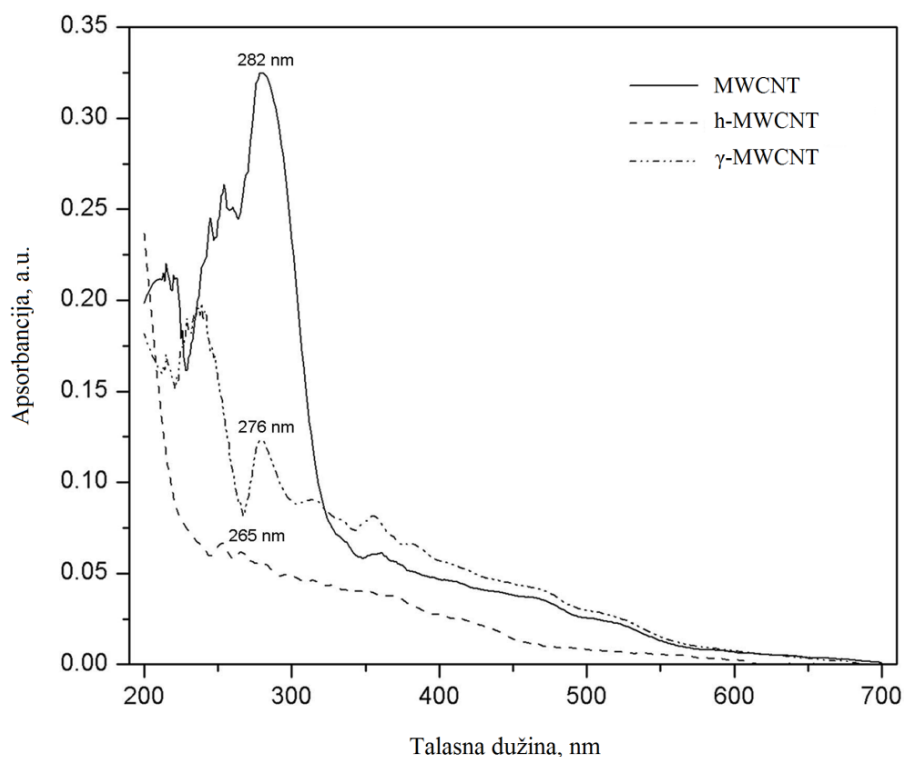
Druga celina se odnosi na karakterizaciju sintetisanih kompozitnih materijala na osnovu poli(laktida) i funkcionalizovanih nanocevi. Ispitivan je uticaj variranja masenog udela nanocevi u kompozitima, kao i primenjenog tipa njihove modifikacije na strukturu i svojstva dobijenih kompozita. Analizirana je molekulska struktura sintetisanih materijala metodom FT-IR spektroskopije, nakon čega im je određena i viskozimetrijska molarna masa. Toplotna i kristalna svojstva ispitivanih materijala analizirana su na osnovu rezultata dobijenih DSC, TGA i XRD metodom. Analiza morfoloških svojstava poli(laktida) i njegovih kompozita sa ugljeničnim nanocevima izvršena je AFM, SEM i TEM mikroskopijom. Mehanička svojstva analizirana su kroz vrednosti zatezne čvrstoće i prekidnog izduženja sintetisanih uzoraka. Uticaj dodatka ugljeničnih nanocevi na električna svojstva uzoraka, ispitivan je merenjem električne slojne otpornosti metodom četiri tačke. Dobijeni rezultati trebalo bi da stvore teorijsku osnovu za strukturiranje kompozitnih materijala na osnovu biopolimera poli(laktida) i nanopunila izuzetnih svojstava, kao što su višeslojne ugljenične nanocevi.

4.1 Karakterizacija funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi

Kako bi se utvrdila uspešnost primenjenih metoda hemijske i radijacione funkcionalizacije višeslojnih ugljeničnih nanocevi, zbog dalje analize njihovog uticaja na strukturu i svojstva kompozita na osnovu poli(laktida), uzorci nanocevi su okarakterisani metodama UV-Vis i FT-IR spektroskopije, TGA analizom i SEM mikroskopijom.

4.1.1 Analiza svojstava ugljeničnih nanocevi UV-Vis spektroskopijom

UV-Vis spektri nefunkcionalizovanih (MWCNT), hemijski (h-MWCNT) i radijaciono (γ -MWCNT) funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi prikazani su na Slici 23. Na spektru nefunkcionalizovanih nanocevi može se uočiti pik apsorpcije na 282 nm, koji je pripisan π - π^* tranziciji elektrona ugljeničnih nanocevi. Pri poređenju snimljenih UV-Vis spektara ugljeničnih nanocevi, može se primetiti plavi pomak pika sa 282 nm kod nefunkcionalizovanih nanocevi, na 276 nm kod radijaciono i na 265 nm kod hemijski funkcionalizovanih. Mogući razlog je sledeći: energija π^* (π antivezivne orbitale) u ugljeničnim nanocevima je povećana zbog π - π interakcije između nanocevi i novoformiranih funkcionalnih grupa (karboksilnih i/ili hidroksilnih) što rezultira povećanjem energije potrebne za π - π^* tranziciju elektrona. Prema tome, karakteristični plavi pomak pika koji se pripisuje ovoj tranziciji elektrona, uočava se za obe primenjene metode funkcionalizacije [157–159]. Na osnovu svega iznešenog, može se zaključiti da funkcionalizacijom ugljeničnih nanocevi dolazi do bitnih promena u njihovoj elektronskoj strukturi.



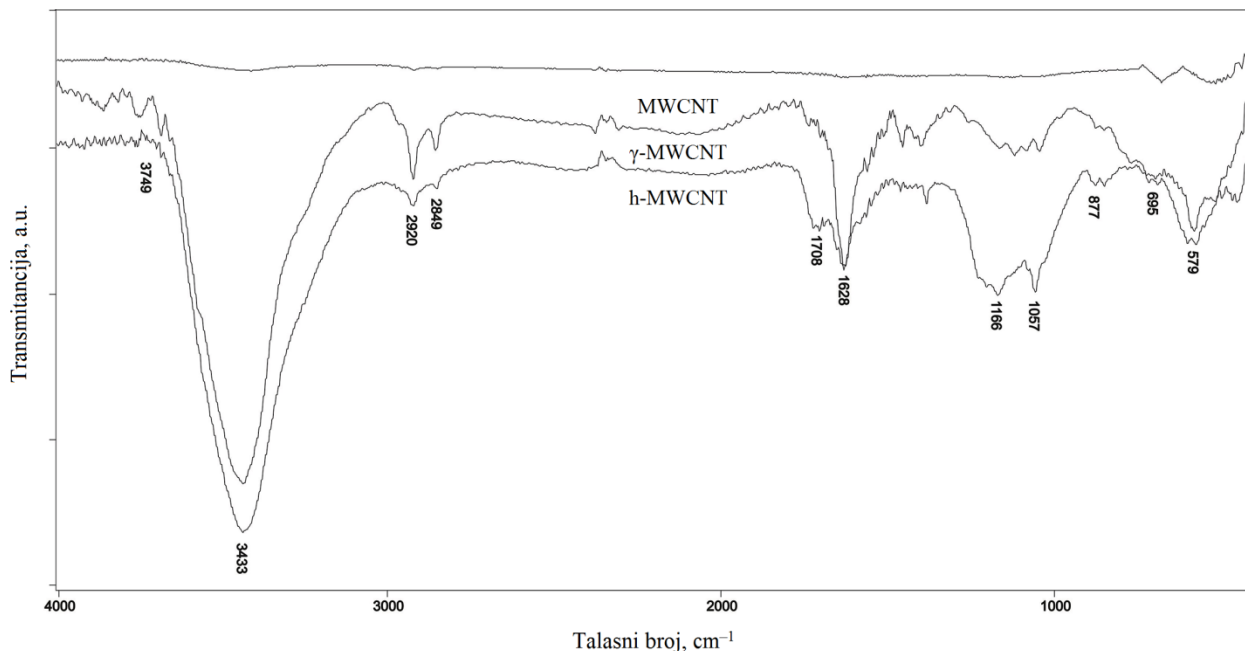
Slika 23 UV-Vis spektri nefunkcionalizovanih (MWCNT), hemijski (h-MWCNT) i radijaciono (γ -MWCNT) funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi

4.1.2 Analiza svojstava ugljeničnih nanocevi FT-IR spektroskopijom

Ugljenične nanocevi su nakon funkcionalizacije, ispitane i metodom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom, kako bi se utvrdile eventualne strukturne promene. FT-IR spektri nefunkcionalizovanih i funkcionalizovanih nanocevi prikazani su na Slici 24. Na spektru netretiranih višeslojnih nanocevi signal je skoro odsutan, osim malog pika koji odgovara vibracijama istezanja C–C veza, dok se kod tretiranih mogu uočiti brojni novi pikovi na spektru.

FT-IR spektri funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi pokazuju srednji i slabo izražen pik na 3749 cm^{-1} , što ukazuje na prisustvo nevezane ili slobodne hidroksilne grupe (–OH). Pik na 3433 cm^{-1} može se pripisati vibracijama istezanja O–H veza u karboksilnim grupama (O=C(–OH) i C–OH). U spektrima funkcionalizovanih nanocevi, pik na oko 1708 cm^{-1} odgovara vibracijama istezanja C=O veza. Pik na 1360 cm^{-1} odnosi se na $\delta_{\text{C-O}}$ vibracije

(od C(=O)–OH), dok pik na 1166 cm^{-1} pripada vibracijama C–O veze iz sekundarnih hidroksilnih funkcionalnih grupa vezanih za bočne zidove višeslojnih ugljeničnih nanocevi.

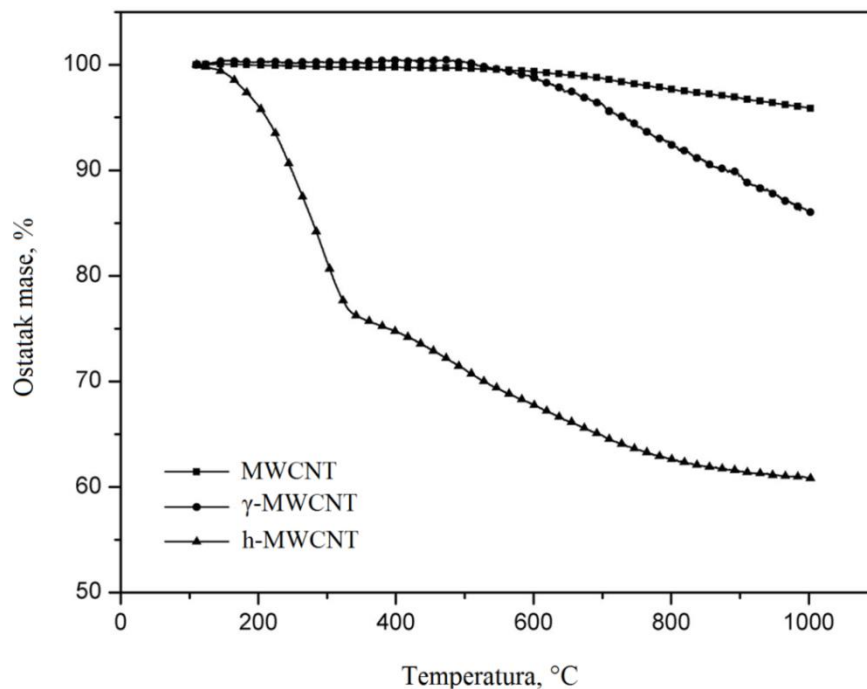


Slika 24 FT-IR spektri nefunkcionalizovanih, radijaciono (γ -MWCNT) i hemijski (h-MWCNT) funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi

4.1.3 Analiza svojstava ugljeničnih nanocevi TGA metodom

Termogravimetrijska analiza može pružiti bitne informacije o stepenu kovalentne funkcionalizacije ugljeničnih nanocevi, jer su grupe (–COOH i –OH) vezane za bočne zidove nanocevi, termički nestabilne i degradiraju pre početka gubitka mase nanocevi [160]. Na TGA krivoj netretiranih višeslojnih ugljeničnih nanocevi, značajan gubitak mase se ne uočava u temperaturnom opsegu od 25 do 1000 °C , tako da sadržaj ostatka mase na 1000 °C iznosi 96,5 % (Slika 25). Takođe, može se primetiti da su hemijski funkcionalizovane nanocevi izgubile 20 % mase pri temperaturi od 300 °C , pri čemu se gubitak mase povećava do skoro 38 % na temperaturama iznad 900 °C . Ovaj gubitak je posledica razgradnje karboksilnih i hidroksilnih grupa vezanih za bočne zidove ugljeničnih nanocevi. Radijaciono funkcionalizovane nanocevi pokazale su ukupan gubitak mase od 14 % u temperaturnom

opsegu od 25 °C do 1000 °C (Slika 25). Poređenjem podataka dobijenih TGA analizom spektara hemijski i radijaciono funkcionalizovanih nanocevi, može se zaključiti da hemijska funkcionalizacija pruža mogućnost da se za površinu ugljeničnih nanocevi veže veći broj funkcionalnih grupa. Rezultati TGA analize su u skladu sa prethodno navedenim zaključcima izvedenim na osnovu rezultata UV-Vis i FT-IR spektroskopije.

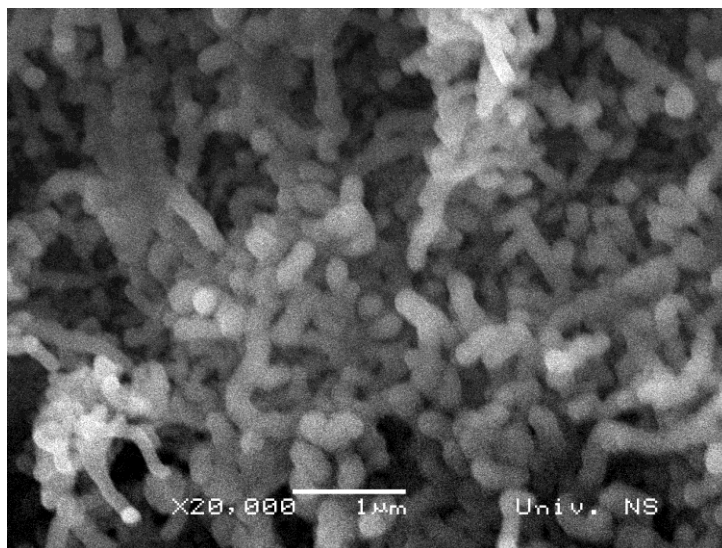


Slika 25 TGA kriva promene mase sa temperaturom za nefunkcionalizovane nanocevi, kao i radijaciono (γ -MWCNT) i hemijski (h-MWCNT) funkcionalizovane nanocevi

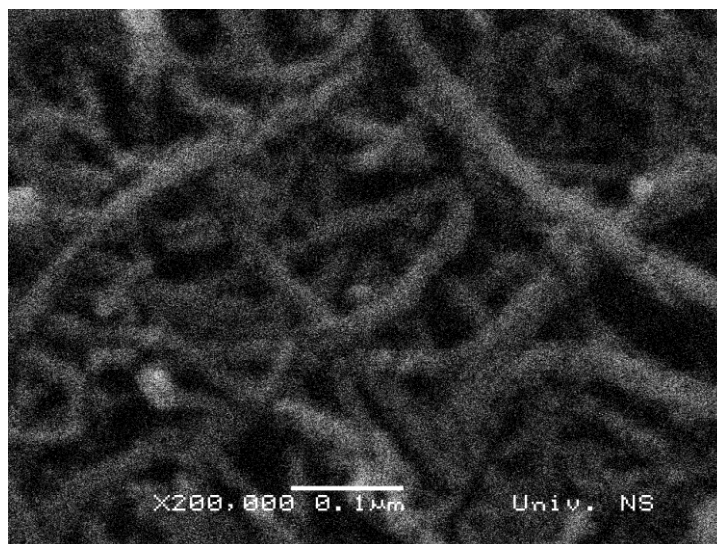
4.1.4 Analiza svojstava ugljeničnih nanocevi SEM mikroskopijom

Sa ciljem analize uspešnosti primenjenih tehnika funkcionalizacije višeslojnih ugljeničnih nanocevi, kao i potvrđivanja očuvanja morfologije i dužine nanocevi nakon procesa funkcionalizacije, izvršena su snimanja skenirajućim elektronskim mikroskopom. Oksidacija jakim oksidativnim sredstvima i izlaganje nanocevi gama zračenju, iako predstavljaju efikasne metode funkcionalizacije, mogu značajno oštetiti zidove nanocevi i smanjiti njihovu dužinu, što kao posledicu može imati ograničenje njihove dalje primene

[151,161]. Nemodifikovane ugljenične nanocevi imaju sklonost ka formiranju agregata većih dimenzija u poređenju sa modifikovanim, jer se nanocevi nakon procesa funkcionalizacije, zbog prisustva funkcionalnih grupa i smanjenih dužina, odlikuju manjom težnjom ka aglomeraciji. Ovo svojstvo je veoma bitno zbog uspešne i homogene disperzije nanocevi u polimernoj matrici. Poređenjem SEM snimaka funkcionalizovanih i nefunkcionalizovanih nanocevi (Slike 26 i 27) može se zaključiti da netretirane nanocevi formiraju izraženije, krupnije agregate i aglomerate. Sa Slike 27 uočava se da modifikovane nanocevi poseduju karakterističnu uvijenu strukturu i da nije došlo do njihovog značajnog skraćivanja, bez obzira na tretman jakim kiselinama i radijaciju. Na osnovu prethodno izloženog, može se zaključiti da su primenjeni optimalni parametri procesa funkcionalizacije ugljeničnih nanocevi.



