

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Ivan D. Pešić

Sinteza i karakterizacija kompozita sa
polimernom matricom na bazi maksena

doktorska disertacija

Beograd 2025

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Ivan D. Pešić

Synthesis and characterization of polymer
composites reinforced with MXenes

Doctoral dissertation

Belgrade 2025

Mentori:

Dr Vesna Radojević, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Mentor:

Dr Miloš Petrović, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr Petar Uskoković, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Marija Pergal, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Dr Radmila Jančić-Heinemann, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Maja Popović, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Datum odbrane:

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija je urađena pod mentorstvom prof. Dr Vesne Radojević i Dr Miloša Petrovića. Započeta je na Katedri za konstrukcije i specijalne materijale, Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, a završena na Institutu za hemiju tehnologiju i metalurgiju, Univerziteta u Beogradu u Centru za mikroelektronske tehnologije pod rukovodstvom Dr Marije Pergal.

Posebno se zahvaljujem prof. Dr Vesni Radojević na posvećenosti, zalaganju i prilikama koje mi je pružila tokom doktorskih studija, kao i na beskrajnom strpljenju i razumevanju za sva moja pitanja i nedoumice.

Takođe se posebno zahvaljujem Dr Milošu Petroviću na strpljenju i razumevanju tokom izrade disertacije i na pomoći pri obradi rezultata.

Posebna zahvalnost i Dr Mariji Pergal koja rukovodi mojim radom u Centru i uz čiju veliku i nesebičnu pomoć smo u kratkom vremenskom periodu postigli mnogobrojne rezultate i priveli ovu disertaciju kraju.

Zahvaljujem se i ostalim članovima komisije: prof. Dr Petru Uskokoviću, prof. Dr Radmili Jančić-Hajneman i Dr Maji Popović za korisne savete, sugestije i pomoć oko obrade rezultata i naučne diskusije.

Zahvalio bih se svim članovima katedre za Konstrukcije i specijalne materijale gde bih izdvojio Dr Dušicu Stojanović koja mi je nesebično pomagala pri radu u laboratoriji i kolegu Dr Danijela Mijailovića koji mi je nesebično pomogao kao stariji kolega i sa kim je bilo čast raditi kako u laboratoriji tako i u učionici.

Zahvaljujem se i katedrama: za Organsku hemiju, za Neorgansku hemijsku tehnologiju, za Fizičku hemiju i elektrohemiju, za Organsku hemijsku tehnologiju i za Opštu i neorgansku hemiju čiji su mi članovi izašli u susret pri izvođenju eksperimenata.

Zahvaljujem se i svim kolegama u Centru za mikroelektronske tehnologije, pod rukovodstvom Dr Dane Vasiljević-Radović, koji su me rado prihvatili u kolektiv, Dr Mileni Rašljić Rafajilović i Dr Marku Boškoviću pri pomoći u izvedbi eksperimenata a posebno istraživačkoj grupi koju vode Dr Marija Pergal i Dr Marko Spasenović, čiji su članovi Dr Milena Rašljić Rafajilović, Vanja Vojnović, Anđela Gavran i Katarina Tošić.

Najveća zahvalnost ide mojoj porodici, pre svega ocu, majci, baki i bratu koji su uz mene ne samo tokom školovanja i koji su me bezuslovno podržavali u mojim dostignućima.

Posebno mesto zauzima moja supruga Sanja, moja neiscrpna, bezrezervna i nezamenljiva podrška.

Sinteza i karakterizacija kompozita sa polimernom matricom na bazi maksena

Sažetak:

Dva različita silana (γ -Metakriloksipropiltrimetoksi (MEMO) i 2-[metoksi(polietilenoksi) 6–9propil]trimetoksi PEG) su korišćena za funkcionalizaciju maksena, dok su tri različita materijala na bazi maksena (samostojeće elektrode, Poli(metilmetakrilat) (PMMA) i poliuretan (PU) matični nanokompoziti) uspešno sintetisana i okarakterisana. Funkcionalizacija maksena je potvrđena metodama kao što su FTIR, SEM/EDS, XPS, TEM i BET analiza. Ispitan je uticaj funkcionalizacije $Ti_3C_2T_z$ maksena silanima MEMO i PEG na njegova elektrohemijska i strukturna svojstva. Samostojeće elektrode su okarakterisane SEM, FTIR i XPS analizaom. Elektrohemijska ispitivanja (CV i GCD) u vodenom elektrolitu pokazala su da PEG-funkcionalizovani makseni imaju veću kapacitivnost u odnosu na čisti i MEMO-makseni, uz blago smanjenu cikličnu stabilnost, ali i značajan porast kapacitivnosti tokom prvih 100 ciklusa. Potom su sintetisani PMMA/makseni kompoziti sa maksenom modifikovanim MEMO silanom metodom izlivanja rastvora. FTIR i XPS su potvrdili prisustvo silicijuma odnosno silana u maksenu. Mehanička ispitivanja su pokazala porast Jangovog modula i zatezne čvrstoće u odnosu na čisti PMMA. Optička spektroskopija je otkrila veću apsorpciju i kratkotrajnu fluorescenciju kod kompozita sa funkcionalizovanim maksenom, osetljivu na gužvanje nanoljuspi. U završnoj fazi istraživanja sintetisani su i okarakterisani PEG-silan funkcionalizovani makseni i PU nanokompoziti na bazi poli(dimetilsiloksana) sa 30–60 mas.% mekih segmenata. PU nanokompoziti sa 1 mas.% PEG maksena dobijeni su dvostepenom in-situ polimerizacijom. Pokazali su poboljšana termička i mehanička svojstva, kao i zadovoljavajuće površinske karakteristike. Dodatak PEG maksena je unapredio mikrofazno razdvajanje i vodonično vezivanje. Serija sa 50 mas.% mekih segmenata imala je optimalna svojstva, pogodna za fleksibilnu elektroniku.

Ključne reči: Kompoziti, nanomaterijali, makseni, silani, poli(metilmetakrilat), poliuretan, strukturna svojstva, električna svojstva, mehanička svojstva

Naučna oblast: Nauka o materijalima

Uža naučna oblast: Kompozitni materijali

Synthesis and characterization of polymer composites reinforced with MXenes

Abstract:

Two different silanes— γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (MEMO) and 2-[methoxy(polyethyleneoxy)6–9propyl]trimethoxysilane (PEG)—were used for the functionalization of MXene. Three types of MXene-based materials were successfully synthesized and characterized: freestanding electrodes, poly(methyl methacrylate) (PMMA), and polyurethane (PU) matrix nanocomposites. Functionalization of MXene was confirmed using techniques such as FTIR, SEM/EDS, XPS, TEM, and BET analyses. The influence of MEMO and PEG silanes on the electrochemical and structural properties of $Ti_3C_2T_z$ MXene was investigated. Freestanding electrodes were characterized by SEM, FTIR, and XPS. Electrochemical tests (CV and GCD) in aqueous electrolyte revealed that PEG-functionalized MXene exhibited higher capacitance than pristine and MEMO-functionalized MXene, with slightly reduced cycling stability but a significant increase in capacitance during the first 100 cycles. Subsequently, PMMA/MXene composites were prepared via solution casting using MEMO-modified MXene. FTIR and XPS confirmed the presence of silicon and silane in the MXene. Mechanical tests showed increased Young's modulus and tensile strength compared to neat PMMA. Optical spectroscopy revealed enhanced absorption and short-lived fluorescence in the composite with functionalized MXene, sensitive to nanosheet wrinkling. In the final phase, PEG-silane functionalized MXenes and PU nanocomposites based on poly(dimethylsiloxane) with 30–60 wt% soft segment content were synthesized and characterized. PU nanocomposites with 1 wt% PEG-MXene were prepared via two-step in-situ polymerization. These composites demonstrated improved thermal and mechanical properties, along with satisfactory surface characteristics. The addition of PEG-MXene also enhanced microphase separation and hydrogen bonding. The series with 50 wt% soft segments exhibited optimal properties, making it suitable for flexible electronics.

Keywords: Composites, Nanomaterials, MXenes, Silanes, Poly (methylmetacrylate), Poly (urethane), structural properties, Electrochemical properties, Mechanical properties.

Scientific field: Material engineering

Field of Academic Expertise: Composite materials

Sadržaj

1.	Uvod.....	1
2.	Teorijski deo.....	3
2.1	Nanokompozitni materijali	3
2.1.1	Polimerni nanokompozitni materijali.....	3
2.1.2	Vrste nanoojačanja	4
2.1.2.1	2D materijali kao nanoojačanja.....	5
2.2	Makseni (MXenes).....	6
2.2.1	Otkriće, definicija i podela.....	6
2.2.2	Svojstva i potencijalne primene maksena	7
2.2.2.1	Ti ₃ C ₂ T _z maksen	9
2.2.2.1.1	Struktura Ti ₃ C ₂ T _z maksena	9
2.2.2.1.3	Načini sinteze Ti ₃ C ₂ T _z maksena.....	9
2.2.3	Polimerni nanokompoziti sa Ti ₃ C ₂ T _z maksenom	11
2.2.4	Pregled polimernih nanokompozita sa maksenima.....	12
2.3	Poli (metilmetakrilat) – PMMA.....	13
2.3.1	Struktura i svojstva.....	13
2.3.2	Nanokompoziti na bazi PMMA	14
2.3.3.	Nanokompoziti PMMA sa Ti ₃ C ₂ T _z maksenom.....	14
2.4	Poliuretani	15
2.4.1	Umreženi poliuretani.....	15
2.4.2	Struktura umreženih poliuretana	15
2.4.2.1	Meki segmenti.....	15
2.4.2.2	Tvrđi segmenti	16
2.4.3	Umreženi poliuretani na bazi siloksana	16
2.4.3.1	Poli(dimetilsiloksan) (PDMS).....	16
2.4.3.2	4,4'-Metilendifenildiiizocijanat (MDI).....	17
2.4.3.3	Hiperrazgranati poliestar druge generacije (BH-20).....	17
2.4.4	Načini sinteze umreženih poliuretanskih elastomera.....	18
2.4.4.1	Dvostepena poliadicija u rastvoru.....	19
2.4.5	Poliuretanski nanokompoziti sa maksenima	19
2.5	Polianalin	20
2.6	Silani	22
3.	Eksperimentalni deo.....	24
3.1	Reaktanti.....	24
3.1.1	Reaktanti za sintezu maksena.....	24
3.1.2	Reaktanti za sintezu nanokompozita na bazi PMMA	24
3.1.3	Reaktanti za sintezu poliuretanskih nanokompozita.....	24

3.1.3.1 Katalizator	24
3.1.3.2 Rastvarači i prečišćavanje	24
3.2 Sinteza i funkcionalizacija maksena	25
3.3 Sinteza nanokompozita na bazi PMMA.....	25
3.4 Optimizacija uslova i sinteza PU nanokompozita.....	26
3.5 Metode karakterizacije	28
3.5.1 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR).	28
3.5.2 Ramanska spektroskopija.....	28
3.5.3 Difrakcija rendgenskih zraka (XRD)	28
3.5.4 Fotoelektrodska spektroskopija X-zraka (XPS).....	28
3.5.5 Mikroskopija atomske sile (AFM).....	28
3.5.6 Merenje kontaktnog ugla sa vodom	28
3.5.7 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	28
3.5.8 Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)	29
3.5.9 Specifična površina uzoraka (BET)	29
3.5.10 Termogravimetrijska analiza (TGA)	29
3.5.11 Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC).....	29
3.5.12 Ispitivanje zatezanjem.....	29
3.5.13 Elektrohemijska merenja.....	29
3.5.14 Vremenski razložena laserski indukovana fluorescencija.....	29
4. Rezultati i diskusija	31
4.1 Primena PMMA-maksena nanokompozita	31
4.2 Primena funkcionalizovanih maksena u oblasti skladištenja energije	31
4.3 Primena PU-maksena nanokompozita kao senzora naprezanja.....	31
4.4 Specifične metode za karakterizaciju maksena i nanokompozita.....	31
4.5 Karakterizacija čistih maksena i maksena funkcionalizovanih MEMO i PEG silanom	32
4.6 Primena maksena funkcionalizovanih sa PEG i MEMO silanom za skladištenje energije.....	34
4.7 PMMA nanokompoziti na bazi maksena funkcionalizovanih MEMO silanom	38
4.8 Sinteza PU nanokompozita sa maksenom	45
4.9 PU nanokompoziti na bazi maksena funkcionalizovanih PEG silanom	51
4.9.6 Merenje kontaktnog ugla sa vodom	59
4.10 Senzor.....	67
5. Zaključak.....	69
6. Prilozi	71
Literatura	85

Teorijski deo

1. Uvod

U savremenoj nauci o materijalima, razvoj funkcionalnih nanokompozita predstavlja jedno od najintenzivnijih istraživačkih polja zahvaljujući njihovoj mogućnosti da integrišu različita fizičko-hemijska svojstva u jedinstvene strukture. Posebnu pažnju privlače polimerni nanokompoziti u koje su inkorporisani dvodimenzioni (2D) nanomaterijali, zbog sinergističkog efekta između organskih i neorganskih komponenti. Makseni (MXenes) predstavljaju klasu dvodimenzionalnih (2D) materijala koji su zbog svojih jedinstvenih svojstava i širokog spektra potencijalnih primena privukli pažnju u svetu materijala. Ovi materijali se sastoje od naizmeničnih slojeva prelaznih metala u kombinaciji sa ugljenikom, azotom ili njihovim čvrstim rastvorom, formirajući karbide, nitrde ili karbonitrde. Prvi put su otkriveni 2011. godine na Univerzitetu Drexel, kada je tim istraživača uspeo da sintetizuje $Ti_3C_2T_z$, prvi poznati maksen. Naziv "MXene" potiče od kombinacije slova "M" koje označava prelazni metal, "X" za ugljenik i/ili azot, dok sufix "-ene" ukazuje na njihovu dvodimenzionalnu prirodu, slično grafenu (eng. graphene). Makseni se dobijaju hemijskim uklanjanjem "A" sloja iz tzv. MAX faza, koje imaju opštu formulu $M_{n+1}AX_n$ (gde je "A" element iz 13. ili 14. grupe periodnog sistema). Ovim procesom se dobija slojevita struktura sa velikom specifičnom površinom i izuzetnom električnom provodljivošću. Površina nanoljuspi maksena sadrži funkcionalne grupe (najčešće -O, -OH ili -F, a može biti i -Cl) što dodatno utiče na njihova fizičko-hemijska svojstva. Jedna od ključnih karakteristika maksena je njihova sposobnost interkalacije različitih jona i molekula između slojeva, što ih čini izuzetno pogodnim za primenu u oblasti skladištenja energije, poput litijum-jonskih baterija i superkondenzatora. Pored toga, zbog svoje hidrofilne prirode i mogućnosti prilagođavanja površinskih funkcionalnih grupa, makseni se istražuju za primene u oblasti prečišćavanja vode, katalize, biomedicine i kao komponente u kompozitnim materijalima za poboljšanje mehaničkih svojstava. Njihova jedinstvena kombinacija metalne provodljivosti, hemijske stabilnosti i prilagodljivosti čini maksene izuzetno perspektivnim materijalima kako za navedene primene tako i za ojačanja u nanokompozitnim i nanohibridnim materijalima.

Polimerni nanokompoziti su klasa materijala koja kombinuje svojstva polimerne matrice sa nanočestičnim ojačanjima, rezultirajući poboljšanim svojstvima u odnosu na klasične kompozite. Koncept polimernih nanokompozita zasniva se na disperziji nanočestica, poput nanocevi, nanogline, grafena, maksena ili metalnih oksida, unutar polimerne matrice. Ključni faktori koji određuju svojstva ovih kompozita su homogena raspodela i dobra interakcija između polimera i nanočestica. Na nanoskali, visok odnos površine i zapremine nanočestica omogućava značajnu modifikaciju svojstava materijala čak i pri relativno niskim udelima. Jedna od glavnih prednosti polimernih nanokompozita je njihova prilagodljivost za različite primene. U oblasti elektronike, ovi materijali se koriste za razvoj fleksibilnih provodnih filmova i senzora. U automobilskoj i avio-industriji, polimerni nanokompoziti doprinose smanjenju težine komponenti uz istovremeno poboljšanje njihove čvrstoće i otpornosti na habanje. Takođe, u oblasti biomedicine, ovi materijali se koriste za kontrolisano otpuštanje lekova, kao nosači u inženjersvu tkiva i kao biokompatibilni implantati. Istraživanja u oblasti polimernih nanokompozita kontinuirano se šire, sa posebnim fokusom na razvoj novih metoda sinteze i funkcionalizacije površina nanočestica kako bi se postigla bolja kompatibilnost sa polimernim matricama. Očekuje se da će dalji napredak u ovoj oblasti dovesti do pojave novih materijala sa poboljšanim svojstvima, otvarajući put ka inovativnim rešenjima u različitim industrijskim sektorima.

Predmet ove disertacije bio je ispitivanje uticaja funkcionalizacije maksena različitim silanima na određena svojstva kako samog maksena, tako i polimernih nanokompozita. Predstavljani su postupci sinteze maksena, funkcionalizacije maksena silanima, kao i sinteza polimernih nanokompozita. Metode karakterizacije koje su korišćene (FTIR, SEM/EDS, XRD, TEM, BET) takođe su predstavljene uz odgovarajuće tumačenje. Eksperimentalni deo se praktično sastojao iz tri celine. Najpre je izvršena sinteza i karakterizacija samostojećih elektroda koja obuhvata funkcionalizaciju $Ti_3C_2T_z$ maksena γ -metakriloksipropiltrimetoksi (MEMO) i 2-[metoksi(polietilenoksi) 6-9propil] trimetoksi (PEG) silanima u masenom odnosu 3:1. Pored strukturne analize izvedene uz pomoć FTIR, SEM i XPS analiza, predstavljani su i rezultati elektrohemijjskih analiza. Zatim je opisan postupak sinteze poli(metilmetakrilat) (PMMA)

nanokompozita, gde je MEMO silan korišćen za funkcionalizaciju maksena, dok je za sintezu nanokompozita korišćen DMF kao rastvarač. Maseni udeo ojačanja iznosio je 1 mas.%. Na kraju, predstavljeni su poliuretanski nanokompoziti sa čistim i funkcionalizovanim maksenom (u ovom slučaju korišćen je PEG silan). Za sintezu ovih nanokompozita korišćena je smeša rastvarača NMP i THF. Od ostalih reaktanata, korišćeni su MDI i BH-20. Za tip reakcije polikondenzacije odabrana je dvostepena poliadicija u rastvoru. Na početku rezultata fokus je bio stavljen na sam maksen i rezultate koji su bili karakteristični za funkcionalizovani maksen. Zatim su predstavljeni rezultati vezani za elektrohemijska svojstva samostojećih elektroda. Nakon toga, rezultati mehaničkih i optičkih svojstava PMMA nanokompozita, a u poslednjem delu su bili predstavljeni rezultati karakterizacije PU nanokompozita. Kroz detaljnu strukturnu i morfološku karakterizaciju (FTIR, XRD, Raman, XPS, SEM, TEM, AFM), kao i termička, mehanička, optička i elektrohemijska ispitivanja, ovaj rad obuhvata sveobuhvatnu analizu uticaja funkcionalizacije maksena na svojstva nanokompozita. Dodatno, razvijen je i demonstriran PU/maksen senzor naprezanja, čime je potvrđen praktični potencijal ovih materijala za primenu u savremenim uređajima fleksibilne elektronike.

Ova disertacija predstavlja doprinos razvoju novih strategija za projektovanje i obradu maksen-polimer nanokompozita sa unapređenim funkcionalnim svojstvima, kao i boljem razumevanju struktura–svojstvo–funkcija relacija u ovakvim hibridnim materijalima.

2. Teorijski deo

2.1 Nanokompozitni materijali

Kompozitni materijali su višefazni, višekomponentni materijali sastavljeni od dve ili više faza razdvojenih međufaznom oblasti. Fizičko-mehanička svojstva kompozita značajno se razlikuju od početnih svojstava komponenti koje prave. Da bi se ovakav materijal mogao nazvati nanokompozitom potrebno je da bar jedna dimenzija ojačanja bude od 1 do 100 nm¹. Velika specifična površina je jedna od ključnih karakteristika nanokompozita jer se uz dodatak relativno male količine nanoojačanja postiže značajna promena određenih svojstava (na primer, u nekim kompozitima udeo ojačanja ide od 30 do 50% dok se u većini nanokompozita već sa 1% ojačanja postiže željeni efekat). Matrica može biti metalna (čelik, bakar, aluminijum), polimerna (termoočvršćavajući, termoplastični) ili keramička (alumina, silicijum karbid). Nanopunila se mogu podeliti na više načina, prema morfologiji i tipu materijala^{2,3}. Prema morfologiji, postoje nanočestice, nanotrake, nanovlakna, nanotube i nanoljuspe. Prema tipu materijala postoje metalna (nanozlato, nanosrebro), keramička (grafen, nanosilika, raslojene slojevite keramike, makseni) i polimerna (poli(stiren), poli(amino kiseline), poli(mlečna kiselina)) nanoojačanja.

2.1.1 Polimerni nanokompozitni materijali

Polimerni nanokompozitni materijali su materijali kod kojih je matrica od nekog polimernog materijala (ili smeše polimera) dok se kao ojačanje koristi neka vrsta nanoojačanja uz odgovarajuću modifikaciju⁴. Polimerni materijali su široka klasa jedinjenja te je i njihova podela kompleksna.

Može se početi sa podelom na prirodne i sintetske. Prirodni polimeri su prisutni u prirodi i uglavnom se ekstrahuju iz prirodnih izvora (biljke, životinje i gljive). Postoji nekoliko grupa najpoznatijih prirodnih polimera:

- Polisaharidi (celuloza, skrob i hitin)
- Proteini (kolagen (postoji više tipova kolagena), svila)
- Gume i smole (kaučuk, arapska guma, šelak, lignin i različite smole)

Sintetski polimeri se sintetišu na nekoliko načina: poliadicijom ili polikondenzacijom, slobodno-radikalskom polimerizacijom, katjonskom i anjonskom polimerizacijom. Osnovna prednost im je što im se svojstva mogu prilagoditi specifičnoj primeni prilagođavanjem sirovina i postupka sinteze. Od sintetskih polimera dobijenih poliadicijom, najpoznatiji su:

- Polietilen (PE)-visoke i niske gustine (HDPE, LDPE)
- Poli(propilen) (PP)
- Poli(vinilhlorid) (PVC)-često se koristi uz dodatak punila
- Poli(stiren) (PS)-koristi se i kao ekspandirani (*Stiropor*)
- Poli(tetrafluoroetilen) (PTFE) poznati kao *Teflon*
- Poli(metilmetakrilat) (PMMA) – *Pleksiglas*
- Poli(dimetilsiloksan) (PDMS) – predstavnik grupe siloksanskih polimera

Kada se govori o polikondenzaciji tu spadaju:

- poliestri (poli(etilentereftalat) (PET) i polikarbonat (PC))
- poliamidi (*Najlon* i *Kevlar*)
- fenol-formaldehidne smole (*Bakelit*)
- polisiloksani (*Silikon*)
- poliuretani (posebna klasa polimera, karakteristična po uretanskoj vezi) (TPU, *PUR pena*)

Sledeća važna podela je prema strukturi i termičkom ponašanju. Na početku imamo termoplastične polimere čija je glavna karakteristika višekratna mogućnost prerade i oblikovanja. Ovi polimeri su po strukturi najčešće linearni ili slabo razgranati. Termoplastično ponašanje je karakteristika lančanih, neumreženih makromolekula i omogućava oblikovanje u stanju rastopa bez bilo kakvih hemijskih promena⁵. Najpoznatiji predstavnici ove grupe su: polietilen (PE), poli(stiren) (PS), poliamid (PA), poli(vinilhlorid) (PVC), poli(etilentereftalat) (PET), poli(metilmetakrilat)

(PMMA). Grupu slaborazgranatih polimera predstavljaju: poli(propilen) (PP), polietilen niske gustine (LDPE), stiren-butadien (SBD), poli(1-buten) (PB).

Sledeća grupa su termoočvršćavajući polimeri (hemijski umreženi polimeri). Osnovna razlika, što se tiče strukture jeste znatno veći stepen umreženosti i formiranje trodimenzionalne umrežene strukture. Ovi polimeri ne mogu da pređu u stanje rastopa zagrevanjem i ne mogu biti oblikovani, već na povišenoj temperaturi podležu termičkoj degradaciji. Sa druge strane poseduju bolja mehanička svojstva i hemijski su stabilniji u poređenju sa linearnim polimerima. Termoočvršćavajući polimeri su oligomeri ili smeše monomera i oligomera koje tokom prerade pri povišenim temperaturama očvršćavaju. Ono se zasniva na hemijskim reakcijama koje dovode do ireverzibilnog umrežavanja, formirajući gustu trodimenzionalnu mrežu. Kao rezultat toga, nastaje materijal koji se više ne može topiti niti menjati oblik pod uticajem toplote. Ovi polimeri ne bubre i ne rastvaraju se u rastvaračima, a pri sobnoj temperaturi su uglavnom tvrdi i kruti. Predstavnici ove grupe su: epoksi smole, fenol-formaldehidne smole, alkidne smole i poliuretanske pene. Ovde se mogu odvojiti prirodno umreženi polimeri i sintetski ili „ciljano“ umreženi polimeri. Neke poznate metode umrežavanja su: termičko umrežavanje (vulkanizacija), hemijsko umrežavanje (dodaju se specifični agensi da pomognu stvaranju mreže) i umrežavanje radijacijom (UV ili neko zračenje više energije).

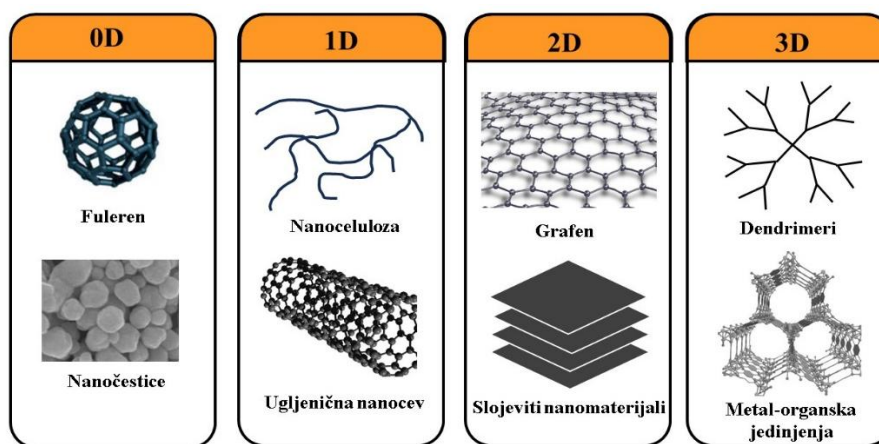
Elastomere karakteriše ‘srednji’ stepen umreženosti. Praktično su više umreženi nego termoplastični, ali i manje od termoočvršćavajućih polimera. Imaju izuzetna mehanička svojstva. Mogu biti termoplastični i termoreaktivni u zavisnosti od strukture i sastava. Elastomerno ponašanje ili povratna elastičnost je svojstvo da može pod dejstvom sile da se deformiše, a po prestanku dejstva sile da se vrati u prvobitno stanje oblika i veličine ⁶. Molekuli elastomera mogu biti slabo umreženi primarnim hemijskim vezama (vulkanizovani prirodni i sintetički kaučuci) ili samo sekundarnim vezama kod termoplastičnih elastomera.

Ojačanja koja se koriste u polimernim nanokompozitima su raznolika, počevši od jednostavnih nanočestica do složenih hibridnih struktura. Vrste ojačanja će biti detaljnije pojašnjena u daljem tekstu. Pored poboljšanja mehaničkih svojstava, nanoojačanja se koriste i za povećanje električne provodljivosti, podešavanje dielektrične konstante, promena površinskih svojstava, poboljšanje termičke stabilnosti, promena optičkih svojstava, postizanje biokompatibilnosti ⁷⁻⁹.

2.1.2 Vrste nanoojačanja

Nanoojačanja koja se koriste u nanokompozitnim materijalima su veoma raznolika i može se izvršiti nekoliko glavnih podela. Na osnovu dimenzionalnosti postoje 0D (fulareni i kvantne tačke) 1D (ugljenične nanocevi i razna nanovlakna), 2D (grafen, makseni, nanoglinne, monoslojevi određenih jedinjenja od 14 do 17 grupe periodnog sistema), 3D (određene viskoporozne strukture, metal-organske mreže)¹⁰. Oznake u ovoj podeli praktično naglašavaju koliko prostornih dimenzija je kod nanoojačanja znatno izraženije u odnosu na ostale. Na Slici 1 je prikazana ova podela sa nekoliko primera iz svake grupe. Tako na primer, ugljenične nanocevi, imaju mnogo veću dužinu u odnosu na poprečni presek.

Prema tipu materijala postoje metalna (nano zlato, srebro, bakar...), keramička (nanočestice oksidne (ZnO, ZrO₂, Al₂O₃) i neoksidne (SiC, BN, WC) keramike i kao posebna podgrupa keramičkih nanoojačanja grafen i različiti oblici grafena) i polimerna nanojačanja (nanoceluloza, hiperrazgranati polimeri (dendrimeri).



Slika 1 - Podela nanomaterijala prema dimenzijama

2.1.2.1 2D materijali kao nanoojačanja

2D materijali su poznati od ranije, ali je ključan trenutak u istoriji bio otkriće grafena 2004. godine. Naučnici Andre Giem i Konstantin Novoselov su uspešno izolovali monosloj grafita pomoću lepljive trake. Pokazalo se da taj materijal ima vrlo specifična i drugačija svojstva od do tada poznatih materijala. Nobelovu nagradu iz oblasti fizike su dobili 2010. godine. Nakon otkrića grafena usledilo je masovno povećanje interesa za 2D materijale. Nastavljeno je sa usavršavanjem dobijanja i modifikacije grafena, ali i otkrivanje novih 2D materijala.

Glavne odlike im je pre svega velika specifična površina, zatim poseduju superiorna mehanička svojstva, kao i veliku električnu i toplotnu provodljivost¹¹⁻¹³. Elektronska struktura im je takođe specifična obzirom da ne postoji višeslojna struktura, kao u klasičnim materijalima već su u pitanju monoslojevi ili nekoliko slojeva atoma. Energetski procep varira od nula do nekoliko elektronvolti (eV) i često se može modifikovati određenim metodama u skladu sa potrebama (na primer za fotonaponske ćelije). Što se tiče reaktivnosti, vrlo su pogodni za različite vidove modifikacija. Moguće je izazvati defekte u strukturi tokom same sinteze ili delovanjem nekom supstancom (npr. kiselinom). Mogu se ozračivati jonizujućim elektromagnetnim zračenjem i na taj način pobuditi elektrone u strukturi i samim tim povećati reaktivnost. Dosta 2D materijala ima funkcionalne grupe na površini što ih čini pogodnim za modifikaciju (tačnije vezivanje) drugim molekulskim vrstama i time im značajno promeniti svojstva.

Sa druge strane, postoje i nedostaci. Velika specifična površina ujedno znači i veliki energetski sadržaj tj. velika slobodna površina koja teži da se smanji zbog energetske stabilnosti, što uzrokuje veliki afinitet nanomaterijala ka aglomeraciji. Velika reaktivnost podrazumeva i vezivanje vlage i drugih neželjenih molekula iz okruženja (vazduha) pa se moraju čuvati na poseban način.

Sinteza nanomaterijala može imati dva osnovna pravca. To su odozgo-na dole (*top-down*) ili odozdo-na gore (*bottom-up*) postupci sinteze¹⁴⁻¹⁵. Pristup odozgo-na dole (*top-down*) odnosi se na usitnjavanje materijala na sve manje jedinice da bi se postigla nanostruktura. Različite mehaničke, hemijske i fizičke tehnike se primenjuju za izrezivanje nanomaterijala iz rasutih materijala. Najzastupljenije tehnike u upotrebi pri ovom postupku su: mehanička eksfolijacija (pomoću ultrazvuka), litografija (nagrizanje komada materijala pomoću visokoenergetskog snopa zračenja), mlevenje (intenzivni tretmani u kugličnim mlinovima) ili neka vrsta hemijskog nagrizanja. Pristup odozdo-na gore (*bottom-up*) podrazumeva izgradnju nanomaterijala od manjih jedinica kao što su atomi, molekuli ili manje nanočestice. Ovaj metod oponaša prirodne procese, gde se atomi ili molekuli kombinuju da bi formirali veće strukture. Pristup odozdo prema gore (*bottom-up*) se široko koristi u hemijskoj sintezi i smatra se preciznijim za proizvodnju nanomaterijala sa kontrolisanim svojstvima. Najčešće korišćene metode su: hemijsko naparavanje iz gasne faze, sol-gel postupci i depozicija slojeva sloj po sloj.

Broj 2D materijali koji se koriste kontinuirano raste jer je dosta istraživanja usmereno i ka razvoju novih materijala. Postoji nekoliko grupa u koje bi mogli da se svrstaju:

- Grafen i njegovi derivati. Grafen se koristi kao takav, a postoji i dosta metoda za njegovu modifikaciju u cilju promene njegove elektronske strukture radi postizanja željenih svojstava. Ovde spada i grafen-oksidi i redukovani grafen-oksidi. Dobijaju se oksidacijom grafena i praktično imaju kiseonik kao funkcionalnu grupu.
- Slojeviti 2D materijali. U ovoj grupi se nalazi veliki broj materijala, a neki od najvažnijih su klasa maksena i klasa halogenida i oksida prelaznih metala
- Ekvivalenti grafena po strukturi su: fosforeni (ovde se može pomenuti i crni fosfor), germanen, silicen, boren. Ovo su grafenske strukture odgovarajućih elemenata (P, Ge, Si, B redom).

2.2 Makseni (MXenes)

Makseni su klasa 2D materijala otkrivena 2011. godine koja se i dalje razvija kako zbog velikog broja mogućih struktura tako i zbog specifičnih svojstava i obećavajućih rezultata koje pokazuju u eksperimentima. Iako još uvek nemaju komercijalnu primenu, broj radova se skoro duplira svake druge godine.

2.2.1 Otkriće, definicija i podela

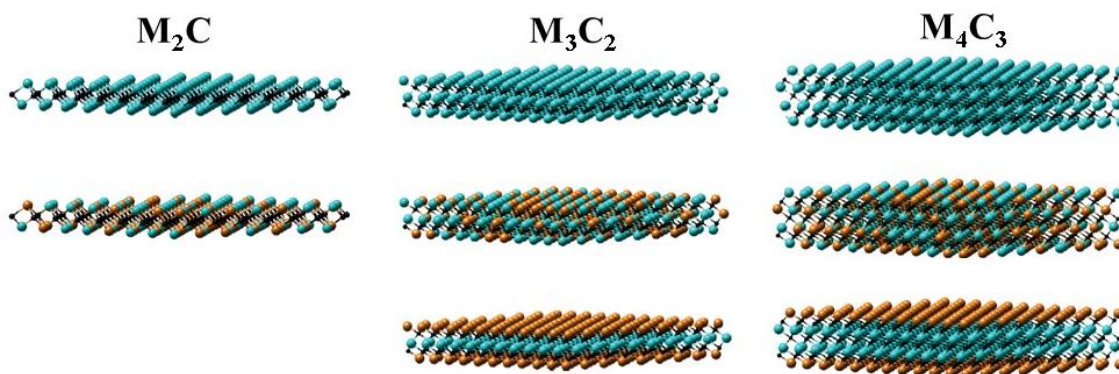
Priča o maksenima nastaje početkom 21. veka i povezana je sa otkrićem i razvojem šire klase materijala poznatih kao maks (MAX) faze... Maks faze su prvi put sintetizovane sredinom prošlog veka kao rezultat istraživanja grupe profesora Novotonija. Kasnije su profesori Michel W. Barsoum i Tamer El-Raghy nastavili sa istraživanjem ove klase jedinjenja. Opšta formula za maks faze je $M_{n+1}AX_n$ (gde je $n = 1, 2, 3, 4$; M je rani prelazni metal, A element najčešće iz 13. i 14. grupe periodnog sistema elemenata, a X je ugljenik ili azot). Uprkos njihovom otkriću decenijama ranije, maks faze su dobile novo interesovanje početkom 2000-ih, kada su istraživači počeli da istražuju njihova jedinstvena svojstva. Maks faze poseduju kombinaciju keramičkih i metalnih karakteristika. Oni pokazuju visoku termičku stabilnost, otpornost na oksidaciju i dobru električnu provodljivost, uz relativno malu težinu. Jedno od zanimljivih svojstava je mehaničko ojačanje sa povećanjem temperature.

Otkriće maksena 2011. godine od strane profesora Jurija Gogocija i njegove istraživačke grupe na Drexel Univerzitetu u Filadelfiji bila je velika vest u nauci o materijalima. Njihovo istraživanje je objavljeno u radu pod naslovom „Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 “; u časopisu „*Advanced materials*“¹⁶. Ovo otkriće otvorilo je novo poglavlje u razvoju 2D materijala, stavljajući maksene pored drugih revolucionarnih materijala kao što je grafen.

Uspeh procesa nagrizanja pokrenuo je pitanje koje još maks faze mogu biti prevedene u maksen? Istraživači su brzo počeli da eksperimentišu sa različitim MAKS fazama, što je dovelo do otkrića različitih struktura na bazi drugih metala, kao što su vanadijum (V_2C), tantal (Ta_3C_2) i niobijum (Nb_4C_3).

Nedugo nakon otkrića, ustanovljeno je da su makseni karbidi ili nitridi ranih prelaznih metala, primarno dobijeni iz odgovarajuće maks faze¹⁷. Predstavljaju se opštom formulom $M_{n+1}X_nT_z$. M označava rani prelazni metal (Sc (skandijum), Ti (titanijum), V (vanadijum), Cr (hrom), Zr (cirkonijum), Nb (niobijum), Mo (molibden), Hf (hafnijum), Ta (tantal)), dok je X oznaka za ugljenik (C) ili azot (N). T_z^* označava funkcionalne grupe na površini. Najčešće su to -F, -O ili -OH, a može biti i -Cl¹⁸. Indeks n u formuli može imati vrednost od 1 do 3 i prema tome se makseni mogu podeliti prema strukturi na M_2X , M_3X_2 , M_4X_3 ¹⁹. Rani prelazni metali mogu biti u strukturi maksena (kao i maks faza) pojedinačno ili zajedno sa nekim drugim metalom. Čvrsti rastvor može biti neuređen, a mogu se postići i uređene strukture mešovitih metala (na primer $(Ti_{0,5}V_{0,5})_2AlC_2$, $(Nb_{0,8}Zr_{0,2})_2AlC$). Na sličan način, postoje i smeše karbida i nitrida (npr. $V_2GaC_{1-x}N_x$)²⁰. Ovo pre svega važi za maks faze jer se od njih izvode makseni. Na Slici 2 dat je šematski prikaz mogućih struktura maksena.

* Ekvivalent ovoj oznaci može biti T_x



Slika 2 – Šematski prikaz mogućih struktura maksena. Preuzeto iz⁶

2.2.2 Svojstva i potencijalne primene maksena

Za razliku od većine 2D materijala, površina maksena je hidrofilna¹⁸. Poseduju i veliku električnu provodljivost,²¹ kao i već pomenute funkcionalne grupe čiji se udeo može kontrolisati²². Interlaminarno rastojanje (rastojanje između monoslojeva karbida/nitrida) se može povećati odgovarajućim reagensima. Prilikom sinteze se najčešće kao medijum koristi dejonizovana voda tako da su molekuli vode između slojeva maksena. Kada se u disperziju maksena uvede neka molekulska vrsta koja ima veću zapreminu od molekula vode (tetrabutilamonijum-hidroksid (TBAOH), dimetilsulfoksid (DMSO) ili neki vodeni rastvor katjona) dolazi do interkalacije tih molekula u međuslojni prostor i time do njegovog povećanja. Ovo svojstvo omogućava da makseni nađu primenu kao apsorbujući materijali ili u jonoizmenjivačkim sistemima²³⁻²⁴.

Makseni su pogodni za elektrohemijske primenama, zbog svoje velike specifične površine, električne provodljivosti i prilagodljivosti njihove površinske hemije. Ova svojstva čine ih idealnim kandidatima za uređaje za skladištenje energije, kao što su superkondenzatori i baterije. Elektrohemijske performanse u kiselim vodenim elektrolitima pokazuju visoku zapreminsku kapacitivnost od 1500 Fcm^{-3} ²⁵. Ova vrednost je definitivno veća od one koju nudi konvencionalno korišćeni porozni ugljenik i njegovi derivati. Jedino ograničenje je uski opseg potencijala obzirom da makseni oksiduju pri većem negativnom potencijalu, značajno snižavajući gustinu energije. Prednost nevodnih elektrolita (organskih ili jonskih) je stabilan opseg potencijala u rasponu od 3V ili više. Sa druge strane, osnovna mana organskih rastvarača je toksičnost, a mogu biti i zapaljivi. Nova generacija baterija koja ne koristi litijumov jon kao nosilac naelektrisanja je uveliko u razvitku. Natrijum, kao jako zastupljen element je vrlo dobar kandidat za ovaj tip baterija. Eksperimentalno je već utvrđeno da su makseni pogodni i za ovu primenu obzirom da poseduju zadovoljavajući kapacitet izmene natrijum-jona.²⁶ Mana natrijum-jonskih baterija je manja gustina energije u odnosu na litijum-jonske, kao i sinteza odgovarajućih kontra-elektroda.

Pored elektrohemijske primene zbog navedenih svojstava, makseni imaju i potencijalnu primenu u oblastima gde je apsorpcija ili izmena jona od ključnog značaja kao što je prečišćavanje vode. Makseni i njihovi kompoziti se najčešće koriste u tretmanu vode za eliminaciju različitih zagađivača, kao što su boje i teški metali. Makseni pokazuju značajnu selektivnost sorpcije i efikasnu sposobnost redukcije brojnih zagađivača prisutnih u vodi. Adsorpcija je jedna od najefikasnijih tehnika koja se koristi za dekontaminaciju vode zbog visoke efikasnosti uklanjanja, niske cene, lakoće rada, mogućnosti regenerisanja i manje štetnih nusproizvoda²⁷. Pored mogućnosti adsorpcije, registrovano je i da tokom tretmana maksenom dolazi jednovremeno i do redukcije hroma (od +6 do +3)²⁸.

Makseni poseduju odlična mehanička svojstva, koja se uglavnom pripisuju njihovoj slojevitoj strukturi. 2D slojevi u maksenu povezani zajedno relativno slabim Van der Valsovim silama. Pojedinačni slojevi maksena imaju vrednost Jangovog modula i do 0.3 TPa ²⁹, što je retka kombinacija među materijalima sa visokom električnom provodljivošću. Ovo je korisno za primene u fleksibilnoj

elektronici, nosivim uređajima. Kada se ugrade u polimerne matrice, značajno poboljšavaju mehaničku čvrstoću, žilavost i elastičnost dobijenih nanokompozita.

Makseni takođe poseduju svojstvo toplotne provodljivosti, koja mogu da variraju u zavisnosti od sastava i načina sinteze. Toplotna provodljivost je i očekivana obzirom da imaju i električnu provodljivost. Potvrđeno je i da $Ti_3C_2T_z$ maksen odlično apsorbuje infracrveno zračenje talasne dužine oko 808 nm³⁰. Ovaj maksen se može modifikovati sojinim fosfolipidom i proteinskim markerima i tako koristiti u fototermalnom lečenju raka³¹. Proteinski markeri služe da prepoznaju ćelije raka i da se zakače na njih. U tom slučaju laser ima izraženije dejstvo (efekat zagrevanja) zbog dobre apsorpcije zračenja koju pružaju makseni. Ovde se može svrstati još jedna primena koja se zasniva na ovim svojstvima. Obzirom da maksen dobro apsorbuje infracrvenu svetlost, koja je sastavni deo sunčevog zračenja, ugrađivanjem maksena u membrane koje bi bile izložene sunčevom zračenju dolazi do zagrevanja membrane i isparavanja vode. Ovi uslovi su potpuno nepogodni za rast organizama. Problem nastaje na odvodnim cevima gde nema velikog protoka vode što dovodi do pogodnih uslova za rast algi i drugih biljaka i bakterija. Vremenom se odvod može zapušiti usled prekomernog rasta biljaka. Primenom membrana ili premaza obogaćenih maksenima stvaraju se nepovoljni uslovi za rast živih organizama³².

Hemijski sastav maksena, konkretno funkcionalne grupe na površini, kao i „oštre ivice“ (obzirom da su u pitanju ljuspice debele nekoliko atoma) omogućavaju maksenima da reaguju sa bakterijama. Postoji nekoliko efekata delovanja maksena na bakterije. Može doći do razaranja ćelijske membrane ako je nanoljuspe probiju ili do njenog zatvaranja usled vezivanja maksena za površinu što onemogućava ishranu ćelije (bakterije)³³, a može doći i do razaranja DNK bakterije. Pokazano je da su gram negativne bakterije osetljivije na prisustvo maksena zbog tanje ćelijske membrane³⁴.

Još jedna oblast primena su senzori. Urađeno je dosta istraživanja što samih maksena što nanokompozita na različitim poljima sensorike, kao što su: mehanički senzori, gasni senzori, elektrohemijksi senzori, senzori vlage i optički senzori. Gasni senzori zasnovani na maksenima se zasnivaju na promeni provodljivosti tokom vezivanja molekula gasa (adsorpcija ili interkalacija). Na osnovu DFT proračuna, monosloj Ti_2CT_z sa kiseoničnim funkcionalnim grupama bio je prvenstveno selektivan prema amonijaku (NH_3) u odnosu na druge molekule gasa. Rezultati su otkrili da molekuli NH_3 mogu biti snažno adsorbovani na M_2CT_z familiju maksena sa kiseonikom³⁵. Mehanički senzori imaju širok spektar primene: počevši od prostih vaga, i saobraćajnih senzora pa do robotike, praćenja kretanja ljudskog tela i veštačke bubne opne. Pod pritiskom, rastojanje između susednih nanoljuspi u maksenima se smanjuje, što dovodi do promena otpora, što predstavlja osnovu za proizvodnju piezorezistivnih senzora. Uglavnom se sintetišu polimerni nanokompoziti sa maksenom kao ojačanjem. Li i saradnici³⁶ su uspešno razvili nosivi senzor ugradnjom višeslojnog $Ti_3C_2T_z$ maksena u poli(vinilidenfluorid)-tetrafluoroeten (PVDF-TrFE) koji je hidrofobni polimer. Ovaj piezorezistivni senzor pritiska radi na već pomenutom principu i stabilan čak i nakon dužeg izlaganja vazduhu (preko 20 nedelja). Elektrohemijksi senzori se smatraju moćnim alatima za razne primene zbog njihove relativno dobre selektivnosti, linearnosti, odlične ponovljivosti i niske cene. Generalno, interakcije između *sensing* materijala i analita su važne u određivanju performansi senzora. Makseni kao tipični 2D materijal imaju dobru biokompatibilnost, veliku specifičnu površinu, funkcionalne grupe na površini, dobru električnu provodljivost i mehanička svojstva. Materijali zasnovani na maksenima su direktno ili indirektno korišćeni kao redoks pretvarači i elektrokatalizatori za detekciju malih molekula, farmaceutskih lekova, zagađivača životne sredine i biomarkera³⁷⁻³⁸.

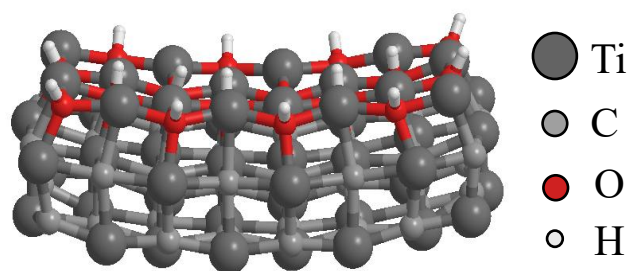
Zaštita od elektromagnetnog zračenja se do skoro primenjivala uglavnom u vojne svrhe, ali porastom broja električnih uređaja koji komuniciraju međusobno ili sa satelitom nastala je potreba da i komercijalni uređaji poseduju neki vid elektromagnetne zaštite, prvenstveno da ne bi došlo do mešanja ili ometanja međusobnih signala. Ključno svojstvo maksena u ovoj oblasti je njihova električna provodljivost. Zaštita od elektromagnetnog zračenja na bazi maksena se postiže proizvodnjom najčešće polimernih nanokompozita u vidu tankih filmova (barijera) ili premaza. Efikasnost zaštite nekih nanokompozita sa maksenima dostižu vrednosti i od 60 dB³⁹.

