

УНИВЕРЗИТЕТ „СВ. КИРИЛ И МЕТОДИЈ“
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ
СКОПЈЕ



М-р Александра Иваноска-Дациќ

ХИБРИДНИ ЕЛАСТОМЕРНИ НАНОКОМПОЗИТИ: ДОБИВАЊЕ И СВОЈСТВА

Докторска дисертација

Скопје, 2017

**УНИВЕРЗИТЕТ „СВ. КИРИЛ И МЕТОДИЈ“
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ
СКОПЈЕ**



М-р Александра Иваноска-Дациќ

**ХИБРИДНИ ЕЛАСТОМЕРНИ НАНОКОМПОЗИТИ:
ДОБИВАЊЕ И СВОЈСТВА**

Докторска дисертација

Скопје, 2017

Ментор: Проф. д-р Гордана Богоева-Гацева, редовен професор
Технолошко-металуршки факултет, Скопје, Македонија

Членови на комисијата: Проф. д-р Владимир Петрушевски, редовен професор
Природно-математички факултет, Скопје, Македонија

Проф. д-р Гордана Богоева-Гацева, редовен професор
Технолошко-металуршки факултет, Скопје, Македонија

Акад. Бојан Шоптрајанов, редовен професор (во пензија)
Природно-математички факултет, Скопје, Македонија
Македонска академија на науките и уметностите, Скопје,
Македонија

Проф. д-р Голубка Нечевска-Цветановска, редовен професор
Институт за земјотресно инженерство и инженерска
сеизмологија, Скопје, Македонија

Проф. д-р Александра Бужаровска, редовен професор
Технолошко-металуршки факултет, Скопје, Македонија

Дата на одбраната: _____

Дата на промоцијата: _____

Област: Технологија

Со посебна почит сакам да ја изразам својата благодарност на мојот ментор проф. д-р Јордана Божијева-Талева за извонредната соработка, безрезервната поддршка и дадената можност да се развивам и созреваам како научен работник, за дадената слобода во размислувањето, за отворената мисла и позитивниот дух.

Толена благодарност на проф. д-р Јерн Хајдрих од Лајпциг институтот за полимерни истражувања во Дрезден, за укажаната можност толена дел од експерименталната работа да се реализира во овој Институт.

Толена благодарност на мојот раководител акад. Бојан Шкојтрајанов за еподелените животишни мудрости, а особено за непроценливите лекции од областа на јазикот и научната терминологија.

И на крај, најтолена благодарност на моето семејство, на моите родители за несебичната поддршка и пожртвуваност за остварување на моите професионални цели, на мојот сојуз кој секојдневно со мене го проживеа создавањето на овој труд и ги издржа моите чести и долги отсуства и на моите синови едноставно поради нивното постоење.

М-р Александра Иваноска-Дациќ

ХИБРИДНИ ЕЛАСТОМЕРНИ НАНОКОМПОЗИТИ: ДОБИВАЊЕ И СВОЈСТВА

АПСТРАКТ

Целта на истражувањата направени во рамките на оваа докторска дисертација беше да се добијат комплексни системи базирани на природна гума (NR) со извонредни механички својства и контролиран капацитет на енергетско расејување (дисипација).

Најпрвин, беа подготвени хибридни нанополнила со физичко мешање на јаглеродни наноцевки (CNT) и монтморилонит (Mt) во различен сооднос. Беше испитано нивното дисперзионо однесување во неколку растворувачи: вода, толуен и јаглерод тетрахлорид. UV-Vis спектрите на хибрирдните нанополнила во вода покажаа дека апсорбанцата на 550 nm станува поинтензивна со зголемување на содржината на Mt, што укажува на подобрена дисперзија. Ова не беше толку евидентно за растворите во толуен и јаглерод тетрахлорид. Термогравиметриската (TGA) анализа покажа зголемување на термичката стабилност на хибрирдните нанополнила со зголемување на количеството на Mt. Со раманската спектроскопија се потврди интеракцијата меѓу CNT и Mt, демонстрирана преку поместување на D и G лентите карактеристични за раманскиот спектар на CNT.

Потоа, беа подготвени хибридни наноконпозити базирани на NR, кои содржеа 2 phr повеќеслојни јаглеродни наноцевки (MWCNT) и различни количини на експандиран органомодифициран монтморилонит (EOMt), со цел да се добие наноконпозит со супериорни механички својства. Раманскиот спектар покажа силна интеракција помеѓу NR-матрицата и MWCNT, кое се одрази на механичките својства (и квазистатички и динамички). Беше постигнато извонредно подобрување на пониските модули на истегнување, јачината до прекин и модулите на еластичност со додавањето на MWCNT, а потоа, со додавањето на различни количини EOMt, се постигна постепно, но перманентно подобрување на горе споменатите својства, вклучувајќи ги и еластичноста и издолжувањето до прекин. Динамичко механичката анализа (DMA) при променлива амплитуда, изведена во режим на смолкнување, покажа нагласена нелинеарна зависност на модулот на еластичност од амплитудата и значително зголемување на факторот на

загуба $\tan \delta$ (кој претставува мерка за расејувањето на енергија) за нанокompозитите кои содржат концентрација на полнило над перколациониот праг (16 phr). За оптимална количина на EOMt беше одбрана онаа која соодветствува на перколациониот праг на полнило, при која се добиваат и најдобри механички својства. Потоа, за да се потврди синергијата на овие две нанополнила (MWCNT и EOMt), беа проучени спектрите добиени со електрон-спинска резонанца (ESR), кои ги даваат MWCNT присутни во нанокompозитите, и беше воспоставена зависноста на двојниот интеграл на резонантните спектри од количината на EOMt присутен во нанокompозитите. Неговото намалување со зголемувањето на количината на EOMt потврди постоење на синергија помеѓу овие две нанополнила, за прв пат манифестирана преку промена во ESR спектарот. На крајот, беа подготвени комплексни композити со додавање на конвенционални полнила во системот базиран на NR, кој содржи хибридно нанополнило со оптимален сооднос на MWCNT и EOMt. Конвенционалните полнила беа додадени за да се зголеми капацитетот за расејување на енергија на материјалот. Механичките својства при истегнување покажаа дека присуството на хибридно нанополнило овозможува задржување на големата јачина до прекин на композитите, додека нивната еластичност се зголемува преку замена на саѓите со немодифициран силициум диоксид. ССА моделот беше искористен за проценка на привидната енергија на вмрежување на полнилото и се утврди дека хибридно полнило ја зајакнува мрежата од полнило. Ова беше потврдено и со микрографиите (TEM). Со цел да се утврди како различните полнила влијаат на амплитудната зависност на модулот на еластичност или ефектот на Пајн (Payne), беа изведени DMA мерења при променлива амплитуда. Од нив беше утврдено дека капацитетот за расејување на енергија на добиениот материјал се наоѓа во бараните граници, помеѓу 10 % и 20 %, и дека тој може да се класифицира како материјал со високо придушвање.

Клучни зборови: нанокompозити, хибридно нанополнило, јаглеродни наноцевки, монтморилонит, дисперзивност, природна гума, вмрежување на полнило, ефект на Пајн

M.Sc. Aleksandra Ivanoska-Dacicj

HYBRID ELASTOMERIC NANOCOMPOSITES: PREPARATION AND PROPERTIES

ABSTRACT

The aim of this PhD work was to obtain complex system based on natural rubber (NR) with outstanding mechanical properties and controlled energy dissipating capacity.

First, hybrid nanofillers composed of different ratios of carbon nanotubes (CNT) and sodium montmorillonite (Mt) were prepared by physically pulverizing both materials in powder form. Their dispersion behavior was investigated in several solvents (water, toluene and carbon tetrachloride). UV-Vis spectroscopy showed that the absorbance at 550 nm for the CNT increases with the increasing amount of added Mt, when water is used as a solvent, implying their improved dispersion. This is not so evident for toluene and carbon tetrachloride solutions. TGA analyses showed that the thermal stability of the hybrid nanofillers increases with the increase of the Mt content. Raman spectroscopy confirmed the mutual interaction between CNT and Mt, demonstrated by shift of D and G band with addition of Mt in the nanofiller.

Then, hybrid natural rubber (NR) nanocomposites, containing 2 phr multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) and different quantities (from 0 to 20 phr) of expanded organically modified montmorillonite (EOMt), were prepared in order to produce a NR based material with superior mechanical properties as a first step in obtaining a high-performance damping material suitable for seismic application. Initially a master batch of NR/MWCNT was prepared and then a dilution technique was used for the preparation of NR/EOMt/MWCNT nanocomposites. Raman spectra showed a strong interaction between the rubber matrix and MWCNT and the existence of a simple physical mixture of MWCNT and EOMt. This was reflected on the mechanical properties (both quasi-static and dynamic) which were found to change in the desired way. A remarkable improvement of the lower tensile modulus, tensile strength and storage modulus was achieved with the addition of MWCNT, and then a gradual but permanent improvement of the above mentioned properties, including improved elasticity and elongation at break, with the addition of EOMt. DMA strain sweep measurements showed a pronounced non-linear dependence and a significant increase of the loss factor $\tan \delta$ (a measure of the dissipation

energy) for the nanocomposites with filler concentrations above the mechanical percolation threshold (16 phr). To reveal a hybrid nano-filler synergy, electron spin resonance (ESR) spectra of the MWCNT present in the NR based nanocomposites were investigated and the dependence of the double integral of resonance spectra on the amount of EOMt present in the NR was established. Its decrease with an increasing amount of EOMt confirmed the synergy between these two nano-fillers. Finally, complex NR based composites were prepared by addition of conventional fillers to the system containing a hybrid nanofiller (which optimality was assessed in the first step) in order to enhance the energy dissipating capacity of the material. The tensile tests showed that the presence of the hybrid nanofiller enables retention of the high tensile strength of the composites while increasing their elasticity by replacement of carbon black with unmodified silica filler. DMA temperature sweep measurements confirmed nearly the same reinforcing effect for all filler combinations. The cluster–cluster aggregation model was used to assess the apparent filler networking energy. The values obtained suggested that the presence of the hybrid nanofiller strengthens the filler networking. This was also supported by the TEM images. In order to investigate how different fillers influence the strain dependency of the storage modulus or Payne effect, strain sweep measurements in shear mode were performed. The energy dissipating capacity of the material was found to be in the sought range between 10 % and 20 % (at 0.5 Hz and high shear strain). Finally the cluster–cluster aggregation model was used to understand more deeply the Payne effect, which is considered to be one of the mechanisms of energy dissipation in filled rubber.

Key words: nanocomposites, hybrid nanofiller, carbon nanotubes, montmorillonite, dispersion, natural rubber, hybrid composites, rheometric study, filler networking, Payne effect

Кратенки

| | | |
|---------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| 6PPD | N-(1, 3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine | |
| CB | Carbon black | Саги |
| CBS | N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulphenamide | |
| CCA | Claster-claster aggregation | Кластер-кластер агрегација |
| CNT | Carbon nanotubes | Јаглеродни наноцевки |
| CRI | Cure rate index | Индекс на стапка на вмрежување |
| DMA | Dynamic mechanical analysis | Динамичко механичка анализа |
| DMTA | Dynamic mechanical thermal analysis | Динамичко механичка термичка анализа |
| EOMt | Expanded organomontmorillonite | Експандирен органомодифициран монтморилонит |
| ESR | Electron spin resonance | Електрон–спинска резонанца |
| FTIR | Fourier transform infrared | Фурие трансформна инфрацрвена |
| Mt | Montmorillonite | Монтморилонит |
| MWCNT | Multiwall carbon nanotubes | Повеќеслојни јаглеродни наноцевки |
| NR | Natural rubber | Природна гума |
| OMt | Organomontmorillonite | Органомодифициран монтморилонит |
| phr | Parts per hundred parts of rubber | Делови на сто дела еластомер |
| SWCNT | Singlewall carbon nanotubes | Еднослојни јаглеродни наноцевки |
| TBBS | N-tert-Butyl-2-benzothiazolesulfenamide | |
| TEM | Transmission electron microscopy | Трансмисиона електронска микроскопија |
| TGA | Thermogravimetric analysis | Термогравиметриска анализа |
| TGA/DTG | Thermogravimetric and derivative thermogravimetric analysis | Термогравиметриска и диференцијална термогравиметриска анализа |
| UV–Vis | Ultraviolet-visible | Ултравиолетова и видлива |
| WAXD | Wide angle X-ray diffraction | Широкоаголна рендгенска дифракција |

СОДРЖИНА

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. ВОВЕД | 1 |
| 1.1. Истражувачки проблем | 3 |
| 1.2. Предмет на истражувањето | 4 |
| 1.3. Цел и задачи на истражувањето | 4 |
| 2. ЛИТЕРАТУРЕН ПРЕГЛЕД | 5 |
| 2.1. Достигнувања во областа на нанокompозитите врз база на природна гума | 5 |
| 2.1.1. Методи на подготовка | 5 |
| 2.1.2. Нанокompозити природна гума/монтморилонит | 5 |
| 2.1.3. Нанокompозити природна гума/јаглеродни наноцевки | 7 |
| 2.2. Нанокompозити и композити базирани на природна гума и хибриден систем на полнила | 8 |
| 2.3. Најнови достигнувања во теоријата на вмрежување на полнилата во еластомерите. Модел кластер–кластер агрегација | 9 |
| 2.4. Гумата како материјал за сеизмичка базна изолација | 17 |
| 3. ОТВОРЕНИ ПРАШАЊА И ПРЕДИЗВИК ЗА ИСТРАЖУВАЊАТА ВО ДИСЕРТАЦИЈАТА | 18 |
| 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ | 20 |
| 4.1. Користени материјали | 20 |
| 4.1.1. Еластомер | 20 |
| 4.1.2. Полнила | 21 |
| 4.1.2.1. Глинени минерали–монтморилонит | 21 |
| 4.2.1.1. Натриум–монтморилонит | 21 |
| 4.2.1.2. Органомонтморилонит | 21 |
| 4.1.2.2. Јаглеродни наноцевки | 22 |
| 4.1.2.3. Саѓи | 22 |
| 4.1.2.4. Силициум диоксид добиен со таложење | 23 |
| 4.1.3. Други состојки | 23 |
| 4.2. Применети технологии за подготовка на хибридни нанополнила и добивање на еластомерни композити и нанокompозити | 24 |
| 4.2.1. Подготовка на хибридни нанополнила MWCNT/Mt | 24 |
| 4.2.2. Добивање на еластомерни нанокompозити | 24 |
| 4.2.2.1. Подготовка на експандиран органомонтморилонит | 24 |
| 4.2.2.2. Добивање на хибридни еластомерни нанокompозити | 24 |
| 4.2.2.3. Добивање на хибридни еластомерни композити | 27 |
| 4.2.3. Пресување | 27 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.3. Методи и техники за карактеризација | 28 |
| 4.3.1. Ултравиолетова и видлива (UV–Vis) спектроскопија | 28 |
| 4.3.2. Термогравиметриска анализа (TGA) | 29 |
| 4.3.3. Раманска спектроскопија | 29 |
| 4.3.4. Рендгенска дифракција (XRD) | 31 |
| 4.3.5. Трансмисиона електронска микроскопија (TEM) | 32 |
| 4.3.6. Механички својства при истегнување: јачина до прекин, издолжување до прекин и модули | 33 |
| 4.3.7. Динамичко механичка термичка анализа (DMTA) | 35 |
| 4.3.8. Реометриски карактеристики | 37 |
| 4.3.9. Електрон–спинска резонанца (ESR) | 38 |
| 5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА | 41 |
| 5.1. Подобрена дисперзија на повеќеслојни јаглеродни наноцевки во различни растворувачи со помош на немодифициран монтморилонит | 41 |
| 5.1.1. Визуелна споредба на растворите | 41 |
| 5.1.2. UV–Vis спектроскопска анализа | 42 |
| 5.1.3. Раманска спектроскопска анализа на хибридните нанополнила | 44 |
| 5.1.4. Термогравиметриска анализа (TGA) на хибридните нанополнила | 45 |
| 5.2. Добивање и карактеризација на еластомерни нанокomпозити кои содржат хибридно нанополнило: прв чекор во добивањето на пригушувачки материјал со високи перформанси соодветен за сеизмичка базна изолација | 47 |
| 5.2.1. Раманска спектроскопска анализа на јаглеродните наноцевки и еластомерните нанокomпозити кои содржат хибридни нанополнила | 48 |
| 5.2.2. Трансмисиона електронска микроскопија (TEM) на NR нанокomпозитот кој содржи само MWCNT | 49 |
| 5.2.3. Рендгенска дифракција (XRD) на екслолираниот органомодифициран монтморилонит и NR нанокomпозити кои содржат хибридни нанополнила | 50 |
| 5.2.4. Трансмисиона електронска микроскопија (TEM) на примерокот NR/h21010 | 51 |
| 5.2.5. Динамичко механичка анализа при променлива температура на чистата гума и NR нанокomпозитите кои содржат хибридни нанополнила | 52 |
| 5.2.6. Пресметка на привидниот параметар на интеракција B | 54 |
| 5.2.7. Механички својства при истегнување на ненаполнетата гума и NR нанокomпозитите кои содржат хибридни нанополнила | 56 |
| 5.2.8. Динамичко механичка анализа при променлива амплитуда ненаполнетата гума и NR нанокomпозитите кои содржат хибридни нанополнила | 57 |
| 5.3. Електрон–спинската резонанца (ESR) како метод за утврдување на синергијата меѓу повеќеслојните јаглеродни наноцевки и експандираниот | |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| органомодифициран монтморилонит | 60 |
| 5.3.1. Мерења на електрон-спинската резонанца (ESR) на примерокот кој содржи само повеќеслојни јаглеродни наноцевки | 60 |
| 5.3.2. Трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ) на NR нанокомпозитот NR/h688 | 62 |
| 5.3.3. Мерења на електрон-спинската резонанца (ESR) на NR нанокомпозитите кои содржат хибридни полнила | 63 |
| 5.4. Добивање и карактеризација на комплексни еластомерни нанокомпозити кои содржат хибридно нанополнило и конвенционални полнила: втор чекор во добивањето на пригушувачки материјал со високи перформанси соодветен за сеизмичка базна изолација | 66 |
| 5.4.1. Реометриска анализа на ненаполнетата гума и комплексните композити врз база на NR | 67 |
| 5.4.2. Механички својства при истегнување на ненапонетата гума, референтниот примерок и комплексните композити | 68 |
| 5.4.3. Динамичко механичка анализа (DMA) при променлива температура на комплексните композити | 70 |
| 5.4.4. Примена на моделот кластер–кластер агрегација (ССА) при проценка на привидната енергија на вмрежување на полнилото во референтниот примерок и комплексните композити | 71 |
| 5.4.5. Трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ) на комплексните композити | 73 |
| 5.4.6. DMA мерења при променлива амплитуда во режим на смолкнување на референтниот примерок и комплексните композити | 74 |
| 5.4.7. Примена на моделот кластер–кластер агрегација (ССА) при проценка на ефектот на Пајн кај референтниот примерок и комплексните композити | 75 |
| 6. ЗАКЛУЧОЦИ | 78 |
| КОРИСТЕНА ЛИТЕРАТУРА | 81 |
| Листа на публикации произлезени од докторската дисертација | 96 |

1. ВОВЕД

Развојот на полимерните нанокompозити е една од најактивните области во развојот на наноматеријалите. Ова особено се должи на тоа што додавањето на нанополнила (по дефиниција, нивните честички имаат барем една димензија < 100 nm) во полимерните матрици овозможува дизајнирање на материјали со фино регулирање на својствата. Опсегот и типот на регулирањето зависи од повеќе параметри, и тоа: големината на честичките, нивниот однос должина/дијаметар, степенот на дисперзија во полимерната матрица, јачината на интеракција со полимерната матрица, формирањето на мрежа од полнило итн. (Bhattacharya et al., 2008; Cuppoletti, 2011; Koo, 2006). Разбирањето и контролирањето на влијанието на овие параметри врз посакуваните (бараните) макроскопски својства се од суштинско значење во апликативно ориентираните дизајн на материјали.

Во гумарската технологија уште од почетокот на 20-тиот век се користат полнила чии примарни честички се со нанометарска големина, какви што се саѓите и полнилата врз база на силициум диоксид. Но, поради нивната силна тенденција кон агрегација и агломерација, дисперзијата на овие конвенционални полнила до ниво на примарна честичка е речиси невозможна. Затоа, за вистински почетоци на развојот на еластомерните нанокompозити може да се сметаат 90-тите години на минатиот век кога се направени првите истражувања кои се однесуваат на еластомер/глина нанокompозитите (Burnside and Giannelis, 1995; Kojima et al., 1993). Во последните десетина години, темелно се проучувани нанокompозитите врз база на различни еластомери, и тоа стирен–бутадиенски (Sadhu and Bhowmick, 2004; Song et al., 2005; Zhang, L. et al., 2000; Zhang, Z. et al., 2005), етилен–пропилен–диенски (Gatos et al., 2004, 2005a, 2005b), флуорни (Kader and Nah, 2004), нитрил–бутадиенски еластомери (Hwang et al., 2004; Nah et al., 2001), како и природна гума (Joly et al., 2002; Varghese et al., 2003).

Меѓу нанополнилата кои се користат за зајакнување на еластомерните нанокompозити најчесто користени се слоевитите силикати (Das et al., 2011; Galimberti et al., 2010, 2011a; Ivanoska-Dacicj et al., 2014a; López-Manchado et al., 2004; Magaraphan et al., 2003; Rooj et al., 2012a, 2012b, 2013, 2014; Usuki et al., 2002; Varghese and Karger-Kocsis, 2003) и јаглородните нанополнила (CNT) (Das et al., 2008; Hoikkanen et al., 2015; Le et al.,

2014a, 2014b, 2014c; Mahmood et al., 2014) благодарение на нивните својства. Монтморилонитот (Mt) е вообичаено користен слоевит силикат, што се должи на неговата достапност во големи количини, ниската цена на чинење и големиот капацитет за катјонска размена. Уште повеќе, бидејќи неговите честички имаат само една димензија со нанометарска големина, прочистениот Mt, кој содржи помалку од 1 % кристален силициум диоксид, се смета за безбеден и со него се ракува како со стандардни супстанции во прав (Galimberti, 2011a).

За јаглеродните наноцевки, пак, е познато дека поседуваат извонредна комбинација на физички атрибути, и тоа голем однос должина/дијаметар, голема флексибилност, голема јачина, мала густина, супериорна електрична и термичка спроводливост (Dai, 2002). Бројните теоретски и експериментални студии покажале дека CNT се одлични нано-зајакнувачи кои значително ги подобруваат механичките и функционалните карактеристики на полимерните композити (Ashok et al., 2013; Rafiee and Firouzbakht, 2014; Rahmanian et al., 2015; Tzounis et al., 2014).

Неодамана, зголемен е интересот за инкорпорација на хибриден систем од полнила во еластомерните матрици. Главно нанополнила (глинени минерали, јаглеродни наноцевки, графен) се користат во комбинација со наноструктурирани конвенционални полнила, какви што се саѓите и силициум диоксидот (Chattopadhyay et al., 2011; Galimberti et al., 2014; Malas and Das, 2012). Добиените хибридни композитни материјали имаат интересни својства, нетипични за конвенционалните полимерни композити и нанокompозити со само еден тип на полнило.

Освен зајакнувањето кое произлегува од присуството на ригидните честички во полимерната матрица и нивната интеракција, постои и дополнително зајакнување кое произлегува од формирањето на комплексна структура од активните полнила позната како мрежа од полнило. Улогата на оваа формирана мрежа од честичките полнило во зајакнувањето на еластомерната матрица за прв пат е проучувана пред педесетина години (Payne, 1965; Kraus, 1965; Medalia, 1973), а подоцна се развиени и пософистицирани методи (Heinrich and Klüppel, 2002; Klüppel, 2003; Heinrich and Vilgis, 2015).

Важно е да се напомене дека сите овие модели се развиени за гума наполнета со саѓи, како едно од најчесто употребените полнила. Следејќи ги современите текови и интензивниот развој во полето на еластомерните нанокompозити, интересно е да се испита

дали овие модели можат да се применат и за опишување на однесувањето на еластомерите во кои се инкорпорирани нанополнила, а особено хибридни полнила, кои дополнително ја зголемуваат комплексноста на системот. Ова е пред сè интересно од апликативен аспект, бидејќи современите трендови во гумарската индустрија се токму производството на еластомерни нанокompозити со строго контролирани својства.

1.1. Истражувачки проблем

Поради своите супериорни својства, полимерните нанокompозити имаат огромен потенцијал. Меѓутоа, нивното масовно производство и комерцијализација сè уште се голем предизвик, како од аспект на производството на нанополнила, изедначеност на нивните својства, површинска модификација, така и заради проблемите сврзани со интеграција на нанополнилата во полимерната матрица, развојот на методи за карактеризација на материјалите на наноиво, еколошките аспекти и др. За да се добијат посакуваните својства на нанокompозитите, не се важни само типот на нанополнило и полимерна матрица, туку и рамномерната распределба на полнилото во матрицата.

Главните истражувачки проблеми врзани со добивањето на полимерните, а во тој ред и еластомерните нанокompозити се:

- добивање диспергирана или ексфолирана структура;
- постигнување ефективна интеракција на наночестичките и матрицата;
- изнаоѓање на нови едноставни, економични, еколошки и индустриски подобни методи за добивање на нанокompозитите;
- процесна контрола која ќе овозможи повторливост на резултатите;
- елаборирање, разбирање и употреба на комплексните релации процесирање-структура-својства;
- развивање на напредни модели и алатки за компјутерска симулација на однесувањето на нанокompозитите;
- развивање на нови и адаптација на веќе постојните методи за карактеризација.

1.2. Предмет на истражувањето

Предмет на ова истражување е добивање и карактеризација на хибридни еластомерни нанокомпозитите, во кои е направена делумна замена на конвенционалното полнило со нанополнила.

1.3. Цел и задачи на истражувањето

Цел на истражувањето е да се стекнат подлабоки сознанија за интеракцијата еластомерна матрица–нанополнила, нанополнило–нанополнило, конвенционално полнило–нанополнило и за механизмот на расејување на енергија во ваквите хибридни системи при циклични оптоварувања, а како резултат на тоа да се добијат хибридни еластомерни нанокомпозити со подобрена јачина до прекин, истовремено подобро издолжување до прекин и контролиран капацитет на енергетска расејување.

При тоа, како задачи се поставуваат: определување на условите при кои се постигнува висок степен на интеркалација/ексфолијација на нанополнилата и нивна рамномерна распределба во еластомерната матрица; определување на соодносот полимер/нанополнило и соодносот конвенционално полнило/нанополнило, при кој се добиваат оптимални механички својства и коефициент на енергетска расејување; реолошка анализа; анализа на статичките и динамичките механички својства, како и анализа на термичката стабилност. Како посебна задача се поставува изведувањето на детална морфолошка анализа на добиените хибридни еластомерни нанокомпозити, со која ќе се утврди степенот на ексфолијација, дисперзија и ориентација на нанополнилото, интегритетот на граничната површина матрица–полнило, особено при големи деформации, и промените во својствата на матрицата непосредно во близина на граничната површина со нанополнилото.

Како поширока, апликативна цел на истражувањето е добивање нов тип еластомерен нанокомпозитен материјал, соодветен за сеизмичка базна изолација.

2. ЛИТЕРАТУРЕН ПРЕГЛЕД

2.1. Достигнувања во областа на наноконтрозитите врз база на природна гума

2.1.1. Методи на подготовка

Постојат четири основни методи за подготовка на еластомерните наноконтрозити и тоа: (1) класично мешање, (2) *in situ* полимеризација, (3) добивање од латекс и (4) добивање од раствор. Од овие методи, само класичното мешање и *in situ* полимеризацијата се сметаат за методи кои се комерцијално атрактивни за добивање на еластомерни наноконтрозити. Добивањето од латекс е исто така интересно за оние еластомери кои се достапни во форма на водна дисперзија (на пример, природната гума), но постојат голем број синтетички еластомери чии водни дисперзии не се комерцијално достапни. Друг недостаток е тоа што од латекс може да се добијат само лимитирана група на производи. Од практичен аспект, класичното мешање е особено интересно, бидејќи нуди многу предности. Користењето на веќе постојната опрема за класично мешање, како што се миксерите и екструдерите, при добивање на еластомерни наноконтрозити би значело нивна многу побрза комерцијализација.