Slika 26 SEM snimak višeslojnih ugljeničnih nanocevi pre procesa funkcionalizacije



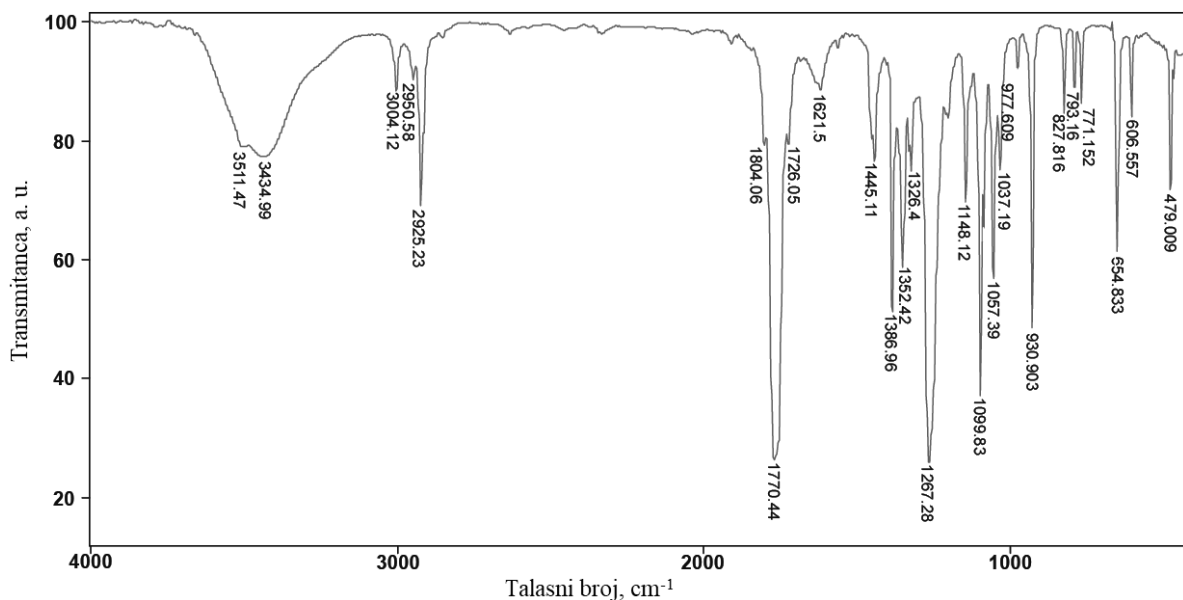
Slika 27 SEM snimak višeslojnih ugljeničnih nanocevi nakon procesa funkcionalizacije

4.2. Karakterizacija poli(laktida) i kompozita na osnovu poli(laktida) i funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi

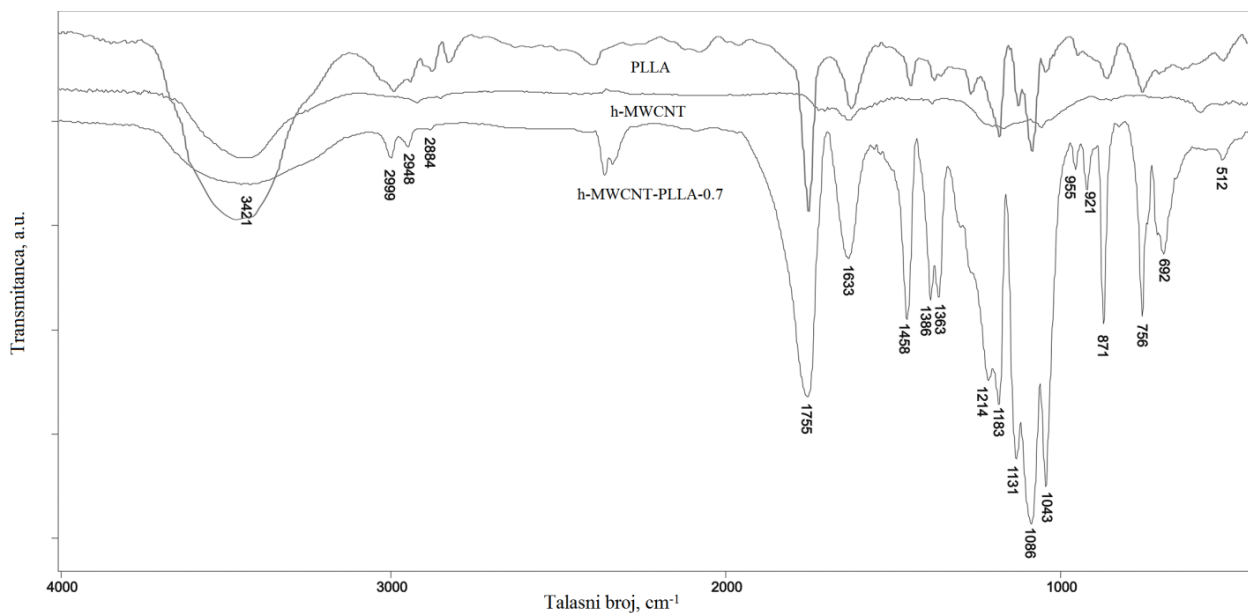
U ovom poglavlju analiziran je uticaj primenjene vrste modifikacije višeslojnih ugljeničnih nanocevi, kao i njihovog masenog udela u kompozitima na osnovu poli(laktida), na strukturu i svojstva sintetisanih bionanokompozitnih materijala. Izvršena je analiza molekulske strukture, molarne mase, toplotnih, kristalnih, morfoloških, mehaničkih i električnih svojstava sintetisanih uzoraka.

4.2.1 Analiza molekulske strukture poli(laktida) i kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi

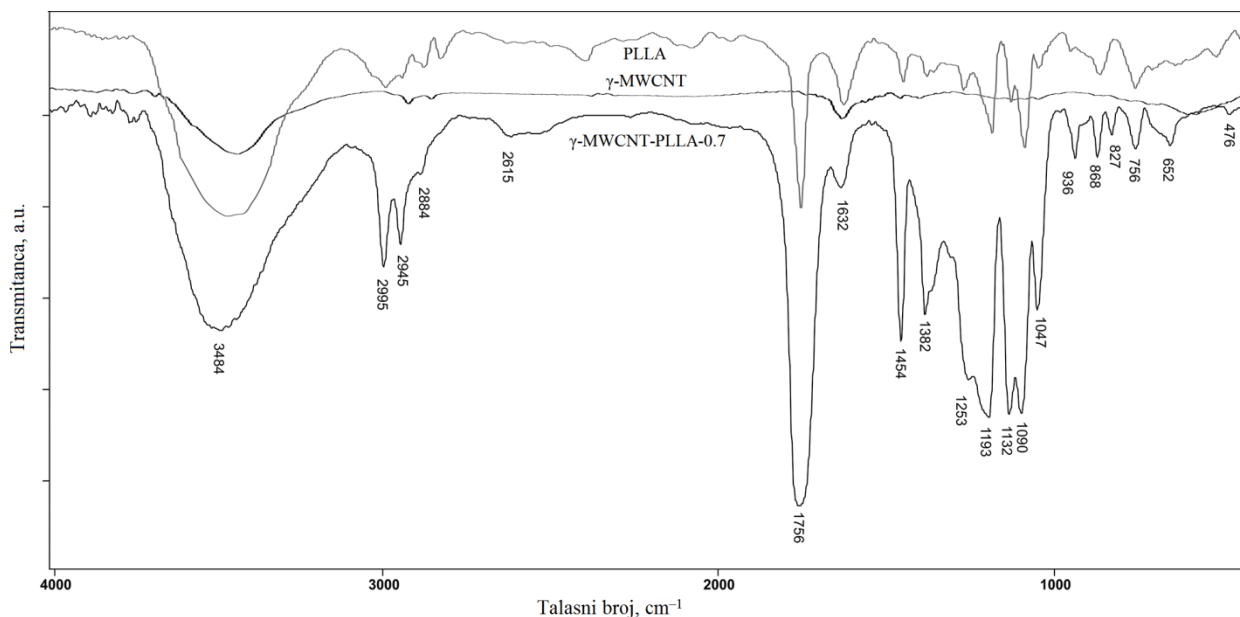
Metodom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom izvršena je i analiza strukture sintetisanih uzoraka poli(L-laktida) i nanokompozitnih materijala. Na Slikama 29 i 30 prikazani su FT-IR spektri sa karakterističnim apsorpcionim pikovima polimera PLLA, hemijski i radijaciono modifikovanih nanocevi i njihovih kompozita. Na prethodno prikazanom FT-IR spektru funkcionalizovanih nanocevi (Slika 23), može se uočiti slabo izražen pik na 1708 cm^{-1} koji odgovara vibracijama istezanja C=O veza. Na spektrima kompozita na osnovu poli(laktida) sa funkcionalizovanim nanocevima, uočava se intenzivniji pik istezanja C=O veza, na 1755 cm^{-1} za uzorak h-MWCNT-PLLA-0,7 i na 1756 cm^{-1} za uzorak γ -MWCNT-PLLA-0,7. Razlika u poziciji pika C=O istezanja između funkcionalizovanih nanocevi i njihovih PLLA kompozita može se pripisati činjenici da je pik nanocevi na 1708 cm^{-1} prisutan usled postojanja karboksilne grupe kiseline, dok pikovi na 1755 cm^{-1} i 1756 cm^{-1} PLLA kompozita potiču od esterskih grupa kalemljenih lanaca poli(laktida). U spektrima sintetisanih nanokompozita prisutan je široki apsorpcioni pik hidroksilnih (OH) vibracija istezanja između 3220 cm^{-1} i 3590 cm^{-1} . Asimetrične valencione C–O–C vibracije alifatičnog polimernog lanca pomerene su na 1183 cm^{-1} i 1193 cm^{-1} , a simetrične valencione C–O–C vibracije alifatičnog lanca na 1086 cm^{-1} i 1090 cm^{-1} , za uzorke h-MWCNT-PLLA-0,7 i γ -MWCNT-PLLA-0,7, u poređenju sa pikovima na 1267 cm^{-1} i 1099 cm^{-1} koji se javljaju u spektru monomera L-laktida (Slika 28).



Slika 28 FT-IR spektar monomera L-laktida



Slika 29 FT-IR spektri poli(laktida) (PLLA), hemijski funkcionalizovanih nanocevi (h-MWCNT) i kompozita na osnovu poli(laktida) sa dodatkom 0,7 mas. % hemijski funkcionalizovanih nanocevi (h-MWCNT-PLLA-0,7)



Slika 30 FT-IR spektri poli(laktida) (PLLA), radijaciono funkcionalizovanih nanocevi (γ -MWCNT) i kompozita na osnovu poli(laktida) sa dodatkom 0,7 mas. % radijaciono funkcionalizovanih nanocevi (γ -MWCNT-PLLA-0,7)

4.2.2 Analiza graničnog viskozitetnog broja sintetisanih materijala

Vrednosti graničnih viskozitetnih brojeva sintetisanih uzoraka određene su na način opisan u Odeljku 3.4.3. Na osnovu vremena isticanja rastvora polimera, različitih masenih udela, kao i vremena isticanja čistog rastvarača nacrtan je grafik, sa koga su očitane vrednosti graničnog viskozitetnog broja rastvora polimera $[\eta]$ (Tabela 12).

Tabela 12 Vrednosti graničnog viskozitetnog broja sintetisanih materijala

Uzorak	$[\eta]$ (dl g ⁻¹)
PLLA	1,97
h-MWCNT-PLLA-0,7	1,88
h-MWCNT-PLLA-1,6	1,85
h-MWCNT-PLLA-2,1	1,84
γ -MWCNT-PLLA-0,7	1,91
γ -MWCNT-PLLA-1,6	1,90
γ -MWCNT-PLLA-2,1	1,89

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 12, može se uvideti da dolazi do smanjenja vrednosti graničnog viskozitetnog broja za poli(laktid) iz kompozitnog materijala, u odnosu na uzorak sintetisanog čistog poli(laktida), jer prisustvo nanopunila ometa rast polimernih lanaca. Manja količina ugljeničnih nanocevi u kompozitima, ima blagi uticaj na povećanje vrednosti graničnog viskozitetnog broja. Sintezom PLLA kompozita sa hemijski funkcionalizovanim nanocevima, usled prisustva većeg broja funkcionalnih grupa na površini nanocevi, povećava se broj inicijalnih mesta početka rasta lanaca poli(L-laktida), čime se dobijaju uzorci manjih vrednosti $[\eta]$, za razliku od uzoraka sa radijaciono modifikovanim nanocevima. Na kraju, može se zaključiti da sa porastom udela nanopunila, dolazi do pada vrednosti graničnog viskozitetnog broja, što je verovatno posledica manje molekulske mase polimera, usled povećanja količine inicijalnih mesta početka rasta lanaca poli(L-laktida).

4.2.3 Analiza toplotnih svojstava i kristalnosti poli(laktida) i kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi

Toplotna i kristalna svojstava poli(laktida) i njegovih kompozita sa dodatkom različitih masenih udela funkcionalizovanih nanocevi određivana su primenom DSC, TGA i XRD metoda. Rezultati dobijeni primenom ovih metoda i njihova diskusija prikazani su u daljem tekstu.

4.2.3.1 Analiza toplotnih svojstava i kristalnosti sintetisanih materijala DSC metodom

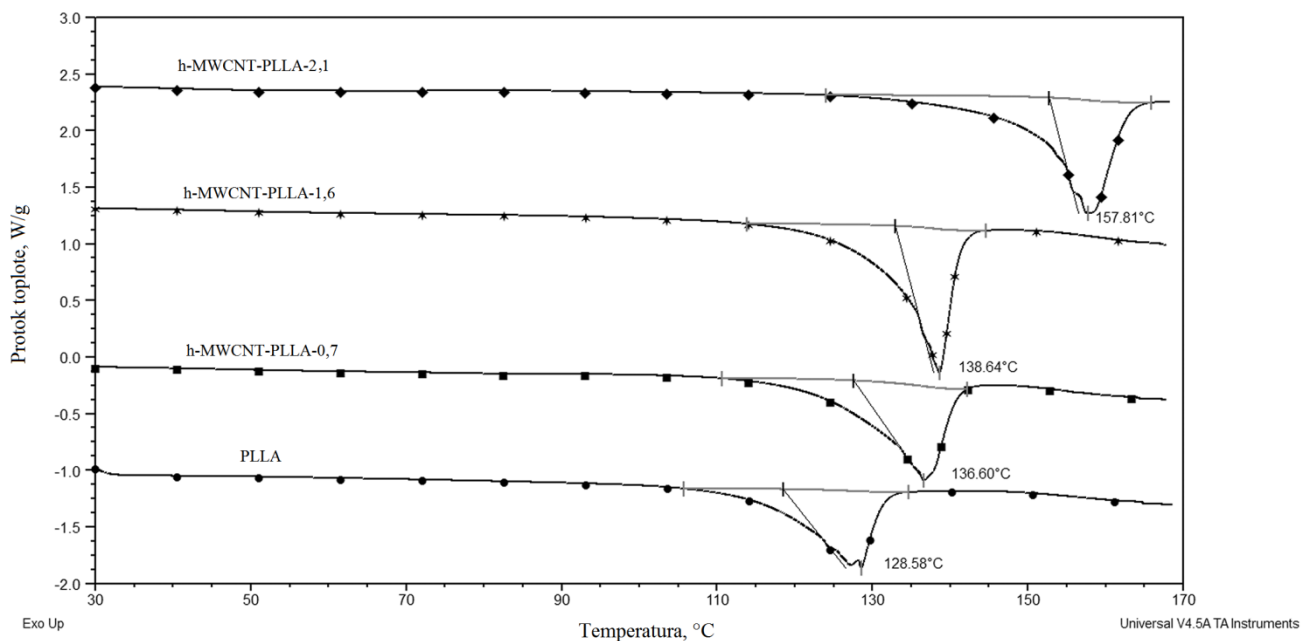
Mogućnost uticanja na toplotna i kristalna svojstava materijala odabirom njegovih sastavnih komponenti i parametara sinteze, može biti vrlo značajno sa aspekta određivanja optimalnih uslova prerade i potencijalne primene sintetisanih PLLA kompozita sa dodatkom višeslojnih ugljeničnih nanocevi. Rezultati DSC analize sintetisanih materijala sumirani su u Tabeli 13, a na Slikama 31 i 33 prikazani su termogrami poli(laktida) i njegovih kompozita sa dodatkom različitih udela hemijski i radijaciono funkcionalizovanih nanocevi. Na prikazanim DSC termogramima dobijenim na osnovu drugog ciklusa zagrevanja, makromolekuli se nalaze u stabilnoj konformaciji, koja je postignuta prethodnim ciklusima zagrevanja i brzog

hlađenja. Temperatura prelaska u staklasto stanje (T_g) kompozita povezana je sa združenim kretanjem segmenata polimernih lanaca, koje može biti ometeno interakcijom između polimerne matrice i nanopunila. Prema tome, kao što je i očekivano, sintetisani nanokompoziti su pokazali veće vrednosti temperatura prelaska u staklasto stanje u odnosu na PLLA polimer (Tabela 13, Slika 32). Povećanje T_g vrednosti nanokompozita je posledica situacije pri kojoj tokom *in situ* polimerizacije funkcionalne grupe ugljeničnih nanocevi deluju kao inicijalna mesta za reakciju polimerizacije otvaranjem prstena L-laktida. Ove jake veze, formirane između PLLA lanaca i površine nanocevi, mogu ometati segmentalnu pokretljivost polimernih lanaca [162]. Vrednosti temperatura prelaska u staklasto stanje rastu sa povećanjem udela ugljeničnih nanocevi kod svih sintetisanih uzoraka. Dodatak od samo 2,1 mas. % hemijski modifikovanih nanocevi povećao je T_g vrednost za 18 °C. Takođe, može se uočiti da su promene T_g vrednosti kod kompozita sa hemijski funkcionalizovanim nanocevima značajnije u odnosu na kompozite sa radijaciono funkcionalizovanim. Ovakvo ponašanje pripisuje se višem stepenu funkcionalizacije hemijski modifikovanih nanocevi, što je dovelo do formiranja većeg broja hemijskih veza sa lancima poli(laktida). Pored toga, ove veze su jače od sekundarnih veza formiranih između PLLA lanaca i nemođifikovane površine nanocevi i zato ometaju kretanje polimernih lanaca, čineći ih krućim, što povećava vrednosti temperature prelaska u staklasto stanja.