2.2.1 $Ti_3C_2T_z$ maksen

Ovaj maksen pripada grupi M_3C_2 maksena. Dobija se iz Ti_3AlC_2 maks faze na nekoliko načina selektivnim nagrivanjem aluminijuma iz strukture. Ovaj maksen je najviše istražen i izučavan od otkrića maksena. Kada se govori o nanokompozitima sa maksenima u najvećem broju slučajeva je u pitanju ovaj maksen. Pored $Ti_3C_2T_z$ pominju se i V_2CT_z , $Nb_4C_3T_z$ i $Ta_4C_3T_z$ ali u manjoj meri.

2.2.1.1 Struktura $Ti_3C_2T_z$ maksena

Kao što je već pomenuto, ovaj maksen je po strukturi M_3C_2 što znači da monosloj predstavljaju 3 sloja titanijuma između kojih su 2 sloja ugljenika naizmenično. Za titan su vezane funkcionalne grupe -O, -OH, -F. Međusobni udeo ovih funkcionalnih grupa se može menjati odgovarajućim postupcima, kao na primer otpuštanjem na povišenoj temperaturi i u atmosferi nekog gasa⁴⁰.



Slika 3 – Šematski prikaz strukture $Ti_3C_2T_z$ maksena

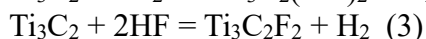
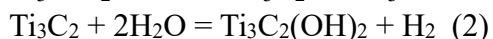
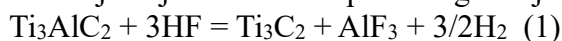
Difrakcija X zraka je jedna od ključnih metoda za karakterizaciju strukture ovog maksena jer se na spektru jasno vidi karakterističan pik na oko 9° koji potiče od međuslojnog rastojanja monoslojeva. Praćenje promene međuslojnog rastojanja je za neke primene od velikog značaja jer može pokazati da li je došlo od adsorpcije ili desorpcije neke molekulske vrste od strane maksena. U slučaju interkalacije dolazi do povećanja međuslojnog prostora, a to se na difraktogramu uočava kao pomeranje karakterističnog pika ka nižim vrednostima uglova. Pomeranje ugla je proporcionalno povećanju međuslojnog rastojanja⁴¹. Postoji još metoda kojima se može karakterisati ovaj maksen i pratiti promena u njegovoj strukturi. Raman i FTIR (infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom) spektroskopije, fotoelektronska spektroskopija X-zraka (XPS), skenirajuća elektronska spektroskopija (SEM) sa energetsom disperzionom spektroskopijom (EDX) i transmisivna elektronska mikroskopija (TEM). Na spektroskopijama se uočavaju karakteristični pikovi na spektrima čiji se intenzitet ili položaj može menjati prilikom modifikacije⁴²⁻⁴⁴. EDX pokazuje elementarni sastav maksena na određenom području u strukturi⁴⁵. Ova metoda je posebno korisna za detektovanje čestica kojima je maksen funkcionalizovan. Pomoću SEM-a se može posmatrati slojevita struktura nakon delaminacije, kao i oblik nanoljuspi. TEM analiza pruža uvid u kristalnu strukturu maksena, a takođe se može odrediti i međuslojno rastojanje.

2.2.1.3 Načini sinteze $Ti_3C_2T_z$ maksena

Najzastupljenija metoda sinteze ovog maksena je selektivno nagrivanje aluminijuma iz Ti_3AlC_2 maks faze pomoću fluoridnih jona. Postoji i nekoliko varijacija što se tiče ove metode. Pored fluoridnih jona može se koristiti i NaOH ili ultrazvučno nagrivanje. Metod topljenja soli takođe pruža mogućnost nagrivanja bez upotrebe fluoridnih jona. Metodom hemijskog naparavanja iz gasne faze se mogu sintetisati neki makseni i to samo nekoliko slojeva.

Svojstva maksena značajno zavise od sinteze. Sredstvo za nagrivanje sa velikom koncentracijom HF dovodi do većeg sadržaja fluora na površini maksena. Pored toga, agresivna sredstva (koncentrovana i zagrejana HF) povećavaju broj defekata u nanoljuspama. Na primer, koncentrovani HF obično dovodi do raslojene strukture, što se ne postiže u blažim uslovima nagrivanja.

Reakcija kojom se može opisati nagrivanje Ti_3AlC_2 maks faze odigrava se u 3 stupnja:



Na početku postupka nagrivanja se jasno primećuje izdvajanje vodonika jer rastvor šušti i peni a takođe se uočava da je ova reakcija egzotermna.

Kada se govori o nagrivanju fluorovodoničnom kiselinom (HF) moguće je varirati vreme nagrivanja srazmerno koncentraciji kiseline da bi se postigla željena morfologija maksena. Nakon nagrivanja je neophodno primeniti interkalirajuće sredstvo (npr. dimetilsulfoksid (DMSO) ili tetrametilamonijumhidroksid (TMAOH)) da bi došlo do interkalacije ovih molekula između slojeva, odnosno da bi se nanoljuspe raslojile. Nakon nagrivanja sile između slojeva jesu slabe Van-der-Valsove, ali se slojevi ne raslojavaju spontano pa čak ni primenom ultrazvuka. Primećeno je da agresivniji uslovi nagrivanja dovode do manjih nanoljuspi sa više defekata i većom zastupljenosti fluora u funkcionalnim grupama

Obzirom da je HF prilično agresivna, postoje i metode gde se F^- joni sintetišu *in situ*. Umesto HF se koristi smeša koncentrovane hlorovodonične kiseline (HCl) i soli litijum-fluorida (LiF). Ovim postupkom se dobijaju znatno veće nanoljuspe sa manje defekata u strukturi i većim udelom -OH grupa na površini. Nagrivanje u ovom slučaju mora trajati najmanje 24 časa i na blago povišenoj temperaturi za razliku prethodno navedene metode gde je za nagrivanje 30% HF dovoljno i 4 sata za potpuno nagrivanje. Obzirom da je u reakcionoj smeši prisutan Li^+ jon, dolazi do interkalacije u međuslojni prostor maksena, te nakon ovog postupka nije neophodno dodatno raditi delaminaciju. Pošto je ovaj postupak manje invazivan, dobio je naziv MILD (*eng. blag*) a ujedno je i skraćena na engleskom (*minimally intensive layer delamination*).

Oba načina nagrivanja se mogu podeliti u nekoliko ključnih koraka. Na početku imamo pripremu maks faze u vidu usitnjavanja na određenu veličinu. Zatim se prah maks faze postepeno dodaje u rastvor za nagrivanje. Dodavanje mora biti postepeno jer je reakcija egzotermna i dolazi do oslobađanja vodonika. Nakon dodavanja sledi samo nagrivanje koje se izvodi u Teflonskom sudu određeno vreme (od nekoliko sati do 2 dana). Nakon nagrivanja se izvodi ispiranje naizmeničnim dodavanjem dejonizovane vode i centrifugiranjem. Ovako dobijen maksen je takozvani „višeslojni“ (*eng. multilayer*) i koristi se za sinteze. Da bi se postigla delaminacija, nakon ovog koraka se može uraditi sonifikacija (tretman u ultrazvučnom kupatilu uz produvanje inertnim gasom) ili delaminacija nekim sredstvom za delaminaciju (DMSO, TMAOH...).

U postupku nagrivanja bazom se pored natrijum-hidroksida (NaOH) koristi i povišeni temperatura i pritisak tako da je u pitanju hidrotermalni postupak. Ideja za ovakav postupak se zasniva na činjenici da je aluminijum amfoteran tj. da može da reaguje i sa kiselinama i sa bazama. Obzirom na sam mehanizam reakcije, neophodno je postići kritične uslove da bi nagrivanje bilo uspešno. U suprotnom, dolazi do formiranja oksida na površini čestica maks faze koji ometa reakciju. Inspiracijom Bajerovog postupka⁴⁶ za ekstrakciju aluminijuma, došlo je do ideje da se uvede i povišena temperatura. Eksperimentalno je utvrđeno da je za uspešno hidrotermalno nagrivanje potrebna koncentracija NaOH 27,5 M i temperatura od 270 °C. Ovim metodom se dobija maksen koji ne sadrži fluor u funkcionalnim grupama.

Za svaku od navedenih metoda se vrši provera tako što se najčešće pomoću EDX-a posmatra sadržaj aluminijuma koga ne bi trebalo da bude ni u tragovima. Kontrola se može vršiti i pomoću XRD metode. Postoje karakteristični pikovi za maks fazu koji bi nakon sinteze trebalo da nestanu, ali i da se na XRD difraktogramu pojavi pik na 2θ na oko 9° koji je karakterističan za maksen.

Svi makseni su skloni oksidaciji u manjoj ili većoj meri. Stoga je neophodno obezbediti određene uslove čuvanja ako je potrebno skladištenje. U zavisnosti od maksena, razlikuje se i mehanizam degradacije, međutim, u prisustvu vode, $Ti_3C_2T_z$ se razgrađuje do mutno-belog rastvora titanijum-dioksida (TiO_2 , a najzastupljenija faza je anatasa). Degradacija određuje životni vek materijala i rezultujuća svojstva; stoga su neophodni specifični uslovi čuvanja radi kontrole, suzbijanja ili zaustavljanja oksidacije. Pokazalo se da se materijali dispergovani u dejonizovanoj vodi, čuvani na vazduhu na sobnoj temperaturi, degradiraju brže od uzoraka čuvanih u hermetički

zatvorenim bočicama sa argonom na niskoj temperaturi (~ 4 °C). Drugi način za sprečavanje oksidacije je korišćenje organskih rastvarača. $Ti_3C_2T_z$ se osim u vodi, dobro disperguje i u drugim polarnim rastvaračima (etanol, DMSO, aceton, DMF, NMP).

2.2.3 Polimerni nanokompoziti sa $Ti_3C_2T_z$ maksenom

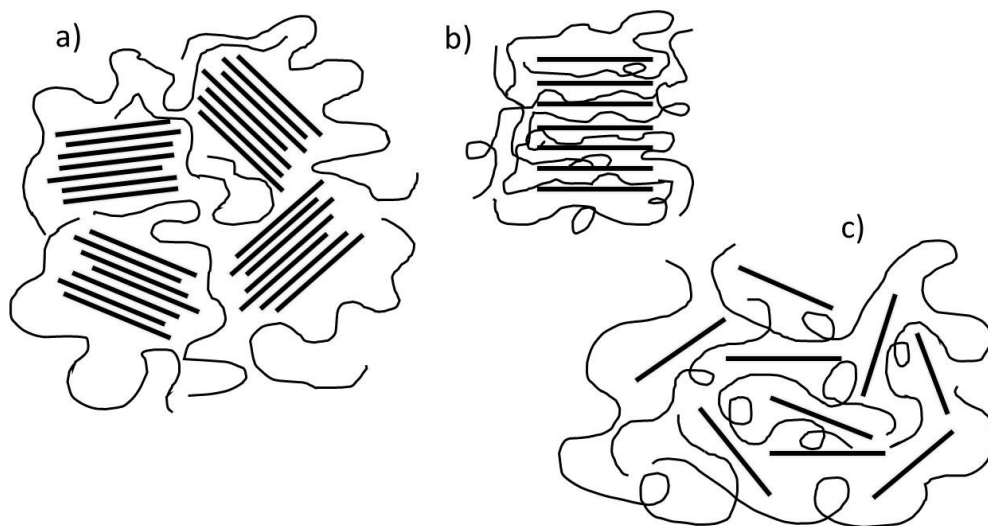
Dodavanje maksena u polimer ima za cilj da poboljša određena svojstva polimera koristeći prednosti koje nude makseni. Dodaju se kao čisti ili se modifikuju radi poboljšanja interakcije sa polimerom. Dodavanje se vrši ugrađivanjem u sam polimer ili se sloj maksena nanosi na površinu. Rastvaranje, odnosno ugradnja maksena u polimere upotrebom rastvarača je najčešći način proizvodnje jer je pogodan za manje količine, a pritom se koristi sveža disperzija. Međutim, izbor rastvarača je obično ograničen na polarne (protične ili aprotične) rastvarače zbog kompatibilnosti maksena koji je najstabilniji u ovim rastvaračima. Modifikacija površine može drastično poboljšati stabilnost u nepolarnim rastvaračima. Najčešće se maksen dodaje u obliku disperzije (obično vodene) u rastvor polimera, a rastvarač se uklanja isparavanjem, vakuum filtracijom ili precipitacijom u nerastvarač. Pored vodene disperzije, može se koristiti i disperzija u nekom drugom rastvaraču koji je pogodan za dispergovanje maksena⁴⁷. Nakon mešanja, najčešći oblik daljeg procesiranja je izlivanje u kalupe ili pravljenje tankih filmova (*doctor blade*, *spin coating*). Ključan korak je i temperaturni režim i uslovi odležavanja nakon izvedenog procesiranja.

Ugradnja maksena u polimerne se može izvršiti topljenjem polimera. Obrada topljenjem obuhvata tehnike kao što su ekstruzija, toplo presovanje, i brizganje koje se takođe može koristiti za postizanje usmeravanja nanoljuspi maksena⁴⁸. Ove metode su pogodne za proizvodnju velikih razmera nanokompozita ako se mogu optimizovati. Glavni nedostatak obrade topljenjem je taj što je ograničen na polimere koji se mogu topiti, tj. termoplastične. Pored toga, upotreba povišenih temperatura može dovesti do degradacije ili oksidacije maksena. Prednost koju makseni imaju u odnosu na grafen u ovoj proizvodnoj tehnici je visoka zapreminska gustina ($\sim 4,26$ g/cm³), što čini punjenje u rezervoar lakšim i sigurnijim od grafena (manje zapreminske gustine čija je zapreminska gustina manja).

Atraktivan pristup za proizvodnju nanokompozita je polimerizacija monomera u prisustvu punila, odnosno *in situ* polimerizacija⁴⁹. Glavna prednost ovog postupka je da se polimerni lanci formiraju blizu površina nanoljuspi. U slučaju slojevitih materijala, kao što su slojeviti silikati i makseni ili grafenske nanopločice, interkalacija monomera, praćena polimerizacijom, može dovesti do ekspanzije ovih slojeva. Umešavanje u ovakvom postupku nije problem, ali je sa druge strane upitno kako će se odvijati sam proces polimerizacije pošto su monomeri okruženi drugim materijalom. Obzirom na prisustvo funkcionalnih grupa na površini maksena, može doći do interakcije reaktanata sa maksenom i prouzrokovati drugačiji tok reakcije.

Dobro umešavanje polimera i maksena se može postići metodom elektrospindenja (*elektrospining*). Ukratko, u rastvor ili rastop polimera se umeša maksen i potom se pomoću električnog polja visokog napona dobijaju tanke niti nanokompozita koje se prikupljaju na odgovarajućoj podlozi⁵⁰. Do mešanja polimera i maksena praktično dolazi dva puta (prvi put u smeši za *elektrospining*, a drugi pri samoj sintezi vlakana). Pored ovoga, moguće je naknadno obrađivati dobijena vlakna. Takođe, sama metoda *elektrospininga* nudi više vrsta vlakana koje se mogu dobiti (pojedinačno, koaksijalno) što može obezbediti neka specifična svojstva, kao što je kontrolisano otpuštanje leka.

Kod laminarnih nanoojačanja mogu se razlikovati tri slučaja ili tri tipa nanokompozita. Prvi kada polimer okruži aglomerate (a) tj. neraslojene delove strukture, zatim kada dođe do interkalacije polimernih lanaca između slojeva (b) i treći slučaj kada su slojevi potpuno raslojeni i pojedinačno okruženi matricom (c). Na Slici 4 su šematski prikazani mogući slučajevi.



Slika 4 – Moguće strukture polimernih nanokompozita sa 2D nanoojačanjima

2.2.4 Pregled polimernih nanokompozita sa maksenima

U ovom poglavlju biće dat pregled nekih nanokompozitnih materijala sa maksenima iz nekoliko oblasti primene.

Wang i saradnici⁵¹ su sintetisali nanokompozit maksena i epoksi smole jednostavnim postupkom rastvaranja i sušenja za zaštitu od elektromagnetnog zračenja. Maksen je pripremljen „MILD“ metodom, a krajnja disperzija je liofilizovana. Dobijeni prah je žaren u atmosferi argona 2 sata na 200 °C. Komponente smole su rastvorene u acetonu i dodat je maksen. Nakon mešanja, rastvor je izliven u kalupe i sušen u vakuumu na 70 °C 1 sat i potom 5 sati na 120 °C. Najbolji efekat zaštite ima nanokompozit sa 15 mas.% maksena (40 dB za frekvencije od 8 do 12 GHz), dok su mehanička svojstva optimalna za uzorak sa 5 mas.% maksena (Jangov modul 4,5 GPa i tvrdoća 0,3 GPa).

Fei i saradnici⁵² su funkcionalizovali polimernu membranu maksenom radi poboljšavanja efikasnosti procesa desalinacije vode. Maksen je sintetisan standardnim postupkom nagrivanjem koncentrovanom fluorovodoničnom kiselinom i osušen. Poli(etilenglikol) i acetilceluloza su rastvoreni u acetonu i NMP-u. Maksen je dispergovan u acetonu i dodat rastvoru. Nakon ultrazvučnog tretmana od 30 min. na 45 °C, smeša je izlivena u staklene kalupe i okaljena u vodi. Drugi način sinteze je raspršivanje pomenute smeše ali različitog sastava radi podešavanja viskoznosti. Dobijene membrane su pokazale efikasnost od 92,1%, sposobnost generisanje pare od 1,47 kg/m²h pri osvetljavanju prirodnom sunčevom svetlošću.

Li i saradnici⁵³ su napravili mehanički senzor kretanja tela od netkanog termoplastičnog poliuretana koji je obložen maksenom. Maksen je pripremljen već pomenutom „MILD“ tehnikom i liofilizovan. Netkani termoplastični poliuretan je isečen na kvadrate željenih dimenzija i tretiran puferskim rastvorom dopamin hidrohlorida da bi nastao polidopamin na površini. Makseni su dispergovani u vodi gde je dodata nanokristalna celuloza uz ultrazvučni tretman. Tretirani polimer je nakon sušenja umakan u disperziju maksena i nanokristalne celuloze. Za izradu serije, variran je udeo celuloze koji je dodavan u maksen. Dobijeni materijal se pokazao kao dobar mehanički senzor relativno niske osetljivosti (0,1%) i pogodan za funkciju nosivih senzora.

Habib i saradnici⁵⁴ su sintetisali nanokompozit koji se zagreva ozračivanjem radio talasima u opsegu od 1 do 150 MHz. Materijal je sintetisan jednostavnim umešavanjem poli(vinilalkohola) i osušenog maksena. Prethodno je maksen pripremljen „MILD“ metodom i osušen je supernatant. Smeša je filtrirana na poli(sulfonskoj) membrani i tako je i dobijen materijal za dalju analizu. Udeo maksena je variran od 1 do 100 mas.%. Najveći efekat zagrevanja ima serija sa 25 mas.% maksena (snaga ozračivanja od 1W je zagrejala uzorak na 20 °C dok je pri snazi od 3 W postignuta temperatura od 90 °C).

2.3 Poli (metilmetakrilat) – PMMA

Poli(1-(methoksikarbonil)-1-metiletilen) ili poli(metilmetakrilat) (PMMA) je prvi put otkriven 1930. godine od strane Britanskih hemičara Rouland Hila i Džon Krauforda⁵⁵. Pripada grupi akrilnih smola. Dobija se preradom sirove nafte koristeći poli(propilen) i benzen kao početne komponente. Propilen i benzen reaguju da bi se formirao kumen(izopropilbenzen). Kumen se oksiduje u kumen-hidroperoksid, koji se tretira kiselinom da bi se formirao aceton, koji se zatim prevodi u metilmetakrilat u tri koraka. Sinteza polimera se može izvršiti na nekoliko načina:

Polimerizacija u masi – U pitanju je radikalna lančana polimerizacija metilmetakrilata. U monomer metilmetakrilat se dodaje inicijator (benzoi-peroksid), u kontrolisanim uslovima.

Polimerizacija u rastvoru – Monomer i inicijator se rastvore u odgovarajućem rastvaraču (npr. toluen ili aceton). Tip reakcije je identičan s' tim što je ovde temperatura kontrolisana prisustvom rastvarača koga je nakon reakcije potrebno i ukloniti.

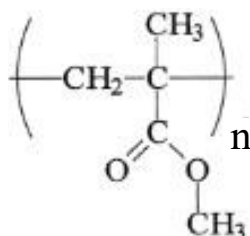
Polimerizacija iz suspenzije – U ovom slučaju se monomer i inicijator suspenduju u vodi gde se i odvija proces sinteze. Ovim putem se dobijaju kuglice polimera koje se ispiraju i suše na kraju procesa.

Emulziona polimerizacija – Monomer se emulguje u nerastvarač pomoću površinski aktivnih materija pa se potom dodaje inicijator. Kapljice monomera koje su dispergovane na ovaj način su manje nekoliko redova veličine nego kada se disperguju direktno u vodi pa je ova metoda pogodna za premaze i tanke filmove.

U zavisnosti od uslova polimerizacije, PMMA može biti: izotaktičan, sindiotaktičan i ataktičan.

2.3.1 Struktura i svojstva

Na Slici 5 je prikazana hemijska struktura PMMA. Prisustvo bočne metil grupe sprečava „slepljivanje“ polimernih lanaca, odnosno, PMMA je amorfan.



Slika 5 – Strukturna formula PMMA

Poli(metilmetakrilat) je bezbojan i krut materijal, gustine oko 1,2 g/cm³. Temperatura ostakljivanja je u opsegu od 100 °C do 130 °C, a degradacija oko 220 °C. Zapaljiv je i počinje da gori na 460 °C. Kao proizvod sagorevanja nastaju: voda, ugljen-monoksid, ugljen-dioksid i formaldehid. Hidrofoban je ali se rastvara u organskim rastvaračima (aceton, hloroform, toluen, benzen, etilacetat i metilen-hlorid). Zatezna čvrstoća varira od 50 do 75 MPa u zavisnosti od srednje molarne mase i načina procesiranja. Vrednost Jangovog modula je oko 3 GPa. Zbog mehaničkih i optičkih svojstava se često koristi kao zamena za staklo. Propustljivost svetlosti je 92% a blokira UV-zrake talasne dužine 300-320 nm slično kao silikatno staklo. Indeks refrakcije je 1,49.

Najpoznatije primene ovog polimera su:

- Zamena za staklo
- Biomaterijal – kontaktna sočiva, očne proteze, koštani cement i u stomatologiji za izradu proteza i zuba

2.3.2 Nanokompoziti na bazi PMMA

Nanokompoziti na bazi PMMA su se razvijali zbog osnovnih nedostataka ovog polimera i kao zbog mogućnosti koje su doneli nanomaterijali. Slično kao i kod većine polimera, PMMA nanokompoziti se mogu sintetisati na više načina: *in-situ* polimerizacija, postupak iz rastvora ili topljenjem i *elektrospining*. Ovo su osnovne metode sinteze, a postoje brojne varijacije sa ciljem da se postignu određena svojstva.

Postoji nekoliko oblasti primene za PMMA nanokompozite i to kao biomaterijali, optički materijali, elektronske primene, tanki filmovi i premazi.

U oblasti biomaterijala se ovi nanokompoziti koriste prvenstveno zbog biokompatibilnosti PMMA, dobrih mehaničkih i optičkih svojstava. Al Thaher i saradnici su ugradnjom ugljeničnih nanocevi u koštani cement na bazi PMMA produžili oslobađanje gentamicina do 25 dana⁵⁶. Vuksanović i saradnici su ispitivanjem različitog masenog udela silikatnih nanočestica pokazali da njihov dodatak poboljšava mehanička svojstva, kao i da je efekat ojačavanja bolji sa porastom udela čestica⁵⁷. Silika je dobijena iz pirinčane ljuske kao sirovine. Čestice su dodate u monomer uz mešanje na ultrazvučnom kupatilu gde je potom dodat umreživač i smeša izlivena u kalupe.

Kumari i saradnici su pokazali da dodatak nano ZrO_2 u PMMA za izradu dentalnih proteza znatno poboljšava mehanička svojstva pritom zadržavajući biokompatibilnost⁵⁸. Kompozit je sintetisan umešavanjem ZrO_2 u polimer, a postupak očvršćavanja je izveden termičkim očvršćavanjem. Inkorporacija nanohidroksiapatita u PMMA dovela je do poboljšanja mehaničkih svojstava prema rezultatima istraživanja Zaberjada i njegove grupe⁵⁹. Utvrđeno je i da je optimalni maseni udeo hidroksiapatita 2,5 mas.% i da prekoračenje ovog udela dovodi do pogoršanja svojstava.

Kadmijum selenid-cink sulfid kvantne tačke sa strukturom jezgro-omotač su modifikovane 3-merkaptopropiltrimetoksi silanom i ugrađene su u PMMA mešanjem disperzije čestica i rastvora polimera. Abozaid i saradnici⁶⁰ su pokazali da ovaj nanokompozit ne utiče na optička svojstva samih kvantnih tačaka za razliku od slučaja kada se ne koristi modifikacija silanom. Nanočestice cink-oksida poboljšavaju propustljivost UV-zračenja PMMA prema rezultatima istraživačke grupe Kulika i saradnika⁶¹. Metoda sinteze je takođe umešavanje dispergovanih nanočestica u rastvor polimera praćeno sušenjem.

U PMMA nanokompozitni dodat je grafen-oksidi, dobijen Hamersovim postupkom, kao i grafen-oksidi ispiran bazom, pri čemu se ispiranje primenjuje radi uklanjanja kiseoničnih funkcionalnih grupa površine grafena-oksida koji je dodat sa ciljem poboljšanja mehaničkih svojstava. Kompoziti su pravljani tehnikom ekstruzije⁶². Velles i saradnici su utvrdili da dodatak obe vrste grafena ima optimalan efekat pri udelu od 1 mas.%. Takođe i da grafen-oksidi ima bolji efekat ojačavanja (Jangov modul je u tom slučaju pri sastavu od 1 mas.% 220 GPa, a u slučaju grafena ispiranog bazom 170 GPa pri istom sastavu).

Patra i saradnici su dodatkom TiO_2 nanoštapića u PMMA pokazali da dolazi do povišenja temperature ostakljivanja, kao i do povećanja Jangovog modula sa dodatkom ojačanja⁶³. Metoda pripreme kompozita je postupak rastvaranja kod kojeg se u rastvor polimera dodaju već dispergovane čestice u istom rastvaraču, nakon čega je pravljani film tehnikom *spin coating*-a.

2.3.3. Nanokompoziti PMMA sa $Ti_3C_2T_z$ maksenom

Što se tiče ove vrste (podgrupe) PMMA nanokompozita uglavnom se makseni uparaju sa drugim nanoojačanjima, kao što je grafen pa se potom ugrađuju u polimer.

Pešić i saradnici su pomoću Raman spektroskopije pokazali da je prisutna izvesna količina TiO_2 u obliku anataza i rutila koji je verovatno posledica sušenja⁶⁴. Nanokompozit je pripremljen rastvaranjem PMMA u acetonu, a makseni su dodati nakon sušenja vodene disperzije.

Tan i saradnici⁶⁵ su sintetisali PMMA/makseni nanokompozit mešanjem rastvora polimera sa disperzijom višeslojnih maksena nakon čega je rastvor izliven u kalupe i sušen u vakuumu da se dobiju tanki filmovi. Pokazano je da ne dolazi do interkalacije polimera između slojeva maksena već da su makseni okruženi polimerom. Sa dodatkom 15 mas.% maksena došlo je do znatnog povećanja provodljivosti, apsorpcije vidljive svetlosti i smanjenja zabranjene zone.

Kombinacija maksena i cink-oksidnih nanočestica poboljšavaju dielektrična svojstva PMMA na sobnoj i na povišenoj temperaturi (postignuta je vrednost dielektrične konstante od 435). Ul hak i saradnici su takođe pokazali da ovaj nanokompozit poseduje i bolju termičku provodljivost⁶⁶. Maksimalni i cink-oksidi su dispergovani u monomeru pomoću ultrazvuka, a zatim je ta smeša rastvorena i izlivena u kalupe. Udeo i odnos ojačanja je variran u masenim odnosima 1:1, 2:1, 3:2 i 4:2 maksimalni prema cink-oksidu. Najbolji uticaj ojačanja je u masenom odnosu 4:2.

Assunção i saradnici⁶⁷ su pokazali da dodatak maksena u sloj PMMA u solarnoj ćeliji poboljšava fotonaponske karakteristike ćelije. Provodnost maksena tj. pokretljivost elektrona doprinosi migraciji elektrona u provodni sloj. Ćelija je sklopljena tako što su na prethodno pripremljenu podlogu (fluorom dopirano kalaj-oksidi staklo (FTO)) nanešeni: sloj perovskita *spin coating* tehnikom a potom rastvor PMMA i maksena (sa različitim udelima maksena) istom tehnikom. Rezultati su pokazali da je optimalan udeo maksena u ovom materijalu 1,5 mas.%.

2.4 Poliuretani

2.4.1 Umreženi poliuretani

Umreženi poliuretani (PU) pripadaju grupi termoočvršćavajućih polimera i predstavljaju posebnu klasu poliuretanskih materijala sa jedinstvenom trodimenzionalnom mrežastom strukturom. U ovoj vrsti poliuretana, polimerni lanci su međusobno povezani hemijski umreženim vezama. Ovo značajno utiče na svojstva materijala, jer sprečava slobodno kretanje lanaca, čime se postižu dobra mehanička svojstva (velika zatezna čvrstoća, otpornost na udar, fleksibilnost i velika vrednost modula u gumolikom stanju) i hemijska stabilnost.

Ovakva struktura daje poliuretanima izuzetna svojstva elastičnosti, što ih čini otpornim na deformacije, čak i nakon višestrukog cikličnog naprežanja. Pored toga, umreženost smanjuje sklonost materijala ka habanju, pružajući otpornost na mehaničke sile, pa su ovi materijali idealni za primene gde je potrebna izdržljivost i dugotrajna otpornost. Zahvaljujući svojoj čvrstoći, umreženi poliuretani se često koriste u industrijama koje zahtevaju materijale sa kombinacijom elastičnosti i robusnosti, poput automobilske, obućarske i medicinske industrije. Osim što ograničava pokretljivost lanaca, umreženost poboljšava termičku stabilnost ovih materijala.

2.4.2 Struktura umreženih poliuretana

Hemijski sastav ove vrste polimera čine makrodiole (polimerni lanci sa terminalnim hidroksilnim grupama (-OH)), diizocijanati (relativno mali organski molekuli koji poseduju izocijanatne grupe (-N=C=O)) i sredstvo za umrežavanje (hiperrazgranati poliestri sa velikim brojem hidroksilnih grupa). Reakcijom poliadiacije nastaju polimeri koji sadrže meke segmente na bazi makrodiole i tvrde segmente na bazi diizocijanata i umreživača. Zbog različite strukture i nemešljivosti dve vrste segmenata unutar polimera, kao i različitih hemijskih i fizičkih svojstava, neizbežno dolazi do fazne razdvojenosti, odnosno mikrofazne separacije, što dovodi do formiranja dvofazne mikrostrukturne morfologije. Na svojstva poliuretana presudan uticaj ima hemijska struktura i maseni odnos tvrdih i mekih segmenata, kao i stepen mikrofaznog razdvajanja.

2.4.2.1 Meki segmenti

Meki segmenti se sastoje od makrodiole molarne mase od 500 do 5000 g/mol i predstavljaju elastični deo polimera što daje fleksibilnost polimeru. Najčešće se koriste polietri, poliestri, poli(dimetilsiloksani), poli(butadien) i polikarbonati. Meki segmenti se odlikuju niskom temperaturom staklastog prelaza odnosno niskom temperaturom ostakljivanja (T_g). Povećanjem sadržaja mekih segmenata se povećava elastičnost materijala, kao i hidrofobnost i hemijska inertnost PU.

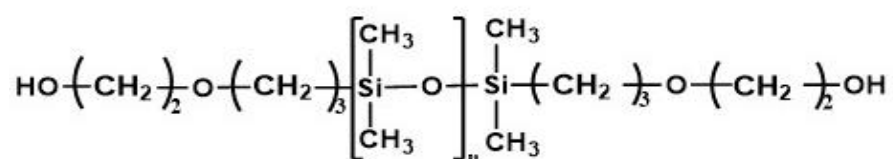
2.4.2.2 Tvrdi segmenti

Tvrdi segmenti se sastoje iz diizocijanata (alifatičan ili aromatičan) i umreživača. Kod termoplastičnih PU ovi segmenti formiraju sekundarne međumolekulske veze poput vodoničnih veza, što omogućava formiranje kristalnih domena unutar materijala. Na temperaturama iznad tačke topljenja, intermolekulske veze između tvrdih segmenata slabe što dovodi do topljenja. Ova karakteristika omogućava termoplastičnim PU da se tope i prerađuju. Termoočvršćavajući PU su hemijski umreženi polimeri što daje dodatnu otpornost na visoke temperature. Uloga tvrdih segmenata u poliuretanskim materijalima posebno je važna za poboljšanje mehaničkih svojstava, kao što su tvrdoća, čvrstoća i moduli elastičnosti. Povećanjem sadržaja tvrdih segmenata, dolazi do povećanja tvrdoće i modula elastičnosti, čineći materijal otpornijim na deformacije i habanje.

2.4.3 Umreženi poliuretani na bazi siloksana

2.4.3.1 Poli(dimetilsiloksan) (PDMS)

Polimerni lanci sastavljeni od ponavljajućih jedinica $(-\text{Si}-\text{O}-)$ sa po dva jednovalentna organska supstituenta vezana za svaki atom silicijuma, opšte formule $(\text{R}_2\text{Si}-\text{O})_n$, (Slika 6) nazivaju se siloksanski polimeri ili poli(organosiloksani), skraćeno poli(siloksani). Imaju naizmenične atome silicijuma i kiseonika u glavnom lancu, koji je neorganske prirode, dok su bočni supstituenti organske grupe. Najčešći supstituenti vezani za silicijum su vodonik, fenil, 1,1,1-trifluoropropil, vinil grupe, kao i metil grupe kod poli(dimetilsiloksana) (PDMS-a), koji ima najveći značaj i najširu primenu. Po svojoj strukturi poli(siloksani) mogu biti linearni ili ciklični molekuli. Na Slici 6 data je struktura α,ω -dihidroksi-etoksipropil-poli(dimetilsiloksana).



Slika 6 – Struktura poli(dimetilsiloksana)

PDMS homopolimeri se odlikuju izuzetnom fleksibilnošću, veoma niskom temperaturom ostakljivanja (T_g od -123°C), i parametrom rastvorljivosti od $(15,5 \text{ J/cm}^3)^{1/2}$, a visokom molarnom zapreminom ($75,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$), odličnom termičkom i oksidativnom stabilnošću, visokim stepenom hidrofobnosti, otpornošću na UV-zračenje, ozon i atmosferski kiseonik, kao i visokom propustljivošću za gasove. PDMS takođe ima izvrsna dielektrična svojstva, fiziološku inertnost i biokompatibilnost. Uz to, otporan je na homolitičko cepanje veza, iako nije otporan na dejstvo jakih kiselina i baza. Još jedno važno svojstvo PDMS homopolimera je veoma niska površinska energija ($21\text{--}22 \text{ mN/m}$).

Izuzetna svojstva PDMS-a proističu iz specifičnih fizičko-hemijskih karakteristika siloksanske $(-\text{Si}-\text{O}-)$ veze. Da bi se bolje razumelo zašto se siloksanski polimeri razlikuju od organskih, potrebno je uporediti $(-\text{Si}-\text{O}-)$ i $(-\text{C}-\text{O}-)$ veze. Atom ugljenika ima manji atomski radijus ($0,77 \text{ \AA}$) u poređenju sa silicijumom ($1,17 \text{ \AA}$), dok kiseonik ima radijus od $0,66 \text{ \AA}$. Elektronegativnost ugljenika je $2,5$, silicijuma $1,7$, a kiseonika iznosi $3,5$. Dužina veze $\text{C}-\text{O}$ teorijski je $1,43 \text{ \AA}$, dok je $\text{Si}-\text{O}$ veza teoretski dugačka i iznosi $1,83 \text{ \AA}$; međutim, eksperimentalna merenja rendgenskom i neutronsom difrakcijom pokazala su vrednosti od $1,426 \text{ \AA}$ i $1,622 \text{ \AA}$, što ukazuje na kraću stvarnu dužinu $\text{Si}-\text{O}$ veze i delimični jonski karakter ($\sim 40\%$), koji potiče iz značajne razlike u elektronegativnosti između Si i O atoma. Osim toga, $\text{Si}-\text{O}$ veza ima svojstva dvostruke veze zbog $\pi-\pi$ interakcije između O i Si, što stvara velike uglove ($\sim 160^\circ$) kod $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ veza, naspram sp^3 hibridizovane $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ veze sa uglom od $\sim 110^\circ$. Veliki uglovi kod $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ veze smanjuju

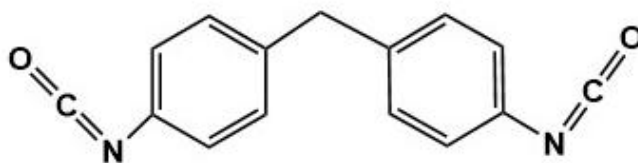
energetsku barijeru za rotaciju organskih bočnih grupa na silicijumu, čime se omogućava izuzetna fleksibilnost siloksanskih polimera. Tako, linearni poli(siloksani) poprimaju heliksnu konformaciju, sa oko 6 do 7 siloksanskih jedinica koje grade jedan zavoj spirale od 360°. Bočni supstituenti na silicijumovim atomima orijentisani su izvan heliksne strukture, što doprinosi nepolarnoj i hidrofobnoj prirodi poli(organosiloksana). Pored toga, sloboda kretanja u PDMS lancima ostvaruje se putem rotacije bočnih grupa i kooperativnih segmentalnih pokreta, što povećava međumolekulska rastojanja i smanjuje međumolekulske interakcije u poređenju sa ugljeničnim polimerima. Povećanjem temperature može doći do poremećaja u heliksnoj strukturi i prelaska u nasumičnu konfiguraciju klupka, što može izazvati povećanje viskoziteta. Međutim, porast broja molekulskih prepletaja kod poli(organosiloksana) nadoknađuje se povećanom pokretljivošću lanaca pri višim temperaturama, tako da viskozitet PDMS-a ostaje relativno stabilan uprkos promeni temperature.

Visoka termička stabilnost PDMS-a proizlazi iz visoke energije disocijacije (Si–O) veze (460kJ/mol). PDMS homopolimer ostaje stabilan sve do približno 350 °C u inertnoj atmosferi i čak do oko 400 °C kada je izložen vazduhu. U uslovima inertne atmosfere, degradacija se odvija kroz proces redistribucije siloksanskih veza, pri čemu dolazi do formiranja niskomolekularnih cikličnih jedinjenja. Pri visokoj temperaturi u prisustvu vazduha, oksidacija C–H veza slabi Si–C veze, što omogućava intermolekulske umrežavanje i pokreće druge procese degradacije. Ova termička stabilnost čini PDMS pogodnim za upotrebu u zahtevnim aplikacijama gde su visoke temperature neizbežne, kao što su zaštitni premazni materijali i komponente u vazduhoplovstvu.

Iako poli(siloksane) odlikuju izuzetna svojstva i mogućnost formiranja polimera visoke molarne mase, njihova mehanička svojstva su nezadovoljavajuća. Poli(dimetilsiloksan) mora biti hemijski umrežen kako bi se upotrebio kao elastomer, budući da čak i pri molarnoj masi od 500.000 g/mol pokazuje svojstvo hladnog tečenja i loša elastična svojstva. Osim umrežavanja, jedan od pristupa za poboljšanje mehaničkih karakteristika uključuje kontrolisanu sintezu blok (tipa ABA ili AB) i segmentiranih [(AB)_n] kopolimera, kod kojih je elastična faza hemijski povezana sa čvrstim, kristaliničnim ili amorfnim staklastim segmentima.

2.4.3.2 4,4'-Metilendifenildiizocijanat (MDI)

Diizocijanati su grupa organskih jedinjenja koja imaju dve izocijanatne funkcionalne grupe (–N=C=O) po molekulu, obično na oba kraja ugljeničnog niza. Često se koriste kao polazna jedinjenja u proizvodnji poliuretana. Zbog svoje reaktivnosti, diizocijanati reaguju sa polirolima ili drugim supstancama koje sadrže hidroksilne grupe (–OH), formirajući uretansku (–NH–COO–) vezu. Diizocijanati su poznati po svojoj visokoj reaktivnosti i toksičnosti, zbog čega se primenjuju stroge mere zaštite pri radu s njima. Prema ugljeničnom nizu se dele na alifatične (1,4-butandiizocijanat; 1,4-cikloheksandiizocijanat, 1,6-heksametilendiizocijanat) i aromatične (1,5-naftalendiizocijanat; 4,4'-metilendifenildiizocijanat). Struktura 4,4'-metilendifenildiizocijanata koji je korišćen u ovom doktoratu je prikazana na Slici 7. Aromatični izocijanati su reaktivniji od alifatičnih jer aromatični prsten povećava elektrofilnost centralnog C atoma izocijanatne grupe.



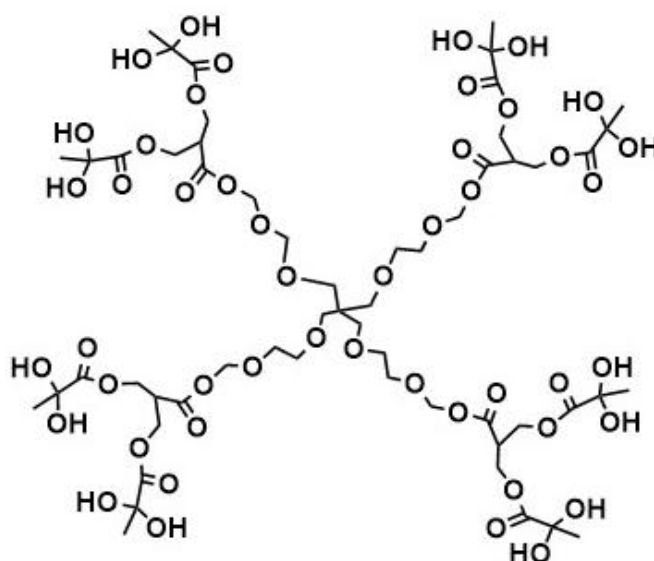
Slika 7 – Struktura 4,4'-metilendifenildiizocijanata (MDI)

2.4.3.3 Hiperrazgranati poliestar druge generacije (BH-20)

Hiperrazgranati polimeri predstavljaju vrstu polimera sa visokim stepenom grananja, čija je priprema znatno jednostavnija i pogodnija za industrijsku proizvodnju u odnosu na dendrimere. Mogu se sintetisati po pristupačnoj ceni putem jednostepene polikondenzacije višefunkcionalnih monomera (AB_x) sa funkcionalnošću dva ili većom. Ovaj jednostavan metod sinteze dovodi do nastanka

nasumično razgranatog polimera sa širokom raspodelom molekulske mase i manje savršenim globularnim oblikom u odnosu na dendrimere. Nedostaci u strukturi ovih polimera potiču iz činjenice da, pored potpuno reagovanih (dendritskih) i nereagujućih (terminalnih) jedinica, sadrže i neke linearne jedinice sa po jednom nereagovanom B grupom. Zbog toga hiperrazgranati polimeri, u poređenju sa dendrimerima, mogu imati veći broj nereagovanih B grupa u svojim unutrašnjim slojevima, tzv. pseudogeneracijama. Hiperrazgranati polimeri su polidisperzni i poseduju određena svojstva slična dendritskim polimerima, kao što su niska viskoznost u rastvoru i u rastopljenom stanju, dobra rastvorljivost u uobičajenim organskim rastvaračima, nizak stepen prepletaja, kao i veliki broj terminalnih funkcionalnih grupa i dobra kompatibilnost sa sličnim materijalima. Dalje, modifikacijom završnih grupa mogu se prilagoditi njihova hemijska i fizička svojstva, posebno temperatura staklastog prelaza i ponašanje u rastvoru. Zbog ovih svojstava, postali su zanimljivi kao umreživači za sintezu umreženih poliuretana.

U ovom doktoratu je korišćen hiperrazgranati poliestar druge pseudogeneracije BH-20. Njegova struktura je prikazana na Slici 8.



Slika 8 – Struktura BH-20

2.4.4 Načini sinteze umreženih poliuretanskih elastomera

Za sintezu PU koriste se različiti postupci koji se razlikuju prema reakcionom medijumu u kojem se odvija poliadiaciona reakcija, kao i prema načinu sinteze. Reakcija poliadiacije može se odvijati u rastopu ili rastvoru, a na osnovu načina sinteze postupak može biti jednostepeni ili dvostepeni.

Polimerizacija u rastopu ima veliku industrijsku primenu u sintezi poliuretana, zbog nižih troškova i smanjenog korišćenja organskih rastvarača, što pozitivno utiče na životnu sredinu. Ipak, postupak polimerizacije u rastopu može dovesti do heterogene reakcione smeše zbog nekompatibilnosti reaktanata, ali se taj problem smanjuje upotrebom odgovarajućeg reakcionog medijuma, što poboljšava njihovu mešljivost. Polimerizacija u rastvoru se koristi u laboratorijskim sintezama poliuretana. Za sintezu PU koriste se polarni rastvarači kao što su DMAc, NMP ili DMF. Problem heterogenosti može da se reši dobrim izborom rastvarača ili smeše rastvarača u kojima se rastvaraju svi reaktanti. Prednost ove vrste polimerizacije u odnosu na polimerizaciju u rastopu je mogućnost veće kontrole reakcije sa što manjim udelom nastanka sporednih reakcija.

Jednostepeni postupak podrazumeva simultano mešanje makrodiola, sredstva za umrežavanje i diizocijanata, obično uz katalizator poput kalaj-oktoata, na temperaturi od 70–80°C, i koristi se uglavnom u industriji zbog jednostavnosti i brzine.

Dvostepeni postupak nudi bolju kontrolu strukture polimera. U prvom koraku dolazi do reakcije između diizocijanata i makrodiola, stvarajući pretpolimer sa –NCO završnim grupama. U drugom stupnju se dodaje još izocijanata i hiperrazgranati poliestar nakon čega nastaje počinje intenzivnije umrežavanja i formira se konačna struktura polimera. Ova strukturna regularnost može dati bolja mehanička svojstva poliuretana.

2.4.4.1 Dvostepena poliadicija u rastvoru

Za ovu metodu sinteze je važan pažljiv izbor rastvarača koji mora omogućiti dobru rastvorljivost kako nepolarnog PDMS-a, tako i polarnih uretanskih komonomera. Poliuretani na bazi PDMS-a mogu pokazati slaba mehanička svojstva zbog velikih razlika u rastvorljivosti PDMS pretpolimera i ostalih komponenti, što izaziva njihovo razdvajanje tokom poliadicije. Odabirom odgovarajućih rastvarača ili smeše rastvarača, u kojima su svi reaktanti rastvorljivi, može se uspešno ostvariti sinteza poliuretana. Za sintezu poliuretana ovim postupkom se koristi smeša rastvarača kako bi se rastvorili svi reaktanti koji učestvuju u sintezi. Balaban i saradnici⁶⁸ su utvrdili da je za sintezu poli(uretan-urea) kopolimera na bazi PDMS-a, MDI-a i etilen-diamina potrebna kombinacija rastvarača THF/NMP u zapreminskom odnosu 1/9 kako bi se postigla homogena reakciona smeša. Ova kombinacija omogućava rastvaranje polarnijih tvrdih MDI-ED segmenata u NMP, a rastvorljivost PDMS-a u THF i time doprinosi dobijanju kopolimera velike molarne mase. Choi i saradnici⁶⁹ su potvrdili da je moguće uspešno sintetisati seriju PU-a na bazi MDI-a, BD-a i α,ω -bis(6-hidroksietoksipropil)-PDMS-a ($M_n = 950$ g/mol) postupkom dvostepene polimerizacije u rastopu, i tom prilikom dobiti kopolimere sa veoma velikim molarnim masama i sa dobrim mehaničkim svojstvima.