2.1.2. Наноконтрозити природна гума/монтморилонит

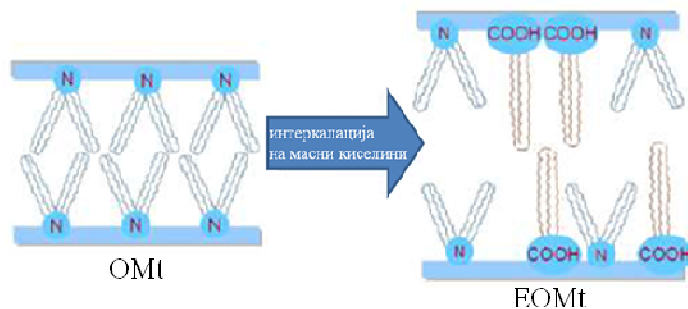
Првите ефективни напори за подготовка на природна гума/глина наноконтрозитите, а кои предизвикале голем интерес кај научната јавност, биле направени од Ву и соработниците (Vu et al., 2001). Тие подготвиле наноконтрозит врз база на синтетички полиизопрен и епоксидирана природна гума по пат на класично мешање и подготовка од раствор, а како нанополнило користеле Na-монтморилонит и органомодифициран монтморилонит. Модификацијата на глината била изведена преку реакција на јонска замена на земноалкалните катјони со алкил амониумови катјони. Резултатите од рендгенската дифракција индицирале постоење на интеркалирана и делумно екслолирана структура. Механичките испитувања при истегнување покажале поголема јачина до прекин и издолжување до прекин за примероците кои содржеле органомодифициран монтморилонит во споредба со оние кои содржеле немодифициран Na-монтморилонит.

Композити врз база на органоглина и NR биле подготвени од страна на Фаргесе и соработниците ([Varghese et al., 2004](#)), преку метод на класично мешање. За органомодификација на монтморилонитот биле користени примарни и кватернарни амини. Добиени биле нанокompозити со делумно интеркалирана структура потврдена со рендгенски испитување и ТЕМ микрографи.

Ефективноста на органоглината како нанополнило за зајакнување на NR матрицата било забележано од страна на Карли и соработниците ([Carli et al., 2011](#)). Тие ја проценувале техничката оправданост на замената на конвенционалниот силициум диоксид со комерцијално достапен органомодифициран монтморилонит Cloisite 15. Од анализата на механичките својства на примероците овие автори заклучиле дека ефикасноста на 50 phg конвенционален силициум диоксид е еднаква на ефикасноста на 4 phg органоглина. Тоа значи дека при 12,5 пати помала количина на полнило се добива материјал со еднакви механички својства при истегнување.

Со додавањето на само 2 phg OMt во NR матрица, во студија која претходеше на оваа докторска работа ([Ivanoska-Dacicj et al., 2014](#)), беше добиен нанокompозитен материјал со едновремено подобро и јачина до прекин и издолжување до прекин, нешто што не е својствено за конвенционалните полнила. Овие 2 phg OMt овозможиле заголемување на јачината до прекин за 29 % и издолжувањето до прекин за 61 %, споредено со референтен примерок кој содржеше 60 phg зајакнувачки саѓи N330.

За да се добие висок степен на ексфолијација на слоевитите глиненни минерали во неполарните еластомери, каква што е и природната гума, Руџ и соработниците ([Roosj et al., 2012a](#); [2012b](#)) неодамна употребиле едноставен метод на дополнително ширење на меѓуслојните растојанија на органомодифицираниот монтморилонит со долговерижни алкилни масни киселини. Добивањето на овој ексфолиран органомодифициран монтморилонит (EOMt) било потврдено со широкоаголна рендгенска дифракција (WAXD) и Фурие трансформна инфрацрвена спектроскопија (FTIR).



Слика 2.1. Хипотетичка претстава на проширување на меѓугалерискиот простор на слоевите од глинени минерали во присуство на масни киселини (Roof et al., 2012a)

Должината на алкилната верига варираше од 16 до 22 јаглеродни атоми, па во зависност од тоа и меѓуслојното растојание се зголемило од 3,6 nm до 4,2 nm. Најдобри механички и динамичко механички својства покажал наноконпозитот кај којшто била користена, за проширување на меѓуслојното растојание, масна киселина со 22 јаглеродни атоми во веригата. Авторите заклучиле дека ова произлегува од силното заемно дејство меѓу NR и Mt, поттикнато од присуството на долговерижните алкилни масни киселини. Ваквото дополнително проширување на меѓуслојното растојание на OMt го олеснува навлегувањето на полимерните вериги помеѓу слоевите и на таков начин ја потпомага дисперзијата.

2.1.3. Наноконпозити природна гума/јаглеродни нанопевки

Наноконпозитите природна гума/јаглеродни нанопевки се успешно добиени со помош на повеќе методи, и тоа: класично мешање (Lopez-Manchado et al., 2004; Shanmugharaj et al., 2007; Sui et al., 2007), добивање од раствор (Bokobza and Kolodziej, 2006; Fakhru'l-Razi et al., 2006; Kolodziej et al., 2007; Kueseng and Jacob, 2007; Zhao et al., 2006) и добивање од латекс (Wang et al., 2006).

Бокобза и соработниците (Bokobza et al., 2006) подготвиле наноконпозити врз база на NR и повеќеслојни јаглеродни нанопевки (MWCNT), чија концентрација ја варираше од 1,0 до 9,1 wt%, со помош на метод на добивање од раствор. MWCNT и толуен биле мешани со ултразвук, сè до постигнување хомогена дисперзија која била утврдена со оптички микроскоп. Природната гума заедно со сите средства за вулканизација потоа била растворена во суспензијата од MWCNT, со интензивно мешање 12 h. Толуенот бил отстранет, на собна температура под вакуум. При испитувањето на механичките својства

при истегнување авторите забележале дека значително зголемување на јачината се остварува при содржини на MWCNT над 2,4 wt%, што претставува механички перколационен праг на полнитото. Со понатамошно зголемување на содржината на MWCNT се зголемувал и ефектот на зајакнување, кој бил значително поголем во споредба со зајакнувањето на NR со саѓи. Па така, за иста содржина на MWCNT и саѓи, при издолжување од 350 % јачината изнесувала 2,1 МПа за композитот со саѓи, а 3,9 МПа за нанокмозитот со MWCNT. Освен тоа, авторите го проучувале влијанието на содржината на MWCNT врз електричните својства на нанокмозитот. Забележале нагло опаѓање на електричниот отпор по инкорпорирање на MWCNT во количини помеѓу 2,9 и 3,8 wt%, кое укажува на формирање на перколациона мрежа.

Лопез–Манчадо и соработниците (Lopez–Manchado et al., 2004), извршиле карактеризација на ефектите кои ги има инкорпорацијата на еднослојни јаглеродни наноцевки (SWCNT) на физичките и механичките својства на NR. NR нанокмозитите биле подготвени со класично мешање на двојвалјак на собна температура и вулканизирани во хидраулична преса на температура од 150 °C. SWCNT играле улога на забрзувач на вулканизацијата, намалувајќи го времето потребно за реакцијата на вмрежување. Авторите забележале силна интеракција полнило–матрица, што се рефлектирало на забележителното зголемување на модулите на еластичност, како и на значително поместување на температурата на стаклосување (T_g) кон повисоки вредности. Овие ефекти биле многу позабележливи во споредба со композитите базирани на NR, а наполнети со саѓи.

Генерално, сите автори забележале значително зајакнување на механичките својства на нанокмозитите NR/CNT, кога CNT се присутни во количини над перколациониот праг и силна интеракција полнило–матрица.

2.2. Нанокмозити и композити базирани на природна гума и хибриден систем на полнила

Од неодамна, зголемен е интересот за инкорпорација на хибриден систем од различни типови на полнила во еластомерни матрици. Главно нанополнила (глинени минерали, јаглеродни наноцевки, графен) се користат во комбинација со

наноструктурирани конвенционални полнила, како што се саѓите и силициум диоксидот (Chattopadhyay et al., 2011; Galimberti et al., 2012; 2014).

Галимберти и соработниците (Galimberti et al. 2012) ја испитувале можноста OМt да формира мрежа од полнило во полиизопренска матрица и во значително присуство на наноструктурирани саѓи. Статичките и динамичките механички мерења како и морфолошката анализа, направена со ТЕМ, демонстрирале дека OМt формира мрежа од хибридно полнило, заедно со саѓите, а тоа резултирало со зголемено зајакнување на иницијалните модули. Истите автори го проучувале и хибридниот систем нанографит и саѓи, инкорпориран во полиизопренска матрица (Galimberti et al. 2012). Механичките мерења покажале дека перколациониот праг на нанографитот се намалува во присуство на саѓите и дека вредностите на иницијалните модули, добиени за примероците кои содржеле хибридно полнило, биле многу повисоки од збирот на иницијалните модули на композитите, кои содржеле само конвенционални или само нанополнила.

Руџ и соработниците (Roof et al., 2015) соопштиле за успешна дисперзија на MWCNT во NR, асистирана од EOMt. Комбинацијата на MWCNT и EOMt овозможила подобрување и на електричните и на механичките својства. Ова го објасниле со меѓусебната синергија, која овозможува нивна ексфолијација и подобро организирање во мрежа од полнило во NR матрицата. Преку користење на феноменолошки модел ја пресметале фракталната димензија на кластерите од MWCNT и утврдиле намалување на фракталната димензија во присуство на EOMt.

2.3. Најнови достигнувања во теоријата на вмрежување на полнилата во еластомерите. Модел кластер–кластер агрегација

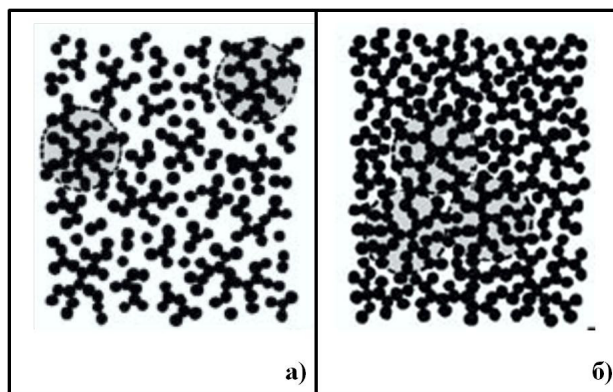
Познато е дека кога синусоидална деформација е приложена на линеарен вискоелстичен материјал, каков што е ненаполнетата гума, одговорот ќе биде синусоидално напрегање и динамички механички својства кои зависат само од температурата и фреквенцијата. Ваквата ситуација се менува кога имаме гума во која се инкорпорирани полнила. Присуството на полнило воведува дополнителна зависност на динамичките својства на наполнетата гума од амплитудата на динамичката деформација.

Ова е причината зошто гумата која содржи полнило се смета за нелинеарен вискоеластичен материјал.

Ефектот на амплитудната зависност на динамичките вискоеластични својства на гумата наполнета со саѓи е познат веќе педесетина години и интензивно е истражуван од страна на Пајн во 60-тите години од минатиот век (Payne, 1962; 1963a; 1964; Payne et al. 1972). Оттука и називот, ефект на Пајн. Дека оваа амплитудна зависност на динамичките вискоеластични својства на наполнетата гума е ефект, кој произлегува исклучиво од полнилото и неговата способност да формира мрежа од полнило, било потврдено со следниве експерименти. Направени биле мерења на динамичките својства на мешавина од саѓи и течен парафин (Payne and Watson, 1963b) и суспензија на саѓи во етилен-винилацетат кополимер (Amari et al., 1997). Резултатите покажале дека модулите на еластичност се намалуваат со зголемување на амплитудата на деформација на начин, сличен како и кај конвенционалната гума (на пример, NR/саѓи). Со ова било демонстрирано постоењето на структура (мрежа) од саѓи и својствата кои произлегуваат од тоа, во отсуство на еластомерна матрица. Се чини дека еластомерот има само улога на дисперзионен медиум, кој влијае на магнитудата на агрегација и дисперзија на полнилото, но нема видливо влијание на вкупните својства на 3D мрежата од полнило. Еластомерната матрица овозможува реформирање на мрежата од полнило по нејзиното разрушување при поголеми амплитуди на деформацијата. Агрегацијата и деагрегацијата на полнилото е важен механизам на загуба на енергија. Но, како што е забележано од Краус (Kraus, 1984) фандервалсовската интеракција на агрегатите од полнило е механизам кој овозможува складирање на енергија, што сам по себе не обезбедува очигледен механизам на загуба на енергија. Ова се смета дека е овозможено од вишокот на сили на триење кои се јавуваат меѓу самите честички од полнило или помеѓу честичките од полнило и полимерната матрица кога доаѓа до разрушување на контактите.

Во оваа студија ќе биде користен моделот кластер–кластер агрегација (ССА), кој е еден од фундаменталните микромеханички концепти на нелинеарната вискоеластичност на наполнетата гума, базиран на фракталната карактеристика на агрегатите и мрежните структури од полнило (Klüppel, 2003). Според овој модел, мрежата од полнило е резултат на кинетичката кластер–кластер агрегација на честичките од полнило во еластомерот и се базира на претпоставката дека честичките можат да флукутираат околу нивната средна

положба во еластомерната матрица (Raos, 2000). Овие флукуации се можни поради специфичната полимерна структура на еластомерите, составена од многу испреплетени еластомерни вериги, и се одвиваат околу средната положба на честичките со флукуациона должина од редот на должината на заплетканоста на еластомерот (Klüppel 1995, 1997; Heinrich, 1988). Приложената деформација, при динамичко механичките мерења, иницира флукуации во мрежата од полнило преку присилување на системот да зазема различни конфигурации. На овој начин, наполнетата гума, во однос на деформацијата, ќе манифестира многу феномени несвојствени за неа, а кои вообичаено се набљудувани кај полимерни материјали кои можат да се преведат во стаклеста состојба или флокуларчките колоиди (Heinrich, 2015). Ова има големо значење во однос на разбирањето на амплитудната зависност на динамичките модули на наполнетата гума, и всушност ССА-моделот нуди разумна теоретска основа за ова комплексно однесување.



Слика 2.2. Шематски приказ на флокулирани честички од полнило во еластомерна матрица: а) $\varphi < \varphi^*$ (точка на гелирање); б) $\varphi = \varphi^*$. Со светло сивите кругови се опфатени ССА-кластерите (Heinrich and Klüppel, 2002)

При контакт, соседните честички или кластери остануваат поврзани, неповратно, бидејќи топлинската енергија на колоидните честички генерално е многу помала од енергијата на интеракција. Зависно од концентрацијата на честички, овој процес на флокулација води до формирање на просторно одвоени кластери или мрежа од полнило, која може да се смета како една од конфигурациите на пополнување на просторот од фракталните ССА-кластери. Два случаи се прикажани шематски на Слика 2.2.

При високи концентрации на полнило, над точката на гелирање ($\varphi > \varphi^*$), честичките од полнило доаѓаат доволно блиску едни до други. При вакви услови дифузионо

ограничената кластер–кластер агрегација води до конфигурација на просторното пополнување на ССА-кластерите, налик на колоидната агрегација во медиум со мала вискозност (Klüppel, 1995, 1997). Поради карактеристичната себе-слична структура на ССА-кластерите со фрактална димензија $d_f \approx 1,8$ (Meakin, 1990), растењето на кластерите опишано преку нивната цврста фракција φ_A е дадено со следниов услов на пополнување на просторот, кој гласи дека локалната цврста фракција е еднаква на вкупната концентрација на цврстата фаза:

$$\varphi_A(\varphi) = N_F^{-1} \varphi \text{ for } \varphi > \varphi^* \quad (1)$$

Цврстата фракција од фракталите на ССА-кластерите ја исполнува следнава равенка:

$$\varphi_A(\xi) = \frac{N(\xi)d^3}{\xi^3} \approx \left(\frac{d}{\xi}\right)^{3-d_f} \quad (2)$$

каде, N е бројот на честички со димензија d во кластери со димензија ξ , а N_F во равенката (1) е генерализиран број на Флори (Flory) од ред на големина еден ($N_F \approx 1$) кој го зема предвид можното навлегување на соседни кластери. Равенките (1) и (2) подразбираат дека кластер со големина ξ се намалува со степен $(3-d_f)$ со зголемување на концентрација на полнило φ . Ова го рефлектира фактот дека помалите кластери зафаќаат помалку празен простор отколку големите кластери (услови за исполнување на просторот). Ова значи дека големината на фракталната хетерогеност на мрежата од полнило (на Слика 2.2.б ССА-кластерите се прикажани со светло сиви кругови) се намалува со зголемување на концентрацијата на полнило.

Неопходен услов кој треба да биде исполнет за да има зајакнување на гумата со полнило е условот на ригидност, т.е. $G_A \gg G_R$, каде G_A е еластичниот модул на кластерите, а G_R е еластичниот модул на еластомерот. Ова е очигледно, бидејќи структура која е послаба од онаа на еластомерот не може да придонесе за негово зајакнување. Овој услов на ригидност не е секогаш исполнет, бидејќи модулот G_A на кластерите опаѓа рапидно со зголемување на големината на кластерите. Ова значи дека релативно малите кластери од полнило, кои содржат помалку од 100 честички, можат да ја зајакнуваат

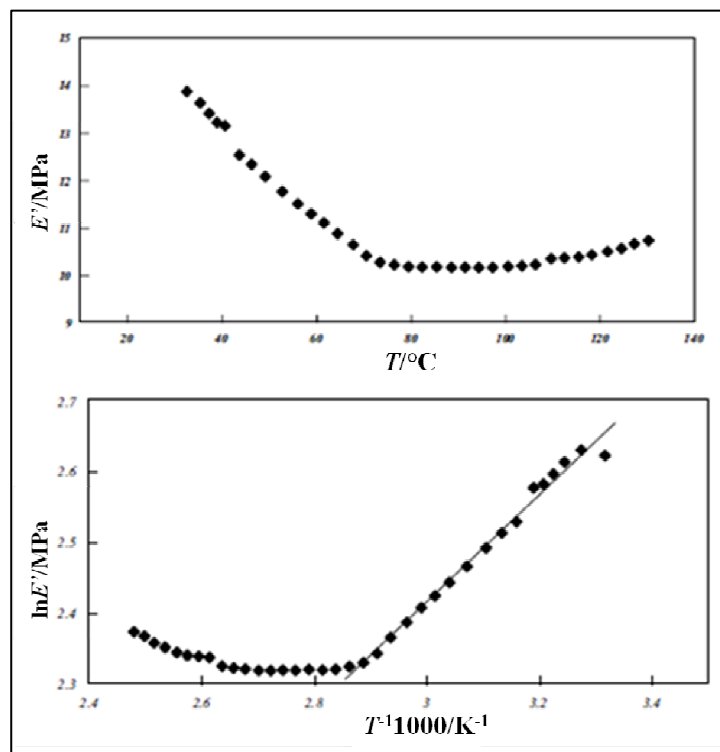
еластомерната матрица со $G_R \approx 0,1$ МПа. За концентрации на полнило над точката на гелирање φ^* , кога се формира мрежа од полнило низ целата матрица (Слика 2.2.б), напрегањето помеѓу густо спакуваните ССА-кластери се пренесува директно до пружените краеве (spanning arms) на кластерите кои значително се свиваат. Во ваков случај, деформацијата на гумата е речиси еднаква со деформацијата на свитливите краеве од кластерите ($\gamma_R \approx \gamma_A$). Ова значи дека, поради условот $G_A \gg G_R$, најголемиот дел од еластичната енергија е складиран во свиените краеве на кластерите и придонесот на гумата кон еластичниот модул G на примерокот може да биде занемарен, т.е $G = G_A$. Ова укажува дека густината на складираната енергија (по единица деформација) на многу наполнета гума може да се апроксимира со таа на мрежата од полнило, која, од своја страна, е еднаква на густината на складираната енергија на еден ССА-кластер. Последниов заклучок следи од хомогеноста на мрежата од полнило во опсег на димензии поголеми од димензијата на кластерот ζ .

За да се процени зависноста од концентрацијата на еластичниот модул G , неопходно е по подробно да се разгледа еластичниот модул G_A на ССА-кластерите. Користејќи ги аналитичките резултати на Кантор и Вебман (Kantor and Webman, 1984), може да се добие еластичниот модул на еластично ефективна верига на ССА-кластер како модул на извртување и виткање на закривена прачка (Klüppel, 1995, 1997):

$$G_A \cong G_p \left(\frac{d}{\xi} \right)^3 N_B (\xi)^{-1} \cong G_p \left(\frac{d}{\xi} \right)^{3+d_{f,B}} \cong G_p (\varphi_A)^{(3+d_{f,B})/(3-d_f)} \quad (3)$$

каде $G_p = \bar{G}/d^3$ е средната вредност на еластичен модул на извртување и виткање на различните видови аголни деформации на кластерските единици, т.е. честички полнило или врски помеѓу честичките од полнило. $N_B \cong (\xi/d)^{d_{f,B}}$ е бројот на честички во веригата на кластерот и $d_{f,B} \approx 1,3$ е фракталната димензија на веригата на ССА-кластерот. Последниот дел од равенката (3) произлегува од равенките (1) и (2) и го опишува модулот G_A на кластерите како производ на локалниот еластичен модул на извртување и виткање, G_p , и функцијата која ги вклучува големината и геометриската структура на кластерите. Следствено на тоа, температурната или фреквентната зависност на G_A е контролирана од факторот G_p или \bar{G} . Локалната еластична константа \bar{G} зависи од фазата на врзан

еластомер околу кластерите од полнило. Суштински, дел од врзаниот еластомер е составен од имобилизиран, стаклест полимер, и температурната или фреквентната зависност на G_A е дадена со таа на полимер во стаклеста состојба. Бидејќи $G \approx G_A$, очекуваме асениусовско температурно однесување за многу наполнетата гума, што вообичаено се очекува кај полимери во стаклеста состојба. Ова е и експериментално поткрепено (Payne, 1962). Пример за вакво асениусовско однесување е прикажано на Слика 2.3. Може да се забележи стрм пад на модулот на еластичност E' во температурен опсег помеѓу 20 °C и 70 °C, кој се јавува како резултат на намалување на цврстината на врските полнило-полнило во однос на енергијата на извртување и виткање \bar{G} . Очигледно, за температури над 70 °C кластерите од полнило „омекнуваат“ и стануваат помалку цврсти од еластомерната матрица, т.е. условот за ригидност не е веќе исполнет.



Слика 2.3. Илустрација на асениусовска зависност на модулот на еластичност од температурата, над температурата на стаклосување на гума базирана на стирен бутадиен (SBR 1500) која содржи 50 phr саги N 339 (Heinrich and Klüppel, 2002)

Резултатите прикажани на Слика 2.3. укажуваат на тоа дека на повисоки температури ($> 100\text{ }^\circ\text{C}$) гумената еластичност на полимерната мрежа доминира во севкупната температурна зависност на примерокот од наполнета гума, т.е. $E' \sim T$. Во температурниот ранг $\approx 70\text{ }^\circ\text{C}$ до $100\text{ }^\circ\text{C}$ и мрежата од кластери од полнило и полимерната мрежа влијаат и го определуваат севкупното температурно однесување. Ваквото арениусовско однесување, во малку поинаква интерпретација, може да се разбере, ако се поврзе со транзицијата на мостовите, од полимер во стаклеста состојба, помеѓу поврзаните честички од полнило во мрежата од полнило, т.е. ако се поврзе со привидната јачина на мрежата од полнило. Оваа јачина може грубо да се процени од енергијата на кохезија на мрежата од полнило, E_c (Fitzgerald, 1982a, b). Бројот на под-единици, N (на пример агрегати од саѓи), кои формираат зајакнувачка мрежа на било која температура T , може да се изрази користејќи релација од арениусов тип. Ако се искористи претпоставката (Krause, 1984), дека динамичките модули се пропорционални со бројот на под-единици (т.е. агрегати од полнило), тогаш добиените прави линии на Слика 2.3. имаат наклон E_c/R , каде E_c е енергијата на активација, или во нашиот случај, енергијата на вмрежување, а R е гасната константа. Направени се бројни истражувања на различни гумени смеси (Heinrich, 1997) и за E_c се добиени вредности од 0,05 до 0,15 eV за врска полнило-полнило, т.е. типични вредности за физички (фандервалсовски) врски.

За опишување на амплитудната зависност на еластичниот модул G' згодно е да се земе дека $G'(\gamma_0)$ е збир од два придонеса $\Delta G'(\gamma_0) + G'_\infty$, каде со $\Delta G'(\gamma_0)$ е дадена зависноста на G' од деформацијата која се јавува како резултат на разрушувањето на мрежата од полнило, а G'_∞ е специфичниот придонес на гумата во кој е вклучено хидродинамичкото зајакнување кое е резултат на присуството на полнило во еластомерната матрица. Се претпоставува дека со зголемување на деформацијата настанува случајно разрушување на поединечни кластери во конфигурацијата на просторното пополнување. Бидејќи овие разрушени кластери веќе не го пренесуваат напрегањето на останатите кластери од мрежата, разрушувањето на еден кластер е еднакво на негово отстранување од просторната конфигурација на мрежата. На таков начин, конфигурацијата на ССА-кластерите може да се разгледува во рамките на перколациона мрежа од позиции (места), каде зафатените места кореспондираат на ССА-кластерите, а незафатените места соодветствуваат на отстранетите ССА-кластери. Тогаш фракцијата $p(\gamma_0)$ на зафатени места

во перколационата мрежа е еднаква на односот $N(\gamma_0)$ на „преживевани“ ССА-кластери при дадена деформација γ_0 и почетниот број на кластери N_0 при многу мали деформации т.е. $\gamma_0 \rightarrow 0$:

$$p(\gamma_0) = \frac{N(\gamma_0)}{N_0} \quad (4)$$

Амплитудната зависност на бојот на „преживевани“ кластери може да се апроксимира, до определена точност, со формулата (5) воведена од Краус (Kraus, 1984), која зема предвид дека постои рамнотежа меѓу бројот на разрушени и реагломерирани кластери во секој деформационен циклус:

$$N(\gamma_0) = \frac{N_0}{1 + \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_c}\right)^{2m}} \quad (5)$$

каде, γ_c е амплитудата на деформација, при која половина од кластерите се разрушени, а m е емпириски експонент. Тогаш, за модулот на еластичност $\Delta G'(\gamma_0) = G'(\gamma_0) - G'_\infty$ при дадена деформација γ_0 , од равенките (4) и (5) се добива:

$$\Delta G'(\gamma_0) \cong \Delta G'_0 \cdot (p(\gamma_0) - p_c)^\tau = \Delta G'_0 \left[\left(1 + \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_c}\right)^{2m} \right)^{-1} - p_c \right]^\tau \quad (6)$$

каде, $p_c \approx 0,2$ е критичниот број на зафатени места при кој се формира перколациона мрежа, а $\tau \approx 3,6$ е експонентот на еластичност на перколација (Kantor, 1984). За големи вредности на p ($p > p_c$), равенката (6) може да биде апроксимирана со функција од типот на Хаврилиак-Негами (Havriliak-Negami):

$$\Delta G'(\gamma_0) \cong \Delta G'_0 \cdot \left[1 + \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_c}\right)^{2m} \right]^{-\tau} \quad (7)$$

И покрај добрата апроксимација која ја дава ССА-моделот за амплитудната зависност на еластичниот модул, тој се уште не е комплетен. Според равенката (6), $\Delta G'(\gamma_0)$ тежнее кон нула кога p се приближува до p_c , т.е., кога $N(\gamma_0) \approx 0,2N_0$. Ова значи дека при големи амплитуди на деформацијата придонесот на еластомерната матрица кон густината на складирана енергија е доминантен. Се разбира, овој придонес не се должи само на чистиот еластомер. Дополнително, хидродинамичкото зајакнување на еластомерната матрица од „преживеваните“ кластери, но и од разрушените суб-кластери мора да се земат

предвид. Освен тоа, механизмот на расејување (дисипација) на енергија треба дополнително да биде разјаснет.

2.4. Гумата како материјал за сеизмичка базна изолација

Користењето на сеизмичка базна изолација, која претставува изолација на основата на градежната структура од земјиштето со помош на флексибилни уреди (гумени лежишта), денеска е широко распространета, за да се избегнат штети од сеизмичката активност. Функцијата на лежиштата е да ја намалат сопствената транслациона фреквенција на структурата во фреквентен регион доста понизок од оној на најзначајната енергија на земјотресот. Во базно изолираната структура деформациите и расејувањето на енергија главно се сконцентрирани во сеизмичките изолатори. Затоа тие мора да поседуваат голема цврстина во вертикален правец (за да можат да ја носат самата тежина на структурата), да бидат флексибилни во хоризонталната рамнина (да овозможат големи релативни поместувања помеѓу земјиштето и структурата) и, по можност, да расејуваат (дисипираат) енергија (Derham et al., 1985).

Најчесто користените еластомери за сеизмички лежишта се природната гума, полихлоропренски, полиизобутиленски и акрилонитрил-бутадиенски еластомери. Сите тие, со различен степен, демонстрираат кристализација при издолжување (ver Strate, 1978). Ова е посакувана карактеристика кај еластомерите, кои се користат за лежишта, од две причини. Прво, ширењето на пукнатини во еластомерот може да биде инхибирано од локалната кристализација при издолжување. Второ, кристализацијата при издолжување доведува до самозајакнување на лежиштето при големи деформации.

Од наведените еластомери, природната гума е најчесто користен материјал за сеизмички лежишта, пред сè поради супериорните механички својства; големата јачина до прекин, големата еластичност, високиот отпор на замор при големи деформации, големата одбојна еластичност и слично (Dutt, 1984).

Сепак, и покрај интензивната работа, технологијата на сеизмичка изолација се применува исклучиво на големи и скапи градби во кои е сместена сензитивна опрема, како што се на пример, компјутерски центри, фабрики во кои се применува high-tech

технологија, оперативни кризни центри, болници, нуклеарни постројки и сл. Изолаторите кои се користат се големи, тешки и скапи.