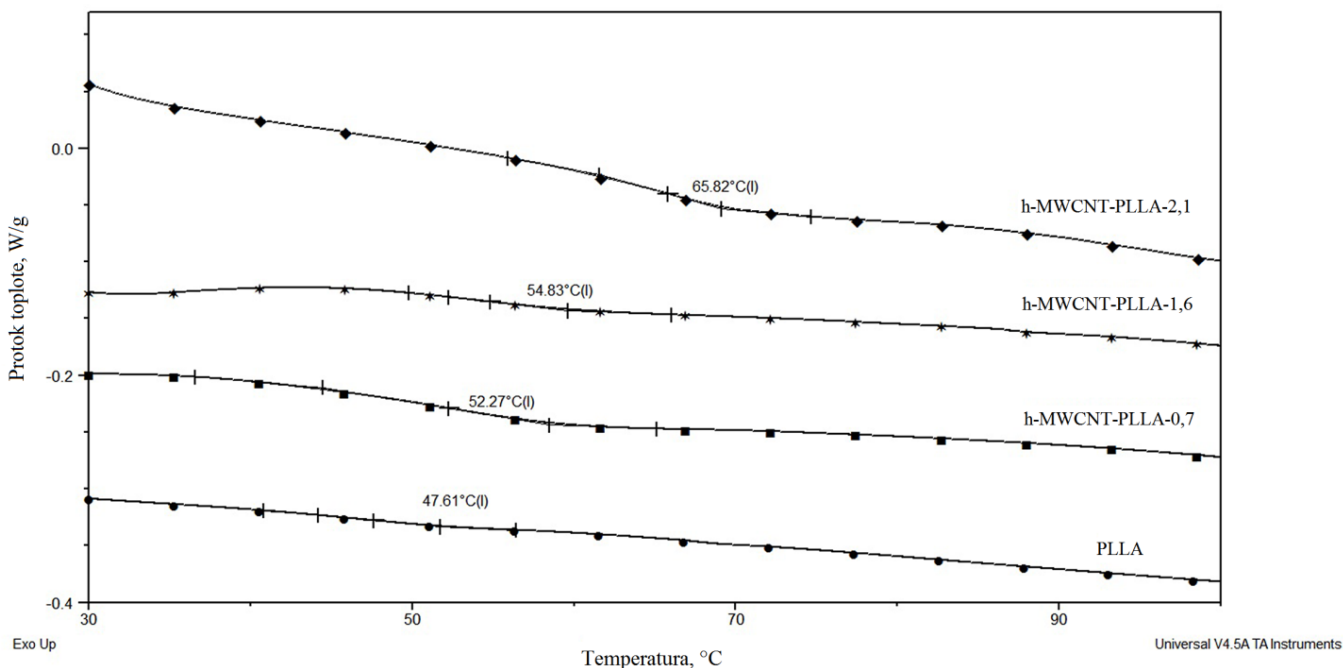
Tabela 13 Toplotna svojstva i stepen kristalnosti sintetisanih materijala određena DSC metodom

Uzorak	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	X_c (%)
PLLA	47,61	128,58	39,49	42,46
h-MWCNT-PLLA-0,7	52,27	136,60	51,39	55,65
h-MWCNT-PLLA-1,6	54,83	138,64	58,95	64,42
h-MWCNT-PLLA-2,1	65,82	157,81	60,73	66,70
γ -MWCNT-PLLA-0,7	52,82	143,84	31,46	34,07
γ -MWCNT-PLLA-1,6	53,78	148,01	45,49	49,71
γ -MWCNT-PLLA-2,1	60,99	155,39	55,31	60,75

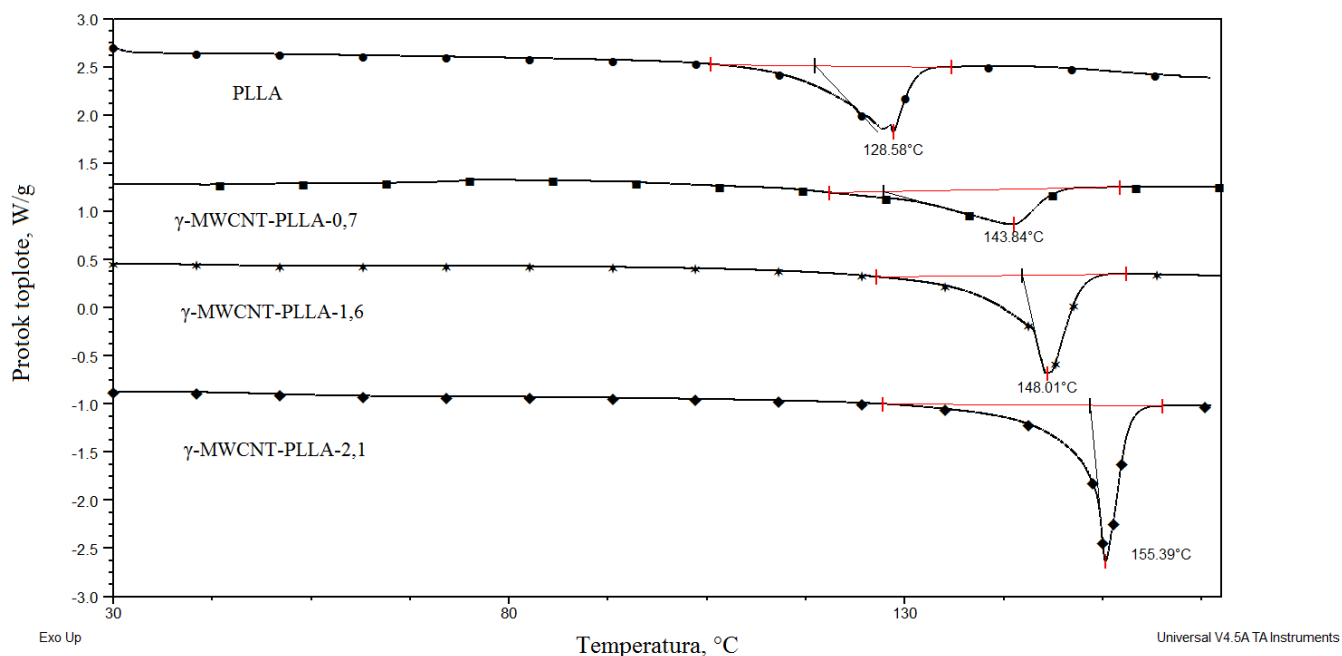
Nakon temperatura prelaska u staklasto stanje, na prikazanim termogramima mogu se uočiti endotermni pikovi topljenja (Slike 31 i 33). Oblik ovih pikova povezan je sa različitim kristalnim strukturama poli(laktida), kod kojih su spiralne konformacije lanca podjednake energije, ali se tope pri različitim temperaturama. Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 13 može se zaključiti da je došlo do značajnog povećanja vrednosti temperatura topljenja (T_m) sa povećanjem udela funkcionalizovanih nanocevi u sintetisanim nanokompozitnim materijalima. Povećanje vrednosti temperatura topljenja verovatno je rezultat bolje reorganizacije polimernih lanca, usled visoke površinske energije višeslojnih nanocevi, koja je dovela do njihove dobre adhezije sa PLLA i obmotavanja polimernih lanaca oko nanocevi, što je u Odeljcima 4.2.4.3 i 4.2.4.4, potvrđeno rezultatima SEM i TEM analiza. Vrednost entalpije topljenja (ΔH_m) poli(laktida) iznosi $39,49 \text{ J g}^{-1}$ i raste sa povećanjem udela funkcionalizovanih nanocevi kod svih kompozitnih materijala. Entalpija topljenja raste usled dodatka ugljeničnih nanocevi što prouzrokuje uređenje strukture sistema, što je takođe potvrđeno i vrednostima stepena kristalizacije sintetisanih uzoraka, prikazanih u Tabeli 13 i diskutovanih u nastavku teksta.



Slika 31 DSC termogrami poli(laktida) (PLLA) i kompozita na osnovu poli(laktida) sa dodatkom različitih udela hemijski funkcionalizovanih nanocevi



Slika 32 Vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje poli(laktida) (PLLA) i kompozita na osnovu poli(laktida) sa dodatkom različitih udela hemijski funkcionalizovanih nanocevi



Slika 33 DSC termogrami poli(laktida) (PLLA) i kompozita na osnovu poli(laktida) sa dodatkom različitih udela radijaciono funkcionalizovanih nanocevi

DSC analizom ispitan je i uticaj ugljeničnih nanocevi na stepen kristalizacije matrice poli(laktida). Višeslojne ugljenične nanocevi mogu imati ulogu agenasa za nukleaciju i potpomoći kristalizaciju poli(L-laktida) [163]. Iz rezultata prikazanih u Tabeli 13 može se uočiti da stepen kristalizacije (X_c) raste sa povećanjem udela nanocevi u svim kompozitnim uzorcima, što je u skladu sa teorijskim pretpostavkama obzirom na nukleacioni efekat ugljeničnih nanocevi. Važno je istaći da se najveći porast stepena kristalizacije može uočiti kod kompozita sa hemijski modifikovanim nanocevima, kao posledica oblika PLLA kristala, što je i potvrđeno AFM i TEM mikroskopijom u Odeljcima 4.2.4.1 i 4.2.4.3 ove disertacije.

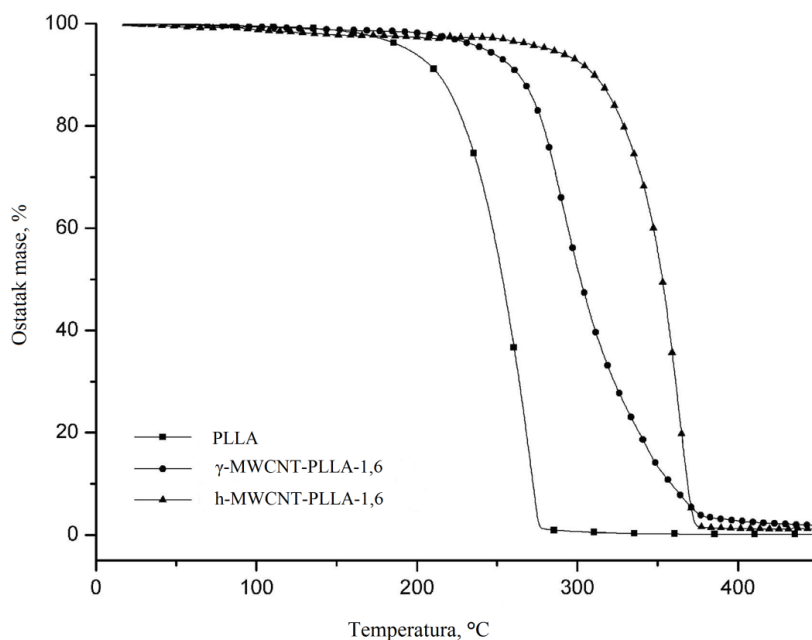
4.2.3.2 Analiza toplotne stabilnosti sintetisanih materijala TGA metodom

Termogravimetrijska analiza je korišćena za određivanje uticaja tipa funkcionalizacije i masenog udela modifikovanih nanocevi na toplotnu stabilnost sintetisanih PLLA kompozita, a dobijeni rezultati prikazani su u Tabeli 14. Uočen je porast toplotne stabilnosti sa povećanjem udela funkcionalizovanih nanocevi kod svih nanokompozitnih materijala. Povećanje temperatura početka razgradnje (T_{ons}) sa porastom udela nanocevi uzrokovano je uspostavljanjem hemijskih veza između PLLA matrice i funkcionalizovanih nanocevi, kao i otežanim kretanjem segmenata polimernih lanaca. Degradacija uzorka poli(laktida) sa dodatkom 1,6 mas. % hemijski modifikovanih nanocevi započinje na višoj temperaturi u odnosu na uzorak sa istim udelom radijaciono funkcionalizovanih (Slika 34), što predstavlja rezultat različitih stepena funkcionalizacije i interakcije na međupovršini nanopunilo/matrica u ova dva kompozita. Veća toplotna stabilnost nanokompozita sa hemijski modifikovanim nanocevima je u skladu sa prethodno prikazanim podacima o toplotnoj stabilnosti funkcionalizovanih nanocevi (Slika 25), Odeljak 4.1.3).

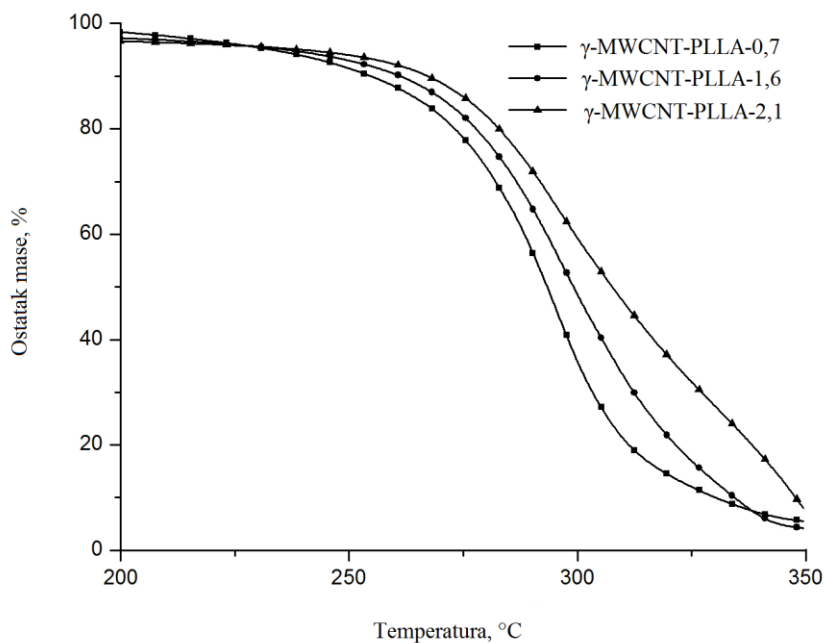
Tabela 14 Toplotna stabilnost sintetisanih materijala određena TGA metodom

Uzorak	T_{ons} (°C)	$T_{10\%}$ (°C)
PLLA	227,40	234,59
h-MWCNT-PLLA-0,7	335,70	351,47
h-MWCNT-PLLA-1,6	340,70	360,34
h-MWCNT-PLLA-2,1	342,03	351,21
γ -MWCNT-PLLA-0,7	250,20	254,64
γ -MWCNT-PLLA-1,6	267,40	283,35
γ -MWCNT-PLLA-2,1	269,10	287,26

Prema TGA metodi, porast T_{ons} vrednosti je oko 22 i 108 °C kod uzoraka sa dodatkom 0,7 mas. % radijaciono i hemijski modifikovanih nanocevi, respektivno. Stoga, rezultati TGA analize pokazuju da se ugradnjom veoma male količine ugljeničnih nanocevi može značajno poboljšati toplotna stabilnost nanokompozitnih materijala na osnovu poli(laktida). Dalje povećanje udela nanocevi nema toliko izražen uticaj na vrednosti temperatura početka razgradnje ovih bionanokompozitnih materijala, ali postoji trend rasta toplotne stabilnosti sa porastom udela ugljeničnih nanocevi u PLLA matrici (Slika 35). Poboljšanje toplotne stabilnosti sintetisanih kompozita, može se pripisati i dobroj toplotnoj provodljivosti nanocevi, koje preuzimaju na sebe toplotu, čime dolazi do usporavanja zagrevanja polimerne matrice. Takođe, višeslojne ugljenične nanocevi stvaraju barijeru u matrici polimera i time usporavaju izlazak produkata razgradnje.



