

УНИВЕРЗИТЕТ У ИСТОЧНОМ САРАЈЕВУ
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ

ИЗВЈЕШТАЈ О ОЦЈЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ

1. Датум и орган који је именовao Комисију:

05.05.2016. год., 56. сједница Научно-наставног вијећа Технолошког факултета Универзитета у Источном Сарајеву

2. Састав Комисије са назнаком имена и презимена сваког члана, звања, назива уже научне области за коју је изабран у звање, датума избора у звање и назива факултета, установе у којој је члан Комисије запослен:

Др Војисав Алексић, ванредни професор, **ментор**, Хемијске технологије, 2013. год.,
Технолошки факултет Зворник, Универзитет у Источном Сарајеву

Др Јарослава Будински-Симендић, редовни професор, **коментор**, Синтетски полимери, 20.
Технолошки факултет, Нови Сад, Универзитет у Новом Саду

Др Перо Дугић, ванредни професор, **члан**, Органска хемијска технологија, 2011. год., Технолошки факултет, Универзитет у Бања Луци

Др Зоран Петровић, доцент, **члан**, Хемијске технологије, 2013. год., Технолошки факултет Зворник, Универзитет у Источном Сарајеву,

Др Јелена Павличевић, доцент, **члан**, Хемијско инжењерство 2012. год. Технолошки факултет, Нови Сад, Универзитет у Новом Саду

II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ

1. Име, име једног родитеља, презиме:
ЗОРАН (Драго) БЈЕЛОВИЋ

2. Датум рођења, општина, држава:
14.08.1951. Фоча, БиХ

3. Датум одбране, мјесто и назив магистарске тезе: 29.12 2005. године, Технолошки факултет Нови Сад, „Реологија модел нафте,,

4. Научна област из које је стечено академско звање магистра наука:
Хемијско инжењерство

III НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

„Структурирање полиуретанских материјала на основу ричинусовог уља као полиолне компоненте“

IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Историјат одобравања докторске дисертације:

- На сједници ННВ-а Технолошког факултета Зворник, од 30.05.2014. године, прихваћен је Захтјев бр. 995/14 за оцену научне заснованости теме и подобности кандидата за изра докторске дисертације Мр Зорана Бјеловића;
- На XXIX сједници ННВ ТФ Зворник, од 17.07.2014. године усвојен је Извјештај Комисије бр. 1216/14 о оцјени подобности теме за израду докторске дисертације кандидата Мр Зорана Бјеловића и именовани су ментор др Војислав Алексић, ванр.проф. и коментор др.Јарослава Будински Симендић, ред.проф.Технолошки факултет Нови Сад
- Сенат Универзитета у Источном Сарајеву на XXXII сједници од 22.09.2014. године донио Одлуку бр 01-С-246-XXXII/14 о прихватању Извјештаја Комисије о оцјени подобности теме и кандидата;
- ННВ ТФ Зворник на 56. сједници, од 05.05.2016.год., формирало је Комисију за преглед, оцену и одбрану урађене докторске дисертације.

Докторска дисертација мр Бјеловић Зорана је веома прегледно и јасно изложена у седам целина са наведеном листом слика и табела.

1. Увод
2. Досадашња позната истраживања
3. Циљеви истраживања
4. Методе истраживања
5. Резултати, дискусија и научни допринос истраживања
6. Закључци
7. Литература

Докторска дисертација мр Зорана Бјеловића написана је на 115 страна А4 формата, садржи 66 слика, 13 табела и 105 литературних навода. На почетку дисертације дати су абстракти рада на српском и енглеском језику. Систематски су обрађене све целине везане за предмет и значај истраживања.

У УВОДУ је указано да је при синтези и структурирању полимерних материјала за специјалне намене изузетно значајно знати како "природа" у току биосинтезе дизајнира своје биокompatитне и умрежене материјале, као агрегате макромолекула на наноскали и осталим дискретним местима димензионалности. Истакнут је и значај разумевања и познавање односа настајање – структура – својства полимерних мрежа представља сталан изазов и веома је важно у циљу сазнања свеукупних догађања у реалној мрежи полиуретана и добијања жељених својстава посматраних материјала, а тиме и подручја њихове примене. Утицај структуре прекурсора се огледа кроз топологију касније остварених чворова мреже, али и кроз специфичне интеракције које могу настати у добијеним материјалима. За примену, суштински је значајно да се унапред предвиди настајање и нестајање специфичних интеракција, као и топологија чворова, које условљавају понашање материјала при различитом дејству поља у условима примене.