За да се добие дополнителна цврстина во вертикален правец, гумените изолатори се зајакнуваат со челични плочи. Типично гумено лежиште е составено од две дебели челични плочи на краевите, со дебелина од околу 2,5 cm и дваесетина потенки челични плочи, со дебелина од околу 5 mm, распоредени паралелно во внатрешноста на лежиштето. Оттука произлегува големата тежина на лежиштата, приближно 1 тон, па и повеќе. Висока е и цената на чинење на овие изолатори, бидејќи производството подразбира подготовка на челичните плочи, нивно механичко чистење (пескарење), хемиско чистење, премачкување со адхезивни средства за врзување со гумата. Потоа следи асемблирање на плочите од сива гума и челичните плочи во калап и, накрај, вулканизација под висока температура и притисок во тек на неколку часа (Kelly and Engelen, 2015).

Затоа, за да се прошири употребата на оваа значајна земјотресна заштита на обичните домаќинства и комерцијални згради, неопходно е да се намали нивната големина и цена на чинење. Ова би можело да се постигне со оптимизација на гумениот материјал, со посебен акцент на употребата на нанополнилата и резултатите кои доаѓаат од брзо растечката гранка на науката, науката за еластомерни нанокompозити. За ова да се реализира, воедно, потребно е да се смени пристапот, од претежно инженерски увид на макроскопските својства на материјалот, (кој е главно опфатен во достапната литература), да се премине на потемелен од доле-нагоре (bottom-up) приод. Ако својствата на гумата се фино регулирани и контролирани, гумените лежишта како базна изолација би обезбедиле сеизмичка заштита без потреба од дополнителни механички уреди, потребни да се зголеми придрушувањето и јачината на структурата (Naeim and Kelly, 1999).

3. ОТВОРЕНИ ПРАШАЊА И ПРЕДИЗВИК ЗА ИСТРАЖУВАЊАТА ВО ДИСЕРТАЦИЈАТА

Во последниве години, достигнат е лимитот на оптимизирање на својствата на композитите со традиционалните микрометарски полнила, притоа секогаш правејќи компромис помеѓу посакуваните својства (на пример, помеѓу еластичноста и јачината на

материјалот). Внесувањето пак, на нанополнила во еластомерната матрица силно влијае на нејзините својства. Од досегашните испитувања, може да се заклучи дека, пред сè, како и за сите хетерогени материјали, макроскопското однесување на нанокompозитите зависи од однесувањето на секоја фаза поединечно, нивниот волуменски удел, нивната топологиска подреденост (дисперзија, ориентација) и од својствата на интерфејсот. Она што е карактеристично за наночестичките е нивната мала димензија од каде произлегува нивната исклучително голема специфична површина т.е. во допир со матрицата исклучително голем интерфејс. Тој се дефинира како регион кој започнува во онаа точка од честичката на полнилото во која нејзините својства се разликуваат од остатокот од полнилото, и завршува во онаа точка во полимерната матрица во која својствата стануваат исти како остатокот на полимерот. Колку е поголем интерфејсот, толку својствата на полимерната матрица ќе се менуваат со мали содржини на нанополнило. Затоа, со контролирање на степенот на интеракција на полимерот и нанополнилото можат да се контролираат својствата на целата матрица.

Додавањето на нанополнила во еластомерната матрица секако нуди многу предности, но отвора и многу нови прашања и предизвици. Како да се добие добра дисперзија на нанополнило во матрица која има многу голем вискозитет, каква што е гумата? Како добивањето на еластомерните нанокompозити да се изведе на начин кој е економски исплатлив, но и еколошки подобен? Што ако наместо едно во еластомерот се внесат две нанополнила различни по својата природа и форма? Дали постои синергија меѓу нив, како таа да се докаже и како таа ќе се одрази на дистрибуцијата на наночестичките низ еластомерната матрица? Какви ќе бидат својствата на ваквиот комплексен систем? Како да се добие високо придрушувачки материјал со одлични механички својства и контролиран капацитет на енергетско расејување? Каква е улогата на формирањето на мрежата од полнило во механизмот на расејување на енергија? Како ќе влијае делумната замена на конвенционалните полнила со хибридно нанополнило на макроскопските својства на материјалот, статички и динамички, а со посебен акцент на капацитетот за енергетско расејување? Дали постојните теоретски модели за опишување на однесувањето на наполнетата гума, изградени врз основа на еластомерите наполнети со саѓи, може да се применат за опишување на однесувањето на еластомерните нанокompозити, но и на комплексните хибридни композити?

Главниот предизвик на истражувањата на дисертацијата беше да се искористат досегашните достигнувае во областа на еластомеритените нанокompозити и да се отиде чекор понатаму. Да се креираат комплексни системи со подобрени и контролирани својства и да се направи обид нивното однесување теоретски да се интерпретира со веќе постоечките модели.

4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Експерименталната работа за добивање и карактеризација на хибридните еластомерни нанокompозити врз база на природен каучук беше реализирана на Технолошко–металуршкиот факултет во Скопје, каде беа добиени хибридните нанополнила. На факултетот беше извршена и ултравиолетовата и видлива спектроскопска анализа (UV–Vis), како и термогравиметриската анализа (TGA). Добивањето на хибридните еластомерни нанокompозити беше реализирано во Институтот за полимерни истражувања во Дрезден (Германија) (Leibniz Institut für Polymerforschung). Во истиот институт се извршени и следните испитувања: динамичко механичка термичка анализа (DMTA), снимање на дел од раманските спектри, трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ), реометриска карактеризација, рендгенска дифракција (XRD) и анализа на својствата на нанокompозитите при истегнување. Дел од раманските спектри беа снимени и на Институтот за хемија при Природно–математичкиот факултет во Скопје, а снимањето на електрон-спинската резонанца (ESR) беше направено во Институтот „Руѓер Бошковиќ“ во Загреб (Хрватска).

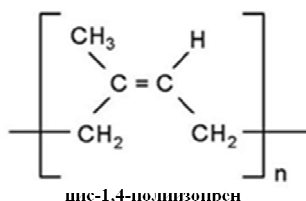
4.1. Користени материјали

4.1.1. Еластомер

При подготовка на хибридните еластомерни нанокompозити користена е природна гума (NR) со комерцијално име Standard Malaysian Rubber, SMR 10. Карактеристиките на овој еластомер се наведени во Табела 4.1, а шематски приказ на неговата хемиска структура е прикажан на Слика 4.1.

Табела 4.1. Карактеристики на природната гума (SMR 10)

| Параметри | Вредност |
|-----------------------------------------------|----------|
| Задржани нечистотии на 44 μ сито (max, %) | 0,08 |
| Содржина на пепел (max, %wt) | 0,75 |
| Азот (max, %wt) | 0,06 |
| Испарлива материја (max, %wt) | 0,08 |
| Wallace rapid plasticity (P) (min) | 30 |
| Plasticity retention index (PRI) (min, %) | 50 |



Слика 4.1. Шематски приказ на хемиската структура на цис-1,4-полиизопрен, главниот мер во веригата на NR

4.1.2. Полнила

4.1.2.1. Глинени минерали–монтморилонит

4.1.2.1.1. Натриум–монтморилонит

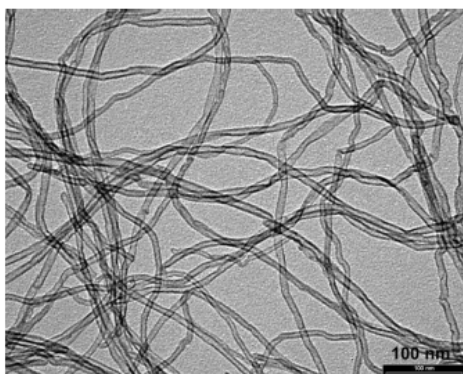
Користен е натриум-монтморилонит (Mt) со комерцијално име CLOISITE Na+ набавен од производителот Southern Clay Products Inc. (САД). Тоа е природен бентонит со следниве карактеристики: типична големина на сува честичка < 25 μ ; просечно растојание меѓу слоевите $d_{001} = 11,7 \text{ \AA}$ и густина од $2,86 \text{ gcm}^{-3}$.

4.1.2.1.2. Органомонтморилонит

Органомонтморилонитот (OMt) кој беше користен во оваа студија е со комерцијално име Nanofil 15, набавен од производителот Süd-Chemie AG, Германија. Како органски модификатор користен е дистеарил диметиламониум хлорид. Nanofil 15 кој има густина од $1,8 \text{ gcm}^{-3}$, просечна димензија на честичките од 25 μm и просечно растојание меѓу слоевите $d_{001} = 2,8 \text{ nm}$.

4.1.2.2. Јаглеродни наноцевки

Користени се повеќеслојни јаглеродни наноцевки (MWCNT) со комерцијален назив NC7000, добиени со метод на каталитичка депозиција на јаглерод од гасна фаза, набавени од производителот NANOCYL S. A., Белгија. Тие се со чистота од 90 % и 10 % содржина на метални оксиди. Јаглеродните наноцевки се со просечен дијаметар од 9,5 nm и просечна должина од 1,5 μm (Слика 4.2.).



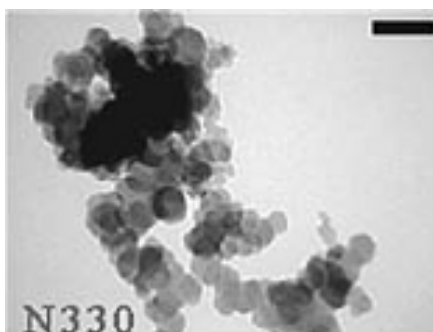
Слика 4.2. TEM микрографија на јаглеродни наноцевки NC7000 (превземено од официјалните технички податоци за NANOCYL® NC7000™)

Табела 4.2. Карактеристики на јаглеродни наноцевки (NC7000)

| Својство | Единица | Вредност | Метод |
|--------------------|---------------------------|----------|--------|
| Просечен дијаметар | nm | 9,5 | TEM |
| Просечна должина | μm | 1,5 | TEM |
| Чистота | % | 90 | TGA |
| Метални оксиди | % | < 10 | ICP-MS |
| Површина | m^2g^{-1} | 250-300 | ВЕТ |

4.1.2.3. Саѓи

Користени се високоабразивни саѓи добиени со контролирано согорување (N 330), со комерцијално име Sorax N 330, набавени од производителот ORION Engineered Carbons GmbH, Германија, со следниве карактеристики: насипна густина $0,370 \text{ gcm}^{-3}$, апсорпција на масло 102 %, специфична површина $76 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, јоден апсорпционен број 82 mgg^{-1} .



Слика 4.3. ТЕМ микрографија на сагите N330 (Heinrich and Klüppel, 2002)

4.1.2.4. Силициум диоксид добиен со таложење

Силициум диоксидот користен во оваа студија е со комерцијално име Ultrasil VN3 и е набавена од производителот Evonik Industries AG, Германија. Тој претставува синтетички произведен аморфен силициум диоксид со карактеристики дадени во Табела 4.3.

Табела 4.3. Карактеристики на Ultrasil VN3

| Својство | Единица | Вредност | Стандард |
|----------------------------------------|---------------------------|-------------|---------------|
| Специфична површина | m^2g^{-1} | 180 | ISO 9277 |
| pH вредност (5 % во вода) | - | 6,2 | ISO 787-9 |
| Електрична спроводливост (4 % во вода) | μScm^{-1} | ≤ 1300 | ISO 787-14 |
| Содржина на SiO_2 | % | ≥ 97 | ISO 3262-19 |
| Содржина на Fe | ppm | ≤ 400 | интерен метод |
| Содржина на Cu | ppm | < 6 | интерен метод |
| Содржина на Mn | ppm | < 6 | интерен метод |

4.1.3. Други состојки

Користена е стеаринска киселина со чистота од 97 % набавена од ACROS Organics, Белгија. Антиоксидантот N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine (6PPD) и забрзувачите на вулканизација N-tert-butyl-2-benzothiazolesulphenamide (TBBS) и N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulphenamide (CBS) беа набавени од производителот Rhein Chemie Rheinau Gmb, Германија. Сулфурот и цинк оксидот, користени во оваа студија, се за индустриска намена.

4.2. Применети технологии за подготовка на хибридни нанополнила и добивање на еластомерни композити и нанокompозити

4.2.1. Подготовка на хибридни нанополнила MWCNT/Mt

За оценување на влијанието на монтморилонитот врз растворливоста на јаглеродните нанополници во различни растворувачи, беа подготвени хибридни нанополнила со различен масен сооднос $\alpha = m(\text{Mt})/m(\text{CNT})$, и тоа, $\alpha = 1; 2; 4; 6; 8; 10$ и 12 . Процедурата на подготовка беше следнава, 1 mg од MWCNT и соодветна количина од Mt (од 1 mg до 12 mg) беа ситнети со толчник во аван, при постојано мешање во тек на 5 минути. Мешавината од полнила потоа беше измивана од аванот и толчникот со 20 g од соодветниот растворувач (дејонизирана вода, толуен или јаглерод тетрахлорид). Примероците кои се испитувани со термогравиметриска анализа и раманска спектроскопија беа добиени од воден раствор. Овие примероци беа центрифугирани 5 минути со брзина од 5000 rpm , а потоа сушени 48 часа на $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.2. Добивање на еластомерни нанокompозити

4.2.2.1. Подготовка на експандиран органоментморилонит

Комерцијалниот органомодифициран монтморилонит (Cloisite 15) беше дополнително модификуван со интеркалација на стеаринска киселина во меѓуслојниот простор и е добиен т.н. експандиран органоментморилонит, EOMt (Das et al., 2011). Стеаринската киселина и OMT беа мешани со толчник во аван во масен сооднос 1:1. Оваа мешавина потоа беше ставена во сушница на температура од $90 \text{ }^\circ\text{C}$ за време од 15 минути, потоа мешавината извадена од сушница повторно беше толчена и мешана. За да се добие хомогена структура, овој процес беше повторен 3 пати.

4.2.2.2. Добивање на хибридни еластомерни нанокompозити

Прво, од безбедносни причини, MWCNT беа замешани со етанол во масен сооднос 1 : 20, за да не се ракува со нив во прашкаста форма, туку тие да бидат во форма на паста. MWCNT се особено опасни по здравјето доколку се вдишат. Дополнително, се покажало дека оваа постапка, со користење на подготвена паста од нанополници, ја подобрува дисперзија на MWCNT во еластомерна матрица (Das et al., 2008). Потоа, беше подготвена

основна смеса составена од 100 phr NR и 10 phr MWCNT, со замешување во миксер Хааке Rheomix, прикажан на Слика 4.4, со брзина од 60 rpm, на температура од 90 °C во времетраење од 20 минути. Во процесот на мешање доаѓа до испарување на етанолот.



Слика 4.4. Миксер (Хааке Rheomix)

Потоа, оваа основна смеса и беше додадена природна гума (NR) за да се постигнат целните 2 phr т.е. 6 phr MWCNT, зависно од тоа за подготовка на која серија еластомерни нанокompозити е користена. Вака разредената смеса беше замешана во миксер заедно со EOMt (чија содржина варираше од 0 до 20 phr), цинк оксид, 6PPD и стеаринска киселина на температура од 90 °C, со брзина на роторот од 60 rpm за време од 10 минути.



Слика 4.5. Лабораторски двовалјак Polymix 110L, со големина 203 x 102 mm, произведен од Servitex GmbH, Германија

Во последниот чекор од подготовката на хибридните еластомерни нанокompозити, забрзувачите на вулканизација TBBS и CBS заедно со сулфурот беа додадени на двовалјак Polymix 110 L, прикажан на Слика 4.5., на температура од 90 °C. Мешањето се одвиваше при растојание на валците, најпрвин од 0,5 mm, а потоа од 0,3 mm за време од 5 минути. Рецептурите на смесите базирани врз NR, со содржина на 2 phr MWCNT, се прикажани во Табела 4.4, а оние кои се однесуваат на смесите што содржат 6 phr MWCNT, се прикажани во Табела 4.5. И во двете табели рецептурите се изразени во делови на сто дела еластомер (phr). Состојките кои не се прикажани во табелите, а чија содржина е константна во сите смеси се: цинк оксид 5 phr, стеаринска киселина 2 phr, 6PPD 1 phr, CBS 1,5 phr, TBBS 0,2 phr и сулфур 1,5 phr.

Табела 4.4. Рецептuri на различните смеси базирани врз NR, со содржина на 2 phr MWCNT

| Ознака | NR | MWCNT | EOMt |
|-----------|-----|-------|------|
| NR/0 | 100 | 0 | 0 |
| NR/h200 | 100 | 2 | 0 |
| NR/h222 | 100 | 2 | 4 |
| NR/h244 | 100 | 2 | 8 |
| NR/h266 | 100 | 2 | 12 |
| NR/h288 | 100 | 2 | 16 |
| NR/h21010 | 100 | 2 | 20 |

Табела 4.5. Рецептuri на различните смеси базирани врз NR, со содржина на 6 phr MWCNT

| Ознака | NR | MWCNT | EOMt |
|-----------|-----|-------|------|
| NR/h600 | 100 | 6 | 0 |
| NR/h622 | 100 | 6 | 4 |
| NR/h644 | 100 | 6 | 8 |
| NR/h666 | 100 | 6 | 12 |
| NR/h688 | 100 | 6 | 16 |
| NR/h61010 | 100 | 6 | 20 |

4.2.2.3. Добивање на хибридни еластомерни композити

За добивање на хибридните композити, кои освен нано-, содржат и конвенционални полнила, на подготвената основна смеса од NR и MWCNT и беше додадена дополнителна количина NR до целните 2 phr MWCNT и беше замешана во миксер заедно со 16 phr EOMt, N330 and Ultrasil VN3 (чија содржина беше варирана од 0 до 40 phr), цинк оксид, 6PPD и стеаринска киселина на температура од 90 °C, со брзина на роторот од 60 rpm за време од 10 минути. За добивање на референтните смеси, кои содржат само конвенционални полнила, NR беше замешан во миксер заедно со 58 phr N330, цинк оксид, 6PPD и стеаринска киселина на температура од 90 °C, со брзина на роторот од 60 rpm за време од 10 минути.

Во последниот чекор на подготовка, забрзувачите на вулканизација TBBS и CBS заедно со сулфурот беа додадени на двовалјак Polymix 110 L, на температура од 90 °C. Мешањето се одвиваше при растојание на валците, најпрвин од 0,5 mm, а потоа од 0,3 mm за време од 5 минути. Рецептурите на хибридните композити се прикажани во Табела 4.6. Во рецептурите содржината на состојките е изразена во делови на сто дела еластомер (phr). Состојките кои не се прикажани во табелите, а чија содржина е константна во сите смеси се: цинк оксид 5 phr, стеаринска киселина 2 phr; 6PPD 1 phr; CBS 1,5 phr; TBBS 0,2 phr и сулфур 1,5 phr.

Табела 4.6. Рецептuri за хибридните композити

| Ознака | NR | MWCNT | EOMt | саги (N330) | VN3 (силициум диоксид) |
|---------------|-----|-------|------|-------------|---------------------------|
| NR-h-CB40-S0 | 100 | 2 | 16 | 40 | 0 |
| NR-h-CB20-S20 | 100 | 2 | 16 | 20 | 20 |
| NR-h-CB0-S40 | 100 | 2 | 16 | 0 | 40 |
| NR-CB58 | 100 | 0 | 0 | 58 | 0 |

4.2.3. Пресување

Сите добиени смеси беа обликувани во стандарден калап во облик на плоча со дебелина од 2 mm и вулканизирани во хидраулична преса (прикажана на Слика 4.6.) со јачина од 150 kN, на температура од 150 °C. Времето на вулканизација соодветствуваше

на оптималното време на вулканизација (t_{90}), претходно определено со помош на реометар Scarabaeus. По овој процес примероците беа оставени да се стабилизираат 24 часа на собна температура.



Слика 4. 6. Хидраулична преса

4.3. Методи и техники за карактеризација

4.3.1. Ултравioletова и видлива (UV–Vis) спектроскопија

UV–Vis спектроскопијата беше користена за да се процени дисперзијата на јаглеродните нанотевки во раствор, детектирајќи ги индивидуалните CNT преку поврзување на интензитетот на апсорбанцата при дадена бранова должина и концентрацијата на CNT во растворот преку Ламбер-Беровиот закон (8). За разлика од агломерираниите CNT, диспергираните CNT се активни во опсегот на бранови должини од 200 nm до 1200 nm. Колку подобра е дисперзијата на CNT во растворот, толку тој ќе станува сè потемн, па оттука максималната апсорбанца може да се користи како индикатор за квалитетот на дисперзијата.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \alpha Lc \quad (8)$$

каде I_0 е интензитетот на упадното зрачење, I е интензитетот на пропуштеното зрачење, α е апсорпционен коефициент, L е дебелината на слојот низ кој минува зрачењето и c е концентрација на анализот.

UV–Vis апсорбанцата беше мерена на HP 8452A Diode Array UV–Vis спектрометар на бранова должина од 550 nm.

4.3.2. Термогравиметриска анализа (TGA)

Термогравиметриската анализа е техника со која се мери промената на масата на примерокот како функција од температурата или времето (при константна температура), додека примерокот е подложен на контролирана температурна промена во контролирана атмосфера (азотна или воздушна).



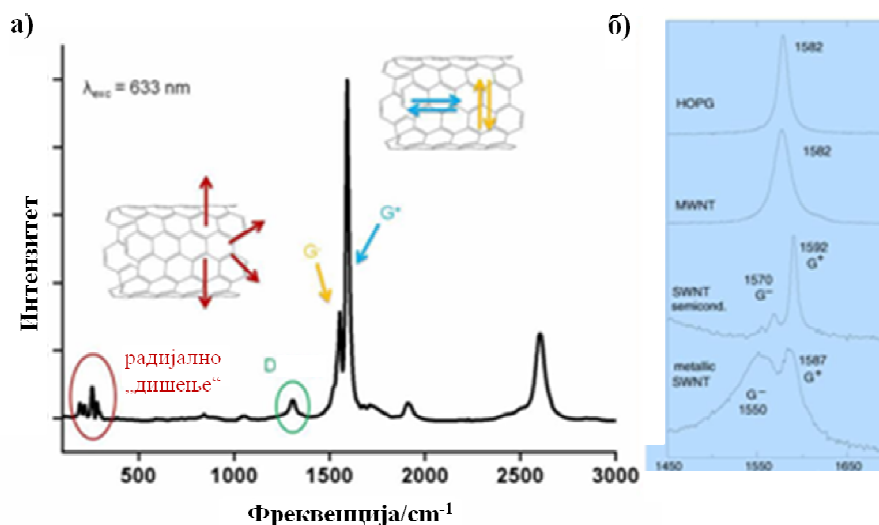
Слика 4. 7. Perkin Elmer Pyris Diamond термогравиметар

Термогравиметриската анализа (TGA/DTG) е изведена на Perkin Elmer Pyris Diamond термогравиметар (Слика 4.7.), на примероци со маса 3,0–3,5 mg, во температурно подрачје од 30 °C до 900 °C, при брзина на загревање од 10 °C min⁻¹, со користење на керамички садови во воздушна атмосфера.

4.3.3. Раманска спектроскопија

Раманската спектроскопија е спектроскопска техника базирана на нееластично расејување на монохроматска светлина добиена од ласер. Нееластичното расејување значи дека фреквенцијата на фотоните од монохроматската светлина се менува при нивна интеракција со примерокот кој се анализира. Фотоните од ласерската светлина се апсорбираат од примерокот и потоа се емитираат. Фреквенцијата на емитираните фотони е поместена (повисоко или пониско) во однос на упадната монохроматска фреквенција (ова се нарекува рамански ефект). Ваквото поместување дава информација за вибрационата, ротационата или друга нискофреквентна енергетска промена во молекулите.

Јаглеродните наноцевки даваат рамански сигнал кога лазерската ексцитациона енергија е еднаква на разликата во енергиите на сингуларитетите на ван Хофе (van Hove) во валентната или проводната зона. На Слика 4.8. прикажани се главните карактеристики на типичен рамански спектар на јаглеродни наноцевки.



Слика 4.8. а) Главни карактеристики на раманскиот спектар на SWCNT; б) G линијата за високо подреден пиролинички графит (HCPG), клопче од MWCNT, едно изолирано цевче на полупроводни SWCNT и едно изолирано цевче на проводни SWCNT (Jorio, 2003)

Модот на радијално „дишење“ (radial breathing mode) соодветствува на атомските вибрации на јаглеродните атоми во радијален правец и вообичаено се наоѓа во подрачјето од 100 cm^{-1} до 350 cm^{-1} . Оваа карактеристика е особено корисна за определувањето на дијаметарот на SWCNT, бидејќи фреквенцијата на модот на радијално „дишење“ е обратно пропорционална со дијаметарот на наноцевките. Кај MWCNT кои се составени од концентрични наноцевки модовите на радијално „дишење“ се поништуваат и оваа карактеристика не постои. G-лентата, која се јавува на 1580 cm^{-1} , соодветствува на тангенцијалните планарни вибрации на C-атомите и е присутна и во раманскиот спектар на графитот, од каде произлегува и нејзиното име. Сепак, за разлика од графитот, G-лентата кај наноцевките се дели дури на шест пика, поради нарушување на симетријата. Обично се набљудуваат два најинтезивни, и тоа G^+ , кој се јавува поради вибрациите во долж оската на наноцевката и G^- , кој се јавува поради вибрациите во правец нормален на оската. Друга важна карактеристика е D-лентата (дијамантска лента или лента на неред),

која се јавува околу 1300 cm^{-1} . Таа е поврзана со sp^3 -хибридизираните С-атоми присутни во наноцевката како нечистотии или дефекти.

Раманскиот спектар на CNT од хибридно пополнило M/CNT беше добиен користејќи YAG ласер со 633 nm бранова должина од YAG micro-Raman спектрометар (Horiba JobinYvon LabRam Infinity) со зголемување на објективот од 50 пати.

Раманските спектри на еластомерните нанокompозити беа добиени на RAMAN Imaging System WITeC alpha300R (Слика 4.9.) со бранова должина на ласерот од 532 nm . Моќта на ласерот беше $200\text{ }\mu\text{W}$ и примероците беа мерени со дваесеткратно зголемување на објективот.

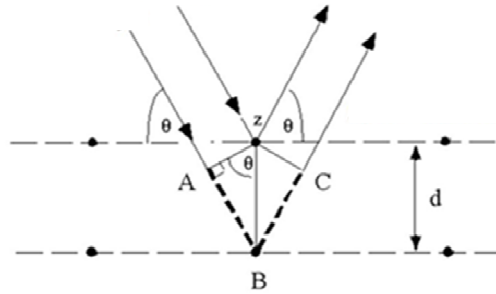


Слика 4. 9. RAMAN Imaging System WITeC

4.3.4. Рендгенска дифракција (XRD)

Рендгенската дифракција е неструктивна аналитичка метода за одредување на кристалографската структура и хемискиот состав на материјалот. Се базира на набљудување на интензитетот на дифрактограмите како функција од упадниот агол. Со анализа на дифрактограмот, може да се одреди растојанието помеѓу структурните делови во кристалот.

Реалниот модел за добивање на дифрактограмите при упад на рендгенски зраци на кристална фаза е многу комплексен, затоа за пресметките се зема симплифициран модел во кој се смета дека рендгенските зраци се рефлектираат од серија на паралелни рамнини во кристалната фаза (Слика 4.10.).



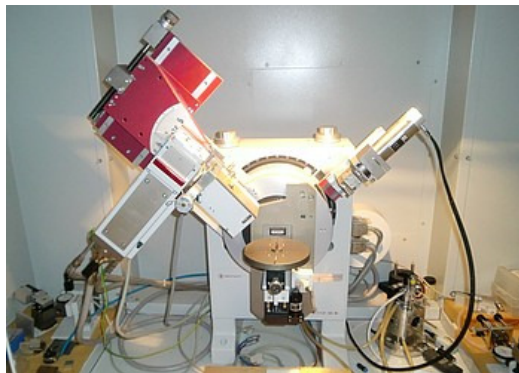
Слика 4. 10. Интерференција на рендгенски зрак

Растојанието помеѓу рамнините се определува со Бреговиот (Bragg) закон даден со равенката:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (9)$$

каде, λ е брановата должина на користениот рендгенски зрак (во нанометри), θ е упадниот аголот, додека d претставува меѓурамнинско растојание.

За рендгенската анализа користен е Seifert XRD 3003 Θ/Θ (Слика 4.11.) дифрактометар, снабден со никелов филтер $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Податоците се добиени со мерења изведени во подрачје за упадниот агол од $0,5^\circ$ до 40° , при негова промена со чекор од $0,05^\circ$ и време на мерење од 20 секунди за секоја позиција, при брзина на снимање $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$.



Слика 4. 11. XRD 3003 Θ/Θ дифрактометар

4.3.5. Трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ)

Трансмисионата електронска микроскопија (ТЕМ) е микроскопска техника во која сноп од електрони е пропуштен низ ултра тенок примерок. ТЕМ микрографијата се добива

како резултат на интерференцијата меѓу снопот од електрони и примерокот. Нивната голема резолуција се должи на малата дебројовска (de Broglie) бранова должина на електроните.