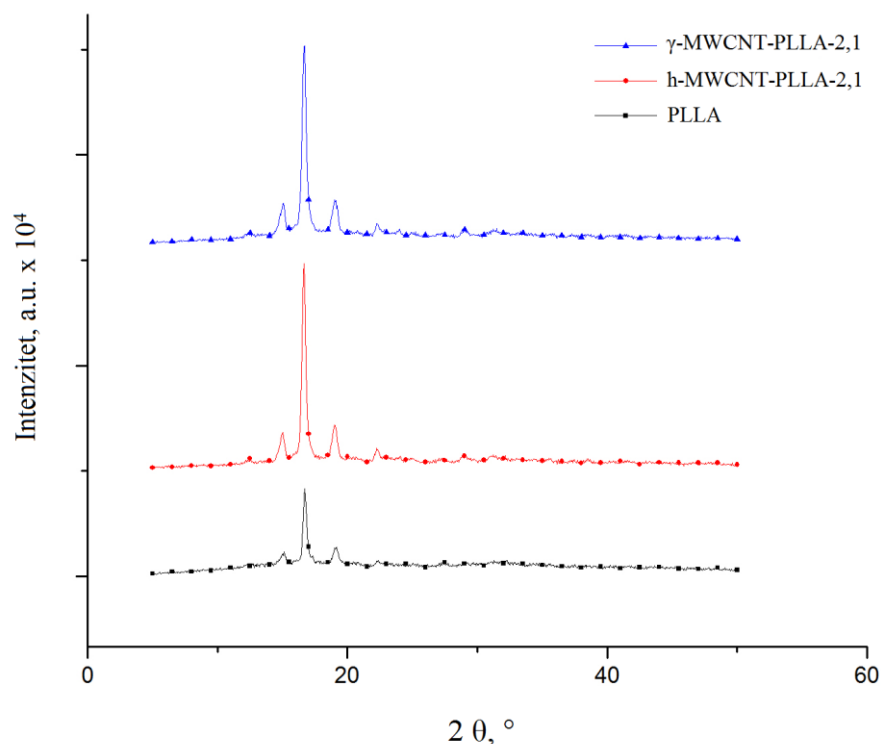
Slika 34 TGA krive promene mase poli(laktida) (PLLA) i njegovih kompozita sa dodatkom radijaciono (uzorak γ -MWCNT-PLLA-1,6) i hemijski (uzorak h-MWCNT-PLLA-1,6) funkcionalizovanih nanocevi



Slika 35 TGA krive promene mase PLLA kompozita sa različitim udelima radijaciono funkcionalizovanih nanocevi

4.2.3.3 Analiza kristalnosti sintetisanih materijala XRD metodom

Uticaj funkcionalizovanih nanocevi na kristalnu strukturu poli(laktida) ispitivan je i XRD metodom. Na Slici 36 su prikazani XRD dijagrami poli(laktida) i njegovih kompozita sa udelom od 2,1 mas. % hemijski i radijaciono modifikovanih nanocevi, za koje se može zaključiti da su slični. Uzorak poli(laktida) (PLLA) pokazuje veoma izražen pik na poziciji $2\theta=16,7^\circ$ usled difrakcije (110) ravni i pikove na $2\theta=19,15^\circ$ i $2\theta=22,4^\circ$ od (203) i (205) ravni, respektivno. Sa dodatkom ugljeničnih nanocevi, intenzitet najveće refleksije (110) se povećava i pomera na $16,65^\circ$, ukazujući na veću kristalnost, čime je potvrđeno da se funkcionalizovane nanocevi ponašaju kao agens nukleacije kristalnih područja unutar PLLA matrice. Ovo odgovara porastu temperatura topljenja uzoraka koji kristališu na višim temperaturama, kao što je prikazano u Tabeli 13.



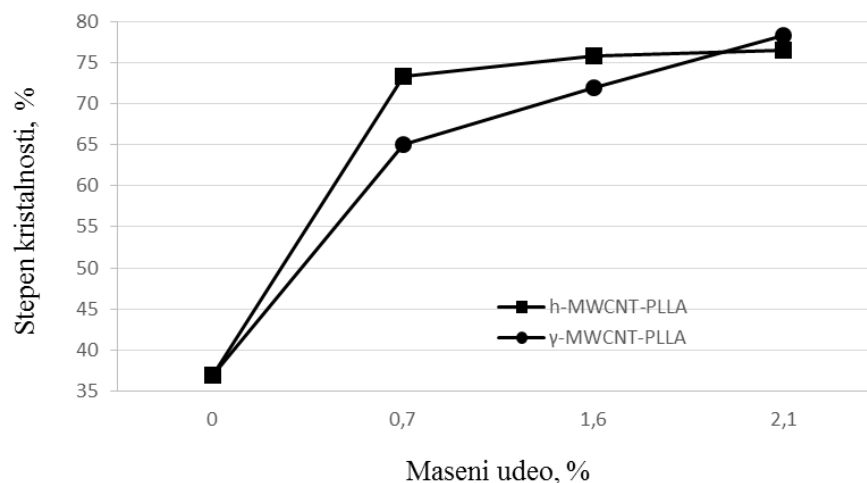
Slika 36 XRD dijagrami poli(laktida) (PLLA) i njegovih kompozita sa hemijski (uzorak h-MWCNT-PLLA-2,1) i radijaciono (uzorak γ-MWCNT-PLLA-2,1) funkcionalizovanim nanocevima

Ugljenične nanocevi ispoljavaju difrakcioni pik na $2\theta=25,4^\circ$, koji odgovara razmaku od 0,350 nm, što je lamelarna karakteristika višeslojnih nanocevi i odgovara udaljenosti između njihovih zidova [164]. Karakteristični pik višeslojnih nanocevi se ne uočava na prikazanim XRD dijagramima sintetisanih PLLA kompozita, jer nanocevi nisu u inicijalnom stanju i potpuno su prekrivene poli(laktidom), što je pokazano i SEM i AFM mikroskopijom u Odeljcima 4.2.4.2 i 4.2.4.3. ove disertacije. Slika 36 prikazuje XRD dijagrame PLLA i njegovih nanokompozita koji kristališu u α i α' formama. Obe forme su ortorombične, α' forma je nepravilna varijacija α -forme [165]. Difrakcioni pik na $22,4^\circ$ odnosi se samo na α formu, dok se pikovi na $16,7^\circ$ i $19,15^\circ$ odnose na α i α' forme. Povećanje intenziteta poslednje dve refleksije u odnosu na intenzitet refleksije povezane sa α formom ukazuje na postepeno formiranje α' kristala indukovano nanopunilom. Dodatak funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi povećao je i α i α' refleksije i ukupnu kristalnost pripremljenih nanokompozitnih materijala [166].

Poznato je da usled stereoregularnog mikrostrukturnog lanca, optički čist PLLA ima semikristalnu strukturu. Literaturni navodi ukazuju da kristalnost PLLA kao proizvoda polimerizacije L-laktida, iznosi oko 37 %. Na osnovu rezultata dobijenih XRD metodom prikazanih u Tabeli 15 i na Slici 37, potvrđen je znatno veći stepen kristalnosti kompozita sa dodatkom ugljeničnih nanocevi, u poređenju sa polimerom PLLA. Na primer, stepen kristalnosti je porastao sa 36,95 % za uzoraka PLLA, na 75,76 % za uzorak sa 1,6 mas. % hemijski funkcionalizovanih nanocevi, na čak 78,29 % za uzorak sa 2,1 mas. % radijaciono funkcionalizovanih. Može se zaključiti da funkcionalizovane nanocevi utiču na povećanje stepena kristalnosti poli(laktida), jer usled njihovih nano dimenzija i dobre disperzije one deluju kao agens nukleacije za rast kristala.

Tabela 15 Stepen kristalnosti sintetisanih materijala određen XRD metodom

Uzorak	Stepen kristalnosti (%)
PLLA	36,95
h-MWCNT-PLLA-0,7	73,36
h-MWCNT-PLLA-1,6	75,76
h-MWCNT-PLLA-2,1	76,46
γ -MWCNT-PLLA-0,7	65,01
γ -MWCNT-PLLA-1,6	71,94
γ -MWCNT-PLLA-2,1	78,29



Slika 37 Dijagram zavisnosti stepena kristalnosti (određenog XRD metodom) od masenog udela hemijski i radijaciono funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi u PLLA kompozitima

4.2.4 Analiza morfoloških svojstava poli(laktida) i kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi

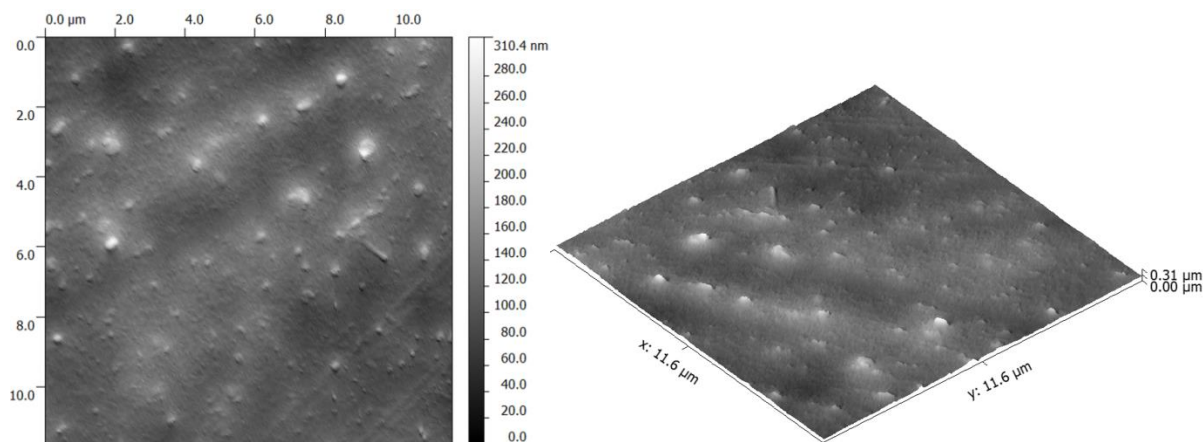
Morfologija poli(laktida) i njegovih kompozita sa funkcionalizovanim nanocevima određena je metodama AFM, SEM i TEM mikroskopija. Analiza dobijenih rezultata kao i zaključci doneti na osnovu njih, prikazani su u narednim odeljcima.

4.2.4.1 Analiza površinske morfologije sintetisanih materijala AFM mikroskopijom

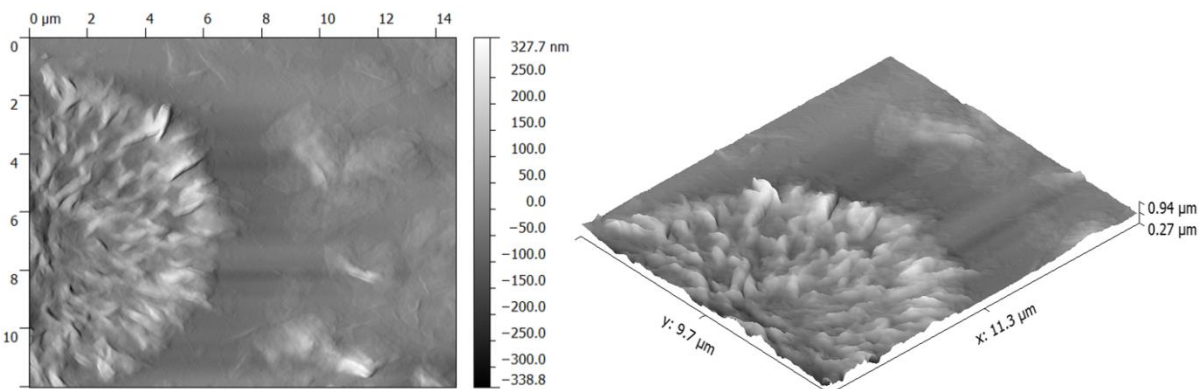
Mikroskopija atomskih sila korišćena je za analizu uniformnosti disperzije nanopunila, kao i za karakterizaciju morfologije površine i hrapavosti uzorka poli(laktida) i njegovih kompozita sa različitim masenim udelima funkcionalizovanih nanocevi. Ova metoda pružila je i mogućnost analize kristalne strukture sintetisanih materijala, čime je izvršena potvrda prethodno iznešenih rezultata. Na Slikama 38 - 40 prikazani su reprezentativni AFM snimci topologije površine sintetisanih uzoraka. Visina i 3D topografija uzorka poli(laktida) jasno pokazuje glatku površinu sa malim domenima kristalnih faza na površini (svetle tačke). AFM analiza pokazuje da prosečna dimenzija kristala iznosi 300 nm i da se povećava sa porastom

udela nanocevi u PLLA matrici. Nanokompoziti imaju različite kristalne strukture, više nepravilnosti u obliku i grublje površine u poređenju sa uzorkom polimera PLLA, što je potvrđeno i na osnovu XRD rezultata, koji su pokazali da povećanjem udela nanopunila raste udeo α' forme u kristalnoj strukturi poli(laktida).

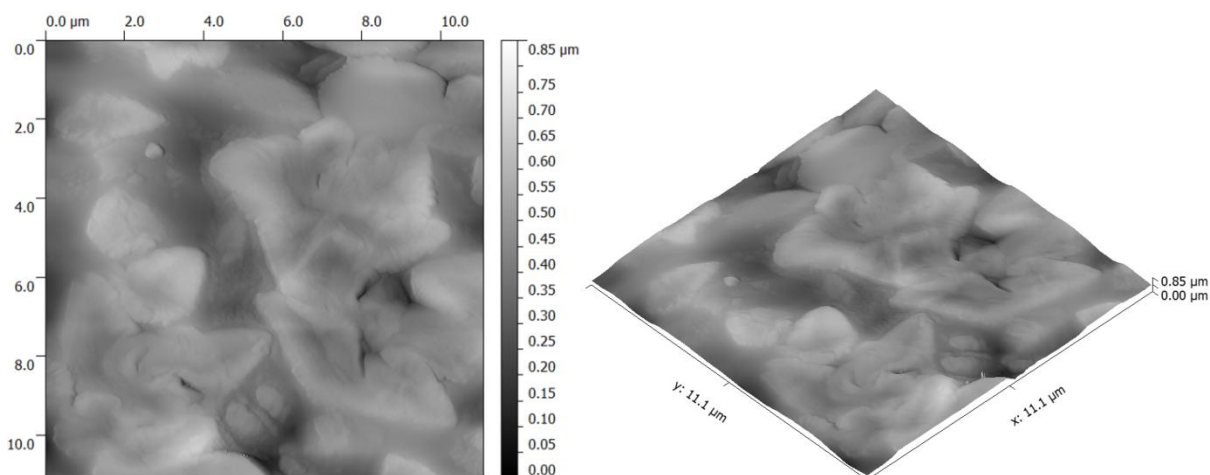
Topološka svojstva zavise od primenjene tehnike funkcionalizacije ugljeničnih nanocevi. Kod kompozita sa dodatkom hemijski funkcionalizovanih nanocevi mogu se uočiti uređeniji kristalni domeni (Slika 39) i pojedinačne nanocevi koje su prekrivene poli(laktidom). Dodavanjem 1,6 mas. % radijaciono modifikovanih nanocevi značajno se povećava prečnik kristala (4,1 μm) uz smanjenje broja domena (Slika 40). Usled manjeg stepena funkcionalizacije, ozračene nanocevi poseduju manji broj početnih tačaka za rast PLLA lanaca, u odnosu na hemijski modifikovane. Iz tog razloga PLLA kompoziti sa radijaciono funkcionalizovanim nanocevima pokazuju lozengne strukture [162].



Slika 38 AFM snimak poli(laktida) (PLLA)



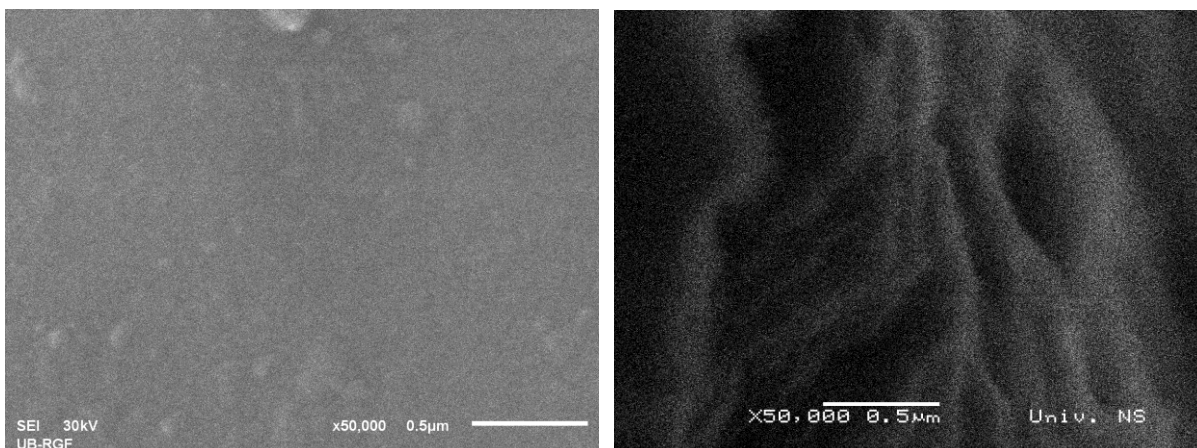
Slika 39 AFM snimak kompozita na osnovu PLLA i hemijski funkcionalizovanih nanocevi (uzorak h-MWCNT-PLLA-1,6)



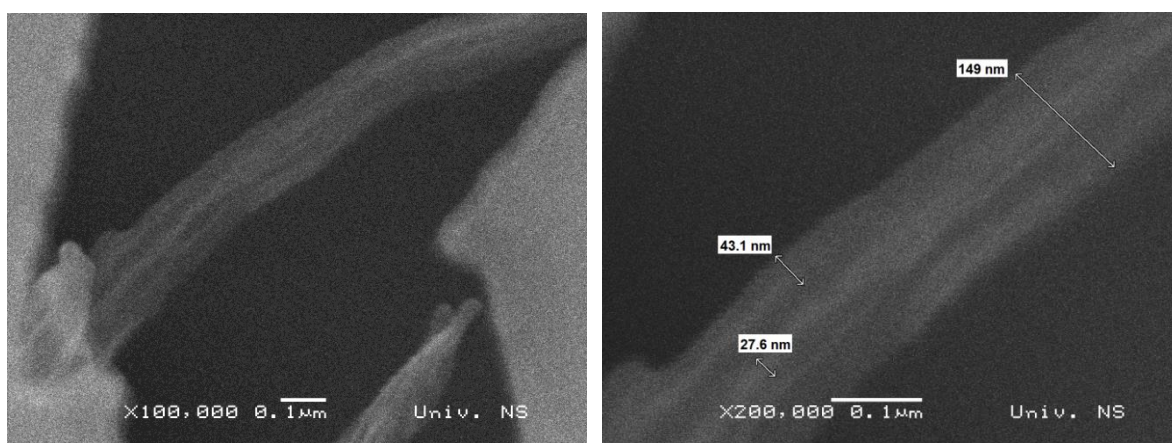
Slika 40 AFM snimak kompozita na osnovu PLLA i radijaciono funkcionalizovanih nanocevi (uzorak γ -MWCNT-PLLA-1,6)

4.2.4.2 Analiza morfologije sintetisanih materijala SEM mikroskopijom

Skenirajuća elektronska mikroskopija korišćena je za proučavanje morfologije i površine loma sintetisanih materijala na osnovu poli(laktida), kao i za kvalitativno karakterisanje interakcije između funkcionalizovanih nanocevi i polimerne matrice. Na Slici 41 prikazani su SEM snimci uzorka poli(laktida) i kompozita sa dodatkom 1,6 mas. % hemijski modifikovanih nanocevi, sa kojih se može videti jasna razlika u morfologiji. Na mikrografima većih uvećanja može se uočiti da su modifikovane nanocevi potpuno obložene slojem poli(laktida) i da dolazi do povećanja njihovog prečnika do prosečnih dimenzija od oko 30 nm (Slika 42), koji je znatno veći u poređenju sa nefunkcionalizovanim nanocevima, čiji prečnik iznosi 13 nm. Na osnovu ovog podatka može se protumačiti da je došlo do interakcije između nanocevi i kalemljenih lanaca poli(laktida). Pojedinačne nanocevi su međusobno razdvojene slojevima poli(laktida) i formirane u snopove. Ovo ukazuje da se reakcija polimerizacije otvaranjem prstena L-laktida odvijala po celoj površini funkcionalizovanih višeslojnih nanocevi.



