

ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Мастер инжењер технологије Дејан Којић

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ
<ol style="list-style-type: none">Датум и орган који је именовео комисију 28.09.2018. године, Наставно-научно веће Технолошког факултета Нови СадСастав комисије са знаком имена и презимена сваког члана, звања, назива уже научне области за коју је изабран у звање, датума избора у звање и назив факултета, установе у којој је члан комисије запослен:<ol style="list-style-type: none">др Мирјана Јовичић, ванредни професор, Инжењерство материјала, 01.05.2018. године, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад, ПРЕДСЕДНИК КОМИСИЈЕдр Јарослава Будински-Симендић, редовни професор, Синтетски полимери, 17.10.2007. године, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад, МЕНТОРдр Јелена Павличевић, ванредни професор, Хемијско инжењерство, 15.10.2017. године, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад, МЕНТОРдр Милена Мариновић-Цинцовић, научни саветник, Природно-математичке науке-хемија, 30.03.2011. године, Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“ Београд, ЧЛАНдр Перо Дугић, редовни професор, Органске хемијске технологије, 29.06.2017. године, Универзитет у Бањој Луци, Технолошки факултет Бања Лука, ЧЛАН
II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ
<ol style="list-style-type: none">Име, име једног родитеља, презиме: Дејан, Јово, КојићДатум рођења, општина, држава: 15.09.1971. године, Вареш, Вареш, Босна и ХерцеговинаНазив факултета, назив студијског програма дипломских академских студија – мастер и стечени стручни назив Универзитет у Бањој Луци, Технолошки факултет Бања Лука, Текстилно инжењерство, дипломирани инжењер технологије, мастер текстилног инжењерства. Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад, Инжењерство материјала, мастер инжењер технологије.Година уписа на докторске студије и назив студијског програма докторских студија 2015. година, Инжењерство материјала.Назив факултета, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране: -Научна област из које је стечено академско звање магистра наука: -
III НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ: Структурирање функционалних хибридних материјала на основу алифатичних полиуретана и неорганских пунила

IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Докторска дисертација је написана јасно и прегледно и садржи следећа поглавља:

- Увод и циљ рада (стр. 1-3)
- Теоријски део (стр. 4-29)
- Експериментални део (стр. 31-43)
- Резултати и дискусија (стр. 44-107)
- Закључци (стр. 108-113)
- Литература (стр. 114-129)
- Прилог (стр. 130-134)

Докторска дисертација је написана на 134 страница А4 формата, у 7 поглавља, са 89 слика и 23 табеле. Цитирано је 182 литературна навода. Поред тога, у дисертацији је дата Кључна документацијска информација са изводом на српском и енглеском језику.

V ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

У првом поглављу дисертације под називом **Увод и циљ рада** истакнут је значај структурирања функционалних хибридних материјала на основу сегментираних термопластичних полиуретана као погодних материјала за специјалне намене у различитим савременим индустријама (у аутомобилској индустрији, индустрији обуће, амбалаже, у медицини, индустрији намештаја и грађевинарству), захваљујући могућности кројења њихових применских својстава варирањем полазних компоненти и додавањем различитих врста неорганских пунила. Наглашено је да хибридни материјали на основу алифатичних полиуретана који су добијени применом поликарбонатних диола, са аспекта заштите здравља људи и еколошког аспекта, представљају значајне материјале, јер су производи њихове термичке разградње значајно мање токсични у поређењу са продукцима деградације полиуретана за чије добијање су коришћени ароматични диизоцијанати и естарски, односно етарски диоли као прекурсори мреже. Истакнуто је да је један од основних циљева рада била синтеза нових функционалних хибридних материјала на основу алифатичних полиуретана добијених применом различитих поликарбонатних диола као прекурсора мреже и додатком неорганских пунила микрометарских и нанометарских димензија. Такође, циљ рада је био и да се утврди утицај наночестица титан(IV)оксида, алуминијум(III)оксида и силицијум(IV)оксида, као и утицај честица силицијум(IV)оксида микрометарских димензија, на структуру, морфологију, термичка, изолациона, механичка и динамичко-механичка својства синтетисаних полимерних хибридних материјала.

У другом поглављу, **Теоријски део**, описан је значај полимерних мрежа у структурирању материјала за индустрију намештаја, гумарску и грађевинску индустрију, индустрију биомедицинских материјала, штампарству, индустрији пластичних маса, премаза, смола, авионској и другим индустријама. Такође, описане су полимерне мреже са хемијским (ковалентним) чворовима мрежа и са физичким (реверзибилним) чворовима мрежа, и параметри умрежености, односно, густина умрежавања, као број чворова мреже или број активних ланаца по јединици запремине. Дате су релације између настајања, структуре и својстава полимерних мрежа, са циљем постизања жељених својстава еластомерних материјала за одговарајућу примену, као и класификација основних прекурсора полимерних мрежа. Представљене су основне хемијске реакције диизоцијаната и механизми могућих реакција изоцијанат-хидроксилна група, као основе за добијање полиуретана. Посебан акценат је стављен на значај и примену полиуретанских мрежа. Пажња је посвећена структурирању сегментираних полиуретанских еластомера, композита и нанокмозита на основу алифатичних поликарбонатних диола, који се одликују побољшаним топлотним, динамичко-механичким, механичким, антихидролизационим и антиоксидационим својствима у односу на класичне полиуретане. Такође, поседују својства биокомпатибилности и биоразградљивости, што их чини значајним инжењерским материјалима који налазе примену у медицини, за производњу уређаја и вештачких имплантата, у производњи спортске опреме и у грађевинарству. Детаљно је описана структура сегментираних термопластичних полиуретанских еластомера, као и утицај услова синтезе и варирања полазних компоненти, на образовање водоничних веза, раздвајање меких и тврдих сегмената, као и на термичка, механичка и