Состојбата на дисперзија на хибридните полнила во еластомерната матрица беше анализирана користејќи трансмисионен електронски микроскоп модел JEM 2010 (Слика 4.12.). Ултра тенките секции од примероците беа подготвени со ултрамикротом (Leica Ultracut UCT) на температура од $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ на дебелина од секцијата од 100 nm.



Слика 4. 12. TEM микроскоп JEM 2010

4.3.6. Механички својства при истегнување: јачина до прекин, издолжување до прекин и модули

Испитувањата на механичките својства се вршат на динамометри или тензометри, кои овозможуваат движење, со константна брзина, на стегите што го држат примерокот,. Инструментот ги регистрира силата на истегнување која делува на примерокот (епруветата) и неговото издолжување.

Јачината до прекин се пресметува според формулата:

$$\sigma_m = \frac{F}{A} \quad (10)$$

каде σ_m е јачината до прекин, F е силата до прекин и A е напречен пресек на епруветата, (во cm^2).

Издолжувањето до прекин ε се пресметува по следнава формула:

$$\varepsilon = \frac{L_1 - L_0}{L_0} 100\% \quad (11)$$

каде L_1 е измерена должина на епруветата во моментот на кинење и L_0 е почетната должина на епруветата.

Модулите, т.е. напрегањето при одредено издолжување (најчесто 100 % и 300 %), се пресметува по следнава формула:

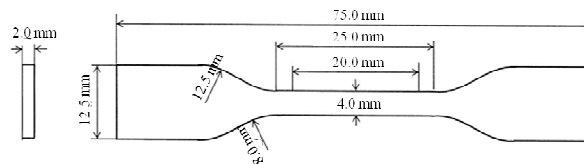
$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (12)$$

каде, σ е модул, F е силата при одредено издолжување и A е почетната плоштина на пресекот на епруветата.



Слика 4. 13. Инструмент за механички испитувања при истегнување

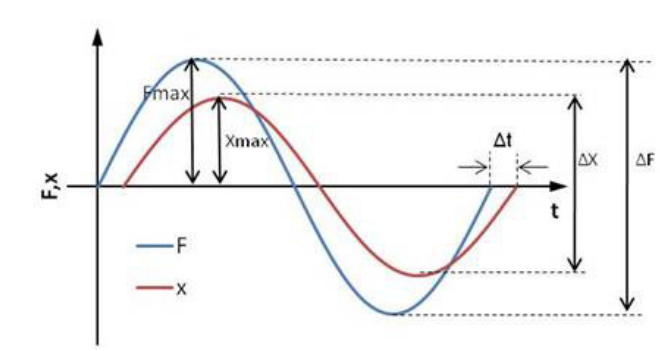
Јачината до прекин, издолжувањето до прекин и модулите се мерени на динамометар Zwick 1456 (model 1456, Z010), прикажан на Слика 4.13., со брзина на движење на главата од 200 mm min^{-1} . Мерењата се вршени на епрувети во форма на весло (Слика 4.14).



Слика 4. 14. Епрувета во облик на весло

4.3.7. Динамичко механичка термичка анализа (DMTA)

Динамичко механичката анализа се користи за проучување на вискоеластичното однесување на полимерите. На примерокот се приложува променливо напрегање (најчесто синусоидално). Бидејќи полимерите се вискоеластични, доаѓа до заостанување на деформацијата зад напрегањето, за некое фазно доцнење, кое се должи на отежнатото одвивање на релаксационите процеси (Слика 4.15.).



Слика 4. 15. Промена на напрегањето и деформацијата со времето

Еластично-хистерезните својства на полимерите во вискоеластична состојба при деформирањето во синусоидален режим се оценуваат со т.н. комплексен динамички модул, G^* . Тој се добива како однос помеѓу амплитудата на напрегањето и амплитудата на деформацијата.

$$|G^*| = \frac{F_{\max}}{x_{\max}} \quad (13)$$

Комплексниот динамички модул, G^* , е составен од две компоненти, и тоа:

- акумулационен (еластичен) модул, G' , кој ја претставува акумулираната еластична енергија (реална компонента)
- модул на загуба или вискозен модул, G'' , кој ја претставува енергијата која е потполно расејана (дисипирана), најчесто како топлина (имагинарна компонента)

$$G^* = G' + iG'' \quad (14)$$

$$G' = |G^*| \cos \delta \quad G'' = |G^*| \sin \delta \quad (15)$$

Параметарот кој го дефинира придушувањето е $\tan \delta$, т.е. односот помеѓу еластичниот модул и модулот на загуба:

$$\tan \delta = \frac{G'}{G''} \quad (16)$$

Динамичко механичката анализа при променлива температура беше изведена на Eplexor-2000N (Слика 4.16.), при константна фреквенција од 10 Hz во температурен интервал од -80 °C до +80 °C. За мерење на комплексните динамички модули (E^*), беше приложено почетно истегнување од 1 %, а потоа примерокот беше подложен на осцилации со амплитуда од 0,5 %. Мерењата беа изведени со стапка на зголемување на температурата од 2 °C min⁻¹ при проток на течен азот.



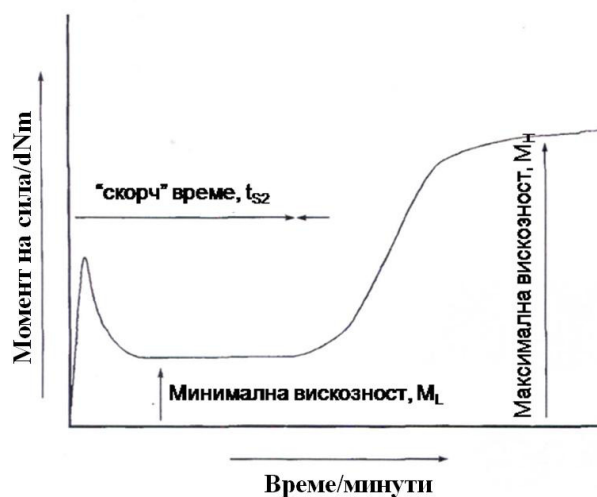
Слика 4. 16. Инструмент за динамо–механичка термичка анализа
(Eplexor-2000N)

DMA мерењата со променлива амплитуда и во режим на истегнување исто така беа изведени на Eplexor 2000 N, но при собна температура, при постојана фреквенција од 2 Hz, и почетно статичко истегнување од 60 %, примероците беа осцилирани со динамичка променлива амплитуда од 0 % до 40 %.

DMA мерењата со променлива амплитуда и во режим на смолкнување исто така беа изведени на инструментот Eplexor 2000 N, при собна температура, при постојана фреквенција 0.5 Hz, а примероците беа осцилирани со динамичка променлива амплитуда од 0 % до 50 %. Примероците на кои се вршеа мерењата беа со кружна форма со дијаметар од 10 mm и висина од 5 mm.

4.3.8. Реометриски карактеристики

Реометарот е составен од осцилирачки диск кој осцилира со фреквенција од 1,7 Hz и амплитуда на осцилирање 1° или 3° . Отпорот што на осцилирањето на дискот го дава гумената смеса резултира со момент на сила, кој расте со зголемување на степенот на вмреженост на гумата. Резултатот се добива во вид на крива која ја претставува промената на моментот на сила со времето, при дадената температура на вулканизација. На таков начин се детектира однесувањето на гумата во текот на процесот на вулканизација и по него.



Слика 4. 17. Реометриска крива

На Слика 4.17. е прикажана типична реометриска крива. Отпрвин се забележува брзо растење на моментот на сила, што е резултат на големиот вискозитет на незагреаната гумена смеса. Како што се загрева, смесата почнува да омекнува и нејзината температура се стабилизира, а вискозитетот има константна вредност сè до започнувањето на процесот на вмрежување. Ова е првата важна карактеристика на реометриската крива. Тоа е минималната вискозност на гумата, на определена температура и степен на осцилирање, и се бележи со M_L . По одредено време, вискозитетот (т.е. моментот на сила) започнува да расте, поради започнување на процесот на вмрежување на гумата, т.е. вулканизација. Времето од почетокот на мерењето до овој момент е следната важна карактеристика, а тоа е таканареченото време на предвремена вулканизација (scorch time). Оваа величина се обележува со t_{S1} , и го означува времето, мерено во минути, потребно за зголемување на моментот на силата за 1 dNm над вредноста на M_L , кога амплитудата на осцилирање е 1° .

Ако амплитудата на осцилирање е 3° , тогаш времето за предвремена вулканизација се обележува со t_{S2} , а тоа е времето потребно за зголемување на моментот на силата за 2 dN m над вредноста на M_L . Моментот на сила продолжува да се зголемува, сè додека не постигне одредено плато. Во овој момент гумената смеса е веќе вулканизирана и овој максимален момент на сила се обележува со симболот M_H . Времето за кое 90 % од гумата е вулканизирана се нарекува оптимално време на вулканизација и се бележи со симболот t_{90} . Тое е времето за кое моментот на сила ќе ја достигне вредноста $M = 0,9(M_H - M_L) + M_L$.

Реометриските карактеристики на гумените смеси се испитани на реометар Scarabaeus SIS-V50 (Scarabaeus) со осцилирачки диск, прикажан на Слика 4.18., на температура од 150°C и амплитуда на осцилирање од 3° .



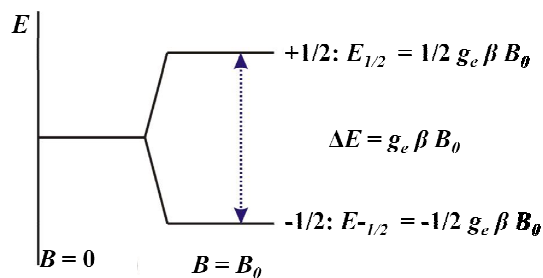
Слика 4. 18. Реометар Scarabaeus SIS-V50

4.3.9. Електрон-спинска резонанца (ESR)

Електрон-спинската резонанца е метод со кој можат да се проучуваат материјалите кои имаат неспарени електрони. Основниот концепт е аналоген со оној на нуклеарната магнетна резонанца, со таа разлика што наместо спиновите на атомските јадра се ексцитираат електронските спинови. Изолираниот, слободен електрон поседува внатрешен аголен момент, спин. Бидејќи електронот е наелектризирана честичка, неговото аголно движење генерира магнетно поле со магнетен момент, $\vec{\mu}$.

Енергетските разлики кои се проучуваат со ESR спектроскопијата главно се јавуваат поради интеракцијата на неспарените електрони од примерокот со надворешното магнетно поле. Овој ефект се нарекува земановско цепенје или ефект на Земан (Zeeman).

Во присуство на надворешно магнетното поле B_0 , електронскиот магнетен момент се поставува или во насока на полето ($m_s = \frac{1}{2}$) или во насока спротивна на неа ($m_s = -\frac{1}{2}$) и секоја од овие состојби има своја специфична енергија која е производ од μ и B_0 . За електрон $\mu = m_s g_e \beta$, каде g_e е спектроскопскиот g -фактор кој за слободен електрон изнесува 2,0023192778 ($\approx 2,00$), а β е боров магнетон. Па така, за двете енергетски состојби со $m_s = \frac{1}{2}$ и $m_s = -\frac{1}{2}$ се добива, $E_{1/2} = 1/2 g_e \beta B_0$ и $E_{-1/2} = -1/2 g_e \beta B_0$ (Слика 4.19.).



Слика 4.19. Ориентација на магнетниот дипол на неспарен електрон во надворешно магнетно поле

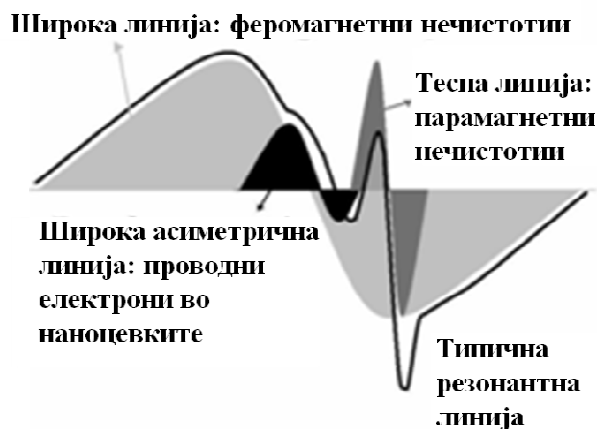
Разликата во енергиите е дадена со $\Delta E = g \beta B_0 = h \nu$. Оттука може да се пресмета g -акторот, ако се определи разликата меѓу двете енергетски состојби, $g = \frac{h\nu}{\beta B_0}$ каде

$$h = 6,623 \cdot 10^{-34} \text{ и } \beta = 9,274 \cdot 10^{-28} \text{ J G}^{-1}.$$

ESR спектарот на прочистени јаглеродни наноцевки на собна температура е составен од три линии кои се преклопуваат (Слика 4.20.):

1. Широка симетрична резонантна линија со ширина која опфаќа опсег од 10^2 до 10^3 Гауси. Оваа линија им се припишува на каталитичките остатоци заробени во наноцевките при процесот на нивното добивање.
2. Широка асиметрична линија, која е лоцирана блиску до вредноста на g -факторот за слободен електрон ($g = 2,0023$) и потекнува од слободните електрони делокализирани по должината на наноцевките.

3. Тесна линија, лоцирана при повисоки резонантни полиња, т.е. пониски вредности за g -факторот, која се припишува на парамагнетни нечистотии или дефектни места, а се поврзува и со присуство на аморфен графит.



Слика 4.20. Типичен ESR спектар на јаглеродни наноцевки (Chiraga, 2006)

Мерењата на електрон-спинската резонанца (ESR) беа изведени на спектрометар Varian E-109 на фреквенција од 9,29 GHz, опремен со микробранов мост Bruker ER 041 XG и температурна единица Bruker ER 4111 (Слика 4.21.). Спектроскопски параметри при кои се изведуваше мерењето беа: моќ на микробрановото зрачење од 10,0 mW, модулациона амплитуда 0,1 mT, опсег на скенот 10 mT и време на скенирање 60 s. Мерењата беа изведувани на собна температура.



Слика 4. 21. ESR спектрометар Varian E-109

5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

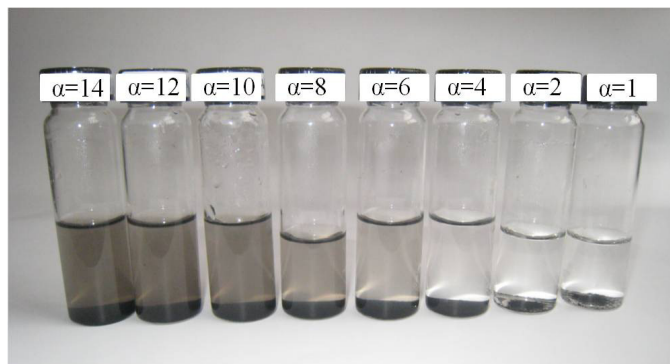
5.1. Подобрена дисперзија на повеќеслојни јаглеродни наноцевки (MWCNT) во различни растворувачи со помош на немодифициран монтморилонит (Mt)

За да се процени дали е оправдано комбинирањето на повеќеслојните јаглеродни наноцевки и монтморилонитот, како две нанополнила различни по природа и форма, за добивање ново хибридно полнило, најпрвин беше подготвена серија од хибридни нанополнила со различен масен сооднос $\alpha = m(\text{Mt})/m(\text{CNT})$, и тоа, $\alpha = 1; 2; 4; 6; 8; 10$ и 12 , чија подготовка е опишана во поглавје 4.2.1. Потоа, за да се испита влијанието на присуството на Mt, како и количината со која тој е присутен во хибридните нанополнила врз растворливоста на MWCNT во различни растворувачи, беше изведена UV–Vis спектроскопска анализа. Интеракцијата на двете нанополнила беше проценета преку анализа на снимените рамански спектри, а за да утврди како различниот сооднос на двете нанополнила во составот на хибридно нанополнило влијае на неговата термичка стабилност беше направена термогравиметриска анализа.

5.1.1. Визуелна споредба на растворите

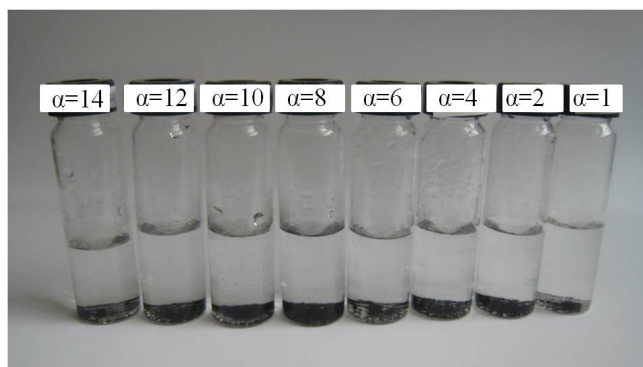
Како што индивидуалните слоеви графен се пластат и формираат графит поради присуството на фандервалсовски сили и π напластувања, така и индивидуалните CNT се привлечени едни кон други и формираат клопчиња, составени од околу стотина индивидуални наноцевки. Поради оваа нивна тенденција тие тешко може да се диспергираат во растворувачи или полимерни матрици, без присуство на површински активни супстанции (сурфактанти). Сепак, со едноставно толчење и мешање на CNT со плочестите честички на Mt, се добива прашкаста физичка мешавина од овие две нанополнила која лесно се диспергира во вода. Ако се погледне Сликата 5.1., каде се покажани водните суспензии на хибридните нанополнила со различни масени соодноси меѓу Mt и CNT, може и со голо око да се забележи дека суспензиите со поголеми вредности за $\alpha = m(\text{Mt})/m(\text{CNT})$ имаат потемна боја, иако содржината на CNT во сите е

иста. Ова индицира дека бројот на ексфолирани и диспергирани CNT во вода се зголемува со зголемување на содржината на Mt присутна во хибридно нанопополнило.



Слика 5. 1. Водени суспензии на хибридно нанопополнило со различни масени соодноси меѓу Mt и CNT (α)

Од друга страна, ваквото однесување не се забележува кај суспензиите во толуен (Слика 5.2.) и јаглерод тетрахлорид.

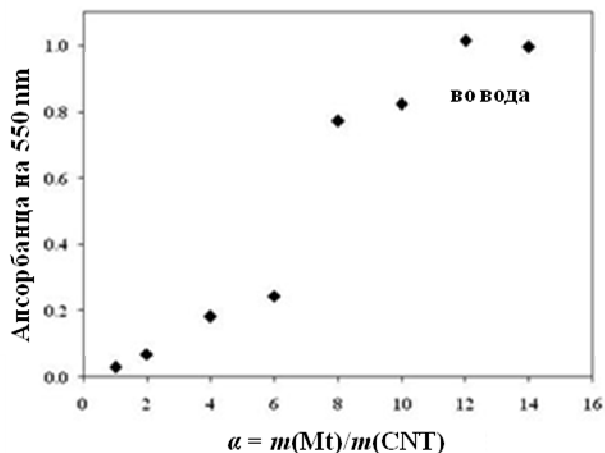


Слика 5. 2. Суспензии на хибридни нанопополнила во толуен

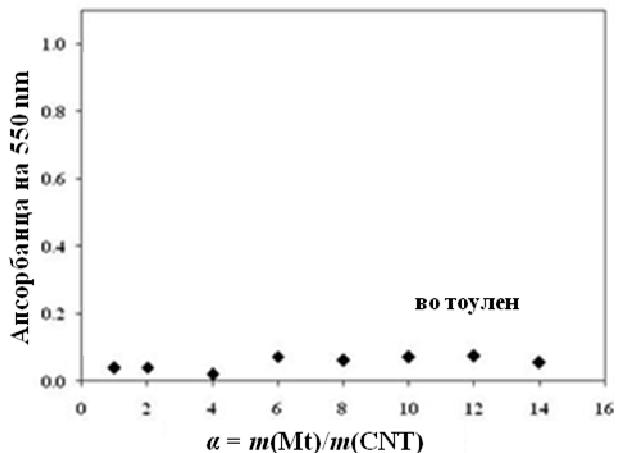
5.1.2. UV–Vis спектроскопска анализа

Дисперзијата на CNT во одделните растворувачи понатаму беше проценувана со помош на UV–Vis спектрографијата. Откривањето на флуоресценцијата на CNT (O’Connell et al., 2002) овозможи прецизен метод за детектирање на нивната дисперзија до индивидуални нанотевки. Индивидуалните CNT се активни во UV–Vis подрачјето и даваат карактеристични спектрални ленти кои соодветствуваат на дополнителната апсорпција што се јавува поради 1D сингуларитетите на фан Хофе (van Hove) (Hamada et al., 1992; Saito et al., 1992; Kataura et al., 1999). Наспроти тоа, групираниите CNT во клопче

не се активни во подрачјето на бранови должини меѓу 200 и 1200 nm, бидејќи нивната фотолуминисценција е придушена (Laurent et al., 2003).

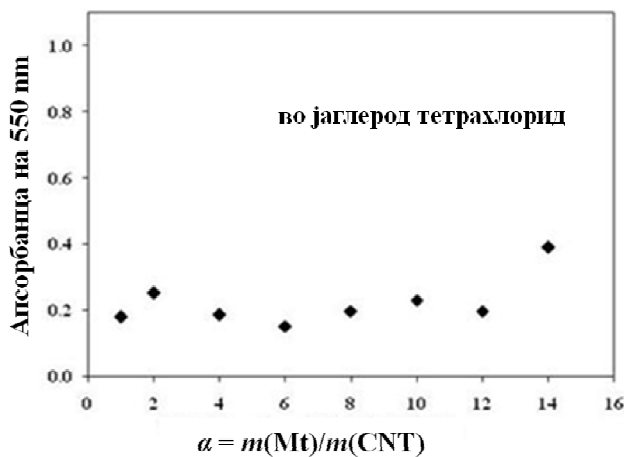


Слика 5. 3. UV-Vis апсорбанца на Mt/CNT хибридите за различни вредности на α во вода



Слика 5. 4. UV-Vis апсорбанца на Mt/CNT хибридите за различни вредности на α во толуен

Од погоре реченото се гледа дека е можно да се воспостави релација помеѓу количината на индивидуалните CNT диспергирани во растворувачот и интензитетот на соодветниот апсорпционен спектар (Jiang et al., 2003). Експериментално, проценката на дисперзионата способност преку UV-Vis апсорбанцата е веродостојна, бидејќи апсорбанцата е во добра корелација со концентрацијата на хибридно нанопополнило и го задоволува Ламбер-Беровиот закон (8) (Qin et al., 2003; Baskaran et al., 2005).

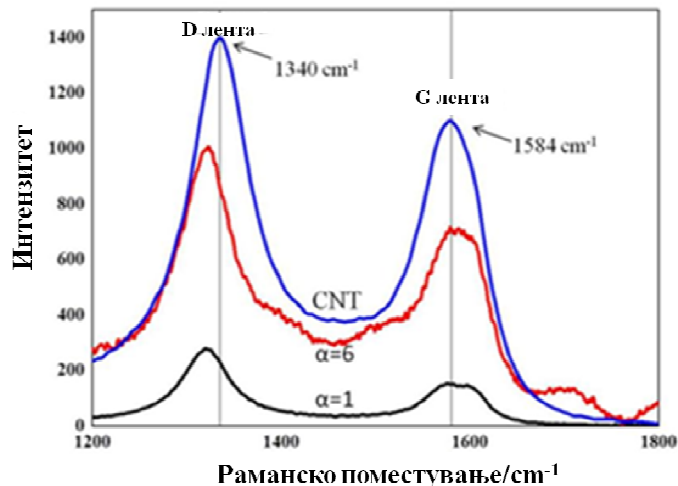


Слика 5. 5. UV-Vis апсорбанца на Mt/CNT хибридите за различни вредности на α во јаглерод тетрахлорид

Беа воспоставени стандардни криви на зависноста на апсорбанцата на 550 nm од α , во три различни растворувачи: вода (Слика 5.3.), толуен (Слика 5.4.) и јаглерод тетрахлорид (Слика 5.5.). Од UV–Vis анализата, може да се заклучи дека Mt е најефикасен за подобрување на дисперзијата на CNT во вода. Апсорбанцата ја достигнува својата максимална вредност кога масениот однос меѓу Mt и CNT, α , е 12 (Слика 5.3.). Во случаите кога толуен и јаглерод тетрахлорид се користени како растворувачи, максималните вредности на апсорбанцата се значително пониски и се достигнуваат, за толуен кога α се доближува до 6 (Слика 5.4.), а за јаглерод тетрахлорид кога α е 14 (Слика 5.5.). Mt е силно хидрофилен и нема способност да се диспергира во повеќето органски растворувачи. Може да се заклучи дека присуството на Mt, всушност, влијае повољно врз дисперзијата на CNT преку интеракција со инволвираниот медиум. Па така, кога оваа интеракција е јака, како во случајот со водата, тогаш има забележително подобрување на дисперзијата на CNT.

5.1.3. Раманска спектроскопска анализа на хибридните нанополнила

Раманската спектроскопија беше искористена да се процени интеракцијата помеѓу CNT и Mt во хибридните нанополнила. На Слика 5.6. се прикажани раманските спектри на чистите CNT и хибридните нанополнила чии вредности за α се 1 и 6. За примероците со повисоки вредности за α не можеше да се добијат препознатливи криви на раманските спектри поради силното расејување, предизвикано од присуството на честичките од глина. CNT манифестираат две главни карактеристични ленти, прикажани на Слика 5.6. и тоа: G-лентата на 1584 cm^{-1} која е карактеристична за C–C вибрациите на делокализираните електрони со sp^2 хибридизација и D-лентата на 1340 cm^{-1} која е карактеристична за дефектите присутни во графитната структура со sp^3 хибридизација (Dresselhaus, M.S. and Dresselhaus, G., 1982). Интересно е да се напомене дека додавањето на Mt во хибридно нанополнило предизвикува забележително поместување на обете ленти, D и G, и тоа за 20 cm^{-1} и 12 cm^{-1} , соодветно.

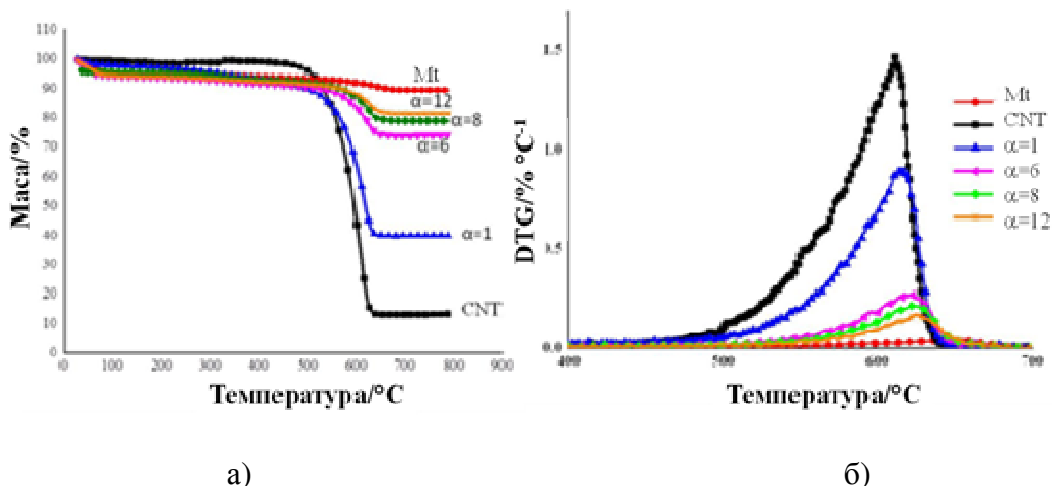


Слика 5. 6. Рамански спектри на CNT и хибридните нанополнила со $\alpha = 1$ и $\alpha = 6$

Ова поместување на G-лентата во присуство на Mt е индикација за интеракција помеѓу Mt и CNT, што понатаму се манифестира со подобрена дисперзија на CNT во вода. Односите меѓу интензитетите на D и G линиите, I_D/I_G , беа пресметани од Слика 5.6. Спектрите беа коригирани (измазнети) со примена на Savitzky-Golay методот, а односите беа добиени од интегрираните интензитети на лентите. Овие односи за чистите CNT и CNT/ Mt хибридите со $\alpha = 1$ и $\alpha = 6$ се 1,81; 1,40 и 1,30, соодветно. Ваквото намалување на односот I_D/I_G за чистите CNT и хибридните нанополнила со различни вредности за α покажува намалување на несреденоста (дефектноста) во графитната структура на наноцевките.

5.1.4. Термогравиметриска анализа (TGA) на хибридните нанополнила

Од резултатите добиени од термогравиметриската анализа, прикажани на Слика 5.7., може да се заклучи дека термичката стабилност на хибридните нанополнила се зголемува со зголемување на содржината на Mt. Зголемувањето на содржината на Mt во хибридните нанополнила резултираше со зголемување на температурата на разградба (Табела 5.1.) споредено со чистите CNT, почнувајќи од температурите на кои настанува 10 % губење на масата. За пониски температури, губењето на масата се јавува како резултат на испарување на влагата што е заробена во меѓуслојниот простор на глината, бидејќи Mt е силно хидрофилен.