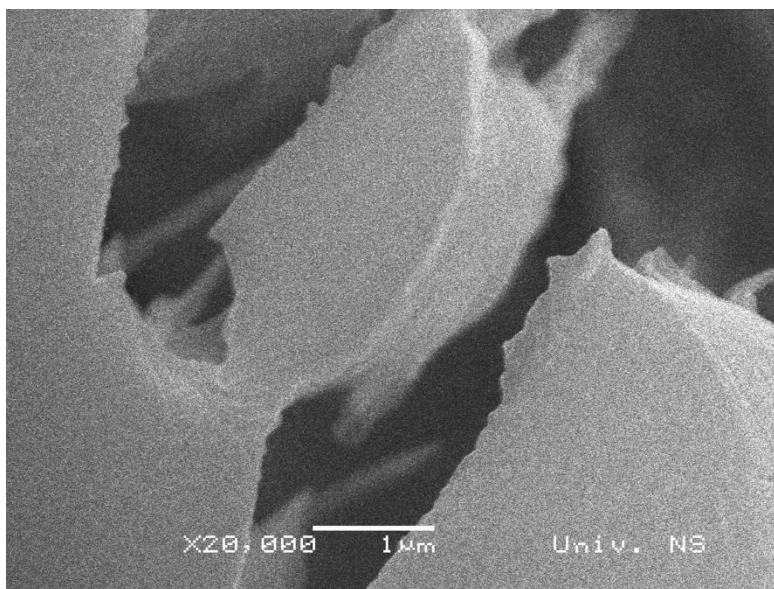
Slika 41 SEM snimak: a) poli(laktida) (PLLA), b) kompozita na osnovu PLLA sa hemijski funkcionalizovanim nanocevima (uzorak h-MWCNT-PLLA-1,6)



Slika 42 SEM snimak snopa ugljeničnih nanocevi obloženih poli(laktidom) (uzorak h-MWCNT-PLLA-2,1): a) uvećanje 100,000x; b) uvećanje 200,000x

Na Slici 43 prikazana je površina preloma kompozita na osnovu poli(laktida) sa dodatkom 2,1 mas. % radijaciono funkcionalizovanih nanocevi, na kojoj se može uočiti relativno glatka površina loma, bez vidljivih nanocevi istrgnutih iz PLLA matrice. Odnosno, ne uočava se karakteristično istrgnuće nanocevi iz polimera do koga može doći usled slabih interakcija između nanopunila i polimerne matrice, kao ni praznine na mestima na kojima su nanocevi bile u matrici. Slabu tačku u strukturi nanokompozitnog materijala predstavlja upravo međupovršina nanocev/polimer, pa interakcija između njih mora biti zadovoljavajuća,

jer može doći do prethodno opisane pojave odvajanja polimera od površine višeslojnih nanocevi. Površina preloma pokazuje „češljastu“ strukturu, koja ukazuje da su PLLA lanci hemijski vezani za površine nanocevi, tako da je primenjena sila izazvala izvlačenje niti formiranih od nanocevi obloženih poli(laktidom).



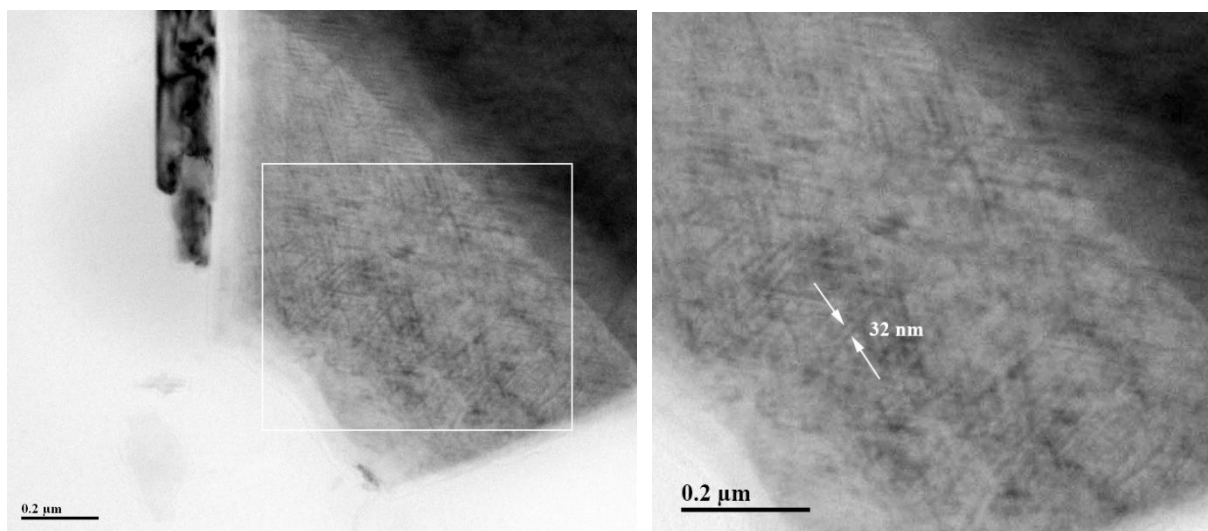
Slika 43 SEM snimak površine preloma kompozita na osnovu poli(laktida) i radijaciono funkcionalizovanih nanocevi (uzorak γ -MWCNT-PLLA-2,1)

4.2.4.3 Analiza morfologije i kristalnosti sintetisanih materijala TEM mikroskopijom

Snimak transmisionne elektronske mikroskopije ugljeničnih nanocevi u matrici poli(laktida), kao i uvećanje njegovog dela na kome je prikazan izmereni prečnik pojedinačne nanocevi, prikazani su na Slici 44. Na prikazanom uvećanju TEM mikrografa prečnik pojedinačne nanocevi iznosi 32 nm, što predstavlja potvrdu interakcije između lanaca poli(laktida) i funkcionalizovanih nanocevi. Uvećanje prečnika nanocevi u kompozitnom materijalu, potvrđuje prethodno iznetu teoriju o potpunom oblaganju ugljeničnih nanocevi slojem poli(laktida). Na Slici 44 prikazan je TEM snimak sintetisanog PLLA kompozita sa najvećim masenim udelom nanocevi (2,1 mas. % radijaciono modifikovanih nanocevi), na

kome se najbolje može uočiti da je postignuta dobra distribucija funkcionalizovanih nanocevi unutar polimerne matrice, sa veoma gustom raspodelom.

Disperzija nanocevi ukazuje da su primenjene tehnike funkcionalizacije, kao i odabir njihovih parametara, bili odgovarajući. Formiranje kovalentnih veza stvara dobru kvašljivost i adheziju između nanocevi i polimera, što je preduslov za dobru distribuciju nanopunila u polimernoj matrici, što značajno utiče na finalna svojstva sintetisanih nanokompozitnih materijala. Postignuta disperzija nanopunila u matrici poli(laktida) dovodi do većeg broja nanocevi koje individualno grade mrežu unutar polimera, što bi kao posledicu trebalo imati pojavu električne provodljivosti sintetisanih bionanokompozita, kako je i dokazano u Odeljku 4.2.6.

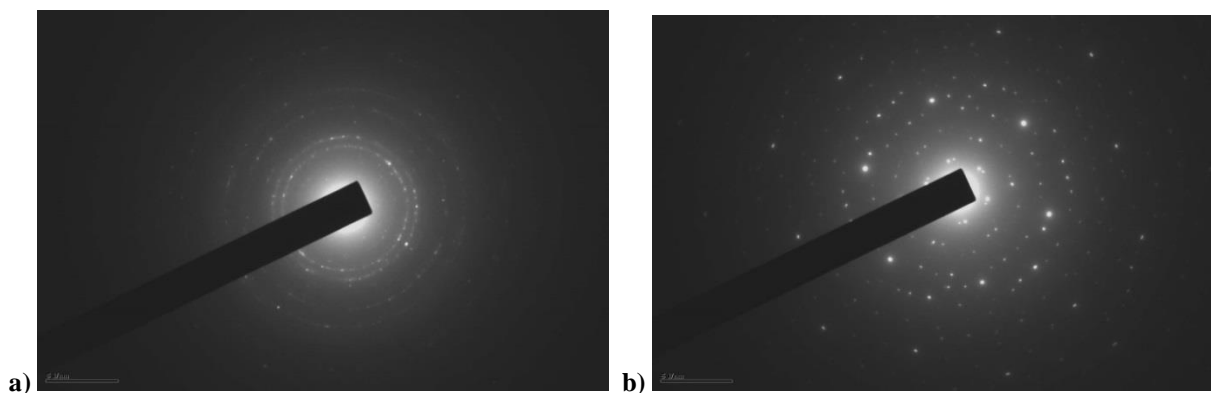


Slika 44 TEM snimak funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi u matrici poli(laktida) (uzorak γ -MWCNT-PLLA-2,1)

Transmisioni elektronski mikroskop može raditi u tzv. difrakcionom režimu, u kome se dobijaju difrakcioni snimci na osnovu kojih se može izvršiti analiza kristalne strukture materijala. Izgled difrakcione TEM slike materijala odražava prirodu kristalnih faza u snimanom uzorku, u zavisnosti od toga da li je slika formirana od tačaka ili diskova i/ili od koncentričnih prstenova. Kod materijala koji nemaju dalek raspon u atomskoj rešetci, difrakciona slika se sastoji od difuznih prstenova bez pojedinačnih refleksija i jednog ili eventualno dva difuzna prstena maksimalnog intenziteta. Takve difrakcione TEM slike mogu

pokazivati amorfni uzorci, npr. polimeri. Ukoliko se materijal sastoji od velikog broja kristala, različitih orijentacija, tada se pojedinačne refleksije vide unutar prstenova.

Na SAED snimku uzorka sa dodatkom 0,7 mas. % hemijski modifikovanih ugljeničnih nanocevi može se uočiti prstenast difrakcioni profil (Slika 35). Zrnasti izgled difrakcionih prstenova ukazuje na hibridnu strukturu sintetisanog materijala. SAED snimak kompozita sa najvećim udelom hemijski modifikovanih nanocevi (h-MWCNT-PLLA-2,1) ima značajnije prisustvo difrakcionih tačaka koje ukazuju na njegovu veću kristalnost, što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim DSC i XRD analizom. Na oba difrakciona TEM snimka mogu se uočiti koncentrični krugovi koji ukazuju da se radi o prisustvu kristala različitih veličina i morfologije, što je potvrđeno i AFM snimcima.



Slika 45 Difrakcioni TEM snimci kompozita na osnovu PLLA sa hemijski funkcionalizovanim nanocevima: a) uzorak h-MWCNT-PLLA-0,7, b) uzorak h-MWCNT-PLLA-2,1

4.2.5 Analiza mehaničkih svojstava poli(laktida) i kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi

U cilju analize uticaja hemijski i radijaciono funkcionalizovanih nanocevi na ponašanje PLLA kompozita pod dejstvom spoljašnje sile, ispitivana su mehanička svojstva sintetisanih uzoraka. Određene su vrednosti zatezne čvrstoće i prekidnog izduženja čistog poli(laktida) i njegovih kompozita sa ugljeničnim nanocevima (Tabela 16). Poli(laktid), u

poređenju sa drugim biopolimerima poseduje relativno dobru prekidnu čvrstoću, ali usled niskih vrednosti prekidnog izduženja, ograničena mu je primena za mnoge oblasti.

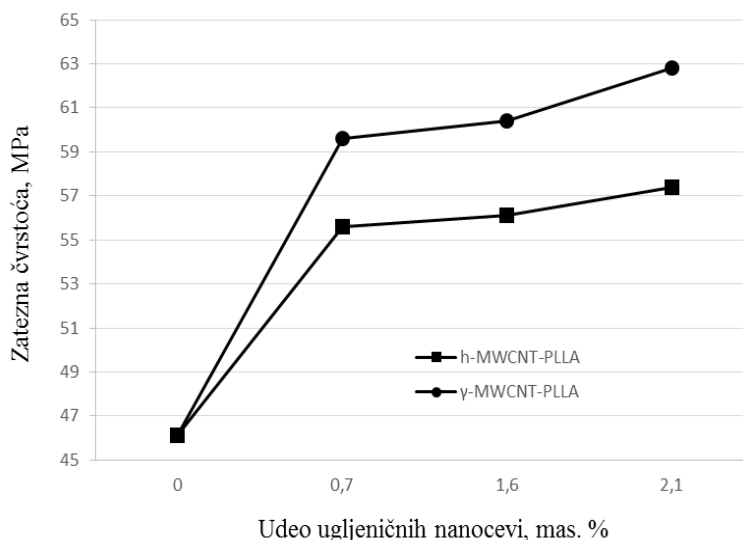
Tabela 16 Vrednosti zatezne čvrstoće i prekidnog izduženja sintetisanih materijala

Uzorak	Zatezna čvrstoća (MPa)	Prekidno izduženje (%)
PLLA	46,1	1,7
h-MWCNT-PLLA-0,7	55,6	1,8
h-MWCNT-PLLA-1,6	56,1	1,9
h-MWCNT-PLLA-2,1	57,4	2,1
γ -MWCNT-PLLA-0,7	59,6	1,9
γ -MWCNT-PLLA-1,6	60,4	2,2
γ -MWCNT-PLLA-2,1	62,8	2,3

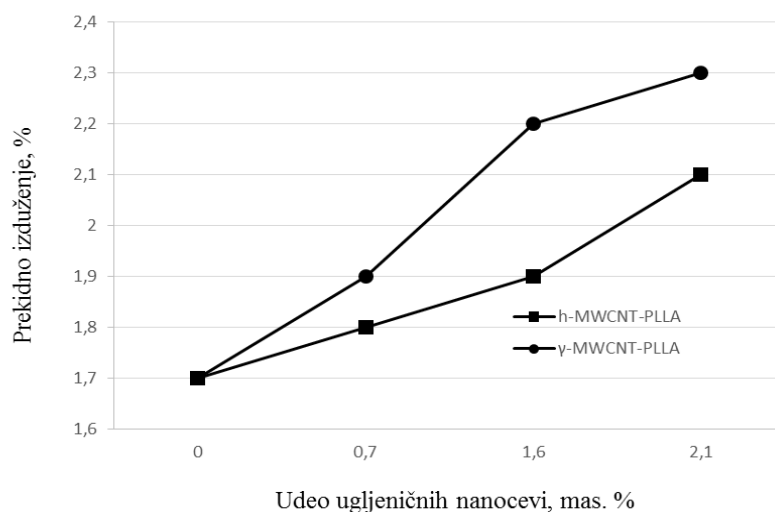
Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 16, može se zaključiti da sa porastom udela funkcionalizovanih nanocevi u polimernoj matrici, dolazi do očekivanog povećanja zatezne čvrstoće kompozitnih materijala. Vrednost zatezne čvrstoće uzorka poli(laktida) iznosi 46,1 MPa, a sa dodatkom obe vrste funkcionalizovanih nanocevi, ona značajno raste. Za kompozit sa najvećim udelom radijaciono modifikovanih nanocevi (γ -MWCNT-PLLA-2,1) vrednost zatezne čvrstoće raste za čak 36,2 %. Analizom vrednosti prekidnog izduženja prikazanih u Tabeli 16, može se uočiti da najnižu vrednost ima čist poli(laktid) (1,7 %), što je u skladu sa krtom prirodom PLLA matrice. Sa povećanjem udela ugljeničnih nanocevi u kompozitima, dolazi do određenog uvećanja vrednosti prekidnog izduženja, do maksimalnih 2,3 % za uzorak γ -MWCNT-PLLA-2,1. Na Slikama 46 i 47 grafički je prikazana zavisnost zatezne čvrstoće i prekidnog izduženja (respektivno) od udela različito modifikovanih nanocevi u PLLA kompozitima.

Dobijenim rezultatima dokazan je ojačavajuću efekat ugljeničnih nanocevi na PLLA matricu, što predstavlja značajan doprinos u kreiranju materijala željenih svojstava. Interakcije između površine nanocevi i matice poli(laktida) moraju biti dobre, jer upravo međupovršina predstavlja slabo mesto u strukturi kompozitnog materijala, koje može prouzrokovati odvajanje polimera od površine nanocevi.