динамичко-механичка својства ових инжењерских материјала. Приказане су једностепенa и двостепенa метода добијања полиуретанских хибридниx материјала. Описана је структура и основна својства коришћениx честица пунила и истакнут је значај постизања униформне расподеле пунила у полиуретанској матрици. Приказане су теоријске основе проучавања кинетичких параметара термичке разградње хибридниx материјала, значајних за процес оптимизовања услова процесирања и употребу термопластичних полиуретанских нанокомпозита на повишеним температурама.

У **Експерименталном делу** су описане структуре и својства две врсте поликарбонатних диола коришћениx за синтезу алифатичних полиуретана. Такође, приказане су структуре полaзних реактаната (диизоцијанатне компоненте, продуживача ланца, катализатора и растварача) за синтезу сегментираниx полиуретанских еластомера. Наведене су карактеристике коришћениx неорганских пунила (SiO_2 , Al_2O_3 и TiO_2). Детаљно су објашњени једноствепени и двостепени поступци синтезе хибридниx материјала на основу алифатичних полиуретана и неорганских честица пунила. Дат је састав полaзних компоненти и израчунати индекс водоничних веза узорака добијениx једноствепеним или двостепеним поступком. Структура припремљениx материјала је испитана применом Инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (ФТ-ИР), помоћу које су одређени и индекси водоничних веза синтетисаниx узорака. Применом скенирајуће електронске микроскопије (СЕМ) и микроскопије атомских сила (МАС) испитане су структура, морфологија и површинске карактеристике хибридниx материјала, као и расподела честица у полиуретанској матрици. Термичка постојаност и топлотна својства материјала су анализирани помоћу термогравиметријске методе (ТГ) и модуловано диференцијално скенирајуће калориметрије (МДСЦ). Динамичко-механичке карактеристике су проучаване коришћењем динамичко-механичке анализе (ДМА). Механичка својства (прекидна чврстоћа, прекидно издужење и Јунгов модул еластичности) добијениx композита и нанокомпозита су одређена помоћу универзалне кидалице.

У поглављу **Резултати и дискусија** јасно и прегледно су приказани и дискутовани добијени експериментални резултати. У првом делу овог поглавља, приказани су резултати карактеризације припремљениx хибридниx материјала на основу алифатичних полиуретана и честица SiO_2 микрометарских димензија. Применом ФТ-ИР методе је утврђено да додатак малог удела честица пунила микрометарских димензија (1,0 и 2,0 мас. %) утиче на повећање индекса водоничних веза (*IBB*) у односу на чисти узорак и повећава фазну сепарацију меких и тврдиx сегмената. Насупрот томе, присуство већег садржаја пунила (5,0 и 10,0 мас. %), узрокује значајан пад *IBB* индекса. Скенирајућом електронском микроскопијом и микроскопијом атомских сила је потврђена равномерна расподела честица SiO_2 микрометарских димензија код узорака са малим садржајем пунила, док је код узорака са већим садржајем пунила уочено постојање агломерата. Додатак честица пунила микрометарских димензија није значајно утицао на температуре стакластог прелаза, T_g , ($37,3 \pm 1^\circ\text{C}$, за све узорке). Термогравиметријском анализом је утврђено побољшање термичке стабилности за све типове синтетисаниx полиуретанских композита. Почетна температура деградације, T_{onset} , и температуре регистрованиx максимума на термогравиметријским кривама расту додатком пунила у односу на онсет температуру немодификованог полиуретана. Осим тога, уочен је значајан пораст температуре топљења, енталпије раскидања физичких веза, температуре кристализације и енталпије кристализације хибридниx материјала са повећањем удела честица SiO_2 микрометарских димензија. Независност температуре преласка у стакласто стање од садржаја тврдиx сегмената и удела пунила синтетисаниx хибридниx материјала, потврђена је на основу добијениx резултата DMA анализе. Уочено је да криве модула сачуване енергије, G' , синтетисаниx полиуретанских композита имају сличан профил као и криве модула сачуване енергије неојачаниx еластомера. Резултати DMA анализе су у складу са резултатима добијеним ДСЦ анализом. Узорци са малим уделом честица SiO_2 микрометарских димензија (1,0 и 2,0 мас. %) показују одлична механичка својства (затезну чврстоћу, прекидно издужење, Јангов модул еластичности). Применом новог предложеног модела, који обухвата анализу феномена бубрења и растварања хибридниx материјала на основу алифатичних полиуретана и пунила SiO_2 микрометарских димензија, описани су подаци добијени испитивањем отпорности на растворљивост. Додатак микрометарских честица SiO_2 утицао је на смањење брзине и максималне вредности бубрења у води, ацетону, толуену и хексану, као и на смањење брзине бубрења и смањење промене релативне масе набубрелиx узорака у ацетону, толуену и хексану. У другом делу поглавља **Резултати и дискусија** су приказани резултати карактеризације припремљениx