U prvoj fazi se na početku dodaje katalizator i dolazi do reakcije PDMS-a i diizocijanata u određenom molskom odnosu gde nastaje pretpolimer sa terminalnim NCO grupama. U drugoj fazi se dodaje preostala količina diizocijanata i sredstvo za umrežavanje. Reakcija poliadicije se odigrava na oko 60 °C. Kontrolisanim povećanjem temperature se postižu odgovarajući uslovi formiranja umrežene strukture poliuretana uz kontrolisano isparavanje rastvarača. Cela reakcija se izvodi u anhidrovanim uslovima u inertoj atmosferi radi sprečavanja sporednih reakcija.

U ovom doktoratu korišćena je dvostepena poliadicija u rastvoru. Kao rastvarač je korišćena smeša anhidrovanih rastvarača *N*-metilpirolidona (NMP) i tetrahidrofurana (THF). Kao katalizator je korišćen kalaj-oktoat.

2.4.5 Poliuretanski nanokompoziti sa maksenima

Nanokompoziti na bazi poliuretana mogu se pripremiti *ex situ* metodama (direktnim mešanjem) ili *in situ* metodama. Kod *ex situ* metoda, polimer i nanočestice se pripremaju odvojeno i mešaju u rastvoru, u stanju rastopa ili primenom mehaničkih sila. Disperzija nanočestica unutar polimerne matrice zavisi od uslova obrade, kao što su konfiguracija reaktora, temperatura, vreme i sila smicanja, a može se poboljšati funkcionalizacijom nanočestica ili polimerne matrice. *In situ* metode se dele u dve glavne grupe prema početnim materijalima i tehnikama obrade: Prekursori nanočestica se prethodno unose u polimernu matricu, a zatim se izlažu uslovima potrebnim za *in situ* sintezu nanočestica. Nanočestice se prvo disperguju u monomerima ili makrodiolima, a zatim se smeša polimerizuje pod željenim uslovima. Prednosti *in situ* metoda nude bolju kontrolu disperzije nanočestica unutar polimerne matrice i mogućnost proizvodnje jasno definisanih polimer-nanokompozita sa eksfoliranim strukturama. Svojstva nanokompozita zavise od svojstava komponenti, vrste polimera, vrste, oblika, veličine i koncentracije nanočestica, morfologije nanokompozita, prirode međufazne površinekoji se može razviti na granici između komponenti, kao i interakcije između nanočestica i polimerne matrice.

U ovom doktoratu je korišćena *in situ* sinteza i dvostepena poliadicija u rastvoru za pripremu poliuretan-Ti₃C₂T_z maksena.

Yang i saradnici⁷⁰ su sintetisali fleksibilni senzor naprežanja koristeći elektrospinovani komercijalni poliuretan (TPU 1185A i TPU 1180A) u koji su dodali maksen nakapavanjem disperzije.

Prag detekcije je 0,1%, dok je osetljivost senzora 228. Deformacija pod kojim senzor može raditi je od 58 do 150% u zavisnosti od udela elastičnih komponenti polimera. Ovakav senzor se pokazao pogodnim za veštačku elektronsku kožu i nosive zdravstvene uređaje za detekciju telesnih pokreta i fizioloških signala poput disanja i pulsni talasa.

Umešavanjem maksena sa poli(etilen glikolom) u različitim odnosima i potom *in situ* sintezom uz dodatak laurinske kiseline i heksametil-diizocijanat trimera, Gong i saradnici⁷¹ su sintetisali poliuretanski fleksibilni nanokompozit koji uspešno pretvara solarnu energiju toplotnu. Efikasnost konverzije je preko 90%, a materijal takođe poseduje i poboljšana mehanička svojstva u odnosu na čist polimer (zatezna čvrstoća je sa 8,7 MPa povećana na 12 MPa). Ovaj nanokompozit bi bio pogodan za primenu u oblasti skladištenja solarne energije, kao i u sistemima za kontrolisanje protoka toplote.

Liu i saradnici⁷² su sintetisali nanokompozit inspirisan prirodnim oblikom školjki za primenu u oblasti zaštite od elektromagnetnog zračenja. Za pripremu ovog kompozita sintetisani su i makseni i poliuretan. Sinteza polimera je započeta mešanjem poli (tetrahidrofurana) i heksametil-diizocijanata u određenom molskom odnosu. Potom je dodat dibutil-dilaurat. Nakon mešanja, dodata je voda i došlo je do izdvajanja emulzije poliuretana. Ovako dobijena emulzija je umešana sa disperzijom maksena i potom vakuum filtrirana da se dobiju filmovi nanokompozita. Efikasnost zaštite je 34000 dB po centimetru kvadratnom uzorka. Nanokompozitni film takođe poseduje i dobra mehanička svojstva (100 MPa zatezna čvrstoća i 3 MJ/m³ žilavost).

Wang i saradnici⁷³ su sintetisali fleksibilnu poliuretansku penu obloženu maksenom tako što su je potopili u disperziju maksena, nakon čega je usledio proces sušenja. Kompaktno i ravnomerno raspoređene nanoljuspe maksena formirale su sloj koji je obezbedio otpornosti na plamen, značajno poboljšavajući performanse protiv kapanja tokom celog procesa sagorevanja. Međutim, zbog nedostatka interakcije između susednih slojeva, sadržaj maksena je ograničen na relativno nizak nivo.

Lin i saradnici⁷⁴ su koristili hitosan sa suprotnim naelektrisanjem od maksena kako bi stvorili elektrostatičku privlačnost između dva sloja, čime su ojačali vezu između njih. Nova maksen/hitosan obloga pokazala je odlična barijerna i karbonizacijska svojstva, efikasno smanjujući stvaranje dima i značajno poboljšavajući otpornost poliuretana na plamen.

2.5 Polianilin

Polianilin (PANI) je jedan od najviše proučavanih provodnih polimera zbog svoje električne provodljivosti i jednostavnoj sintezi. Kao organski polimer, PANI ima konjugovane oblike koji omogućavaju električnu provodljivost. Njegova svestranost proizilazi iz mogućnosti da fino podesi svoja svojstva kontrolisanjem oksidacionog stanja i nivoa dopiranja, omogućavajući mu da zadovolji širok spektar primena kao što su senzori⁷⁵, uređaji za skladištenje energije⁷⁶, antikoroziivni premazi⁷⁷ i biomedicinske primene⁷⁸. Istorija polianilina počinje u 19. veku kada je njegov polimerni oblik prvi put sintetisan. Međutim, njegov pravi potencijal je ostvaren krajem 20. veka sa porastom obima istraživanja provodnih polimera. PANI se ističe zbog svog jedinstvenog mehanizma dopiranja, gde se njegova električna svojstva mogu promeniti protonovanjem, a ne oslanjajući se samo na redoks procese. Ova karakteristika ga razlikuje od drugih provodnih polimera i doprinosi njegovoj širokoj upotrebi. Oblik emeraldin soli PANI, koji pokazuje visoku provodljivost, je posebno važan. Može se reverzibilno prebacivati između izolacionog i provodnog stanja, što ga čini dinamičkim materijalom za različite primene. Štaviše, PANI je isplativ i može se sintetizovati korišćenjem relativno jednostavnih metoda, dodatno povećavajući njegovu privlačnost za industrijske i istraživačke svrhe.

Hemijsku strukturu polianilina karakterišu naizmenično poređane aromatične i aminske grupe. Ova struktura omogućava različita oksidaciona stanja, koja su ključna za njegova podesiva svojstava. Primarna oksidaciona stanja PANI su:

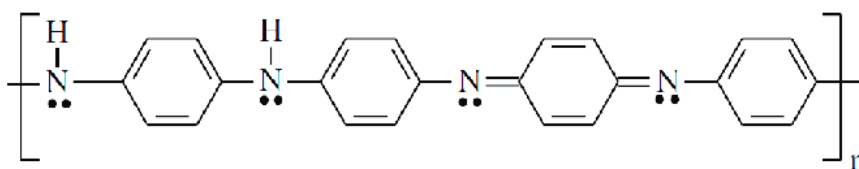
-Leukoemeraldin: Potpuno redukovana forma, koja sadrži samo aminske grupe. Ovaj oblik ne provodi električnu struju.

-Emeraldin: Poluoksidaciono stanje, sa naizmeničnim aaminskim i iminskim grupama. U svom protoniranom obliku (emeraldin so), pokazuje visoku provodljivost, dok je deprotonirani oblik manje provodan.

-Pernigranilin: Potpuno oksidovano stanje, u potpunosti se sastoji od iminskih grupa. Takođe je izolator.

Prelazi između ovih stanja su reverzibilni i mogu se postići hemijskim ili elektrohemijskim putem. Proces dopiranja, koji se postiže dodavanjem kiselina, uvodi protone u polimernu strukturu, čime se značajno povećava njena električna provodljivost. Još jedno svojstvo PANI-a je njegova interakcija sa različitim dodacima, što može uticati na njegovu provodljivost, rastvorljivost i mehanička svojstva. Organske i neorganske kiseline se obično koriste kao dodaci, a izbor dopanta može prilagoditi svojstva materijala za specifične primene. Na primer, dopiranje sulfonskim kiselinama može poboljšati rastvorljivost u vodi i mogućnost obrade, uz održavanje visoke provodljivosti. Njegova morfologija takođe može da varira u zavisnosti od metode sinteze, što dovodi do oblika kao što su nanovlakna, nanočestice ili tanki filmovi. Ove morfologije značajno utiču na njegovu površinu, poroznost i ukupne performanse u aplikacijama, kao što su senzori i superkondenzatori.

Hemijska struktura polianilina je prikazana na Slici 9.



Slika 9 – Hemijska struktura polianilina

Sinteza polianilina je relativno jednostavna i može se postići hemijskim ili elektrohemijskim metodama. Izbor metoda i uslova sinteze igra ulogu u određivanju svojstava i morfologije dobijenog polimera.

- 1- Hemijska oksidaciona polimerizacija⁷⁹. Ovo je najčešći metod za sintezu PANI. Uključuje oksidaciju anilinskih monomera u kiseloj sredini korišćenjem oksidacionog sredstva kao što je amonijum persulfat (APS). Reakcija se obično odvija na sledeći način: anilin je rastvoren u kiselom rastvoru (npr. hlorovodonična kiselina), dodaje se oksidaciono sredstvo čime se započinje proces polimerizacije. Reakcija rezultira formiranjem polianilina, koji se taloži iz rastvora. Niže temperature i kiseli uslovi generalno pogoduju formiranju oblika emeraldin soli, koji je najprovodljiviji. Podešavanjem ovih parametara može se kontrolisati molekulska masa, provodljivost i morfologija PANI. Hemijska oksidaciona polimerizacija je često korišćena zbog svoje jednostavnosti, skalabilnosti i sposobnosti proizvodnje velikih količina. Međutim, rezultujući polimer često zahteva naknadni tretman da bi se uklonile nečistoće i zaostali reaktanti.
- 2- Elektrohemijska polimerizacija⁸⁰. Elektrohemijska sinteza uključuje polimerizaciju anilina na površini elektrode koja se odvija pod dejstvom primenjenog potencijala. Ovaj metod omogućava preciznu kontrolu nad debljinom i morfologijom polimernog filma. Proces obično uključuje tri koraka: 1. Anilin se rastvara u rastvoru elektrolita, 2. Primenjuje se potencijal koji dovodi do oksidacije anilinskih monomera i pokretanja polimerizacije i 3. Polimer raste direktno na površini electrode. Elektrohemijska polimerizacija je posebno korisna za stvaranje tankih filmova PANI ujednačene debljine, što ga čini idealnim za primenu u senzorima i elektronskim uređajima. Metod takođe omogućava ugradnju dodatka tokom procesa polimerizacije, omogućavajući prilagođavanje svojstava polimera
- 3- Enzimaska polimerizacija⁸¹. Ova metoda koristi enzime, kao što je peroksidaza da katalizuje polimerizaciju anilina. Predstavlja zelenu i ekološki prihvatljivu alternativu

konvencionalnim metodama, jer se reakcija odvija u blagim uslovima i izbegava se upotreba toksičnih oksidanata.

2.6 Silani

Sa kombinacijom organskih i neorganskih svojstava, silani imaju mogućnost da reaguju sa polimernim i neorganskim komponentama, stvarajući kovalentne veze. Pretpostavlja se da su ove veze podložne hidrolizi, ali i da mogu ponovo da se formiraju.

Opšta formula alkoksi silana prikazuje dve klase jedinjenja vezanih za atom silicijuma.

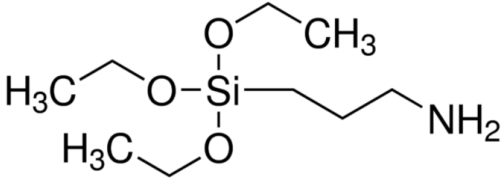
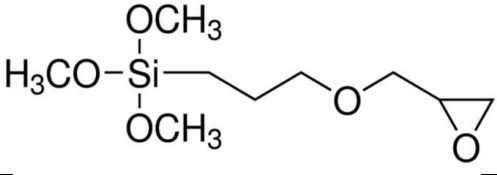
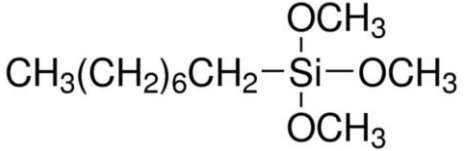


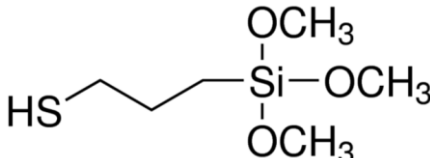
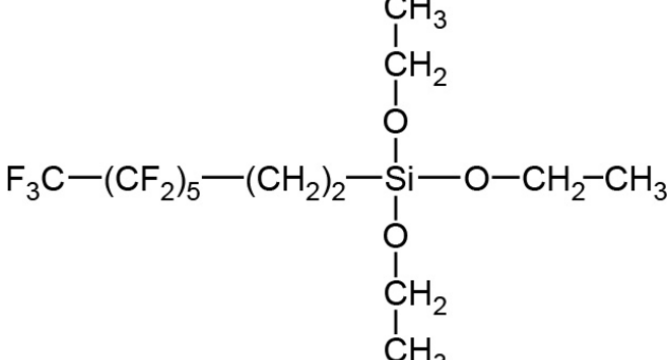
R predstavlja organski deo koji ne hidrolizuje, koji može biti alifatičan, aromatičan, organofunkcionalan ili kombinacija bilo kojih od ovih grupa. Ove grupe omogućavaju organsku kompatibilnost, što omogućava silanu da formira veze na spoju ili u slučaju reaktivnih organofunkcionalnih silana, da zajedno reaguje sa polimernim premazom. Alkil i aril silani se koriste za poboljšanje sjaja, vremena mešanja i drugih svojstava povezanih sa boljim disperzovanjem pigmenta. Takođe se koriste za stvaranje hidrofobnih površina u primenama, kao što su sredstva za odbijanje vode.

X predstavlja alkoksi grupe, najčešće metoksi ili etoksi, koje reaguju sa različitim vrstama hidroksilnih grupa, oslobađajući metanol ili etanol. Ove grupe obezbeđuju vezu sa neorganskim supstratima, pigmentom ili punilom radi poboljšanja integriteta i adhezije premaza. Metoksi grupe takođe mogu da reaguju sa hidroksifunkcionalnim polimerima.

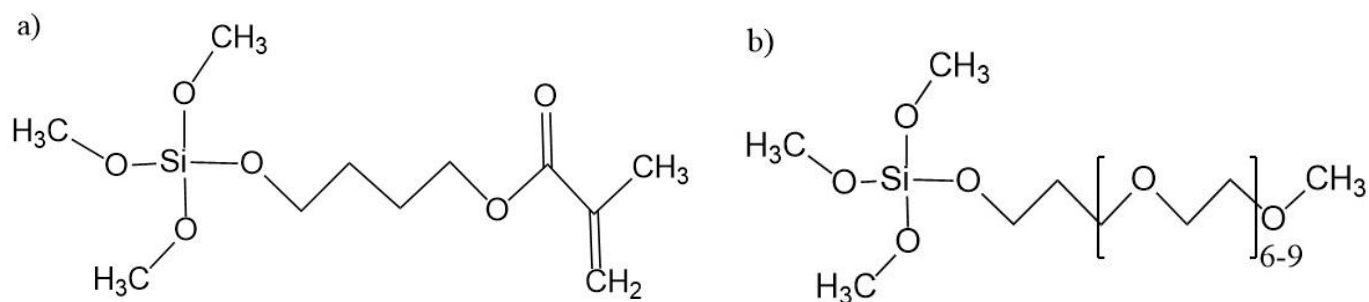
U oblasti nanokompozitnih materijala koristi se veliki broj različitih silana čija je struktura često prilagođena specifičnim potrebama materijala koji se sintetiše ili nekom ciljanom svojstvu. Mogu se podeliti u podgrupe u zavisnosti od: broja alkoksi grupa koje mogu da hidrolizuju (alkoksi, dialkoksi i trialkoksi silani), po dužini alkoksi niza (metoksi, etoksi, propoksi i butoksi), tipa funkcionalne grupe (najpoznatije su: amino, epoksi, metakrilna, vinilna, tiofunkcionalna (sadrži sumpor), hloro i fluoro funkcionalne grupe) i po strukturi (skeletonu) samog silana (linearni, razgranati ili ciklični). U Tabeli 1 je dat pregled nekih silana koji se koriste u oblasti nanokompozitnih materijala.

Tabela 1. Pregled reprezentativnih silana

Naziv silana	Strukturna formula
(3-Aminopropil)trimetoksi silan (APTES)	
(3-Glicidiloksipropil)trimetoksi silan (GPTMS)	
Oktiltrietoksisilan	

<p>(3-Merkaptopropil)trimetoksi silan (MPTMS)</p>	
<p>Tridekafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooktiltrietoksi silan</p>	

U ovom doktoratu su korišćeni γ -metakriloksipropiltrimetoksi silan (MEMO) i 2-[metoksi(polietilenoksi) 6–9propil]trimetoksi silan (PEG). Njihove strukture su prikazane na Slici 10.



Slika 10 – Strukture (a) MEMO i (b) PEG silana

3. Eksperimentalni deo

3.1 Reaktanti

3.1.1 Reaktanti za sintezu maksena

Za sintezu $Ti_3C_2T_x$ maksena su korišćeni sledeći reaktanti:

- Ti_3AlC_2 maks faza (Sigma Aldrich, SAD), veličine čestica 40 μm
- Koncentrovana hlorovodonična kiselina (HCl) (Fisher Scientific, UK)
- Litijum fluorid (LiF) (325 mesh prah, Alfa Aesar, SAD)

Svi reaktanti su korišćeni u stanju u kojem su isporučeni, bez dodatnog prečišćavanja.

3.1.2 Reaktanti za sintezu nanokompozita na bazi PMMA

Za sintezu nanokompozita na bazi PMMA korišćen je sveže sintetisani maksen kao osnovni materijal za ojačanje. Pored njega, korišćeni su i:

- PMMA granule (Acryrex®, Chi Mei Corporation, Tajvan), koje su sušene na 110 °C tokom 2 sata pre upotrebe radi uklanjanja vlage
- Dimetilformamid (DMF) (Sigma Aldrich, SAD), kao rastvarač za PMMA i sredstvo za disperziju maksena
- Aceton (Carlo Erbe Reagents, Španija), kao dodatni rastvarač za PMMA
- γ -Metakriloksiopropiltrimetoksisilan (MEMO) (Dynasylan MEMO, Kina), korišćen za funkcionalizaciju maksena

3.1.3 Reaktanti za sintezu poliuretanskih nanokompozita

Za sintezu poliuretanskih nanokompozita korišćeni su sledeći reaktanti:

- Poli(dimetilsiloksan) (PDMS) makrodiole srednje molarne mase (M_n) 1000 g/mol (Gelest, Nemačka)

4,4'-Metilendifenildiizocijanat (MDI) (Aldrich, Nemačka), čistoće > 98%, korišćen bez dodatnog prečišćavanja. Sadržaj -NCO grupa u MDI-u je potvrđen određivanjem izocijanatnog broja i iznosio je 25 mas.%. Pre sinteze, MDI je čuvan na hladnom, zaštićen od svetlosti i vlage.

3.1.3.1 Katalizator

Kalaj-bis-(2-etilheksanoat), poznat i kao kalaj-oktoat ($Sn(Oct)_2$), nabavljen je od kompanije Aldrich, Nemačka. Katalizator, sa čistoćom od 99%, korišćen je bez dodatnog prečišćavanja i čuvan je na hladnom mestu, zaštićen uticaja okoline.

Za sintezu serije nanokompozita pripremljen je rastvor katalizatora rastvaranjem 1 cm³ kalaj-oktoata u 20 cm³ smeše rastvarača NMP/THF u zapreminskom odnosu 1:1. Rastvor katalizatora pripremljen je u inertnoj atmosferi argona i potom čuvan u frižideru, zaštićen od atmosferskih uticaja do trenutka upotrebe.

3.1.3.2 Rastvarači i prečišćavanje

N-Metilpirolidon (NMP) (Merck, Nemačka) je pre upotrebe prečišćen na sledeći način: u NMP je dodat kalcijum-hidrid (CaH₂) dok se nije prestao izdvajati vodonik (H₂). Nakon toga, NMP

je destilovan pod sniženim pritiskom (12 mm Hg) na temperaturi od 70 °C. Predestilovani NMP je do trenutka sinteze čuvan iznad molekulskih sita (0,4 nm).

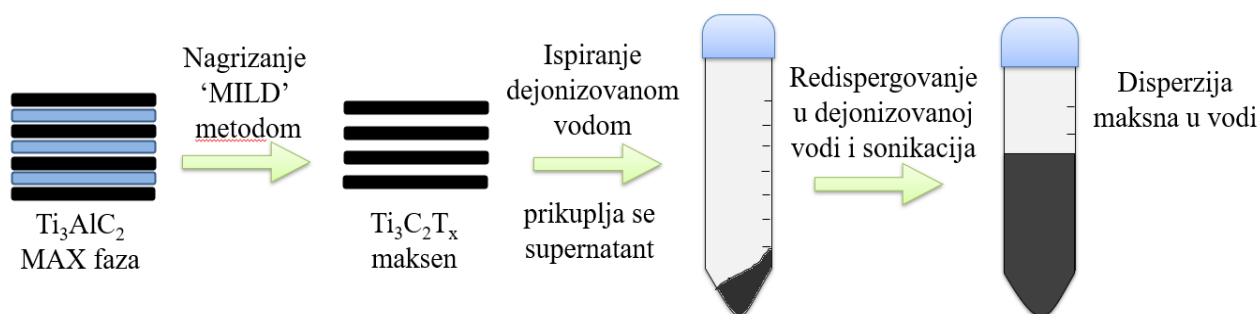
Tetrahidrofuran (THF), je nabavljen od Moss Hemoss, Srbija. Pre sinteze THF je prečišćen dodatkom čvrstog KOH a nakon čega je smeša je odstojava 48 sati i zatim procedena. U prečišćen rastvor je zatim dodat LiAlH_4 , do se nije prestao izdvajati H_2 . Smeša THF-a i LiAlH_4 je pre destilacije refluktovana u periodu od 2 h a zatim destilovana na atmosferskom pritisku i temperaturi od 68°C. Predestilovani THF je do sinteze čuvan iznad molekulskih sita (0,4 nm).

3.2 Sinteza i funkcionalizacija maksena

Maksen $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_z$ je sintetisan MILD metodom.

Ovo je jedna od standardnih metoda za dobijanje ovog maksena pored nagrizanja koncentrovanom fluorovodoničnom kiselinom. Postupak se sastoji iz nekoliko koraka:

Prvo je u Teflonskom sudu rastvoren litijum fluorid (LiF) u koncentrovanj hlorovodoničnoj kiselini (HCl). Sprašena maks faza je dodata postepeno jer dolazi do izdvajanja vodonika i reakcija je egzotermna. Na blago povišenoj temperaturi (35 °C) uz konstantno mešanje, nagrizanje je trajalo 24 časa. Potom je izvedeno ispiranje dejonizovanom vodom tako što se smeša iz Teflonskog suda presula u epruvetu za centrifugu, centrifugira se na 3000 rpm 1 min i odlije se supernatant. Postupak se ponavlja dok supernatant nakon centrifuge ne postane taman ili pH bude preko 5. Nakon poslednjeg centrifugiranja, talog se ponovo dispergovao u vodi i izvedena je sonifikacija u ultrazvučnom kupatilu 1 čas uz produvanje disperzije inertnim gasom radi sprečavanja oksidacije. Disperziju je nakon sonifikacije neophodno centrifugirati da bi se istaložila neproreagovala maks faza i krupnije frakcije maksena. Supernatant nakon ove centrifuge je osnovna disperzija maksena koja se dalje može koristiti u sintezama. Na Slici 11 je prikazana šema sinteze maksena.

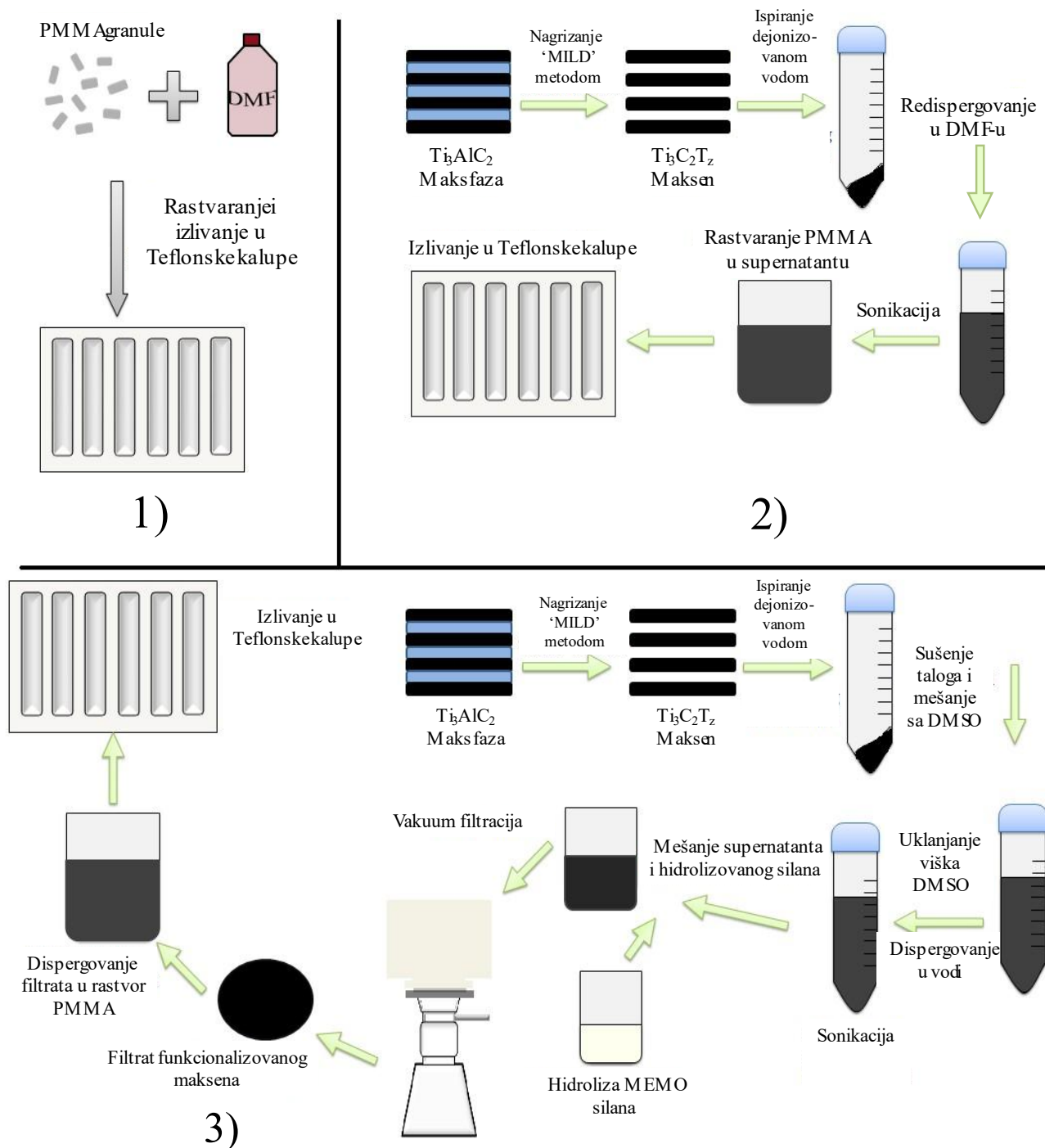


Slika 11 – Šema sinteze maksena

3.3 Sinteza nanokompozita na bazi PMMA

Serijski nanokompoziti sa PMMA matricom su pripremljeni mešanjem rastvora PMMA i disperzije maksena. PMMA je rastvoren u DMF-u a i za dispergovanje maksena je takođe korišćen DMF. Poslednji korak ispiranja kao i sonifikacija su izvedeni sa DMF-om umesto vodom.

U slučaju nanokompozita sa čistim maksenom, polimer je rastvoren u disperziji maksena. Kada je u pitanju nanokompozit sa funkcionalizovanim maksenom, zbog prirode postupka funkcionalizacije, polimer je prvo rastvoren u DMF-u, a funkcionalizovani maksen je potom dispergovan u rastvor polimera. Nakon svake sinteze, rastvor je izlivan u Teflonske kalupe i sušen.



Slika 12 – Šematski prikaz sinteze: 1-čistog PMMA, 2- PMMA kompozita sa nemodifikovanim maksenom i 3- PMMA kompozita sa funkcionalizovanim maksenom. Prema⁸²

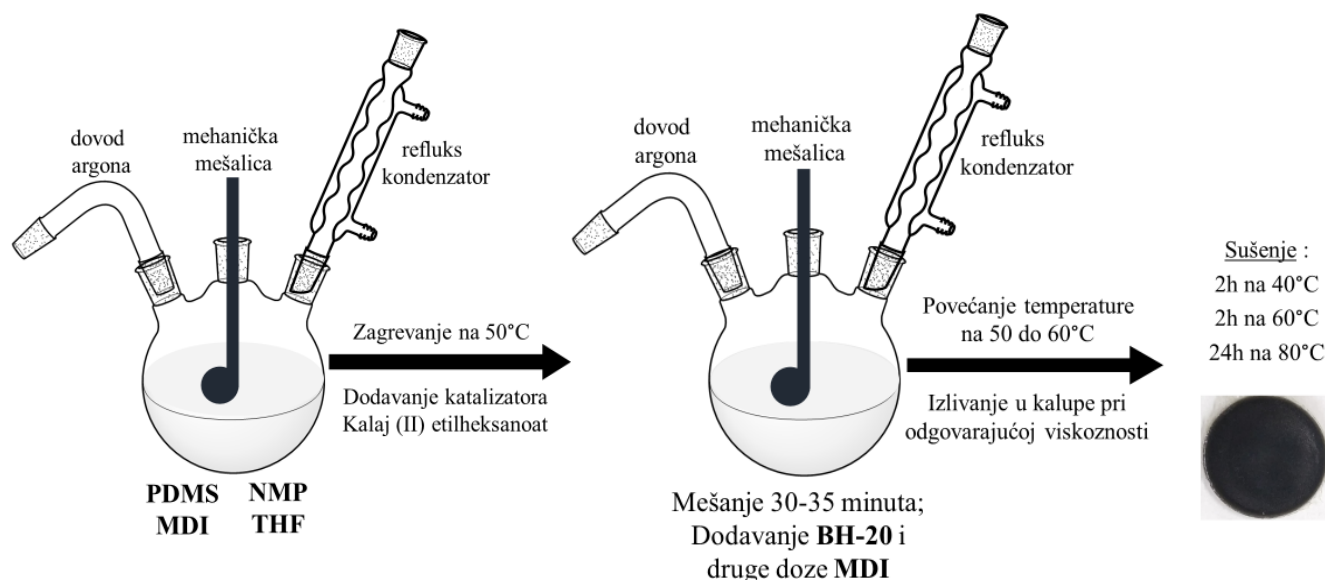
3.4 Optimizacija uslova i sinteza PU nanokompozita

Pre sinteze same serije poliuretanskih nanokompozita urađena je optimizacija reakcionih uslova sinteze.

Maksen je pripreman korišćenjem dve različite metode. Prva metoda sinteze korišćena za pripremu maksena je „MILD“ metoda. Za drugu metodu, dobijena vodena disperzija je osušena liofilizacijom. Sadržaj maksena u poliuretanskoj matrici bio je 1 mas.%. Da bi se optimizovala svojstva nanokompozita, postupak polimerizacije i način dodavanja maksena u polimernu matricu su varirani, kao i molski odnos NCO/OH grupa (1,05 i 1,1). U nekim serijama maksen je dodavan na početku prve faze polimerizacije, dok je u drugim dodavan na kraju druge faze polimerizacije. Sadržaj

mekog segmenta u svim nanokompozitima bio je 50 mas.%, dok je molski odnos NCO/OH bio 1,05 za sve nanokompozite, osim za jednu seriju gde je molski odnos bio 1,1 da bi se ispitao uticaj viška diizocijanata na mehanička svojstva poliuretana. Kao rezultat mehaničkih i strukturnih ispitivanja, utvrđeno je da je maksene najbolje dodavati u toku prve faze sinteze i da odnos NCO/OH bude 1,05.

Poliuretanski nanokompoziti sa funkcionalizovanim maksenom pripremani su *in-situ* polimerizacijom. Funkcionalizovani maksen je dodat u prvoj fazi sinteze. Maksen je prethodno usitnjen i dispergovan u 5 ml prečišćenog NMP-a u ultrazvučnoj kadi. U stakleni četvorogrli balon koji je opremljen sa nastavakom za argonom, refluks kondenzatorom i mehaničkom mešalicom se odmeri PDMS i doda se smeša rastvarača (THF i NMP). Zatim se dodaje prva doza MDI. Kada se rastvori, počinje se sa zagrevanjem do 40-50 °C. Katalizator se dodaje na 40 °C i od tog trenutka se meri vreme, odnosno počinje reakcija. Nakon 20 min. mešanja se dodaje dispergovani maksen i meša se još 10 min. Prva faza poliadicije traje 30 min. na 40-50 °C. Tada se dodaje BH-20, preostala količina MDI kada počinje druga faza polimerizacije koja se odigrava na 60 °C. Mešanje reakcione smeše traje oko 30 min. odnosno do trenutka kada rastvor počne da se zgušnjava do konzistencije meda. To je znak da počinje razgranjavnaje i umrežavanje i tada se reakciona smeša izliva u Teflonske kalupe. Kalupi se pokriju perforiranom folijom i suše u sledećem temperaturnom režimu: 2 sata 40 °C, 2 sata 60 °C i 24 sata na 80 °C. Šema sinteze je prikazana na Slici 13.



Slika 13 – Šematski prikaz sinteze poliuretanskih nanokompozita

3.5 Metode karakterizacije

3.5.1 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR).

FTIR spektri nanokompozita su dobijeni korišćenjem režima ublažene totalne refleksije (ATR) na Nicolet 6700 spektrometru, dok su spektri za PEG-maksen i čisti maksen snimljeni na spektrometaru Thermo Fisher Scientific Valtham, MA, SAD u transmisionom režimu koristeći KBr supstrat.

3.5.2 Ramanska spektroskopija

Ramanska spektroskopija uzoraka je snimljena korišćenjem DKSR Raman mikroskopa (Thermo Scientific, SAD) opremljenog optičkim mikroskopom Olympus i CCD detektorom. Za merenja je korišćen čvrsti laser sa diodnom pumpom sa talasnom dužinom pobude od 532 nm, sa snagom lasera podešenom na 2 mV. Laserski zrak je fokusiran na uzorak korišćenjem uvećanja objektiva od 10k. Spektri su snimljeni sa vremenom ekspozicije od 10 s, 10 ekspozicija po spektru i otvorom pinhole spektrografa od 50 μm . Rasejana svetlost je analizirana spektrografom sa rešetkom od 900 linija mm^{-1} . Automatska korekcija fluorescencije je izvršena korišćenjem OMNIC softvera (Thermo Scientific).

3.5.3 Difrakcija rendgenskih zraka (XRD)

Fazna čistoća uzoraka ispitivana je difrakcijom rendgenskih zraka (Ragaku Ultima IV, Japan). Rendgenski snop je bio nikl-filtrirano $\text{CuK}\alpha_1$ zračenje ($\lambda = 0,1540 \text{ nm}$, radi na 40 kV i 40 mA). XRD podaci su prikupljeni od 3 do 70° (2θ) pri brzini skeniranja od 2°/min, sa veličinom koraka od 0,02. Da bi se obezbedila merenja visokog intenziteta, visoke rezolucije, geometrija paralelnog snopa i D/teKs Ultra, korišćen je brzi jednodimenzionalni detektor rendgenskih zraka.

3.5.4 Fotoelektrovska spektroskopija X-zraka (XPS)

XPS analiza sprovedena je pomoću aparata ESCALAB 250 (Thermo Electron), sa dvostrukom anodom ($\text{Mg K}\alpha_{1,2} - 1253,6 \text{ eV}$ i $\text{Al K}\alpha_{1,2} - 1486,6 \text{ eV}$), kao i monohromatorskim $\text{Al K}\alpha$ izvorom. Takođe je korišćen SPECS sistem sa KSP50M rendgenskim izvorom za Focus 500 i PHOIBOS 100 analizatorom energije (SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Berlin, Nemačka), pri 12,5 kV i 12 mA. Uzorci su montirani na lepljivu bakarnu foliju radi obezbeđenja dobrog mehaničkog i električnog kontakta. Anketni XPS spektri (0–1300 eV BE) snimljeni su pri konstantnoj energiji prolaza od 40 eV, energetsom rezolucijom od 0,5 eV i vremenom zadržavanja od 0,2 s, dok su spektri visoke rezolucije snimljeni sa energijom prolaza od 20 eV, korakom od 0,1 eV i vremenom zadržavanja od 2 s.

3.5.5 Mikroskopija atomske sile (AFM)

AFM karakterizacija je sprovedena korišćenjem mikroskopa NTEGRA Prima (NT-MDT), u režimu intermitentnog kontakta, pri ambijentalnim uslovima. Za obradu i kvantitativnu analizu hrapavosti korišćen je softver VSKM 4.0 beta 9.3. Podaci su predstavljeni u režimu visine i otklona, pri veličini skeniranja $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

3.5.6 Merenje kontaktnog ugla sa vodom

Kontaktni ugao sa vodom meren je korišćenjem aparata Digidrop GBKS. Kap vode od 50 μl korišćena je za merenje kontaktnog ugla na sobnoj temperaturi. Merenje je ponovljeno tri puta radi provere ponovljivosti.

3.5.7 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

SEM analiza sprovedena je pomoću uređaja Zeiss Sigma 300 opremljenog EDS detektorom Oxford Instruments X-MaxN SDD, kao i na FESEM mikroskopu Tescan MIRA 3 (Tescan Orsay Holding, Brno-Kohoutovice, Češka).

3.5.8 Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Transmisiona elektronska mikroskopija je izvedena koristeći transmisioni elektronski mikroskop (TEM) (HRTEM-JEOL-JEM-2100F) za karakterizaciju morfologije PEG-Maksena i PU nanokompozita. Tehničke karakteristike su bile: izvor emisije polja, napon ubrzanja: 200 kV, rezolucija: 2,3 Å, jednostruki nagib, dvostruki nagib, nagibna rotacija, krio, tomo držač predmeta (+/- 70°), STEM pod, digitalna akvizicija slike: Gatan RIO16IS 4K*4K CMOS kamera

3.5.9 Specifična površina uzoraka (BET)

Specifična površina određena je BET metodom na osnovu izoterme adsorpcije azota, korišćenjem automatskog sistema Sorptomatic 1990 (Thermo Finnigan), pri -196 °C. Uzorci su prethodno sušeni na 60 °C tokom 24 sata.

3.5.10 Termogravimetrijska analiza (TGA)

TGA analiza izvedena je na uređaju TA Instruments TGA Q500 (Delaware, SAD). Uzorci mase 8–10 mg zagrevani su u intervalu od 25 °C do 700 °C, brzinom od 5 °C/min, pod protokom azota od 60 mL/min.

3.5.11 Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

DSC analiza izvedena je na uređaju TA Instruments K1000 (New Castle, DE, SAD), sa RCS rashladnom jedinicom. Uzorci mase ~5 mg stavljani su u aluminijumske lončice i skenirani od -90 °C do 200 °C, brzinama zagrevanja i hlađenja od 10 i 5 °C/min, pod protokom N₂ od 50 mL/min. Kao referenca korišćen je prazan aluminijumski lončić. Analiza je izvršena pomoću softvera TA Advantage Universal Analysis 2000, verzija 4.5A.

3.5.12 Ispitivanje zatezanjem

Ispitivanje zatezanjem je izvedeno na sobnoj temperaturi korišćenjem Shimadzu EZ-LKS univerzalnog instrumenta za ispitivanje opremljenog sa 5 kN ćelijom za opterećenje. Rezolucija mašine je bila ±0,5% od naznačene vrednosti (unutar 1/500 do 1/1 nominalnog kapaciteta ćelije za merenje), a tačnost detekcije položaja ukrštene glave je bila 0,1%. Uzorci su pripremljeni prema standardu ISO 527-1:2012 1BB i testirani pri brzini od 3 mm/min. Svi uzorci su odstajali na sobnoj temperaturi u eksikatoru 48 sati pre merenja. Tri identična uzorka su testirana za svaku seriju.

Ispitivanje zatezanjem je izvedeno na sobnoj temperaturi, korišćenjem Shimadzu EZ-LX univerzalnog uređaja sa ćelijom za opterećenje od 5 kN. Rezolucija je ±0,5% od nominalne vrednosti, a tačnost pozicije unakrsne glave bila je 0,1%. Uzorci su pripremljeni prema standardu ISO 527-1:2012 (1BB) i testirani pri brzini od 3 mm/min. Pre merenja, uzorci su odležavali 48 sati u eksikatoru. Za svaku seriju testirana su po tri identična uzorka.

3.5.13 Elektrohemijska merenja

Elektrohemijska merenja su sprovedena na Gamri potencijostatu (Gamri, Varminster, PA, SAD). Kapacitivni performansi su testirani korišćenjem simetrične Svagelok T-ćelije sa dve elektrode. Ćelija je sastavljena korišćenjem dve elektrode u sendviču separatorom od staklenih mikrovlakana (GF/A, Vhatmann, UK), nerđajućeg čelika (klasa SAE 316L) i 1 M vodenog rastvora H₂SO₄ kao elektrolita. Ciklična voltometrija je korišćena za ispitivanje elektrohemijskih performansi elektrode. Brzine sweep-a korišćene u eksperimentu bile su 5, 10, 50 i 100 mV/s. Stabilnost kapacitivnosti je merena pomoću galvanostatskog punjenja-pražnjenja sa konstantnom gustinom struje od 1A/g za 1000 ciklusa.

3.5.14 Vremenski razložena laserski indukovana fluorescencija

Optičke karakteristike materijala su merene korišćenjem sistema vremenski razložene laserski indukovane fluorescencije (*time-resolved laser-induced optical spectroscopy*). Zasnovan je na Nd-IAG Vibrant OPO (*Optical Parametric Oscillator*) laseru kao izvoru pobude. OPO izlaz je kontinuirano podesiv u opsegu između 320 nm i 475 nm. Dostupni su i izlazi četvrtog harmonika (266 nm) i drugog harmonika (532 nm). Vremensko trajanje laserskog impulsa je oko 5 ns, a brzina

njegovog ponavljanja je 10 Hz. Vremenski razloženi emisijski spektri uzoraka su dobijeni korišćenjem sistema Hamamatsu streak kamera opremljenog spektrografom. Spektri apsorpcije su dobijeni korišćenjem spektrometra Ocean Optics HR2000. Uzorci su bili pobuđeni halogenom sijalicom od 12 V, 55 W.

4. Rezultati i diskusija

4.1 Primena PMMA-maksena nanokompozita

Dodatak maksena u PMMA dovodi do optičke aktivnosti u vidu emitovanja određene fluorescencije prilikom pobude laserom što otvara mogućnost za primenu u oblasti optoelektronike. U obzir dolaze i senzori kojima se prate reakcije ili procesi koji emituju svetlost (određene vrste enzima ili neke hemijske reakcije). Funkcionalizacijom maksena su poboljšana i mehanička svojstva ali je i ublažen efekat fluorescencije pa bi sledeći korak u istraživanju bio pronalazak odgovarajućeg sredstva koje neće uticati ili će poboljšati optička i istovremeno mehanička svojstva PMMA pošto je pokazano da čisti makseni smanjuju elastičnost.

4.2 Primena funkcionalizovanih maksena u oblasti skladištenja energije

Skladištenje enegije je jedna od oblasti koja se najbrže širi sa početkom novog veka. Makseni su pokazali obećavajuća svojstva u vidu velike specifične kapacitivnosti što ih čini dobrim kandidatom za superkondenzatore. Za ovu primenu se obično ne radi eksfolijacija ultrazvukom već se koriste u stanju nakon ispiranja ili takozvano „blato“ (*eng. MXene mud*). I u ovom obliku su pokazali vrlo zadovoljavajuća svojstva mada se danas uglavnom radi na poboljšanju raznim funkcionalizacijama ili se dodaju nekim drugim materijalima da bi im poboljšali svojstva. Potencijalne primene su superkondenzator ili kao anode za jonske baterije.

4.3 Primena PU-maksena nanokompozita kao senzora naprezanja

Senzori naprezanja ili mehanički senzori postoje u veoma različitim oblicima, počevši od grubih u vagama za velike mase (kamione ili teretne kontejnere) do jako osetljivih senzora vitalnih funkcija (disanje, rad srca). Dve osnovne funkcije mehaničkog senzora jesu odgovarajuća mehanička svojstva i električna provodljivost budući da ovi senzori rade na principu pretvaranja mehaničke energije u električni signal koji se meri. Kod PU-maksena senzora, poliuretana obezbeđuje mehaničku stabilnost i fleksibilnost senzora, dok se makseni nanosi kao površinski sloj koji je provodan. Promenom debljine poliuretana kao i njegovog sastava se može diktirati oblast primene senzora (da li su u pitanju grublji ili osetljiviji). Uz dovoljno tanak film polimera se senzor može primeniti i za praćenje otkucaja srca.

4.4 Specifične metode za karakterizaciju maksena i nanokompozita

Kada se vrše istraživanja koja uključuju maksene, neophodno je primeniti neku od metoda karakterizacije koja će jasno potvrditi da je njihova sinteza uspešna odnosno, da je dobijena željena struktura. Nakon sinteze treba proveriti da li je nagrizanje bilo uspešno. Najčešće korišćena metoda je difrakcija rendgenskih zraka (XRD). Uzorak maksena se osuši i koristi za ispitivanje. Karakteristika $Ti_3C_2T_z$ maksena, koji je i najzastupljeniji, je pik na 8 stepeni koji je vrlo izražen i potiče od rastojanja 2 susedne ravni Ti_3C_2 odnosno 002 ravni. Mogu se uočiti pikovi i od 004 i 006 ravni ali su slabijeg intenziteta. Pozicija ovog pika govori i o veličini tog rastojanja pošto se na osnovu pozicije može izračunati međuslojno rastojanje. Ovo je naročito korisno kada se u pripremi maksena koriste sredstva za interkalaciju pa se na ovaj način može meriti njihov uticaj. U nanokompozitnim i nanohibridnim materijalima dolazi do interkalacije drugog materijala između slojeva te se pik takođe pomera. Pomeraj pika ka nižim vrednostima ukazuje na povećanje međuslojnog prostora. Koristi se još metoda pored XRD-a kao što je SEM ili EDX koji pokazuju karakterističnu strukturu odnosno elementarni sastav maksena.