Слика 5. 7. а) TGA термограми и б) DTG (диференцијални термогравиметриски) криви на CNT, Mt и нивните хибриди за различни вредности на α

Подобрената термичка стабилност на хибридните нанополнила споредено со чистите CNT е исто така изразена преку повисоките вредности за температурата на почеток на разградба т.е. температурата при којашто се забележува почетокот на губење на маса (Табела 5.1.) и повисоките температури за максималната стапка на загуба на маса, определени од DTG кривите, претставени на Слика 5.7.б (Табела 5.2.).

Табела 5. 1. Температури на разградба (T_p) за различни загуби на маса и температури на почеток на разградба на CNT, Mt и нивните хибриди за различни вредности на α

| Примерок | CNT | Mt | $\alpha = 1$ | $\alpha = 6$ | $\alpha = 8$ | $\alpha = 12$ |
|---------------------------------------|-------|-------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| $T_p (-1 \%) / ^\circ\text{C}$ | 137,2 | / | 40,4 | 30,0 | / | 30,9 |
| $T_p (-2 \%) / ^\circ\text{C}$ | 464,7 | 44,0 | 75,5 | 39,5 | / | 43,1 |
| $T_p (-5 \%) / ^\circ\text{C}$ | 507,5 | 93,0 | 314,8 | 63,2 | 225,9 | 69,5 |
| $T_p (-10 \%) / ^\circ\text{C}$ | 532,9 | 663,0 | 496,8 | 523,3 | 568,8 | 570,4 |
| $T_p (-15 \%) / ^\circ\text{C}$ | 547,7 | / | 545,5 | 591,9 | 612,9 | 624,0 |
| $T_p (-20 \%) / ^\circ\text{C}$ | 557,9 | / | 566,4 | 616,0 | 639,8 | / |
| $T_p (-50 \%) / ^\circ\text{C}$ | 595,8 | / | 617,4 | / | / | / |
| $T_p (-70 \%) / ^\circ\text{C}$ | 611,3 | / | / | / | / | / |
| $T_{\text{почеток}} / ^\circ\text{C}$ | 522,9 | 560,2 | 537,2 | 557,4 | 560,8 | 563,3 |

Табела 5. 2. Максимална стапка на термичка разградба определена од DTG-кривите

| Примерок | CNT | Mt | $\alpha = 1$ | $\alpha = 6$ | $\alpha = 8$ | $\alpha = 12$ |
|-----------------------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $T_{\text{максимум}} / ^\circ\text{C}$ | 610,9 (69 %)* | 656,5 (10 %) | 616,5 (49 %) | 619,9 (21 %) | 624,7 (17 %) | 624,6 (15 %) |
| $V_{\text{максимум}} / \%^\circ\text{C}^{-1}$ | 1,453 | 0,042 | 0,875 | 0,268 | 0,214 | 0,161 |

* Во загради е дадена загубата на маса при $T_{\text{максимум}}$

5.2. Добивање и карактеризација на еластомерни нанокompозити кои содржат хибридно нанополнило: прв чекор во добивањето на пригушувачки материјал со високи перформанси соодветен за сеизмичка базна изолација

Откако беше утврдено дека постои интеракција помеѓу MWCNT и Mt која позитивно влијае на нивната дисперзија во различни растворувачи, беше подготвена серија на нанокompозити базирани на природна гума. Бидејќи интеракцијата на Mt со медиумот во кој се диспергираат CNT е важна за неговата поттикнувачка улога во однос на дисперзијата, беше одбран органомодифициран монтморилонит (OMt) кој беше дополнително ексфолиран. Оваа постапка, за која е потврдено дека ја подобрува дисперзијата на OMt во NR матрицата (Das et al., 2011), е опишана во поглавје 4.2.2.1., а добиениот вид монтморилонит е наречен ексфолиран органомодифициран монтморилонит (EOMt). Постапката, пак, за добивање на еластомерните нанокompозити е опишана во поглавје 4.2.2.2.

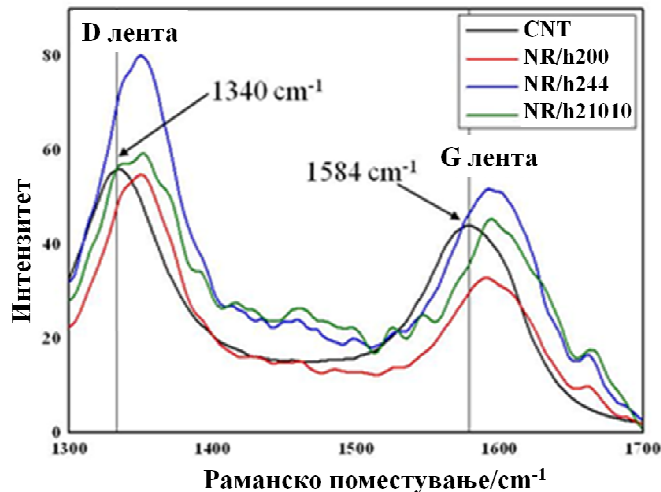
Целта беше да се добијат еластомерни нанокompозити со супериорни својства, со подобрени и јачина и еластичност до прекин и контролиран коефициент на расејување на енергија. Морфолошката структура на добиените нанокompозити беше карактеризирана со рендгенска дифракција (XRD) и трансмисиона електронска микроскопија (TEM). За да се испита интеракцијата меѓу NR матрицата, MWCNT и EOMt, беше применета раманска спектроскопија. Испитани беа квазистатичките и динамичките својства на примероците. Динамичко механичката термичка анализа (DMTA) беше искористена да се разбере

зајакнувачкиот ефект на хибридно нанополило врз еластомерната матрица. За да се определат модулот на еластичност E' и модулот на загуба E'' , беа направени динамичко механички (DMA) мерења при променлива амплитуда. Зависноста на E' (при мали напрегања), од содржината на хибридно полило беше искористена за да се испита постоењето на перколационен праг на хибридно полило во NR матрицата.

5.2.1. Раманска спектроскопска анализа на јаглеродните наночевки и еластомерните нанокомпозити кои содржат хибридни нанополила

Раманската спектроскопија беше искористена за да се процени степенот на дисперзија на MWCNT во NR матрицата и нивната взаемна интеракција (Cuppoletti, 2011). На Слика 5.8., раманскиот спектар на чистите MWCNT е спореден со оној на MWCNT инкорпорирани во NR матрицата и придружени со различна содржина на EOMt. Интересно е да се забележи дека двете карактеристични ленти во раманскиот спектар на CNT; G- и D-лентите, се поместуваат кон поголеми бранови должини, кога CNT се инкорпорираат во полимерната матрицата и тоа за 10 cm^{-1} и 12 cm^{-1} , соодветно (Слика 5.8.). Ова поместување е резултат на отплеткувањето на заплетканите MWCNT и нивна постепена дисперзија во еластомерниот медиум, кое се јавува поради навлегувањето на макромолекулите од гумата во агрегатите од наночевки во процесот на мешање (Bokobza and Zhang, 2012).

Интересно беше да се види што се случува кога EOMt ќе се додаде на гумената смеса. Веќе било потенцирано од Лан и Лин (Lan and Lin, 2009) дека постои интеракција меѓу MWCNT и различни глиненни минерали. Нашето истражување, направено во склоп на оваа дисертација (Ivanoska-Dacicj et al., 2015), покажа дека присуството на Mt значително ја подобрува дисперзијата на CNT во вода, но не толку во органски растворувачи. Беше заклучено дека соодветна модификација на Mt би можело да води до подобра дисперзија на CNT во посакуваниот медиум. Неодамна Руџ и соработниците (Rooj et al., 2015) објавиле дека доаѓа до забележително подобрување на дисперзијата на MWCNT во NR, кога е потпомогнато од OMt.

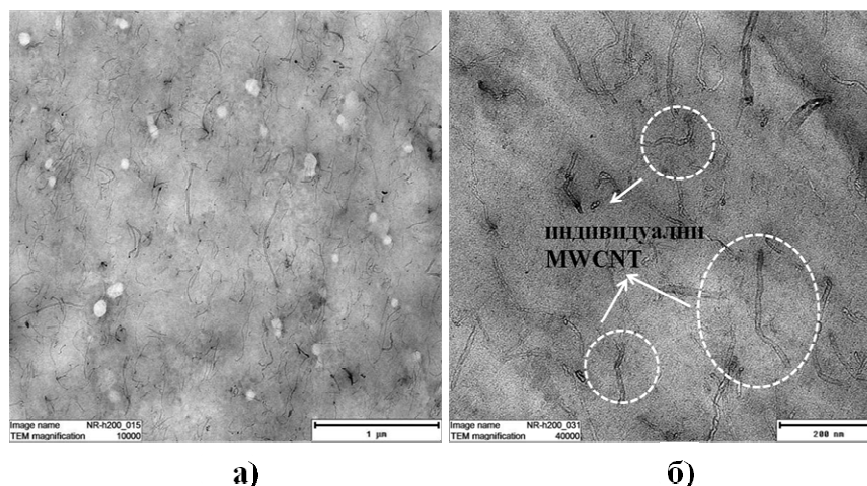


Слика 5. 8. Рамански спектри на MWCNT и NR наноконпозитите со различна содржина EOMt

Од раманските спектри на NR наноконпозитите кои содржат хибридни нанополнила, прикажани на Слика 5.8., може да се забележи дека нема поместување на карактеристичните ленти, кога EOMt ќе се инкорпорира во смесата. За разлика од ова има промена во односот на интензитетите на D и G лентата, I_D/I_G . Сите спектри беа коригирани (измазнети) со примена на методот на Савицки-Голеј (Savitzky-Golay), а односите беа добиени од интегрираните интензитети на лентите. Вредностите за NR/h200, NR/h244, NR/h21010 се 2,12; 1,89 и 1,60; соодветно. Намалувањето на односот I_D/I_G со зголемување на содржината на EOMt укажува на намалување на дефектните места во MWCNT. Отсуството на поместување на лентите индицира дека количината од 2 phr MWCNT, која е под прагот на перколација на MWCNT во NR (Rooj et al., 2015), веќе е добро диспергирана во еластомерната матрица и без присуството на EOMt.

5.2.2. Трансмисиона електронска микроскопија (TEM) на NR наноконпозитот кој содржи само MWCNT

Последниот заклучок, дека повеќеслојните јаглеродни нанопевки се добро диспергирани во еластомерната матрица и без присуството на EOMt, е поддржан и од TEM микрографиите на NR наноконпозитот кој содржи само MWCNT (Слика 5.9.), кои овозможуваат визуелен впечаток на дисперзијата на MWCNT во NR матрицата.



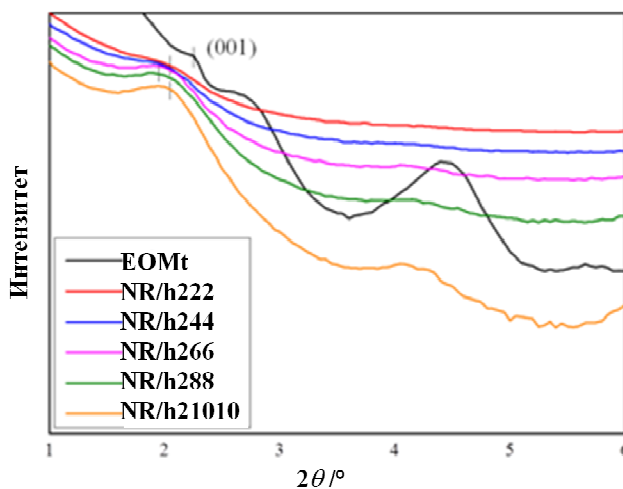
Слика 5.9. а) TEM микрографи на NR/h200 со зголемување од 10 000 и б) 40 000 пати

Иако CNT имаат тенденција да се агрегираат поради нивната издолжена геометриска форма и силната фандервалсовска привлечност, проценета на $500 \text{ eV}\mu\text{m}^{-1}$ по должина на цевките (Thess et al., 1996), на Слика 5.9. не се забележуваат агрегати од MWCNT во NR/h200 нанокomпозитите, туку напротив, се забележува нивна дисперзија до индивидуални честички. Индивидуалните наноцевки се обележани со бели кругови на Слика 5.9.б. Ваквата добра дисперзија најверојатно се должи главно на пред-дисперзијата на повеќеслојните јаглеродни наноцевки во етанол (опишано во поглавје 4.2.2.2.), но и на јаките сили на смолкнување, кои се јавуваат во процесот на мешање како резултат на големата вискозност на гумата, а кои ги одвојуваат индивидуалните јаглеродни наноцевки од нивните агрегати.

5.2.3. Рендгенска дифракција (XRD) на ексфолираниот органомодифициран монтморилонит и NR нанокomпозити кои содржат хибридни нанополнила

XRD граfiците на EOMt и на нанокomпозитите кои содржат хибридни нанополнила во кои е присутен EOMt се прикажани на Слика 5.10., во интервалот за $2\theta = 1 - 6^\circ$. Нивната анализа покажува дека има поместување на (001) рефлексijата кон помали вредности за 2θ кога EOMt ќе се вметне во гумата, укажувајќи дека макромолекулите на гумата навлегуваат меѓу слоевите на глината и го прошируваат меѓуслојното растојание. Овој тренд се потенцира со зголемувањето на количеството на глина присутна во гумата. Од $d(001) = 3,93 \text{ nm}$ за EOMt меѓуслојното растојание се зголемува на $4,31 \text{ nm}$ за NR/h222

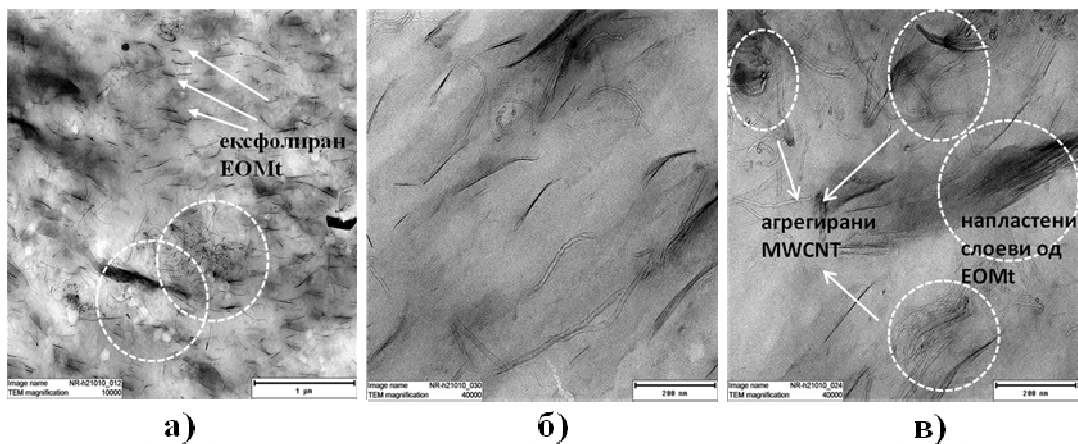
и NR/h244; 4,53 nm за NR/h266 и 4,64 nm за NR/h288. Појавата на пошироки рефлексии со намален интензитет исто така укажува на намалување на степенот на подреденост на силикатните слоеви и постоење на интеркалирана и делумно екслолирана структура. Понатаму, со зголемување на количината на EOMt (20 phr), настанува реагломерација, манифестирана со намалување на меѓуслојното растојание $d(001) = 4,31$ nm и појава на рефлексии со поголем интензитет.



Слика 5. 10. Рендгенограми (XRD) за различните наноконпозити NR/MWCNT/EOMt

5.2.4. Трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ) на примерокот NR/h21010

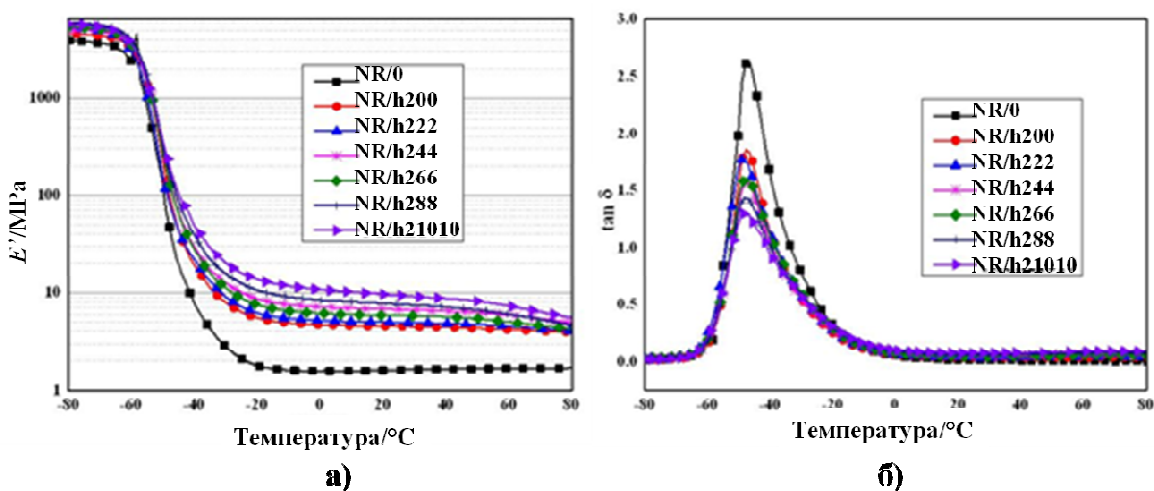
Реагломерацијата на глината во примерокот кој содржи 20 phr EOMt беше потврдена и со ТЕМ микрографиите (Слика 5.11.) кои послужија за испитување на структурата на наноконпозитите. Очигледно е дека постојат зони во кои се набљудуваат агломерати и на MWCNT и на EOMt (Слика 5.11.а и в), но постојат и региони со потполно екслолирана структура (Слика 5.11.б). Интересно е да се забележи дека кластерите од двата типа на нанополнила се наоѓаат блиску едни до други, индицирајќи дека силите на смолкнување, кои се јавуваат во процесот на мешање, не се рамномерно распределени низ целата полимерна матрица.



Слика 5. 11. TEM микрографии на NR/h21010 со зголемување, под а) 10 000 пати и под б) и в) 40 000 пати

5.2.5. Динамичко механичка анализа при променлива температура на чистата гума и NR нанокомпозитите кои содржат хибридни нанополнила

Анализата на динамичките механички својства може да помогне во разбирањето на ефектот на зајакнување на хибридните нанополнила врз еластомерната матрица. На Слика 5.12.а се прикажани модулите на еластичност (E'), а на Слика 5.12.б факторите на загуба $\tan \delta$, за различните гумени смеси како функција од температурата.



Слика 5. 12. Температурна зависност на, под а) модулите на еластичност (E') и под б) факторот на загуба ($\tan \delta$) на ненаполнетата гума и NR нанокомпозитите кои содржат хибридни нанополнила

Може да се забележи дека во температурното подрачје во кое се јавува плато, MWCNT доведуваат до значително зголемување на вредностите за E' во споредба со ненаполнетата гума, NR/0. Ова индицира дека постои силна интеракција еластомер–полнило која, меѓу другото, произлегува и од добрата дисперзија на MWCNT во еластомерната матрица. Ваквата морфолошка состојба беше претходно потврдена и со микрографиите (Слика 5.9.). Со додавањето на EOMt, овој тренд на зголемување на вредностите за E' продолжува, но со помал чекор. Едновремено, се забележува намалување на максималните вредности, т.е. пиковите за $\tan \delta$ (Слика 5.12.б), и тоа повторно забележително кога MWCNT ќе се внесат во NR матрицата. Ова се објаснува со ограничувањето во движењето на еластомерните вериги кое се јавува поради нивната адхезија на површината на MWCNT. Освен тоа, се забележува дека додавањето на MWCNT и EOMt во еластомерната матрица незначително ја снижува температурата на стаклосување, T_g , од $-46,8\text{ }^\circ\text{C}$ за NR/0, до $-47,8\text{ }^\circ\text{C}$ за NR/h200 и $-49,1\text{ }^\circ\text{C}$ за нанокмпозитите NR/h222, а потоа се јавува мало повишување, па T_g изнесува $-47,6\text{ }^\circ\text{C}$ за нанокмпозитот NR/h21010. Во прегледаната литература обично се тврди дека T_g се зголемува кога во смесата ќе се додадат полнила. Ова зголемување се должи на силната интеракција еластомер–полнило и имобилизацијата на еластомерните вериги (Rooj et al., 2012b, 2015). Во конкретниов случај, ние во NR-матрицата вметнуваме два типа полнило, различни по својата природа. Поикелиспа и соработниците (Poikelispää et al., 2013) истакнале дека графитната структура на MWCNT која е ригидна и енергетски не фаворизира адсорпција на макромолекуларните вериги е можна причина за снижувањето на T_g . Тие известиле за снижување на вредноста за T_g кога MWCNT биле додадени во нанокмпозити базирани на NR со количини од 0,5 до 12,5 phr. Во друга студија, која се однесува на композитни материјали добиени со додавање на EOMt во различни еластомери (Das et al., 2011), забележано е дека предвид не треба да се зема само интеракцијата еластомер–полнило, туку и густината на вмрежување, во случај кога амини и/или стеаринска киселина се присутни на површината на глинените минерали. Ова би ја изменило густината на вмрежување во непосредна близина на нивната површина, а следствено на тоа и T_g , споредено со ненаполнетите примероци.

5.2.6. Пресметка на привидниот параметар на интеракција B

Тешко е да се карактеризира интеракцијата полимер–полнило, бидејќи таа вклучува голем број феномени, како што се: силите кои постојат меѓу цврстата честичка и еластомерот на самиот интерфејс, ориентацијата на еластомерот во непосредна близина на површината на честичката од полнило, самото формирање на интерфејс (чии својства и димензии влијаат на својствата на композитот), појавата на нуклеација, но и други физичко–хемиски феномени (Ziegel and Romanov, 1973). Оваа комплексност е уште поизразена кога се користи хибриден систем на полнило. Затоа се определивме за методот за проценка на интеракцијата полимер–полнило, воведен од страна на Цигел (Ziegel) и Романов (Romanov), преку определување на привидниот параметар на интеракција, B . Овој феноменолошки параметар го претставува релативното зголемување на волуменот на честичката од полнило кое е резултат на атхезијата на полимерните макромолекули на интерфејсот и нивната имобилизација. Колку поголемо е релативното зголемување на волуменот на честичката од полнило, или вредноста на параметарот B , толку посилна е интеракцијата помеѓу полимерот и полнилото на самиот интерфејс. Разликата во промените на волуменот која се јавува при приложено издолжување, доведува до појава на комплексни полиња на напрегање околу ваквите ригидни инклузии, што од своја страна влијае на динамичките механички модули, па затоа токму тие биле искористени за проценка на интеракцијата полимер–полнило. Врската помеѓу факторот на загуба, $\tan \delta$, за наполнет и ненаполнет полимер може да се изрази преку следнава равенка (Ziegel and Romanov, 1973; Dutra et al., 1999):

$$\tan \delta = \frac{\tan \delta_m}{1 + 1,5B\varphi} \quad (17)$$

каде, φ е волуменскиот удел на полнилото; $\tan \delta$ и $\tan \delta_m$ се факторите на загуба за наполнет и ненаполнет полимер, соодветно.

Иако овој параметар има многу формален карактер, а и неговата експериментална проценка покажува дека постои зависност помеѓу B и φ , сепак неговото користење е интересно и полезно бидејќи го зема предвид постоењето на слој од сврзана површина (bound surface layer) (Lipatov, 1995).

Друга предност е што еластичните модули може да се сметаат за усреднети по волуменот кога ќе се земе предвид структурата на композитот (Jancar, 1989), и затоа може да претпоставиме дека оваа равенка важи и за хибриден полимерен систем и дека вредноста за B може да се земе како средна вредност на релативните промени во волуменот на двете полнила.

Пресметаните вредности за параметарот на заемодејство B се дадени во Табела 5.3.

Табела 5.3. Параметар на интеракција полимер-полнило, B , определен од динамичко механичките (DMTA) испитувања на нанокompозитие со различен волуменски удел на хибридно полнило, φ

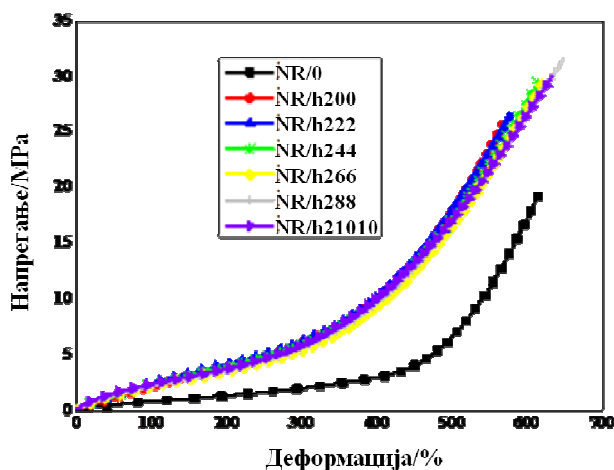
| Примерок | φ Волуменски удел | $\tan \delta$ Висина на пикот | B Параметар на интеракција |
|-----------|---------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| NR/0 | / | 2,63 | / |
| NR/h200 | 0,01 | 1,86 | 27,6 |
| NR/h222 | 0,040 | 1,77 | 8,10 |
| NR/h244 | 0,065 | 1,56 | 7,03 |
| NR/h266 | 0,089 | 1,61 | 4,74 |
| NR/h288 | 0,113 | 1,44 | 4,88 |
| NR/h21010 | 0,134 | 1,30 | 5,08 |

Истражувањата на температурната зависност на вредностите за $\tan \delta$, добиени од DMTA мерењата со променлива температура покажаа дека максималната вредност на $\tan \delta$ за ненаполнетата гума, NR/0, е многу повисока споредено со другите нанокompозити. Параметарот на интеракција за нанокompозитите кои содржат само MWCNT е многу висок и изнесува $B = 27,6$; што индицира многу силна интеракција меѓу NR и MWCNT. Со додавањето на EOMt, како што расте волуменскиот удел на полнилото, максималните вредности за $\tan \delta$ се намалуваат, што резултира со намалување на параметарот на интеракција B . Исклучок од ова се нанокompозитите NR/h288 и NR/h21010 кај кои се забележуваат извесни зголемување на вредностите за параметарот B . Објаснувањата за ваквата појава се совпаѓаат со оние претходно дадени за незначителното зголемување на T_g кај истите нанокompозити (NR/h288 и NR/h21010). Имено, присуството на амини и стеаринска киселина во EOMt влијае на густината на вмрежување блиску до површината

на честичките на глинените минерали (Galimberti, 2011a), што доведува до дополнителна имобилизација на полимерните вериги, т.е. до дополнително зголемување на ефективниот волумен.

5.2.7. Механички својства при истегнување на ненаполнетата гума и NR нанокомпозитите кои содржат хибридни нанополнила

Добиените резултати од динамичко механичките испитувања се во добра корелација со резултатите добиени за механичките својства при истегнување, прикажани на Слика 5.13.



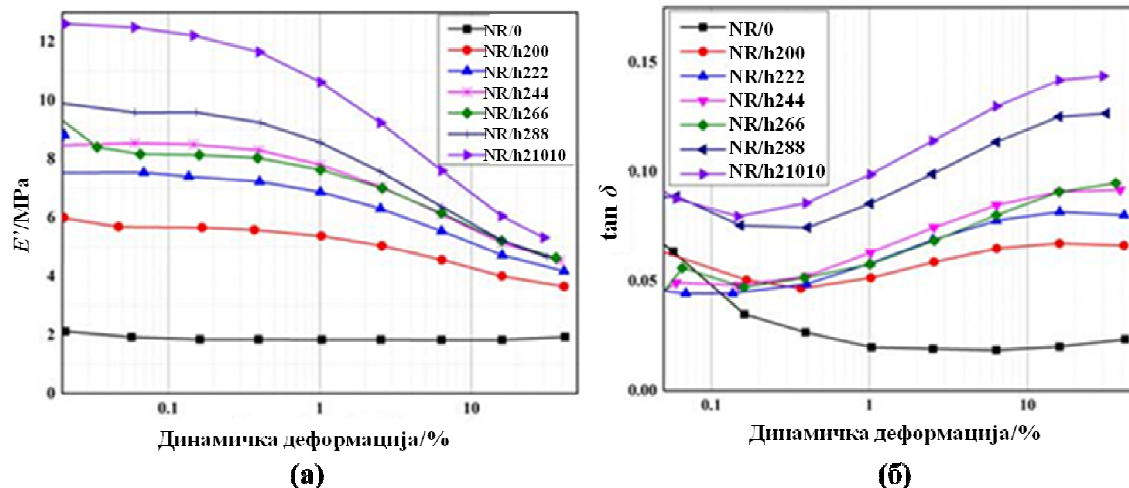
Слика 5.13. Зависност напрегање-издолжување за ненаполнетата гума и NR нанокомпозитите кои содржат хибридни нанополнила

Воглавно, како што може да се забележи на Слика 5.13, има значително зголемување на модулите при истегнување кај сите нанокомпозити, како резултат на силната интеракција помеѓу MWCNT и еластомерната матрица. Подобрувањата на модулите M200 (M300) е 204 % (204 %) за NR/h222 и 158 % (169 %) за NR/h266 во споредба со ненаполнетата гума NR/0. Јачината до прекин се зголемува од 22,38 MPa за NR/0 до 25,84 MPa за нанокомпозитот кој содржи 2 phr MWCNT (NR/h200). Објавено е од страна на Руџ и соработниците (Rooj et al., 2015) дека по додавање на 5 phr MWCNT јачината до прекин се намалува на 20 MPa. За разлика од ова, во нашето истражување додавањето на EOMt и натаму ја зголемува јачината до прекин на нанокомпозитите, чија максимална

вредност изнесува 31,15 МПа за нанокомпозитот NR/h288, по што следи слаб пад, и регистрирани 29,12 МПа за NR/h21010. Најверојатно, ова е резултат на појавата на реагломерација на честичките глина што беше потврдено и со рендгенската и со микроскопската анализа (XRD и TEM). Треба да се напомене дека за поголемите количини EOMt (16 phr, 20 phr) нанокомпозитите не само што имаат повисоки модули, туку истовремено имаат и повисоки вредности за издолжувањето до прекин. Ова е често забележан и објавен ефект кој се јавува како резултат на додавањето на OMt во NR (Das et al., 2011; Ivanoska-Dacicj et al., 2014; Rooj et al., 2012a, 2012b). Поради неорганската природа на глинените минерали, макромолекулите на еластомерната матрица главно физички адсорбираат на површината на овие честички. Ова значи дека не постои силна интеракција, што пак, резултира со ниска вредност за параметарот на интеракција B на хибридни NR нанокомпозити кои содржат поголема количина на EOMt, што, од друга страна, значи поголема мобилност на еластомерните вериги (Jancar, 1989). Едновремено, овие нанокомпозити кои содржат поголема количина на EOMt манифестираат и забележително зголемување на јачината до прекин, 34 % за NR/h200 и 64 % за NR/h288. Ова може да се објасни со формирањето на мрежа од полнило над перколациониот праг (Galimberti et al., 2010, 2012, 2014, Rooj et al., 2015). Оттука јасно се гледаат придобивките од инкорпорација на хибридни нанополнила во NR матрицата.

