

УНИВЕРЗИТЕТ У ПРИШТИНИ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

Број:

Дана:

Косовска Митровица

ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ
ФАКУЛТЕТ
П Р И Ш Т И Н А

Примљено 07.04.2003.			
Орг. јед.	Број	Прилог	Вредност
	183/1		

НАУЧНО-НАСТАВНОМ ВЕЋУ ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКОГ ФАКУЛТЕТА

КОСОВСКА МИТРОВИЦА

Одлуком Декана Природно-математичког факултета Универзитета у Приштини, са ранијим седиштем у Крушевцу, од 27. јуна 2002. год. именовани само за **комисију за оцену и одбрану докторске дисертације** кандидата **мр Сузана Самарџије-Јовановић** под насловом: **“Енергетски ефекти промена састава полимерних смеша на бази етилен-пропилен-диен каучука и акрилонитрил-бутадиен каучука”**. Докторанд је асистент на Одсеку за хемију.

Пошто смо прегледали исправљени примерак докторске дисертације кандидата, а у складу са одредбама Закона о Универзитету и Статута Факултета, стручна комисија, доле потписана доставља Научно-наставном већу Факултета

ИЗВЕШТАЈ

Докторска дисертација кандидата изложена је на 113 странице са 60 таблица и 16 слика. **1. Увод** је дат на 2 странице, **2. теоријски део** на 36, **3. експериментални део** на 25, **4. резултати и дискусија** на 37, **5. закључак** на 4, **6. Summary** на 3, **7. Литература** на 5 и **8. Биографија** на 1 странице.

У уводу је истакнут значај рецептура нових технолошких процеса и пројектовања сировинског састава умрежавајућих система. У процесу умрежавања макромолекула, избором врсте и количине компонената и експерименталних услова добивају се умрежени материјали нових и бољих механичких и хемијских карактеристика. То је био мото наших истраживања. Будући да је највећи број полимерних материјала међусобно немешљив, или ограничено

мешљив, стога у процесима умрежавања добивају се, у правилу, производи претежно некрystalне структуре и хетерогеног стања. Циљ структурирања умрежавајућих материјала јесте добивање нових полимера, отуда и еластомера, за потребе убрзаног технолошког развоја. Од полазних каучука добијају се нови еластомери са својственим макромолекулима. Механизам процеса умрежавања и размрежавања праћен је реометарском методом, која је разрађена и прилагођена за ове сврхе. Суштина процеса умрежавања је хемијска реакција између етиленпропилендиен (ЕПДМ) и акрилонитрилбутадиен (НБР) каучука у различитим молским односима, у присуству изабраних убрзивача, активатора убрзивача, средстава за ојачавање, пунила и омекшивача. Значајно је познавање енергија активација процеса умрежавања, температура остакљивања, утицаја ваздуха на процес старења синтетисаних производа, чије су структуре одређиване методом инфрацрвене спектроскопије.

Теоријски део обухвата структурирање умрежавајућих система, у којима се раскидањем старих и настајањем нових хемијских веза изграђују умрежени материјали. Особине ових зависе од награђене матрице новог полимера, расподеле пуниоца у њој и природе узајамног дејства макромолекула и пуниоца. У суштини, особине синтетисаних полимера зависе од дисперзије и облика честица пуниоца, степена и услова пуњења, фазног и физичког стања полимера, природе његових ланаца и елемената награђене просторне мреже. Термодинамички посматрано, потребно је да узајамно адхезионо дејство полимера са површинама пунилаца буду јача од кохезије молекула полимера, да би се ојачали полимерни материјали. У умреженим материјалима присутне су кристалне и некрystalне структуре, као последица организације агрегата новонасталих макромолекула. Димензије и хемијске везе између макромолекула одређују грађу и особине синтетисаних макромолекула. За практичну употребу ових материјала важно их је оплеменити додацима. Да би процеси мешања и умрежавања били могући, потребно је имати одговарајуће промене енталпије, Гибсове енергије и ентропије, пошто су термодинамички критеријуми увек ваљани. Наравно, ови процеси су праћени мерљивим топлотним променама истраживаних система. У правилу, утицај температуре на кинетику умрежавања изражава се температурским коефицијентом умрежавања и константом брзине процеса. Количине додатака у умрежавајућој смеши одређују експлоатационе особине умрежених материјала. Умрежавање је вршено сумпорним системом умрежавања, које у својој постепености пролази кроз индукциони период, почетак и плато умрежавања и размрежавање. Облик графика, добивен реометарском методом, открива ове фазе умрежавајућег процеса. Тада се изграђују

сулфидни и полисулфидни мостови, који су градивни делови чворова мреже формираног полимера. Најпогоднији је радикалски механизам за тумачење процеса умрежавања. Детаљно је описано одређивање активационих енергија процеса умрежавања и размрежавања на различитим температурама, што је битно за утврђивање најбољих услова добијања еластомерних материјала. Термодинамика и кинетика процеса умрежавања праћена је одговарајућом математичком теоријом.