Kod PMMA nanokompozita sa maksenima koji se koristi u oblasti optike, koristi se vremenski razložena laserski indukovana fluorescencija. Pomoću ove metode se utvrđuje optička aktivnost materijala u realnom vremenu. Materijal se pobudi laserom određene talasne dužine i potom se meri odziv materijala nakon prestanka pobude. Najčešće se meri apsorbanca ili fuorescencija materijala sa promenom vremena. Rezultati dobijeni ovim ispitivanjem su ključni u primenama koje obuhvataju ispitivanje mehanizama nekih enzima, ispitivanja fotosinteze ili mehanizma rekombinacije kod materijala za fotonaponske ćelije.

Materijali koji se koriste kao superkondenzatori se neizostavno moraju okarakterisati pomoću specifičnih elektrohemijskih metoda – ciklična voltometrija i galvanostatsko punjenje/pražnjenje. Ciklična voltometrija služi da se utvrdi elektrohemijska priroda electrode (materijala). Na osnovu izloda krive može se utvrditi da li dolazi do redoks reakcija ili je u pitanju mehanizam dvojnog sloja kada se govori o skladištenju energije. Na osnovu površine ispod krive se može izračunati i specifična kapacitivnost materijala pritom poznavajući i masu elektrode koja se koristi. Za razliku od ciklične voltetrije gde meri promena struje u odnosu na zadatu promenu napona, kod galvanostatskog punjenja/pražnjenja se vrednost struje drži konstantnom odnosno gustina struje je konstanta a meri se promena napona u određenom opsegu. Ovom metodom se prvenstveno određuje specifična kapacitivnost kao i stabilnost pri većem broju ciklusa.

Poliuretanski nanokompoziti sintetisani u ovom doktoratu su predviđeni za upotrebu u oblasti mehaničkih senzora. Ovde se mogu izdvojiti 2 karakteristične metode za ispitivanje potencijalnih senzora, a to su: ispitivanje mehaničkih svojstava (zatezanje) i merenje električne provodljivosti. Na osnovu rezultata ispitivanja zatezanjem dobijaju se informacije o Jangovom modulu, zateznoj čvrstoći, izduženju pri kidanju i može se odrediti i žilavost materijala.

Za nanošenje tankog sloja maksena na PU platformu primenjena je tehnika spin-coating, pri čemu je prvo korišćena brzina od 500 o/min, a zatim 3000 o/min. Nakon svakog sloja, uzorak je sušen u vakuum-pećnici na 50 °C tokom 30 minuta kako bi se omogućilo uklanjanje rastvarača. Kao optimalna konfiguracija za postizanje odgovarajućih električnih karakteristika senzora napreznaja, utvrđena je primena deset slojeva maksena (Slika 51a).

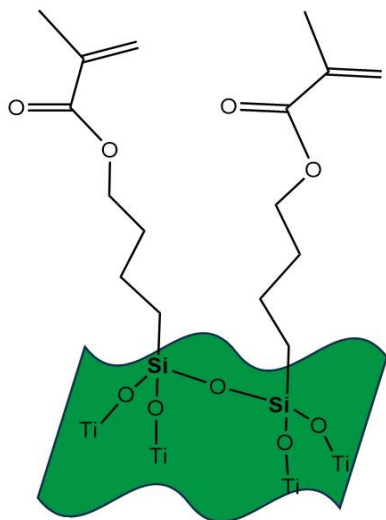
Za realizaciju električnog kontakta, tanak sloj titanijuma je deponovan na određenu regiju senzora pomoću DC magnetronskog raspršivanja (Sputtersphere 822, MRC, Orangeburg, NY, SAD). Mehanička maska korišćena je radi preciznog pozicioniranja i definisanja dimenzija kontaktne površine. Uslovi taloženja za titan bili su: napon 190 V, struja 4 A i pritisak argona 5 mBar. Debljina nanetog sloja titanijuma iznosila je 100 nm. Na Slici 51c prikazan je završni izgled PU-maksena senzora sa nanesenim titanijumskim kontaktima.

U ovom poglavlju biće prikazani rezultati istraživanja tri grupe materijala na bazi maksena. Ispitivana je funkcionalizacija maksena MEMO i PEG silanom, kao i nanokompoziti sa PMMA i PU kao matricom pri čemu su korišćeni čisti i funkcionalizovani makseni. Prvo su predstavljene metode koje se tiču same funkcionalizacije maksena i nekih njihovih karakteristika. Nakon toga, po poglavljima će biti predstavljeni rezultati funkcionalizovanih maksena kao superkondenzatora, potom nanokompozit sa PMMA, kao i nanokompoziti sa PU matricom. Ovaj deo obuhvata optimizaciju sinteze PU-maksena nanokompozita, seriju PU nanokompozita sa funkcionalizovanim maksenom (PEG silan) i primenu PU/maksena nanokompozita kao mehaničkog senzora.

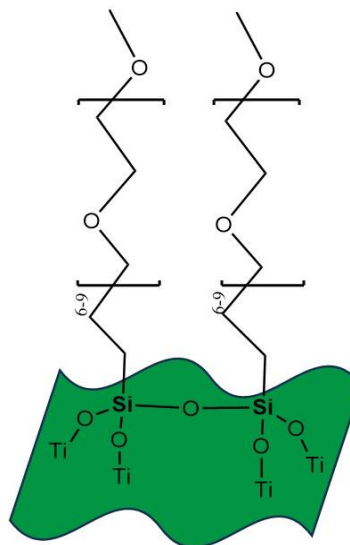
4.5 Karakterizacija čistih maksena i maksena funkcionalizovanih MEMO i PEG silanom

Slika 14 predstavlja šematski prikaz interakcije između MEMO i PEG silana sa površinom maksena. Pretpostavlja se da silani formiraju veze preko hidrolizovanih metoksi grupa, na šta ukazuje prisustvo Si-O-Ti i Si-O-Si veza, u skladu sa prethodno objavljenim istraživanjima⁸³⁻⁸⁵. Slika 15 prikazuje šematski i pojednostavljen mehanizam reakcije između PEG silana i maksena. Tokom procesa tzv. „hidrolitičke kondenzacije“ (Slika 15), metoksi grupe prisutne u silanu (-OCH₃) prvo hidrolizuju formirajući silanolne (-SiOH) grupe⁸³. U narednom koraku, silanolne grupe međusobno reaguju kondenzacijom i dehidratacijom i formiraju oligomere (Slika 15), dok -OH grupe u oligomerima reaguju sa -OH grupama na površini maksena, formirajući prelazno stanje. Na kraju, kovalentne veze Ti-O-Si nastaju dehidratacionom kondenzacijom (Slika 15)⁸⁴.

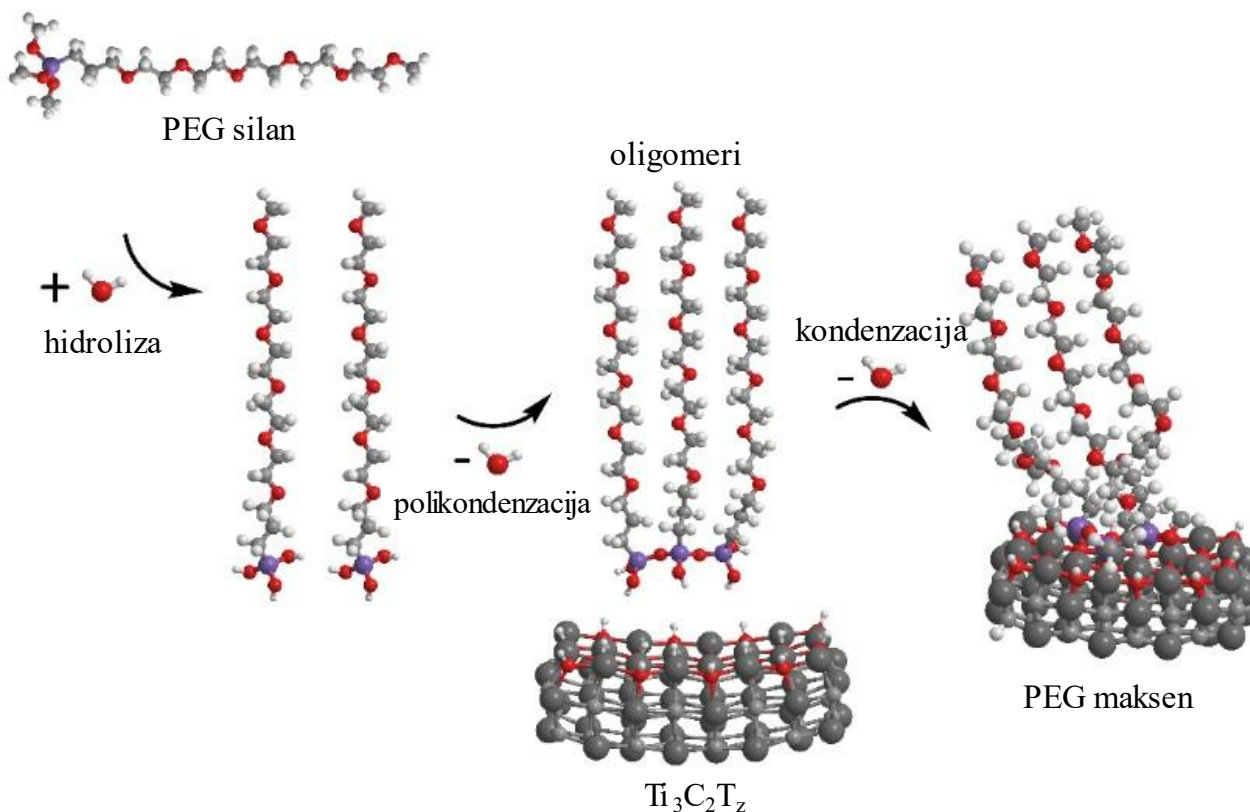
a) MEMO silan



b) PEG silan



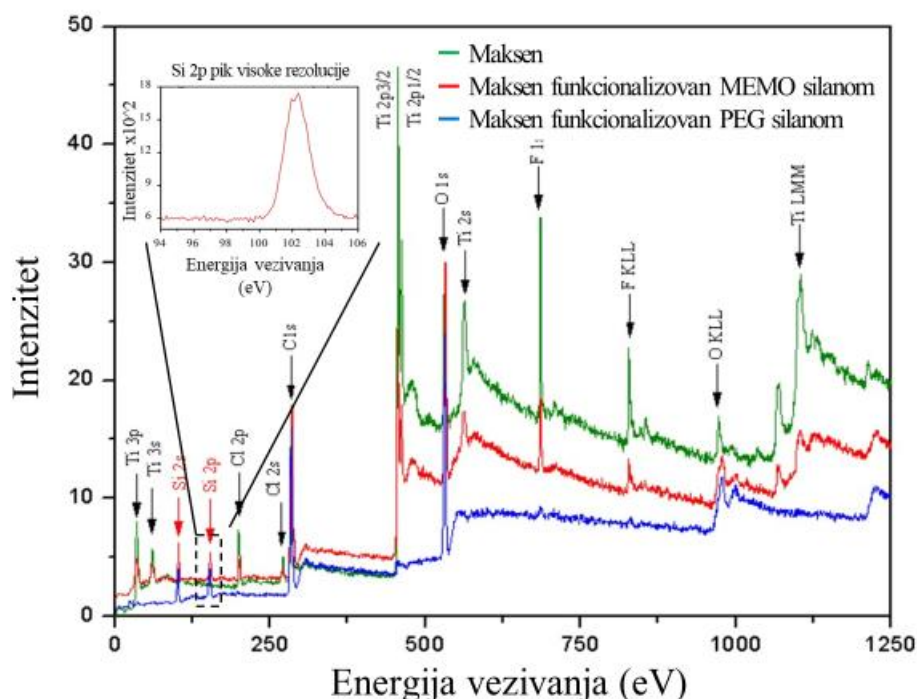
Slika 14 - Šematski prikaz vezivanja silana za maksen a) MEMO silan, b) PEG silan. Prema⁸⁶



Slika 15 – Šematski prikaz reakcije PEG silana sa maksenom kroz hidrolizu, polikondenzaciju i kondenzaciju gde je krajnji produkt funkcionalizovani maksen. Prema⁸⁶

Na Slici 16 prikazani su pregledni XPS spektri funkcionalizovanog i čistog maksena, sa označenim fotoelektronskim linijama. Pored linija koje potiču od titanijuma (Ti2s, Ti2p, Ti3s, Ti3p), ugljenika (C1s) i kiseonika (O1s) kao radivnih elemenata i njihovih Oževih linija (OKLL, TiLMM),

spektri takođe sadrže fluor (F1s) i fotoelektronske linije hlora (Cl2s, Cl2p) koje potiču iz postupka pripreme Ti_3C_2 maksena korišćenjem metode LiF/HCl⁸⁷. Osim toga, linije silicijuma (Si2s i Si2p) primećene su na oko 154 i 102 eV, redom, u spektrima maksena funkcionalizovanog silanom (crvene i plave linije na Slici 16). Spektar visoke rezolucije Si2p linije, predstavljen posebno na Slici 16, potvrđuje uspešnu funkcionalizaciju maksena sa silanima^{88,89}.



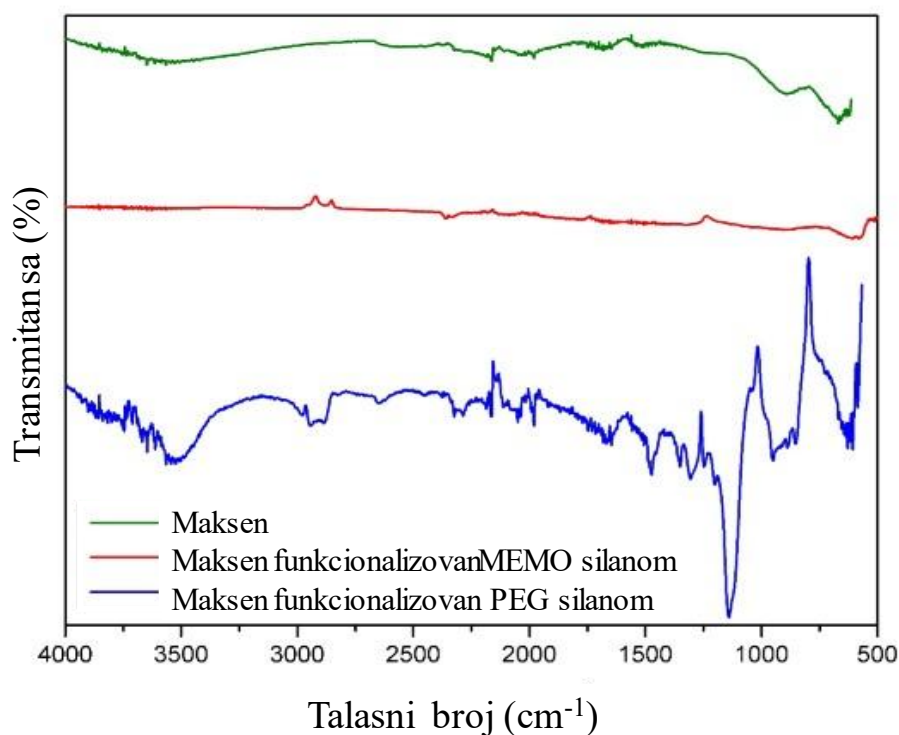
Slika 16 - Pregledni spektri čistog maksena, maksena funkcionalizovanog MEMO silanom, maksena funkcionalizovanog PEG silanom i umetnut dijagram Si2p pika visoke rezolucije. Prema⁸⁶

Nefunkcionalizovani i površinski funkcionalizovani PEG-maksen sa prosečnim međuslojnim prostorom od 1,57 nm, o čemu svedoče TEM slike (Slika 6.1 Prilog) sintetizovani su i korišćeni za pripremu poliuretan/PEG-maksen nanokompozita (PUMP). PEG-maksen ima specifičnu površinu od 25 m²/g, izmereno pomoću BET metode, dok čist maksen ima 5 m²/g.

4.6 Primena maksena funkcionalizovanih sa PEG i MEMO silanom za skladištenje energije

4.6.1 FTIR funkcionalizovanih maksena

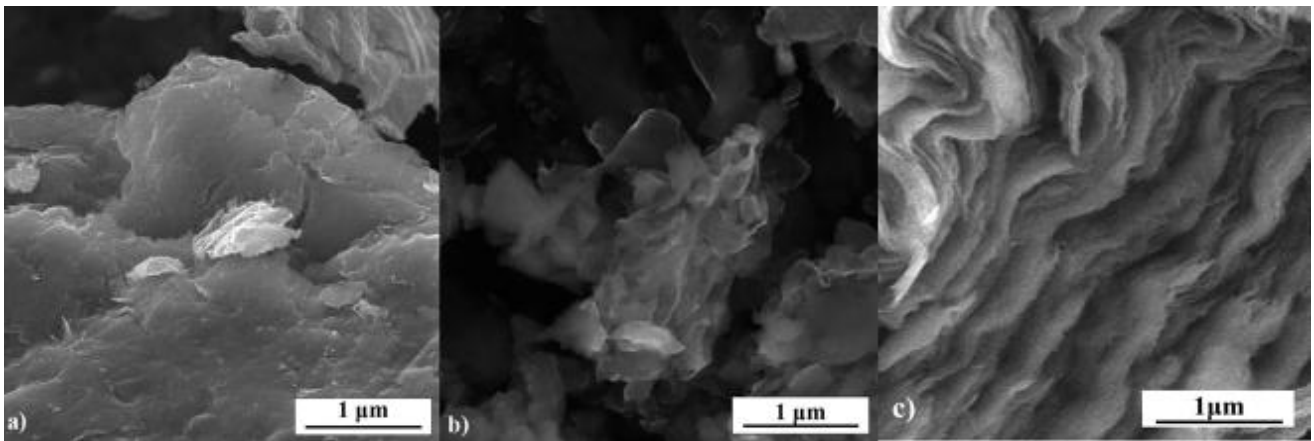
Infra crvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) je korišćena radi potvrde prisustva silana na površinu maksena. U spektru nemodifikovanog maksena, široki apsorpcioni pik pri 3500 cm⁻¹ odgovara hidroksilnim grupama na površini, koje nastaju tokom procesa nagrivanja. Kod čistog maksena nisu zabeleženi pikovi karakteristični za funkcionalne grupe, dok su kod funkcionalizovanog materijala uočeni novi pikovi pri 2950 cm⁻¹ i 1470 cm⁻¹, koji se pripisuju C–H istezanju i savijanju, što ukazuje na uspešnu funkcionalizaciju maksena silanima⁸⁵. Pored toga, Ti–O vibracije detektovane su u opsegu od 550 do 700 cm⁻¹ za čisti maksen. Obe vrste silana pokazuju karakteristične pikove Si–O–Si i Si–O–Ti veza, koje nastaju tokom hidrolize i kovalentnog vezivanja na površinu maksena preko atoma titana. Na formiranje Si–O–Ti veze u funkcionalizovanom materijalu dodatno ukazuju pikovi registrovani u opsegu od 950–700 cm⁻¹^{90,91}. Prisustvo C–F veza na površini maksena potvrđeno je pikom na 1300 cm⁻¹, dok je istezanje C–O veza uočeno na 1050 cm⁻¹. Karakterističan pik pri 1700 cm⁻¹, koji potiče od karbonilne grupe (C=O) iz MEMO silana, dodatno potvrđuje uspešnu modifikaciju⁹². Svi navedeni pikovi potvrđuju funkcionalizaciju maksena i uspešno vezivanje silana.



Slika 17 - FTIR spektri čistog maksena, maksena funkcionalizovanog MEMO silanom i maksena funkcionalizovanog PEG silanom. Prema⁸⁶

4.6.2 SEM funkcionalizovanih maksena

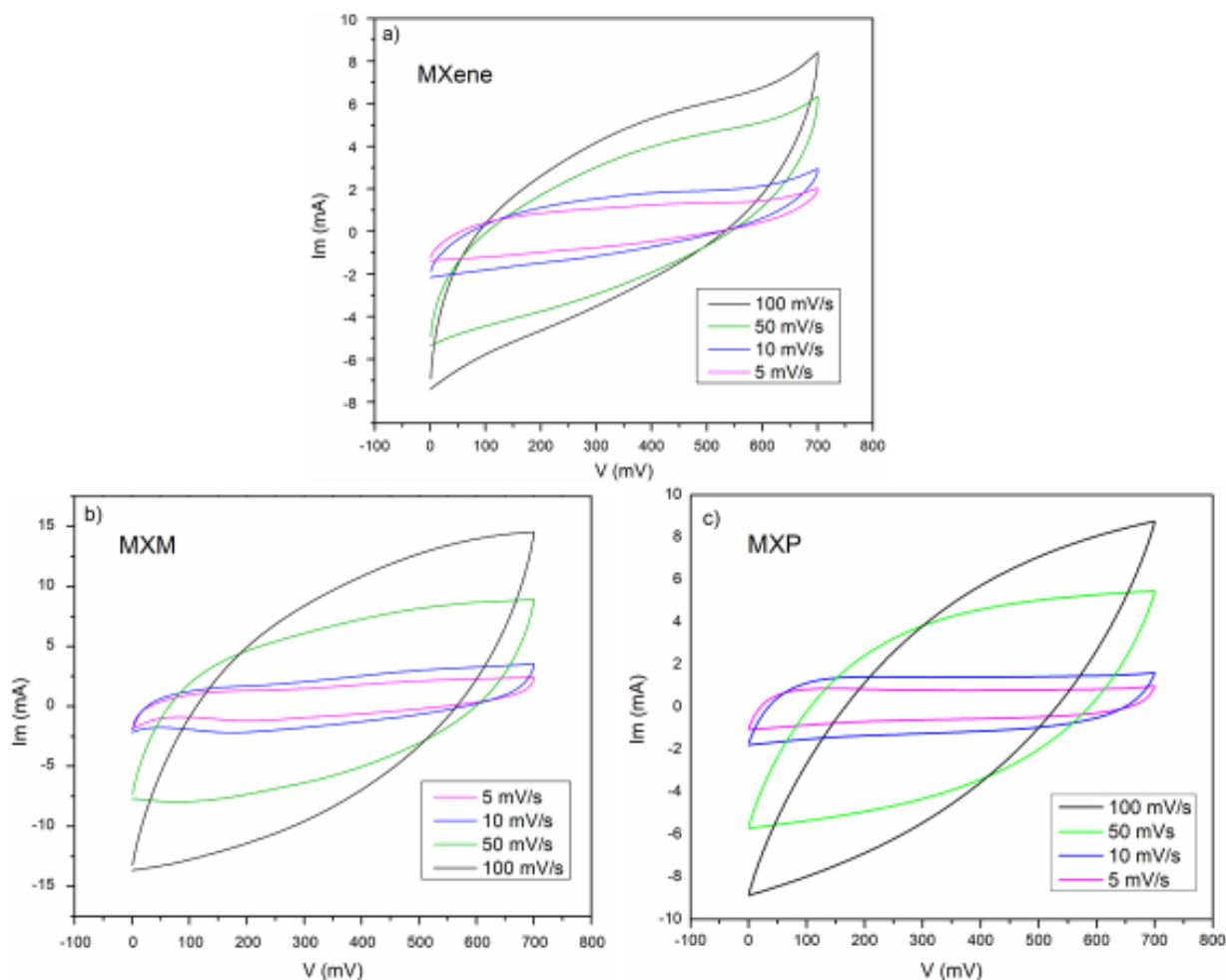
SEM slike čistog i funkcionalizovanog maksena (MEMO i PEG silanom) su prikazane na Slici 18. Nakon nagrivanja, slojevita struktura maksena je kompaktna usled jakih Van der Valsovih sila koje deluju između slojeva. Ultrazvučni tretman omogućava delaminaciju, povećavajući međuslojni razmak. Proces vakuumske filtracije, primenjen za pripremu elektroda, dovodi do ponovnog slaganja nanoljuspi. Ipak, primećuju se značajne razlike između čistog i funkcionalizovanog maksena. Na Slici 18a prikazani su aglomerati raslojanih nanolistova čistog maksena, koji su se verovatno ponovo organizovali tokom filtracije. Nasuprot tome, Slika 18b prikazuje nakupine funkcionalizovanog maksena koje izgledaju labavije i naboranije, što se pripisuje kiselj sredini (pH ~ 3,5 u sirćetnoj kiselini) korišćenoj tokom funkcionalizacije⁸⁶ Pošto su isti uslovi primenjeni i za funkcionalizaciju sa PEG silanom, slična morfologija je uočena i na Slici 18c. Povećani međuslojni razmak pogoduje lakšem prodiranju elektrolita i transportu nosilaca naelektrisanja unutar strukture⁹³. SEM analiza potvrđuje funkcionalizaciju maksena i uspešno vezivanje silana.



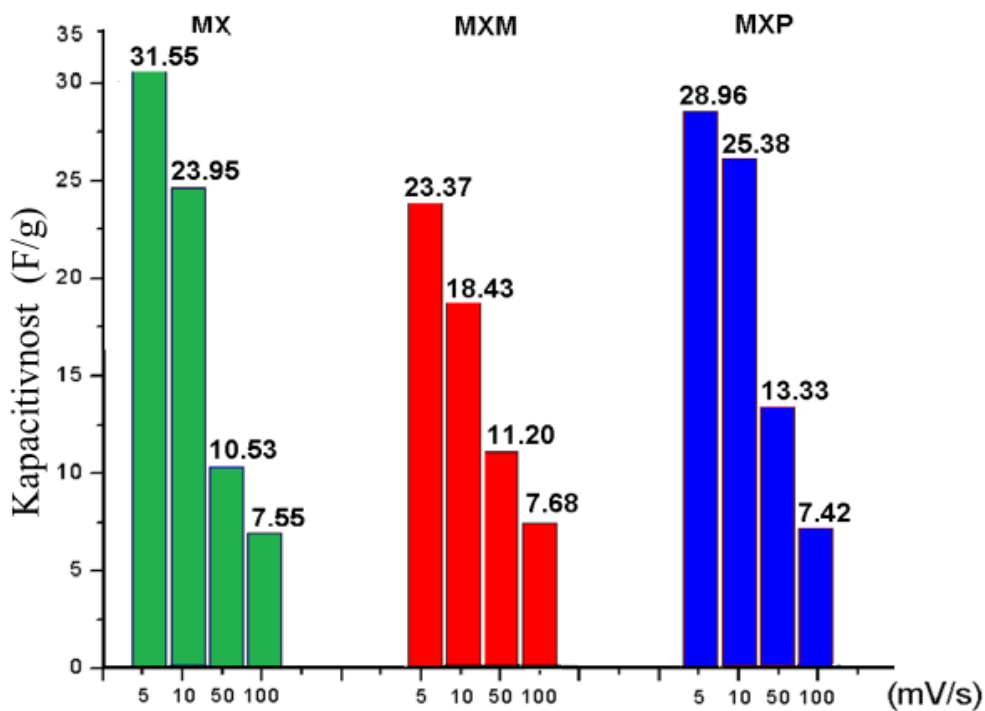
Slika 18 - SEM slike a) čistog maksena, b) maksena funkcionalizovanog MEMO silanom i c) maksena funkcionalizovanog PEG silanom. Prema⁸⁶

4.6.3 Ciklična voltametrijia funkcionalizovanih maksena

Na Slici 19 prikazani su ciklični voltamogrami za sve serije pri različitim brzinama skeniranja. Izabrani napon opsega temelji se na prethodno uočenoj nestabilnosti materijala van tog raspona. Nagnuti oblik voltamograma kod svih serija ukazuje na prisustvo unutrašnjeg otpora. Kao elektrolit korišćen je rastvor 1 M H₂SO₄. Pošto je osnovni mehanizam skladištenja energije kod maksena mehanizam električnog dvojnog sloja, odsustvo redoks pikova na voltamogramima potvrđuje ovu pretpostavku. Funkcionalizacija značajno doprinosi povećanju specifične površine, što se postiže razdvajanjem slojeva i stvaranjem naborane strukture. S obzirom da je u obe serije korišćena kisela sredina, do izražaja dolaze razlike u strukturi silana. PEG silan, sa linearnim poli(etilen-oksidnim) lancem, omogućio je veću kapacitivnost pri nižim brzinama skeniranja, dok je MEMO silan, sa razgranatom metakrilatnom grupom, doveo do nižih vrednosti. Ovo je u skladu sa pretpostavkom da strukture sa manjim steričkim smetnjama doprinose boljoj dostupnosti površine za skladištenje energije⁹⁴.



Slika 19 - Ciklični voltamogrami pri različitim brzinama skeniranja za : a) čist maksen, b) maksen funkcionalizovan MEMO silanom i c) maksen funkcionalizovan PEG silanom. Prema⁸⁶

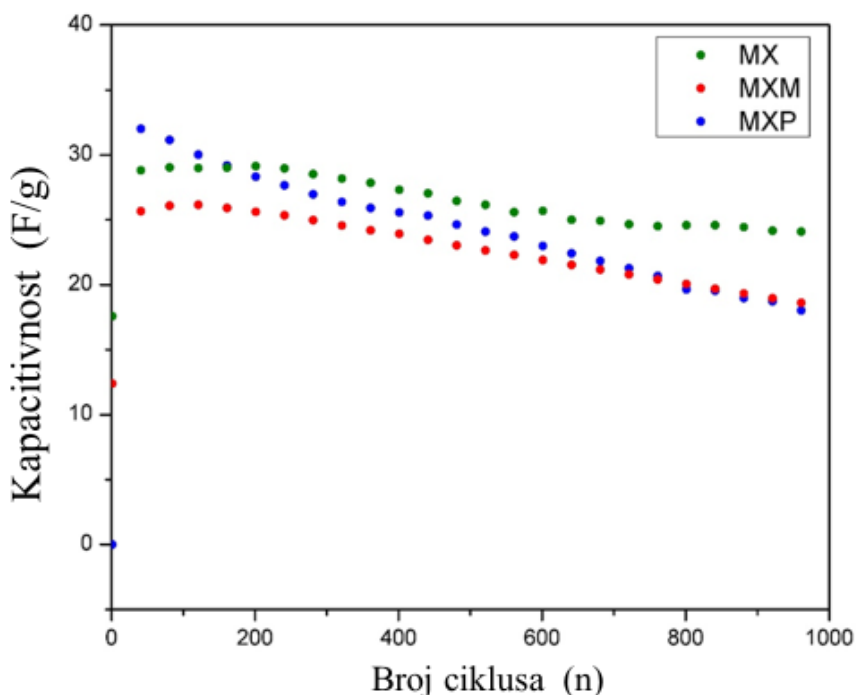


Slika 20 - Vrednosti kapacitivnosti za čist maksen (MX), maksen funkcionalizovan MEMO silanom (MXM) i maksen funkcionalizovan PEG silanom (MXP). Prema⁸⁶

Na Slici 20 prikazane su izračunate vrednosti kapacitivnosti po jedinici mase elektroda za čisti i funkcionalizovani maksen. Kapacitivnost je određena iz površine ispod voltamograma korišćenjem funkcije brzog integrisanja, koja daje ukupno naelektrisanje uključeno u proces, a zatim se ta vrednost deli sa potencijalnim opsegom i brzinom skeniranja, uz množenje faktorom korekcije 4, u skladu sa eksperimentalnom postavkom ⁹⁵. Elektroda funkcionalizovana MEMO silanom pokazuje viši kapacitet pri brzinama od 100 mV/s i 5 mV/s, dok je pri ostalim brzinama taj kapacitet niži. Ukupno posmatrano, PEG silan daje veće kapacitete, što ukazuje na njegovu veću efikasnost u poboljšanju elektrohemijskih performansi ⁹⁶.

4.6.4 Ciklično punjenje i pražnjenje funkcionalizovanih maksena

Slika 21 prikazuje promene kapacitivnosti tokom 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja pri konstantnoj gustini struje od 1 A/g. Kao što je i očekivano, kod svih ispitivanih uzoraka uočen je postepen pad kapaciteta. Čisti maksen zadržava približno 90% početne kapacitivnosti. PEG silan daje više početne vrednosti kapacitivnosti, ali pokazuje nižu stabilnost u poređenju sa čistim materijalom. Zadržane vrednosti iznose 79% za MEMO i 66% za PEG seriju. Zanimljivo je da kod PEG silana dolazi do porasta kapacitivnosti tokom prvih 100 ciklusa, što se pripisuje dodatnom efektu uvođenja silana, čije je prisustvo potvrđeno i drugim analitičkim metodama. Manja sterička zapreka funkcionalne grupe omogućava veći doprinos ukupnoj kapacitivnosti ⁹⁷. Pretpostavlja se da novoformirana struktura tokom ciklusa delimično degradira ili kolabira. Iako PEG-funkcionalizovani maksen pokazuje manju zadržanost kapaciteta posle 1000 ciklusa, u početnoj fazi ciklizacije uočava se povoljno ponašanje u vidu povećane kapacitivnosti.



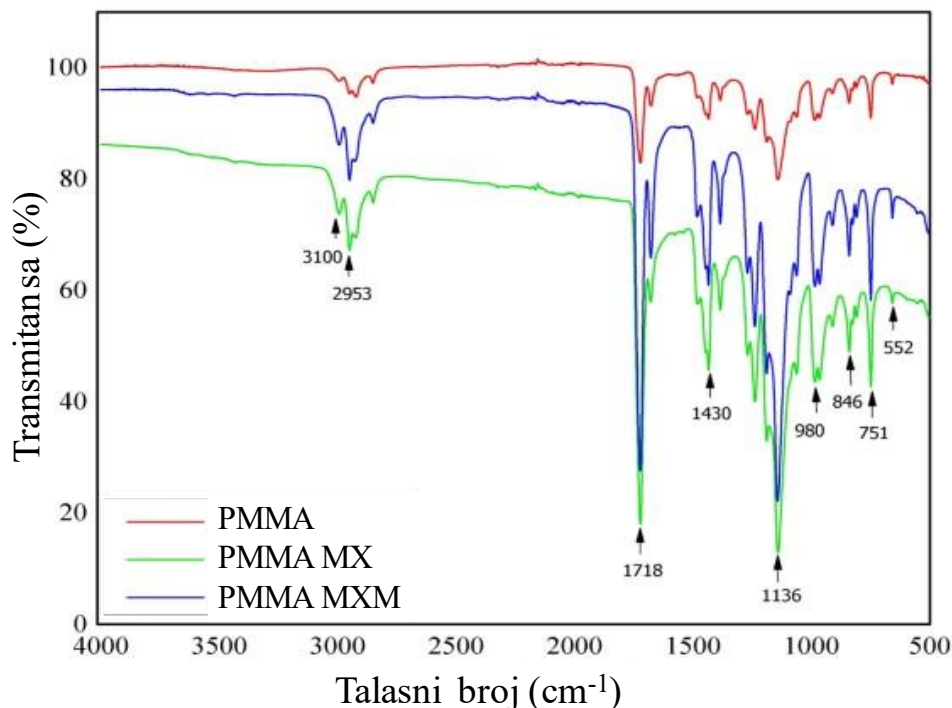
Slika 21 - Kapacitivnosti materijala u odnosu na broj ciklusa punjenja/pražnjenja pri gustini struje od 1A/g za čist maksen (MX), maksen funkcionalizovan MEMO silanom (MXM) i maksen funkcionalizovan PEG silanom (MXP). Prema⁸⁶

4.7 PMMA nanokompoziti na bazi maksena funkcionalizovanih MEMO silanom

4.7.1 FTIR PMMA/MEMO-maksen nanokompozita

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) korišćena je za potvrdu funkcionalizacije maksena MEMO silanom (Slika 22). Karakterističan širok pik oko 3500 cm^{-1} , koji se pripisuje prisustvu hidroksilnih grupa ili zarobljene vode, uočen je u spektru nemodifikovanog maksena. Nestanak ovog pika u spektru funkcionalizovanog maksena može se povezati sa prisustvom

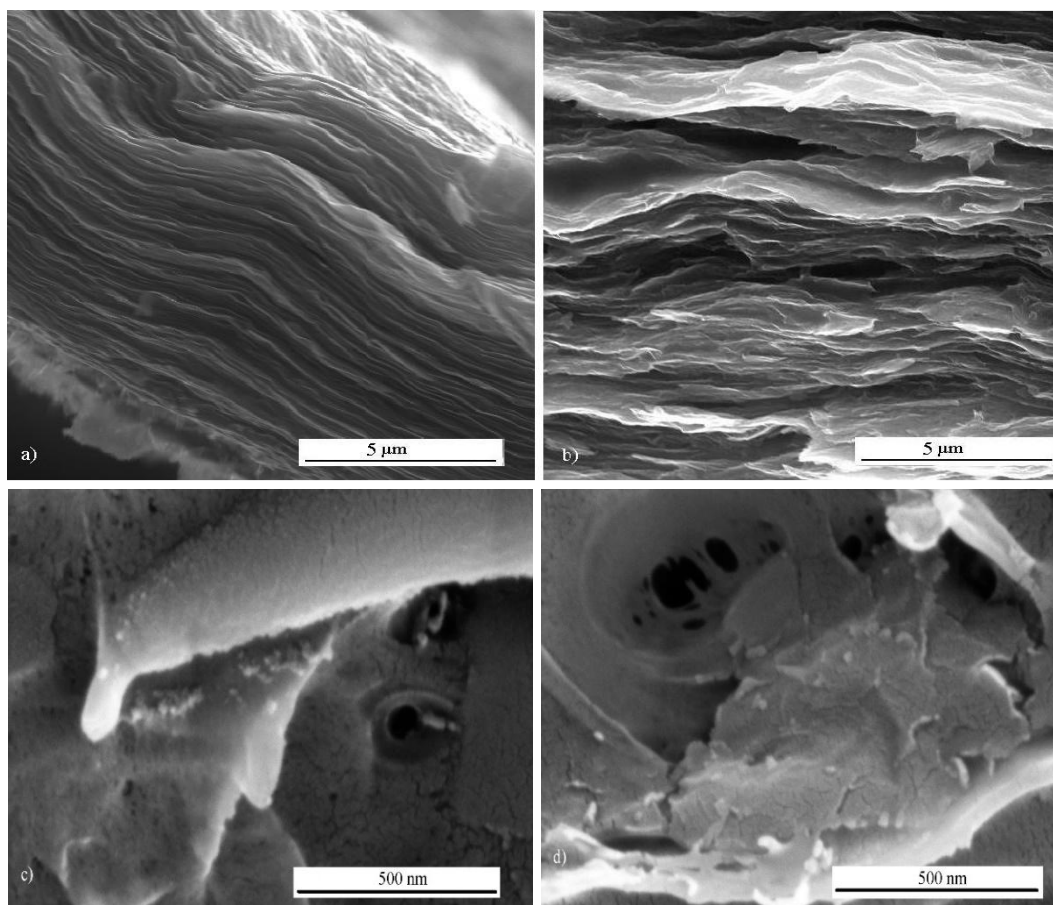
terminalnih -OH grupa silanola iz MEMO silana^{98,99}. FTIR spektri kompozitnih uzoraka prikazani su na Slici 23. Karakteristični pikovi za PMMA se javljaju na 1718 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) i 1430 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$). Trake na 2953 cm^{-1} odgovaraju istežanju metil grupe (CH_3). Pik na 1136 cm^{-1} odgovara vibracijama estarske grupe $\text{C}-\text{O}$ ⁹⁹. Pik na 980 cm^{-1} odgovara estarskim vezama, a pikovi na 751 i 846 cm^{-1} predstavljaju istežanje ($\text{C}-\text{C}$) veze¹⁰⁰. Spektri serije sa maksenom imaju novi pik koji odgovara vibracijama istežanja $\text{Ti}-\text{O}$ i pomera se na 552 (596) cm^{-1} ¹⁰¹. Takođe, nov široki pik sa centrom na $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ je prisutan u ovim spektrima i može se pripisati $\text{Ti}-\text{OH}$ vezi¹⁰².



Slika 22 - FTIR spektri čistog polimera i nanokompozita sa čistim i funkcionalizovanim maksenom. Prema⁸²

4.7.2 SEM PMMA/MEMO-maksen nanokompozita

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) korišćena je za ispitivanje strukture čestica. Uzorci čistog i funkcionalizovanog maksena pripremljeni su vakuum-filtracijom i prikazani na Slici 23. U oba slučaja uočava se kompaktna struktura, što se pripisuje ponovnom slaganju nanoljuspi tokom filtracije. Međutim, funkcionalizovani maksen (Slika 23b) pokazuje labaviju, zgužvanu strukturu, što je rezultat kisele sredine ($\text{pH} \sim 3$) u kojoj je izvršena hidroliza MEMO silana¹⁰³. Pored toga, nakon funkcionalizacije, molekuli silana su se vezali za površinu ljuspica, što takođe dovodi do povećanog razmaka između slojeva maksena^{103,104} i to je, predstavljeno na Slici 23. Radi potvrde boljeg uklapanja funkcionalizovanog maksena sa PMMA matricom, SEM snimci oba tipa kompozita prikazani su na Slikama 23c i 23d. U uzorku PMMA-MX (Slika 23c) uočeni su aglomerati nanočestica maksena, dok je kod PMMA-MXM (Slika 23d) raspored nanoljuspi ravnomerniji, bez vidljive aglomeracije.



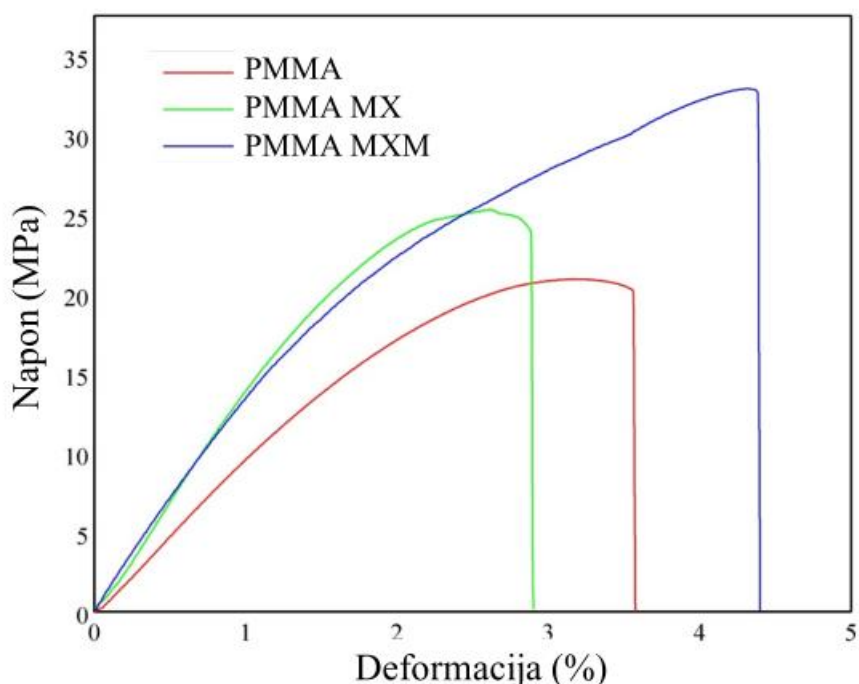
Slika 23 - SEM slike a) maksena, b) funkcionalizovanog maksena, c) poprečnog preseka PMMA-MX, d) poprečnog preseka PMMA-MXM. Prema⁸²

4.7.3 Ispitivanje istezanjem PMMA/MEMO-maksen nanokompozita

Reprezentativne krive iz ispitivanja zatezanjem prikazane su na Slici 24, a prosečne vrednosti predstavljene u Tabeli 2. Iz oblika krivih zatezanja može se videti da Jangov moduli, izračunati kao nagib linearnog preseka krive napon-deformacija u opsegu napona od 0,5-2,5 MPa, raste za oba PMMA-MX i PMMA-MXM. Međutim, napon pri prekidu je niži za PMMA-MXM. Ovo se može objasniti nekompatibilnošću između maksena i PMMA, što dovodi do toga da nanoljuspe maksena služe kao koncentratori naprezanja i uzrokuju mikro pukotine tokom deformacije. Bolja veza između MEMO silana funkcionalizovanog maksena i PMMA postiže se u PMMA-MXM kompozitu, što rezultira poboljšanim prenosom opterećenja sa matrice na ojačanja. Kao rezultat, raste naprezanje pri kidanju i zatezna čvrstoća za PMMA-MXM, a samim tim i njegova žilavost se poboljšava.

Prosečne vrednosti mehaničkih svojstava određene testovima zatezanja, zajedno sa odgovarajućim standardnim devijacijama, prikazane su u Tabeli 2. U poređenju sa rezultatima nekih drugih maksen-polimer nanokompozita i PMMA nanokompozita sa drugim nanočesticama, naši materijali prate trend povećanja vrednosti Jangovog modula i zatezne čvrstoće dobijene u radu Zhang i saradnika¹⁰⁵⁻¹⁰⁶. Gledajući relativno poboljšanje Jangovog modula, u ovom radu je postignuto povećanje od 22,1% za PMMA-MX i 27,6% za PMMA-MXM, što je u skladu sa drugim studijama, npr. povećanje od 38,9% u radu Liu i saradnika¹⁰⁵ i radu Ma i saradnika 33% u¹⁰⁶. Povećanje zatezne čvrstoće bilo je 9% za PMMA-MX i skoro 40% za PMMA-MXM. U poređenju sa drugim maksen-polimer kompozitima sa sličnim mas.% sadržaja punila, termoplastični poliuretani (TPU) sa 1 mas.% ima povećanje zatezne čvrstoće za 25%¹⁰⁷, dok za 0,5 mas.% maksena u vodenoj disperziji poliuretana i polietilenu visoke gustine povećanje je bilo 25% i 65%, redom¹⁰⁷. Za nanokompozite sa 1 mas.% grafen-oksida u TPU i 5,4 mas.% u PVA, povećanje zatezne čvrstoće je bilo 40% odnosno 87%¹⁰⁸. Pored toga, teorijsko predviđanje modula elastičnosti može se izračunati korišćenjem

Halpin-Tsai-ovog mikromehaničkog modela koji vodi do vrednosti od 2152 MPa, što je uporedivo sa vrednostima koje su dobijene za PMMA-MX i PMMA -MXM.