5.2.8. Динамичко механичка анализа при променлива амплитуда на ненаполнетата гума и NR нанокомпозитите кои содржат хибридни нанополнила

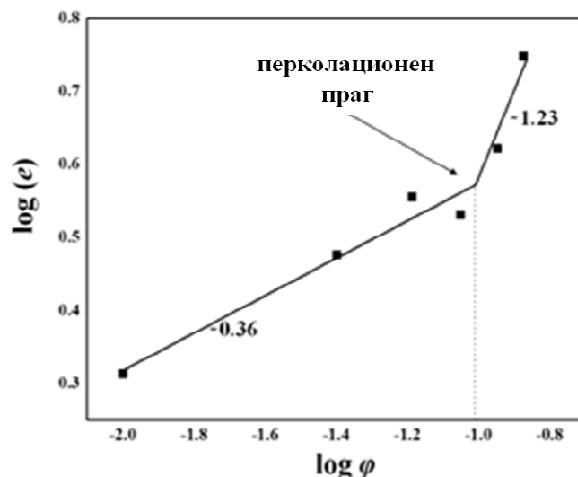
За да се истражат можните интеракции еластомер–полнило и полнило–полнило во овие нанокомпозити, беа изведени DMA мерења со променлива амплитуда. Добро е познато дека модулите на еластичност за наполнетите полимери, освен од температурата и фреквенцијата, зависат и од амплитудата на деформација. Ваквото нелинеарно однесување е наречено ефект на Пајн (Payne) (Payne, 1962; Payne and Whittaker, 1971) и се објаснува со формирањето на мрежа од полнило во еластомерната матрица, над перколациониот праг.



Слика 5.14. Зависност на модулот на еластичност, E' , (а) и факторот на загуба, $\tan \delta$, (б) од амплитудата на истегнувањето за ненаполнетата гума и NR нанокompозитите со хибридни полнила

Зависноста на модулот на еластичност (E') и факторите на загуба ($\tan \delta$) се прикажани на Слика 5.14.а и б, соодветно, за NR/0 и нанокompозитите кои содржат хибридни нанополнила. На Слика 5.14.а може да се забележи нагласено нелинеарно однесување на нанокompозитите кои содржат поголема количина EOMt (16 phr и 20 phr). Ваквата тенденција може да се забележи и на Слика 5.14 (б), и тоа, забележително зголемување на факторот на загуба $\tan \delta$ (кој претставува мерка за расејувањето на енергија) за нанокompозитите NR/h288 и NR/h21010, особено при поголеми амплитуди на динамичката деформација. Овој ефект може да му се припише на разрушувањето на мрежата од полнило, што е во согласност со концептот предложен од Пајн (Payne) (Galimberti et al., 2013). За да се најде критичната вредност за волуменскиот удел на полнилото ϕ_p , кој се дефинира како волуменски удел на полнилото што соодветствува на перколациониот праг кој се јавува кога агрегатите од полнило ќе се поврзат или преку директен контакт или преку слој од полимер кој формира обвивка околу нив, модулите при мали истегнувања добиени од DMA анализата беа обработени во согласност со моделот предложен од страна на Хубер и Вилгис (Huber and Vilgis, 1999), а изграден врз основа на испитувањата правени на еластомери наполнети со наноструктурирани саѓи. Овој модел предвидува дека вишокот на иницијални модули, вообичаено означен со ' e ' и дефиниран како $e = \frac{E'_c - E'_0}{E'_0}$, каде E'_c е динамичкиот модул на еластичност на наполнетиот

еластомер при мали истегнувања, а E'_0 е динамичкот модул на еластичност на ненаполнетиот еластомер при мали истегнувања, има линеарна зависност од содржината на полнило под прагот на перколација, а над него расте со степен n . Двоен логаритамски график на e , како функција од волуменскиот удел на полнилото, φ е прикажан на Слика 5.15.



Слика 5.15. Двоен логаритамски график на величината e , како функција од волуменскиот удел на полнилото, φ на хибридните нанополнилнила

Експерименталните податоци може линеарно да се интерполираат со две различни прави линии со наклон од 0,36 и 1,23, индицирајќи присуство на два режима, еден под и еден над критичната концентрација на хибридно полнило. Перколациониот праг соодветствува на точката во која се сечат двете прави линии и која е определена со 14 phr EOMt, т.е 16 phr од хибридно нанополнило. Воедно и модулот на еластичност E' значително се зголемува најмалку за 40 %, споредено со модулите на еластичност E' за системот NR-EOMt (Rooj et al., 2013), а е резултат на присуството на MWCNT. Токму оваа содржина на хибридно полнило, која соодветствува на перколациониот праг, понатаму ќе се користи како оптимална количина во втората фаза од испитувањата, кога во гумената смеса ќе бидат инкорпорирани и конвенционални полнила со цел да се зголеми капацитетот за енергетско расејување на материјалот.

5.3. Електрон-спинската резонанца (ESR) како метод за утврдување на синергијата меѓу повеќеслојните јаглородни наноцевки и експандираниот органомодифициран монтморилонит

За да се утврди кои се причините поради кои доаѓа до претходно потврдените придобивки од вградувањето, во еластомерната матрица на овој хибриден систем на нанополнила, различни по нивната природа и форма, за прв пат беше направен обид електрон-спинската резонанца (ESR) да се употреби за анализа на синергијата меѓу нанополнилата. Бидејќи ESR сигналот потекнува од јаглородните наноцевки, беше направена уште една серија на нанокompозити кои содржат 6 phr MWCNT, за да се потврди применливоста на оваа метода кај ваквите хибридни нанокompозити. Подготовката на оваа серија нанокompозити е опишана во поглавје 4.2.2.2. Беше утврдена зависноста на двојниот интеграл на резонантниот ESR спектар од количината на EOMt присутна во нанокompозитите.

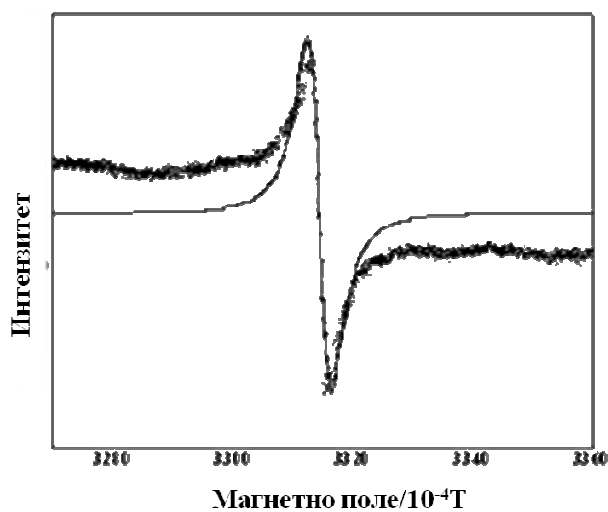
5.3.1. Мерења на електрон-спинската резонанца (ESR) на примерокот кој содржи само повеќеслојни јаглородни наноцевки

На Слика 5.16. се прикажани ESR спектрите на 6 phr MWCNT инкорпорирани во NR матрицата, примерок NR/h600, а на Слика 5.17. спектрите на 2 phr MWCNT вградени во NR матрицата, примерок NR/h200, снимени на собна температура. И во двата случаи може да се забележи тесна, симетрична и интензивна линија, која потсетува на ESR спектарот на чистите јаглородни наноцевки (Rice et al., 2012).

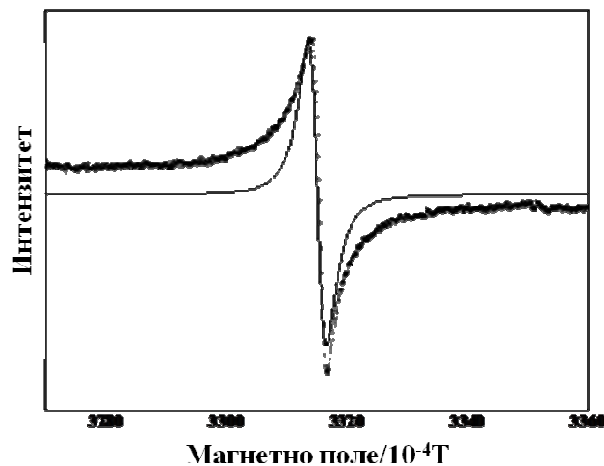
За случајна дистрибуција на јаглородните наноцевки, резонантната линија има симетрична лоренцовска (Lorentz) или гаусовска форма (Gauss). Добиените спектри беа апроксимирани со лоренцовска крива зададена со следнава равенка (Poole and Farach, 1999):

$$I = 16I_0 \frac{\left(\frac{H - H_R}{H_{PP}/2}\right)}{\left(3 + \left(\frac{H - H_R}{H_{PP}/2}\right)^2\right)^2} \quad (18)$$

каде, I_0 е интензитетот на резонантната линија, H_{PP} е ширината на резонантната линија и H_R е резонантната вредност на магнетно поле.



Слика 5.16. ESR спектар на 6 phr MWCNT вградени во нанокomпозитот базиран врз NR, NR/h600, снимен на собна температура

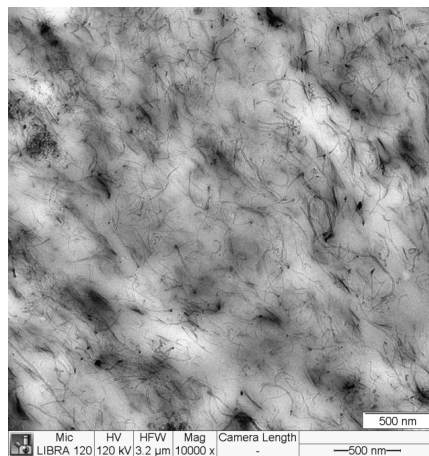


Слика 5.17. ESR спектар на 2 phr MWCNT вградени во нанокomпозитот базиран врз NR, NR/h200, снимен на собна температура

На Слика 5.16. и Слика 5.17. полната црна линија го претставува најдоброто фитување (апроксимирање) добиено користејќи ја равенката (18). Како што се гледа, совпаѓањето на снимениот и теоретски добиениот спектар е добро во регионот на пикот. Кај композитните материјали, доколку наноцевките се добро диспергирани во матрицата, под електричниот перколационен праг, тие исто така даваат спектар со лоренцовска форма како и чистите наноцевки. Над електричниот перколационен праг се очекува асиметрична дисоновска (Dyson) форма (Chipara et al., 2006). Во овој случај, доброто совпаѓање помеѓу теоретската лоренцовска форма и снимениот резонантен спектар ја докажува добрата дисперзија на наноцевките во полимерната матрица. Ова повторно потврдува дека пред-дисперзијата на повеќеслојните јаглеродни наноцевки во етанол и големата вискозност на гумата, што доведува до појава на големи сили на смолкнување во процесот на мешање, се доволни да се предизвика одвојување на индивидуални CNT од нивните агрегати и успешно формирање на нанокompозити.

5.3.2. Трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ) на NR нанокompозитот NR/h688

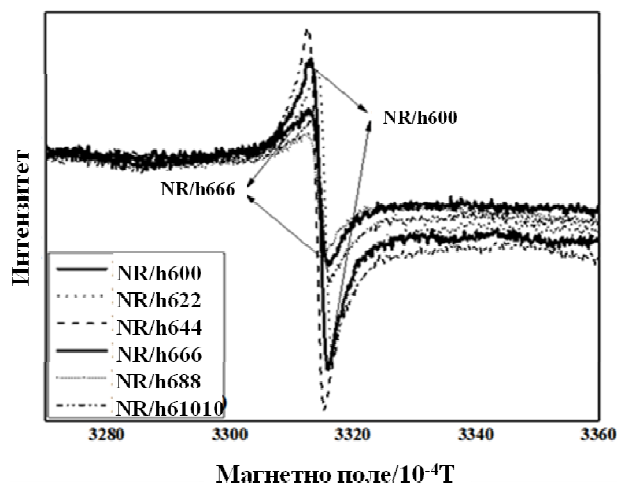
Ваквиот заклучок е поткрепен и со микрографиите прикажани на Слика 5.18., кои овозможуваат визуелен впечаток за добра дисперзија на 6 phr MWCNT во NR матрицата. Тоа е во согласност и со заклучоците произлезени од претходно направената морфолошка анализа на нанокompозитите кои содржат 2 phr MWCNT.



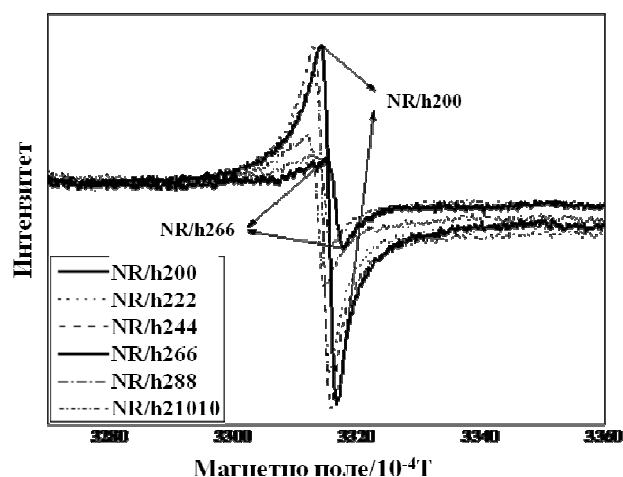
Слика 5.18. ТЕМ микрографии на NR/h688 со зголемување од 10 000 пати

5.3.3. Мерења на електрон-спинската резонанца (ESR) на NR нанокomпозитите кои содржат хибридни полнила

За да се испита влијанието на количината на EOMt врз положбата на резонантната линија (g -фактор) и двојниот интеграл, беа извршени ESR мерења на сите примероци NR нанокomпозити кои содржат хибридни полнила. Вака добиените ESR спектри, нормализирани по маса, за сите нанокomпозити кои содржат 6 phr MWCNT и различни количини на EOMt (0, 4, 8, 12, 16, 20 phr) се претставени на Слика 5.19.; оние кои содржат 2 phr MWCNT се претставени на Слика 5.20.



Слика 5.19. ESR спектри, нормализирани по маса, за NR нанокomпозити кои содржат 6 phr MWCNT и различни количини на EOMt, мерени на собна температура



Слика 5.20. ESR спектри, нормализирани по маса, за NR нанокomпозити кои содржат 2 phr MWCNT и различни количини на EOMt, мерени на собна температура

Сите спектри ја имаат истата лоренцовска форма што докажува дека добрата дисперзија на наноцевките во матрицата не е нарушена од присуството на EOMt, без оглед на количината.

Чипара и соработниците (Chipara et al., 2006) утврдиле дека положбата на резонантната линија, т.е. вредноста на g -факторот, на јаглеродните наноцевки диспергирани во епоксидна смола е блиску до вредноста на g -факторот за слободните електрони. Нивните истражувања покажале температурна независност на g -факторот, што ги навело на заклучокот дека резонантниот спектар на CNT во композитите од епоксидна смола потекнува од неспарените електронски спинови делокализирани по должината на јаглеродните наноцевки.

За неспарен електронски спин ($s = 1/2$) g -факторот е:

$$g = \frac{h\nu}{\beta H_R} \quad (19)$$

каде h е планкова (Planck) константа, β е боров (Bohr) магнетон на електронот, ν е фреквенцијата на микробрановото поле и H_R е резонантната вредност на магнетно поле.

Претпоставувајќи дека резонантниот ESR спектар на MWCNT инкорпорирани во нанокмозитите врз база на NR, исто така, потекнува од неспарените електронски спинови делокализирани вдоль јаглеродните наноцевки, пресметан е g -факторот користејќи ја равенката (19). Овие вредности се претставени во Табела 5.4. за нанокмозити со 6 phr MWCNT, заедно со вредностите на двојниот интеграл добиени од резултатите презентирани на Слика 5.19.

Табела 5.4. Двоен интеграл на резонантните спектри, нормализиран по маса, и вредностите на g -факторот за сите нанокмозити со 6 phr MWCNT

| | g -фактор | Двоен интеграл / m (mg) |
|-----------|-------------|-------------------------|
| NR/h600 | 2,0033 | 1062 |
| NR/h622 | 2,0031 | 1015 |
| NR/h644 | 2,0038 | 1099 |
| NR/h666 | 2,0037 | 596 |
| NR/h688 | 2,0037 | 512 |
| NR/h61010 | 2,0035 | 704 |

Во Табела 5.5. дадени се вредностите добиени за нанокмпозитите со 2 phr MWCNT.

Табела 5.4. Двоен интеграл на резонантните спектри, нормализиран по маса, и вредностите на g -факторот за сите нанокмпозити со 2 phr MWCNT

| | g -factor | Двоен интеграл / m (mg) |
|-----------|-------------|-------------------------|
| NR/h200 | 2,0029 | 1507 |
| NR/h222 | 2,0035 | 1211 |
| NR/h244 | 2,0036 | 1416 |
| NR/h266 | 2,0023 | 630 |
| NR/h288 | 2,0036 | 581 |
| NR/h21010 | 2,0040 | 544 |

Вредностите на g -факторот (Табела 5.4. и Табела 5.5.), за сите примероци, се блиску до вредноста на g -факторот за слободен електрон ($g_0=2,0023$) (Müller, 1961; Beuneu and l’Huillier, 1999) и незначително се менуваат во присуство на EOMt.

Од друга страна, спротивно на овие мали промени во вредностите на g -факторот, најдената зависност на двојниот интеграл на резонантниот спектар од количината на EOMt покажува остар пад кога количини над 8 phr EOMt ќе се инкорпорираат во нанокмпозитите, и тоа во обата случаи – и за серијата која содржи 2 phr и за серијата која содржи 6 phr MWCNT. На Слика 5.19 и Слика 5.20, со полна црна линија се претставени резонантниот спектар на примероците кои содржат само MWCNT (NR/h600 и NR/h200) и спектарот на примероците кои содржат дополнителни 12 phr EOMt (NR/h666 и NR/h266), кога се јавува остриот пад во двојниот интеграл на резонантниот спектар. Во ESR спектроскопијата, двојниот интеграл на резонантниот спектар е пропорционален со концентрацијата на електронски спинови (Barklie, 2003). Ова сугерира дека над одредена количина на EOMt присутна во матрицата се јавува синергија помеѓу EOMt и MWCNT, која резултира со остар пад во концентрацијата на спинови во примероците.

Синергијата помеѓу овие две нанополнила која како што претходно утврдивме, води до нивна подобра дисперзија во некои растворувачи и полимерни матрици и за неа се зборува во некои претходни трудови (Lan and Lin, 2009; Ivanoska-Dacicj et al., 2015a,b; Rooj et al., 2015), но тука за прв пат е демонстрирана преку промени во ERS спектрите на MWCNT во зависност од количината на EOMt присутна во нанокмпозитите.

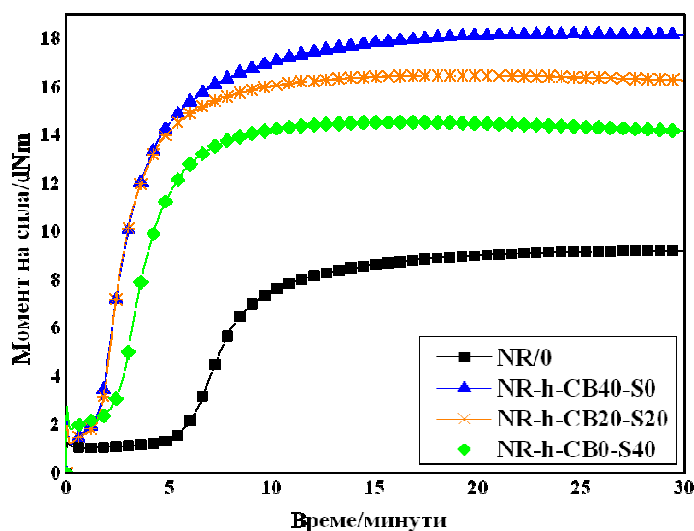
5.4. Добивање и карактеризација на комплексни еластомерни нанокомпозити кои содржат хибридно нанополнило и конвенционални полнила: втор чекор во добивањето на пригушувачки материјал со високи перформанси соодветен за сеизмичка базна изолација

За да се добие еластомерен композитен материјал со високи перформанси соодветен за базна сеизмичка изолација, треба неговиот коефициент на придушување да биде помеѓу 10 % и 20 % (при фреквенција од 0,5 Hz) што е предуслов материјалот да се класифицира како високопридушувачки. Беше планирано ова да се постигне со додавање на конвенционални полнила (различни по природа) во матрицата од природна гума, која веќе содржи хибридно полнило со оптимален масен сооднос на MWCNT и EOMt, кој беше претходно определен и изнесува 2 phr MWCNT и 16 phr EOMt. Подготовката на комплексните композити на база на природна гума и референтната гумена смеса која содржи 58 phr зајакнувачки саѓи е опишани во поглавје 4.2.2.3.

Направени беа реометриски испитувања за да се види какво е влијанието на различните полнила врз процесот на вулканизација и процесибилноста на ваквите композитни материјали. Анализите на механичките својства при истегнување и механичко динамичките својства при променлива температура беа искористена за да се утврди зајакнувачкиот ефект кој го имаат различните комбинации на полнила врз NR матрицата и беа споредени со референтна гумена смеса. CCA-моделот беше искористен за да се процени привидната енергија на вмрежување на полнилата. DMA мерења при променлива амплитуда, во режим на смолкнување, беа изведени за да се определат модулите на еластичност G' и факторот на загуба $\tan \delta$. За да се разбере ефектот на Пајн, т.е. амплитудната зависност на модулите, кај ваков комплексен систем кој се смета за еден од главните механизми за расејување на енергија при динамички оптоварувања повторно беше искористен CCA-моделот.

5.4.1. Реометриска анализа на ненаполнетата гума и комплексните композити врз база на NR

Реометриските криви и реометриските карактеристики на ненаполнета гума и на гумените смеси кои содржат нано- и конвенционални полнила се прикажани на Слика 5.21. и во Табела 5.5., соодветно. Очигледно е дека присуството на полнила (и хибридно и конвенционалните) резултираат со зголемување на максималниот момент на сила споредено со ненаполнетата гума.



Слика 5.21. Реометриски криви на ненаполнета гума и гумените смеси кои содржат нано- и конвенционални полнила

Смесата која содржи 40 phr зајакнувачки саѓи и хибридно нанополнило (2 phr MWCNT и 16 phr EOMt) има највисок максимален момент на сила кој потоа опаѓа со намалување на содржината на саѓи, а зголемување на содржината на силициум диоксид. Намалувањето на моментот на сила на наполнетата гума е познат ефект, кога незајакнувачка глина, калциум карбонат или силициум диоксид без силан како модификатор) се користат како полнила (Ghosh et al., 2004). Влијанието на различните полнила врз реометриските параметри е мошне комплексно. „Скорч“ времето, или времето на предвремена вулканизација, значително се намалува, од 6,54 минути на 1,74 минути, кога 40 phr саѓи и хибридно нанополнило ќе се додадат во смесата. За обете нанополнила ваквиот ефект е веќе објавен (Cataldo et al., 2009; Verdejo et al., 2011; Ivanoska-Dacicj et al., 2014), но до сега, сè уште не е јасно како MWCNT влијаат на вмрежувањето. Засега размислувањата се главно во насока дека катализаторот кој се користи при синтезата на MWCNT и кој останува

заробен во наноцевките е всушност оној кој што влијае на вулканизацијата (Verdejo et al., 2011). Од друга страна, ефектот на забрзување на процесот на вулканизација во присуство на органоглината е добро познат и се јавува како резултат на присуството на амините, употребени за модификација на глината, а кои ги активираат функционалните групи на забрзувачите на вулканизација, при што доаѓа до побрза и поефективна вулканизација.

Табела 5.6. Реометриски карактеристики на смесите базирани на NR

| | Минимален момент на сила | Максимален момент на сила | „Скорч“ време t_2 | Индекс на стапка на вмрежување $100/(t_{90}-t_2)$ | Оптимално време на вулканизација t_{90} |
|---------------|--------------------------|---------------------------|---------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| | dNm | dNm | минути | минути ⁻¹ | минути |
| NR/0 | 1,04 | 9,24 | 6,54 | 14,88 | 13,26 |
| NR-h-CB40-S0 | 1,16 | 18,22 | 1,74 | 15,50 | 8,19 |
| NR-h-CB20-S20 | 1,23 | 16,49 | 1,82 | 23,36 | 6,10 |
| NR-h-CB0-S40 | 1,81 | 14,56 | 2,70 | 25,19 | 6,67 |

Истиот тренд на промени се забележува и за оптималното време на вулканизација (t_{90}). Интересно е дека неговата вредност забележително се намалува кога и силициум диоксид ќе се инкорпорира во смесата. Внесувањето на силициум диоксид значително влијае и на кинетиката на вмрежување, која може да се изрази преку индексот на стапката на вмрежување (CRI). Овој параметар се пресметува како $CRI = 100(t_{90}-t_2)^{-1}$ и неговите вредности се дадени во Табела 5.6. Колку повисока е неговата вредност, толку процесот на вмрежување е побрз. Очигледно е дека стапката на вмрежување значително расте кога силициум диоксидот ќе се додаде во смесата, споредено со ненаполнетата гума и смесите кои содржат хибридно полнило и само саѓи. Ова влијание на силициум диоксидот на реометриските карактеристики е во согласност со други истражувања кои известуваат за слични феномени (Khang and Ariff, 2012; Rattanasom et al., 2007).

5.4.2. Механички својства при истегнување на ненапонетата гума, референтниот примерок и комплексните композити

Влијанието на различните комбинации на полнила на механичките својства при истегнување на ненапонетата гума, референтниот примерок и комплексните композити е

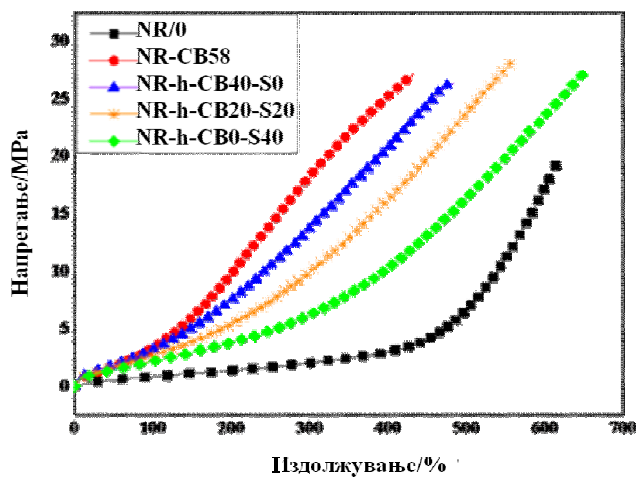
дадена во Табела 5.7. Очигледно, вредноста на модулите, модул 100 (M100) и модул 300 (M300), значително се зголемува и тоа за 347 % кај M100 и 816 % кај M300, кога во гумата ќе се внесат саѓи. Делумната замена на саѓите со хибридно нанополнило води до мало намалување на вредноста на модулите, кои понатаму се намалуваат со додавањето на силициум диоксидот.