хибридних материјала на основу алифатичних полиуретана и различитих удела (0; 0,15; 0,5; 1,0 и 3,5 мас. %) две врсте наночестица SiO_2 (комерцијалних ознака А380 и N999), које се разликују по величини и специфичној површини. Установљено је да са порастом брзине загревања, расте и почетна температура деградације, и регистрована је за све узорке изнад 280 °С. Додатак мањих честица силицијум(IV)оксида (А380) не утиче на сам механизам реакције деградације, указујући на хомогеност присутних наночестица овог типа у полиуретанским еластомерима. Присуство наночестица SiO_2 типа А380 знатно побољшава термичку стабилност, повећавајући температуру почетка деградације, односно, онсет температуру са 286 °С за неојачан узорак до 303 °С за узорак са 3,5 мас. % овог пунила. Утврђено је постојање добре интеракције А380 типа наночестица са тврдим и меких градивним блоковима, на основу повећања температуре максималне брзине првог и другог ступња термичке деградације полиуретанских еластомера, повезаних са раскидањем уретанских веза из тврдих сегмената и разградњом меке фазе. Установљен је негативан ефекат додатка наночестица силицијум(IV)оксида на механичка својства нанокомпозита на бази алифатичних полиуретана. Еластомери модификовани додатком мањих честица SiO_2 имају веће вредности затезне чврстоће, прекидног издужења, Јунговог модула еластичности и тврдоће у односу на нанокомпозите који садрже пунило већих димензија, што је у складу са резултатима термогравиметријске анализе. Трећи део поглавља **Резултати и дискусија** обухвата анализу структуре, морфологије, као и термичке постојаности, топлотних и механичких својстава хибридних материјала на основу полиуретана и различитог удела хидрофилних или хидрофобних наночестица алуминијум(III)оксида (0,5 и 1,0 мас.%). Применом ФТ-ИР методе је утврђено да долази потпуне конверзије NCO и OH група у уретанске групе и да присуство наночестица Al_2O_3 нема негативан утицај на тај процес. Израчунати *ИВВ* индекси показују већу вредност за узорак са најмањим уделом наночестица Al_2O_3 (0,5 мас. %), и значајно ниже вредности за остале узорке, са већим садржајем наночестица Al_2O_3 . Подаци и снимци добијени применом микроскопије атомских сила су показали да сви синтетисани нанокомпозити имају храпавију површину у односу на узорак без додатка наночестица Al_2O_3 . На основу ТГ анализе синтетисаних материјала са додатком наночестица Al_2O_3 , уочено је значајно повећање термичке стабилности услед присуства неорганског пунила код свих испитиваних узорака. Резултати ДСЦ анализе су потврдили независност температуре преласка у стакласто стање синтетисаних полиуретанских еластомера од удела и природе наночестица Al_2O_3 . Регистровано је смањење вредности енталпије релаксације услед додатка хидрофилних наночестица Al_2O_3 , са 15,1 J/g за немодификовани еластомер до 4,2 J/g за узорак који садржи 3,0 мас. % хидрофилних честица алуминијум(III)оксида. Додатак и хидрофилних и хидрофобних Al_2O_3 наночестица утиче на механизам топљења тврдих сегмената, односно, на његову униформност. Температуре максималне брзине топљења не зависе значајно од удела и природе наночестица алуминијум(III)оксида, и регистроване су на око 134 ± 2 °С. Утврђено је да присуство малог садржаја наночестица Al_2O_3 позитивно утиче на изолациона својства синтетисаних полиуретана. Додатак мале количине хидрофилних наночестица Al_2O_3 (0,5 мас. %) има позитиван утицај на побољшање механичких својстава (затезне чврстоће, прекидног издужења и Јунговог модула еластичности). Присуство већег удела хидрофилних наночестица Al_2O_3 (1,0; 2,0 и 3,0 мас. %) доводи до значајног погоршања механичких својстава што је у складу са вредностима *ИВВ* индекса. У четвртом делу поглавља **Резултати и дискусија** обухваћена је анализа структуре, морфологије, као и термичке постојаности, топлотних и механичких својстава материјала на основу полиуретана и наночестица TiO_2 различитих удела (0,0; 0,5; 1,0 и 2,0 мас. %). Вредности индекса водоничних веза добијених материјала расте са порастом удела наночестица TiO_2 , са 72,4 % за узорак без додатка пунила, до 83,5 % за узорак са додатком 2,0 мас. % TiO_2 . Микроскопијом атомских сила је утврђено да храпавост површине синтетисаних нанокомпозита расте порастом удела наночестица TiO_2 , у односу на неојачани полиуретан, а највећа храпавост је уочена код узорка са 2 мас. % TiO_2 . Сви синтетисани хибридни материјали на основу различитог удела наночестица TiO_2 , имају високу термичку отпорност, до 285 °С (са малим губитком масе од око 1,5 мас. %). На основу резултата ТГ анализе, утврђено је да почетне температуре деградације значајно расту са порастом садржаја наночестица TiO_2 (до 363 °С, за узорак са 2 мас. % TiO_2). Такође, порастом удела TiO_2 нанопунила, повећава се и остатак термичке разградње, који за полиуретан са 2,0 мас. % TiO_2 износи 12 мас. %. Асиметрични облик ДТГ кривих указују на двофазни процес термичке декомпозиције синтетисаних хибридних материјала, при чему је запажен позитиван утицај наночестица TiO_2 на температурне максимуме прве и друге фазе термичке деградације. МДСЦ анализом утврђен је утицај наночестица TiO_2 на термичка својства добијених материјала.