Na mehanička svojstva kompozitnih materijala znatno utiče disperzija nanopunila, kao i interakcije na međupovršini PLLA matrica i nanocev. Na osnovu toga, može se zaključiti da poboljšana mehanička svojstva sintetisanih materijala ukazuju na homogenost disperzije nanocevi unutar PLLA matrice, što je potvrđeno i rezultatima SEM i TEM mikroskopija (Odeljak 4.2.4.2 i 4.2.4.3). Na osnovu rezultata ispitivanja mehaničkih svojstava, može se zaključiti i da su primenjene metode funkcionalizacije nanocevi, kao i odabrani parametri sinteze PLLA kompozita, doprineli ostvarenju poboljšane kompatibilnosti nanocevi sa PLLA matricom, odnosno da su ostvarene jake interakcije na međupovršini matrica/punilo. Postignutu interakciju na međupovršini potvrđuju i rezultati SEM mikroskopije, prikazani u Odeljku 4.2.4.2.



Slika 46 Dijagram zavisnosti zatezne čvrstoće od masenog udela hemijski i radijaciono funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi u PLLA kompozitima



Slika 47 Dijagram zavisnosti prekidnog izduženja od masenog udela hemijski i radijaciono funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi u PLLA kompozitima

Dobijeni rezultati mehaničkih svojstava sintetisanih PLLA kompozita sa višeslojnim ugljeničnim nanocevima podržavaju teorijska predviđanja da se prenos napona, a samim tim i čvrstoća, polimernih kompozita sa ugljeničnim nanocevima, može efikasno povećati formiranjem hemijskih veza između nanopunila i polimerne matrice. Postignutim poboljšanjem mehaničkih svojstava sintetisanih bionanokompozitnih materijala, proširuje im se područje upotrebe.

4.2.6 Analiza električnih svojstava poli(laktida) i kompozita na osnovu poli(laktida) i ugljeničnih nanocevi

Dodavanje ugljeničnih nanocevi u polimernu matricu može da indukuje električnu provodljivost kompozita, do koje dolazi usled obrazovanja provodnih puteva od strane nanocevi kroz polimerni materijal. Minimalna količina punila koja je potrebna za formiranje provodne mreže unutar polimerne matrice definiše se kao perkolacioni prag. Pri koncentracijama ugljeničnih nanocevi koje su manje od perkolacionog praga, provodni putevi se ne mogu formirati, pa se kompozitni materijal ponaša kao izolator. U slučaju da je koncentracija nanocevi u kompozitnom materijalu jednaka perkolacionoj koncentraciji, provodni putevi se obrazuju i materijal dobija svojstvo provodnika. Perkolacioni prag treba da

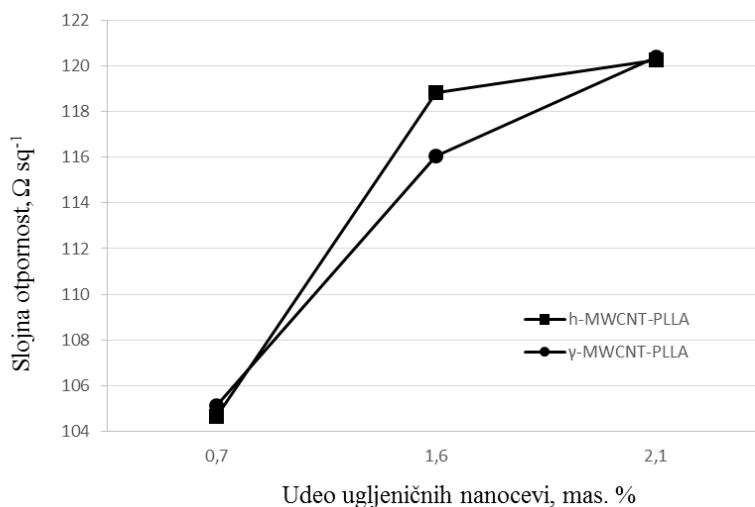
bude što niži u cilju održavanja jednostavnosti procesa prerade materijala i smanjenja ukupnih troškova.

U cilju utvrđivanja uticaja funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi na električna svojstva sintetisanih kompozita, izvršeno je ispitivanje slojne električne otpornosti ispitivanih materijala metodom četiri tačke. Merenja su izvršena na pet različitih mesta na svakom uzorku, a rezultati su prikazani u Tabeli 17. Prema literaturnim podacima, električna otpornost poli(laktida) iznosi $120 \times 10^{10} \Omega \text{ sq}^{-1}$, što potvrđuje njegovu prirodu izolatora [167]. Dodavanjem provodnih višeslojnih ugljeničnih nanocevi, dobijeni su kompozitni materijali čija je otpornost značajno niža u poređenju sa poli(laktidom), čak za deset redova veličine. Slojna otpornost sintetisanih kompozita na osnovu PLLA sa dodatkom 0,7 mas. % hemijski modifikovanih nanocevi iznosi oko $105 \Omega \text{ sq}^{-1}$. Ovo ukazuje da ugljenične nanocevi formiraju električnu provodnu mrežu u PLLA kompozitima i da je postignut perkolacioni prag. Sa daljim porastom koncentracije nanocevi u kompozitu, izmerene vrednosti slojne otpornosti imaju blagi porast bez ikakvih značajnih razlika. Ovakvi rezultati pokazuju da je perkolacioni prag električne provodljivosti PLLA kompozita niži od 0,7 mas. % nanopunila za sistem u kome dolazi do obrazovanja hemijske veze između punila i polimerne matrice [162]. Postizanje perkolacionog praga se pripisuje nastajanju neprekinute trodimenzionalne provodne mreže koju formiraju funkcionalizovane nanocevi u matrici poli(laktida). Preduslov za formiranje mreže nanopunila koja omogućava provodljivost je njihova zadovoljavajuća disperzija u polimeru.

Tabela 17 Vrednosti slojne otpornosti sintetisanih materijala određene metodom četiri tačke

Uzorak	Slojna otpornost ($\Omega \text{ sq}^{-1}$)
PLLA	120×10^{10}
h-MWCNT-PLLA-0,7	104,65
h-MWCNT-PLLA-1,6	118,84
h-MWCNT-PLLA-2,1	120,25
γ -MWCNT-PLLA-0,7	105,14
γ -MWCNT-PLLA-1,6	116,06
γ -MWCNT-PLLA-2,1	120,39

Električna provodljivost sintetisanih PLLA nanokompozita je u korelaciji sa prethodno dokazanom disperzijom ovih nanopunila u matrici poli(laktida). Tip funkcionalizacije nanopunila, ima zanemarljiv uticaj na vrednosti električne otpornosti, jer se ne uočavaju značajna odstupanja u vrednostima slojne otpornosti za kompozite sa hemijski i radijaciono funkcionalizovanim nanocevima (Slika 48).



Slika 48 Dijagram zavisnosti slojne otpornosti od masenog udela hemijski i radijaciono funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi u PLLA kompozitima

5. ZAKLJUČCI

Predmet istraživanja ove disertacije je sinteza i karakterizacija kompozitnih materijala na osnovu poli(laktida) i višeslojnih ugljeničnih nanocevi. Poli(L-laktid) korišćen je kao polimerna matrica za sintezu nankompozita, a ispitan je uticaj različitih metoda funkcionalizacije nanocevi, kao i izbor uslova sinteze i odnosa polaznih komponenti sistema, na svojstva dobijenih materijala. Radi postizanja uniformne disperzije nanocevi u kompozitnim materijalima, izvršena je hemijska i radijaciona funkcionalizacija višeslojnih ugljeničnih nanocevi.

Na osnovu dobijenih rezultata ove doktorske disertacije može se izvesti opšti zaključak o uspešnosti strukturiranja bionanokompozitnih materijala željenih svojstava, kroz pravilan odabir polaznih komponenti i parametara sinteze. Činjenica da je uspešno izvršena sinteza bionanokompozitnih materijala sa novim funkcionalnostima daje prostora za proširenje njihove oblasti primene.

Rezultati istraživanja su podeljeni u dve celine, od kojih se prva odnosi na karakterizaciju višeslojnih ugljeničnih nanocevi, sa ciljem utvrđivanja uspešnosti primenjenih tehnika modifikacije, na njihova svojstva i stepen funkcionalizacije. Metodama UV-Vis i FT-IR spektroskopije, TGA analizom i SEM mikroskopijom potvrđena je hemijska i radijaciona funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi, što predstavlja bitan preduslov za postizanje njihove homogene disperzije unutar PLLA matrice.

Druga celina prikazanih rezultata odnosi se na karakterizaciju sintetisanih kompozita na osnovu poli(L-laktida) i funkcionalizovanih nanocevi. Izvršeno je ispitivanje uticaja masenog udela nanocevi, kao i metode njihove funkcionalizacije na strukturu i svojstva dobijenih kompozitnih materijala. Cilj je bio da se primenom minimalnog udela nanopunila postignu željena krajnja svojstva sintetisanih bionanokompozitnih materijala.

Sprovedena eksperimentalna istraživanja potvrđuju da je ostvarena veoma dobra disperzija višeslojnih ugljeničnih nanocevi u matrici poli(L-laktida). Postignuta disperzija odnosi se na nanocevi funkcionalizovane i hemijskom i radijacionom metodom. Dobra adhezija između nanocevi i polimerne matrice potvrđena je SEM mikroskopijom. Naime,

hemijskom i radijacionom funkcionalizacijom nanocevi ostvarena je kompatibilnost sa matricom poli(L-laktida), odnosno formirane su jake interakcije na međupovršini polimer/nanocevi. SEM snimci pokazuju da su funkcionalizovane nanocevi potpuno obložene slojem poli(L-laktida), na osnovu čega je zaključeno da je došlo do interakcije između nanocevi i kalemljenih lanaca poli(L-laktida). Takođe, SEM snimci ukazuju da su pojedinačne nanocevi međusobno razdvojene slojevima poli(laktida) i formirane u snopove, što ukazuje da se reakcija polimerizacije L-laktida odvijala po celoj površini funkcionalizovanih nanocevi. Rezultati TEM mikroskopije ukazuju da funkcionalizovane nanocevi stvaraju mrežu punila u matrici i da je postignuta dobra raspodela nanocevi unutar PLLA matrice. Takođe, na TEM snimcima može se uočiti da dolazi do povećanja nominalnog prečnika nanocevi u kompozitnom materijalu, što predstavlja potvrdu interakcije između lanaca poli(laktida) i funkcionalizovanih nanocevi. Uspostavljanje kovalentne veze između nanocevi i PLLA prouzrokuje dobro kvašenje i adheziju između njih, čime se, takođe, postiže homogena disperzija nanocevi.

Potvrđena je hipoteza da će se dodavanjem funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi, metodom *in situ* polimerizacije L-laktida, poboljšati svojstva polimerne matrice, usled postignute disperzije nanopunila u njoj. Argumente za to predstavljaju sledeće činjenice:

- Karakterizacijom toplotnih svojstava ustanovljeno je da dolazi do značajnog povećanja temperature prelaska u staklasto stanje i temperature topljenja, sa povećanjem udela funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi u polimernoj matrici. Povećanje temperature prelaska u staklasto stanje predstavlja posledicu *in situ* polimerizacije pri kojoj funkcionalne grupe nanocevi deluju kao inicijalna mesta za reakciju polimerizacije otvaranjem prstena L-laktida. Time se formiraju jake hemijske veze između lanaca poli(L-laktida) i površine nanocevi, koje ometaju segmentalnu pokretljivost polimernih lanaca. Takođe, zaključeno je da su promene temperature prelaska u staklasto stanje za kompozite sa hemijski modifikovanim nanocевima značajnije u odnosu na kompozite sa radijaciono funkcionalizovanim. Ova pojava se pripisuje višem stepenu funkcionalizacije hemijski modifikovanih nanocevi, što dovodi do obrazovanja većeg broja hemijskih veza sa lancima poli(L-laktida). Takođe, ove veze su jače od sekundarnih veza formiranih između PLLA lanaca i nemodifikovane površine nanocevi i zato ometaju segmentalnu pokretljivost. Značajno povećanje temperature topljenja, sa

povećanjem udela funkcionalizovanih nanocevi u sintetisanim kompozitima predstavlja rezultat bolje reorganizacije polimernih lanca, usled visoke površinske energije višeslojnih ugljeničnih nanocevi, koja je dovela do njihove dobre adhezije sa poli(L-laktidom) i obmotavanja polimernih lanaca oko nanocevi, što je potvrđeno i rezultatima SEM i TEM mikroskopija.

- Eksperimentalno je ustanovljeno da dolazi do povećanja stepena kristalnosti sa dodatkom funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi, što potvrđuje teoriju o delovanju višeslojnih ugljeničnih nanocevi kao agenasa nukleacije rasta kristala, usled njihove specifične geometrije i postignute homogene disperzije u polimernoj matrici. Na osnovu rezultata DSC analize utvrđeno je da dolazi do porasta stepena kristalnosti sa povećanjem udela nanocevi u svim kompozitnim uzorcima. Najveći porast stepena kristalnosti uočava se kod kompozita sa hemijski modifikovanim nanocevima. Na osnovu rezultata dobijenih XRD metodom takođe je potvrđen znatno veći stepen kristalnosti kompoziti sa dodatkom ugljeničnih nanocevi, u poređenju sa čistim poli(L-laktidom). Analiza kristalne strukture sintetisanih materijala izvršena je i AFM mikroskopijom, kojom je, takođe, dokazano da se kristalnost sintetisanih materijala povećava sa porastom udela nanocevi u PLLA matrici. Detaljnom analizom AFM snimaka utvrđeno je da dobijeni kompozitni materijali imaju različite kristalne strukture, više nepravilnosti u obliku i grublje površine u poređenju sa poli(L-laktidom). Topološka svojstva sintetisanih uzoraka zavise od primenjene tehnike funkcionalizacije nanocevi. Naime kod kompozita sa hemijski modifikovanim nanocevima mogu se uočiti uređeniji kristalni domeni i pojedinačne nanocevi koje su prekrivene poli(L-laktidom). Dodavanjem radijaciono funkcionalizovanih nanocevi značajno se povećava prečnik kristala uz smanjenje broja domena. Kristalnost sintetisanih uzoraka analizirana je i na osnovu difrakcionih TEM snimaka, odnosno SAED analize. Na SAED snimku uzorka sa najmanjim udelom funkcionalizovanih nanocevi može se uočiti prstenast difrakcioni profil, dok snimak kompozita sa najvećim udelom funkcionalizovanih nanocevi ima značajnije prisustvo difrakcionih tačaka koje ukazuju na njegovu veću kristalnost.

- Određivanjem toplotne stabilnosti sintetisanih materijala dokazan je porast toplotne postojanosti kompozita sa povećanjem udela funkcionalizovanih nanocevi. Zaključeno je da je povećanje temperatura početka razgradnje, sa porastom udela nanocevi, uzrokovano

uspostavljanjem hemijskih veza između matrice poli(L-laktida) i funkcionalizovanih nanocevi, kao i otežanim kretanjem segmenata polimernih lanaca. Veća toplotna stabilnost kompozita sa hemijski funkcionalizovanim nanocevima je u skladu sa dobijenim podacima o toplotnoj stabilnosti funkcionalizovanih nanocevi. Analizom toplotnih svojstava pokazano je da se ugradnjom veoma male količine ugljeničnih nanocevi može značajno poboljšati toplotna stabilnost PLLA kompozitnih materijala. Ova pojava može se pripisati i dobroj toplotnoj provodljivosti ugljeničnih nanocevi, koje preuzimaju toplotu, čime dolazi do usporavanja zagrevanja polimerne matrice. Takođe, višeslojne ugljenične nanocevi stvaraju barijeru u matrici poli(laktida) čime usporavaju izlazak produkata razgradnje.

- Ustanovljeno je da sa porastom udela funkcionalizovanih nanocevi u PLLA matrici, dolazi do značajnog povećanja zatezne čvrstoće i prekidnog izduženja sintetisanih materijala. Zaključeno je da poboljšana mehanička svojstva ukazuju na homogenost disperzije ugljeničnih nanocevi unutar polimerne matrice, što je utvrđeno i rezultatima SEM i TEM mikroskopija. To potvrđuje da su primenjene metode modifikacije nanocevi, kao i parametri sinteze kompozita, doprineli ostvarenju poboljšane kompatibilnosti nanocevi sa PLLA matricom i stvaranju jake interakcije na međupovršini matrica/nanopunilo. Postignuta interakcija na međupovršini potvrđena je i rezultati SEM mikroskopije. Dobijeni rezultati mehaničkih svojstava sintetisanih PLLA kompozita podržavaju teorijska predviđanja da se prenos napona, a samim tim i čvrstoća, polimernih kompozita sa ugljeničnim nanocevima, može efikasno povećati formiranjem hemijskih veza između nanocevi i polimerne matrice. Analizom rezultata mehaničkih svojstava dokazan je ojačavajući efekat višeslojnih ugljeničnih nanocevi na matricu poli(L-laktida), što predstavlja značajan doprinos strukturiranju materijala željenih svojstava.