Табела 5.7. Механички својства при истегнување

| | 100% Модул | 300% Модул | Јачина до прекин | Издолжување до прекин |
|---------------|------------|------------|------------------|-----------------------|
| | МПа | МПа | МПа | % |
| NR/0 | 0,77 | 2,04 | 22,38 | 632 |
| NR-CB58 | 3,44 | 18,69 | 27,39 | 430 |
| NR-h-CB40-S0 | 3,42 | 14,71 | 26,68 | 462 |
| NR-h-CB20-S20 | 2,59 | 9,49 | 28,15 | 576 |
| NR-h-CB0-S40 | 2,32 | 6,55 | 27,16 | 636 |

За разлика од ова, својствата (јачина и издолжување) до прекин покажуваат поинаква тенденција. Зависноста напрегање–издолжување за гумените примероци се прикажани на Слика 5.22. Јачината до прекин останува речиси непроменета кога дел од саѓите ќе бидат заменети со хибридно нанополнило, а не се менува и кога се менува односот помеѓу конвенционалните полнила (саѓи и силициум диоксид). Ова се јавува поради силната интеракција на MWCNT со NR матрицата, а беше потврдено и со претходно пресметаниот привиден параметар на интеракција полимер–полнило B (Ivanoska-Dacicj et al., 2015b). За нанокмозитот кој содржи само MWCNT, беше добиена многу висока вредност за параметарот B од 27,6 што сугерираше многу силна интеракција меѓу NR и MWCNT. Ова значи дека MWCNT имаат доминантна улога во зајакнувањето кое произлегува од силната интеракцијата со NR матрицата. Дури и по додавањето на висока содржина (40 phr) на силициум диоксид, немодифициран со силан, јачината до прекин е исто голема како и онаа за референтната гума, NR-CB58, која содржи само 58 phr зајакнувачки саѓи без хибридно нанополнило. Едновремено, издолжувањето до прекин се зголемува за 7 % кога саѓите делумно ќе се заменат со хибридно нанополнило, за 34 % за NR-h-CB20-S20 композиот и за 48 % за NR-h-CB0-S40 композиот. Ова е резултат на неорганската

природа на силициум диоксидот и главно физичката адсорпција на макромолекулите на еластомерната матрица на површината на овие честички, што значи нивна поголема мобилност (Jancar, 1989).



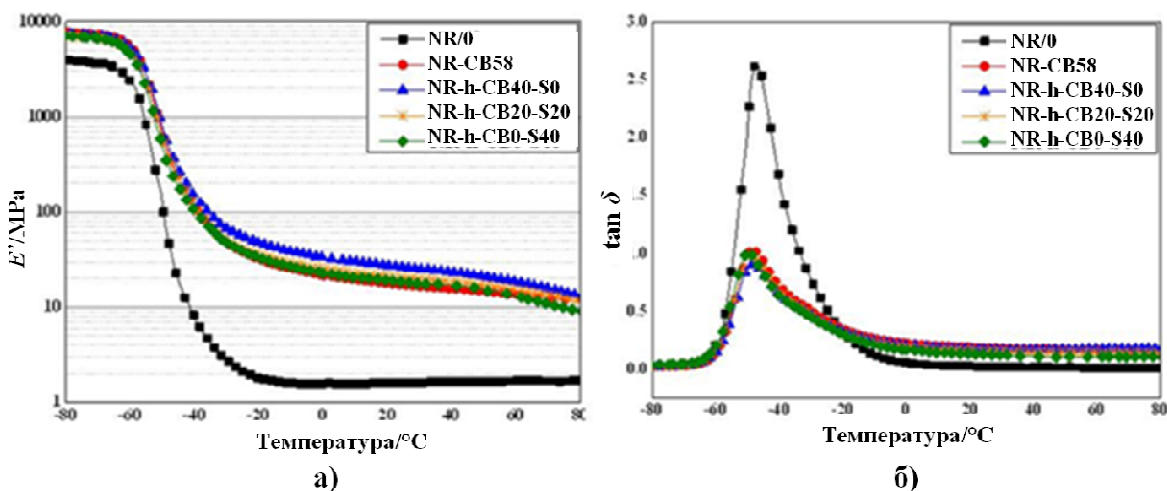
Слика 5.22. Зависност напрегање–издолжување за ненаполнетата гума и гумените композити на база на NR

5.4.3. Динамичко механичка анализа (DMA) при променлива температура на комплексните композити

За понатаму да се анализира зајакнувачкиот ефект на хибридно нанопополнило и конвенционалните полнила врз еластомерната матрица, беа изведени DMA мерења при променлива температура. На Слика 5.23 (а) се прикажани модулите на еластичност (E'), а на Слика 5.23 (б) вредностите на факторот на загуба $\tan \delta$ како функција од температурата.

Во областа каде се јавува платото, за сите комбинации на полнила забележително се зголемуваат вредностите на E' во споредба со ненаполнетата гума. Кривите за сите гумени композити речиси се преклопуваат, што сугерира дека комбинацијата на хибридни нанопополнила со конвенционалните полнила, без разлика дали станува збор за зајакнувачки саѓи или немодифициран силициум диоксид, даваат исто зајакнување како и 58 phg саѓи. Ова важи дури и за примерокот NR-h-CB0-S40 кој содржи само силициум диоксид и хибридно нанопополнило. Едновремено се набљудува речиси идентично намалување на максимумот на $\tan \delta$ (Слика 5.23. б), за сите гумени композити, повторно потврдувајќи ја

доминантната улога на хибридно нанопополнило во зајакнувањето кое произлегува од интеракцијата полимер–поплило.

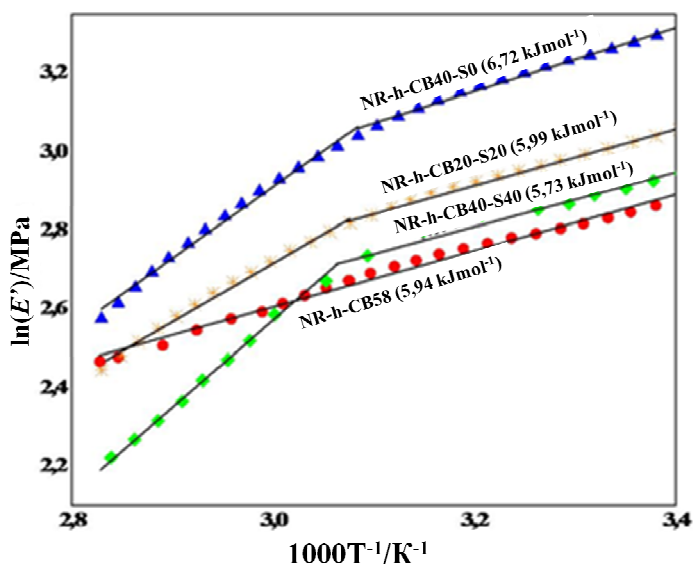


Слика 5.23. Температурна зависност на (а) модулите на еластичност, E' , и (б) факторот на загуба, $\tan \delta$, за ненаполнетата гума и гумените композити на база на NR

5.4.4. Примена на моделот кластер–кластер агрегација (ССА) при проценка на привидната енергија на вмрежување на полнилото во референтниот примерок и комплексните композити

Бидејќи разрушувањето и повторното формирање на мрежата од полнило се смета за еден од главните механизми за дисипација на енергија кај наполнетата гума, ќе се обидеме да ја процениме енергијата на вмрежување на полнилото за различните комбинации на полнила, со користење на моделот кластер–кластер агрегација (ССА-модел). Како што беше објаснето во поглавје 2.3. овој модел се базира на претпоставката за геометриски распоред на под-единиците кој е резултат на кинетичката кластер–кластер агрегација (Heinrich and Klüppel, 2002). Според овој модел зависноста на модулите на еластичност на кластерите од температурата и фреквенцијата е водена од имобилизираниот полимер, кој може да се смета дека е во стаклеста состојба, заробен помеѓу поврзаните честички од полнило и е определена со онаа на стаклест полимер. Па затоа во рангот на високи температури, доста повисоки од температурата на стаклосување на главнината (bulk) на полимерниот систем, за модулите на еластичност се очекува арениусовско однесување во

однос на температурата, што е типично за полимерите во стаклеста состојба. Ваквото аргениусовско однесување, во малку поинаква интерпретација, може да се разбере ако се поврзе со транзицијата на „мостовите“ од полимер во стаклеста состојба, помеѓу поврзаните честички од полнило во мрежата од полнило, т.е. ако се поврзе со привидната енергија на мрежата од полнило. На Слика 5.24 е претставена зависноста на природниот логаритам на модулите на еластичност, $\ln(E')$, од реципрочната вредност на апсолутната температурата, во температурен регион далеку над температурата на стаклосување ($10^3 T \approx 3,4 \text{ K}^{-1}$ до $2,8 \text{ K}^{-1}$, што соодветствува на $T \approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$ до $80 \text{ }^\circ\text{C}$), за нанокомпозитите врз база на NR. Овие резултати се добиени од динамичко механичките мерења при променлива температура. Ако се искористи претпоставката на Краус (Krause, 1984) дека динамичките модули се пропорционални со бројот на под-единици (т.е. агрегати од полнило), тогаш добиените прави линии на Слика 5.24 имаат наклон E_c/R , каде E_c е енергијата на активација, или во нашиот случај, енергијата на вмрежување, а R е гасната константа.



Слика 5.24. Зависноста на природниот логаритам на модулите на еластичност од реципрочната вредност на апсолутната температурата за различните гумени композити базирани врз NR

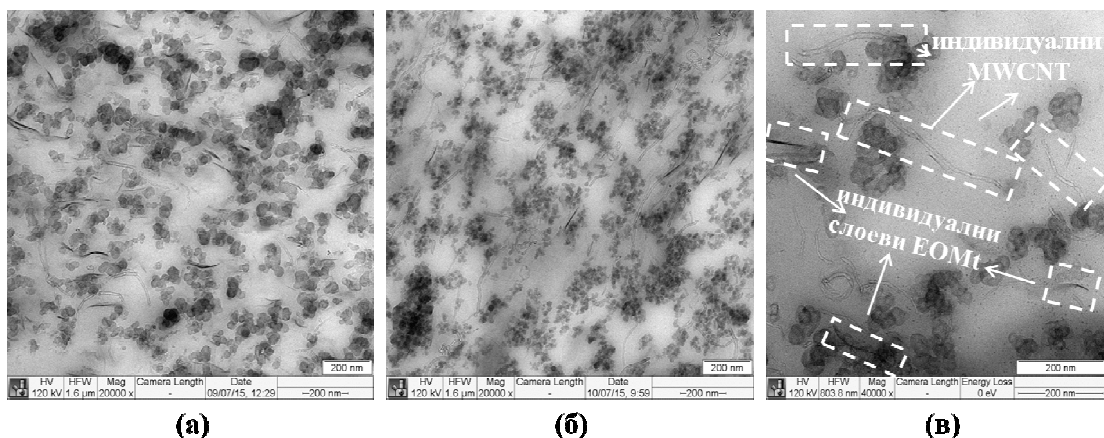
За композитот NR-CB58 кој содржи само зајакнувачки саѓи има само една линеарната зависност меѓу $\ln(E')$ и реципрочната температура. За останатите нанокомпозити, кои содржат хибридно нанополнило, постојат две линеарни зависности

т.е. два механизма со различни активациони енергии. Едена, што се јавува под $\approx 60^\circ\text{C}$ (но сепак над T_g на главнината на полимерниот систем) и има активациони енергии помеѓу $2,61 \text{ kJ/mol}$ и $5,04 \text{ kJ/mol}$, кои се во рангот на физичките фандервалсовски интеракции и одговараат на привидните енергија на вмрежување на полнилото; друг, кој се јавува над $\approx 60^\circ\text{C}$, блиску до температурата на топење на стеаринската киселина, која беше искористена за проширување на галериите на слоевите OMT и е присутна со 8 phr во овие композити, и најверојатно е поврзан со топењето на стеаринската киселина (Ivanoska-Dacicj et al., 2015b). Енергиите на вмрежување за разните комбинации на полнила се пресметани од наклоните на линеарните зависности и се претставени на Слика 5.24.

Енергијата на вмрежување на полнилото за композитот кој содржи само саѓи е $5,94 \text{ kJmol}^{-1}$. Замената на 18 phr од саѓите со хибридно нанополнило ја зголемува енергијата на вмрежување за 13 %, па композитот NR-h-CB40-S0 има најголема енергија на вмрежување од $6,72 \text{ kJmol}^{-1}$, а потоа нејзината вредност почнува да опаѓа со зголемување на содржината на силициум диоксид. Она што е интересно е дека композитот NR-h-CB0-S40, што содржи хибридно нанополнило и силициум диоксид, има енергија на вмрежување блиска до онаа на референтниот примерок кој содржи само саѓи. Ова сугерира дека присуството на нанополнило го зајакнува вмрежувањето на полнилото.

5.4.5. Трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ) на комплексните композити

За да се добие визуелен впечаток на дистрибуцијата на полнилата низ еластомерната матрица, искористена е трансмисионата електронска микроскопија. ТЕМ микрографиите на примерокот кој содржи хибридно нанополнило и саѓи, NR-h-CB40-S0, се претставени на Слика 5.25.а и в. Додека примерокот кој содржи хибридно нанополнило и силициум диоксид, NR-h-CB0-S40, е претставен на Слика 5.25.б. Од ТЕМ микрографиите може да се заклучи дека нанополнилата се добро диспергирани до индивидуална честичка (во случајот на MWCNT), т.е. индивидуален слој (во случајот на EOMt). Тука, дополнително гледаме дека ваквата добра дисперзија на наночестичките не е нарушена со присуството на конвенционалните полнила. Во однос на конвенционалните полнила, може да се забележи подобра дисперзија на саѓите (Слика 5.25.а), во однос на силициум диоксидот (Слика 5.25.б), што се должи на нивната подобра интеракција со полимерната матрица.



Слика 5.25. ТЕМ микрографии на NR-h-CB40-S0 (а) и NR-h-CB0-S40 (б) со зголемување 20 000 пати и NR-h-CB40-S0 (в) со зголемување 40 000 пати

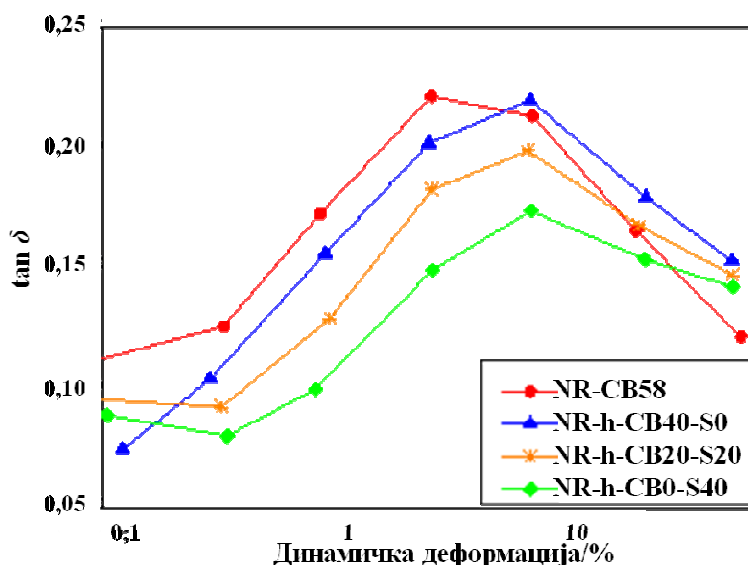
Друго што е забележливо на микрографиите е дека индивидуалните нанотевки и слоевите од глина (обележани со бели правоаголници со испрекинати линии на Слика 5.25.в) ги премостуваат агрегатите од конвенционални полнила и на таков начин ја зајакнуваат мрежата од полнило. Ова ја поткрепува погоре изложената идеја за формирање на мостови од полимер во стаклеста состојба од имобилизираната гума во непосредна близина на честичките од полнило, сега зајакнато со присуството на хибридно наноуполнило. Оттука произлегува и пресметаната поголема енергија на вмрежување во присуство на хибридно наноуполнило.

5.4.6. DMA мерења при променлива амплитуда во режим на смолкнување на референтниот примерок и комплексните композити

За да се испита како формираната мрежа од конвенционални и наноуполнила влијае на амплитудната зависност на модулите на еластичност или на ефектот на Пајн, еден од главните механизми за расејување на енергија, се извршија динамичко механички мерења при променлива амплитуда во режим на смолкнување.

Вредностите на факторот на загуба, $\tan \delta$, се прикажани на Слика 5.26. за композитите кои содржат различни комбинации на полнила. Примероците на композитите NR-CB58 и NR-h-CB40-S0 имаат највисоки вредности за факторот на загуба, со таа разлика што за композитот NR-CB58, максималната вредност на факторот на загуба се достигнува при помали деформации и потоа започнува забрзано да паѓа, индицирајќи помала

стабилност на мрежата од полнило. За композитот кој содржи хибридно нанополнило факторот на загуба се намалува со зголемување на содржината на силициум диоксид. Добиените вредности за факторот на загуба за сите композити се помеѓу 10 % и 20% (за 0,5 Hz и поголеми деформации). Така, за сите композити предусловот материјалот да биде класифициран како материјал со големо придрушување е исполнет (Naeim and Kelly, 1999). Референтниот NR-CB58 композит има најнизок фактор на загуба од 12 %, а за другите композити, вредноста на овој параметар, се движи помеѓу 14 % и 15 %.



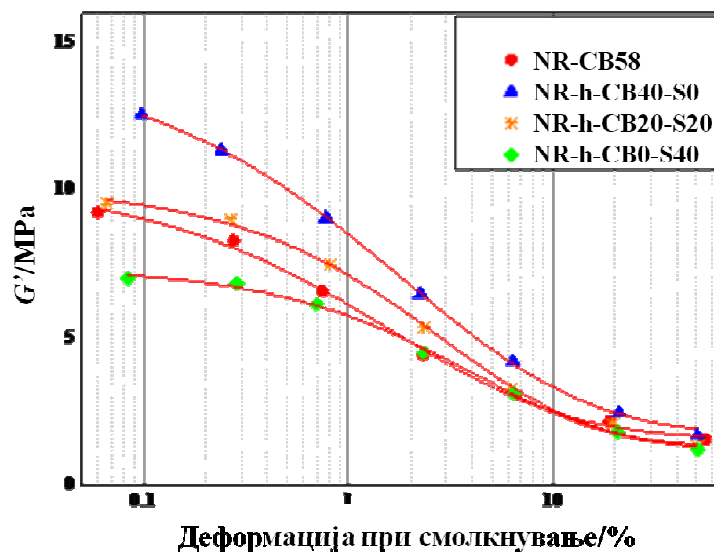
Слика 5.26. Зависноста на факторот на загуба $\tan \delta$ од амплитудата на деформација за различните композити

5.4.7. Примена на моделот кластер–кластер агрегација (ССА) при проценка на ефектот на Пајн кај референтниот примерок и комплексните композити

За да се објасни подобро ефектот на Пајн како механизам за расејување на енергија и да се опише амплитудната зависност на модулите на еластичност, повторно го користевме ССА-моделот. Практично е да се претстави модулот на еластичност, $G'(\gamma_0)$, како сума од два придонеса $G'(\gamma_0) = \Delta G'(\gamma_0) + G'_\infty$, каде со $\Delta G'(\gamma_0)$ е дадена зависноста на G' од деформацијата, при мали деформации, која се јавува како резултат на разрушувањето на мрежата од полнило, а G'_∞ е специфичниот придонес на гумата во кој е вклучено хидродинамичкото зајакнување кое се јавува како резултат на присуството на полнило во еластомерната матрица и кое не зависи од амплитудата на деформацијата. Модулите на

еластичност, над перколациониот праг, може да се апроксимираат со функција од типот на Хавирлак–Нагами дадена со равенката (7).

Веќе со оваа апроксимација можно е добро да се опише ефектот на Пајн. На Слика 5.27. се прикажани експерименталните резултати за зависноста на амплитудата на модулите на еластичност од деформацијата за референтниот примерок и комплексните композити кои содржат различни комбинации на полнила. Полните линии одговараат на фитуваните криви според равенката (7).



Слика 5.27. Модулите на еластичност во зависност од амплитудата на деформацијата за различните композитите. Полните линии одговараат на фитување според равенката (7). Параметрите на фитувањето се прикажани во Табела 5.7.

Параметрите на фитувањето $\Delta G'_0$, γ_c , G'_∞ , и m се сумирани во Табела 5.8. Очигледно е дека модулите за малите деформации $G'_0 = \Delta G'_0 + G'_\infty$ зависат од типот на конвенционално полнило, но и од присуството на хибридно нанополнило. Делумната замена на сагите со хибридно нанополнило резултира со поизразен ефект на Пајн што се манифестира преку поголеми вредности за $\Delta G'_0$ за 47 %. Додавањето на силициум диоксид ја намалува вредноста на $\Delta G'_0$ која за композитот NR-h-CB0-S40 има најниска вредност. Ова е во корелација со другите добиени резултати, како на пример највисоката пресметана вредност на привидната енергија на вмрежување за овој композит.

Табела 5.8. Параметри на фитовање добиени користејќи ја равенката (7) за експерименталните податоци прикажани на Слика 5.27 ($\tau=3.6$).

| | $\Delta G'_0$ /MPa | γ_c /% | m | G'_∞ /MPa |
|---------------|--------------------|---------------|------|------------------|
| NR-h-CB40-S0 | 12,8 | 15 | 0,30 | 1,7 |
| NR-h-CB20-S20 | 8,8 | 15 | 0,38 | 1,3 |
| NR-h-CB0-S40 | 6,2 | 21 | 0,39 | 1,2 |
| NR-CB58 | 8,7 | 12 | 0,32 | 1,6 |

Слично однесување се забележува и за големите деформации, т.е. вредностите за G'_∞ , кај кои доминира хидродинамичкото зајакнување, а кое е најголемо кај структурираните честични агрегати на саѓите. G'_∞ малку се зголемува со делумна замена на саѓите со хибридно нанопополнило, а потоа неговите вредности опаѓаат со зголемувањето на содржината на силициум диоксид. Од друга страна, структурираните полнила водат до помала стабилност на мрежата од полнило, што се гледа во релативно ниските вредности за γ_c (амплитудата на деформација, при која половина од кластерите се разрушени) за референтниот примерок, која се зголемува кога хибридно нанопополнило се инкорпорира во композитите индицирајќи зајакнување на стабилноста на мрежата од полнило. Најголема вредност за γ_c од 21 % има композитот NR-h-CB0-S40, сугерирајќи најголема стабилност на мрежата од полнило, коешто е во врска со слабата компатибилност на силициум диоксид со природната гума, нејзината поларна природа и можноста меѓу себе да се врзува водородни врски (Bachmann et al., 1959).

Емпирискиот параметар на Краус (Kraus), m , кој го дава степенот на зависност на бројот на преживевани кластери при приложено напрегање, не покажува никаква или занемарливо мала промена со типот на полнилата. Повторно, и во овој случај, е потврдена неговата универзална вредност покажувајќи независност од типот на полнило и неговата количина, иако причините за неговата универзалност сè уште не се доволни јасни (Heinrich and Klüppel, 2002).

6. ЗАКЛУЧОЦИ

- Од карактеризацијата на хибридниите нанополнила добиени со едноставно толчење и мешање на CNT и различни количини на Mt може да се заклучи дека присуството на монтморилонит забележително ја подобрува дисперзијата на јаглеродните наноцевки во вода, но не и во тоулен и јаглерод тетрахлорид. Ова произлегува од силната интеракција меѓу водата, како медиум, и хидрофилниот Mt. Може да се заклучи дека соодветна модификација на Mt би можела да води до подобрена дисперзија на CNT во посакуваниот медиум. Поместувањето на G и D лентата во раманскиот спектар на јаглеродните наноцевки, во присуство на монтморилонитот, е индикација дека меѓу нив постои интеракција. Намалувањето на вредностите на односот I_D/I_G на интензитетите на двете карактеристични ленти со зголемувањето на содржината на Mt укажува на намалување во нередот на структурата на CNT. Термогравиметриската анализа покажа зголемување на термичката стабилност на хибридниите нанополнила со зголемување на содржината на Mt, изразено преку повисоки температури на термичка деградација и повисоки температури за максималната стапка на загуба на маса.
- Од карактеризацијата на хибридниите наноконпозити базирани врз природна гума кои содржат MWCNT и EOMt, добиени со конвенционална техника на мешање, може да се заклучи дека инкорпорацијата само на MWCNT доведува до значајно зголемување на модулите при мали амплитуди на истегнувањата, јачината до прекин и модулите на еластичност на NR. Фино подесување на споменативе својства, но и дополнително подобрување на издолжувањето до прекин, се постигнува со додавање на различни количини EOMt (од 2 phr до 20 phr). Забележителното поместување на D и G лентите од раманските спектри кон поголеми бранови должини, кога MWCNT ќе се инкорпорираат во матрицата, индицира силна интеракција полимерно–еластомер и нивна добра дисперзија во еластомерниот медиум. Овој заклучок е поткрепен со извонредното зајакнување на механичките својства, и статички и динамички, како и со високата вредност на пресметаниот параметар на интеракција полимер–полимерно. Добиените резултати покажуваат дека пред-дисперзијата на MWCNT во етанол и големите сили на смолкнување, кои се јавуваат во процесот на мешање, се доволни за добра дисперзија на MWCNT во неполарната матрица од природна гума.

Рендгенските испитувања потврдија интеркалирана и делумно екслолирана структура на нанокмпозитите сè до додавање на 20 phr EOMt, кога започнува реаголмерација на глината, нешто што беше потврдено и со микрографиите на нанокмпозитите. Механичките тестирање на хибрирдните нанокмпозити покажаа умерено, но постојано подобрување на својствата при истегнување со зголемување на содржината на EOMt. И издолжувањето до прекин и јачината до прекин се подобруваат со додавање на EOMt, споредено со ненаполнетата гума, но споредено и со нанокмпозитот кој содржи само MWCNT. Динамичко механичките мерења при променлива амплитуда покажаа нагласена нелинеарна амплитудна зависност на модулот на еластичност, кај нанокмпозитите што содржат поголема количина на EOMt како и значително зголемување на факторот на загуба $\tan \delta$, кој е мерка за расејувањето на енергија. Може да се заклучи дека со комбинирањето на овие две нанополнила беше остварена целта на првата фаза во добивањето на материјал со големо придушување и високи перформанси, соодветен за базна сеизмичка изолација, а тоа беше - добивање на материјал со одлична јачина и еластичност.

- Од мерењата на електрон-спинската резонанца се добија спектри со симетрична лоренцовска форма за сите примероци, индицирајќи добра дисперзија на јаглеродните наноцевки низ NR матрицата без оглед на присуството и количината на EOMt. Забележан беше остар пад во вредностите на двојниот интеграл на резонантниот спектар, кое се јави кога количини повисоки од 8 phr EOMt беа присутни во матрицата. Ова сугерира дека над одредена количина на EOMt се јавува синергија меѓу двете нанополнила, која резултира со нагло намалување на концентрацијата на електронски спинови во примероците. Оваа синергија за прв пат беше демонстрирана со промени во ESR спектарот.
- Од карактеризацијата на комплексните хибрирдни композити може да се заклучи дека додавањето на хибрирдното нанополнило и замената на сагите со силициум диоксид ја подобрува процесибилност на овие гумени смеси и го забрзува процесот на вулканизација. Испитувањата на механичките својства при истегнување покажаа дека присуството на хибридно нанополнило овозможува задржување на високите вредности за јачината до прекин, додека со замена на сагите со немодифициран силициум диоксид се зголемува нивната еластичност. Вредностите на привидната

енергија на вмрежување на полнилото индицираа дека присуството на хибридно нанопополнило ја зајакнува мрежата од полнило. Добрата дисперзија на наночестичките од хибридно полнило не беше нарушена од присуството на конвенционални полнила. Индивидуалните MWCNT и индивидуалните слоеви од глина ги премостуваат агрегатите од конвенционалните полнила, и на таков начин ја зајакнуваат мрежата од полнило. Динамичко механичките мерења при проманлива амплитуда, во режим на смолкнување, покажаа дека факторот на загуба е во бараниот опсег меѓу 10 % и 20 % (при фреквенција од 0,5 Hz) што е предуслов материјалот да биде класифициран како материјал со високо придрушување. Пресметаните параметри $\Delta G'_0$, γ_c , G'_∞ , покажаа дека делумната замена на саѓите со хибридно нанопополнило резултира со поизразен ефект на Пајн. Од друга страна, структурираните честички од полнило водат до помала стабилност на мрежата од полнило што се манифестира преку релативно ниската вредност за γ_c за композитите кои содржат само саѓи. Оваа вредност за γ_c (амплитудата на деформација при која половина од кластерите се разрушени) се зголемува кога хибридно нанопополнило ќе се инкорпорира во композитите, повторно индицирајќи дека присуството на хибридно нанопополнило ја зголемува стабилноста на мрежата од полнило. Бидејќи разрушувањето и повторното формирање на мрежата од полнило се смета за еден од главните механизми за расејување на енергија кај наполнетите еластомери, нашиот приод за добивање на материјал со одлична јачина и еластичност и подобрен капацитет на расејување на енергија со делумна замена на конвенционалните полнила со хибридно нанопополнило се покажа за оправдан.