На МДСЦ кривама су уочене три карактеристичне области (температурна област преласка у стакласто стање, између -50 и -25 °C, температурна област релаксације меких сегмената у дифузној фази између меких и тврђих сегмената, између 25 и 70 °C, и температурна област раскидања физичких чворова, односно топљења тврђих сегмената, изнад 100 °C). Додатак наночестица TiO₂ утиче на померање температуре топљења тврђих сегмената ка вишим вредностима, које је проузроковано смањењем уређености кристалних области. Проучавањем топлотне проводљивости синтетисаних хибридних материјала, утврђено је да додатак наночестица TiO₂ узрокује смањење изолационих карактеристика полиуретанских еластомера. Наночестице TiO₂ имају позитивно дејство на механичка својства полиуретанских нанокомпозита. Уочене су највеће вредности затезне чврстоће, прекидног издужења и Јунговог модула за хибридни материјал на основу алифатичног полиуретана и 2,0 мас. % TiO₂, што је у складу са вредношћу *ИВВ* индекса и резултатима ТГ анализе.

У оквиру поглавља **Закључци**, аутор је разложно и јасно сумирао резултате истраживања и правилно формулисао закључке. Јасно је представљен научни допринос докторске дисертације изучавању и разумевању утицаја величине и природе честица неорганских пунила на примена својства хибридних полиуретанских материјала.

У писању ове дисертације, аутор је користио 182 литературна навода, који су цитирани на јасан и правилан начин у поглављу **Литература**. Избор референци је актуелан и примерен тематици која је проучавана.

У последњем поглављу под називом **Прилог**, дати су експериментални подаци добијени на основу резултата појединих метода и представљају допуну поглавља Експериментални део и Резултати и дискусија.

VI СПИСАК НАУЧНИХ И СТРУЧНИХ РАДОВА КОЈИ СУ ОБЈАВЉЕНИ ИЛИ ПРИХВАЋЕНИ ЗА ОБЈАВЉИВАЊЕ НА ОСНОВУ РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА У ОКВИРУ РАДА НА ДОКТОРСКОЈ ДИСЕРТАЦИЈИ

М23 – Рад у часопису међународног значаја:

1. Павличевић Ј, Шпиркова М, Бера О, Јовичић М, **Којић Д**, Месарош-Сечењи К, Будински-Симендић Ј, Утицај наночестица силицијум(IV)оксида на термичка и механичка својства нанокомпозита на бази алифатичних полиуретана, *Хемијска индустрија*, 72, **2018**, 215-227.

М33 – Саопштење са међународног скупа штампано у целини:

1. Kojić D, Pavličević J, Špirková M, Mészáros Szécsényi K, Aroguz A, Jovičić M, Budinski-Simendić J, Thermal stability and degradation of polyurethane elastomers based on polycarbonate diols, *XX YuCorr, Tara Mountain, Serbia, May 21-24, 2018, Proceedings*, 267-276.
2. Pavličević J, Špirková M, Kojić D, Jovičić M, Teofilović V, Bera O, Aroguz A, The influence of silica nanoparticles on the phase separation and thermal properties of polycarbonate-based polyurethane composites, *V International Congress “Engineering, Environment and Materials in Processing Industry”*, Jahorina, March 15-17, 2017, *Proceedings*, 530 – 537.
3. Aleksić V, Lazić N, Jovanović V, Pavličević J, Petrović Z, Kojić D, Tanasić J, Budinski-Simendić J, Synergistic effect of dual active fillers on the properties of elastomeric materials, *V International Congress “Engineering, Environment and Materials in Processing Industry”*, Jahorina, March 15-17, 2017, *Proceedings*, p. 1172 – 1181.
4. Kojić D, Pavličević J, Špirková M, Aroguz A, Jovičić M, Ikonić B, Budinski-Simendić J, Uticaj udela tvrdih segmenata na toplotna svojstva alifatičnih poliuretanskih elastomera, *XI Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska*, Teslić, November 2-3, 2018, прихваћено.
5. Kojić D, Pavličević J, Špirková M, Aroguz A, Jovičić M, Marinović-Cincović M, Budinski-Simendić J, Uticaj ZnO nanočestica na mehanička svojstva hibridnih funkcionalnih materijala na osnovu alifatičnih poliuretana, *XI International Scientific Conference Contemporary materials*, Banja Luka, Bosnia and Herzegovina, September 2 to 3, 2018, у штампи.