У делу ДОСАДАШЊА ПОЗНАТА ИСТРАЖИВАЊА први аспект је био да се прикажу начини настајања полимерних мрежа на основу различитих прекурсора. Истакнуто је да и веома мале нијансе у променама структуре, реактивности и функционалности одабраних реакционих компоненти, начину и условима синтезе, имају утицаја на ток реакције умрежавања и квалитет производа. Умрежавање се може постићи на различите начине - од стварања прожимајућих мрежа, мрежа са физичким или хемијским чворовима. Развој вишефункционалних умрежавајућих прекурсора довео је до напретка у технологији добијања савремених врста материјала услед утицаја њихове структуре на архитектуру мреже и топологију чворова. Други аспект теоретског прегледа постојећих сазнања у области односио се на реакционе механизме код добијања полиуретанских

материјала, јер осмишљавање њихове структуре и својстава даје могућност добијања веома различитих материјала, од тврдих пена до изузетних еластичних материјала. Код настајања полимерних мрежа присуство бесконачног молекула изнад тачке гела и ограничен број експерименталних метода за испитивање структуре полимерних мрежа су главни разлози за постављање теоријских релација које могу да помогну у технолошким поступцима добијања полиуретанских материјала. При добијању полиуретанских материјала, поред хемијских, одигравају се и процеси уређивања надмолекулске структуре. Код термопластичних полиуретана, физичке попречне везе се уводе преко тврдих сегмената који своју крутост дугују уретанским или карбамидним везама. Трећи део теоретског прегледа односи се на значај добијање материјала на основу обновљивих сировина. Чињеница да се производи код којих је нека од реактивних компоненти добијена из обновљивих сировина значи да се добијени материјали укључују у кружни ток материје у природи је и основна предност је у односу на највећи део синтетских производа на бази нафте. Дат је и приказ добијања полиуретана и полиуретанских хибридни материјала различитим технолошким поступцима применом рициносовог уља као полиолне компоненте као и начина добијања материјала за специјалне намене поступцима хемијског модификовања рициносовог уља. Трећи аспект односио се на добијање хибридни и нанокомпозитних материјала, јер је мотивација индустрије и науке је вођена жељом за развојем нових композитних материјала који имају јединствена механичка, термичка, термо-механичка, електрична и термо-електрична својства са могућношћу да помогну у решавању проблема околине, као што су проблем са простором, са аутомобилима, електроници и инфраструктури, и наравно, они ће бити будући изазов у науци о материјалима и хемијским технологијама. Карактеризација структуре и могућност манипулације у току добијања нано-композита представљају велике изазове са експерименталне тачке гледишта. Испитивање ових материјала је углавном емпиријско и крајњи степен контроле њихових својстава није још у потпуности остварив.

У ЦИЉЕВИМА ИСТРАЖИВАЊА је узимајући у обзир да су одрживост, обновљивост, еко-ефикасност као и принципи "зелене хемије" савремени концепти који подстичу развој процеса код којих се минимално користе и ослобађају шкодљиве супстанце одабрано да се основни циљеви рада усмере на неколико аспеката структурирања полиуретанских материјала тј да се синтетишу полиуретанских материјала на основу рициносовог уља као полиолне компоненте. Предвидјено је било да се избором адекватних сировина оствари и очекивана топлотна стабилност у условима примене ових материјала и потврдио утицај нанопунила на побољшање топлотних својства насталих еколошки прихватљивих материјала. Синтезом полиуретана и неколико типова нанокомпозита са функционализованим пунилом претпоставило се добијање материјали изузетних својстава. Ојачањем нанопунилом титан(IV)оксидом предвиђено је остваривање побољшање механичких својства материјала. Избором различитих типова полазних реактаната циљ је био да синтетисани материјали буду подесни за примене у специфичним условима када се захтева дуг век експлоатације материјала на повишеним температурама и евентуално добра својства пригушења. Циљ је био да се проучи кинетика реакције добијања материјала помоћу диференцијалне скенирајуће калориметрије и применом Озава изоконверзијске методе.

У делу МЕТОДЕ ИСТРАЖИВАЊА дат је детаљан преглед коришћених сировина, поступак синтезе различитих типова полиуретанских материјала као и нанокомпозита на основу различитих изоцијаната и рициносовог уља као полиолне компоненте. Дат је и опис коришћених метода карактеризације добијених материјала.

У делу РЕЗУЛТАТИ, ДИСКУСИЈА И НАУЧНИ ДОПРИНОС ИСТРАЖИВАЊА је веома концизно и аргументовано дат приказ својстава добијених еколошки прихватљивих материјала. Истакнуто је и потврђено да је при пројектовању сировинског састава полиуретанских материјала изузетно важно познавати утицај стехиометријског баланса реактивних компоненти на структуру насталих полимерних мрежа. Како је теоретска функционалност полиолне компоненте тј коришћеног немодификованог рициносовог уља 3 синтетисани материјали су полимерне мреже са великом густином умрежења.

У делу ЗАКЉУЧЦИ наведени су најрелевантније констатације добијене теоретким приступом, експерименталним техникама и анализом резултата.