Slika 24 - Dijagram napon-deformacija za čist PMMA, PMMA-MX i PMMA-MXM. Prema⁸²

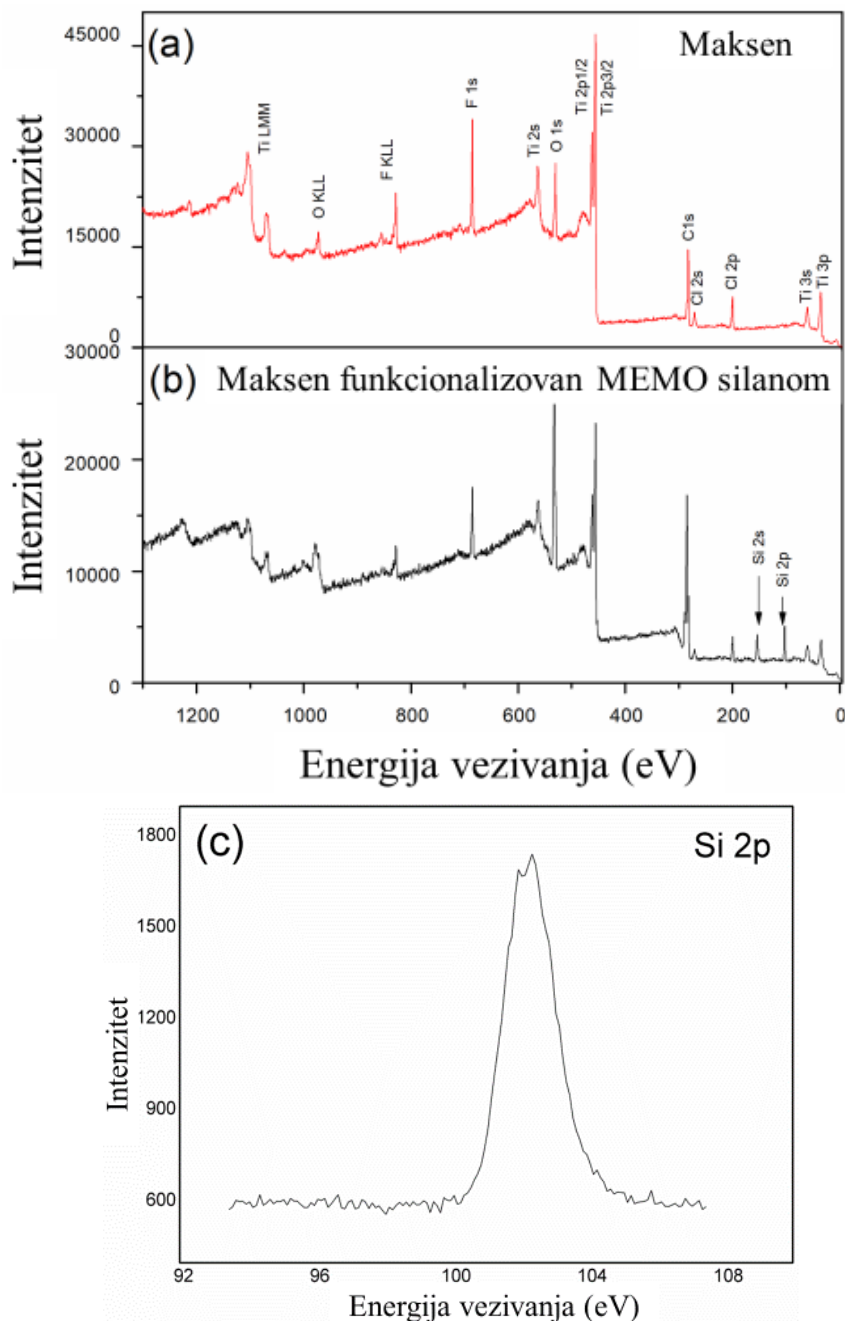
Da bi se izrazila pouzdanost rezultata mehaničkog ispitivanja, izračunata je standardna devijacija i greška pri merenju. Analiza tačnosti merenja zatezne čvrstoće izvedena je metodom koju je definisao Klisz^{109, 110}. Na osnovu mašinske tačnosti, standardna nesigurnost za zateznu čvrstoću je izračunata kao $u=0,18$ MPa¹¹¹. Za deformaciju, standardna nesigurnost je izračunata kao u (Str)=0,21%¹¹¹. Nesigurnost merenja je parametar za distribuciju verovatnoće greške u kontekstu uticaja na tačnost instrumenta. Greška pri merenju je manja od standardne devijacije, kao što se može videti iz Tabele 2, pa se uticaj instrumenta na grešku može smatrati malim. U stvari, i na standardnu devijaciju i na grešku pri merenju značajno utiče broj uzoraka u proceduri ispitivanja¹¹¹.

Tabela 2 - Srednje vrednosti Jangovog modula, zatezne čvrstoće i izduženja pri kidanju sa odgovarajućim standardnim devijacijama

Materijal	Jangov modul, MPa	Zatezna čvrstoća, MPa	Izduženje pri kidanju, %
PMMA	1015,22±182,29	21,98±1,48	3,63±0,67
PMMA-MX	1235,81±192,21	23,96±1,88	2,33±0,41
PMMA-MXM	1291,75±164,68	30,05±4,06	3,96±0,50

4.7.4 XPS PMMA/MEMO-maksen nanokompozita

Spektri čistog i funkcionalizovanog maksena su predstavljeni na Slikama 25a i 25b, redom. Glavne fotoelektronske linije elemenata Ti, O i C su jasno uočene i označene zajedno sa njihovim Ožeovim linijama. Linije na oko 685 eV, 270 eV i 200 eV pripadaju F1s, Cl2s i Cl2p, redom, koje potiču od primene „MILD“ metode. Nakon funkcionalizacije MEMO silanom (Slika 7b), se pojavljuju dodatne linije koje odgovaraju silicijumu (Si 2s i Si 2p), koje su označene strelicama, primećene na oko 154 eV i 102 eV. Region Si 2p snimljen u visokoj rezoluciji je predstavljen na Slici 25c, što potvrđuje prisustvo silana na površini maksena.

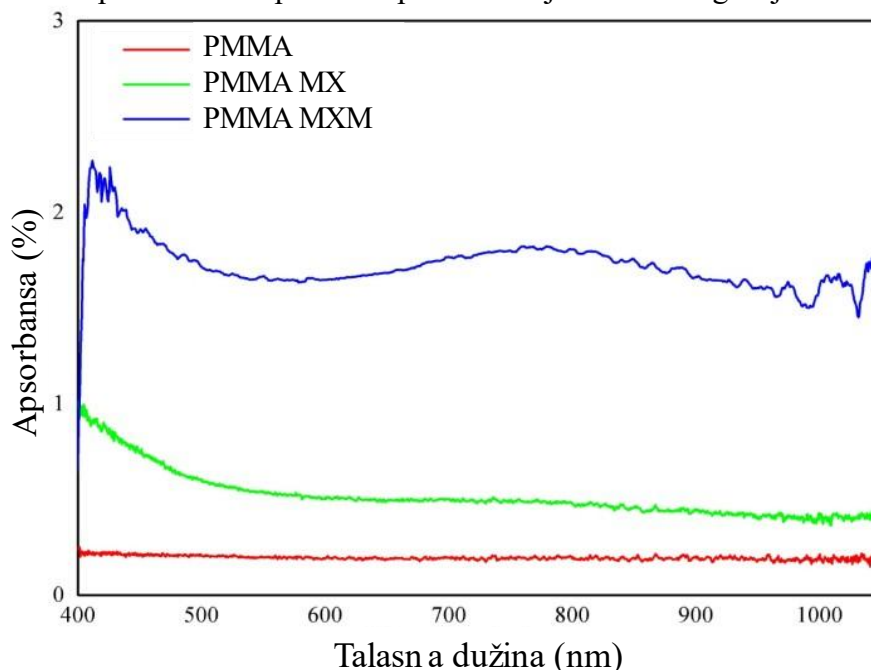


Slika 25 - Pregledni spektri a) čistog i b) funkcionalizovanog maksena i c) spektar visoke rezolucije silicijuma za 2p liniju iz spektra funkcionalizovanog maksena. Prema⁸²

4.7.5 Apsorbanca PMMA/MEMO-maksen nanokompozita

Spektri apsorpcije PMMA, PMMA-MX i PMMA-MXM prikazani su na Slici 26. Zbog niskih nivoa signala u UV i IR regionima, odgovarajući delovi izmerenih spektara imaju dosta šuma. Stoga

je skraćeni opseg talasnih dužina predstavljen na Slici 26 spektra koji su prvobitno izmereni u opsegu između 300 nm i 1100 nm. Spektri apsorpcije uzoraka maksena imaju slične oblike kao spektri apsorpcije dobijeni od strane istraživačke grupe Maleski i saradnika ⁴⁷, gde je predstavljen spektar maksena na površini safira. U opsegu od 300-400 nm, spektar je sa mnogo šuma zbog disperzije maksena u PMMA i izvesnog slabljenja signala. Može se videti da funkcionalizovani makseni u PMMA pokazuje veću apsorpciju u oblasti od 800 nm, slično kao u rezultatima ⁴⁷, dok je za čisti maksen apsorpcija u ovom regionu niža. Apsorpcija PMMA je skoro ravna u celoj oblasti. Pik apsorpcije na 800 nm primećen u PMMA-MXM pripisuje se inherentnim međupojasnim prelazima van ravni ⁴⁷. Vizuelne promene kompozita su prikazane njihovom fotografijom na Slici 27.



Slika 26 - Apsorpcioni spektar za čist PMMA, PMMA-MX i PMMA-MXM. Prema⁸²

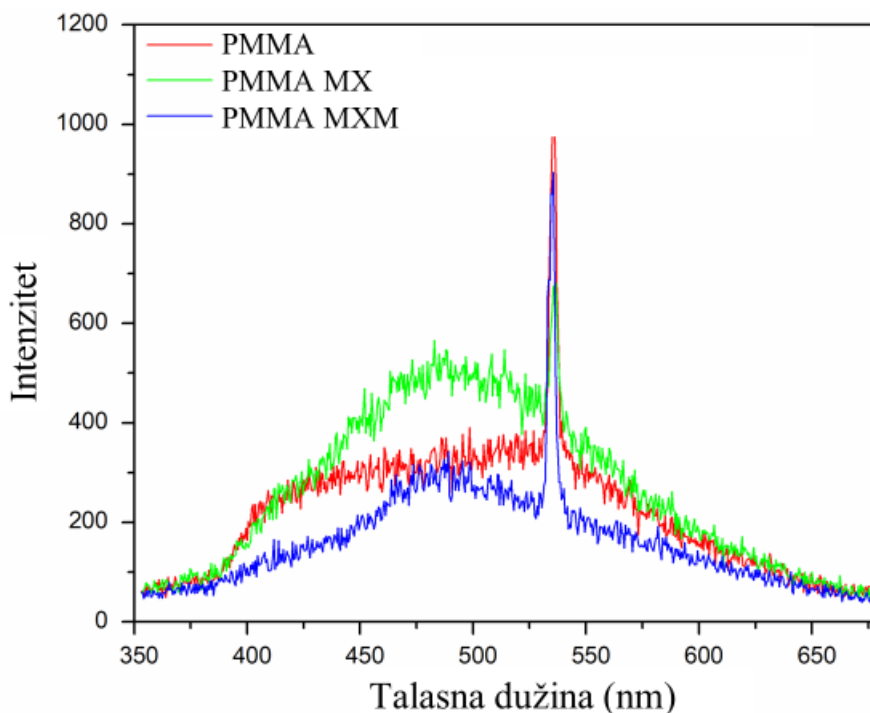


Slika 27 – Fotografije uzoraka PMMA, PMMA-MX i PMMA-MXM. Prema⁸²

4.7.6 Vremenski razložena laserski indukovana fluorescencija PMMA/MEMO-maksena nanokompozita

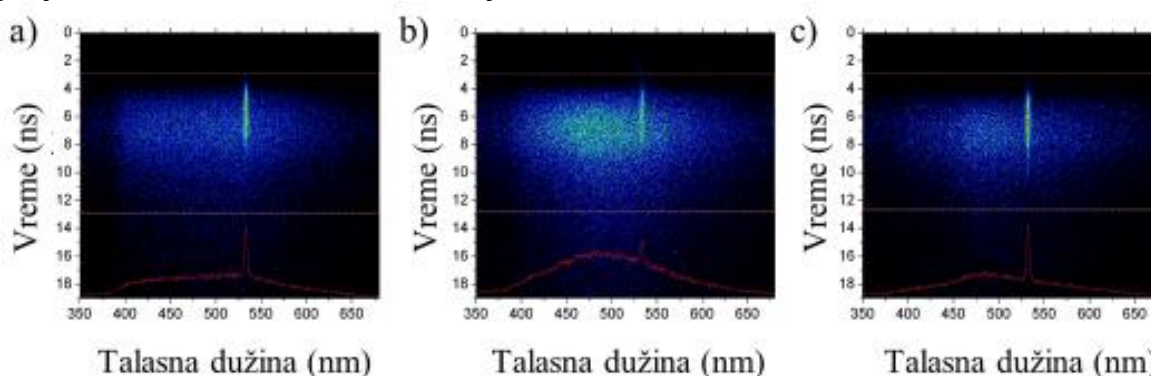
Vremenski razložena laserski indukovana fluorescencija čistog PMMA, maksena u PMMA i MEMO silan funkcionalizovanog maksena u PMMA korišćenjem ekscitacije od 266 nm prikazana je na Slici 28. Veoma jak pik na 532 nm odgovara spektrometerska difrakciona rešetka drugog reda „privid“ laserske ekscitacije na 266 nm. Zbog njihove relativno male apsorpcije, pošto makseni imaju umereni kvantni prinos (8,9% u Mittal i saradnici ¹¹²), oni takođe ispoljavaju mali intenzitet fluorescencije. Kao što je prikazano u rezultatima Zang i saradnika ¹¹³, makseni imaju širokopojasnu emisiju fluorescencije u opsegu 400-600 nm. Pik emisije PMMA-MX je najviši i blago je pomeren ka crvenoj oblasti na veće talasne dužine. Međutim, taj pik se kod PMMA-MXM ponovo plavo pomera i pojavljuje se na skoro istoj talasnoj dužini kao u spektru čistog PMMA. Ovaj uticaj modifikacije silana je već primećen u ranijem istraživanju ⁶⁴ i može se pripisati modifikaciji silana koja utiče na bolju prostornu organizaciju modifikovanih maksena u polimernoj matrici. Spektri fluorescencije maksena imaju oblike veoma slične spektralnim oblicima predstavljenim kod Mittal i

saradnika ¹¹², gde su makseni nanoljuspe korišćene za selektivnu i osetljivu detekciju fluorescencije Ag⁺ i Mn²⁺ jona.



Slika 28 - Intenzitet emisije (integrisan u vremenu) za PMMA, PMMA-MX i PMMA-MXM. Prema⁸²

U ovom istraživanju došlo je i do poremećaja nanoljuspi maksena sa ugrađivanjem ovih jona. Kao što je prikazano na Slici 29, koja predstavlja slike vremenski razloženih spektara PMMA, PMMA-MX i PMMA-MXM, fluorescencija maksena je veoma kratkog trajanja. Traje samo onoliko koliko traje laserski puls. Zbog toga, sa trajanjem laserske pobude od 5 ns i stopom ponavljanja od 10 Hz, dobijene su relativno male intenzitete fluorescencije maksena u poređenju sa istraživanjem ¹¹², gde je korišćena kontinuirana ekscitacija.



Slika 29 - Slike vremenski deiferenciranih spektara za a) PMMA, b) PMMA-MX i c) PMMA-MXM. Prema⁸²

Prikazani rezultati ukazuju da je emisija fluorescencije osetljiva na modifikaciju površine i gužvanje nanoljuspi maksena. Ovo rezultira gašenjem fluorescencije, odnosno smanjenjem intenziteta fluorescencije u PMMA-MXM koji može biti povezan sa vezom maksen-silana. Široka apsorpciona svojstva maksena u opsegu 400-1200 nm i njihova sposobnost gašenja fluorescencije čine ih obećavajućim materijalom kao prigušivače u prenosu energije fluorescencije rezonance (FRET) ¹¹⁴, ⁶⁰. Dobijeni PMMA-MXM tanak film može potencijalno da se koristi kao biosenzitivni element u fluorometrijskim testovima.

4.8 Sinteza PU nanokompozita sa maksenom

4.8.1 Optimizacija uslova sinteze PU/maksen nanokompozita

Nanokompoziti poliuretan/maksen (PUMX) pripremljeni su korišćenjem poli(dimetilsiloksana) (PDMS; ABCR), 4,4'-metilendifenil diizocijanata (MDI; Sigma-Aldrich) i hiperrazgranatog poliesteru druge pseudo-generacije (BH-20) kao sredstva za umrežavanje. Sinteza nanokompozita izvedena je *in situ* polimerizacijom u smeši rastvarača NMP/THF (zapreminski odnos 9:1). Makseni su sintetisani korišćenjem dve različite metode. Prva metoda obuhvatala je „MILD“ sintezu, pri čemu je kao prekursor korišćena Ti_3AlC_2 maks faza. U drugoj metodi, dobijena vodena disperzija maksena sušena je liofilizacijom pre dalje upotrebe. U svim serijama sadržaj maksena iznosio je 1 mas.%. U cilju optimizacije svojstava nanokompozita, varirani su tip maksena i način njegovog dodavanja u polimernu matricu tokom *in situ* polimerizacije, kao i molarni odnos NCO/OH grupa (1,05 i 1,1). U pojedinim serijama maksen je dodavan na početku prve faze polimerizacije, dok je u drugim bio dodat na kraju druge faze. Sadržaj mekih segmenata u svim uzorcima iznosio je 50 mas.%, dok je odnos NCO/OH bio 1,05, osim u seriji 3 (PUMX 50-3) gde je korišćen odnos 1,1. Kratak pregled formulacija dat je u Tabeli 3.

Tabela 3 Prikaz sintetisanih materijala uz kratak opis

Kratak opis	Oznaka
Čist poliuretan	PU
Maksen	MX
NMP disperzija maksena dodata na početku poliadicije; NCO/OH =1,05	PUMX 50-1
NMP disperzija maksena dodata na kraju druge faze poliadicije; NCO/OH =1,05	PUMX 50-2
NMP disperzija maksena dodata na početku poliadicije; NCO/OH =1,1	PUMX 50-3
Liofilizovan maksen dodat na početku poliadicije; NCO/OH =1,05	PUMX 50-4
NMP disperzija maksena dodata na početku poliadicije uz intenzivniju sonifikaciju; NCO/OH =1,05	PUMX 50-5

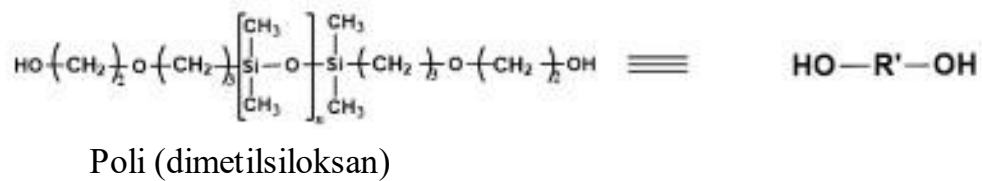
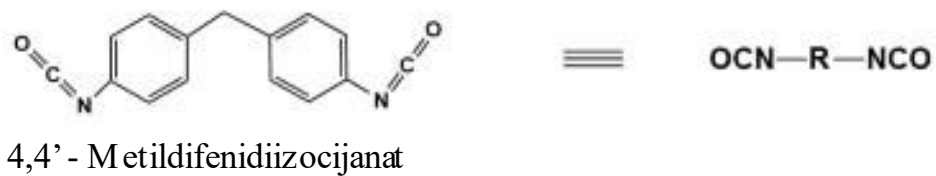
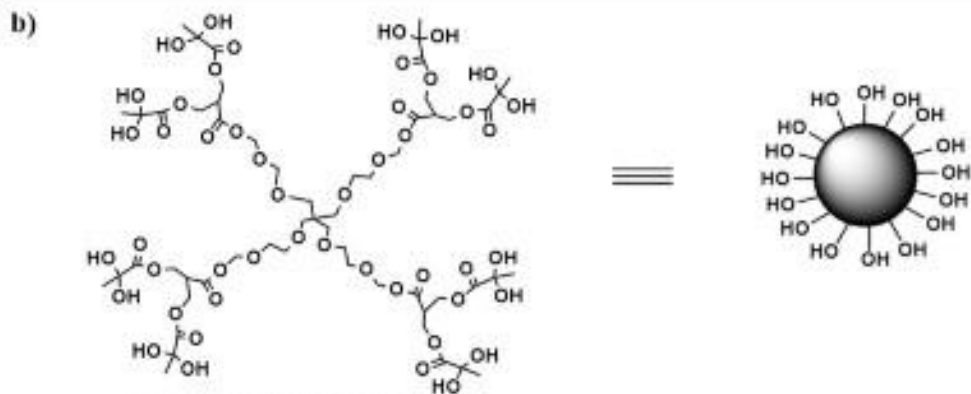
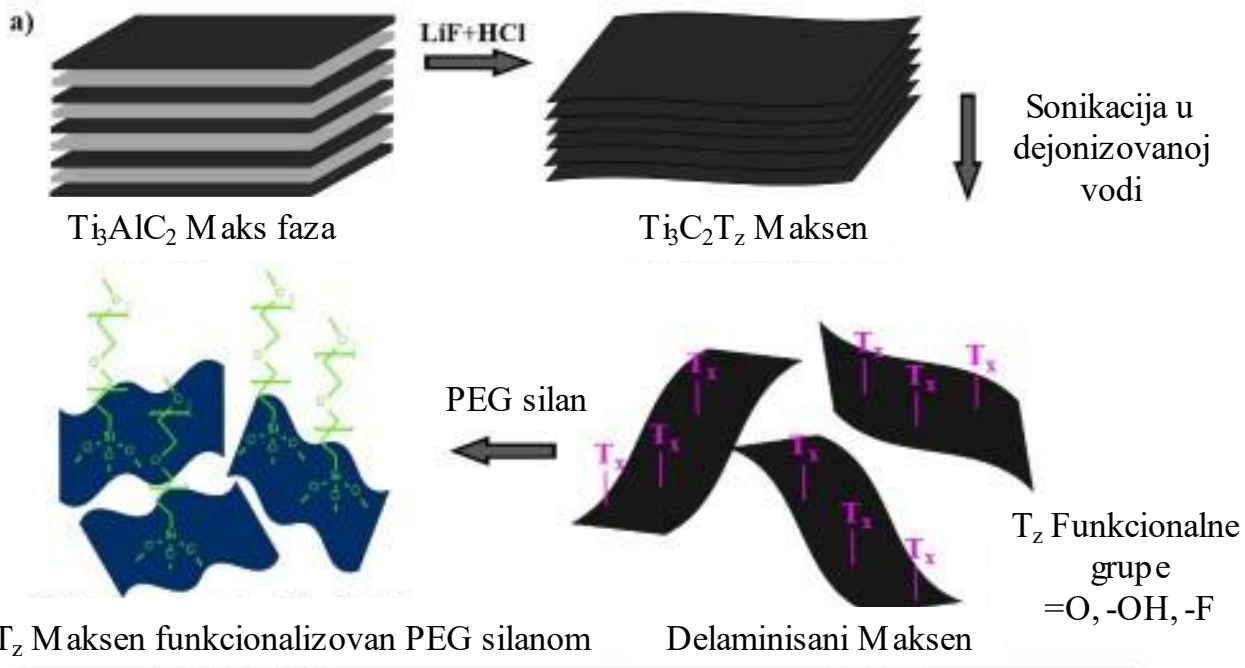
4.8.2 FTIR PU/maksen nanokompozita

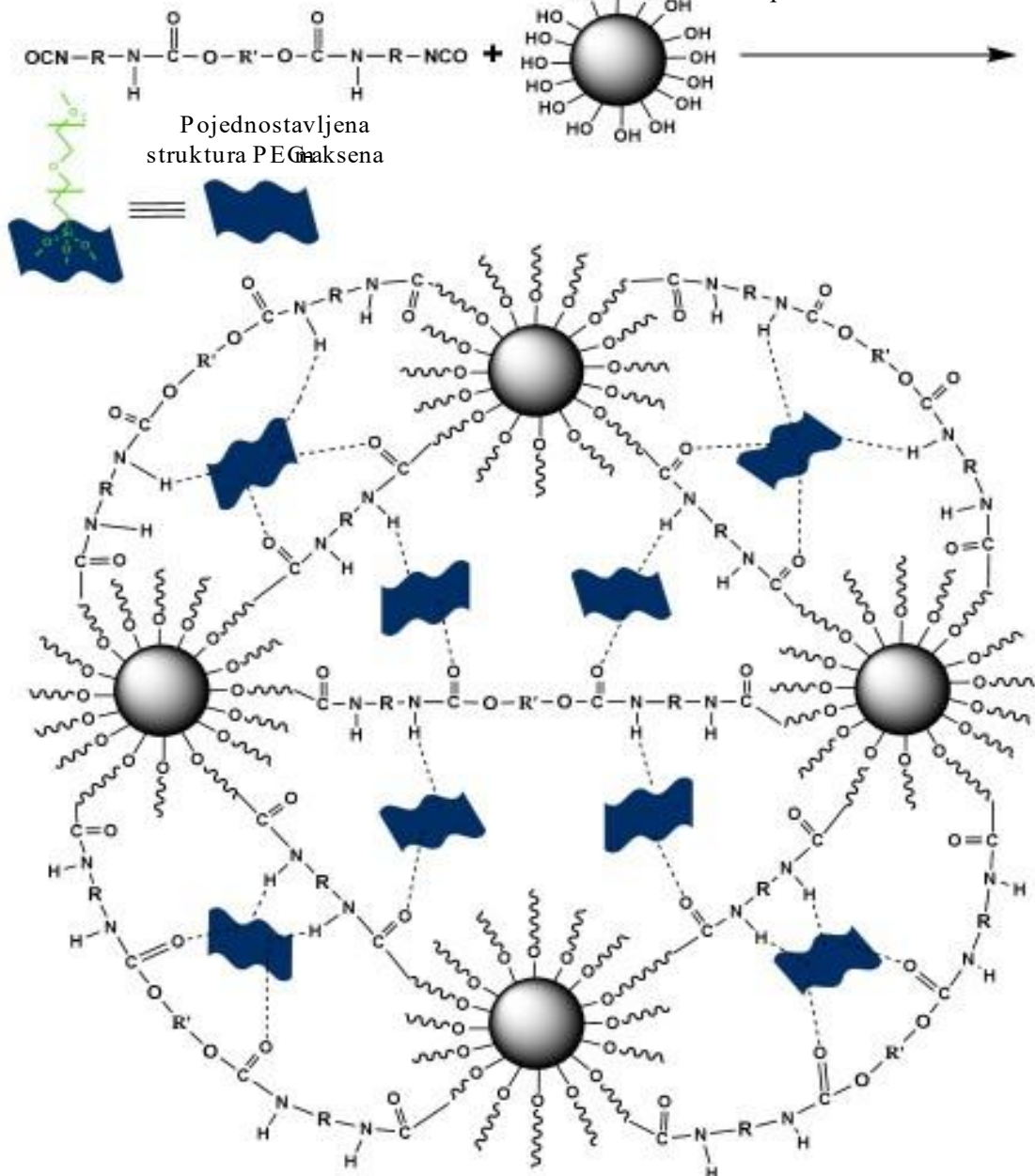
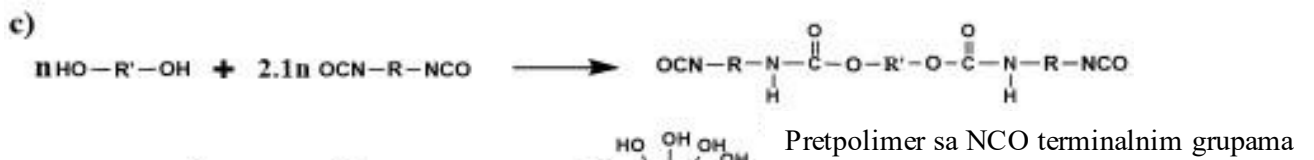
FTIR analiza sprovedena je radi ispitivanja strukture nanokompozita i identifikacije razlika između pripremljenih uzoraka. Registrovani su sledeći karakteristični pikovi:

- 3310–3315 cm^{-1} (ν_{N-H}),
- 2965, 2900, 2870 cm^{-1} ($\nu_{sim}(C-H)$, $\nu_{asim}(C-H)$),
- 1650–1735 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$),
- 1600 i 1412 cm^{-1} (aromatske C=C vibracije),
- 1535 i 1311 cm^{-1} (vibracije C–N i δ_{N-H} u sekundarnim i tercijarnim amidima),
- 1232 i 1259 cm^{-1} ($\nu_{sim}(C-O)$ i $\nu_{asim}(C-O)$ iz estarskih grupa BH-20),
- 1016 i 1090 cm^{-1} (istezanje veza Si–O–Si i C–O–C).

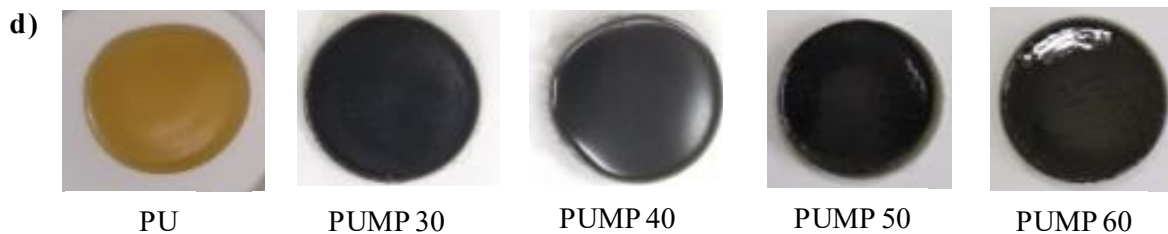
Odsustvo pika na 2270 cm^{-1} ukazuje na potpunu reakciju izocijanata i formiranje uretanskih veza. U spektrima čistog maksena uočeni su pikovi na 2163 cm^{-1} (C≡C) i 1980 cm^{-1} (Ti=C=Ti), dok je pik na 670 cm^{-1} karakterističan za Ti–C vibraciju. Međutim, zbog niskog sadržaja maksena u kompozitima, njegovi pikovi nisu jasno vidljivi u spektrima nanokompozita. Na Slici 30a prikazani su FTIR spektri čistog PU i PUMX nanokompozita, koji pokazuju sličnosti u osnovnim karakteristikama. Spektri čistog maksena dati su na Slici 30b.

Na osnovu optimalnih uslova za PU/maksen nanokompozita sintetisana je serija novih PU/PEG-maksen nanokompozita sa različitim udelom mekih segmenata. Šematski prikaz sinteze PU/PEG-maksen nanokompozita dat je na Slici 30 (a-c) kao i fotografije čistog PU i PUMP serije nanokompozita (Slika 30 d).

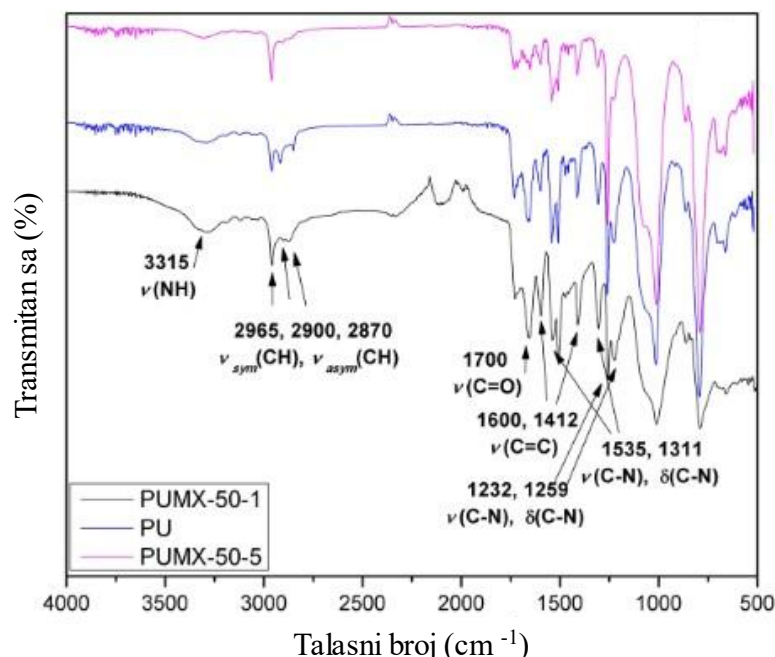




PU/PEG-maksen nanokompoziti



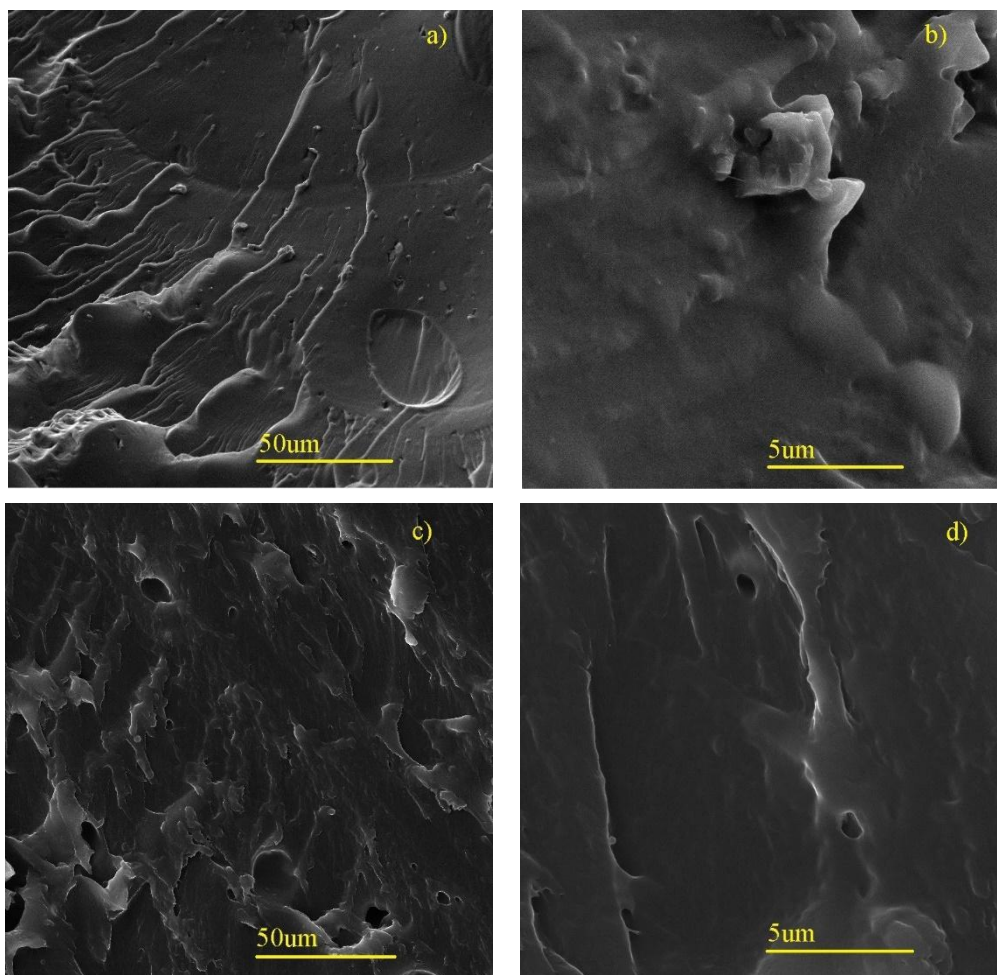
Slika 30 – Šematski prikaz sinteze PU/PEG-maksen nanokompozita a) Šematski prikaz funkcionalizacije maksena PEG silanom, b) reaktanti korišćeni u sintezi PU, c) Šematski prikaz reakcije sa strukturom nanokompozita, d) Fotografije čistog PU i PUMP serije nanokompozita. Prema¹¹⁵



Slika 31 - FTIR spektri čistog PU i odabranih serija PUMX. Prema¹¹⁶

4.8.3 SEM PU/maksen nanokompozita

SEM mikrografije odabranih uzoraka prikazane su na Slici 32a–d. Na Slikama 32a i 31b uočava se da PUMX 50-1 nanokompozit ima homogenu površinsku morfologiju, bolju od one kod čistog PU i drugih nanokompozita (uključujući PUMX 50-5), što ukazuje na bolju disperziju maksena i izraženiju interakciju sa PU matricom. Aglomerat na vrhu slike 31b, kao i linijska struktura na Slici 31a, mogu poticati od mehaničkog loma uzorka. S druge strane, slike 31c i 31d pokazuju nehomogenu strukturu, sa neravnomernom raspodelom maksena i izraženijom hrapavošću površine, što je posledica neadekvatne disperzije.



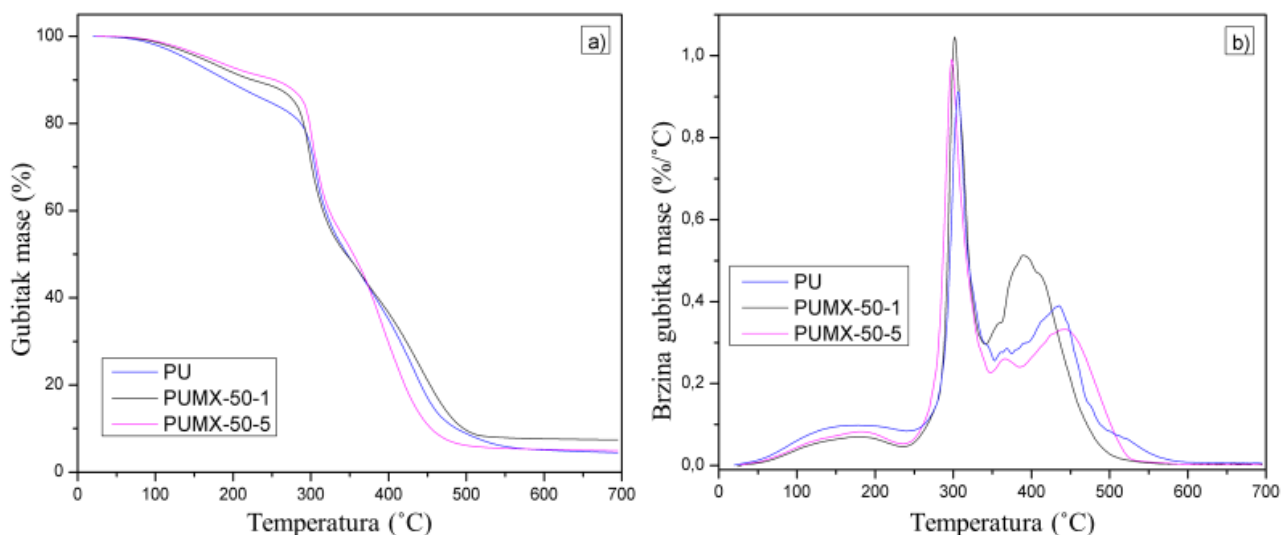
Slika 32 - SEM slike PUMX 50-1 materijala a), b) i PUMX 50-5 materijala c), d) na različitim uvećanjima. Prema¹¹⁶

4.8.4 TG analiza PU/maksena nanokompozita

Termička stabilnost PUMX nanokompozita je ispitana TGA analizom u atmosferi azota. Rezultati TGA analize su prikazani na Slici 33, i Tabeli 4. Vrednosti $T_{10\%}$, $T_{20\%}$, $T_{50\%}$ i $T_{90\%}$ definišu različite faze razgradnje, a odgovarajuće temperature su prikazane u tabeli, zajedno sa preostalom masom pri 650 °C. Može se primetiti da svi pripremljeni nanokompoziti imaju nešto višu početnu temperaturu razgradnje u poređenju sa čistim PU. Ovi rezultati pokazuju da ugradnja nanoljuspi maksena poboljšava termičku stabilnost PU matrice. Poboljšanje se može pripisati efektu fizičke barijere nanoljuspi maksena¹¹⁷. DTG krive (derivatne termogravimetrijske krive) pokazale su da se razgradnja odvija u tri koraka:

1. razgradnja tvrdih segmenata (uretana),
2. razgradnja estarskih komponenti,
3. razgradnja mekih segmenata (PDMS makrodiol).

Prvi korak se može pripisati degradaciji tvrdih segmenata (razlaganje uretanske veze), drugi korak je odgovarao degradaciji estarskih komponenti, dok je treći korak pripisan degradaciji mekih segmenata (poli(dimetilsiloksan) makrodiol) (Tabela 4). Ostatak mase čistog PU je bio 4,7% na 650°C, dok se za PUMX nanokompozite kretao od 5,1 do 7,5% (Tabela 2). Veći ostaci mase su pronađeni za PUMX nanokompozite u poređenju sa čistim PU, zbog prisustva maksena.



Slika 33 - a) TG krive, b) DTG krive za čist PU, PUMX 50-1 i PUMX 50-5. Prema¹¹⁶

Tabela 4 - Rezultati TG i DTG analize

Materijal	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{20\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{90\%}, ^\circ\text{C}$	Ostatak pri žarenju, %	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$
PUMX 50-1	225	290	345	496	7,5	301/359/390
PUMX 50-3	280	298	369	491	6,9	302/362/445
PUMX 50-4	289	300	359	459	6,0	303/370/404
PUMX 50-5	254	298	353	454	5,1	298/366/443
PU	190	287	346	488	4,7	307/368/436

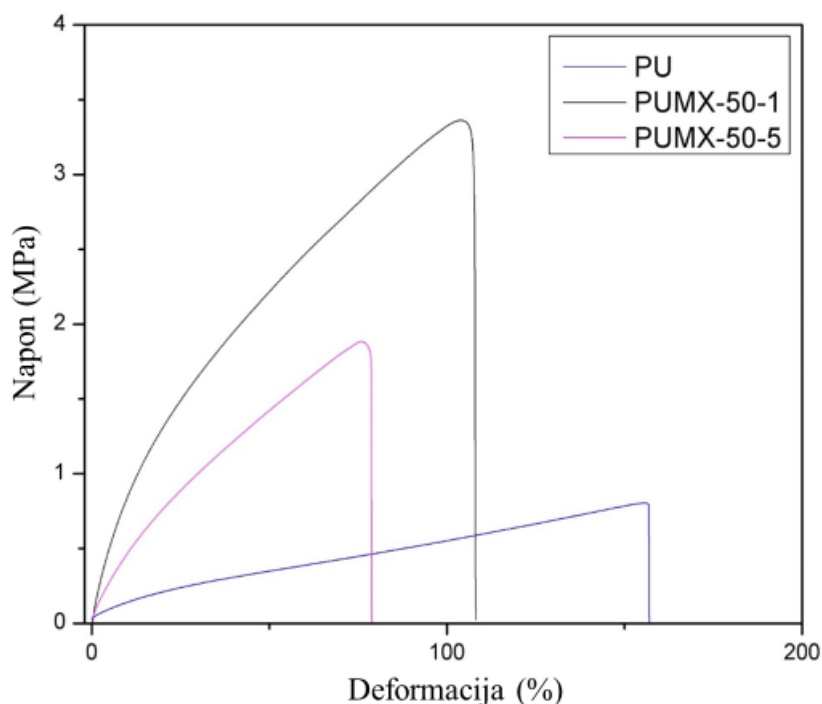
4.8.5 Ispitivanje istezanjem PU/maksen nanokompozita

Mehanička svojstva PUMX nanokompozita i čistog PU prikazana su u Tabeli 5. Za nanokompozit PUMX 50-3 nije bilo moguće pripremiti uzorke zbog izrazite krtosti. Uzorak PUMX 50-2 imao je najveći Jangov modul i zateznu čvrstoću, ali je takođe bio izrazito krt. U poređenju sa čistim PU, svi PUMX nanokompoziti pokazali su povećane vrednosti Jangovog modula i zatezne čvrstoće. Najviši Jangov modul izmeren je za PUMX 50-1, koji je nadmašio i uzorke PUMX 50-4 i PUMX 50-5.

Kod PUMX 50-4 zabeležena je velika varijabilnost rezultata: Jangov modul u opsegu 1,4–19,2 MPa, a zatezna čvrstoća između 0,47 i 2,42 MPa, što ukazuje na neujednačenu disperziju maksena i strukturalnu nehomogenost. Reprezentativne krive zatezanja za čisti PU, PUMX 50-1 i PUMX 50-5 prikazane su na Slici 34.

Tabela 5 - Brojne vrednosti Jangovog modula i zatezne čvrstoće za čist PU, PUMX 50-1, PUMX 50-4, PUMX 50-5

Materijal	Jangov modul (MPa)	Zatezna čvrstoća (MPa)
PUMX 50-1	9,5±0,2	3,7±0,3
PUMX 50-2	63,8±8,9	6,3±0,4
PUMX 50-4	8,5±6,9	2,6±2,2
PUMX 50-5	8,5±0,7	1,1±0,4
PU	0,9±0,2	0,6±0,2

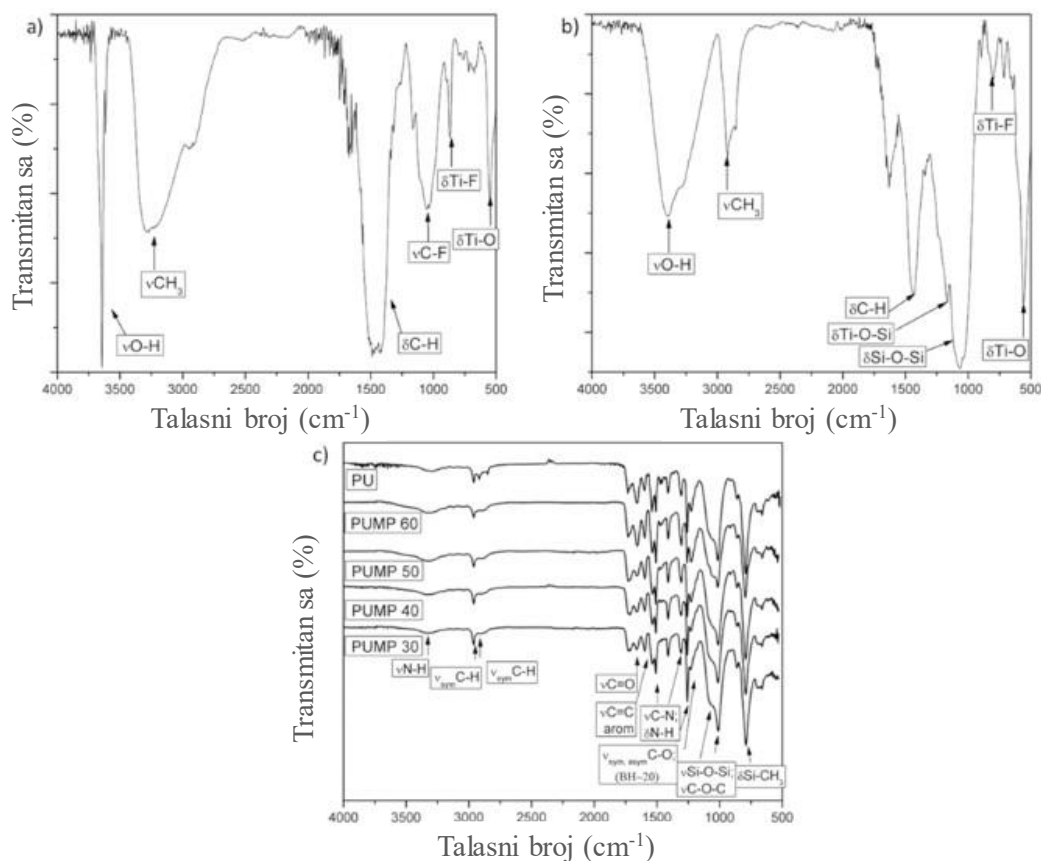


Slika 34 - Dijagram napon-deformacija za čist PU, PUMX 50-1 i PUMX 50-5. Prema¹¹⁶

4.9 PU nanokompoziti na bazi maksena funkcionalizovanih PEG silanom

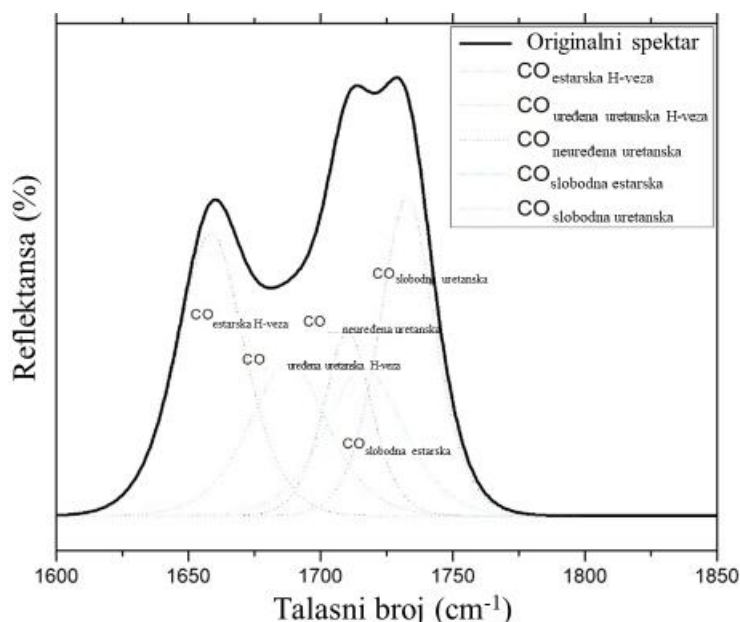
4.9.1 FTIR spektroskopija PU/PEG-maksena nanokompozita

FTIR spektri čistog maksena, PEG-maksena i serije PUMP nanokompozita prikazani su na Slici 35. Spektar čistog maksena (Slika 35a) pokazuje širok apsorpcioni pik na 3480 cm^{-1} , koji se pripisuje hidroksilnim grupama na površini nanoljuspi i zarobljenoj vodi. Intenzivan i širok pik u opsegu od 1460 do 1510 cm^{-1} odgovara deformaciji C–H veza. Pik na 1100 cm^{-1} potiče od C–F veza, dok je Ti–F veza obuhvaćena pikom na 821 cm^{-1} . Pik na 510 cm^{-1} odgovara vibraciji Ti–O veza.⁴³ Prisustvo PEG silana na maksenu (Slika 35b) potvrđeno je pojavom karakterističnih pikova za C–H veze, kao i za Si–O–Si i Ti–O–Si veze pri 1142 cm^{-1} i 965 cm^{-1} , dok su ostali pikovi bili slični onima u spektru čistog maksena¹¹⁸. Navedeni signali potvrđuju uspešnu funkcionalizaciju i vezivanje PEG silana. Spektri PUMP nanokompozita pokazuju sve karakteristične pikove poliuretana (Slika 35c i Tabela 6.1, Prilog), pri čemu pikovi koji potiču od PEG-maksena nisu jasno izraženi zbog niskog sadržaja nanopunila. Odsustvo pika na 2270 cm^{-1} ukazuje na potpunu reakciju izocijanata.