- Određivanjem električnih svojstava ustanovljeno je da električna slojna otpornost PLLA kompozita sa ugljeničnim nanocevima opada za deset redova veličina u odnosu na čist poli(L-laktid), već pri najnižim masenim udelima funkcionalizovanih nanocevi. Sa daljim porastom udela nanocevi u kompozitnom materijalu, izmerene slojne otpornosti imaju blagi porast bez značajnih razlika. Dobijeni rezultati dokazuju da je perkolacioni prag električne provodljivosti PLLA kompozita niži od 0,7 mas. % nanopunila za sistem u kome dolazi do obrazovanja hemijske veze između punila i matrice poli(L-laktida). Električna provodljivost

sintetisanih PLLA kompozitnih materijala ukazuje na formiranje mreže ugljeničnih nanocevi unutar neprovodne polimerne matrice, na šta ukazuju i rezultati TEM mikroskopije. Zaključeno je da tip funkcionalizacije nanocevi, ima zanemarljiv uticaj na vrednosti električne otpornosti, jer se ne uočavaju značajna odstupanja u vrednostima slojne otpornosti za kompozite sa hemijski i radijaciono funkcionalizovanim nanocevima. Analiza električnih svojstava sintetisanih kompozita ukazuje i na postignutu uniformnu disperziju nanocevi u PLLA matrici, jer ona predstavlja preduslov za formiranje mreže nanocevi koja omogućava električnu provodljivost materijala.

Na osnovu fundamentalnog razmatranja i tumačenja dobijenih eksperimentalnih rezultata, utvrđen je uticaj različitih tipova funkcionalizacije ugljeničnih nanocevi na svojstava sintetisanih PLLA kompozitnih materijala. Bionanokompozitni materijali koji su sintetisani u okviru doktorske disertacije ispoljavaju određena jedinstvena svojstva pojedinačnih komponenti koje ih čine. Strukturiranjem kompozita na osnovu poli(L-laktida) i ugljeničnih nanocevi nastaju materijali izuzetnih karakteristika, koji mogu ispoljavati specifična svojstva i potencijalno ponuditi novi spektar funkcionalnih primena, posebno u oblasti biomedicine, kao i biorazgradive elektronike.

6. LITERATURA

- [1] Ray SS, Okamoto M. Biodegradable Polylactide and Its Nanocomposites: Opening a New Dimension for Plastics and Composites. *Macromol Rapid Commun.* 2003;24(14):815-840.
- [2] Park H-M, Misra M, Drzal LT, Mohanty AK. “Green” Nanocomposites from Cellulose Acetate Bioplastic and Clay: Effect of Eco-Friendly Triethyl Citrate Plasticizer. *Biomacromolecules.* 2004;5(6):2281-2288.
- [3] Pandey JK, Singh RP. Green Nanocomposites from Renewable Resources: Effect of Plasticizer on the Structure and Material Properties of Clay-filled Starch. *STARCH - STARKE.* 2005;57(1):8-15.
- [4] Wibowo AC, Misra M, Park H-M, Drzal LT, Schalek R, Mohanty AK. Biodegradable nanocomposites from cellulose acetate: Mechanical, morphological, and thermal properties. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 2006;37(9):1428-1433.
- [5] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature.* 1991;354(6348):56-58.
- [6] Abozar Akbari, Mainak Majumder AT. Polylactic Acid (PLA) Carbon Nanotube Nanocomposites. In: Al. JKP et, ed. *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application – Volume B: Carbon Nanotube Based Polymer Composites.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2015:283-297.
- [7] EUBP. *European Bioplastics Fact Sheet.*; 2016.
- [8] Darder M, Aranda P, Ruiz-Hitzky E. Bionanocomposites: A New Concept of Ecological, Bioinspired, and Functional Hybrid Materials. *Adv Mater.* 2007;19(10):1309-1319.
- [9] Puiggali J, Katsarava R. *Bionanocomposites.* Elsevier Inc.; 2017.
- [10] Aimé C, Coradin T. Nanocomposites from biopolymer hydrogels: Blueprints for white biotechnology and green materials chemistry. *J Polym Sci Part B Polym Phys.* 2012;50(10):669-680.
- [11] Saini RK, Bajpai AK, Jain E. *Fundamentals of Bionanocomposites.* Elsevier Ltd; 2018.
- [12] Xu A-W, Ma Y, Cölfen H. Biomimetic mineralization. *J Mater Chem.* 2007;17(5):415-

449.

- [13] Mann S. *Biomineralization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*. 2001.
- [14] Dujardin E, Mann S. Bio-inspired Materials Chemistry. *Adv Mater*. 2002;14(11):775.
- [15] Ruiz-Hitzky E, Darder M, Aranda P. Functional biopolymer nanocomposites based on layered solids. *J Mater Chem*. 2005;15(35-36):3650.
- [16] Kroschwitz JI, Seidel A. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- [17] Pyrz R, Bochenek B. Discrete-continuum transition at interfaces of nanocomposites. *Tech Sci*. 2007;55(2):251-260.
- [18] Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater Sci Eng*. 2000;28(March):1-63.
- [19] Khare A, Deshmukh S. Studies Toward Producing Eco-Friendly Plastics. *J Plast Film Sheeting*. 2006;22(3):193-211.
- [20] Ruiz-Hitzky E, Van Meerbeek A. Chapter 10.3 Clay Mineral- and Organoclay-Polymer Nanocomposite. *Dev Clay Sci*. 2006;1:583-621.
- [21] Pandey JK, Kumar AP, Misra M, Mohanty AK, Drzal LT, Palsingh R. Recent Advances in Biodegradable Nanocomposites. *J Nanosci Nanotechnol*. 2005;5(4):497-526.
- [22] Yu L, Dean K, Li L. Polymer blends and composites from renewable resources. *Prog Polym Sci*. 2006;31:576-602.
- [23] Sinha Ray S, Bousmina M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Prog Mater Sci*. 2005;50(8):962-1079.
- [24] Avella M, De Vlieger JJ, Errico ME, Fischer S, Vacca P, Volpe MG. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications.
- [25] Kalambur S, Rizvi SSH. Biodegradable and functionally superior starch-polyester nanocomposites from reactive extrusion. *J Appl Polym Sci*. 2005;96(4):1072-1082.
- [26] Park H-M, Mohanty AK, Drzal LT, Lee E, Mielewski DF, Misra M. Effect of Sequential Mixing and Compounding Conditions on Cellulose Acetate/Layered Silicate Nanocomposites. *J Polym Environ*. 2006;14(1):27-35.

- [27] Maiti P, Yamada K, Okamoto M, Ueda K, Okamoto K. New polylactide/layered silicate nanocomposites: role of organoclays. *Chem Mater.* 2002;14(11):4654-4661.
- [28] Pluta M, Galeski A, Alexandre M, Paul M-A, Dubois P. Polylactide/montmorillonite nanocomposites and microcomposites prepared by melt blending: Structure and some physical properties. *J Appl Polym Sci.* 2002;86(6):1497-1506.
- [29] Paul M-A, Alexandre M, Degée P, Henrist C, Rulmont A, Dubois P. New nanocomposite materials based on plasticized poly(l-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study. *Polymer (Guildf).* 2003;44(2):443-450.
- [30] Paul M-A, Delcourt C, Alexandre M, Degée P, Monteverde F, Rulmont A, Dubois P. (Plasticized) Polylactide/(Organo-)Clay Nanocomposites by in situ Intercalative Polymerization. *Macromol Chem Phys.* 2005;206(4):484-498.
- [31] Sinha Ray S. Polylactide-based bionanocomposites: A promising class of hybrid materials. *Acc Chem Res.* 2012;45(10):1710-1720.
- [32] Rhim J-W, Ng PKW. Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging Applications. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 2007;47(4):411-433.
- [33] Rhim J-W, Park H-M, Ha C-S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Prog Polym Sci.* 2013;38(10-11):1629-1652.
- [34] Inkinen S, Hakkarainen M, Albertsson A-C, Södergård A. From Lactic Acid to Poly(lactic acid) (PLA): Characterization and Analysis of PLA and Its Precursors. *Biomacromolecules.* 2011;12(3):523-532.
- [35] Kroschwitz JI, Seidel A. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.*
- [36] Reis RL, Neves NM. *Natural-Based Polymers for Biomedical Applications.* Woodhead Pub.; 2008.
- [37] Babu RP, O'Connor K, Seeram R. Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Prog Biomater.* 2013;2(1):8.
- [38] Murray HH. Clays, Survey. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.* Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2002.
- [39] Murray HH. Clays, Uses. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.* Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2002.

- [40] Yokoyama A, Gelinsky M, Kawasaki T, Kohgo T, König U, Pompe W, Watari F. Biomimetic porous scaffolds with high elasticity made from mineralized collagen—An animal study. *J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater*. 2005;75B(2):464-472.
- [41] Yunoki S, Ikoma T, Monkawa A, Ohta K, Kikuchi M, Sotome S, Shinomiya K, Tanaka J. Control of pore structure and mechanical property in hydroxyapatite/collagen composite using unidirectional ice growth. *Mater Lett*. 2006;60(8):999-1002.
- [42] Widmer MS, Mikos AG. Fabrication of Biodegradable Polymer Scaffolds for Tissue Engineering. *Front Tissue Eng*. January 1998:107-120.
- [43] Thomas V, Dean DR, Vohra YK. Nanostructured biomaterials for regenerative medicine. *Curr Nanosci*. 2006;2(3):155-177.
- [44] Sotome S, Uemura T, Kikuchi M, Chen J, Itoh S, Tanaka J, Tateishi T, Shinomiya K. Synthesis and in vivo evaluation of a novel hydroxyapatite/collagen–alginate as a bone filler and a drug delivery carrier of bone morphogenetic protein. *Mater Sci Eng C*. 2004;24(3):341-347.
- [45] Liu T-Y, Chen S-Y, Li J-H, Liu D-M. Study on drug release behaviour of CDHA/chitosan nanocomposites—Effect of CDHA nanoparticles. *J Control Release*. 2006;112(1):88-95.
- [46] von Burkersroda F, Schedl L, Göpferich A. Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion. *Biomaterials*. 2002;23(21):4221-31.
- [47] Tan ST, Wendorff JH, Pietzonka C, Jia ZH, Wang GQ. Biocompatible and Biodegradable Polymer Nanofibers Displaying Superparamagnetic Properties. *ChemPhysChem*. 2005;6(8):1461-1465.
- [48] Darder M, López-Blanco M, Aranda P, Leroux F, Ruiz-Hitzky E. Bio-Nanocomposites Based on Layered Double Hydroxides. *Chem Mater*. 2005;17(8):1969-1977.
- [49] Darder M, Colilla M, Ruiz-Hitzky E. Biopolymer–Clay Nanocomposites Based on Chitosan Intercalated in Montmorillonite. *Chem Mater*. 2003;15(20):3774-3780.
- [50] Zhai X, Wei W, Zeng J, Gong S, Yin J. Layer-by-Layer Assembled Film Based on Chitosan/Carbon Nanotubes, and its Application to Electrocatalytic Oxidation of NADH. *Microchim Acta*. 2006;154(3-4):315-320.
- [51] Charmantray F, Touisni N, Hecquet L, Noguer T, Mousty C. Galactose

- Oxidase/Prussian Blue Based Biosensors. *Electroanalysis*. 2015;27(6):1341-1344.
- [52] Livage J, Coradin T, Roux C. Bioactive Sol-Gel Hybrids. In: *Functional Hybrid Materials*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2005:387-404.
- [53] Gill I, Ballesteros A. Bioencapsulation within synthetic polymers (Part 1): sol-gel encapsulated biologicals. *Trends Biotechnol*. 2000;18(7):282-296.
- [54] Aimé C, Rietveld IB, Coradin T. Hydrazine-induced thermo-reversible optical shifts in silver-gelatin bionanocomposites. *Chem Phys Lett*. 2011;505(1-3):37-41.
- [55] Bhat SD, Aminabhavi TM. Novel sodium alginate-Na⁺MMT hybrid composite membranes for pervaporation dehydration of isopropanol, 1,4-dioxane and tetrahydrofuran. *Sep Purif Technol*. 2006;51(1):85-94.
- [56] Qiu H, Yu J, Zhu J. Polyacrylate/(Chitosan Modified Montmorillonite) Nanocomposite: Water Absorption and Photostability. *Polym Polym Compos*. 2005;13(2):167-172.
- [57] in het Panhuis M, Heurtematte A, Small WR, Paunov VN. Inkjet printed water sensitive transparent films from natural gum-carbon nanotube composites. *Soft Matter*. 2007;3(7):840-843.
- [58] Endres H-J, Siebert-Raths A. *Engineering Biopolymers : Markets, Manufacturing, Properties, and Applications*. Hanser Publishers; 2011.
- [59] Mark JE. *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press; 1999.
- [60] Joshi S. Can Nanotechnology Improve the Sustainability of Biobased Products? *J Ind Ecol*. 2008;12(3):474-489.
- [61] Ahmed J, Varshney SK. Polylactides—Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: A Review. *Int J Food Prop*. 2011;14(1):37-58.
- [62] Institute for Bioplastics and Biocomposites, Hochschule Hannover. *Biopolymers. Facts and Statistics. 2018. Production Capacities, Processing Routes, Feedstock, Land and Water Use.*; 2018.
- [63] Ristić IS, Nikolić LB, Cakić SM, Radičević RŽ. Poli(laktid): Dostignuća i perspektive. *Savrem Tehnol*. 2012;1(1):67-77.
- [64] Benninga H (Harm). *A History of Lactic Acid Making : A Chapter in the History of Biotechnology*. Kluwer Academic Publishers; 1990.
- [65] Ness J. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 13. 1984.

- [66] Hu Y, Daoud WA, Cheuk KKL, Lin CSK. Newly developed techniques on polycondensation, ring-opening polymerization and polymer modification: Focus on poly(lactic acid). *Materials (Basel)*. 2016;9(3).
- [67] Garlotta D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *J Polym Environ*. 2001;9(2):63-84.
- [68] Gupta AP, Kumar V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *Eur Polym J*. 2007;43(10):4053-4074.
- [69] Middleton JC, Tipton AJ. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials*. 2000;21(23):2335-46.
- [70] Abdullah N, Kamarudin SK. Titanium dioxide in fuel cell technology: An overview. *J Power Sources*. 2015;278:109-118.
- [71] Jin FL, Hu RR, Park SJ. Improvement of thermal behaviors of biodegradable poly(lactic acid) polymer: A review. *Compos Part B Eng*. 2019;164(November 2018):287-296.
- [72] Przybytek A, Sienkiewicz M, Kucińska-Lipka J, Janik H. Preparation and characterization of biodegradable and compostable PLA/TPS/ESO compositions. *Ind Crops Prod*. 2018;122:375-383.
- [73] Hamad K, Kaseem M, Ayyoob M, Joo J, Deri F. Polylactic acid blends: The future of green, light and tough. *Prog Polym Sci*. 2018;85:83-127.
- [74] Pilić B, Ristić IS. *Strukturiranje Biorazgradivih Materijala Na Osnovu Poli(Laktida)*. Tehnološki fakultet Novi Sad; 2016.
- [75] Armentano I, Dottori M, Fortunati E, Mattioli S, Kenny JM. Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: A review. *Polym Degrad Stab*. 2010;95(11):2126-2146.
- [76] Urbanczyk L, Ngoundjo F, Alexandre M, Jérôme C, Detrembleur C, Calberg C. Synthesis of polylactide/clay nanocomposites by in situ intercalative polymerization in supercritical carbon dioxide. *Eur Polym J*. 2009;45(3):643-648.
- [77] Yamaguchi T, Bandow S, Iijima S. Synthesis of carbon nanohorn particles by simple pulsed arc discharge ignited between pre-heated carbon rods. *Chem Phys Lett*. 2004;389(1-3):181-185.

- [78] Chavan R, Desai U, Mhatre P, Chinchole R. Review Article A Review : Carbon Nanotubes. *Int J Pharm Sci Rev Res*. 2012;13(1):125-134.
- [79] Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Charlier JC, Hernández E. Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes. Terrones M, Terrones H, eds. *Philos Trans R Soc London Ser A Math Phys Eng Sci*. 2004;362(1823):2065-2098.
- [80] Singh E, Srivastava R, Kumar U, Katheria AD. Carbon Nanotube: A Review on Introduction, Fabrication Techniques and Optical Applications. *Nanosci Nanotechnol Res Vol 4, 2017, Pages 120-126*. 2017;4(4):120-126.
- [81] Ebbesen TW. CARBON Nanotubes. *Phys Today*. 1996;49(June):26-32.
- [82] Colbert DT, Zhang J, McClure SM, Nikolaev P, Chen Z, Hafner JH, Owens DW, Kotula PG, Carter CB, Weaver JH, Rinzler AG, Smalley RE. Growth and Sintering of Fullerene Nanotubes. *Science (80-)*. 1994;266(5188):1218 LP-1222.
- [83] Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*. 1993;363(6430):603-605.
- [84] Ando Y, Iijima S. Preparation of carbon nanotubes by arc-discharge evaporation. *Japanese J Appl Phys Part 2 Lett*. 1993;32(1 A/B):L107-L109.
- [85] Tai Y, Inukai K, Osaki T, Tazawa M, Murakami J, Tanemura S, Ando Y. Identification of compounds produced through contact arc vaporization of graphite under CH₄ ambience. *Chem Phys Lett*. 1994;224(1-2):118-122.
- [86] Maser WK, Muñoz E, Benito AM, Martínez MT, de la Fuente GF, Maniette Y, Anglaret E, Sauvajol J-L. Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method. *Chem Phys Lett*. 1998;292(4-6):587-593.
- [87] Altay MC, Eroglu S. Synthesis of multi-walled C nanotubes by Fe–Ni (70 wt.%) catalyzed chemical vapor deposition from pre-heated CH₄. *Mater Lett*. 2012;67(1):124-127.
- [88] Sinnott SB, Andrews R, Qian D, Rao AM, Mao Z, Dickey EC, Derbyshire F. Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition. *Chem Phys Lett*. 1999;315(1-2):25-30.
- [89] Valerie C. Moore, Michael S. Strano, Erik H. Haroz, Robert H. Hauge A, Smalley* RE, And JS, Talmon Y. Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in

- Various Surfactants. *Nano Lett.* 2003;3(10):1379-1382.
- [90] Xu Q, Li W, Ding L, Yang W, Xiao H, Ong W-J. Function-driven engineering of 1D carbon nanotubes and 0D carbon dots: mechanism, properties and applications. *Nanoscale.* 2019;11(4):1475-1504.
- [91] Abdalla S, Al-Marzouki F, Al-Ghamdi AA, Abdel-Daiem A. Different Technical Applications of Carbon Nanotubes. *Nanoscale Res Lett.* 2015;10(358).
- [92] Peng H, Alemany LB, Margrave JL, Khabashesku VN. Sidewall Carboxylic Acid Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J Am Chem Soc.* 2003;125(49):15174-15182.
- [93] Che J, Çagin T, Goddard WA. Thermal conductivity of carbon nanotubes. *Nanotechnology.* 2000;11(2):65-69.
- [94] Foldvari M, Bagonluri M. Carbon nanotubes as functional excipients for nanomedicines: I. pharmaceutical properties. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol Med.* 2008;4(3):173-182.
- [95] Hirlekar R, Yamagar M, Garse H, Mohit V, Kadam V. Carbon nanotubes and its applications: A review. *Asian J Pharm Clin Res.* 2009;2(4):17-27.
- [96] Xie X-L, Mai Y-W, Zhou X-P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Mater Sci Eng R Reports.* 2005;49(4):89-112.
- [97] Huang Z, Xi L, Subhani Q, Yan W, Guo W, Zhu Y. Covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes with quaternary ammonium groups and its application in ion chromatography. *Carbon N Y.* 2013;62:127-134.
- [98] Koval'chuk AA, Shevchenko VG, Shchegolikhin AN, Nedorezova PM, Klyamkina AN, Aladyshev AM. Effect of Carbon Nanotube Functionalization on the Structural and Mechanical Properties of Polypropylene/MWCNT Composites. *Macromolecules.* 2008;41(20):7536-7542.
- [99] Meng L, Fu C, Lu Q. Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes. *Prog Nat Sci.* 2009;19(7):801-810.
- [100] Chen J, Hamon MA, Hu H, Chen Y, Rao AM, Eklund PC, Haddon RC. Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science (80-).* 1998;282(5386):95 LP-98.