Користена литература

- Amari, T., Mesugi, K., Suzuki, H., **1997**. Viscoelastic properties of carbon black suspension as a flocculated percolation system. *Prog. Org. Coat.* 31, 171–178.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0300-9440\(97\)00033-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0300-9440(97)00033-7)
- Ashok, G.R., Palanikumar, K., Rangunath, B.K., Paulo, D.J., **2013**. Role of carbon nanotubes (CNTs) in improving wear properties of polypropylene (PP) in dry sliding condition. *Mater Design.* 48, 52–57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.08.081>
- Bachmann, J.H., Sellers, J.W., Wagner, M.P., Wolf, R.F., **1959**. Fine particle reinforcing silicas and silicates in elastomers. *Rubber. Chem. Technol.* 32, 1286–391.
- Barklie, R. C., **2003**. Characterisation of defects in amorphous carbon by electron paramagnetic resonance. *Diam. Relat. Mater.* 12, 1427-1434. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635\(03\)00004-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00004-9)
- Baskaran, D., Mays, J.W., Bratcher, M.S., **2005**. Noncovalent and nonspecific molecular interactions of polymers with multiwalled carbon nanotubes. *Chem. Mater.* 17, 3389–3397.
<http://dx.doi.org/10.1021/cm047866e>
- Beuneu, F., l'Huillier, C., **1999**. Modification of multiwall carbon nanotubes by electron irradiation: An ESR study. *Phys. Rev. B.* 59, 5945-5949.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.5945>
- Bhattacharya, S.N., Kamal, M.R., Gupta, R.K., **2008**. Polymeric nanocomposites: theory and practice. Hanser Verlag, Munich. <http://dx.doi.org/10.3139/9783446418523>
- Bokobza, L. and Kolodziej, M., **2006**. On the use of carbon nanotubes as reinforcing fillers for elastomeric materials. *Polym. Internat.* 55(9), 1090–1098.
<http://dx.doi.org/10.1002/pi.2064>

- Bokobza, L., Zhang, J., **2012**. Raman spectroscopic characterization of multiwall carbonnanotubes and of composites. *Express Polym. Lett.* 6, 601–608.
<http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.63>
- Burnside, S.D. and Giannelis, E.P., **1995**. Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites. *Chem. Mater.* 7 (9), 1597–1600.
- Carli, L.N., Roncato, C.R., Zanchet, A., Mauler, R.S., Giovanela, M., Brandalise R.N., Crespo J.S., **2011**. Characterization of natural rubber nanocomposites filled with organoclay as a substitute for silica obtained by the conventional two-roll mill method. *Appl. Clay Sci.* 52, 56–61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2011.01.029>
- Cataldo, F., Ursini, O., Angelini, G., **2009**. MWCNTs Elastomer nanocomposite, Part 1: The addition of MWCNTs to a natural rubber-based carbon black-filled rubber compound. *Fuller. Nanotub. Car. N.* 17, 38–54.
- Chattopadhyay, P.K., Das, N.C., Chattopadhyay, S., **2011**. Influence of interfacial roughness and the hybridfiller microstructures on the properties of ternary elastomeric composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 42, 1049–1059.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.04.011>
- Chipara, M., Iacomì, F., Zaleski, J.M., Bai, J.B., **2006**. Electron spin resonance spectroscopy investigations of carbon nanotubes-epoxy composites. *J. Optoelectron. Adv. M.* 8, 820–824.
- Cuppoletti, J. (Ed.), **2011**. *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*. InTech, Rijeka. <http://dx.doi.org/10.5772/1548>
- Dai, H., **2002**. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surf Sci.* 500, 218–241.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01558-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01558-8)

- Das, A., Stöckelhuber, K.W., Jurk, R., Saphiannikova, M., Fritzsche, J., Lorenz, H., Klüppel, M., Heinrich, G., **2008**. Modified and unmodified multiwalled carbon nanotubes in high performance solution-styrene-butadiene and butadiene rubber blends. *Polymer*. 49, 5276–5283. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.09.031>
- Das, A., Stöckelhuber, K.W., Jurk, R., Jehnichen, D., Heinrich, G., **2011**. A general approach to rubber–montmorillonite nanocomposites: Intercalation of stearic acid. *Appl. Clay. Sci.* 51, 117–125. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2010.11.012>
- Derham, C.J., Kelly, J.M., Thomas, A.G., **1985**. Nonlinear Natural Rubber Bearings for Seismic Isolation. *Nucl. Eng. Des.* 84: 417–428.
- Dresselhaus, M.S. and Dresselhaus, G., **1982**. Light scattering in graphite intercalation compounds. *App. Phys.* 51, 3–57. http://dx.doi.org/10.1007/3540115137_2
- Dutt, B., **1984**. *Rubber in Offshore Engineering*. Adam Hilger Ltd., Bosten.
- Dutra, R.C.L., Soares, B.G., Campos, E.A., De Melo, J.D.G., Silva, J.L.G., **1999**. Composite materials constituted by a modified polypropylene fiber and epoxy resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 73, 69–73. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990705\)73:1<69::AID-APP8>3.0.CO;2-5](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990705)73:1<69::AID-APP8>3.0.CO;2-5)
- Fakhru'l-Razia, A., Atieha, M.A., Giruna, N., Chuaha, T.G., El-Sadigb, M., Biak, D.R.A., **2006**. Effect of multi-wall carbon nanotubes on the mechanical properties of natural rubber. *Compos. Struct.* 75(1–4), 496–500. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2006.04.035>
- Fitzgerald, E.R., **1982a**. Carbon black network contribution to the dynamic modulus of a tire stock. *Polym. Bull.* 8, 331–338. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00264922>

- Fitzgerald, E.R., **1982b**. Response of Carbon Black-in-Oil to Low-Amplitude Dynamic Stress at Audiofrequencies. *Rubber. Chem. Technol.* 55, 1547–1568.
<http://dx.doi.org/10.5254/1.3535948>
- Galimberti, M., Giudice, S., Cipolletti, V., Guerra, G., **2010**. Control of organoclay structure in hydrocarbon polymers. *Polym. Advan. Technol.* 21, 679–684.
<http://dx.doi.org/10.1002/pat.1757>
- Galimberti, M. (Ed.), **2011a**. *Rubber Clay Nanocomposites—Science, Technology and Applications*. Wiley and Sons, New York.
- Galimberti, M., Coombs, M., Cipolletti, V., Riccio, P., Riccò, T., Pandini, S., Conzatti, L., **2012**. Enhancement of mechanical reinforcement due to hybridfiller networking promoted by an organoclay in hydrocarbon-based nanocomposites. *Appl. Clay. Sci.* 65–66, 57–66.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2012.04.019>
- Galimberti, M., Coombs, M., Riccio, P., Ricco, T., Passera, S., Pandini, S., Conzatti, L., Ravasio, A., Tritto, I., **2013**. The Role of CNTs in Promoting Hybrid Filler Networking and Synergism with Carbon Black in the Mechanical Behavior of Filled Polyisoprene. *Macromol. Mater. Eng.* 298, 241–251. <http://dx.doi.org/10.1002/mame.201200075>
- Galimberti, M., Kumar, V., Coombs, M., Cipolletti, V., Agnelli, S., Pandini, S., Conzatti, L., **2014**. Filler networking of a nanographite with a high shape anisotropy and synergism with carbon black in poly(1,4-cisoprene)–based nanocomposites. *Rubber Chem. Technol.* 87, 197–218. <http://dx.doi.org/10.5254/rct.13.87903>
- Gatos, K., Thomann, R., Karger-Kocsis, J., **2004**. Characteristics of ethylene propylene diene monomer rubber/organoclay nanocomposites resulting from different processing conditions and formulations. *Polym. Int.* 53, 1191–1197.

Gatos, K. and Karger-Kocsis J., **2005a**. Effects of primary and quaternary amine intercalants on the organoclay dispersion in a sulfur-cured EPDM rubber. *Polymer* 46 (9), 3069–3076.

Gatos, K., Apostolov, A., Karger-Kocsis, J., **2005b**. Compatibilizing effect of grafted glycidyl methacrylate on EPDM/organoclay nanocomposites. *Mater. Sci. Forum.* 482, 347–350.

Ghosh, A.K., Das, A. and Basu, D.K., **2004**. Effect of Bis(diisopropyl)thiophosphoryl disulfide on the covulcanization of styrene–butadiene rubber and ethylene–propylene–diene (monomer) blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 92, 123–142. <http://dx.doi.org/10.1002/app.20117>

Hamada, N., Sawada, S., Oshiyama, S.A., **1992**. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.* 68, 1579–1581.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.1579>

Heinrich, G., Straube, E., Helmis, G., **1988**. Rubber elasticity of polymer networks: Theories. *Adv. Polym. Sci.* 85, 33–87. <http://dx.doi.org/10.1007/BFb0024050>

Heinrich, G., **1997**. Struktur, Eigenschaften und Praxisverhalten. *Gummi. Fasern. Kunstst.* 9, 687–693.

Heinrich, G. and Klüppel, M., **2002**. Recent advances in the theory of filler networking in elastomers. In: Lee, K.S. (Ed.), *Filled elastomers drug delivery systems series: Advances in polymer science*. Springer, Berlin, pp. 1-44. http://dx.doi.org/10.1007/3-540-45362-8_1

Heinrich, G., Vilgis, T.A., **2015**. A statistical mechanical approach to the Payne effect in filled rubbers. *Express Polym. Lett.* 9, 291–299.
<http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.26>

Hoikkanen, M., Poikelispää, M., Das, A., Honkanen, M., Dierkes, W., Vuorinen, J., **2015**. Effect of multiwalled carbon nanotubes on the properties of EPDM/NBR dissimilar elastomer blends. *Polym Plast Technol Eng.* 54, 402–410.

<http://dx.doi.org/10.1080/03602559.2014.958775>

Huber, G., Vilgis, T.A., **1999**. Universal properties of filled rubbers: mechanisms for reinforcement on different length scales. *Kaut. Gummi. Kunstst.* 52, 102–107.

Hwang, W.G., Wei, K.H., Wu, C.M., **2004**. Mechanical, thermal, and barrier properties of NBR/organosilicate nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 44 (11), 2117–2124.

Ivanoska-Dacikj, A., Bogoeva-Gaceva, G., Buzarovska, A., Gjorgjiev, I., Raka, Lj., **2014**. Preparation and properties of natural rubber/organo-montmorillonite: from lab samples to bulk material. *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 33, 249–265.

Ivanoska-Dacikj, A., Bogoeva-Gaceva, G., Buzarovska, A., **2015a**. Clay improved dispersion of carbon nanotubes in different solvents. *Contributions, Sec. Nat. Math. Biotech. Sci., MASA.* 36, 5–10.

Ivanoska-Dacikj, A., Bogoeva-Gaceva, G., Rooj, S., Heinrich, G., Wießner, S., **2015b**. Fine tuning of the dynamic mechanical properties of natural rubber/carbon nanotube nanocomposites by organically modified montmorillonite: A first step in obtaining high-performance damping material suitable for seismic application. *Appl. Clay Sci.* 118, 99–106. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.09.009>

Ivanoska-Dacikj, A., Bogoeva-Gaceva, G., Wießner, S., Heinrich, G., **2016**. Rheometric and Dynamic Mechanical Analysis of Complex Natural Rubber Based Composites. *Contributions, Sec. Nat. Math. Biotech. Sci., MASA.*, 37, 5–14.

Jancar, J., **1989**. Influence of filler particle shape on elastic moduli of PP/CaCO₃ and PP/Mg(OH)₂ composites. *J Mater Sci.* 24, 3947–3955.

<http://dx.doi.org/10.1007/BF01168958>

- Jiang, L.Q., Gao, L., Sun, J., **2003**. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. *J. Colloid Interface Sci.* 260, 89–94. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00176-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00176-5)
- Joly, S., Garnaud, G., Ollitrault, R., Bokobza, L., **2002**. Organically modified layered silicates as reinforcing fillers for natural rubber. *Chem. Mater.* 14 (10), 4202–4208.
- Jorio, A., Pimenta, M.A., Souza Filho, A. G., Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., **2003**. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New J. Phys.* 5, 139.1–139.17.
- Kader, A. and Nah, C., **2004**. Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomers. *Polymer* 45 (7), 2237–2247.
- Kantor, Y., Webman, I., 1984. Elastic properties of random percolating systems. *Phys. Rev. Lett.* 52, 1891–1894. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.1891>
- Kataura, H., Kumazawa, Y., Maniwa, Y., Umezumi, I., Suzuki, S., Ohtsuka, Y., **1999**. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synth. Met.* 103, 2555–2558.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)00278-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779(98)00278-1)
- Kelly, J.M. and Van Engelen, N.C., **2015**. Single Series Solution for the Rectangular Fiber-Reinforced Elastomeric Isolator Compression Modulus. PEER Report No. 2015/03 Pacific Earthquake Engineering Research Center Headquarters at the University of California, Berkeley.
- Kluppel, M., Heinrich, G., **1995**. Fractal Structures in Carbon Black Reinforced Rubbers. *Rubber Chem. Technol.* 68, 623–651. <http://dx.doi.org/10.5254/1.3538763>

Klüppel, M., Schuster, R.H., Heinrich, G., **1997**. Structure and Properties of Reinforcing Fractal Filler Networks in Elastomers. *Rubber Chem. Technol.* 70, 243–255.

<http://dx.doi.org/10.5254/1.3538429>

Klüppel, M., **2003**. The Role of Disorder in Filler Reinforcement of Elastomers on Various Length Scales. *Adv. Polym. Sci.* 164, 1–86.

Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O., **1993**. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Res.* 8 (5), 1185–1189.

Kolodziej, M., Bokobza, L., Bruneel, J.L., **2007**. Investigations on natural rubber filled with multiwall carbon nanotubes. *Compos. Interface.* 14(3), 215–228.

<http://dx.doi.org/10.1163/156855407780340304>

Koo, J.H., **2006**. Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications. The McGraw-Hill Companies, Vancouver.

Kraus, G., **1984** Mechanical losses in carbon black filled rubbers. *J. Appl. Polym. Sci. Symp.* 39, 75–92.

Kueseng, K. and Jacob, K.I., **2006**. Natural rubber nanocomposites with SiC nanoparticles and carbon nanotubes. *Eur. Polym. J.* 42(1), 220–227.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.05.011>

Lan, Y.F. and Lin J.J., **2009**. Observation of Carbon Nanotube and Clay Micellelike Microstructures with Dual Dispersion Property. *J. Phys. Chem. A.* 113, 8654–8659.

<http://dx.doi.org/10.1021/jp9026805>

Laurent, J.S., Voisin, C., Cassabois, G., Delalande, C., Roussignol, P., Jost, O., **2003**. Ultrafast carrier dynamics in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 90, 057404. DOI:

<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.057404>

- Le, H.H., Abhijeet, S., Ilisch, S., Klehm, J., Henning, S., Beiner, M., Sarkawi, S.S., Dierkes, W., Das, A., Fischer, D., Stöckelhuber, K.W., Wießner, S., Khatiwada, S.P., Adhikari, R., Pham, T., Heinrich, G., Radusch, H.J., **2014a**. The role of linked phospholipids in the rubber-filler interaction in carbon nanotube (CNT) filled natural rubber (NR) composites. *Polymer*. 55, 4738–4747. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.07.043>
- Le, H.H., Parsekar, M., Ilisch, S., Henning, S., Das, A., Stöckelhuber, K.W., Beiner, M., Ho, C.A., Adhikari, R., Wießner, S., Heinrich, G., Radusch, H.J., **2014b**. Effect of non-rubber components of NR on the carbon nanotube (CNT) localization in SBR/NR blends. *Macromol Mater Eng*. 299, 569–582. <http://dx.doi.org/10.1002/mame.201300254>
- Le, H.H., Sriharish, M., Henning, S., Klehm, J., Menzel, M., Frank, W., Wießner, S., Das, A., Stöckelhuber, K.W., Heinrich, G., Radusch, H.J., **2014c**. Dispersion and distribution of carbon nanotubes in ternary rubber blends. *Compos Sci Technol*. 90, 180–186. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.11.008>
- Lipatov, J.S., **1995**. *Polymer Reinforcement*. ChemTec Publishing, Toronto.
- López-Manchado, M.A., Biagiotti, J., Valentini, L., J. Kenny, M., **2004**. Dynamic mechanical and raman spectroscopy studies on interaction between single-walled carbon nanotubes and natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci*. 92(5), 3394–3400. <http://dx.doi.org/10.1002/app.20358>
- Magaraphan, R., Thaijaroen, W., Lim-Ochakun, R., **2003**. Structure and properties of natural rubber and modified montmorillonite nanocomposites. *Rubber Chem. Technol*. 76, 406–418. <http://dx.doi.org/10.5254/1.3547751>
- Mahmood, N., Khan, A.U., Khan, M.S., Stöckelhuber, K.W., Das, A., Jehnichen, D., Heinrich, G., **2014**. Carbon nanotubes filled thermoplastic polyurethane-urea and carboxylated

- acrylonitrile butadiene rubber blend nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 131, 40341. <http://dx.doi.org/10.1002/app.40341>
- Malas, A. and Das, C.K., **2012**. Carbon black–clay hybrid nanocomposites based upon EPDM elastomer. *J. Mater. Sci.* 47, 2016–2024.
- Meakin, P., **1990**. Fractal structures. *Prog. Solid State Chem.* 20, 135–233. [http://dx.doi.org/10.1016/0079-6786\(90\)90001-V](http://dx.doi.org/10.1016/0079-6786(90)90001-V)
- Müller, K.A., **1961**. Spin Resonance in Neutron-Irradiated Graphite. *Phys. Rev.* 123, 1550–1552. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.123.1550>
- Naeim, F. and Kelly, J.M., 1999. *Design of Seismic Isolated Structures: From Theory to Practice*. John Wiley & Sons, New York.
- Nah, C., Ryu H.J., Han, S.H., Rhee, J.M., Lee, M.H., **2001**. Fracture behaviour of acrylonitrile-butadiene rubber/clay nanocomposites. *Polym. Int.* 50 (11), 1265–1268.
- O’Connell, M.J., Bachilo, S.M., Huffman, C.B., Moore, V.C., Strano, M.S., Haroz, E.H., Rialon, K.L., Poul, P.J., Noon, W.H., Kittrell, C., Ma J., Hauge, R.H., Weisman, R.B., Smalley, R.E., **2002**. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science.* 297, 593–596. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1072631>
- Payne, A.R., **1962**. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I. *J. Appl. Polym. Sci.* 6, 57–63. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1962.070061906>
- Payne, A.R., **1963a**. Dynamic properties of heat-treated butyl vulcanizates. *Appl. Polym. Sci.* 7, 873–885. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1963.070070307>
- Payne A.R. and Watson W.F., **1963b**. Carbon Black Structure in Rubber. *Rubber Chem. Technol.* 36, 147–155. <http://dx.doi.org/10.5254/1.3539533>

- Payne, A.R., **1964**. Strainwork dependence of filler-loaded vulcanizates. *Appl. Polym. Sci.* 7, 2661–2686. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1964.070080614>
- Payne, A.R., Whittaker, R.E., Smith, J.F., **1972**. Effect of vulcanization on the low-strain dynamic properties of filled rubbers. *Appl. Polym. Sci.* 16, 1191–1212. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1972.070160513>
- Poikelispää, M., Das, A., Dierkes, W., Vuorinen, J., **2013**. The Effect of Partial Replacement of Carbon Black by Carbon Nanotubes on the Properties of Natural Rubber/Butadiene Rubber Compound. *J. Appl. Polym. Sci.* 130, 3153–3160. <http://dx.doi.org/10.1002/app.39543>
- Poole, C.P., Farach, H.A., **1999**. Lineshapes. In: Poole, C.P. and Farach, H.A. (Eds.), *Handbook of Electron Spin Resonance, Volume 2*, Springer-Verlag, New York, pp. 47-67.
- Qin, Y., Liu, L., Shi, J., Wu, W., Zhang, J., Guo, Z., Li, Y., Zhu, D., **2003**. Large-scale preparation of solubilized carbon nanotubes. *Chem. Mater.* 15, 3256–3260. <http://dx.doi.org/10.1021/cm030219n>
- Rafiee, R. and Firouzbakht, V., **2014**. Multi-scale modeling of carbon nanotubes reinforced polymers using irregular tessellation technique. *Mech Mater.* 78, 74–84. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mechmat.2014.07.021>
- Rahmanian, S., Suraya, A.R., Othman, R.N., Zahari, R., Zainudin, E.S., **2015**. Growth of carbon nanotubes on silica microparticles and their effects on mechanical properties of polypropylene nanocomposites. *Compos Sci Technol.* 107, 36–43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.12.060>
- Raos, G., Allegra, G., Asseondi, L., Croci, C., **2000**. Rigid filler particles in a rubber matrix: effective force constants by multipolar expansion. *Comput. Theor. Polym. Sci.* 10, 149–157 (2000). [http://dx.doi.org/10.1016/S1089-3156\(99\)00067-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1089-3156(99)00067-7)

- Rice, W.D., Weber, R.T., Leonard, A.D., Tour, J.M., Nikolaev, P., Arepalli, S., Berka, V., Tsai, A.-L., Kono, J., **2012**. Enhancement of the Electron Spin Resonance of Single-Walled Carbon Nanotubes by Oxygen Removal. *ACS Nano*. 6, 2165–2173.
<http://dx.doi.org/10.1021/nn204094s>
- Rooj, S., Das, A., Stöckelhuber, K.W., Reuter, U., Heinrich, G., **2012a**. Highly exfoliated natural rubber/clay composites by “propping-open procedure”: the influence of fatty acid chain length on exfoliation. *Macromol. Mater. Eng.* 297, 369–383.
<http://dx.doi.org/10.1002/mame.201100185>
- Rooj, S., Das, A., Stöckelhuber, K.W., Mukhopadhyay, N., Bhattacharyya, A.R., Jehnichen, D., Heinrich, G., **2012b**. Pre-intercalation of long chain fatty acid in the interlayer space of layered silicates and preparation of montmorillonite/natural rubber nanocomposites. *Appl. Clay. Sci.* 67, 50–56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2012.03.005>
- Rooj, S., Das, A., Stöckelhuber, K.W., Wang, D-Y., Galiatsatos, V., Heinrich, G., **2013**. Understanding the reinforcing behavior of expanded clay particles in natural rubber compounds. *Soft Matter*. 9, 3798–3808. <http://dx.doi.org/10.1039/C3SM27519A>
- Rooj, S., Das, A., Stöckelhuber K.W., Heinrich G., **2014**. Clay reinforcement in natural rubber on micro and nano length scales. In: Thomas, S., Chan C.H., Pothen L., Joy J., Maria H., (Eds.), *Natural Rubber Materials, Volume 2: Composites and Nanocomposites*. Royal Society of Chemistry, pp. 220–246 (Chapter 8). <http://dx.doi.org/10.1039/9781849737654-00220>
- Rooj, S., Das, A., Stöckelhuber, K.W., Wießner, S., Fischer, D., Reuter, U., Heinrich, G., **2015**. ‘Expanded organoclay’ assisted dispersion and simultaneous structural alterations of multiwall carbon nanotube (MWCNT) clusters in natural rubber. *Compos. Sci .Technol.* 107, 36–43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.11.018>

- Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., **1992**. Electronic structure of chiral graphene tubules. *App. Phys. Lett.* 60, 2204–2206. <http://dx.doi.org/10.1063/1.107080>
- Sadhu, S. and Bhowmick, A., **2004**. Preparation and properties of styrene-butadiene rubber based nanocomposites: the influence of the structural and processing parameters. *J. Appl. Polym. Sci.* 92 (2), 698–709.
- Shanmugharaj, A.M., Bae, J.H., Lee, K.W., Noh, W.H., Lee, S.H., Ryu, S.H., **2007**. Physical and chemical characteristics of multiwalled carbon nanotubes functionalized with aminosilane and its influence on the properties of natural rubber composites. *Compos. Sci. Technol.* 67(9), 1813–1822. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.10.021>
- Song, M., Wong, C.W., Jin, J., Ansarifard, A., Zhang Z.Y., Richardson, M., **2005**. Preparation and characterization of poly(styrene-co-butadiene) and polybutadiene rubber/clay nanocomposites. *Polym. Int.* 54 (3), 560–568.
- Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, P.H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y.H., Kim, S.G., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., Scuseria, G.E., Tomanek, D., Fischer, J.E., Smalley, R.E., **1996**. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science.* 273, 483–488. <http://dx.doi.org/10.1126/science.273.5274.483>
- Tzounis, L., Debnath, S., Rooj, S., Fischer, D., Mäder, E., Das, A., Stamm M., Heinrich G., **2014**. High performance natural rubber composites with a hierarchical reinforcement structure of carbon nanotubes modified natural fibers. *Mater Design.* 58, 1–11. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.01.071>
- Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O., **1993**. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Res.* 8 (5), 1179–1184.
- Usuki, A., Tugigase, A., Kato, M., **2002**. Preparation and properties of EPDM-clay hybrids. *Polymer.* 43, 2185–2189. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00013-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00013-7)

- Varghese, S., Karger-Kocsis, J., Gatos, K., **2003**. Melt compounded epoxidized natural rubber/layered silicate nanocomposites: structure-properties relationships. *Polymer* 44 (14), 3977–3983.
- Varghese, S. and Karger-Kocsis, J., **2004**. Melt-compounded natural rubber nanocomposites with pristine and organophilic layered silicates of natural and synthetic origin. *J. Appl. Polym. Sci.* 91, 813–819. <http://dx.doi.org/10.1002/app.13173>
- Verdejo, R., Hernandez, M., Bitnis, Kenny, J.M., Lopez-Manchando, M.A., **2011**. Vulcanization characteristics and curing kinetics of rubber-organoclay nanocomposites, in: M. Galimberti (Ed.), *Rubber Clay Nanocomposites – Science, Technology and Applications*. Wiley and Sons, New York, pp. 275–303.
- ver Strate, G., **1978**. Structure Characterization in the Science and Technology of Elastomers. In: Eirich, F.R (Ed.), *Science and Technology of Rubber*. Academic Press, New York.
- Vu, Y.T., Mark, J.E., Pham, L.H., Engelhardt, M. J., **2001**. Clay nanolayer reinforcement of cis-1,4-polyisoprene and epoxidized natural rubber. *Appl. Polym. Sci.* 82, 1391–1403. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1976>
- Wang J.D., Zhu, Y.F., Zhou, X.W., Sui, G., Liang, J., **2006**. Preparation and mechanical properties of natural rubber powder modified by carbon nanotubes. *J. Appl. Polym. Sci.* 100(6), 4697–4702. <http://dx.doi.org/10.1002/app.23076>
- Ziegel, K.D., Romanov, A., **1973**. Modulus reinforcement in elastomer composites. I. Inorganic fillers. *J. Appl. Polym. Sci.* 17, 1119–1131. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1973.070170410>
- Zhang, L., Wang, Yiz., Wang, Yiq., Sui, Y., Yu, D., **2000**. Morphology and mechanical properties of clay/styrene-butadiene rubber nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 78 (11), 1873–1878.

Zhang, Z., Zhang, L., Li, Y., Xu, H., **2005**. New fabrication of styrene-butadiene rubber/montmorillonite nanocomposites by anionic polymerization. *Polym.* 46 (1), 129–136.

Zhao, Q., Tannenbaum, R. and Jacob, K.J., **2006**. Carbon nanotubes as Raman sensors of vulcanization in natural rubber. *Carbon*. 44(9), 1740–1745.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2005.12.035>

Листа на публикации произлезени од докторската дисертација:

1. Ivanoska-Dacikj, A., Bogoeva-Gaceva, G., Buzarovska, A., **2015a**. Clay improved dispersion of carbon nanotubes in different solvents. Contributions, Sec. Nat. Math. Biotech. Sci., MASA. 36, 5-10.
2. Ivanoska-Dacikj, A., Bogoeva-Gaceva, G., Rooj, S., Heinrich, G., Wießner, S., **2015b**. Fine tuning of the dynamic mechanical properties of natural rubber/carbon nanotube nanocomposites by organically modified montmorillonite: A first step in obtaining high-performance damping material suitable for seismic application. Appl. Clay Sci. 118, 99-106. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.09.009> (IF=2.586)
3. Ivanoska-Dacikj, A., Bogoeva-Gaceva, G., Wießner, S., Heinrich, G., **2016**. Rheometric and Dynamic Mechanical Analysis of Complex Natural Rubber Based Composites. Contributions, Sec. Nat. Math. Biotech. Sci., MASA., 37, 5-14.
4. Ivanoska-Dacikj, A., Bogoeva-Gaceva, G., Jurk, R., Wießner, S., Heinrich, G., **2016**. Assessment of the dynamic behavior of a new generation of complex natural rubber based systems intended for seismic base isolation. J. Elastom. Plast. 2016, 1–14. <https://doi.org/10.1177/0095244316677849> (IF=0.671)
5. Ivanoska-Dacikj, A, Bogoeva-Gaceva G, Valić S, Wießner S, Heinrich G., **2017**. Benefits of hybrid nano-filler networking between organically modified montmorillonite and carbon nanotubes in natural rubber: experiments and theoretical interpretations. Appl. Clay Sci. 136, 192–198. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.11.035> (IF=2.586)