M34 – Саопштење са међународног скупа штампано у изводу:

1. Pavličević J, **Kojić D**, Špirkova M, Aroguz A, Jovičić M, Govedarica D, Ikonić B., The effect of TiO₂ particles on thermal properties of polycarbonate-based polyurethane nanocomposite films, 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, August, 27-30, Brasov, Romania, **2018**, Book of Abstract, 277.

M52 – Рад у часопису националног значаја:

1. **Kojić D**, Pavličević J, Jovičić M, Ikonić B, Mičić V, Aleksić V, Budinski-Simendić J, Strukturiranje alifatičnih poliuretanskih nanokompozita i ispitivanje njihovih dinamičko-mehaničkih i mehaničkih karakteristika. Anali poslovne ekonomije, 18, **2018**, 1-13.

M63 - Саопштење са скупа националног значаја штампано у целини:

1. **Kojić D**, Vukić N, Samardžija-Jovanović S, Erceg T, Jovičić M, Aleksić V, Ristić I, Mičić V, Strukturiranje ekološki prihvatljivih elastomernih kompozitnih materijala, XXIII Savjetovanje o biotehnologiji, Čačak, Srbija, Mart 11-13, **2018**, Zbornik radova, str. 299-304.

VII ЗАКЉУЧЦИ ОДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА

На основу изнесених теоријских претпоставки и експерименталних резултата, на крају су наведена најзначајнија запажања и потврде истраживања из области утицаја неорганских пунила на својства функционалних еластомерних материјала на основу алифатичних полиуретана. Овим свеобухватним мултидисциплинарним истраживањима остварени су следећи резултати:

- двостепеним преполимеризацијским поступком су добијени полиуретански филмови на основу поликарбонатног диола комерцијалне ознаке T5651 и различитог удела (0,0; 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 мас. %) сферичних микрометарских честица силицијум(IV)оксида (ознаке Сидистар T120).
- хемијска структура синтетисаних хибридних материјала и утицај различитог удела микрометарских честица SiO₂ на индекс водоничних веза, *IBB*, проучавани су ФТ-ИР спектроскопијом. Додатак 1,0 и 2,0 мас. % SiO₂ је довео до повећања *IBB* индекса у односу на неојачан узорак (са 80,5 на 83,3 % и 85,4 %, редом). Присуство већег садржаја честица SiO₂ микрометарских димензија (5,0 и 10,0 мас. %) је утицао на значајан пад *IBB* индекса синтетисаних полуретанских композита (за око 10 %, за узорак са највећим уделом SiO₂, у односу на немодификовани узорак).
- Микроскопским анализама (СЕМ и МАС) је потврђена равномерна расподела микрометарских честица у хибридних материјалима са малим уделом SiO₂ (1,0 и 2,0 мас.%), без присуства агломерације. Агломерација честица SiO₂ микрометарских димензија у структури добијених полиуретана је уочена при додавању већег удела пунила (5,0 и нарочито 10,0 мас. %).
- додатак микрометарских честица SiO₂ није значајно утицао на температуре преласка у стакласто стање, које су регистроване на 37,3±1 °С за све узорке, што је у складу са очекивањима, јер вредност *T_g* зависи искључиво од молских маса меких сегмената, односно поликарбонатног диола, која износи око 1000 g/mol.
- утврђено је побољшање термичке стабилности свих синтетисаних хибридних материјала на основу полиуретана и микрометарских честица у односу на неојачан полиуретан. Онсет температура, као и температуре максимума две фазе термичке разградње, расту повећањем удела SiO₂ (независно од формирања агломерата), за 28 °С, 38 °С и 27 °С, редом, за узорак са 10,0 мас. % SiO₂ (PU-T5651-10,0%T120), у односу на чисти узорак (PU-T5651-0,0). Осим тога, долази до значајног пораста температуре топљења, енталпије раскидања физичких веза, као и температуре кристализације и енталпије кристализације тврдих сегмената синтетисаних хибридних материјала са повећањем удела до 5 мас. % микрометарских честица SiO₂ у односу на немодификовани еластомерни материјал.
- ДМА анализом је утврђена независност температуре преласка у стакласто стање од тврдих сегмената и удела пунила синтетисаних хибридних материјала на основу алифатичних полиуретана и микрометарских честица SiO₂. На основу облика кривих зависности модула сачуване енергије синтетисаних полиуретанских композита од температуре, утврђено је да оне имају сличан ДМА профил као и температурна зависност модула сачуване енергије неојачаних

еластомера. ДМА анализом је, такође, уочена релаксација меких сегмената у међуфазној области на температурама од 20 до 50 °С. Регистровано је ширење платоа гумолике еластичности, у температурном опсегу од -20 до 115 °С, додатком микрометарских честица SiO₂ (највећи пораст је забележен за узорак са додатком 2,0 мас. % SiO₂). Раскидање физичких чворова мреже (топљење тврдих сегмената) је уочено на температури од око 110 °С. Резултати ДМА анализе су у складу са резултатима ДСЦ методе.