- [101] Sahoo NG, Rana S, Cho JW, Li L, Chan SH. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Prog Polym Sci.* 2010;35(7):837-867.
- [102] Karousis N, Tagmatarchis N, Tasis D. Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes. *Chem Rev.* 2010;110(9):5366-5397.
- [103] Baskaran D, Mays JW, Bratcher MS. Polymer-Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes through Surface-Initiated Polymerization. *Angew Chemie Int Ed.* 2004;43(16):2138-2142.
- [104] Coleman JN, Khan U, Blau WJ, Gun'ko YK. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon N Y.* 2006;44(9):1624-1652.
- [105] Kis A, Csányi G, Salvétat J-P, Lee T-N, Couteau E, Kulik AJ, Benoit W, Brugger J, Forró L. Reinforcement of single-walled carbon nanotube bundles by intertube bridging. *Nat Mater.* 2004;3(3):153-157.
- [106] Ishaq A, Yan L, Gong J, Zhu D. Graphite-to-amorphous structural transformation of multiwalled carbon nanotubes under proton beam irradiation. *Mater Lett.* 2009;63(17):1505-1507.
- [107] Krasheninnikov A V., Nordlund K, Keinonen J, Banhart F. Ion-irradiation-induced welding of carbon nanotubes. *Phys Rev B.* 2002;66(24):245403.
- [108] Guo J, Li Y, Wu S, Li W. The effects of γ -irradiation dose on chemical modification of multi-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology.* 2005;16(10):2385-2388.
- [109] Jovanovic S, Markovic Z, Kleut D, Tosic D, Kepic D, Marinovic-Cincovic M, Holclajtner-Antunovic I, Todorovic-Markovic B. Covalent modification of single wall carbon nanotubes upon gamma irradiation in aqueous media. *Hem Ind.* 2011;65(5):479-487.
- [110] Mittal V. *Surface Modification of Nanotube Fillers.* Weinheim: Wiley-VCH; 2011.
- [111] O'Connell MJ, Boul P, Ericson LM, Huffman C, Wang Y, Haroz E, Kuper C, Tour J, Ausman KD, Smalley RE. Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping. *Chem Phys Lett.* 2001;342(3-4):265-271.
- [112] Sadegh H, Shahryari-ghoshekandi R. Functionalization of carbon nanotubes and its application in nanomedicine: A review. *Nanomedicine J.* 2015;2(4):231-248.

- [113] Hussain CM, Mitra S. Micropreconcentration units based on carbon nanotubes (CNT). *Anal Bioanal Chem.* 2011;399(1):75-89.
- [114] Alberto C, Gonzalez-Morones P, Jos Espinoza-Gonzalez C, Guillermo J, Neira-Velzquez MG, Senz-Galindo A, Itzel Lopez-Lopez L. Toward Greener Chemistry Methods for Preparation of Hybrid Polymer Materials Based on Carbon Nanotubes. In: *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites*. InTech; 2013.
- [115] Kaseem M, Hamad K, Deri F, Ko YG. A review on recent researches on polylactic acid/carbon nanotube composites. *Polym Bull.* 2017;74(7):2921-2937.
- [116] Ristić I, Miletić A, Vukić N, Marinović-Cincović M, Smits K, Cakić S, Pilić B. Characterization of electrospun poly(lactide) composites containing multiwalled carbon nanotubes. *J Thermoplast Compos Mater.* 2019:1-12.
- [117] Barrau S, Vanmansart C, Moreau M, Addad A, Stoclet G, Lefebvre J-M, Seguela R. Crystallization Behavior of Carbon Nanotube–Polylactide Nanocomposites. *Macromolecules.* 2011;44(16):6496-6502.
- [118] Moon S-I, Jin F, Lee C, Tsutsumi S, Hyon S-H. Novel Carbon Nanotube/Poly(L-lactic acid) Nanocomposites; Their Modulus, Thermal Stability, and Electrical Conductivity. *Macromol Symp.* 2005;224(1):287-296.
- [119] Seligra PG, Nuevo F, Lamanna M, Famá L. Covalent grafting of carbon nanotubes to PLA in order to improve compatibility. *Compos Part B Eng.* 2013;46:61-68.
- [120] Kong Y, Yuan J, Wang Z, Qiu J. Study on the preparation and properties of aligned carbon nanotubes/polylactide composite fibers. *Polym Compos.* 2012;33(9):1613-1619.
- [121] Chiu W-M, Chang Y-A, Kuo H-Y, Lin M-H, Wen H-C. A study of carbon nanotubes/biodegradable plastic polylactic acid composites. *J Appl Polym Sci.* 2008;108(5):3024-3030.
- [122] Chrissafis K, Paraskevopoulos KM, Jannakoudakis A, Beslikas T, Bikiaris D. Oxidized multiwalled carbon nanotubes as effective reinforcement and thermal stability agents of poly(lactic acid) ligaments. *J Appl Polym Sci.* 2010;118(5):2712-2721.
- [123] Lin W-Y, Shih Y-F, Lin C-H, Lee C-C, Yu Y-H. The preparation of multi-walled carbon nanotube/poly(lactic acid) composites with excellent conductivity. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2013;44(3):489-496.

- [124] Villmow T, Pötschke P, Pegel S, Häussler L, Kretzschmar B. Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix. *Polymer (Guildf)*. 2008;49(16):3500-3509.
- [125] Kim SY, Shin KS, Lee SH, Kim KW, Youn JR. Unique crystallization behavior of multi-walled carbon nanotube filled poly(lactic acid). *Fibers Polym*. 2010;11(7):1018-1023.
- [126] Pötschke P, Andres T, Villmow T, Pegel S, Brünig H, Kobashi K, Fischer D, Häussler L. Liquid sensing properties of fibres prepared by melt spinning from poly(lactic acid) containing multi-walled carbon nanotubes. *Compos Sci Technol*. 2010;70(2):343-349.
- [127] Kovačić T, Andričić B. Struktura i svojstva polimera. *Kem Fak Split*. 2010:81-84.
- [128] McCullen SD, Stano KL, Stevens DR, Roberts WA, Monteiro-Riviere NA, Clarke LI, Gorga RE. Development, optimization, and characterization of electrospun poly(lactic acid) nanofibers containing multi-walled carbon nanotubes. *J Appl Polym Sci*. 2007;105(3):1668-1678.
- [129] Kim H-S, Chae YS, Park BH, Yoon J-S, Kang M, Jin H-J. Thermal and electrical conductivity of poly(l-lactide)/multiwalled carbon nanotube nanocomposites. *Curr Appl Phys*. 2008;8(6):803-806.
- [130] Yoon JT, Lee SC, Jeong YG. Effects of grafted chain length on mechanical and electrical properties of nanocomposites containing polylactide-grafted carbon nanotubes. *Compos Sci Technol*. 2010;70(5):776-782.
- [131] Kuan C-F, Kuan H-C, Ma C-CM, Chen C-H. Mechanical and electrical properties of multi-wall carbon nanotube/poly(lactic acid) composites. *J Phys Chem Solids*. 2008;69(5-6):1395-1398.
- [132] Gorrasi G, Sorrentino A. Photo-oxidative stabilization of carbon nanotubes on polylactic acid. *Polym Degrad Stab*. 2013;98(5):963-971.
- [133] Mat Desa MSZ, Hassan A, Arsad A. The Effect of Natural Rubber Toughening on Mechanical Properties of Poly(lactic Acid)/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposite. *Adv Mater Res*. 2013;747:639-642.
- [134] Lu C-H, Yang H-H, Zhu C-L, Chen X, Chen G-N. A Graphene Platform for Sensing Biomolecules. *Angew Chemie Int Ed*. 2009;48(26):4785-4787.

- [135] Dalton AB, Collins S, Razal J, Munoz E, Ebron VH, Kim BG, Coleman JN, Ferraris JP, Baughman RH. Continuous carbon nanotube composite fibers: properties, potential applications, and problems. Electronic supplementary information (ESI) available: frontispiece figure. See <http://www.rsc.org/suppdata/jm/b3/b312092a/>. *J Mater Chem.* 2004;14(1):1.
- [136] Logakis E, Pissis P, Pospiech D, Korwitz A, Krause B, Reuter U, Pötschke P. Low electrical percolation threshold in poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites. *Eur Polym J.* 2010;46(5):928-936.
- [137] Kim H, Abdala AA, Macosko CW. Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules.* 2010;43(16):6515-6530.
- [138] Bunch JS, Verbridge SS, Alden JS, van der Zande AM, Parpia JM, Craighead HG, McEuen PL. Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets. *Nano Lett.* 2008;8(8):2458-2462.
- [139] Shao S, Zhou S, Li L, Li J, Luo C, Wang J, Li X, Weng J. Osteoblast function on electrically conductive electrospun PLA/MWCNTs nanofibers. *Biomaterials.* 2011;32(11):2821-2833.
- [140] Raquez J-M, Habibi Y, Murariu M, Dubois P. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Prog Polym Sci.* 2013;38(10-11):1504-1542.
- [141] Gupta A, Main BJ, Taylor BL, Gupta M, Whitworth CA, Cady C, Freeman JW, El-Amin SF. *In vitro* evaluation of three-dimensional single-walled carbon nanotube composites for bone tissue engineering. *J Biomed Mater Res Part A.* 2014;102(11):4118-4126.
- [142] Li H-Y, Chang C-M, Hsu K-Y, Liu Y-L. Poly(lactide)-functionalized and Fe₃O₄ nanoparticle-decorated multiwalled carbon nanotubes for preparation of electrically-conductive and magnetic poly(lactide) films and electrospun nanofibers. *J Mater Chem.* 2012;22(11):4855.
- [143] Kobashi K, Villmow T, Andres T, Pötschke P. Liquid sensing of melt-processed poly(lactic acid)/multi-walled carbon nanotube composite films. *Sensors Actuators B Chem.* 2008;134(2):787-795.
- [144] Wei X-P, Luo Y-L, Xu F, Chen Y-S. Sensitive conductive polymer composites based

- on polylactic acid filled with multiwalled carbon nanotubes for chemical vapor sensing. *Synth Met.* 2016;215:216-222.
- [145] Wen X, Lin Y, Han C, Zhang K, Ran X, Li Y, Dong L. Thermomechanical and optical properties of biodegradable poly(L-lactide)/silica nanocomposites by melt compounding. *J Appl Polym Sci.* 2009;114(6):3379-3388.
- [146] Supronowicz PR, Ajayan PM, Ullmann KR, Arulanandam BP, Metzger DW, Bizios R. Novel current-conducting composite substrates for exposing osteoblasts to alternating current stimulation. *J Biomed Mater Res.* 2002;59(3):499-506.
- [147] Mei F, Zhong J, Yang X, Ouyang X, Zhang S, Hu X, Ma Q, Lu J, Ryu S, Deng X. Improved Biological Characteristics of Poly(L-Lactic Acid) Electrospun Membrane by Incorporation of Multiwalled Carbon Nanotubes/Hydroxyapatite Nanoparticles. *Biomacromolecules.* 2007;8(12):3729-3735.
- [148] Liu AH. In Vivo Studies of the Toxicity of Multi-Wall Carbon Nanotubes. *Adv Mater Res.* 2011;345:287-291.
- [149] Kim JS, Song KS, Lee JH, Yu IJ. Evaluation of biocompatible dispersants for carbon nanotube toxicity tests. *Arch Toxicol.* 2011;85(12):1499-1508.
- [150] Jan E, Kotov NA. Successful Differentiation of Mouse Neural Stem Cells on Layer-by-Layer Assembled Single-Walled Carbon Nanotube Composite. *Nano Lett.* 2007;7(5):1123-1128.
- [151] Pistone A, Ferlazzo A, Lanza M, Milone C, Iannazzo D, Piperno A, Piperopoulos E, Galvagno S. Morphological modification of MWCNT functionalized with HNO₃/H₂SO₄ mixtures. *J Nanosci Nanotechnol.* 2012;12(6):5054-5060.
- [152] Kaplan DL. *Biopolymers from Renewable Resources.* Springer Berlin Heidelberg; 1998.
- [153] Ke T, Sun X. Effects of Moisture Content and Heat Treatment on the Physical Properties of Starch and Poly(lactic acid) Blends. *J Appl Polym Sci.* 2001;81(12):3069-3082.
- [154] Blanton TN, Barnes CL, Lelental M. Preparation of silver behenate coatings to provide low- to mid-angle diffraction calibration. *J Appl Crystallogr.* 2000;33(1):172-173.
- [155] Gilles R, Keiderling U, Wiedenmann A. Silver behenate powder as a possible low-

- angle calibration standard for small-angle neutron scattering. *J Appl Crystallogr.* 1998;31(6):957-959.
- [156] Blythe AR. Electrical resistivity measurements of polymer materials. *Polym Test.* 1984;4(2-4):195-209.
- [157] Qian Z, Wang C, Du G, Zhou J, Chen C, Ma J, Chen J, Feng H. Multicolour fluorescent graphene oxide by cutting carbon nanotubes upon oxidation. *CrystEngComm.* 2012;14(15):4976.
- [158] Bafandeh N, Larijani MM, Shafiekhani A, Hantehzadeh MR, Sheikh N. Effects of Contents of Multiwall Carbon Nanotubes in Polyaniline Films on Optical and Electrical Properties of Polyaniline. *Chinese Phys Lett.* 2016;33(11):117801.
- [159] Bhatia R, Kumar L. Functionalized carbon nanotube doping of P3HT:PCBM photovoltaic devices for enhancing short circuit current and efficiency. *J Saudi Chem Soc.* 2017;21(3):366-376.
- [160] Wepasnick KA, Smith BA, Bitter JL, Howard Fairbrother D. Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces. *Anal Bioanal Chem.* 2010;396(3):1003-1014.
- [161] Jovanović S, Marković Z, Kleut D, Kepić D, Tosić D, Todorović-Marković B, Holclajtner-Antunović I, Marinović-Cincović M. Covalent modification of single wall carbon nanotubes upon gamma irradiation in aqueous media. *Hem Ind.* 2011;65(5):479-487.
- [162] Vukic N, Ristic I, Marinovic-Cincovic M, Radicevic R, Pilic B, Cakic S, Budinski-Simendic J. Influence of different functionalization methods of multi-walled carbon nanotubes on the properties of poly(L-lactide) based nanocomposites. *Hem Ind Ind.* 2019;73(3):183-196.
- [163] Xu H-S, Dai XJ, Lamb PR, Li Z-M. Poly(L-lactide) crystallization induced by multiwall carbon nanotubes at very low loading. *J Polym Sci Part B Polym Phys.* 2009;47(23):2341-2352.
- [164] Likozar B, Major Z. Morphology, mechanical, cross-linking, thermal, and tribological properties of nitrile and hydrogenated nitrile rubber/multi-walled carbon nanotubes composites prepared by melt compounding: The effect of acrylonitrile content and

- hydrogenation. *Appl Surf Sci.* 2010;257(2):565-573.
- [165] Zhang J, Tashiro K, Hideto Tsuji A, Domb AJ. Disorder-to-Order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly(l-lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC. 2008.
- [166] Stoclet G, Seguela R, Vanmansart C, Rochas C, Lefebvre J-M. WAXS study of the structural reorganization of semi-crystalline polylactide under tensile drawing. *Polymer (Guildf)*. 2012;53(2):519-528.
- [167] Yoon JT, Jeong G, Lee SC, Min BG. Influences of poly(lactic acid)-grafted carbon nanotube on thermal, mechanical, and electrical properties of poly(lactic acid). *Polym Adv Technol.* 2009;20(7):631-638.