Експериментални део обухвата избор и опис макромолекула каучука који процесом умрежавања дају еластомерне материјале за специфичне услове експлоатације. У те сврхе је сачињено и испитано 54 умрежавајућа система по основу ЕПДМ и НБР каучука и њихових смеша са пунилима као што су чађ, природни и таложни силицијум-диоксид. Процеси синтезе праћени су претежно реометром у циљу одређивања брзине и механизма умрежавајућег процеса, како би се дошло до интерпретације утицаја додатака и изабраних каучука на ефикасност процеса, на механичке особине синтетисаних еластомера (модули, прекидна чврстоћа, издужење, еластичност, тврдоћа, хабање), које зависе од облика, величине и конституције молекула. Изучаван је утицај процеса старења синтетисаних материјала у ваздуху на различитим температурама. Потврђено је правило да је процес умрежавања ефикаснији што су вредности енергије активације умрежавања мање а за размрежавање веће. Последица тога су побољшане хемијских и механичких особина производа. Описани су начини припремања узорака, методе и уређаји за праћење тока процеса и испитивање квалитета умрежених материјала. Температура прелаза у стакласто стање догађа се испод температуре при којој полимери прелазе у чврсту стакласту структуру. При одређивању структуре синтетисаних еластомера коришћена је инфрацрвена спектроскопија, у којој апсорпција фотона одређених таласних дужина производи квантно осцилациловање карактеристичних група молекула, дајући апсорпционе инфрацрвене спектре, помоћу којих се долази до информација о грађи макромолекула.

У одељку **резултати и дискусија** дате су вредности промена механичких карактеристика током процеса умрежавања у присуству пунила, термодинамички скоро немешљивих полазних каучука, хемијски међусобно реактивних, при чему настају претежно хетерогена стања синтетисаних еластомера. Испитивани процес старења на вадуху се успорава додатком антиоксидативних средстава. У таблицама су дати вредности за енергије активације процеса умрежавања и размрежавања у одсуству и присуству пунила: чађ и оба силицијум-диоксида као бела пунила. Проблем одржавања

механичких карактеристика на дужи временски период решаван је избором молских односа умрежавајућих компонената. По основу датих резултата извештан је правилан избор састава умрежавајућих система, како пунила тако ЕПДМ И НБР каучука, појединачно и у њиховим смешама. Ова истраживања су омогућила сагледавање парцијалних утицаја особина каучука, пунилаца и технолошког поступка на механичке карактеристике умрежених еластомера. Постигнуте су високоеластичне карактеристике и јака адхезија између умрежавајућих супстанци. Умрежавање системом сумпора битно се смањује покретљивост макромолекула у граничном слоју са током процеса, што је последица повећаног степена умрежености, разградње полисулфидних мостова и изградње јачих угњеникових веза између макромолекула. То доводи до смањења температуре остакљивања и течљивости еластомера. Познавањем активационих енергија процеса умрежавања каучука и размрежавања еластомера, са и без пунилаца, може да се просуђује о ефикасности процеса, технолошке оправданости, практичне примене и економичности.

У закључку је, на основу истраживања и осмишљавања, истакнуто да је развијена кинетичка метода одређивања активационих енергија процеса умрежавања и размрежавања нових еластомерних материјала по основу немешљивих или ограничено мешљивих полазних компоненти. Брзине процеса и механичке карактеристике нових синтетисаних полимера указују на то да су достигнута боља својства у односу на умрежене материјале на бази појединачних каучука. Чађ и природни силицијум-диоксид смањују индуковано време умрежавања са порастом њиховог садржаја, док таложни силицијум-диоксид је скоро без утицаја. Брзина умрежавања траје дуже у случају система на бази ЕПДМ у односу на НБР каучук, док брзине умрежавања њихових смеша имају компромисне вредности и пропорционалне су количинама каучука, наравно и од количине додатих убрзивача. Код активних пунила, у односу на неактивна, процеси умрежавања су бржи, што је потврђено вредностима енергија активација. Само у случају таложног силицијум-диоксида није запажен процес размрежавања, стога у таквим случајевима није могуће одредити енергије активације, јер се повратна реакција уз високу енергијску баријеру. Повећање количине пунила у умрежавајућим смешама чине да механичке величине расту. Тиме се истиче значај сумпорног система за реакције премошћавања, расподела пунилаца и природа узајамног дејства макромолекула, и ових са пуниоцима на границама фаза и при формирања прелазних слојева. Нађене две температуре стакластог прелазна код смеша обају каучука, одређене ДСК методом, показују да су компоненте претежно задржале своју индивидуалност у већем или мањем степену, што се непосредно

одражава на разлике у физичком понашању и хемијској реактивности синтетисаних еластомера.

Кандидат има више објављених **стручних и научних радова** у области умрежавања еластомера. Издвајамо само део који су од важнијег интереса за одбрану докторске дисертације. [1] С. Самаржија, Б. Стојчева, Реометарско одређивање активационих енергија умрежавања еластомерних смеша на бази ЕПДМ каучука, 36. Саветовање Српског хемијског друштва, 388, Београд, 1994; [2] С. Самаржија, Б. Стојчева-Радовановић, Утицај пунила на кинетику процеса вулканизације еластомерних смеша, 37. Саветовање српског хемијског друштва, 276, Београд, 1995; [3] С. Самаржија-Јовановић, В. Јовановић, The effect of the carbon black (N990) mass proportions on the activation energy of crosslinking and reversion of acrylonitrile-butadiene compounds, 1. Међународна конференција - стање и перспективе истраживања и развоја хемијске и машинске индустрије, 81-88, Крушевац, 2001; [4] С. Самаржија-Јовановић, В. Јовановић, Ефекти промене састава умрежавајућих система на бази етиленпропилендиен и акрилонитрилбутатиен каучука на физичко-механичка својства, Конгрес инжењера, пластичара и гумара, СА-168, Чачак, 2002. и [5] С. Самаржија-Јовановић, В. Јовановић, Ефекти промене састава умрежавајућих система на бази етиленпропилендиен и акрилонитрилбутатиен каучука на енергије активације, процес умрежавања и размрежавања, Конгрес инжењера, пластичара и гумара, СА-172, Чачак, 2002.

По основу приложеног материјала и укупне анализе, **комисија**, у доле датом саставу, предлаже Наставно-научном већу Факултета

МИШЉЕЊЕ

Докторанд мр Сузана Самаржија -Јовановић је, у докторској дисертацији насловљеној на почетку, студиозно истраживала енергетске ефекте који прате реакције умрежавања нових еластомера на бази ЕПДМ и НБР каучука и њихових смеша, одређујући вредности активационих енергија процеса умрежавања и размрежавања помоћу реометарске методе. На квалитет и испитиваних карактеристика умрежених макромолекула првенствено утичу природа интеракције компонената, молски удели употребљених каучука, врста, тип и количина пунила, убрзивача, активатора убрзивача, температура умрежавања, процес старења на ваздуху. Дошло се до поузданих вредности механичких и хемијских величина које су непосредан одраз новонасталих умрежених материјала. На тај начин учињен је значајан допринос у погледу пројектовања сировинског састава и рецептура технолошког процеса. Описане егзактне методе, инструментација,

добивени резултати и осмишљена тумачења процеса умрежавања и размрежавања нових синтетизованих еластомера су суштина ових истраживања.

По основу података о кандидату, предмета и циља дисертације, основне хипотезе од које се полазило у истраживањима, примењених метода у истраживању, добивених резултата, практичног и научног доприноса, **мишљење** и **предлог комисије** јесте да, пошто су испуњени научни, стручни и законски услови, прихвати дисертацију у целости и **одобри процес одбране докторске дисертације**, ради стицања научног степена доктора хемијских наука.

Ментор је проф. др Новица Ракићевић.

Комисија

1. Проф. др Новица Ракићевић, председник
Природно-математички факултет, К. Митровица

Новица Ракићевић

2. Проф. др Јарослава Будински-Симендић, члан
Технолошки факултет, Нови Сад

Јарослава Будински-Симендић

3. Проф. др Милан Антонијевић, члан
Технички факултет, Бор.

Милан Антонијевић