- хибридни материјали са 1,0 мас. % микрометарских честица SiO₂, а нарочито са 2,0 мас. % SiO₂, показују одлична механичка својства (Јунгов модул еластичности од 94,1±3,3 МПа, затезну чврстоћу у износу од 69,2±5,0 МПа, прекидно издужење од 1014±34%, и енергија кидања од 217,5±11,1 mJmm⁻³ за узорак ознаке PU-T5651-2,0%T120), што је у складу са добијеним вредностима *IBB* индекса, односно, ФТ-ИР анализом. Добре механичке карактеристике, заједно са одговарајућим термичким својствима, дају могућност примене хибридни материјала на основу алифатичних полиуретана и микрометарских честица SiO₂ као механички јаки и издржљиви премази, филмови у биомедицини или као амбалажни материјали.
- подаци о отпорности на растварање чистог еластомера и композита на основу полиуретана и 2,0 мас. % микрометарских честица SiO₂ указују на двостепени процес: бубрење и растварање (осим у води, где је током испитивања регистровано само бубрење). Додатак 2,0 мас. % SiO₂ је утицао на смањење брзине и максималне вредности бубрења полиуретанских хибрида у води, ацетону, толуену и хексану. Такође, присуство 2,0 мас. % SiO₂ довело је до смањења брзине растварања и смањења промене релативне масе растворених узорака у ацетону, толуену и хексану, што указује на повећање отпорности на растварање хибридни материјала на основу полиуретана и микрометарских честица SiO₂ у односу на отпорност неојачаног еластомера.
- коришћењем једноступеног поступка синтезе и додавањем различитог удела наночестица силицијум(IV)оксида пречника 7 или 40 nm (0,0; 0,15; 0,5; 1,0 и 3,5 мас. %) синтетисане су две серије нанокомпозита на основу полиуретана, ради испитивања утицаја додатка ове две врсте наночестица силицијум(IV)оксида, различите величине и специфичне површине, на термичку стабилност, термичку разградњу, век трајања и механичка својства.
- ФТ-ИР спектроскопијом је проучавана хемијска структура хибридни материјала и утицај различитог удела наночестица SiO₂ на индекс водоничних веза. На основу вредности *IBB* индекса, уочено је да додаток наночестица силицијум(IV)оксида смањује раздвајање фаза, које је израженије у присуству наночестица већих димензија (пречника 40 nm), и на тај начин утиче на погоршање механичких својстава синтетисаних еластомера. Нанокомпозит на основу полиуретана који садржи 0,15 мас. % пунила мањих димензија (пречника 7 nm) има сличну вредност *IBB* индекса, која износи 78,9 %, у односу на чисти полиуретан чија је *IBB* вредност 80,5 %, због чега се може претпоставити да узорци PU-T5651-0,15%A380 и PU-T5651-0,0 имају слична механичка својства.
- додаток мањих наночестица силицијум(IV)оксида (пречника 7 nm) не утиче на сам механизам реакције деградације, указујући на хомогеност присутних наночестица овог типа у полиуретанским еластомерима. Присуство наночестица SiO₂ мањих димензија знатно побољшава термичку стабилност, повећавајући температуру почетка деградације са 286 °С, за неојачан еластомер, до 303 °С, за хибридни материјал са 3,5 мас. % овог пунила.
- утврђено је постојање интеракције наночестица SiO₂ мањих димензија (пречника 7 nm) са тврдим и меким градивним блоковима, на основу повећања температуре максималне брзине првог и другог ступња термичке деградације полиуретанских еластомера, повезаних са раскидањем уретанских веза из тврдих сегмената и разградњом меке фазе.
- установљен је негативан ефекат додатка наночестица силицијум(IV)оксида на механичка својства нанокомпозита на основу алифатичних полиуретана. Еластомери модификовани додатком мањих честица SiO₂ имају веће вредности затезне чврстоће, прекидног издужења, Јунговог модула еластичности и тврдоће у односу на нанокомпозите који садрже пунило већих димензија.
- синтетисани су и хибридни материјали на основу полиуретана и различитих удела хидрофилних наночестица Al₂O₃ (0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 мас. %) и хидрофобних наночестица Al₂O₃ (0,5 и 1,0 мас. %), једноступеним поступком синтезе. Структура добијених нанокомпозита је потврђена резултатима ФТ-ИР анализе. Такође, на основу ФТ-ИР анализе је израчунат и индекс водоничних веза (*IBB*). Уочен је пораст вредности *IBB* индекса за узорке са додатком 0,5 мас. % хидрофилних наночестица Al₂O₃ у односу на неојачан еластомер. Даље повећање садржаја

неорганског пунила Al_2O_3 доводи до смањења вредности *IBB* индекса, што је у складу са добијеним резултатима механичких испитивања.