Slika 35 - FTIR spektri a) čistog maksena, b) maksena funkcionalizovanog PEG silanom i c) čistog PU i PUMP serije. Prema¹¹⁵

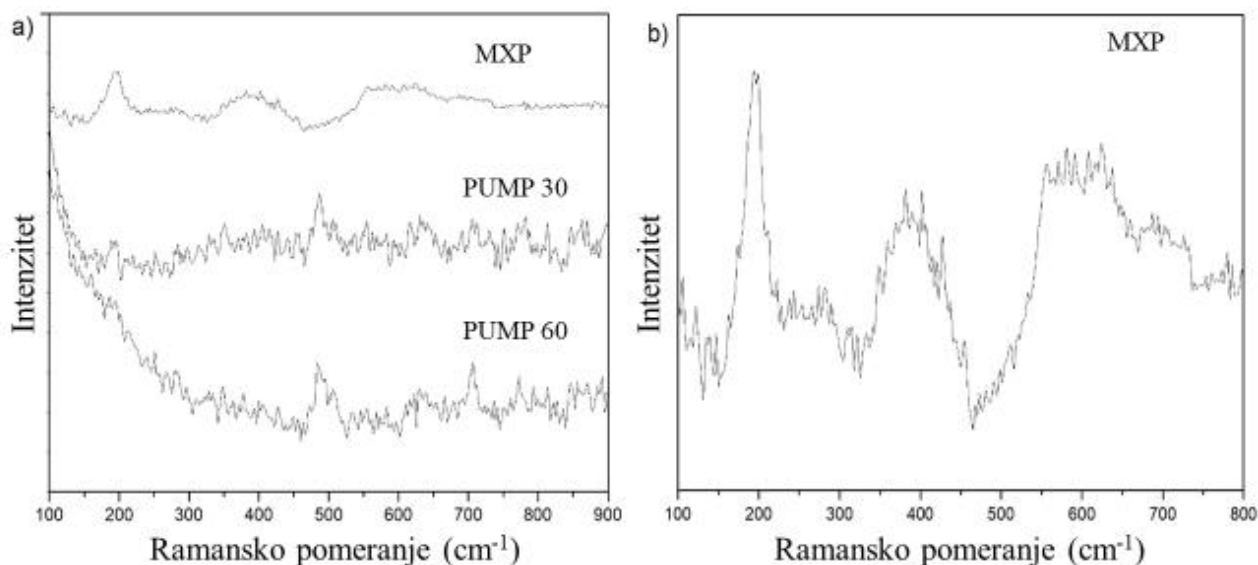
Radi boljeg razumevanja uticaja sadržaja mekog segmenta na stepen mikrofazne separacije u PUMP nanokompozitima, izvršena je dekonvolucija karbonilne ($1600\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) i amidne oblasti ($3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$). Rezultati dekonvolucije, kao i vrednosti indeksa vodoničnog vezivanja (HBI) i stepena mikrofaznog razdvajanja (DPS), prikazani su na Slici 36 i u Tabeli 6.2. Dekonvolucija karbonilnog regiona pokazala je da je optimalni odnos PEG-maksena i mekog segmenta bio pri 50 mas.%, jer je u tom slučaju zabeleženo najizraženije mikrofazno razdvajanje. Materijal PUMP50 poseduje najviši udeo vodonično vezanih karbonilnih grupa i najmanji udeo slobodnih, što ukazuje na visok stepen mikrofazne segregacije u odnosu na druge uzorke i čisti PU. PUMP nanokompoziti pokazuju više vrednosti HBI i DPS u poređenju sa čistim PU (Tabela 6.2 Prilog), što implicira da dobro dispergovani PEG-makseni ostvaruju interakcije sa PU lancima na molekulskom nivou i doprinose razdvajanju faza¹¹⁹. Na osnovu dekonvolucije N–H regiona, zabeležen je širok vrh na 3320 cm^{-1} i manji na 3450 cm^{-1} , pri čemu oko 80–86% N–H grupa učestvuje u vodoničnom vezivanju, što potvrđuje značajno učešće PEG-maksena u interakcijama u strukturi nanokompozita.



Slika 36 – Dekonvolucioni pik za karbonilni region. Prema¹¹⁵

4.9.2 Ramanska spektroskopija PU/PEG-maksena nanokompozita

Ramanska spektroskopija je potvrdila funkcionalizaciju maksena sa PEG silanom i prisustvo maksena u NC. Ramanski spektri PEG-maksena i PUNC su prikazani na Slici 37. Ceo spektr PEG-maksena je blago pomeren ka nižim talasnim dužinama zbog promene međuslojnog razmaka uzrokovane prisustvom silana¹²⁰, u poređenju sa spektrom čistog Ti_3C_2 ¹²¹. Odsustvo pika TiO_2 (anataze) ukazuje da nije došlo do značajne oksidacije maksena tokom funkcionalizacije. Područje od 190 do 450 cm^{-1} predstavlja vibracije u ravni (E_g) površinskih grupa vezanih za atome titanijuma. Ostatak spektra se može pripisati C vibracijama (A_{1g} i E_g)¹²¹. Pik na 190 cm^{-1} je takođe bio vidljiv u spektrima i PUMP30 i PUMP60 (Slika 37), što ukazuje na prisustvo PEG-maksena u strukturi PUMP NCs.



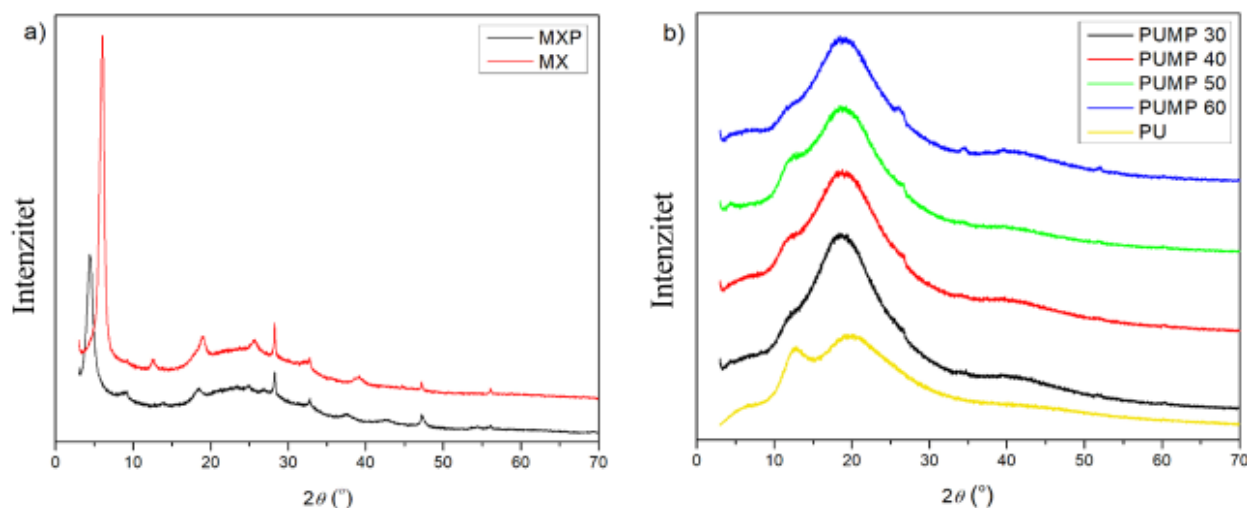
Slika 37 - Raman spektri a) PUMP 30, PUMP 60 i maksena funkcionalizovanog PEG silanom (MXP) uporedno i b) maksena funkcionalizovanog PEG silanom (MXP)¹¹⁵

4.5.3 XRD analiza PU/PEG-maksena nanokompozita

XRD metoda je primenjena radi potvrde strukture maksena i uvida u promene međuslojnog rastojanja između slojeva maksenskih nanoljuspi nakon funkcionalizacije. Analiza nanokompozita

sprovedena je u cilju potvrde strukture PU matrice i identifikacije pikova koji potiču od PEG-funkcionalizovanog maksena. Na Slici 38a prikazani su difraktogrami čistog maksena i PEG-maksena. Najintenzivniji pik za čisti maksen nalazi se na oko $8,5^\circ$ (2θ), što odgovara međuslojnom rastojanju u 002 kristalnoj ravni. Ostali, manje izraženi pikovi pripadaju ravnima porodice 00l; gledano s leva na desno (ka višim uglovima), ti pikovi odgovaraju 004, 006 i 008 ravnima, redom ^{122}U difraktogramu PEG-maksena uočeno je pomeranje glavnog pika ka nižim uglovima (u opsegu od $4,5^\circ$ do $7,3^\circ$), što ukazuje na povećanje međuslojnog rastojanja (d-razmaka), u skladu sa rezultatima iz ranijih studija $^{123,124}\text{U}$ okviru serije pripremljenih PUMP nanokompozita, uzorak PUMP50 pokazao je najnižu vrednost 2θ od $4,5^\circ$. Taj pik nije registrovan na difraktogramu čistog PU (Slika 38b). Prisustvo tog suptilnog pika u difraktogramima PUMP nanokompozita na identičnoj poziciji kao u spektru PEG-maksena potvrđuje njegovo prisustvo u kompozitu i ukazuje na efikasnu interkalaciju polimernih lanaca unutar maksenskih slojeva 125 . Na osnovu ovih nalaza može se zaključiti da su maksenske nanoljuspe u značajnoj meri interkalirane i ravnomerno dispergovane u PU matrici, što je omogućeno povećanim međuslojnim razmakom i povoljnim interakcijama između funkcionalnih kiseoničnih i hidroksilnih grupa na površini maksena i polarnih uretanskih grupa iz poliuretanske matrice.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je korišćena metoda pripreme pogodna za postizanje efikasnog raslojavanja maksena i formiranje homogenog nanokompozita. U difraktogramima čistog PU i PUMP nanokompozita registrovan je karakterističan amorfni halo na 12° , kao i „rame“ na 19° , što se pripisuje mikrofaznom razdvajanju između PDMS mekih segmenata i tvrdih segmenata poliuretana 126 .



Slika 38 - XRD difraktogrami a) čistog (MX) i funkcionalizovanog PEG silanom (MXP), b) čistog PU i PUMP serije. Prema 115

4.9.4 XPS analiza PU/PEG-maksena nanokompozita

Elementarni sastav funkcionalizovanih maksena i PUMP nanokompozita određen je metodom XPS spektroskopije. Pregledni spektri čistog maksena i PEG-funkcionalizovanog maksena prikazani su na Slikama 39a i 40a. Glavne fotoelektronske linije elemenata titanijuma (Ti), ugljenika (C) i kiseonika (O) jasno su uočene, zajedno sa pripadajućim Ožeovim linijama. Linija na 458 eV pripada $\text{Ti}2p$ vezama karakterističnim za kristalnu strukturu maksena. Ugljenik ($\text{C}1s$) detektovan je na 284 eV, dok su kiseonik ($\text{O}1s$) i fluor ($\text{F}1s$) registrovani na 532 eV, odnosno 688 eV, prisutni na površini maksena u formi funkcionalnih grupa (Slika 39a). Funkcionalizacija PEG silanom dovela je do povećanja sadržaja ugljenika i kiseonika, koji predstavljaju osnovne gradivne elemente silana, pri čemu je zabeležena blaga promena u elementarnom odnosu (Tabela 6). Prisutnost silicijuma ($\text{Si}2p$), unetog PEG silanom, detektovana je na 105 eV (Slika 40), a veći udeo Si u PEG-maksenu u odnosu na čisti maksen potvrđuje uspešnu funkcionalizaciju (Tabela 6).

Tabela 6 - Atomski udeo odgovarajućih elemenata za čist i funkcionalizovani maksen PEG silanom

Naziv	Maksen		MXP	
	P:B:E	at %	P:B:E	at %
C1s	284,84	48,1	289,04	40,3
F1s	688,22	8,6	688,16	5,7
O1s	532,91	16,9	534,02	30,8
N1s	402,87	2,2	404,59	1,2
Si2p	105,20	1,9	105,44	2,2
Ti2p	458,46	19,3	458,46	18,1
Cl2p	202,34	2,9	202,34	1,7

*P:B:E – energija vezivanja pika (eng. *Peak Binding Energy*)

Tabela 7 - Atomski udeo odgovarajućih elemenata za PU u seriju PUNC

El.	PU		PUMP30		PUMP40		PUMP50		PUMP60	
	P.B.E	Atomski %	P.B.E	Atomski %	P.B.E	Atomski %	P.B.E	Atomski %	P.B.E	Atomski %
C1s	284.83	59.1	284.74	55.6	285.52	55.3	284.76	55.4	285.15	55.7
O1s	532.29	24.8	532.32	23.7	532.31	23.7	532.38	23.4	532.37	23.1
Si2p	102.32	14.1	102.41	18.3	102.83	19.1	102.93	19.5	102.96	19.5
N1s	400.23	1.1	399.87	2.3	400.36	2.0	400.20	1.7	400.23	1.7

El. element

P.B.E- Energija vezivanja pika (eng. *Peak Binding Energy*)

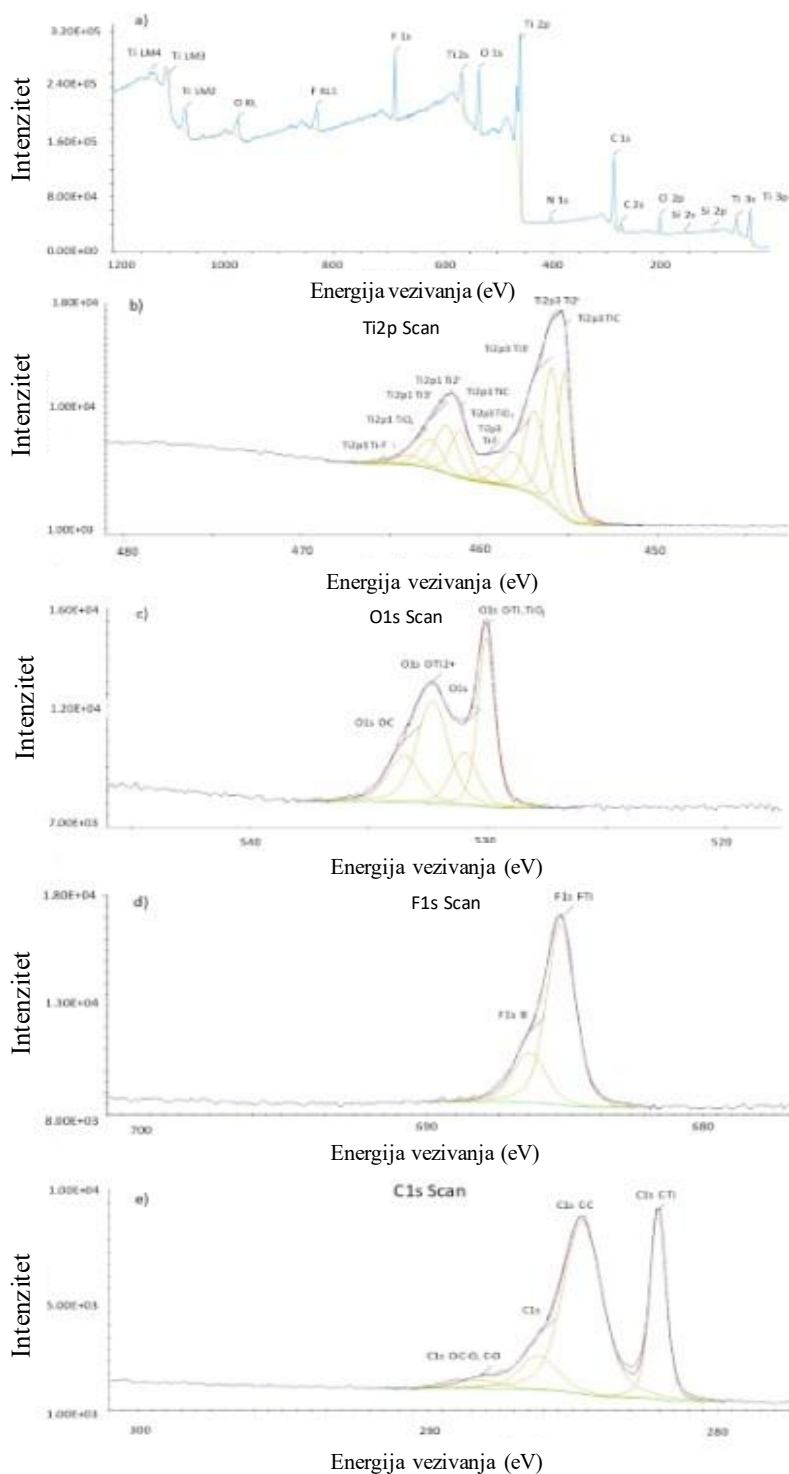
Slika 40a prikazuje XPS spektre čistog PU i PUMP nanokompozita. Dominantni elementi u PU i PUMP sistemima bili su ugljenik (C1s), silicijum (Si2p), kiseonik (O1s) i azot (N1s), sa odgovarajućim vezama registrovanim na 284 eV, 102 eV, 532 eV i 400 eV (Tabela 6). Porast sadržaja silicijuma, koji potiče iz PDMS-a, korelira sa većim udelom mekih segmenata u formulaciji (Tabela 7). Prisustvo Si i N u čistom maksenu može biti posledica tragova kontaminacije tokom sinteze, potencijalno potekle od staklenih komponenti vakuurnog sklopa ili reagenasa korišćenih tokom nagrizanja (metoda LiF/HCl). Verovatno je da pomenuti elementi potiču iz jednog ili oba navedena izvora, s obzirom na njihov izuzetno nizak udeo (Tabela 6).

Slika 39b prikazuje spektar visoke rezolucije Ti2p regiona, pri čemu su identifikovani pikovi dekonvoluirani u komponente koje odgovaraju vezama Ti–C, Ti–F, kao i prisustvu Ti(II), Ti(III) i TiO₂ formi. Prisustvo Ti–C veza ukazuje na unutrašnju strukturu maksenskih slojeva, dok pojave različitih oksidacionih stanja Ti sugerišu prisustvo mešanih oksida (TiO_xF_y) i karboksida (TiC_xO_y), što ukazuje na heterogenost površine¹²⁷. Spektar visoke rezolucije O1s regiona (Slika 38c) ukazuje na prisustvo Ti(IV) oksida i prisustvo OH/O_x grupa vezanih za površinu maksena. U F1s regionu (Slika 39d) detektovani su pikovi koji potvrđuju Ti–F veze, ukazujući na prisustvo fluornih grupa zaostalih iz procesa nagrizanja HF-om.

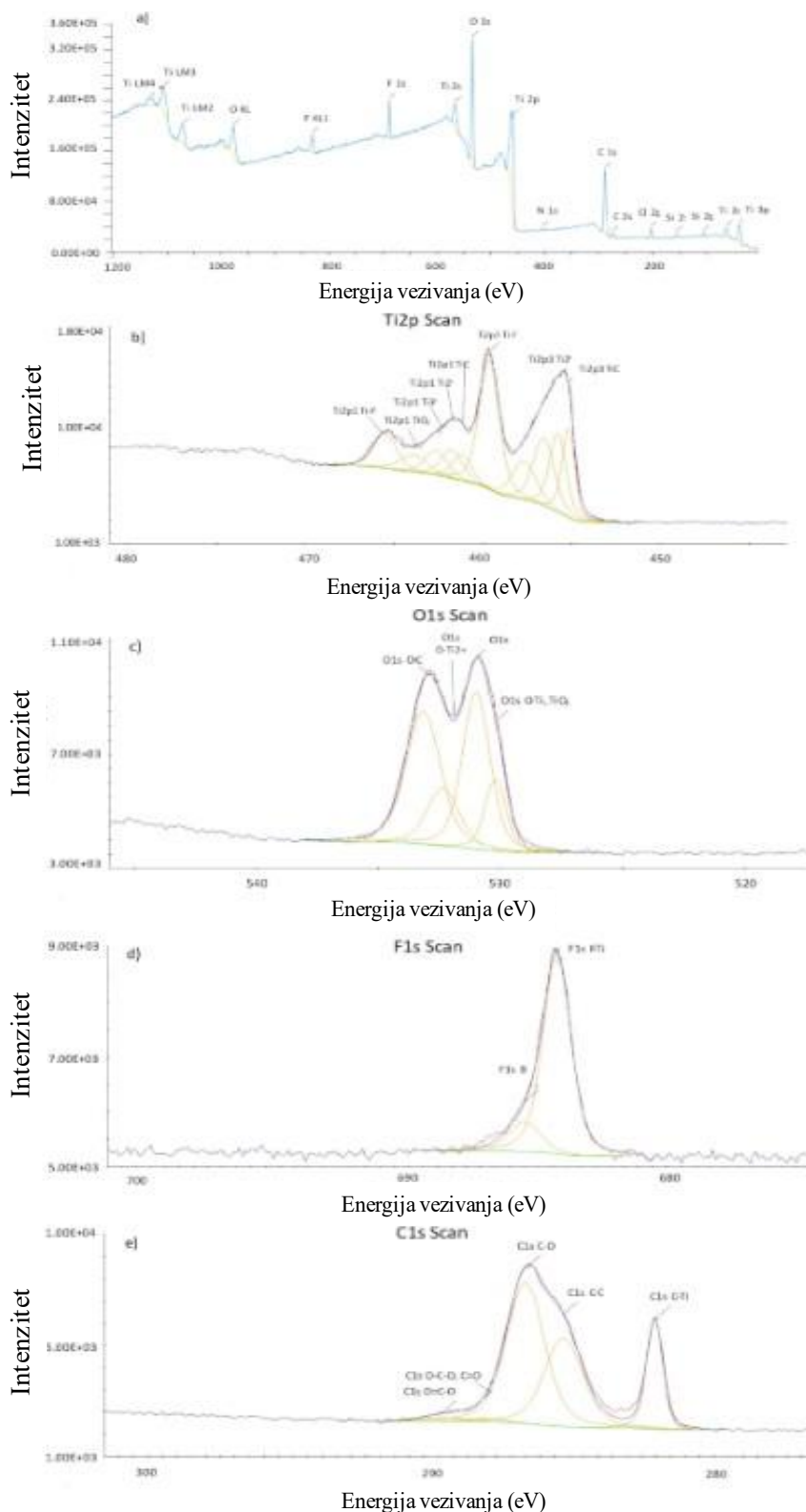
Spektar C1s regiona visoke rezolucije (Slika 39e) pokazao je četiri komponente na 282,05, 284,66, 286,16 i 288,21 eV, koje se mogu pripisati vezama Ti–C, C–C, C–O, O–C–O i C=O. Vezivanja C–O mogu poticati od oksidacije maksena, koja rezultira formiranjem površinske mreže TiO₂ i ugljenikovih atoma. Poređenjem spektra Ti2p u Slikama 38b i 39b, uočena je veća zastupljenost

mešanih oksida u uzorku PEG-maksena, što je u skladu sa formiranjem Ti–O–Si veza usled funkcionalizacije.

Na Slici 40c prikazan je spektar visoke rezolucije u O1s regionu, koji ukazuje na prisustvo C–O veza na 533,15 eV, što potvrđuje uspešno vezivanje PEG lanaca na površinu maksena. Spektar F1s regiona (Slika 40d) i dalje pokazuje izražene Ti–F signale, dodatno potvrđujući prethodnu hemijsku obradu HF-om. Na Slici 39e, koja prikazuje spektar visoke rezolucije u C1s regionu, uočava se povećan intenzitet C–O veza na 286,5 eV u odnosu na Slika 38e, što je u skladu sa prisustvom PEG lanaca u strukturi funkcionalizovanog maksena.



Slika 39 – XPS spektri čistog maksena. Prema¹¹⁵



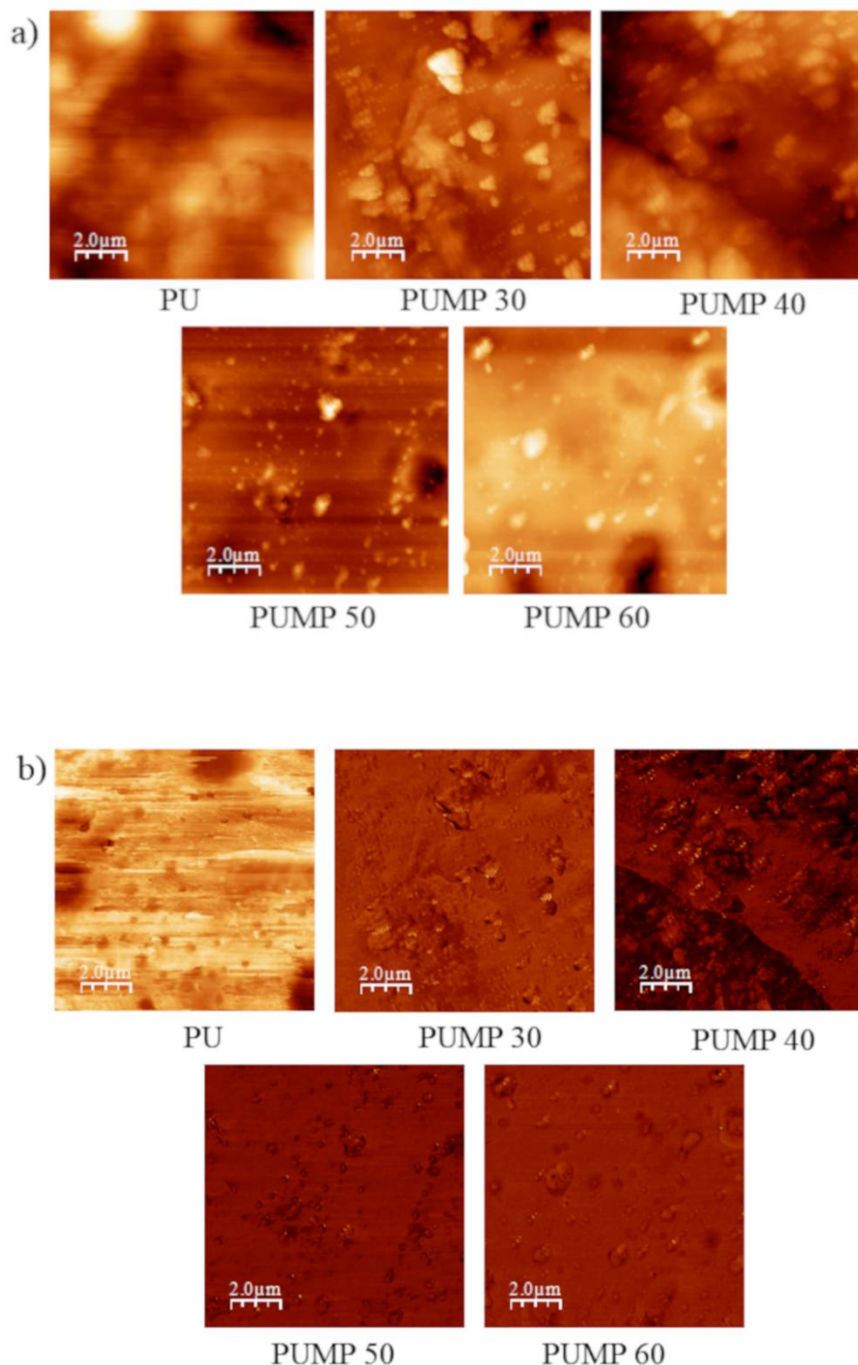
Slika 40 – XPS spektri funkcionalizovanog maksena. Prema¹¹⁵

4.9.5 AFM analiza PU/PEG-maksena nanokompozita

Topografija površine i površinska heterogenost filmova PUMP nanokompozita prikazane su na Slici 41. Snimci topografije jasno pokazuju razliku između svetlijih (tvrdih) i tamnijih (mekših) oblasti, što je u skladu sa ranije publikovanim rezultatima¹²⁸. Na površinama se mogu uočiti ovalne formacije (Slika 41a). U poređenju sa čistim PU, pripremljeni PUMP nanokompoziti pokazuju niže koeficijente hrapavosti (Tabela 3). Vrednosti hrapavosti opadaju sledećim redosledom: PUMP40 >

PUMP30 > PUMP60 > PUMP50^{129,130}. Svetle ovalne formacije bile su znatno oštrije i manjeg prečnika u PUMP nanokompozitima u odnosu na čisti PU. Njihova veličina kod čistog PU varirala je od 0,5 μm do više od 2 μm, dok je u nanokompozitu sa 50 tež.% mekih segmenata (PUMP50) zabeležena veličina svetlih ovalnih formacija od približno 0,5 μm, što ukazuje na značajno glatkiju površinu u odnosu na ostale uzorke iz serije (Tabela 8).

Fazne slike pružile su dodatne informacije o heterogenom karakteru pripremljenih materijala (Slika 41b). Na njima su jasno uočene „oblasti tvrdih segmenata“ i „oblasti mekih segmenata“, što je posledica izraženog mikrofaznog razdvajanja između segmenata različitih fizičko-hemijskih karakteristika. U poređenju sa čistim PU, PUMP nanokompoziti pokazuju relativno homogeniju raspodelu ovih oblasti, što je rezultat snažnih međumolekulskih interakcija i dobre kompatibilnosti između PEG-funkcionalizovanih maksena i PU matrice.



Slike 41 – Fazne AFM slike a) čistog PU i PUMP serije, b) fazne slike čistog PU i PUMP serije. Prema¹¹⁵

4.9.6 Merenje kontaktnog ugla sa vodom

Radi ispitivanja hidrofobnog odnosno hidrofilnog karaktera površine PUMP nanokompozitnih filmova, izvršena su merenja kontaktnog ugla sa vodom (Tabela 8). Čisti PU, kao i uzorci PUMP50 i PUMP40, pokazali su uglove kontakta od 94° , 94° i 109° , redom, što ukazuje na izraženu hidrofobnost u poređenju sa PUMP30 i PUMP60, čiji su uglovi iznosili 73° i 86° , respektivno, što ih svrstava u hidrofilne materijale¹³¹. Dobro je poznato da PDMS ima izraženu tendenciju migracije ka površini filmova zbog svoje izuzetno niske površinske energije, što doprinosi povećanju hidrofobnosti površine PUMP materijala¹³².

Tabela 8 - Rezultati AFM analize i kontaktnog ugla sa vodom

Material	Aritmetička sredina hrapavosti (Ra), nm	Srednji koren hrapavosti (RMS), nm	Srednja visina, nm	Razmak između pikova, nm	Kontaktni uagao, °
PUMP30	26,3	34,6	92,5	274,4	73
PUMP40	70,8	87,3	227,5	700,4	109
PUMP50	8,5	11,0	30,2	112,1	94
PUMP60	18,9	25,8	116,9	210,9	86
PU	45,4	57,8	129,6	359,6	94

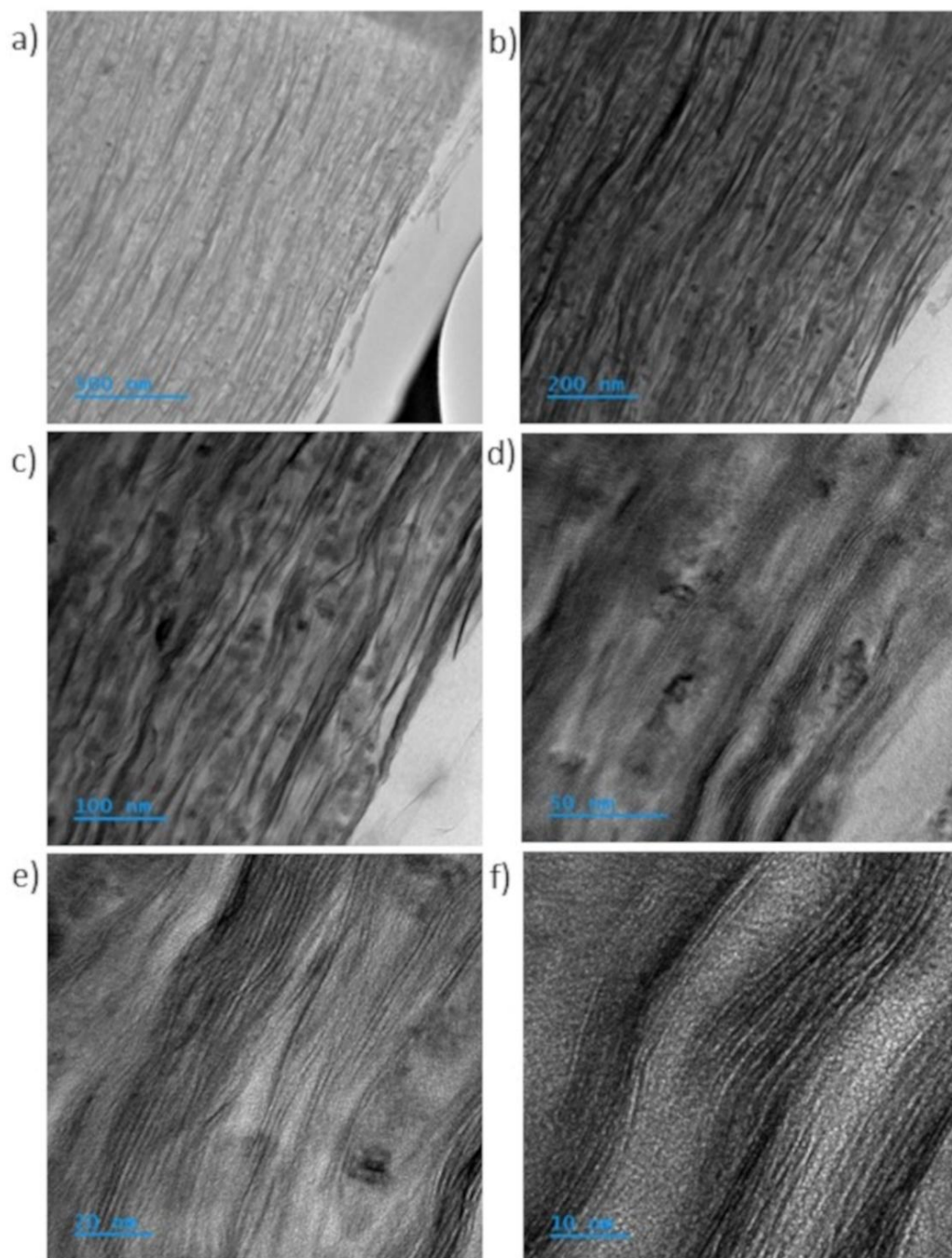
4.9.7 TEM analiza PU/PEG-maksena nanokompozita

TEM analiza je sprovedena u cilju određivanja promene međuslojnog rastojanja maksena nakon funkcionalizacije, kao i uvida u stepen interkalacije unutar nanokompozitne strukture. Na TEM mikrografijama uzorka PUMP50 (Slika 42) jasno se uočavaju naizmenični slojevi poliuretana i maksena. Na uvećanjima od $250.000\times$ i $500.000\times$ vidljivo je da je poliuretanska matrica prodršla između slojeva maksena (Slika 43). Na Slici 43 izmereno je rastojanje od približno 17 nm između PEG-funkcionalizovanih maksena (tamnije oblasti) i poliuretanske matrice (svetlije oblasti), korišćenjem softvera Image Pro Plus. Kompleksna slojevita struktura maksena jasno je prepoznatljiva na ovim mikrografijama (Slika 43).

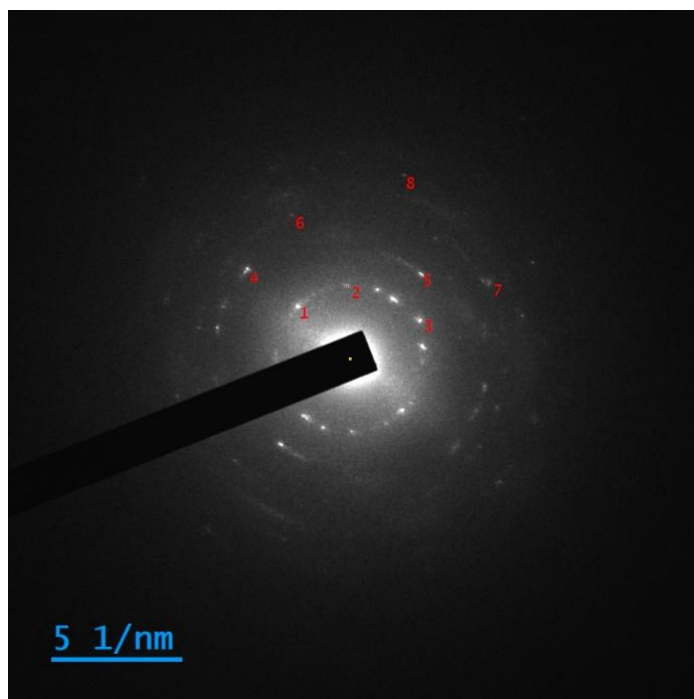
Difrakcija iz odabranog područja (SAED) prikazana na Slici 44 pokazuje kristalografski d-razmak od 0,33 nm, 0,35 nm i 0,36 nm za tačke 1, 2 i 3, redom, što je u skladu sa karakterističnim međuslojnim razmacima Ti_3C_2 strukture ugrađene u poliuretansku matricu (Tabela 9). Na velikim uvećanjima, uočena je jasna interkalacija poliuretanskih lanaca između maksenskih slojeva, što ukazuje na dobru međusobnu interakciju i povezanost između ova dva sastavna segmenta nanokompozita¹³³.

TEM slike PEG-maksena prikazane su na Slici 6.5 (Prilog). Uzorak nije pripremljen na konvencionalan način, te pojedinačne nanoljuspe nisu mogle biti jasno uočene. Naime, uzorak je uzet neposredno nakon vakuumske filtracije i posmatran je u poprečnom preseku. Na svim nivoima uvećanja jasno je bila vidljiva slojevita struktura, karakteristična za sve maksene. Na višim uvećanjima identifikovane su prepoznatljive svetlije i tamnije oblasti. Ova pojava može biti rezultat selektivne interkalacije PEG silana između slojeva maksena, što postaje naročito izraženo pri uvećanjima iznad $250.000\times$. U praksi, ovaj proces se odvija na nanometarskoj skali, što ukazuje na to da su molekuli silana bili ravnomerno raspoređeni između slojeva.

Analiza TEM mikrografija pokazala je da je prosečno međuslojno rastojanje iznosilo 1,57 nm (Slika 43). U poređenju sa literaturnim podacima, prema kojima međuslojni razmak između slojeva čistog maksena iznosi od 0,9 do 1,2 nm¹³⁴, jasno je da je funkcionalizacija PEG silanom značajno doprinela povećanju međuslojnog rastojanja.



Slika 43 - TEM slike PUMP 50 na različitim uvećanjima. Prema¹¹⁵



Slika 44 - Odabrani elektronski difraktogram maksena funkcionalizovanog PEG silanom. Prema¹¹⁵

Tabela 10 - Rezultati TEM analize za PUMP50

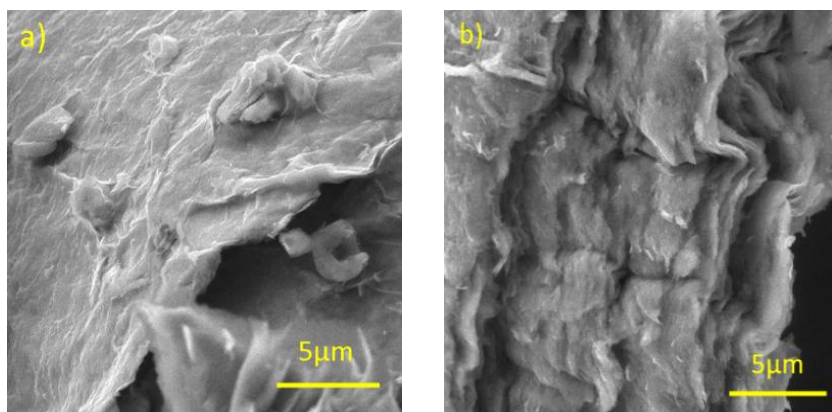
Pozicija	d-rastojanje nm	Recipročna pozicija, 1/nm	Stepeni do mesta 1	Stepeni do x- ose	Amplituda
1	0,3464	2,887	0,00	135,57	2199,80
2	0,3592	2,784	43,66	91,91	1835,78
3	0,3278	3,051	105,75	29,82	2030,44
4	0,1918	5,214	4,32	139,90	1204,52
5	0,2405	4,158	84,07	51,50	1124,02
6	0,1699	5,885	23,31	112,27	899,32
7	0,1660	6,024	106,94	28,63	1295,26
8	0,1378	7,257	61,37	74,21	547,19

4.9.8 SEM analiza PU/PEG-maksena nanokompozita

SEM analiza je sprovedena na poprečnim presecima i površinama nanokompozita, kao i na uzorcima čistog maksena i maksena funkcionalizovanog PEG silanom. Za analizu morfologije i hemijskog sastava korišćena je SEM-EDX metoda. SEM mikrografije čistog i PEG-funkcionalizovanog maksena otkrile su izražene razlike u uređenju nanoljuspi i potvrdile prisustvo višeslojne strukture (Slika 45). Upotreba sirćetne kiseline tokom funkcionalizacije dovela je do izvesnog gužvanja nanoljuspi, što je u skladu sa prethodnim istraživanjima¹³⁵. Ovaj efekat, koji doprinosi povećanju specifične površine, potvrđen je BET analizom koja je pokazala značajno veće vrednosti specifične površine PEG-maksena u odnosu na čisti maksen. Nakon funkcionalizacije utvrđeno je da je površina maksena u potpunosti prekrivena PEG silanom (Slika 45b). SEM slike su jasno pokazale uspešnu funkcionalizaciju površine maksena i efikasno vezivanje silana.

SEM mikrografije površine i poprečnog preseka čistog PU i PUMP nanokompozita prikazane su na Slikama 45 i 46, redom. Pritom se može primetiti da su površine postale izraženije heterogene

nakon ugradnje PEG-maksena u matricu, za razliku od homogenije površine čistog PU. Površina i poprečni presek čiste PU matrice, prikazani na Slikama 44a i 44b, odlikuju se glatkom morfologijom, što je u skladu sa nalazima ranijih istraživanja¹³⁶.



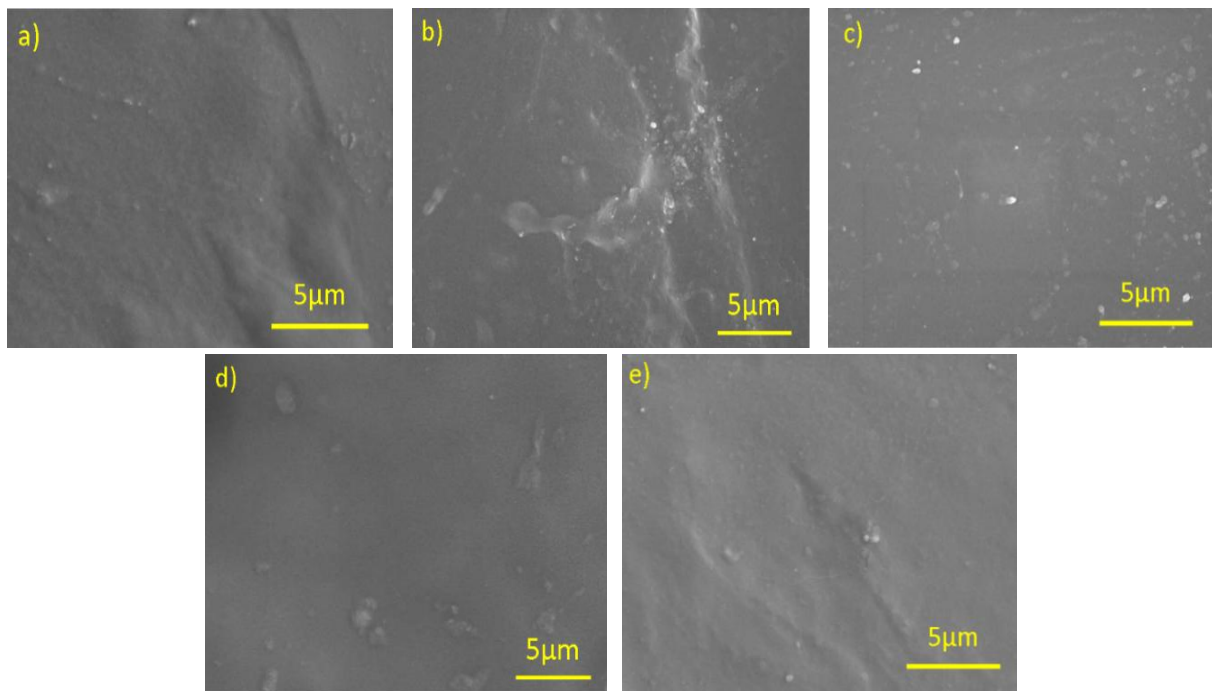
Slika 45 - SEM slike a) čistog maksena i b) maksena funkcionalizovanog PEG silanom.
Prema¹¹⁵

Svetlije tačke koje se uočavaju na površini (Slika 46) odgovaraju PEG-maksena nanopahuljicama ravnomerno dispergovanim unutar PU matrice, što potvrđuje homogenu raspodelu PEG-maksena u PUMP50 uzorku. Kod PUMP50 materijala, izraženije formiranje vodoničnih veza između PEG-maksena i PU matrice, kao i moguća hemijska interakcija između funkcionalnih grupa maksena i $-NCO$ grupa u poliuretanskim lancima, doprineli su poboljšanoj disperziji u poređenju sa ostalim PUMP nanokompozitima (Tabela 6.3).