1. Катализованим и некатализованим реакцијама добијене су ковалентне полимерне мреже на основу три типа диизоцијаната 2,4-толуендиизоцијаната (TDI), изофорон диизоцијаната (IPDI), 1,6-диизоцијанатохексана (HDI) и једног типа циклотримерног полиизоцијаната (HDI_t) варирањем стехиометријског баланса реактивних група
2. Код избора изоцијанатних компоненти имало се у виду да ароматични изоцијанати показују знатно већу реактивност у поређењу са алифатичним или циклоалифатичним изоцијанатима. Наиме коришћење ароматичних изоцијаната даје знатно круће полиуретане у поређењу са алифатичним, али са смањеном оксидативном и UV стабилношћу. Тип и структура изоцијаната, као и позиција изоцијанатне групе утичу на реактивност са нуклеофилним реагенсима. Реактивност примарне и секундарне групе изофорондиизоцијаната је различита због стереоелектронске конфигурације и њихова реактивност зависи од реакционих услова као што је тип катализатора или присуство растварача.
3. У инжењерској пракси је посебно важно израчунавање кинетичких параметара реакције добијања полимерних мрежа јер они могу да дају путоказ за одредивање прозора прерадљивости ових типова материјала. Установљено је да при пројектовању сировинског састава полиуретана изузетно је значајно одредити утицај стехиометријског баланса реактивних компоненти на структуру насталих полимерних мрежа.
4. Развој релација настајање-структура-својства код полимерних мрежа на основу полифункционалних реактаната је сложеније него на основу двофункционалних реактаната поготову ако постоји могућност споредних реакција. Код настајања полимерних мрежа присуство бесконачног молекула изнад тачке гела и ограничен број експерименталних метода за испитивање структуре полимерних мрежа су главни разлози за постављање теоријских релација које могу да помогну у технолошким поступцима добијања ових материјала. Зато су веома значајни подаци добијени о полиуретанским материјалима на основу циклотримерног полиизоцијаната HDI_t.
5. Одређивана је кинетика реакције настајања полиуретанских мрежа како би се добили подаци неопходни за организацију реалних индустријских процеса производње, подешавање зона хладјења у случају егзотермних реакција. Наиме коришћењем вредности кинетичких параметара при узбору температуре и трајања реакције може се са мањим бројем експеримената пројектовати сировински састав полиуретанских материјала за одређене примене.
6. Установљено је да се променама типа диизоцијаната и катализатора може утицати на кинетичке параметре реакције добијања полиуретанских мрежа.
7. Енергија активације (E_a) при брзини загревања од 20°C/min за систем PU-TDI-1 са катализатором је 44,6 kJ/mol, док је најмања за систем са циклотримерним полиизоцијанатом са катализатором 39,7 kJ/mol, а највећа за систем PU-HDI-1 са катализатором 45,3 kJ/mol. Ред реакције реакција настајања полиуретана је у опсегу 0,87 до 1,39.
8. За реакциони систем рицинусово уље и толуендиизоцијанат без присуства катализатора степен реаговања од 90% постиже се за 35 мин на температури од 120°C, док се код система рицинусово уље и толуендиизоцијанат у присуству катализатора степен реаговања од 90% за исто време од 35 мин постиже на температури од 50°C.
9. На основу добијених вредности кинетичких параметара може се закључити да се са додатком катализатора значајно смањује енергија активације док је промена реда реакције незнатна.
10. Да би се проценила могућност дуготрајне примене у екстремним условима експлоатације материјала испитивање топлотне стабилности синтетисаних материјала било је остварено термогравиметријском методом.
11. Како подаци о термичкој деградацији омогућавају одредивање оптималних услова за поступке прераде полиуретана за једну серију полиуретана и нанокомпозита та титан(IV)оксидом у широком температурном интервалу анализирана је термичка разградња имајући у виду да се топлотна стабилност материјала иначе дефинише као специфична

температуре или временски температурни лимит у коме се материјал може користити без значајног нарушавања својстава (и одређује горњу границу прозора применљивости материјала).