- утврђено је да температура преласка у стакласто стање еластомерних нанокмозита на основу полиуретана и честица Al_2O_3 , не зависи од модификације пунилама, и регистрована је за све узорке на температурама између $-36\text{ }^\circ\text{C}$ и $-34\text{ }^\circ\text{C}$. Уочено је да модификација хидрофилним или хидрофобним Al_2O_3 наночестицама нема ефекта на промену температурног интервала релаксације аморфне фазе, детектованог између $30\text{ }^\circ\text{C}$ до $70\text{ }^\circ\text{C}$, али утиче на промену одигравања њеног механизма. Вредности енталпије релаксације хибридних материјала расту додатком хидрофобног пунила, док додаток хидрофилних наночестица алуминијум(III)оксида доводи до опадања вредности ΔH_{rel} , указујући на могућност да је модификацијом хидрофилним Al_2O_3 пунилом остварена њихова интеракција са ланцима макродиолне компоненте у дифузној области између меких и тврдих сегмената, и на тај начин повећан степен мешања фаза.
- додаток наночестица алуминијум(III)оксида је утицао на механизам процеса топљења тврдих сегмената који се одиграва изнад $100\text{ }^\circ\text{C}$, док није уочена зависност температуре топљења хибридних материјала од удела и природе коришћених пунила.
- поређењем топлотне проводљивости полиуретанских хибридних материјала добијених применом поступка за одређивање λ вредности на основу ДСЦ података, утврђена су лошија изолациона својства полиуретанских нанокмозита са хидрофобним пунилом у односу на изолационе карактеристике хибридних материјала модификованих хидрофилним алуминијум(III)оксидом при истим масеним уделитема. Полиуретански еластомер који садржи 1,0 мас. % хидрофилних наночестица алуминијум(III)оксида поседује најбоља изолациона својства, односно најмању вредност λ , која износи $0,034\text{ W/mK}$.
- уочено је да присуство мале количине хидрофилних наночестица алуминијум(III)оксида (0,5 мас. %) утиче на побољшање вредности механичких својстава хибридних материјала на основу полиуретана у односу на чисти узорак: затезне чврстоће (са $41,58$ на $50,11\text{ MPa}$), Јунговог модула еластичности (са $53,38$ на $54,28\text{ MPa}$), и максималног издужења (са 450 на $462\text{ }%$). Код полиуретанских филмова са 1,0; 2,0 и 3,0 мас. % хидрофилних наночестица Al_2O_3 је уочено драстично опадање вредности механичких својстава, што је у складу са резултатима добијеним за индекс водоничних веза.
- хибридни материјали на основу полиуретана и додатком различитих удела наночестица титан(IV)оксида (0,5; 1,0 и 2,0 мас. %) су успешно добијени применом једноступеног поступка синтезе. Применом ФТ-ИР анализе је утврђен пораст индекса водоничних веза синтетисаних нанокмозита на основу полиуретана повећањем удела наночестица TiO_2 (од $72,4\text{ }%$ за немодификовани еластомер, до $83,5\text{ }%$, за узорак са 2,0 мас. %).
- методом микроскопије атомских сила је потврђена равномерна дистрибуција наночестица TiO_2 у хибридних материјалима без значајних доказа о агломерацији. Резултати добијени применом МАС методе показују да се нанокмозити разликују од полиуретана без додатка пунила, по хрпавости, али и по фазном одступању. Узорак без додатог пунила има глатку и хомогену површину, док нанокмозит са 2 мас. % TiO_2 има најхрапавију површину ($R_{\text{maks}}=3770\text{ nm}$).
- температуре почетка разградње, T_{onset} , хибридних материјала на основу полиуретана и наночестица TiO_2 значајно се померају ка вишим вредностима (са $325\text{ }^\circ\text{C}$, за полиуретан без наночестица TiO_2 , на 344 , 351 и $363\text{ }^\circ\text{C}$, за узорке са 0,5; 1,0 и 2,0 мас. % TiO_2 , редом). Детектован позитиван утицај присуства наночестица пунила на термичку стабилност припремљених нанокмозита се може објаснити постигнутом равномерном дистрибуцијом честица TiO_2 у полиуретанској матрици. Остатак термичке разградње, регистрован на $600\text{ }^\circ\text{C}$, расте са порастом удела наночестица TiO_2 , са 8,9 мас. % за неојачан еластомер, до 12,0 мас. % за узорак са 2,0 мас. % TiO_2 .
- температура преласка у стакласто стање хибридних материјала, без и са додатком наночестица TiO_2 , је регистрована на око $-36\text{ }^\circ\text{C}$, што одговара претходним резултатима који су показали да вредност T_g зависи само од меких сегмената (молске масе и врсте поликарбонатног диола). Незнатна промена вредности T_g према нижим температурама (од око $-1\text{ }^\circ\text{C}$) забележена је за узорке са додатком 1,0 и 2,0 мас. % наночестица TiO_2 . Ендотермни пик који је уочен на кривама температурне зависности укупног и неповратног топлотног протока, у опсегу између 25 и $70\text{ }^\circ\text{C}$, одговара релаксацији меких сегмената у дифузној фази између меких и тврдих сегмената. Постојање три ендотерма на високим температурама, у области од 110 до $180\text{ }^\circ\text{C}$, на кривама температурне зависности повратног протока топлоте, је повезано са топљењем тврдих

сегмената и почетком нестајања водоничних веза као чворова физичког умрежавања. Додатак наночестица TiO_2 утиче на померање температуре топљења тврдих сегмената ка вишим вредностима, које је проузроковано смањењем уређености кристалних области.