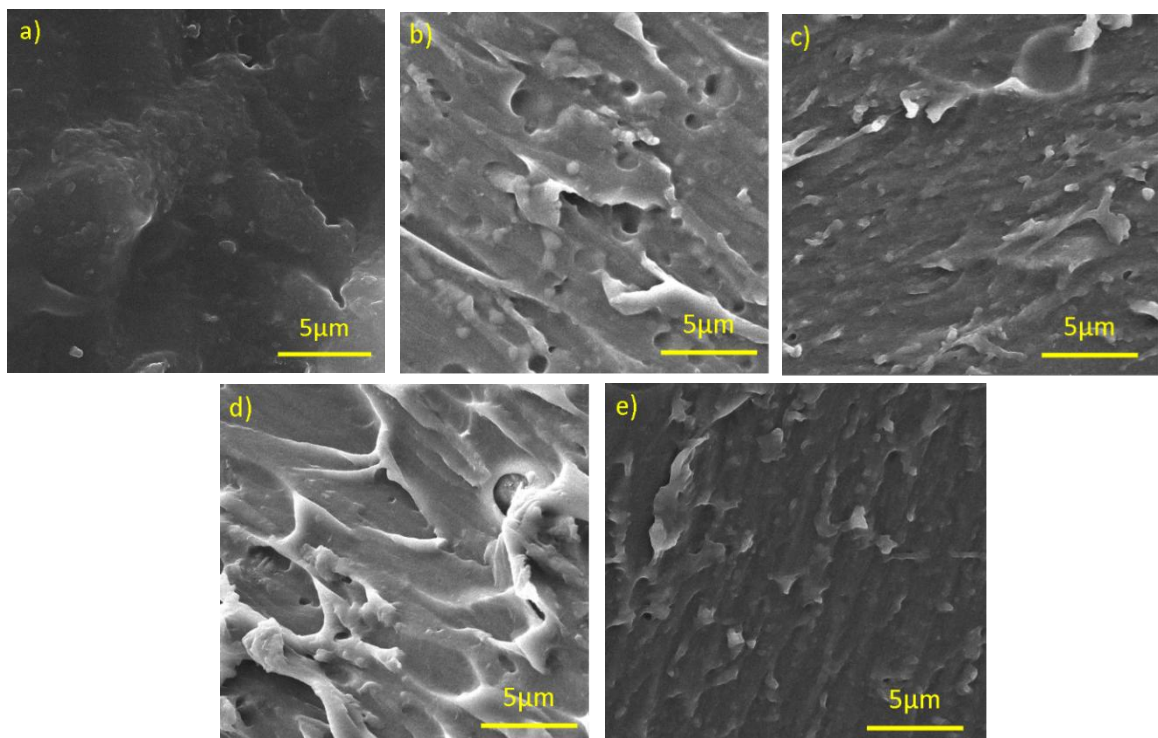
Površina uzorka PUMP30, prikazana na Slici 46b, ukazuje na najmanji stepen homogenosti u celoj seriji, što se može pripisati slabijoj disperziji PEG-maksena ili nižem stepenu mikrofaznog razdvajanja. Uočen je trend povećanja hrapavosti površine sa porastom sadržaja mekih segmenata, pri čemu je serija PUMP60 izuzetak. Mikrografije poprečnog preseka PU i PUMP nanokompozita, prikazane na Slici 46, otkrivaju karakteristike loma materijala. Svetlije tačke, koje se uočavaju na svim snimcima poprečnog preseka osim kod čistog PU, predstavljaju PEG-maksena nanopahuljice. Veće formacije, koje su takođe vidljive, nastale su tokom pripreme uzoraka i ukazuju na zone loma. S obzirom na to da PUMP50 pokazuje najbolja mehanička svojstva, tragovi loma usled pripreme uzorka izraženiji su upravo kod ovog materijala, što je prikazano na Slici 47d. Sve mikrografije su predstavljene u prilogu sa različitim uvećanjima na Slikama 6.1, 6.2 i 6.3.

4.9.8.1 SEM-EDX analiza PU/PEG-maksena nanokompozita

SEM-EDX analiza je sprovedena na uzorcima čistog i funkcionalizovanog maksena, kao i na kompletnoj seriji PUMP nanokompozita. EDX analiza je izvedena kao dopuna SEM mikroskopiji, sa ciljem potvrde prisustva funkcionalizovanog maksena unutar nanokompozitne matrice. Dobijeni rezultati za čisti maksen potvrdili su njegovu karakterističnu elementarnu strukturu, pri čemu su titanijum (Ti), kiseonik (O) i ugljenik (C) bili najzastupljeniji elementi (Tabele 6.4 i 6.5). Kiseonik je bio prisutan u obliku hidroksilnih ($-OH$) i etarskih ($C-O$) površinskih funkcionalnih grupa. Prisustvo fluora na površini nanolistova objašnjava se upotrebom litijum-fluorida (LiF) tokom procesa sinteze, dok se hlor, evidentiran u Tabeli 6.4, zadržava kao ostatak iz upotrebene hlorovodonične kiseline (HCl) i takođe može biti vezan za površinu u vidu funkcionalne grupe¹³⁷. Rezultati SEM-EDX analize PEG-funkcionalizovanog maksena potvrdili su prisustvo silanskih grupa, što je pokazano detekcijom silicijuma (Si) sa prosečnim masenim udelom od 0,93%. Pored toga, sadržaj ugljenika i kiseonika bio je viši kod PEG-maksena u poređenju sa čistim maksenom (Tabela 6.4), što se pripisuje prisustvu PEG silana¹³⁸. PUMP NC su analizirani na različitim mestima radi potvrde sastava uočenih svetlijih struktura prisutnih u celoj seriji (Prilog, Tabele 6.3 i 6.4 i Slika 6.4)



Slika 46 - SEM slike površine: a) čistog PU, b) PUMP 30, c) PUMP40, d) PUMP 50, e) PUMP 60. Prema¹¹⁵

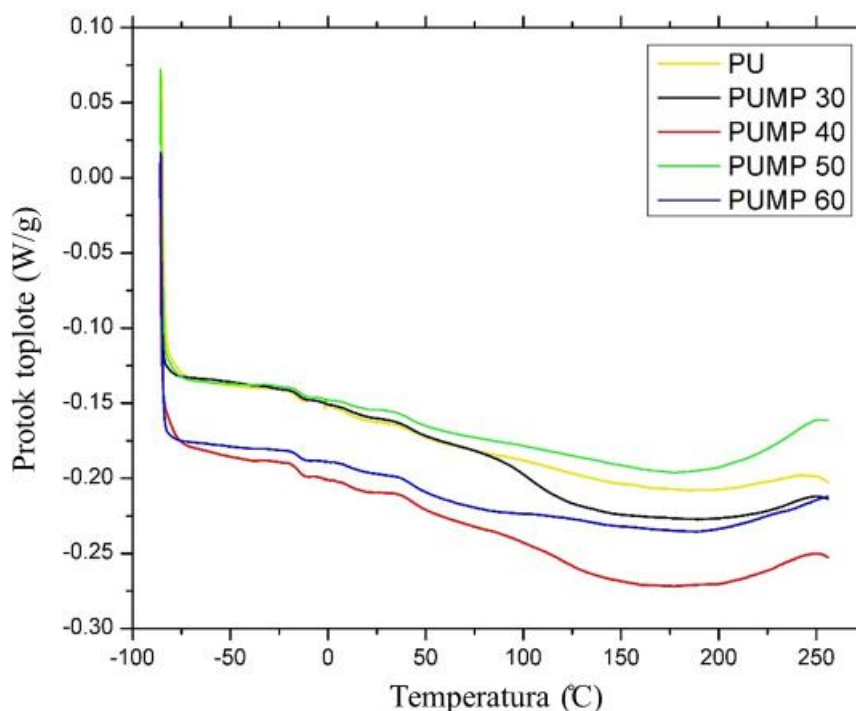


Slika 47 - SEM slike poprečnog preseka a) čistog PU, b) PUMP 30, c) PUMP40, d) PUMP 50, e) PUMP 60. Prema¹¹⁵

4.9.9 DSC analiza PU/PEG-maksena nanokompozita

Temperature staklastog prelaza tvrdih segmenata (T_{gHS}) za PU i PUMP nanokompozite određene su pomoću metode diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC). Dobijeni rezultati prikazani su na Slici 48 i u Tabeli 11. Uočen trend porasta temperature staklastog prelaza duž serije uzoraka može se pripisati višem indeksu vodoničnog vezivanja i izraženijem stepenu mikrofazne separacije, usled snažne interakcije između PEG-maksena i poliuretanske matrice^{139,140}. Vrednosti T_{gHS} za sve nanokompozite bile su više u odnosu na čisti PU, potvrđujući da dodatak PEG-maksena utiče na povećanje termičke stabilnosti tvrdih segmenata.

Termička stabilnost PUMP nanokompozita ispitivana je putem termogravimetrijske analize (TGA) u inertnoj atmosferi azota do 700 °C. Cilj ispitivanja bio je da se oceni uticaj prisustva maksena nanočestica, kao i varijacija u sadržaju mekog segmenta, na ukupnu termičku stabilnost poliuretanske matrice. Temperature pri kojima dolazi do gubitka mase od 10% i 90% uzete su kao karakteristične tačke početka i kraja razgradnje. Rezultati TGA i pripadajuće DTG krive prikazani su na Slici 49 i u Tabeli 5. Zapaženo je da su temperature početka razgradnje ($T_{10\%}$) kod svih PUMP nanokompozita bile više u odnosu na čisti PU, što ukazuje na povoljan uticaj PEG-maksena na termičku otpornost materijala. Ovo poboljšanje može se objasniti efekatom fizičke barijere koji pružaju nanoljuspe maksena, a koji ograničava pokretljivost polimernih lanaca, usporava prenos toplote kroz matricu i inhibira prodor razgradnih produkata, čime se odlaže ukupni proces termičke razgradnje¹⁴¹. Slično tome, temperatura završetka degradacije ($T_{90\%}$) bile su više za PUMP NC nego za čisti PU, što dodatno potvrđuje bolju termičku stabilnost. Takođe postoji trend povećanja termičke stabilnosti u seriji sa povećanjem sadržaja mekog segmenta.



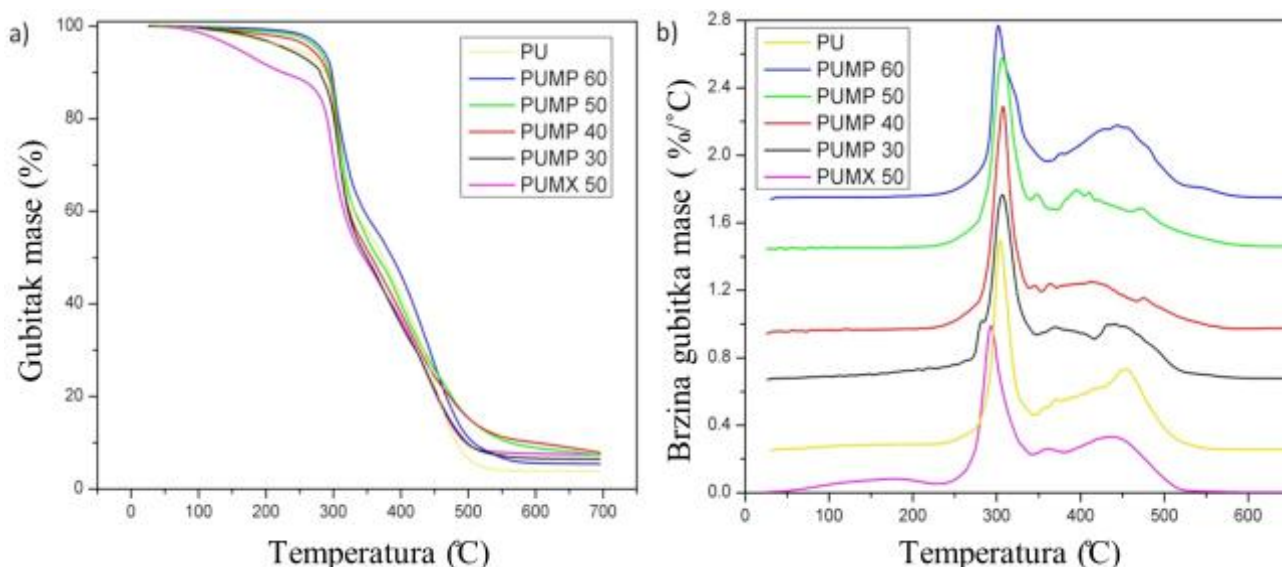
Slika 48 - DSC krive za čist PU i PUMP seriju. Prema¹¹⁵

4.9.10 TG analiza PU/PEG-maksena nanokompozita

Bolja disperzija maksena u matrici rezultira povećanom termičkom stabilnošću¹⁴². Optimalna interakcija između PEG-maksena i PU matrice postignuta je pri sadržaju mekog segmenta od 50 tež.%. Preostale mase PUMP nanokompozita nakon termičke razgradnje bile su značajno veće u poređenju sa čistim PU. Ostatak u čistom PU potiče od rezidualnih komponenti MDI-BH-20 sistema¹⁴³, dok se PDMS lanci razgrađuju u atmosferi azota putem depolimerizacije, pri čemu nastaju ciklosiloksani kao glavni produkti razgradnje¹¹⁸. Ovi rezultati pokazuju da ugradnja PEG-maksena nano ploča poboljšava termičku stabilnost PU matrice. Dodavanje male količine PEG-maksena može

uticati prvenstveno na razgradnju tvrdih segmenata, a u manjoj meri i mekih segmenata. Ostatak nakon žarenja PEG-maksena iznosio je 79 tež.% (Tabela 6.5, Slika 6.6, Prilog), što je više u poređenju sa čistim maksenom (94 tež.%), usled prisustva PEG silana u njegovoj strukturi. Kod PEG-maksena su uočena dva stepena razgradnje (Slika 6.6), a njihova termička degradacija je dovedena u vezu sa razgradnjom organskih silanskih grupa (PEG silan).

Termička degradacija PU i PUMP nanokompozita odvijala se u tri karakteristična koraka, što je prikazano na Slici 49b. Derivatne termogravimetrijske krive (DTG), prikazane na Slici 49b, omogućile su uvid u mehanizam termičke stabilnosti i procesa razgradnje. Prvi korak odgovara razgradnji tvrdih segmenata, pri čemu dolazi do prekida uretanskih veza. Drugi korak se odnosi na razlaganje estarskih komponenti iz BH-20, dok treći korak obuhvata razgradnju PDMS segmenata.



Slika 49 - a) TG krive i b) DTG krive za čist PU i PUMP seriju. Prema¹¹⁵

Tabela 11 - Rezultati TG/DTG i DSC analiza za PU i PUMP seriju

Materijal	$T_{10\%}$, °C	$T_{20\%}$, °C	$T_{50\%}$, °C	$T_{90\%}$, °C	Ostatak mase, %	T_{max} , °C	T_{gTS} , °C
PU	281	302	365	471	3,9	304/372/454	44,0
PUMP30	278	299	338	470	6,5	307/370/442	47,5
PUMP40	288	302	339	482	9,0	308/366/420	55,5
PUMP50	293	304	351	488	8,0	309/393/472	59,5
PUMP60	297	307	378	481	5,4	302/376/441	61,5
PUMX50 ^a	225	290	345	496	7,5	301/359/390	49,1

4.9.11 Ispitivanje istezanjem

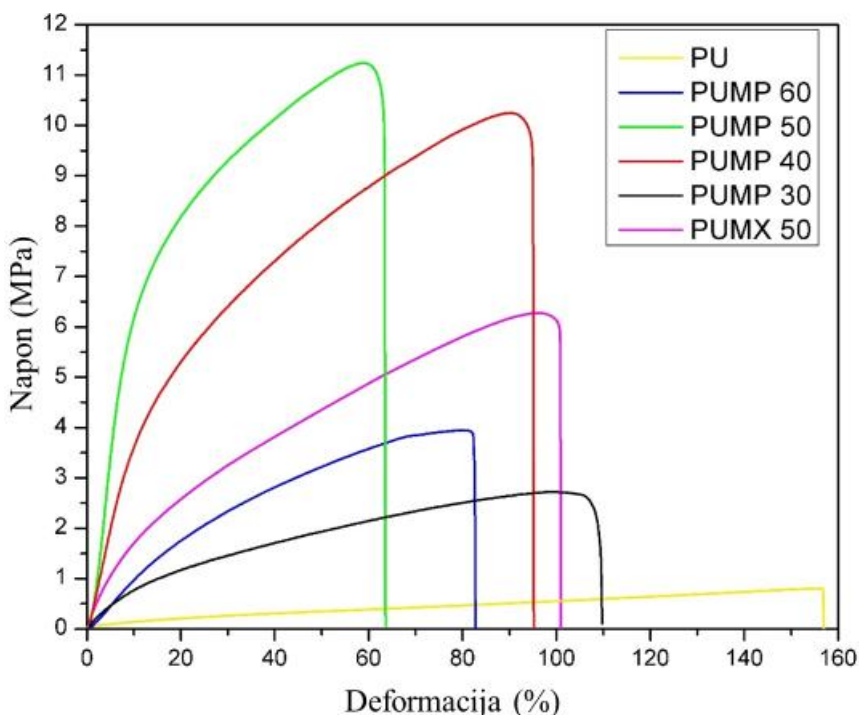
Mehanička svojstva predstavljaju osnovnu karakteristiku svakog materijala i imaju ključnu ulogu u specifičnim inženjerskim i tehnološkim primenama. Dijagrami napon-deformacija za PUMP nanokompozite i čisti PU prikazani su na Slici 50, dok su dobijeni rezultati predstavljeni u Tabeli 12. Rezultati ispitivanja zatezanja pokazuju da promena sadržaja mekog segmenta u PU matrici značajno utiče na mehanička svojstva PUMP nanokompozita. Povećanjem sadržaja mekog segmenta do 50 tež.% došlo je do porasta Jangovog modula za 8 do 10 puta u poređenju sa čistim PU, pri čemu su materijali PUMP40 i PUMP50 pokazali najveće vrednosti^{144, 145}. Sličan trend je primećen i za zateznu čvrstoću, koja je povećana do pet puta za iste uzorke. U ranijim istraživanjima zabeleženo je

povećanje Jangovog modula od oko 40% za TPU/PEG polimere sa maksenom sintetisane metodom mešanja u rastopljenom stanju ¹¹⁷, pri čemu je optimalni sadržaj maksena u matrici iznosio 0,5 tež.%. U našem slučaju, pretpostavlja se da maksenske nanoljuspe ostvaruju interakcije sa uretanskim grupama u PU matrici. Svi dobijeni rezultati ukazuju na to da dobro dispergovane maksenske nanoljuspe ostvaruju izražen pojačavajući efekat u PU matrici. Veće vrednosti Jangovog modula kod PUMP nanokompozita u odnosu na čisti PU potvrđuju da su ovi materijali mehanički krući.

Ugradnjom PEG-maksena u PU dolazi do značajnog poboljšanja zateznih svojstava, što se može pripisati dobroj disperziji interkaliranih maksenskih slojeva, potvrđenoj TEM i XRD analizama, kao i većem stepenu mikrofaznog razdvajanja. Osim toga, doprinos poboljšanju mehaničkih svojstava može se pripisati vodoničnom vezivanju između PEG-maksena i PU matrice. Povećanje sadržaja mekog segmenta, odnosno smanjenje udela tvrdih segmenata, dovelo je do toga da u uzorku PUMP60 PEG-maksenske nanoljuspe budu neravnomerno raspoređene, što je rezultat smanjene kompatibilnosti između maksenskih nanolistova i PU matrice pri datom udelu PDMS-a.

Niže izduženje pri kidanju (66%) i veći Jangov modul (84 MPa) za PUMP50, u poređenju sa drugim PUMP nanokompozitima, mogu se objasniti visokim sadržajem PDMS mekog segmenta, koji doprinosi povećanoj krutosti, uz očuvanu fleksibilnost. Radi poređenja, u jednu seriju dodat je 1 tež.% čistog maksena. Prisustvo čistog maksena je imalo pozitivan efekat na povećanje Jangovog modula i zatezne čvrstoće, ali je istovremeno dovelo do smanjenja izduženja pri prekidu. S druge strane, dodatak PEG-maksena doveo je do znatno većeg poboljšanja Jangovog modula i zatezne čvrstoće, uz dodatno smanjenje izduženja pri kidanju.

Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da adekvatna funkcionalizacija maksena i optimalan sastav PU matrice (sa 50 tež.% mekog segmenta) pružaju najbolju kombinaciju mehaničkih svojstava, pogodnu za primenu u savitljivoj elektronici.



Slika 50 - Dijagram napon-deformacija za čisti PU, PUMP seriju i PUMX50. Prema¹¹⁵

Tabela 12 - Brojne vrednosti Jangovog modula, zatezne čvrstoće i izduženja pri kidanju

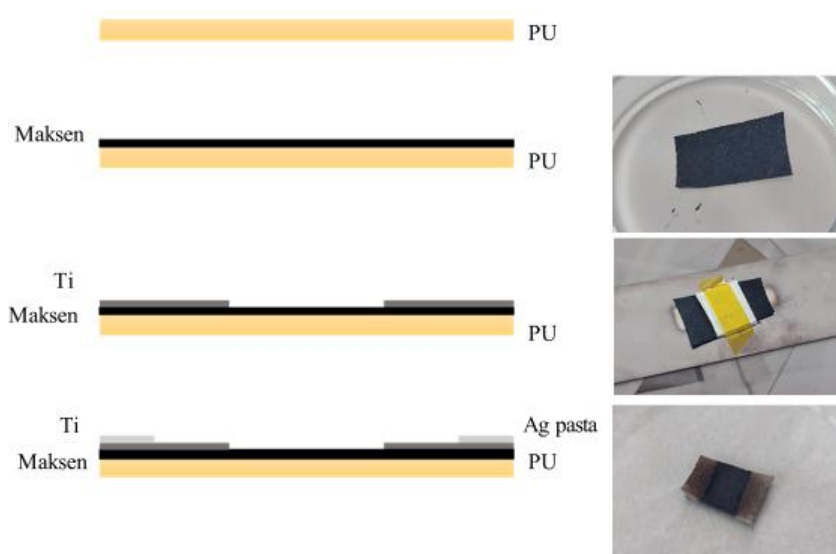
Material	Jangov modul MPa	Zatezna čvrstoća, MPa	Izduženje pri kidanju, %
PU	0,975	0,681	153,75
PUMP30	8,443	2,411	103,57
PUMP40	51,276	10,256	90,82
PUMP50	83,559	11,443	66,27
PUMP60	20,269	8,537	129,81
PUMX50	14,54	6,08	101,26

4.10 Senzor

Za platformu senzora naprezanja korišćen je poliuretan sa 50 tež.% mekih segmenata (PU-50). Provodni sloj je formiran nanošenjem tankog filma maksena. Šematski prikaz faza izrade PU-maksen senzora prikazan je na Slici 51.

U prvoj fazi sintetisan je PU-50 pod optimalnim uslovima ¹⁴⁶. Dimenzije PU platforme iznosile su 2 cm u dužinu, 1 cm u širinu i 500 μm u debljinu. U drugoj fazi pripremljena je disperzija maksena u koncentraciji od 10 tež.% u NMP rastvaraču. Električna provodljivost se meri u 4 tačke i izračunava se u odnosu na oblik senzora tj. aktivne površine. Brzo merenje se može izvršiti i običnim unimerom. Pomoću mehaničkih svojstava se određuju "granice" materijala (koliko se može opteretiti bez trajnog oštećenja), a da bi senzor uopšte i funkcionisao, potrebno je da poseduje dovoljnu električnu provodljivost.

Slika 52 sadrži tri fotografije koje prikazuju različite stepene savijanja senzora, kojima se indukuje mehaničko naprezanje. Merenje relativne promene električnog otpora sprovedeno je kontinuirano tokom procesa savijanja. Snimanje je započeto u neutralnoj poziciji senzora, bez primenjene sile (Slika 52b). Zatim je senzor savijen ka spolja, u odnosu na sloj maksena (Slika 52a), vraćen u početnu poziciju, potom savijen ka unutra (Slika 52c), i na kraju ponovno vraćen u početni položaj. Ova sekvenca predstavljala je jedan ciklus ispitivanja ¹⁴⁷ a šematski je prikazana na Slici 52, gde crne i crvene linije označavaju PU platformu i maksenski sloj, redom.



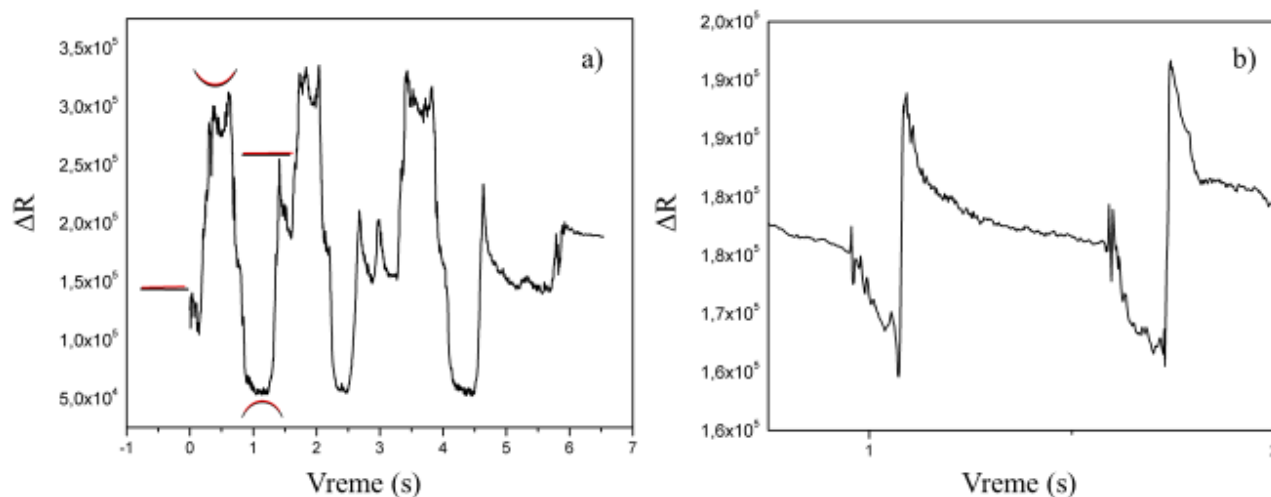
Slika 51 - Šematski prikaz fabrikacija senzora. Prema¹⁴⁸

Kao što je prikazano na Slici 53, svi ciklusi su jasno diferencirani, što ukazuje na to da se otpor senzora nakon svakog ciklusa vraća na početnu vrednost, što potvrđuje njegovu otpornost i

mehaničku stabilnost. U početnoj fazi ciklusa, dolazi do istezanja provodnog sloja (Slika 52a), što rezultira porastom otpora. Nakon toga, prilikom savijanja pod uglom od 90° (Slika 52c), dolazi do smanjenja otpora. Ova procedura ponovljena je još dva puta (Slika 53), pri čemu su dobijeni ciklični odzivi tipični za fleksibilne provodne senzore naprežanja¹⁴⁷. Slika 52b prikazuje relativne promene otpora tokom dva ciklusa opterećenja. Vrednosti otpora se nakon svakog ciklusa vraćaju na početnu poziciju bez izraženog histerezisa, što ukazuje na to da savijanje ne izaziva trajna oštećenja sloja maksena. Povratak otpora ka početnoj vrednosti odvija se postepeno, što se može pripisati viskoelastičnom ponašanju podloge¹¹⁸.



Slika 52 - PU-maksen senzor u različitim pozicijama naprežanja. Prema¹⁴⁸



Slika 53 - a) Relativna promena otpornosti tokom 3 ciklusa deformaicije, b) Relativna promena otpornosti prilikom 2 ciklusa opterećivanja tegom od 100 g. Prema¹⁴⁸

5. Zaključak

U okviru ove doktorske disertacije uspešno je sintetisan i funkcionalizovan $Ti_3C_2T_x$ maksen, a takođe razvijeni i nanokompoziti sa polimetilmetakrilatom (PMMA) i poliuretanom (PU) kao polimernim matricama, sa ciljem postizanja naprednih funkcionalnih materijala za primenu u optoelektronici, skladištenju energije i senzoricima.

Fleksibilna samonosiva elektroda funkcionalizovana sa dva različita silana, MEMO i PEG, sintetisana je jednostavnom metodom vakuumske filtracije. SEM analizom je potvrđeno gužvanje nanoljuspi i delimično raslojavanje slojevite strukture, dok je FTIR spektroskopijom potvrđeno uspešno vezivanje silana na površinu maksena, identifikacijom karakterističnih pikova koji odgovaraju karbonilnim (C=O), Si–O–Si i Ti–O–Si vezama. Elektrohemijska merenja su pokazala da funkcionalizacija utiče na stabilnost pri cikliziranju, ali i da izbor funkcionalne grupe silana značajno utiče na kapacitivnost. Oba silana su doprinela povećanju specifičnog kapaciteta, pri čemu je PEG silan pokazao superiorne vrednosti u većini brzina skeniranja u poređenju sa MEMO silanom (7,42, 13,33, 25,38 i 28,96 F/g za PEG i 7,68, 11,20, 18,43 i 23,37 F/g za MEMO pri brzinama skeniranja od 100, 50, 10 i 5 mV/s, redom). Zaključeno je da se linearnom strukturom PEG silana postiže bolji efekat povećanja kapacitivnosti, što ga čini pogodnijim za primenu u oblasti skladištenja energije.

PMMA nanokompoziti su sintetisani jednostavnom metodom livenja rastvora. Funkcionalizacija maksena MEMO silanom doprinela je boljoj interakciji sa PMMA matricom. Glavna uloga silana je prenos napreznja sa matrice na ojačanje. Karakterizacijom funkcionalizovanih maksena putem FTIR i XPS metoda potvrđena je uspešna modifikacija površine. SEM mikrografije i mehanička ispitivanja pokazala su bolju kompatibilnost između funkcionalizovanih maksena i PMMA, što se ogleda u povećanoj zateznoj čvrstoći, napreznju pri kidanju i modulu elastičnosti. Optička svojstva su pokazala povišenu apsorbciju u delovima vidljivog spektra, a analiza fluorescencije ukazala je na bolju prostornu organizaciju maksena unutar PMMA matrice, što omogućava potencijalnu primenu ovih tankih filmova u oblasti optičkih detektora.

Poliuretanski nanokompoziti ojačani maksenom sintetisani su pod različitim uslovima sinteze sa jednakim udelom mekih segmenata (50 mas. %). FTIR spektroskopijom potvrđeno je formiranje uretanskih veza, odsustvom karakterističnog izocijanatnog pika na 2270 cm^{-1} . SEM analizom je ustanovljeno da nanokompoziti dobijeni korišćenjem NMP disperzije pokazuju homogeniju mikrostrukturu i bolje dispergovanje maksena u poređenju sa uzorcima dobijenim sa liofilizovanim maksenom. Takođe, optimalni molnski odnos NCO/OH od 1,05 pokazao je bolja mehanička svojstva u odnosu na molnski odnos 1,1. TGA analizom potvrđena je povećana početna i krajnja temperatura degradacije, što ukazuje na poboljšanu termičku stabilnost u odnosu na čisti poliuretan. Mehanička svojstva su pokazala da bolja disperzija maksena vodi ka homogenijim uzorcima i poboljšanoj žilavosti.

Serijski poliuretanski nanokompoziti sa PEG-funkcionalizovanim maksenom sintetisani su *in-situ* metodom polimerizacije, pri čemu je ispitivan uticaj različitog sadržaja mekog segmenta (30–60 mas. %) na strukturalna, mehanička i termička svojstva. Funkcionalizacija je potvrđena FTIR, XPS i SEM analizama, a XRD analizom utvrđeno je povećanje međuslojnog rastojanja, što potvrđuje efikasnu interkalaciju. TEM analizom je izmeren međuslojni razmak od 17 nm između PEG-maksena i PU matrice. Prisustvo PEG-maksena u matrici potvrđeno je i EDS analizom, a XPS rezultati ukazali su na prisustvo karakterističnih veza Ti–O–Si, što je pokazatelj uspešne funkcionalizacije i međufazne interakcije. Termička stabilnost, modul elastičnosti i površinske karakteristike (smanjena hrapavost, povećana hidrofilitnost) bili su izraženi kod uzorka sa 50 mas.% mekog segmenta. Ovaj uzorak pokazao je najizraženije mikrofazno razdvajanje, najveći indeks vodoničnog vezivanja i optimalna mehanička i termička svojstva, čime je identifikovan kao najpogodniji za dalji razvoj.

U okviru disertacije uspešno je razvijeni i fleksibilni senzor napreznja baziran na PU-50 matrici i provodnom sloju maksena, nanetog tehnikom *spin-coating*-a. Senzor je pokazao stabilan odziv na savijanje i povratak u početno stanje, bez izraženog histerezisa. Vraćanje otpora na početnu vrednost potvrđuje mehaničku izdržljivost senzora, a eksperimentalni podaci ukazuju na mogućnost

njegove primene u osetljivijim uređajima za merenje pritisaka, poput senzora za praćenje otkucaja srca.

Na osnovu dobijenih rezultata, pokazano je da funkcionalizacija maksena različitim silanima ima značajan uticaj na njihova strukturna i funkcionalna svojstva. Potvrđeno je da silani efikasno reaguju sa površinskim funkcionalnim grupama maksena i omogućavaju povećanje međuslojnog rastojanja. Uloga silana je i prenošenje naprezanja sa matrice na ojačanje što su pokazali rezultati mehaničkih ispitivanja. Odabir odgovarajuće funkcionalne grupe silana omogućava poboljšanu interakciju sa polimernom matricom, homogenu disperziju i unapređena svojstva nanokompozita. Ova disertacija daje značajan doprinos boljem razumevanju odnosa između hemijske modifikacije maksena i njihovih svojstava u kompleksnim polimernim sistemima, čime se otvara prostor za njihov razvoj u pametnim materijalima, sensorima, i materijalima za skladištenje energije.

6. Prilozi

Prilog 1

FTIR analiza PUMP serije nanokompozita

Tabela 6.1 Karakteristični pikovi za PUMP seriju nanokopozita sa odgovarajućim talasnim brojevima

Talasni broj cm^{-1}	Veza
3320	$\nu(\text{N-H})$
2965	$\nu_{\text{sym}}(\text{C-H})$
2880	$\nu_{\text{asym}}(\text{C-H})$
1650–1735	$\nu(\text{C=O})$
1600, 1411	$\nu(\text{C=C})_{\text{arom}}$
1535	$\nu(\text{C-N}), \delta(\text{N-H})$
1311	$\delta(\text{N-H}), \nu(\text{C-N})$
1258	$\nu_{\text{asym}}(\text{C-O})$ (BH-20)
1225	$\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ (BH-20)
1062	$\nu(\text{C-O-C}), \nu(\text{Si-O-Si})$
1011	$\nu(\text{Si-O-Si}), \nu(\text{C-O-C})$
790	$\delta(\text{Si-CH}_3)$

Tabela 6.2 Rezultati dekonvolucije za C=O i N-H region ftir spektra za PUMP seriju

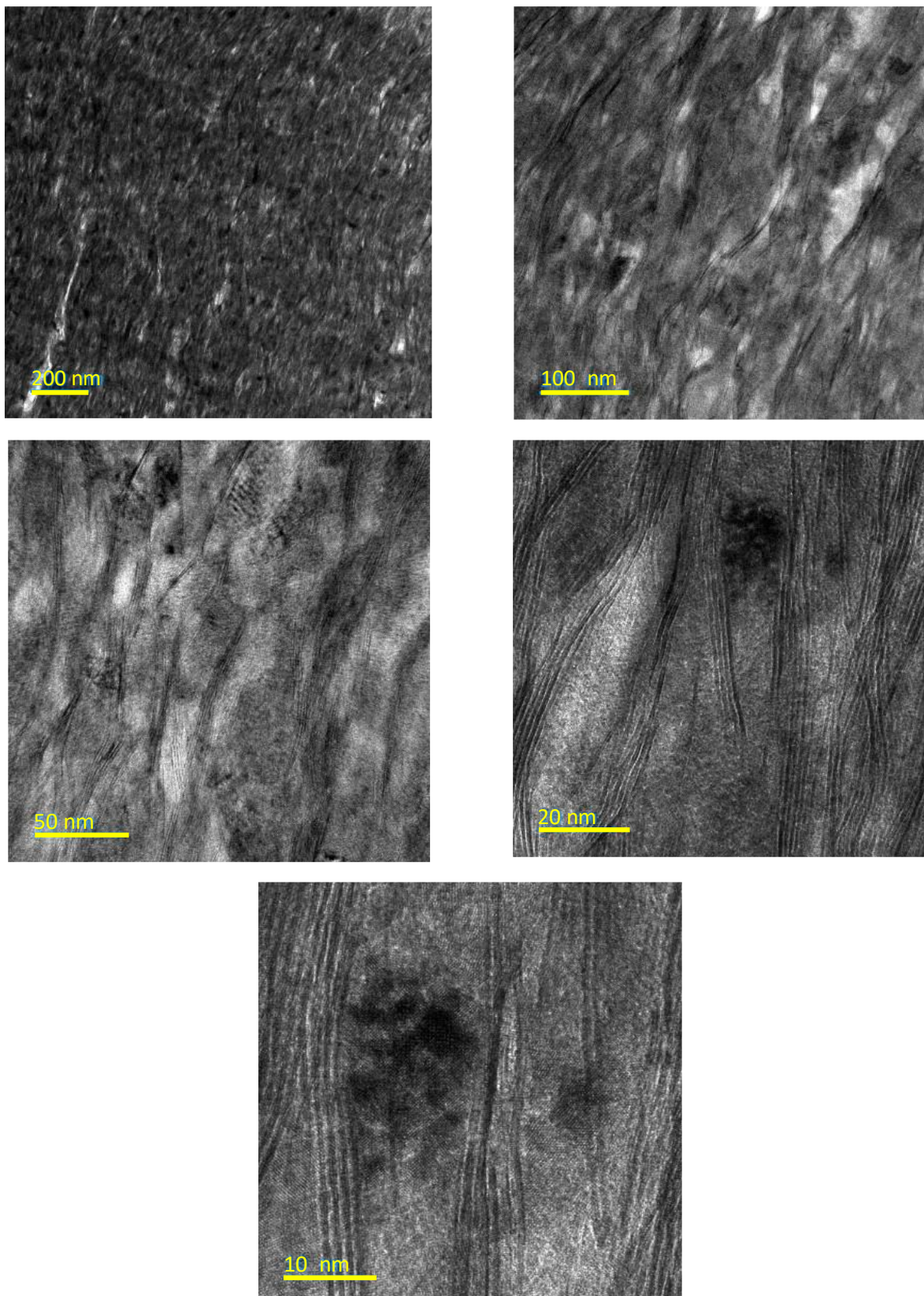
Material	1735 cm^{-1} CO_{slobo} dna uretanska, %	1720 cm^{-1} CO_{slobo} dna estarska, %	1690 cm^{-1} CO_{vodon} ično vezana uretanska, %	1710 cm^{-1} CO_{neure} đena uretnaska, %	1660 cm^{-1} $\text{CO}_{\text{estars}}$ ka vodonično vezana, %	3320 cm^{-1} NH_{vodon} ično vezana, %	3450 cm^{-1} NH_{slobo} dna, %	HBI*, %	DPS**, %
PU	25,2	6,1	12,4	9,1	47,2	98,3	1,7	36,2	46,0
PUMP30	19,1	20,7	4,5	7,4	48,2	85,0	15,0	16,9	38,4
PUMP40	19,3	8,7	18,2	19,2	34,5	80,2	19,8	47,3	65,9
PUMP50	19,1	16,7	18,8	18,4	27,2	80,9	19,1	50,1	66,1
PUMP60	23,4	14,6	15,6	20,6	25,7	86,0	14,0	35,5	60,1

*HBI – Indeks vodoničnog vezivanja (*Hydrogen Bonding Index*) = $\text{CO}_{(1690)} / (\text{CO}_{(1735)} + \text{CO}_{(1710)})$

**DPS – Stepen mikrofaznog razdvajanja (*Degree of Phase Separation*) = $\text{CO}_{(1690)} + \text{CO}_{(1710)} / (\text{CO}_{(1690)} + \text{CO}_{(1710)} + \text{CO}_{(1735)})$

Prilog 2

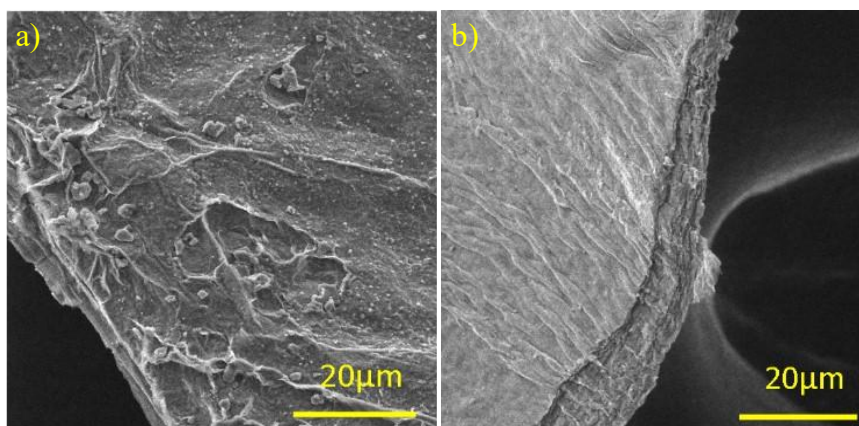
TEM analiza funkcionalizovanog maksena PEG silanom



Slika 6.1 TEM slike PEG maksena na različitim uvećanjima

Prilog 3

SEM/EDX analiza funkcionalizovanih maksena PEG
silanom



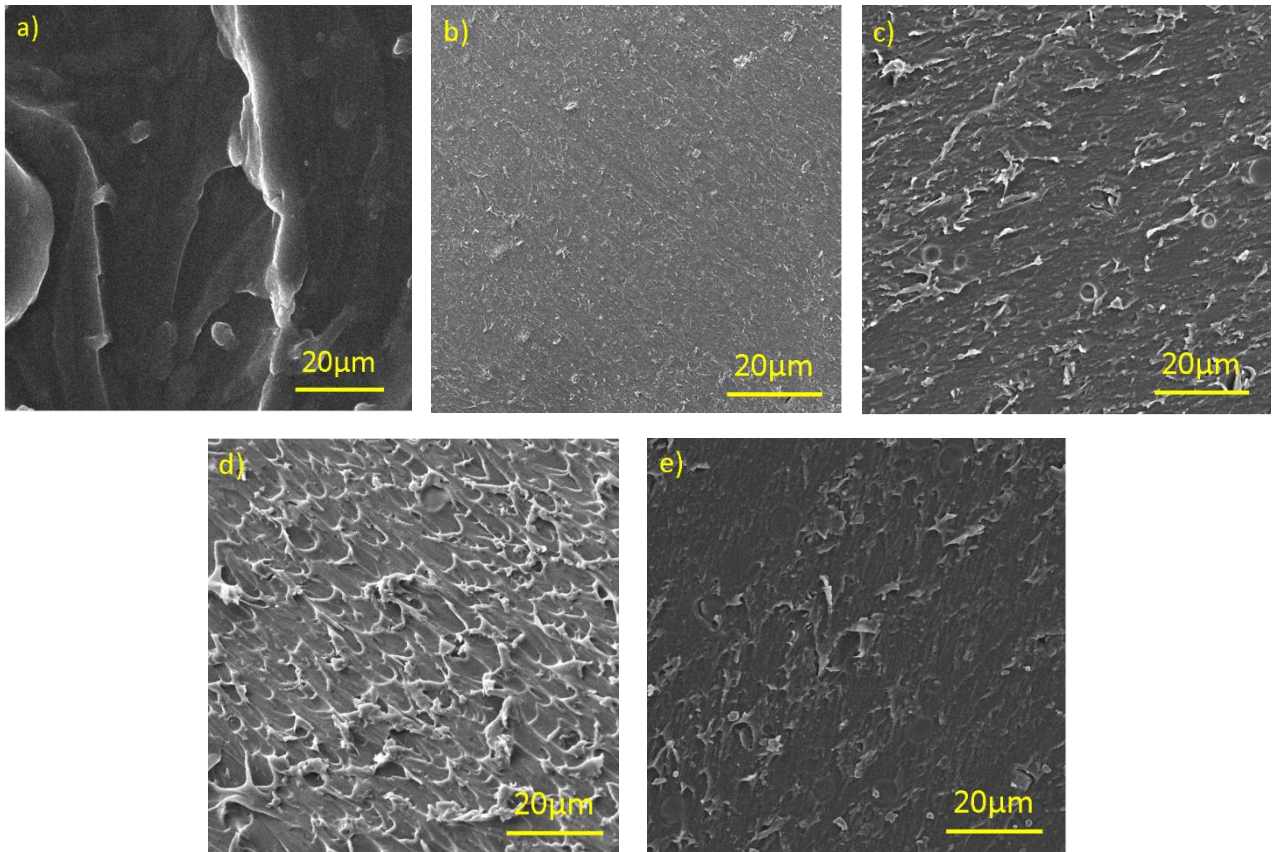
Slika 6.3 – SEM slike a) maksena, b) PEG maksena

Tabela 6.3 – Elementarni sastav čistog i PEG maksena prema EDX analizi

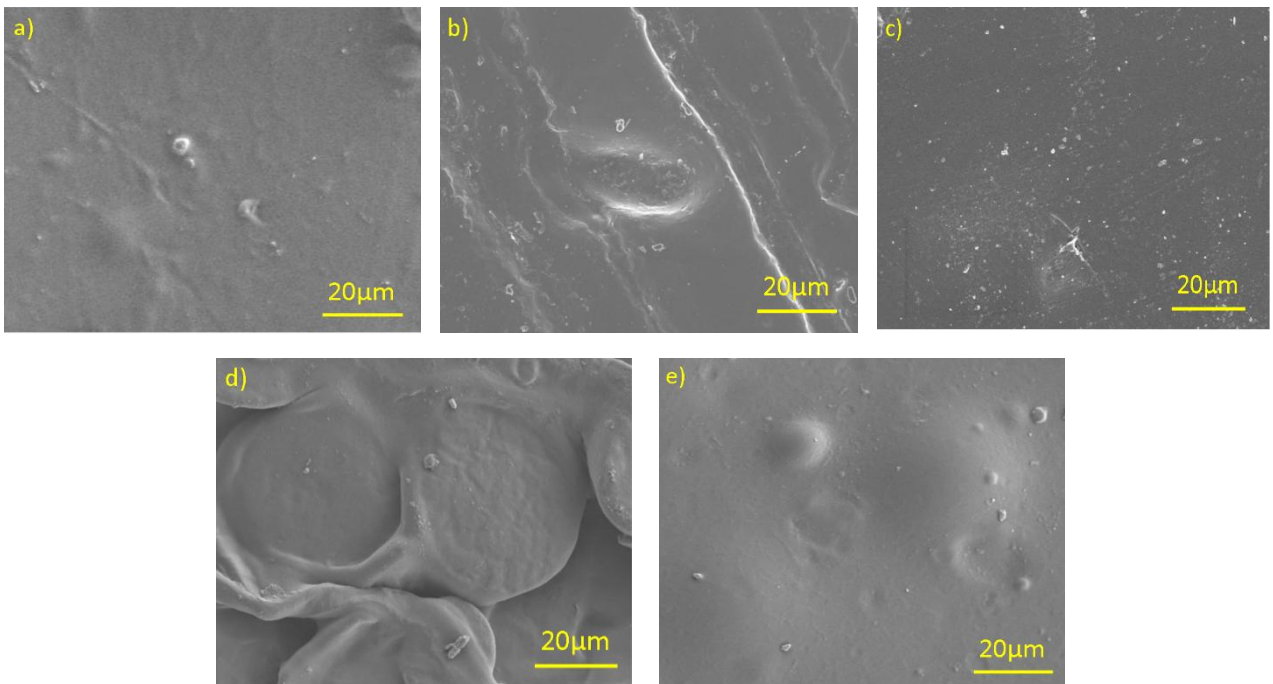
El.	PEG maksen			čist maksen		
	Mas %	Mas %	Mas %	Mas %	Mas %	Mas %
C	18,40	18,68	17,61	14,14	13,95	14,53
O	32,36	32,01	32,63	25,39	25,51	24,88
F	6,32	6,26	6,61	6,68	6,53	6,88
Si	0,93	0,99	0,87	-	-	-
Cl	1,94	2,01	1,83	4,09	4,11	4,23
Ti	40,05	40,05	40,45	49,35	49,63	49,17
Na	-	-	-	0,23	0,15	0,20
Al	-	-	-	0,13	0,12	0,10
Tot.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Prilog 4