12. Тврдоћа и затезна чврстоћа нанокompозита показале су исти тренд пораста са порастом удела пунила. Ова понашања могу се објаснити на основу повећања међумолекулске интеракције и ефикаснијег умрежавања са већим садржајем пунила. Мођумолекулске интеракције значајно утичу и на мобилност полимерних ланаца у ПУ еластомеру што проузрокује повећање вредности температуре преласка у стакласто стање.
13. Анализом TGA дијаграма установљено је да је почетна температура деградације полиуретанских материјала минимум 260 °C.
14. Установљено је да се порастом садржаја TiO₂, топлотна стабилност синтетисаних нанокompозита се повећава. Уколико се упореди са температуром декомпозиције чистог полиуретана пораст стабилности је за око 10°C чак и при најнижим садржајима TiO₂.
15. Код композита на основу TDI декомпозиција полиолне компоненте почиње на 370 °C док декомпозиција у азоту почиње на вишој температури, 410 °C. У атмосфери азота декомпозиција полиола има један широк пик, што имплицира да се естарска веза и декомпозиција алифатичног ланца одвијају симултано.
16. Својства пригушења за неколико типова ПУ материјала на основу различитих изоцијаната (ароматичног толуен диизоцијаната или алифатичног исофорон диизоцијаната) су анализирана. Додатак честица напунила титан(IV) оксида смањило је температуру преласка у стакласто стање T_g за 15.3°C, чак и при садржају од 1(w/w)%. То је последица специфичних интеракција нано честица са полимерном матрицом (чија је главна компонента рицинусово уље) која је омогућила већу покретљивост ланаца.
17. Тангенс угла губитака, танδ, је коришћен као мера својства пригушења материјала. Опсег температура пригушења је релативно широка. Материјали са добрим својствима пригушења имају разноврсне примене у авионској, аутомобилској и машинској индустрији јер смањују нежељену буку и спречавају вибрације које могу да доведу до разарања.
18. Установљена динамичко механичка својства синтетисаних материјала недвосмислено сугеришу да је рицинусово уље идеална замена за полиоле који се добијају из петрохемијских извора.

У делу ЛИТЕРАТУРА кандидат наводи 105 релевантних референци значајних за истраживања у овој дисертацији.

V ЗНАЧАЈ И ДОПРИНОС ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ СА СТАНОВИШТА АКТУЕЛНОГ СТАЊА У ОДРЕЂЕНОЈ НАУЧНОЈ ОБЛАСТИ

Потреба за ослобађањем индустрије полимерних материјала зависности од сировина, чији депои се све више празне, довела је до интензивног разматрања примене обновљивих алтернатива. Коришћење обновљивих сировина за добијање полимера, као што је биомаса, има и економске и еколошке погодности. Биоразградивост је својство полимера који поседују хидролизабилне везе попут анхидридних и естарских. Брига око заштите природе и очувања природних ресурса је стимулисала интересовање за полимере који се добијају из обновљивих сировина. Они имају еколошку погодност јер могу да се природно разграде у органска једињења, не ослобађајући притом никакве токсичне материје. Биоразградивост је само један од параметара који утичу на прихватљивост полимера добијених од сировина из природе. Одрживост, обновљивост, еко-ефикасност и принципи "зелене хемије" су концепти који подстичу развој процеса код којих се минимално користе и ослобађају штетне супстанце и представљају смернице у развоју полимерних материјала. Биљна уља су најобилнији биолошки извор и значајна сировина за добијање полиуретана услед бројних предности: инхерентне биодјеградабилности и изузетне чистоће. Јединствено својство рицинусовог уља је што садржи хидроксилиране триацилглицероле, који су погодна полиолна компонента за добијање ПУ. Дуги висећи ланци масних киселина дају флексибилност и хидролитичку отпорност насталим полиуретанским мрежама, а двострука веза која постоји може да послужи као центар за калемљење. Добијени материјали су компатибилнији са

природним влакнима у поређењу са другим полимерима, услед могуће реакције хидроксилних група које садрже влакна са изоцијанатном групом. Чињеница да се производи на бази обновљивих сировина потпуно укључују у кружни ток материје у природи је и њихова основна предност у односу на највећи део синтетских производа на бази нафте. Хемијске реакције изоцијаната које су основе добијања полиуретана веома су разноврсне. Разлог тога је изузетна реактивност изоцијанатне групе NCO потреба за ослобађањем индустрије полимерних материјала зависности од сировина, чији депои се све више празне, довела је до интензивног разматрања примене обновљивих алтернатива. Коришћење обновљивих сировина за добијање полимера, као што је биомаса, има и економске и еколошке погодности. Биоразградивост је својство полимера који поседују хидролизабилне везе попут анхидридних и естарских. Брига око заштите природе и очувања природних ресурса је стимулисала интересовање за полимере који се добијају из обновљивих сировина. Они имају еколошку погодност јер могу да се природно разграде у органска једињења, не ослобађајући притом никакве токсичне материје. Биоразградивост је само један од параметара који утичу на прихватљивост полимера добијених од сировина из природе. Одрживост, обновљивост, еко-ефикасност и принципи "зелене хемије" су концепти који подстичу развој процеса код којих се минимално користе и ослобађају штетне супстанце и представљају смернице у развоју полимерних материјала. Биљна уља су најобилнији биолошки извор и значајна сировина за добијање полиуретана услед бројних предности: инхерентне биодеграбилности и изузетне чистоће. Јединствено својство рициносовог уља је што садржи хидроксилиране триацилглицероле, који су погодна полиолна компонента за добијање ПУ. Дуги viseћи ланци масних киселина дају флексибилност и хидролитичку отпорност насталим полиуретанским мрежама, а двострука веза која лако ступа у реакцију са свим једињењима која садрже активан протон (диоли, алкохоли, вода, амини, киселине). Особност изоцијаната огледа се у томе што могу реаговати са самим собом формирајући димере или тримере изоцијанурате, а могу и да се полимеризују са самим собом градећи полиизоцијанате. Изузетна реактивност изоцијанатне групе разлог за веома честе пожељне или непожељне споредне реакције у току или након синтезе полиуретана, које укључују и реакције са водом и реакције насталих производа. Реакцијом уретана са изоцијанатом образује се трофункционална алофанатна група, а друга трофункционална група настаје циклотримеризацијом дајући изоцијанурат. Образовање трофункционалних група омогућава желирање и пораст густине умрежења. Трагови воде су често присутни у полиолима, нарочито у индустријским производима. Како је молска маса воде мала у односу на полиол, незнатни масени удели постају знатни на молској скали. Након издвајања CO_2 ствара се амин који реагује са изоцијанатом и даје двофункционалну уреа групу, што значи продужавање ланаца. Настајање трофункционалне групе из урее и изоцијанатне групе такође омогућава умрежавање. Познавање суштинских структурних параметара који карактеришу полиуретанске материјале је веома значајно, јер осмишљавање њихове умрежене структуре даје могућност добијања веома различитих материјала, од тврдих пена до изузетних еластичних материјала. Одабиром одговарајућих услова синтезе полиуретана, врсте прекурсора мреже, катализатора и односа полазних компоненти, може се предвидети њихова структура, а тиме и коначна својства материјала. Са аспекта науке о материјалима прекурсори мрежа су "молекули-станишта" функционалних група специфичне тополошке расподеле који суштински диктирају понашање формираних чворова мреже у једностепеним или вишестепеним поступцима умрежавања. Брз развој технологије добијања полиуретанских производа може се приписати развоју катализатора који се примењују у технологијама добијања полиуретана. Развојем нових технологија, за структурирање својстава полиуретанских материјала користе се различити прекурсори мрежа. Прекурсори могу бити једноставне грађе или много чешће су то преполимери сложене структуре. Развој вишефункционалних умрежавајућих прекурсора довео је до напретка у технологији добијања савремених врста материјала услед утицаја њихове структуре на архитектуру мреже и топологију чворова. Код полиуретанских материјала постоје многи начини помоћу којих се може утицати на њихова крајња својства. На пример, линеарна и веома еластична полиуретанска влакна се добијају постизањем одговарајућег односа између тврдих и меких сегмената. Варијацијом удела функционалних ОН група, могу се постићи добра динамичко-механичка и топлотна својства. Веома мале промене у структури, реактивности и функционалности одабраних реакционих компоненти,

начину и условима синтезе, имају утицај на ток реакције умрежавања и квалитет готових производа. Многи чиниоци, као што су молекулске карактеристике, интеракције и структура фаза, на различите начине утичу на својства полиуретанских еластомера па је познавање тих односа пресудно за постизање жељених својстава. У зависности од поменутих чиниоца, полиуретански материјали се могу користити као пене, лепкови, боје и лакови, и на тај начин налазе велику примену у грађевинарству, у производњи премазних средстава, у индустрији намештаја и у производњи обуће. Такође, ови еластомери се користе и у области ентеријера, као добри изолациони материјали. Комбинација физичких својстава, хидролитичке стабилности и мале адсорпционе моћи омогућава и примену полиуретанских материјала у инжењерству ткива и за контакт са телесном течношћу. Одговарајућим структурирањем полиуретана (њихових хемијских, физичких, топлотних и механичких својстава) већ су остварени изванредни резултати и у области материјала за свемирску технологију, фармакологију и у грађевинарству за заштиту од буке и вибрација итд. Захваљујући одличним механичким својствима, полиуретански еластомери имају широк спектар примене, али не показују задовољавајућа топлотна својства у условима високих температура, што због могућности запаљивости отежава њихову примену изнад 90 °C. У циљу побољшања топлотних својстава, полиуретанске мреже се модификују додавањем веома стабилних изоцијануратних прстенова као чворова мреже. Са развојем нанометарских неорганских и органских пунила, омогућено је пројектовање нових композитних материјала са изразито побољшаним карактеристикама у односу на почетне компоненте. Припрема нанокомпозитних материјала представља научни и технички изазов. Промене у саставу материјала, контрола и реаранжирање атомске архитектуре, чистоћа материјала и интеграција наноелемената на атомској скали у традиционалним композитним материјалима указују да су се добила побољшана својства. Како су полимерни нанокомпозити стуб савремене индустрије полимерних материјала, трајност тих материјала у различитим условима експлоатације као и деградација након њиховог периода употребе су исто тако суштинско подручје истраживања. Насупрот постојећим нанокомпозитима, код којих се остварују претежно физичке везе између наночестица и полимерне матрице, код најновијих нанокомпозита се комбинују физичке и хемијске везе које омогућавају реалан напредак у својствима материјала. Најпознатије функционалне јединице или градбени блокови нанометарске скале тзв. тектони су: функционални силикати, органске глине, и угљеничне наноцеви. Наноматеријали имају бројне предности у поређењу са традиционалним материјалима услед могућности пројектовања добрих електричних, магнетних, оптичких и механичких својстава. Тако на пример индустријска опрема за пултрузију полиуретанских композитних материјала која мора да садржи опрему за одмеравање компоненти и затворени систем за ињектирање, те ј естог аизузетно важно знати за пројектовани сировински састав подесити зоне хладјења како би се формиларао композитни материјал који ће имати својства неопходно за специјалне намене.

VI ОЦЈЕНА ДА ЈЕ УРАЂЕНА ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА РЕЗУЛТАТ ОРИГИНАЛНОГ НАУЧНОГ РАДА КАНДИДАТА У ОДГОВАРАЈУЋОЈ НАУЧНОЈ ОБЛАСТИ

Основни циљевии овог рада су се односили на неколико аспеката структурирања полиуретанских материјала. Први циљ је био добијање еколошки прихватљивих материјала на основу ричинусовог уља као полиолне компоненте са адекватним прозором применљивости. Други циљ је био да се код пројектовања сировинског састава полиуретанских материјала на основу различитих изоцијаната као и њихових композита код катализованих и некатализованих поступака одреде кинетички параметри Озава поступком како би се добили драгоцени подаци за одабир процесних параметара тј. трајање умрежавања и подешавање температура у зонама хладјења или грејања у технолошким поступцима. При пројектовању сировинског састава узорака као и одабиру реакционих услова узете су у обзир чињенице да реакције изоцијаната могу бити убрзане повећањем температуре или додавањем катализатора и да разређивање реакционог система полиол-изоцијанат додавањем растварача успорава реакцију као и да се брзине реакције повећавају са повећањем поларности растварача. Како је познато је да се полиуретански нанокомпозити могу користити и у области биоразградиве електронике или амбалаже, јер могу спречавати електромагнетне сметње за

добијање неколико типова хибридних материјала било је предвидјено да се користи титан(IV) оксид који је познат по својој изразитој редокс способности и фотокаталитичкој активности. Његова UV отпорност у видљивом спектру, чини га погодним као нано пунило. Полимерни композити на основу ових пунила имају повећану топлотну стабилност. Да би се проценила могућност дуготрајне примене у екстремним условима експлоатације материјала испитивање топлотне стабилности синтетисаних материјала било је остварено термогравиметријском методом. Како подаци о термичкој деградацији омогућавају одређивање оптималних услова за поступке прераде полиуретана за једну серију полиуретанских материјала и нанокомпозита та титан(IV) оксидом било је предвиђено да се у широко температурном интервалу анализира термичка разградња применом термогравиметријске анализе имајући у виду да се топлотна стабилност материјала иначе дефинише као специфична температура или временски температурни лимит у коме се материјал може користити без значајног нарушавања својстава (и одређује горњу границу прозора применљивости материјала). Познато је из индустријске праксе да за комерцијалне примена испитивање топлотне стабилности обично укључује два нивоа. Први се односи на стабилизацију полимерног материјала изменом сировинског састава да би се добили материјали са жељеним нивоом термичке стабилности а који ће истовремено испуњавају све неопходне инжењерске захтеве материјала.

VII ПРЕГЛЕД ОСТВАРЕНИХ РЕЗУЛТАТА

Списак научних и радова који су објављени на основу резултата истраживања у оквиру рада на докторској дисертацији

Објављени радови у међународним часописима на Sci listi:

1. Bjelović Z., Ristić I., Budinski-Simendić J., Jovičić M., Pavličević J., Pilić B., Cakić S., "The investigation reaction kinetic for polyurethanes based on different types of diisocyanate and castor oil", *Hemijska industrija* 66 (2012) 841-851
2. Ristić I.S., Bjelović Z.D., Berta Hollo, Katalin Meszaros-Szecsényi., Jaroslava Budinski-Simendić, Lazić N., Kićanović M., "Thermal stability of polyurethane materials based on castor oil as polyol component", *Journal of Thermal Analysis and Colorimetry*, 111(2) 2013, pp 1083-1091.

Радови у међународним часописима на Sci листи до сада су цитирани 11 пута:

Објављени радови у водећим домаћим часописима

1. Budinski-Simendić J., Bjelović D. Zoran, Samardžija-Jovanović S., Aleksić V., H. Valentova, K. Meszaros Szecsényi, I. Krakovsky, "Toplotna stabilnost i svojstva amortizacije kod poliuretanskih materijala na bazi ricinusovog ulja", *Contemporary Materials*, 5-1(2014)64-68

Објављени радови на скуповима међународног и домаћег значаја значаја штампани у целини:

1. Bjelović Zoran, Samardžija-Jovanović S., Aleksić V., Mičić V., Petrović Z., J. Budinski Simendić, "Ricinusovo ulje biobased materijal za poliuretanske pripreme", III Međunarodni kongres za inženjerstvo životne sredine i materijale u prerađivačkoj industriji, Jahorina, BiH, 04.03.-06.03.2013., str.128-133
2. Zoran Belovic, Ivan Ristic, Mirjana Jovicic, Radmila Radicevic, Branka Pilic, Nevena Vukic, Jaroslava Budinski-Simendic Determination of reaction parameters for polymerization of castor oil with aromatic and cycloaliphatic diisocyanate, *Physical properties, Belgrade 2012*, p. 203-208
3. Bjelovic Zoran, Vukić Nevena, Ristić Ivan, Radičević Radmila, Teofilović Vesna, Aleksić Vojislav, Budinski-Simendić Jaroslava, "Ekološki i bezbednosni aspekti proizvodnje poliuretanskih materijala "10. Međunarodno savetovanje za rizik i bezbednosni inženjering, X International conference on „Risk and safety engineering, str. 28-34, Kopaonik, 26-30 januar 2015.
4. V. Aleksić, Z. Bjelović, M. Jovičić, I. Ristić, N. Budinski, V. Teofilović, Z. Petrović, J. Budinski-Simendić, "Uticaj tipa izocijanata na reakcionu kinetiku poliuretana dobijenih od ricinusovog ulja", Šesta međunarodna naučna konferencija, *Savremeni materijali 2013*, 4-6. juli 2013, Banja Luka

VIII ОЦЈЕНА О ИСПУЊЕНОСТИ ОБИМА И КВАЛИТЕТА У ОДНОСУ НА ПРИЈАВЉЕНУ ТЕМУ

Кандидат мр Бјеловић Зоран је успешно и у целости обавио истраживања која су предвиђена планом у пријави ове докторске дисертације. Добијени резултати проистекли из ових истраживања су презентовани прегледно, са логичним редоследом, и илустровани са одговарајућим табелама, сликама и дијаграмима. Рад у потпуности задовољава критерије научног приступа у тумачењу резултата истраживања. Рад је урађен сагласно поднесеној пријави. Рад садржи бројне релевантне податке којима су исказани резултати емпиријских истраживања остварених уз коришћење савремене опреме за карактеризацију полимерних материјала. Резултати истраживања су прегледно дати. Делови резултата истраживања који су публиковани у два часописа на SCI листи већ су достигли цитираност преко

11. Рад кандидата мр Бјеловић Зорана представља вредан допринос науци у области хемијских технологија и инжењерства материјала.

IX НАУЧНИ РЕЗУЛТАТИ ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ

Научни допринос резултата рада вишеструк, наиме применом великог броја експерименталних техника карактеризације синтетисаних еколошки прихватљивих полиуретана и нанокompозита установљено је да је ричиносово уље идеална замена за полиоле који се добијају из петрохемијских извора. Наравно биоразградивост је само један од параметара који утиче на прихватљивост полимера добијених од сировина из природе. Морају бити испуњени захтеви механичких и топлотних својстава материјала. Највећи изазов у производњи полиуретанских материјала коришћењем полиола из природних уља је управо могућност варијације незасићења која постоје у макромолекулским ланцима природних уља. Код структурирања полимерних материјала уз теоретске концепте неопходно је стално имати на уму реалне услове који могу да се остваре у индустријској производњи па било класичних или нових типова материјала. Својства полиуретана су изузетно зависна од структуре реактаната који се користе у за њихову производњу. Код ових материјала могу да буду присутне две врсте мрежа: хемијске која је зависна од реакционог механизма функционалности компонената полиола и изоцијаната и привремене мрежа која може да настане као резултат формирања водоничних мостова. Како подаци о термичкој деградацији омогућавају одређивање оптималних услова за поступке прераде анализа термичке разградње тј добијање експлицитних података о топлотној стабилности материјала која се дефинише као специфична температуре или временски температурни лимит у коме се материјал може користити без значајног нарушавања својстава те самим тим одређује горњу границу прозора применљивости материјала. Коришћењем динамичко-механичке спектроскопије одређивана је и температуре преласка у стакласто стање али и капацитет пригушења неколико типова материјала. Наиме материјали са добрим својствима пригушења имају разноврсне примене у авионској, аутомобилској и машинској индустрији јер смањују нежељену буку и спречавају вибрације које могу да доведу до разарања готових производа. Ова истраживања могу да буду значајна и за пројектовање сировинског састава полиуретанских пена са добрим релаксационим својствима погодне за

изолацију од буке и вибрација, јер се њихов фактор губитака и модул еластичности може контролисати мудрим избором сировинског састава и процесних параметара. Полимерни материјали на основу обновљивих сировина још увек нису постигли широку примену у индустрији због високе цене и ограничених својстава за специфичне услове експлоатације. Зато је проучавање и синтеза нових типова полиуретанских материјала са побољшаним механичким, еластичним и топлотним својствима веома значајна. Уношењем нанопунила TiO_2 добијени су хибридни материјали изузетних својстава. У инжењерској пракси је посебно важно израчунавање кинетичких параметара реакције добијања полимерних мрежа јер они могу бити путоказ за одређивање прозора прерадљивости материјала. Коришћењем вредности кинетичких параметара при узбору температуре и трајања реакције може се са мањим бројем експеримената пројектовати сировински састав полиуретанских материјала за одређене примене. У овом раду је наглашено да при пројектовању сировинског састава полиуретана фокус мора бити и одређивање утицаја стехиометријског баланса реактивних компоненти на структуру насталих умрежених материјала. Веома су значајни подаци добијени о полиуретанским материјалима на основу циклотримерног полиизоцијаната HDI. Развој релација настајање-структура-својства код полиуретанских мрежа на основу полифункционалних реактаната је сложеније него на основу двофункционалних реактаната поготову ако постоји могућност споредних реакција као што је то показано у теоретском делу рада.

X ПРИМЕЊИВОСТ И КОРИСНОСТ РЕЗУЛТАТА У ТЕОРИЈИ И ПРАКСИ

Ова докторска дисертација представља значајан и оригиналан научни допринос у области проучавања настајања полиуретанских мрежа и добијање еколошки прихватљивих материјала на основу биљних уља. Како је синтеза ових типова полиуретана веома сложена за индустријску производњу ових материјала неопходно одредити, оптималне процесне параметре који ће дати производе жељених механичких као и топлотних својстава. Добијени резултати истраживања се и практично могу применити. Наиме у инжењерској пракси је посебно важно израчунавање кинетичких параметара реакције добијања полимерних мрежа јер они могу буду путоказ за одређивање прозора прерадљивости ових типова материјала. Установљено је да при пројектовању сировинског састава полиуретана мора одредити утицај стехиометријског баланса реактивних компоненти на структуру насталих полимерних мрежа. Развој релација настајање-структура-својства код полимерних мрежа на основу полифункционалних реактаната је сложеније него на основу двофункционалних реактаната поготову ако постоји могућност споредних реакција. Код настајања полимерних мрежа присуство бесконачног молекула изнад тачке гела и ограничен број експерименталних метода за испитивање структуре полимерних мрежа су главни разлози за постављање теоријских релација које могу да помогну у технолошким поступцима добијања ових материјала. Зато су веома значајни подаци добијени о полиуретанским материјалима на основу циклотримерног полиизоцијаната HDI. Исто тако у индустријској пракси подаци о термичкој деградацији омогућавају одређивање оптималних услова за поступке прераде полиуретана. Како се полиуретански еластомери на основу биљних уља и различитих типова изоцијаната могу користити и као материјали за пригушење вибрација и изолацију, очекује се да добијени резултати нађу примену и у индустријској производњи, наравно узимајући у обзир и све аспекте заштите на раду коју захтева технологија полиуретанских материјала. Познато је да се полиуретански нанокompозити могу користити и у области биоразградиве електронике или амбалаже, јер могу спречавати електромагнетне сметње.

XI ОЦЈЕНА И ЗАКЉУЧЦИ

Докторска дисертација кандидата мр Бјеловић Зорана, дипломираног инжењера технологије, урађена је у складу са задацима који су постављени у пријави тезе. У изради ове дисертације кандидат је користио савремене принципе научног рада, умјешност и критичност у проучавању, истраживању и тумачењу резултата добијених истраживањем. Рад је јасно конципиран, сажет и експлицитан. Добијени резултати су резултат оригиналног рада и они су правилно и научно објашњени, па овај докторски рад представља допринос научном раду у области хемијских технологија и инжењерства материјала. Докторска дисертација нема недостатака који би утицали на њену коначну вриједност. Резултати истраживања су научно верификовани у водећим међународним и домаћим часописима.

На основу свега изложеног Комисија позитивно оцјењује урађену докторску дисертацију кандидата мр Бјеловић Зорана под називом: „**Структурирање полиуретанских материјала на основу ричинусовог уља као полиолне компоненте**“ и са задовољством предлаже ННВ Технолошког факултета Универзитета у Источном Сарајеву да се рад прихвати, и кандидату одобри одбрана истог.

ПОТПИСИ ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ:

Др Војислав Алексић, ванредни професор, Технолошки факултет, Зворник,
Универзитет у Источном Сарајеву, ментор

Др Јарослава Будински-Симендић, редовни професор
Технолошки факултет, Универзитет у Новом Саду, коментор

Др Перо Дугић, ванредни професор, Технолошки факултет,
Универзитет у Бања Луци, члан

Др Зоран Петровић, доцент, Технолошки факултет, Зворник,
Универзитет у Источном Сарајеву, члан

Др Јелена Павличевић, доцент,
Технолошки факултет, Универзитет у Новом Саду, члан