- установљено је да термичка проводљивост хибридних материјала на основу полиуретана и наночестица TiO_2 расте додатком наночестица TiO_2 (са 0,069 за неојачани еластомер, до 0,210 W/mK за узорак са 1,0 мас. % TiO_2).
- најбоља механичка својства су утврђена за хибридни материјал на основу полиуретана са 2,0 мас. % TiO_2 (вредност прекидне чврстоће од 49,16 МПа, Јунговог модула еластичности од 65,39 МПа и максималног издужења од 437 %). Највећи пад затезне чврстоће је уочен код полиуретанског филма са најмањим уделом наночестица TiO_2 (0,5 мас. %).
- ТГ анализа је показала побољшање термичке стабилности свих синтетисаних еластомерних материјала на основу алифатичних полиуретана и различитих врста неорганских пунила, без обзира на тип и структуру коришћене макродиолне компоненте.
- ДСЦ анализом свих синтетисаних хибридних материјала је утврђено да не долази до значајне промене температуре преласка у стакласто стање T_g полиуретанских еластомера, без обзира на врсту и удео пунила, али је забележен позитиван утицај додатка неорганских честица на температуру релаксације меких сегмената и температуру топљења тврдих сегмената, код свих хибридних материјала.
- Како додатак одређене количине неорганских честица може имати негативан утицај на механичка својства хибридних материјала, неопходно је веома пажљиво извршити структурирање полиуретанских еластомера, односно, одабир врсте и односа полазних компоненти, услова и поступка синтезе, како би се добили функционални хибридни материјали са одговарајућим својствима за специјалне намене.

VIII ОЦЕНА НАЧИНА ПРИКАЗА И ТУМАЧЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА

Докторска дисертација Дејана Којића, мастер инжењера технологије, под насловом „Структурирање функционалних хибридних материјала на основу алифатичних полиуретана и неорганских пунила“ произашла је из веома обимног теоријског и лабораторијског истраживања. Експериментално добијени резултати истраживања су актуелни, јасно, систематично и прегледно приказани у табелама и дијаграмима, и правилно протумачени на основу литературних података и теоријских сазнања из истраживане научне области.

IX КОНАЧНА ОЦЕНА ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ:

- Да ли је дисертација написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме
Дисертација је написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме.
- Да ли дисертација садржи све битне елементе
Дисертација садржи све битне елементе.
- По чему је дисертација оригиналан допринос науци

Дисертација је урађена на научно коректан и стручан начин, тема је актуелна, а добијени резултати и изведени закључци представљају јасан допринос науци на фундаменталан и практичан начин. Циљеви рада, постављени пре почетка истраживања, успешно су испуњени. Ова дисертација је правилним избором полазних компоненти, услова синтезе и додатка пунила, дала нова сазнања о добијању полиуретанских хибридних материјала за специјалне намене у различитим индустријама. Структурирањем хибридних материјала на основу алифатичних полиуретана и неорганских пунила постигнут је, осим научног доприноса, и практичан значај рада за развој полиуретанских еластомера. Испитивањем њихових физичких, термичких, динамичко-механичких и механичких карактеристика који им омогућују широк опсег примене као материјали за специјалне намене. Добијени резултати о утицају хемијске структуре хибридних материјала, односа меких и тврдих сегмената и додатка различитих честица пунила на термичку стабилност и разградњу, отпорност на растварање, као и на изолациона, топлотна, динамичко-механичка и механичка својства су

веома значајни за примену термполастичних полиуретанских еластомера у медицини, индустрији намештаја, грађевинарству и другим индустријама. Научни допринос резултата истраживања верификован је објављивањем радова у међународним и националним часописима, као и излагањем резултата на међународним и националним скуповима у целини и изводу.

- Недостаци дисертације и њихов утицај на резултат истраживања
Недостаци дисертације нису уочени.

X ПРЕДЛОГ:

Комисија позитивно оцењује докторску дисертацију кандидата **Дејана Којића, мастер инжењера технологије**, под називом „**Структурирање функционалних хибридних материјала на основу алифатичних полиуретана и неорганских пунила**“ и предлаже да се прихвати ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ, а кандидату одобри одбрана дисертације.

ПОТПИСИ ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ

др Мирјана Јовичић, ванредни професор,

Технолошки факултет Нови Сад, председник комисије

др Јарослава Будински-Симендић, редовни професор,

Технолошки факултет Нови Сад, ментор

др Јелена Павличевић, ванредни професор,

Технолошки факултет Нови Сад, ментор

др Милена Мариновић-Цинцковић, научни саветник,

Институт за нуклеарне науке „Винча“, Београд, члан

др Перо Дугић, редовни професор

Технолошки факултет Бања Лука, члан

НАПОМЕНА: Члан комисије који не жели да потпише извештај јер се не слаже са мишљењем већине чланова комисије, дужан је да унесе у извештај образложење односно разлоге због којих не жели да потпише извештај.