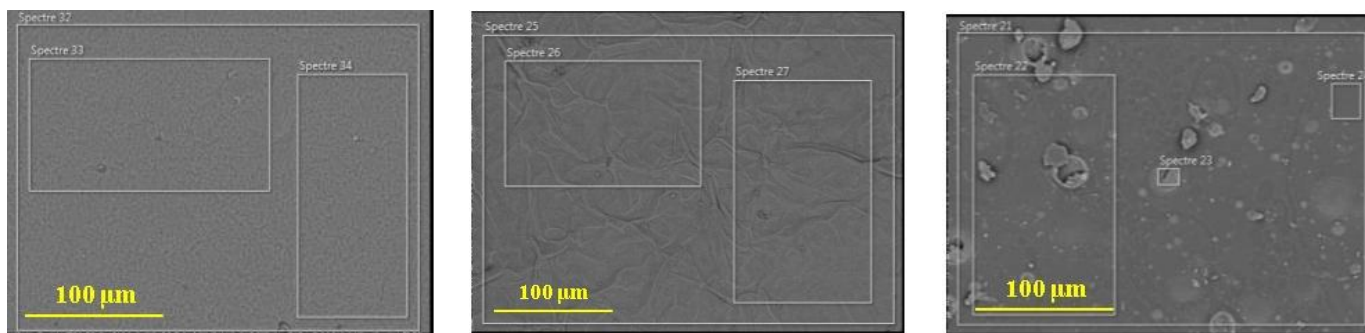
SEM/EDX analiza PUMP serije nanokompozita



Slika 6.2 – SEM slike poprečnog preseka a) čistog PU, b) PUMP30, c) PUMP40, d) PUMP 50, e) PUMP60



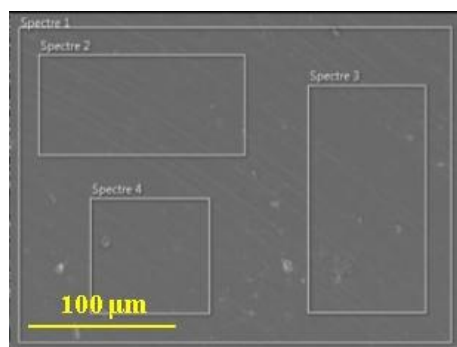
Slika 6.4 – SEM slike površine a) čistog PU, b) PUMP30, c) PUMP40, d) PUMP 50, e) PUMP60



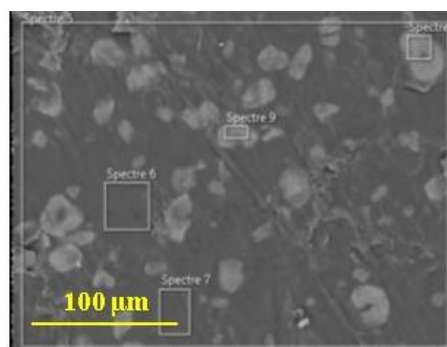
MXene

PEG-MXene

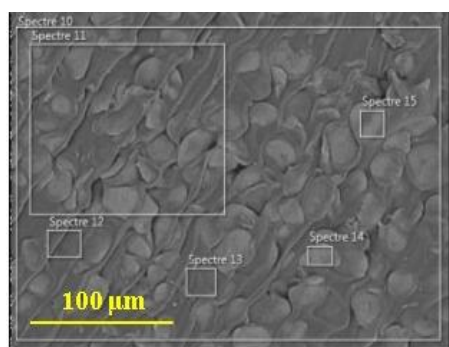
PU



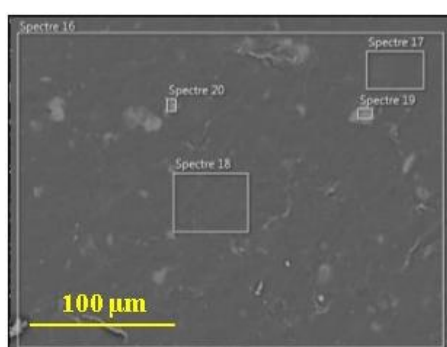
PUMP 30



PUMP 40



PUMP 50



PUMP 60

Slika 6.5 - SEM slike sa EDX analize
 *beli provougaonici su mesta gde je urađeno skeniranje

Tabela 6.4 Elementarni sastav PUMP 30 i PUMP 40 prema EDX analizi

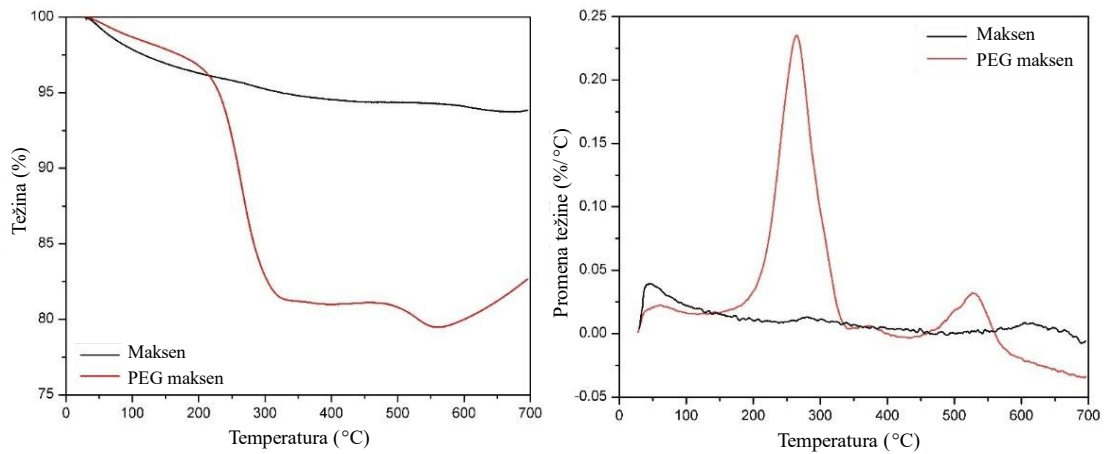
El.	PUMP 30				PUMP 40			
	Mas %	Mas %	Mas %	Mas %	Mas %	Mas %	Mas %	Mas %
C	73,82	74,00	74,00	74,04	70,25	72,83	59,98	61,89
O	21,28	21,10	21,10	21,04	21,68	19,88	25,29	25,66
F	-	-	-	-	0,63	-	2,00	1,73
Si	4,78	4,84	4,80	4,84	5,80	7,15	2,41	2,34
Cl	-	-	-	-	0,14	-	0,80	0,67
Ti	0,09	0,07	0,11	0,08	1,51	0,13	9,32	7,57
Tot.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabela 6.5 Elementarni sastav PUMP 50 i PUMP 60 prema EDX analizi

El.	PUMP 50				PUMP 60			
	Mas %	Mas %	Mas %	Mas %	Mas %	Mas %	Mas %	Mas %
C	35,13	55,26	60,41	31,91	69,80	69,48	69,66	61,65
O	16,89	23,47	23,51	19,39	20,82	21,24	20,61	22,42
F	-	0,43	-	0,93	-	-	-	2,86
Si	11,94	11,08	15,47	7,72	9,01	9,17	9,62	2,70
Cl	1,65	0,64	0,05	2,14	0,05	-	-	0,98
Ti	34,18	9,03	0,55	37,69	0,33	0,11	0,11	9,21
Tot.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Prilog 5

TGA krive i diferencijalne TGA krive funkcionalizovanih
maksena PEG silanom



Slika 6.6 – TGA i DTG krive za čist i PEG maksen

Tabela 6.6 – TGA i DTG rezultati za čist i PEG maksen

Material	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{20\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{90\%}, ^\circ\text{C}$	Ostatak mase, %	$T_{max}, ^\circ\text{C}$
Maksen	44,5	64,0	149,9	604,8	94	450
PEG maksen	147,7	217,4	259,9	310,0	79	264/529

Biografija

Ivan D. Pešić, master inženjer tehnologije, rođen je 07.02.1994. godine u Beogradu. Osnovnu i srednju medicinsku školu, smer farmaceutski tehničar, završio je u Beogradu. Osnovne akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, smer inženjerstvo materijala, završio je 2017. godine sa prosečnom ocenom 8,14. Završni rad pod nazivom „Dobijanje prevlaka cirkonijum (IV) oksida na aluminijumu sol-gel postupkom“ odbranio je na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju sa ocenom 10. Master akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu završio je 2018. godine sa prosečnom ocenom 10. Na katedri za konstrukcione i specijalne materijale odbranio je master završni rad pod nazivom „Struktura i svojstva materijala sa 2D strukturom za primenu u oblasti skladištenja energije“ sa ocenom 10. Školske 2017/2018. godine upisao je doktorske akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, studijski program inženjerstvo materijala. Pohađao je predmete predviđene nastavnim planom i programom doktorskih akademskih studija i položio ispite sa prosečnom ocenom 9,91. Od aprila 2019. godine angažovan je na projektu Ministarstva prosvete nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije TR 34011 „Razvoj opreme i procesa za dobijanje polimernih kompozitnih materijala sa unapred definisanim funkcionalnim svojstvima“, kao stipendista Ministarstva u zvanju istraživač pripravnik. Zvanje istraživač saradnik stekao je 22.11.2022. Od 01.12.2022. zaposlio se u Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju - Centru za mikroelektronske tehnologije.

Literatura

1. Rethwisch, W., Callister, Materials Science and Engineering. Limusa-Wiley: 2010.
2. Fiedler, B.; Gojny, F. H.; Wichmann, M. H.; Nolte, M. C.; Schulte, K., Fundamental aspects of nano-reinforced composites. *Composites science and technology* **2006**, *66* (16), 3115-3125.
3. Bakri, M. K. B.; Rahman, M. R.; Taib, S. N. L.; Khui, P. L. N.; Kakar, A.; Jayamani, E., Nano-reinforcement in sustainable polymer composites. In *Advances in sustainable polymer composites*, Elsevier: 2021; pp 231-243.
4. Krishnan, M. R.; Alsharaeh, E. H., High-performance functional materials based on polymer nanocomposites—A review. *Journal of Polymer Science and Engineering* **2023**, *6* (1), 3292.
5. Bîrcă, A.; Gherasim, O.; Grumezescu, V.; Grumezescu, A. M., Introduction in thermoplastic and thermosetting polymers. In *Materials for biomedical engineering*, Elsevier: 2019; pp 1-28.
6. Holden, G., Thermoplastic elastomers. In *Applied Plastics Engineering Handbook*, Elsevier: 2024; pp 97-113.
7. Dunlop, J. W.; Fratzl, P., Biological composites. *Annual Review of Materials Research* **2010**, *40* (1), 1-24.
8. Pucci, A.; Bizzarri, R.; Ruggeri, G., Polymer composites with smart optical properties. *Soft Matter* **2011**, *7* (8), 3689-3700.
9. Weitman, R. T.; Eames, W. B., Plaque accumulation on composite surfaces after various finishing procedures. *The Journal of the American Dental Association* **1975**, *91* (1), 101-106.
10. Buzea, C.; Pacheco, I., Nanomaterials and their classification. *EMR/ESR/EPR spectroscopy for characterization of nanomaterials* **2017**, 3-45.
11. Bera, S.; Singh, M.; Thantirige, R.; Tiwary, S. K.; Shook, B. T.; Nieves, E.; Raghavan, D.; Karim, A.; Pradhan, N. R., 2D-nanofiller-based polymer nanocomposites for capacitive energy storage applications. *Small Science* **2023**, *3* (7), 2300016.
12. Muñoz, P.; De Oliveira, C.; Amurin, L.; Rodriguez, C.; Nagaoka, D.; Tavares, M.; Domingues, S.; Andrade, R.; Fechine, G., Novel improvement in processing of polymer nanocomposite based on 2D materials as fillers. *Express Polymer Letters* **2018**, *12* (10), 930-945.
13. Dong, M.; Sun, Y.; Dunstan, D. J.; Young, R. J.; Papageorgiou, D. G., Mechanical reinforcement from two-dimensional nanofillers: model, bulk and hybrid polymer nanocomposites. *Nanoscale* **2024**.
14. Zarattini, M., *Synthesis of 2D materials: From top down to bottom up approaches*. The University of Manchester (United Kingdom): 2021.
15. Dash, P.; Panda, P. K., Top-Down Strategies Synthesis of 2D Nanomaterial. *2D Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* **2024**, 1-16.
16. Naguib, M.; Kurtoglu, M.; Presser, V.; Lu, J.; Niu, J.; Heon, M.; Hultman, L.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W., Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂. In *MXenes*, Jenny Stanford Publishing: 2023; pp 15-29.
17. Lukatskaya, M. R.; Halim, J.; Dyatkin, B.; Naguib, M.; Buranova, Y. S.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y., Room-temperature carbide-derived carbon synthesis by electrochemical etching of MAX phases. *Angewandte Chemie* **2014**, *126* (19), 4977-4980.
18. Kim, H.; Wang, Z.; Alshareef, H. N., MXetronics: Electronic and photonic applications of MXenes. *Nano Energy* **2019**, *60*, 179-197.
19. Biswas, S.; Alegaonkar, P. S., MXene: evolutions in chemical synthesis and recent advances in applications. *Surfaces* **2021**, *5* (1), 1-34.
20. Kubitza, N.; Reitz, A.; Zieschang, A.-M.; Pazniak, H.; Albert, B.; Kalha, C.; Schlueter, C.; Regoutz, A.; Wiedwald, U.; Birkel, C. S., From MAX Phase Carbides to Nitrides: Synthesis of V₂GaC, V₂GaN, and the Carbonitride V₂GaC_{1-x}N_x. *Inorganic chemistry* **2022**, *61* (28), 10634-10641.
21. Dillon, A. D.; Ghidui, M. J.; Krick, A. L.; Griggs, J.; May, S. J.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W.; Fafarman, A. T., Highly conductive optical quality solution-processed films of 2D titanium carbide. *Advanced Functional Materials* **2016**, *26* (23), 4162-4168.

22. Zhu, B.; Wang, K.; Gao, H.; Wang, Q.; Pan, X.; Fan, M., Functional Group Modification and Bonding Characteristics of Ti₃C₂ MXene-Organic Composites from First-Principles Calculations. *ChemPhysChem* **2021**, *22* (16), 1675-1683.
23. Ghidui, M.; Halim, J.; Kota, S.; Bish, D.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W., Ion-exchange and cation solvation reactions in Ti₃C₂ MXene. *Chemistry of Materials* **2016**, *28* (10), 3507-3514.
24. Jang, J.; Kang, Y.; Kim, K.; Kim, S.; Son, M.; Chee, S.-S.; Kim, I. S., Concrete-structured Nafion@MXene/Cellulose acetate cation exchange membrane for reverse electro dialysis. *Journal of Membrane Science* **2022**, *646*, 120239.
25. Lukatskaya, M. R.; Mashtalir, O.; Ren, C. E.; Dall'Agnese, Y.; Rozier, P.; Taberna, P. L.; Naguib, M.; Simon, P.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y., Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide. *Science* **2013**, *341* (6153), 1502-1505.
26. Aslam, M. K.; Xu, M., A Mini-Review: MXene composites for sodium/potassium-ion batteries. *Nanoscale* **2020**, *12* (30), 15993-16007.
27. Ihsanullah, I., MXenes (two-dimensional metal carbides) as emerging nanomaterials for water purification: Progress, challenges and prospects. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *388*, 124340.
28. Ying, Y.; Liu, Y.; Wang, X.; Mao, Y.; Cao, W.; Hu, P.; Peng, X., Two-dimensional titanium carbide for efficiently reductive removal of highly toxic chromium (VI) from water. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7* (3), 1795-1803.
29. Lipatov, A.; Sinitskii, A., Electronic and mechanical properties of MXenes derived from single-flake measurements. *2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) Structure, Properties and Applications* **2019**, 301-325.
30. Jin, L.; Guo, X.; Gao, D.; Wu, C.; Hu, B.; Tan, G.; Du, N.; Cai, X.; Yang, Z.; Zhang, X., NIR-responsive MXene nanobelts for wound healing. *NPG Asia Materials* **2021**, *13* (1), 24.
31. Huang, Z.; Cui, X.; Li, S.; Wei, J.; Li, P.; Wang, Y.; Lee, C.-S., Two-dimensional MXene-based materials for photothermal therapy. *Nanophotonics* **2020**, *9* (8), 2233-2249.
32. Zha, X.-J.; Zhao, X.; Pu, J.-H.; Tang, L.-S.; Ke, K.; Bao, R.-Y.; Bai, L.; Liu, Z.-Y.; Yang, M.-B.; Yang, W., Flexible anti-biofouling MXene/cellulose fibrous membrane for sustainable solar-driven water purification. *ACS applied materials & interfaces* **2019**, *11* (40), 36589-36597.
33. George, S. M.; Kandasubramanian, B., Advancements in MXene-Polymer composites for various biomedical applications. *Ceramics International* **2020**, *46* (7), 8522-8535.
34. Rasool, K.; Helal, M.; Ali, A.; Ren, C. E.; Gogotsi, Y.; Mahmoud, K. A., Antibacterial activity of Ti₃C₂T_x MXene. *ACS nano* **2016**, *10* (3), 3674-3684.
35. Xiao, B.; Li, Y.-c.; Yu, X.-f.; Cheng, J.-b., MXenes: Reusable materials for NH₃ sensor or capturer by controlling the charge injection. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2016**, *235*, 103-109.
36. Li, L.; Fu, X.; Chen, S.; Uzun, S.; Levitt, A. S.; Shuck, C. E.; Han, W.; Gogotsi, Y., Hydrophobic and stable MXene-polymer pressure sensors for wearable electronics. *ACS applied materials & interfaces* **2020**, *12* (13), 15362-15369.
37. Qian, Q.; Hu, Q.; Li, L.; Shi, P.; Zhou, J.; Kong, J.; Zhang, X.; Sun, G.; Huang, W., Sensitive fiber microelectrode made of nickel hydroxide nanosheets embedded in highly-aligned carbon nanotube scaffold for nonenzymatic glucose determination. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018**, *257*, 23-28.
38. Ma, Y.; Jiang, H.; Shen, C.; Hou, C.; Huo, D.; Wu, H.; Yang, M., Detection of carbendazim residues with a colorimetric sensor based on gold nanoparticles. *Journal of Applied Spectroscopy* **2017**, *84*, 460-465.
39. Raagulan, K.; Kim, B. M.; Chai, K. Y., Recent advancement of electromagnetic interference (EMI) shielding of two dimensional (2D) MXene and graphene aerogel composites. *Nanomaterials* **2020**, *10* (4), 702.
40. Callister Jr, W. D.; Rethwisch, D. G., *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*. John Wiley & Sons: 2020.
41. Zhao, S.; Meng, X.; Zhu, K.; Du, F.; Chen, G.; Wei, Y.; Gogotsi, Y.; Gao, Y., Li-ion uptake and increase in interlayer spacing of Nb₄C₃ MXene. *Energy Storage Materials* **2017**, *8*, 42-48.

42. Sarycheva, A.; Gogotsi, Y., Raman spectroscopy analysis of the structure and surface chemistry of Ti₃C₂T_x MXene. In *MXenes*, Jenny Stanford Publishing: 2023; pp 333-355.
43. Parker, T.; Zhang, D.; Bugallo, D.; Shevchuk, K.; Downes, M.; Valurouthu, G.; Inman, A.; Chacon, B.; Zhang, T.; Shuck, C. E., Fourier-transform infrared spectral library of MXenes. *Chemistry of Materials* **2024**, *36* (17), 8437-8446.
44. Lu, Y.; Li, D.; Liu, F., Characterizing the chemical structure of Ti₃C₂T_x MXene by angle-resolved XPS combined with argon ion etching. *Materials* **2022**, *15* (1), 307.
45. Feng, W.; Luo, H.; Wang, Y.; Zeng, S.; Tan, Y.; Zhang, H.; Peng, S., Ultrasonic assisted etching and delaminating of Ti₃C₂ MXene. *Ceramics International* **2018**, *44* (6), 7084-7087.
46. Habashi, F., A hundred years of the Bayer process for alumina production. In *Essential Readings in Light Metals: Volume 1 Alumina and Bauxite*, Springer: 2016; pp 85-93.
47. Maleski, K.; Mochalin, V. N.; Gogotsi, Y., Dispersions of two-dimensional titanium carbide MXene in organic solvents. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (4), 1632-1640.
48. Zhao, Q.; Wang, B.; Qin, C.; Li, Q.; Liu, C.; Shen, C.; Wang, Y., Nonisothermal melt and cold crystallization behaviors of biodegradable poly (lactic acid)/Ti₃C₂T_x MXene nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2022**, 1-13.
49. McDaniel, R. M.; Carey, M. S.; Wilson, O. R.; Barsoum, M. W.; Magenau, A. J., Well-dispersed nanocomposites using covalently modified, multilayer, 2D titanium carbide (MXene) and in-situ "Click" polymerization. *Chemistry of Materials* **2021**, *33* (5), 1648-1656.
50. Li, X.; Wang, S.; Zheng, M.; Ma, Z.; Chen, Y.; Deng, L.; Guang, F.; Khademolqorani, S.; Banitaba, S. N.; Osman, A. I., Synergistic integration of MXene nanostructures into electrospun fibers for advanced biomedical engineering applications. *Nanoscale Horizons* **2024**.
51. Wang, L.; Chen, L.; Song, P.; Liang, C.; Lu, Y.; Qiu, H.; Zhang, Y.; Kong, J.; Gu, J., Fabrication on the annealed Ti₃C₂T_x MXene/Epoxy nanocomposites for electromagnetic interference shielding application. *Composites Part B: Engineering* **2019**, *171*, 111-118.
52. Fei, J.; Koh, S. W.; Tu, W.; Ge, J.; Rezaeyan, H.; Hou, S.; Duan, H.; Lam, Y. C.; Li, H., Functionalized MXene enabled sustainable water harvesting and desalination. *Advanced Sustainable Systems* **2020**, *4* (9), 2000102.
53. Li, Q.; Yin, R.; Zhang, D.; Liu, H.; Chen, X.; Zheng, Y.; Guo, Z.; Liu, C.; Shen, C., Flexible conductive MXene/cellulose nanocrystal coated nonwoven fabrics for tunable wearable strain/pressure sensors. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8* (40), 21131-21141.
54. Habib, T.; Patil, N.; Zhao, X.; Prehn, E.; Anas, M.; Lutkenhaus, J. L.; Radovic, M.; Green, M. J., Heating of Ti₃C₂T_x MXene/polymer composites in response to Radio Frequency fields. *Scientific reports* **2019**, *9* (1), 16489.
55. Henri, L., Thermohydroelastic properties of polymethylmethacrylate. *Technical Note PR-TN* **2007**, 440.
56. Al Thaher, Y.; Khalil, R.; Abdelghany, S.; Salem, M. S., Antimicrobial PMMA bone cement containing long releasing multi-walled carbon nanotubes. *Nanomaterials* **2022**, *12* (8), 1381.
57. Vuksanović, M. M.; Mladenović, I. O.; Tomić, N. Z.; Petrović, M.; Radojević, V. J.; Marinković, A. D.; Jančić-Heinemann, R. M., Mechanical properties of biomass-derived silica nanoparticles reinforced PMMA composite material. *Science of Sintering* **2022**, *54* (2).
58. Kumari, S.; Hussain, A.; Rao, J.; Singh, K.; Avinashi, S. K.; Gautam, C., Structural, mechanical and biological properties of PMMA-ZrO₂ nanocomposites for denture applications. *Materials Chemistry and Physics* **2023**, *295*, 127089.
59. SM, Z.; T Ebrahimi, S., A study on mechanical properties of PMMA/hydroxyapatite nanocomposite. *Engineering* **2011**, 2011.
60. Abozaid, R. M.; Lazarević, Z. Ž.; Radović, I.; Gilić, M.; Šević, D.; Rabasović, M. S.; Radojević, V., Optical properties and fluorescence of quantum dots CdSe/ZnS-PMMA composite films with interface modifications. *Optical Materials* **2019**, *92*, 405-410.
61. Kulyk, B.; Kapustianyk, V.; Tsybulskyy, V.; Krupka, O.; Sahraoui, B., Optical properties of ZnO/PMMA nanocomposite films. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *502* (1), 24-27.

62. Vallés, C.; Kinloch, I. A.; Young, R. J.; Wilson, N. R.; Rourke, J. P., Graphene oxide and base-washed graphene oxide as reinforcements in PMMA nanocomposites. *Composites science and technology* **2013**, *88*, 158-164.
63. Patra, N.; Barone, A. C.; Salerno, M.; Caputo, G.; Cozzoli, D.; Athanassiou, A., Thermal and mechanical characterization of PMMA TiO₂ nanocomposites. *Advanced Materials Research* **2009**, *67*, 209-214.
64. Pešić, J.; Šolajić, A.; Mitrić, J.; Gilić, M.; Pešić, I.; Paunović, N.; Romčević, N., Structural and optical characterization of titanium–carbide and polymethyl methacrylate based nanocomposite. *Optical and Quantum Electronics* **2022**, *54* (6), 354.
65. Tan, K.; Samyalingam, L.; Aslfattahi, N.; Johan, M. R.; Saidur, R., Investigation of improved optical and conductivity properties of poly (methyl methacrylate)–MXenes (PMMA–MXenes) nanocomposite thin films for optoelectronic applications. *Open Chemistry* **2022**, *20* (1), 1416-1431.
66. Ul Haq, Y.; Murtaza, I.; Mazhar, S.; Ahmad, N.; Qarni, A. A.; Ul Haq, Z.; Khan, S. A.; Iqbal, M., Investigation of improved dielectric and thermal properties of ternary nanocomposite PMMA/MXene/ZnO fabricated by in-situ bulk polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* **2020**, *137* (40), 49197.
67. Assunção, J. P. F.; Lemos, H. G.; Rossato, J. H.; Nogueira, G. L.; Lima, J. V.; Fernandes, S. L.; Nishihara, R. K.; Fernandes, R. V.; Lourenço, S. A.; Bagnis, D., Interface passivation with Ti₃C₂T_x-MXene doped PMMA film for highly efficient and stable inverted perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry C* **2024**, *12* (2), 562-574.
68. Stefanović, I. S. Sinteza i karakterizacija poliuretanskih kopolimera na bazi poli (propilenoksid)-block-poli (dimetilsiloksan)-block-poli (propilenoksida) i njihovih nanokopozita sa organomodifikovanom glinom. University of Belgrade (Serbia), 2017.
69. Choi, T.; Weksler, J.; Padsalgikar, A.; Runt, J., Microstructural organization of polydimethylsiloxane soft segment polyurethanes derived from a single macrodiol. *Polymer* **2010**, *51* (19), 4375-4382.
70. Yang, K.; Yin, F.; Xia, D.; Peng, H.; Yang, J.; Yuan, W., A highly flexible and multifunctional strain sensor based on a network-structured MXene/polyurethane mat with ultra-high sensitivity and a broad sensing range. *Nanoscale* **2019**, *11* (20), 9949-9957.
71. Gong, S.; Ding, Y.; Li, X.; Liu, S.; Wu, H.; Lu, X.; Qu, J., Novel flexible polyurethane/MXene composites with sensitive solar thermal energy storage behavior. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2021**, *149*, 106505.
72. Liu, Z.; Wang, W.; Tan, J.; Liu, J.; Zhu, M.; Zhu, B.; Zhang, Q., Bioinspired ultra-thin polyurethane/MXene nacre-like nanocomposite films with synergistic mechanical properties for electromagnetic interference shielding. *Journal of Materials Chemistry C* **2020**, *8* (21), 7170-7180.
73. Li, L.; Liu, X.; Wang, J.; Yang, Y.; Cao, Y.; Wang, W., New application of MXene in polymer composites toward remarkable anti-dripping performance for flame retardancy. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2019**, *127*, 105649.
74. Lin, B.; Yuen, A. C. Y.; Li, A.; Zhang, Y.; Chen, T. B. Y.; Yu, B.; Lee, E. W. M.; Peng, S.; Yang, W.; Lu, H.-D., MXene/chitosan nanocoating for flexible polyurethane foam towards remarkable fire hazards reductions. *Journal of hazardous materials* **2020**, *381*, 120952.
75. Ahad, I. Z. M.; Harun, S. W.; Gan, S. N.; Phang, S. W., Polyaniline (PANI) optical sensor in chloroform detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018**, *261*, 97-105.
76. Li, Z.; Gong, L., Research progress on applications of polyaniline (PANI) for electrochemical energy storage and conversion. *Materials* **2020**, *13* (3), 548.
77. Gao, F.; Mu, J.; Bi, Z.; Wang, S.; Li, Z., Recent advances of polyaniline composites in anticorrosive coatings: A review. *Progress in Organic Coatings* **2021**, *151*, 106071.
78. Rai, R.; Roether, J. A.; Boccaccini, A. R., Polyaniline based polymers in tissue engineering applications: a review. *Progress in Biomedical Engineering* **2022**, *4* (4), 042004.
79. Stejskal, J.; Sapurina, I.; Trchová, M., Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. *Progress in Polymer Science* **2010**, *35* (12), 1420-1481.

80. Bhadra, S.; Singha, N. K.; Khastgir, D., Electrochemical synthesis of polyaniline and its comparison with chemically synthesized polyaniline. *Journal of applied polymer science* **2007**, *104* (3), 1900-1904.
81. Liu, W.; Kumar, J.; Tripathy, S.; Senecal, K. J.; Samuelson, L., Enzymatically synthesized conducting polyaniline. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121* (1), 71-78.
82. Pešić, I.; Petrović, M.; Vuksanović, M.; Popović, M.; Rabasović, M. S.; Šević, D.; Radojević, V., Structural, optical, and mechanical characterization of PMMA-MXene composites functionalized with MEMO silane. *Nanocomposites* **2022**, *8* (1), 215-226.
83. Cao, H.; Fang, M.; Jia, W.; Liu, X.; Xu, Q., Remarkable improvement of corrosion resistance of silane composite coating with Ti₃C₂T_x MXene on copper. *Composites Part B: Engineering* **2022**, *228*, 109427.
84. Cheng, G.; Xuan, Z.; Tian, S.; Tang, Z.; Ding, G.; Wan, X., Ti₃C₂T_x MXene modification using silane or quaternary ammonium salt via covalent bonding or interaction for high-performance composites. *Polymer Composites* **2023**, *44* (12), 8378-8388.
85. Du, C.-F.; Zhao, X.; Wang, Z.; Yu, H.; Ye, Q., Recent advanced on the MXene–organic hybrids: Design, synthesis, and their applications. *Nanomaterials* **2021**, *11* (1), 166.
86. Pešić, I.; Pergal, M. V.; Vasiljević-Radović, D.; Popović, M.; Uskoković, P.; Petrović, M.; Radojević, V., Capacitance breakthroughs in free-standing electrodes through MXene functionalization. *Science of Sintering* **2024**, (00), 28-28.
87. Yan, J.; Ren, C. E.; Maleski, K.; Hatter, C. B.; Anasori, B.; Urbankowski, P.; Sarycheva, A.; Gogotsi, Y., Flexible MXene/graphene films for ultrafast supercapacitors with outstanding volumetric capacitance. In *MXenes*, Jenny Stanford Publishing: 2023; pp 583-608.
88. Guo, Y.; Zhou, X.; Wang, D.; Xu, X.; Xu, Q., Nanomechanical properties of Ti₃C₂ mxene. *Langmuir* **2019**, *35* (45), 14481-14485.
89. Papat, K. C.; Sharma, S.; Desai, T. A., Quantitative XPS analysis of PEG-modified silicon surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (17), 5185-5188.
90. Ahmed, G. S.; Gilbert, M.; Mainprize, S.; Rogerson, M., FTIR analysis of silane grafted high density polyethylene. *Plastics, Rubber and Composites* **2009**, *38* (1), 13-20.
91. Tian, R.; Seitz, O.; Li, M.; Hu, W.; Chabal, Y. J.; Gao, J., Infrared characterization of interfacial Si–O bond formation on silanized flat SiO₂/Si surfaces. *Langmuir* **2010**, *26* (7), 4563-4566.
92. Whittle, E.; Martín-Illana, A.; Cazorla-Luna, R.; Notario-Perez, F.; Veiga-Ochoa, M. D.; Rubio, J.; Tamayo, A., Silane modification of mesoporous materials for the optimization of antiviral drug adsorption and release capabilities in vaginal media. *Pharmaceutics* **2021**, *13* (9), 1416.
93. Chang, T.-H.; Zhang, T.; Yang, H.; Li, K.; Tian, Y.; Lee, J. Y.; Chen, P.-Y., Controlled crumpling of two-dimensional titanium carbide (MXene) for highly stretchable, bendable, efficient supercapacitors. *Acs Nano* **2018**, *12* (8), 8048-8059.
94. Kurra, N.; Ahmed, B.; Gogotsi, Y.; Alshareef, H. N., MXene-on-paper coplanar microsupercapacitors. *Advanced Energy Materials* **2016**, *6* (24), 1601372.
95. Conway, B. E., *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. Springer Science & Business Media: 2013.
96. Lota, G.; Walkowiak, M.; Schroeder, G.; Gierczyk, B., Electrochemical behavior of tripodand-type silanes as electrolyte solvents for electrochemical capacitors. *International Journal of Electrochemical Science* **2013**, *8* (7), 9222-9230.
97. Gercci, Y.; Yosef-Tal, N.; Bendikov, T.; Dodiuk, H.; Kenig, S.; Tenne, R., The Mechanical Properties Relationship of Radiation-Cured Nanocomposites Based on Acrylates and Cationic Polymerized Epoxies and the Composition of Silane-Modified Tungsten Disulfide Nanoparticles. *Polymers* **2023**, *15* (14), 3061.
98. Stojanovic, D.; Orlovic, A.; Glisic, S.; Markovic, S.; Radmilovic, V.; Uskokovic, P.; Aleksic, R., Preparation of MEMO silane-coated SiO₂ nanoparticles under high pressure of carbon dioxide and ethanol. *The Journal of Supercritical Fluids* **2010**, *52* (3), 276-284.

99. Riazi, H.; Anayee, M.; Hantanasirisakul, K.; Shamsabadi, A. A.; Anasori, B.; Gogotsi, Y.; Soroush, M., Surface modification of a MXene by an aminosilane coupling agent. *Advanced Materials Interfaces* **2020**, *7* (6), 1902008.
100. Ahmad, S.; Ahmad, S.; Agnihotry, S., Synthesis and characterization of in situ prepared poly (methyl methacrylate) nanocomposites. *Bulletin of Materials Science* **2007**, *30*, 31-35.
101. Doğan, S.; Özcan, T.; Doğan, M.; Turhan, Y., The effects on antioxidant enzymes of PMMA/hydroxyapatite nanocomposites/composites. *Enzyme and Microbial Technology* **2020**, *142*, 109676.
102. Dong, Y.; Sang, D.; He, C.; Sheng, X.; Lei, L., Mxene/alginate composites for lead and copper ion removal from aqueous solutions. *RSC advances* **2019**, *9* (50), 29015-29022.
103. Djire, A.; Zhang, H.; Liu, J.; Miller, E. M.; Neale, N. R., Electrocatalytic and optoelectronic characteristics of the two-dimensional titanium nitride Ti₄N₃Tx MXene. *ACS applied materials & interfaces* **2019**, *11* (12), 11812-11823.
104. Natu, V.; Clites, M.; Pomerantseva, E.; Barsoum, M. W., Mesoporous MXene powders synthesized by acid induced crumpling and their use as Na-ion battery anodes. *Materials Research Letters* **2018**, *6* (4), 230-235.
105. Zhao, M. Q.; Xie, X.; Ren, C. E.; Makaryan, T.; Anasori, B.; Wang, G.; Gogotsi, Y., Hollow MXene spheres and 3D macroporous MXene frameworks for Na-ion storage. *Advanced materials* **2017**, *29* (37), 1702410.
106. Ali Sabri, B.; Satgunam, M.; Abreeza, N.; N. Abed, A., A review on enhancements of PMMA denture base material with different nano-fillers. *Cogent Engineering* **2021**, *8* (1), 1875968.
107. Jimmy, J.; Kandasubramanian, B., Mxene functionalized polymer composites: Synthesis and applications. *European Polymer Journal* **2020**, *122*, 109367.
108. Sellam, C.; Zhai, Z.; Zahabi, H.; Picot, O. T.; Deng, H.; Fu, Q.; Bilotti, E.; Peijs, T., High mechanical reinforcing efficiency of layered poly (vinyl alcohol)–graphene oxide nanocomposites. *Nanocomposites* **2015**, *1* (2), 89-95.
109. Kłysz, S.; Lisiecki, J., SELECTED PROBLEMS OF MEASUREMENT UNCERTAINTY–PART. *Tech Sci* **2008**, *11* (1), 253-264.
110. Kłysz, S.; Lisiecki, J., Selected problems of measurement uncertainty–Part 2. *Technical Sciences/University of Warmia and Mazury in Olsztyn* **2008**, (11), 265-276.
111. Podgornik, B.; Žužek, B.; Sedlaček, M.; Kevorkijian, V.; Hostej, B., Analysis of factors influencing measurement accuracy of Al alloy tensile test results. *Measurement science review* **2016**, *16* (1), 1-7.
112. Desai, M. L.; Basu, H.; Singhal, R. K.; Saha, S.; Kailasa, S. K., Ultra-small two dimensional MXene nanosheets for selective and sensitive fluorescence detection of Ag⁺ and Mn²⁺ ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2019**, *565*, 70-77.
113. Zhang, Y.; Wang, L.; Zhang, J.; Song, P.; Xiao, Z.; Liang, C.; Qiu, H.; Kong, J.; Gu, J., Fabrication and investigation on the ultra-thin and flexible Ti₃C₂Tx/co-doped polyaniline electromagnetic interference shielding composite films. *Composites Science and Technology* **2019**, *183*, 107833.
114. Zhang, Q.; Wang, F.; Zhang, H.; Zhang, Y.; Liu, M.; Liu, Y., Universal Ti₃C₂ MXenes based self-standard ratiometric fluorescence resonance energy transfer platform for highly sensitive detection of exosomes. *Analytical chemistry* **2018**, *90* (21), 12737-12744.
115. Pešić, I.; Durand, J.-O.; Radović, D. V.; Ostojić, S.; Petrović, M.; Radojević, V.; Spasenović, M.; Pergal, M. V., Synthesis and properties of in situ prepared polyurethane/PEG-MXene nanocomposites. *Progress in Organic Coatings* **2025**, *203*, 109158.
116. Pešić, I.; Rafajilović, M. R.; Radović, D. V.; Ostojić, S.; Petrović, M.; Radojević, V.; Pergal, M. V. In *Optimization of reaction parameters for preparation of MXene-based polymer nanocomposites*, 2023 10th International Conference on Electrical, Electronic and Computing Engineering (IcETRAN), IEEE: 2023; pp 1-5.

117. Sheng, X.; Zhao, Y.; Zhang, L.; Lu, X., Properties of two-dimensional Ti₃C₂ MXene/thermoplastic polyurethane nanocomposites with effective reinforcement via melt blending. *Composites Science and Technology* **2019**, *181*, 107710.
118. Pergal, M. V.; Brkljačić, J.; Tovilović-Kovačević, G.; Špirková, M.; Kodranov, I. D.; Manojlović, D. D.; Ostojić, S.; Knežević, N. Ž., Effect of mesoporous silica nanoparticles on the properties of polyurethane network composites. *Progress in Organic Coatings* **2021**, *151*, 106049.
119. Cai, D.; Yusoh, K.; Song, M., The mechanical properties and morphology of a graphite oxide nanoplatelet/polyurethane composite. *Nanotechnology* **2009**, *20* (8), 085712.
120. Bagal-Kestwal, D. R.; Pan, M.; Chiang, B.-H., Electrically nanowired-enzymes for probe modification and sensor fabrication. *Biosensors and Bioelectronics* **2018**, *121*, 223-235.
121. Sun, Z.; Li, S.; Xie, S.; An, Z., Polaron Pair Formation in Neat Conjugated Polymers: A Surface Hopping Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124* (35), 18894-18900.
122. Shuck, C. E.; Sarycheva, A.; Anayee, M.; Levitt, A.; Zhu, Y.; Uzun, S.; Balitskiy, V.; Zahorodna, V.; Gogotsi, O.; Gogotsi, Y., Scalable synthesis of Ti₃C₂T_x mxene. In *MXenes*, Jenny Stanford Publishing: 2023; pp 539-560.
123. Du, Y.; Yu, B.; Wei, L.; Wang, Y.; Zhang, X.; Ye, S., Efficient removal of Pb (II) by Ti₃C₂T_x powder modified with a silane coupling agent. *Journal of Materials Science* **2019**, *54* (20), 13283-13297.
124. Jung, S.; Zafar, U.; Achary, L. S. K.; Koo, C. M., Ligand chemistry for surface functionalization in MXenes: A review. *EcoMat* **2023**, *5* (10), e12395.
125. Yousaf, T.; Areeb, A.; Murtaza, M.; Munir, A.; Khan, Y.; Waseem, A., Silane-grafted MXene (Ti₃C₂T_x) membranes for enhanced water purification performance. *ACS omega* **2022**, *7* (23), 19502-19512.
126. Feng, C.; Khulbe, K.; Matsuura, T., Recent progress in the preparation, characterization, and applications of nanofibers and nanofiber membranes via electrospinning/interfacial polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *115* (2), 756-776.
127. Cao, Y.; Deng, Q.; Liu, Z.; Shen, D.; Wang, T.; Huang, Q.; Du, S.; Jiang, N.; Lin, C.-T.; Yu, J., Enhanced thermal properties of poly (vinylidene fluoride) composites with ultrathin nanosheets of MXene. *RSC advances* **2017**, *7* (33), 20494-20501.
128. Zhang, S.; Chen, Z.; Guo, M.; Zhao, J.; Liu, X., Waterborne UV-curable polycarbonate polyurethane nanocomposites based on polydimethylsiloxane and colloidal silica with enhanced mechanical and surface properties. *RSC advances* **2014**, *4* (58), 30938-30947.
129. Hegedúsová, L.; Kovalčíková, A.; Ceniga, L.; Dusza, J., Contact strength and crack formation in monolithic ceramic materials. *Materials Science and Engineering: A* **2010**, *527* (4-5), 1179-1184.
130. Sharika, T.; Abraham, J.; George, S. C.; Kalarikkal, N.; Thomas, S., Excellent electromagnetic shield derived from MWCNT reinforced NR/PP blend nanocomposites with tailored microstructural properties. *Composites Part B: Engineering* **2019**, *173*, 106798.
131. Tanvir, A.; Sobolčiak, P.; Popelka, A.; Mrlik, M.; Spitalsky, Z.; Micusik, M.; Prokes, J.; Krupa, I., Electrically conductive, transparent polymeric nanocomposites modified by 2D Ti₃C₂T_x (MXene). *Polymers* **2019**, *11* (8), 1272.
132. Pergal, M. V.; Gojgić-Cvijović, G.; Steinhart, M.; Manojlović, D.; Ostojić, S.; Pezo, L.; Špirková, M., Novel polyurethane network/organoclay nanocomposites: Microstructure and physicochemical properties. *Progress in Organic Coatings* **2022**, *163*, 106664.
133. Firestein, K. L.; von Treifeldt, J. E.; Kvashnin, D. G.; Fernando, J. F.; Zhang, C.; Kvashnin, A. G.; Podryabinkin, E. V.; Shapeev, A. V.; Siriwardena, D. P.; Sorokin, P. B., Young's modulus and tensile strength of Ti₃C₂ MXene nanosheets as revealed by in situ TEM probing, AFM nanomechanical mapping, and theoretical calculations. *Nano letters* **2020**, *20* (8), 5900-5908.
134. Mashtalir, O.; Naguib, M.; Mochalin, V. N.; Dall'Agnesse, Y.; Heon, M.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y., Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides. In *MXenes*, Jenny Stanford Publishing: 2023; pp 359-377.

135. Zhao, D.; Clites, M.; Ying, G.; Kota, S.; Wang, J.; Natu, V.; Wang, X.; Pomerantseva, E.; Cao, M.; Barsoum, M. W., Alkali-induced crumpling of $Ti_3C_2T_x$ (MXene) to form 3D porous networks for sodium ion storage. *Chemical Communications* **2018**, 54 (36), 4533-4536.
136. Sathananthan, A. H.; Selvaraj, K.; Girijashankar, M. L.; Ganesh, V.; Selvaraj, P.; Trounson, A. O., From oögonia to mature oocytes: inactivation of the maternal centrosome in humans. *Microscopy research and technique* **2006**, 69 (6), 396-407.
137. Schultz, T.; Frey, N. C.; Hantanasirisakul, K.; Park, S.; May, S. J.; Shenoy, V. B.; Gogotsi, Y.; Koch, N., Surface termination dependent work function and electronic properties of $Ti_3C_2T_x$ MXene. *Chemistry of Materials* **2019**, 31 (17), 6590-6597.
138. Li, H.; Zhang, L.; Li, G.; Yu, Y.; Huo, Q.; Liu, Y., Synthesis, characterization, and crystal structure of two novel 3D cadmium organotriphosphonates complexes. *Microporous and mesoporous materials* **2010**, 131 (1-3), 186-191.
139. Ash, B.; Schadler, L. S.; Siegel, R., Glass transition behavior of alumina/polymethylmethacrylate nanocomposites. *Materials Letters* **2002**, 55 (1-2), 83-87.
140. Jackson, T. N., Beyond Moore's law. *Nature materials* **2005**, 4 (8), 581-582.
141. Alexandrescu, R.; Morjan, I.; Dumitrache, F.; Scarisoreanu, M.; Fleaca, C.; Morjan, I.; Barbut, A.; Birjega, R.; Prodan, G., Development of TiO_2 and TiO_2/Fe -based polymeric nanocomposites by single-step laser pyrolysis. *Applied surface science* **2013**, 278, 305-312.
142. Akyuz, S.; Akyuz, T., Investigation of adsorption of 5-Chlorouracil onto montmorillonite: An IR and Raman spectroscopic study. *Applied Clay Science* **2018**, 164, 54-57.
143. Uawongsuwan, P.; Yang, Y.; Hamada, H., Long jute fiber-reinforced polypropylene composite: Effects of jute fiber bundle and glass fiber hybridization. *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, 132 (15).
144. Sheth, J. P.; Xu, J.; Wilkes, G. L., Solid state structure–property behavior of semicrystalline poly (ether-block-amide) PEBA[®]X thermoplastic elastomers. *Polymer* **2003**, 44 (3), 743-756.
145. Gao, Q.; Feng, M.; Li, E.; Liu, C.; Shen, C.; Liu, X., Mechanical, thermal, and rheological properties of $Ti_3C_2T_x$ MXene/thermoplastic polyurethane nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* **2020**, 305 (10), 2000343.
146. Pergal, M. V.; Nestorov, J.; Tovilović, G.; Ostojić, S.; Godevac, D.; Vasiljević-Radović, D.; Djonlajić, J., Structure and properties of thermoplastic polyurethanes based on poly (dimethylsiloxane): assessment of biocompatibility. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **2014**, 102 (11), 3951-3964.
147. Uchida, M.; Wakuda, R.; Kaneko, Y., Evaluation and modeling of mechanical behaviors of thermosetting polymer under monotonic and cyclic tensile tests. *Polymer* **2019**, 174, 130-142.
148. Pešić, I.; Rafajilović, M. R.; Bošković, M. V.; Vasiljević-Radović, D.; Spasenović, M.; Pergal, M. V. In *Preparation of polyurethane/MXene composite for strain sensor applications*, 2024 11th International Conference on Electrical, Electronic and Computing Engineering (IcETRAN), IEEE: 2024; pp 1-5.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Иван Пешић

Број индекса 4010/2018

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Синтеза и карактеризација композита са полимерном матрицом на бази максена“

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

У Београду, _____

Потпис аутора

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Иван Пешић

Број индекса: 4010/2018

Студијски програм: инжењерство материјала

Наслов рада: Синтеза и карактеризација композита с полимерном матрицом на бази максена

Ментор: ред.проф. др. Весна Радојевић

Ментор: ван.проф. др. Милош Петровић

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

У Београду, _____

Потпис аутора

Изјава о коришћењу

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

„Синтеза и карактеризација композита с полимерном матрицом на бази максена“

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање. Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

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

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

У Београду, _____

Потпис аутора

ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације **„Синтеза и карактеризација композита са полимерном матрицом на бази максена“**, аутора Ивана Д. Пешића, констатујемо да утврђено подударање текста износи 12 %. Овај степен подударности последица је цитата, личних имена, библиографских података о коришћеној литератури, тзв. општих места и података као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из његове дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

05. 06. 2025. године

Ментори

Проф. Др Весна Радојевић, редовни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Проф. др Милош Петровић, ванредни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет