

**УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ
НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ**

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата Милоша Томића

Одлуком бр. 35/303 од 21.09.2017. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Милоша Томића, мастер инжењера технологије, под насловом

**”Утицај хемијске модификације глина на структуру и својства
њихових епоксидних нанокомпозита”**

После прегледа достављене дисертације и других пратећих материјала и разговора са Кандидатом, Комисија је сачинила следећи

РЕФЕРАТ

1. УВОД

1.1. Хронологија одобравања и израде дисертације

- Школске 2012/2013 - Кандидат Милош Томић, мастер инжењер, је уписао докторске академске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, профил Хемија.
- На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду донета је одлука (број 35/23 од 28.01.2016.) о именовању чланова Комисије за оцену подобности теме и кандидата Милоша Томића, мастер инжењера, под предложеним називом „Утицај хемијске модификације глина на структуру и својства епоксидних нанокомпозита“.
- На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду донета је одлука (број 35/194 од 14.04.2016.) о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата Милоша Томића, мастер инжењера, за израду докторске дисертације под предложеним називом „Утицај хемијске модификације глина на структуру и својства епоксидних нанокомпозита“. За ментора је именована др Јасна Ђонлагић, ред. проф. Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду.
- На седници Већа научних области природних наука дата је сагласност (број 61206-2013/2-16 од 28.04.2016.) на предлог теме докторске дисертације Милоша Томића, мастер инжењера, под усвојеним називом „Утицај хемијске модификације глина на структуру и својства њихових епоксидних нанокомпозита“.
- На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду донета је одлука (број 35/303 од 21.09.2017.) о именовању чланова Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације Милоша Томића, мастер инжењера, под називом „Утицај хемијске модификације глина на структуру и својства њихових епоксидних нанокомпозита“.

1.2. Научна област дисертације

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације припадају научној области Хемијске науке и ужој научној области Хемија за коју је матичан Технолошко-металуршки факултет

Универзитета у Београду. Ментор је др Јасна Ђонлагић, редовни професор ТМФ-а (у пензији од 01.10.2017. године), која је на основу досадашњих објављених радова и искустава компетентна да руководи израдом ове докторске дисертације.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Милош Томић је рођен 30. 08. 1986. у Пожаревцу. Основну школу и гимназију завршио је у Великом Градишту. Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду уписао је школске 2005/06., а завршио 2010. године на студијском програму Органска хемијска технологија и полимерно инжењерство. Школске 2010/11. године је уписао мастер студије на Технолошко-металуршком факултету, студијски програм: Хемијско инжењерство. Одбраном мастер рада под насловом: „Епоксидне смоле ојачане модификованим глинама нанометарских димензија“ почетком 2012. године завршио је мастер студије са просечном оценом 9,63. Докторске студије, студијски програм Хемија је уписао школске 2012/13. на Технолошко-металуршком факултету под менторством проф. др Јасне Ђонлагић. На докторским студијама Милош Томић је положио све испите предвиђене планом и програмом, са просечном оценом 9,83. Завршни испит под називом: „Припрема, својства и примена епоксидних композита на бази модификованих наноглина“ је одбранио са оценом 10.

Од 1. октобра 2011. године Милош Томић је запослен у „Иновационом центру Технолошко-металуршког факултета“ као истраживач приправник, а у звање истраживач сарадник је изабран у јуну 2015. године. У периоду октобар 2011.–октобар 2012. учествовао је на пројекту под називом „Антикорозивни нанокompозити“ у оквиру сарадње Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду и фирме „Звезда-Хелиос“ из Горњег Милановца. А од октобра 2012. године Милош Томић је ангажован на фундаменталном пројекту Министарства просвете, науке и технолошког развоја: „Синтеза и карактеризација нових функционалних полимера и полимерних (нано)композита“ (број пројекта: ON 172062; руководилац: проф. др Иванка Поповић). Област научно-истраживачког рада Милоша Томића обухвата синтезу и карактеризацију полимера и полимерних нанокompозита, са посебним акцентом на анализу њиховог реолошког понашања. Од школске 2015/16. године ангажован је на извођењу експерименталних вежби из предмета Општа хемија I и Општа хемија II. Милош Томић је до сада публиковао седам радова у часописима међународног значаја, од чега један рад категорије M21a, два рада M21, два рада M22 и два рада M23. Девет радова је саопштио на скуповима националног и међународног значаја. Милош Томић члан је Српског хемијског друштва. Говори и пише енглески језик.

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Докторска дисертација кандидата Милоша Томића писана је на српском језику и садржи 187 страна А4 формата, 126 слика, 29 табела и 173 литературна навода. Докторска дисертација садржи следећа поглавља: *Резиме* (на српском и енглеском језику), *Увод*, *Теоријски део* (Епоксидна смола; Полимерни нанокompозити; Минерали глине; Припрема полимерних нанокompозита; Структура нанокompозита полимер/глина; Структура нанокompозита епоксидна смола/глина; Својства нанокompозита епоксидна смола/глина), *Експериментални део* (Материјали; Модификација монтморијонита; Припрема епоксидних нанокompозита; Припрема основне и завршне епоксидне превлаке; Карактеризација), *Резултати и дискусија* (Примена комерцијалних органоглина и Мт модификованог хексадециламиног при припреми епоксидних НК; Примена поли(амидоamina) као модификатора при припреми епоксидних НК; Примена органоглина при припреми комерцијалних епоксидних превлака), *Закључак*, *Литература* и *Прилог*. Кандидат је уз текст дисертације приложио и Биографију са списком објављених радова и додатке прописане

правилима Универзитета о подношењу докторских теза на одобравање. По форми и садржају докторска дисертација задовољава све стандарде Универзитета у Београду за докторску дисертацију.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

У **Уводу** дисертације је приказан предмет, садржај и значај истраживања, која обухватају развој нових епоксидних наноконтропозита са глинама као нанопуниоцима (НК) намењених за уградњу у премазе за заштиту металних подлога. Истакнут је значај креирања нових епоксидних наноконтропозита јер додаток органоглине у малим количинама у полимерну матрицу може значајно да побољша њихова реолошка, термичка, механичка, баријерна и заштитна својства. Посебана пажња је посвећена изучавању начина и ефикасности раслојавања минерала органоглина до нанометарских димензија у епоксидним НК. У истраживању су коришћене четири врсте органо-модификованих монтморијонита (органоглина) који су се разликовали у погледу количине и структуре модификатора. Указано је на важност хемијске модификације минерала глине за постизање добре компатибилности глине и епоксидне смоле. Такође, наведене су предности припреме НК дисперговањем органоглина у погодном растварачу, у односу на методу директног мешања претполимера епоксидне смоле и органоглина. Посебна пажња је била посвећена реолошким мерењима на дисперзијама претполимера епоксидне смоле и глине, као новој методи за процену степена дисперговања, односно екслоијације наноглина. Други веома важан аспект овог истраживања се односио на уградњу епоксидних наноконтропозита у комерцијалне превлаке и провера њихових адхезивних, механичких својстава и корозионе стабилности.

Теоријски део се састоји из осам потпоглавља. У првом потпоглављу (*Епоксидна смола*) је описана структура претполимера епоксидне смоле и умреживача, процес умрежавања, као и њихов утицај на структуру и својства формиране полимерне мреже. У другом делу (*Полимерни наноконтропозити*) је приказане структура и својстава полимерних наноконтропозита и нанопуниоца, а наведене су и предности НК у односу на микроконтропозите. У трећем потпоглављу (*Минерали глине*) су приказани састав и структура минерали глине, укључујући грађу монтморијонита (Мт) и модификацију Мт реакцијом јонске измене. У потпоглављу (*Припрема полимерних наноконтропозита*) су наведени поступци припреме наноконтропозита полимер/глина. Структура наноконтропозита полимер/глина и методе карактеризације НК (рендгенска дифракција (XRD), оптичка (ОМ) и електронска (SEM, TEM) микроскопија) су описане у петом поглављу (*Структура наноконтропозита полимер/глина*). У шестом потпоглављу (*Структура наноконтропозита епоксидна смола/глина*) је дат пресек досадашњих истраживања на тему утицаја типа хемијске модификације минерала глине и методе припреме контропозита на структуру НК епоксидна смола/глина. Седмо потпоглавље (*Својства наноконтропозита епоксидна смола/глина*) се бави реолошким својствима дисперзија епоксидна смола/глина, као и баријерним, заштитним, механичким и термичким својствима умрежених епоксидних контропозита у функцији садржаја органоглине, хемијске модификације минерала глине и методе припреме. Такође, у осмом потпоглављу (*Примена епоксидних НК при припреми заштитних превлака*) је дат преглед литературе која се односи на примену органоглина у комерцијалним епоксидним премазима за заштиту металних подлога.

У **Експерименталном делу** су описани материјали коришћени у истраживању: комерцијалне глине (Cloisite[®]Na⁺ (Na-Mt), Cloisite[®]30B (C30B), Cloisite[®]15A (C15A)), претполимер епоксидне смоле (DGEBA) и умреживач за епоксидне смоле поли(амидоамин). Детаљно је описана модификација натријум-монтморијонита (Na-Mt) реакцијом јонске измене у присуству хексадециламина (HDA-Mt органоглина) и поли(амидоamina) (PA-Mt органоглина). Органоглина HDA-Mt је синтетисана у присуству 1,1 CEC Na-Mt протонованог хексадециламина, а при синтези PA-Mt је варирана количина (1,1, 1,3, 1,75 n(NH)/CEC) и степен протоновања (75 %; 100 %) поли(амидоamina). Такође, описане су методе припреме епоксидних НК са 0,5–10 мас.% Мт (епрувете, слободни филмови, превлаке на челику) директним умешавањем Мт и претполимера епоксидне смоле (ДМ метода) на магнетној

мешалици и сонификацијом или претходним дисперговањем органоглина у погодном растварачу (СМ метода). Разређивач за комерцијалне епоксидне премазе и смеша ксилен/ДМФ(80:20) су коришћени као средства за бубрење органоглина. Такође, дат је поступак уградње 1–3 мас.% органоглине С30В у комерцијалне епоксидне превлаке (основна, завршна). Потом су наведене и објашњене методе које су коришћене за карактеризацију чистих органоглина, дисперзија Мт/разређивач и Мт/епоксидна смола и умрежених НК и превлака.

Поглавље **Резултати и дискусија** је организовано у три потпоглавља. У првом потпоглављу (*Примена комерцијалних органоглина и Мт модификованог хексадециламиног при припреми епоксидних НК*) приказан је рад на оптимизовању садржаја комерцијалне органоглине С30В у епоксидним нанокомпозитима варирањем концентрације у опсегу 1–10 мас.%, а коришћена је СМ метода припреме из разређивача. Организација Мт у дисперзијама С30В/епоксидна смола је испитана реолошким огледима, одређивањем првог перколационог састава (4,2 мас.%), испод ког се честице Мт налазе у облику индивидуалних слојева, и другог перколационог састава (7,2 мас.%), при ком је створена континуална мрежа честица Мт. Први и други перколациони састав је искоришћен за израчунавање броја слојева по тактоиду (26 односно 45 слојева) и односа веће и мање димензије (9,5 односно 5,5). Структурне анализе (XRD, SEM) су потврдиле висок степен диспергованости Мт и у умреженим НК (садржај С30В: 1–3 мас.%), добијеним из дисперзија са садржајем С30В испод првог перколационог састава, а доминирала је интеркаларна структура. Иако је током DMA мерења забележен пораст модула смицања сачуване енергије (G') НК са порастом садржаја С30В, узорак са 1 мас.% С30В се одликовао највећом температуром остакљивања (T_g) и хомогеношћу полимерне мреже. Пораст термичке стабилности НК и корозионе стабилности превлака НК на челику је потврдио баријерни ефекат диспергованих честица Мт. SEI мерењима (спектроскопија електрохемијске импеданције) су доказана најбоља баријерна својства према корозионом агенсу за НК са 1 мас.% С30В, а тестови апсорпције воде су потврдили најнижи коефицијент дифузије воде кроз овај композит. Адхезија и механичка својства НК на челику су значајно погоршана у присуству агрегата Мт, при садржају 5–10 мас.% С30В. Затим су приказани резултати испитивања утицаја типа органоглине (С30В, С15А, НДА-Мт) и методе припреме (ДМ метода/СМ метода из разређивача) на структуру и својства нанокомпозита при оптимизованом саставу (1 мас.%). Количина и структура модификатора у органоглинама су одредиле основно растојање, термичку стабилност органоглина и конфигурацију модификатора између слојева Мт, показано TG, FTIR и XRD анализама. Монтморијонит модификован примарним хексадециламонијум-јонима и кватернерним алкиламонијум-јонима са хидроксилним групама у структури (С30В) је показао афинитет да се диспергује (бубри) у разређивачу и умреженом НК, за разлику од веома хидрофобне С15А органоглине. Организација Мт и компатибилност органоглина са претполимером епоксидне смоле и растварачима су одредиле пораст реолошких параметара дисперзија Мт/разређивач и Мт/епоксидна смола. Компатибилност органоглина са разређивачем и епоксидном смолом је успешно описана анализом параметара растворљивости и Флори-Хагинс-овог параметра интеракције. Интеркаларна структура НК је доказана структурним анализама (SEM, XRD, TEM), а припремом НК из разређивача је повећан број интеркалираних честица и степен деагломерације Мт, у односу на композите добијене ДМ методом. Већи пораст основног растојања за НК са НДА-Мт ($\Delta d_{001}=2,6$ nm), у односу на НК са С30В ($\Delta d_{001}=2,3$ nm) и С15А ($\Delta d_{001}=0,35$ nm) органоглинама, и присуство ексфолираних слојева је праћено већим вредностима модула смицања сачуване енергије и модула еластичности у стакластом стању, хомогенијом структуром полимерне мреже и ефикаснијом корозионом заштитом челика, одређено DMA, огледима истезања и SEI анализом.

У другом потпоглављу (*Примена поли(амидамина) као модификатора при припреми епоксидних НК*) су представљени резултати карактеризације органоглина РА-Мт, синтетисаних у присуству различитих количина делимично и потпуно протонваног

поли(амидоamina) (РАА), и њихових НК. XRD анализом је показано да је током модификације Мт дошло до интеркалације РАА између слојева, а основно растојање је при количини РАА од 1,75 $n(\text{NH})/\text{CEC}$ достигло вредност од 2,46 nm. Интеракција поларних група РАА са слојевима Мт је потврђена FTIR анализом, док је TG анализа указала на снижење термичке стабилности органоглине са порастом садржаја модификатора. На основу резултата огледа бубрења у растварачима различите поларности и њиховим смешама и анализе параметара растворљивости, разређивач и смеша ксилен/ДМФ(80:20) су изабрани као средства за дисперговање РА-Мт органоглина током припреме композита. Примена разређивача при припреми композита са 1–5 мас.% РА-Мт је условила појаву великог броја агрегата Мт димензија 10–25 μm , уз стварање интеркаларне структуре ($\Delta d_{001}=1,9$ nm), показано OM и XRD анализама. Није констатовано значајно побољшање термичких, динамичко-механичких и затезних својстава код ових НК. Насупрот томе, структурне анализе (SEM, TEM) су показале да је дисперговање 0,5–3 мас.% РА-Мт органоглина различитог састава у нанокompозитима било олакшано применом смеше ксилен/ДМФ(80:20). Уградња 0,5–1 мас.% органоглине са 1,75 $n(\text{NH})/\text{CEC}$ РАА је довела до стварања претежно ексфолиране структуре, а мања количина модификатора у органоглини је фаворизовала стварање интеркаларне структуре (растојање између слојева: 1,8–3,3 nm). За НК са 0,5 мас.% РА-Мт је карактеристичан значајан пораст G' у области гумоликог понашања, T_g , хомогености полимерне мреже (DMA), затезне чврстоће и истезања при кидању (огледи истезања) и корозионе стабилности (SEI). Својства нанокompозита су додатно побољшана са порастом садржаја модификатора и броја слободних амино група у органоглини.

У трећем потпоглављу (*Примена органоглина при припреми комерцијалних епоксидних превлака*) је потврђена могућност примене НК у комерцијалним епоксидним превлакама. Заштитна својства система комерцијалних превлака током теста у сланој комори су била побољшана уградњом 1–3 мас.% С30В органоглине у основну и завршну епоксидну превлаку, док није било битне промене адхезивних и механичких својстава (тврдоћа, еластичност).

У поглављу **Закључак** су наведени најважнији закључци изведени на основу испитивања изложених у претходним поглављима.

Поглавље **Литература** садржи 173 литературна навода из области истраживања и покрива све делове докторске дисертације.

У **Прилогу** су приказани резултати који су изостављени у поглављу (*Резултати и дискусија*).

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Последњих година полимерни НК са наноглинама као пуниоцима су привукли велику пажњу академске и индустријске јавности пошто се додатком малих количина (≤ 5 мас.%) наночестица глине у полимерну матрицу значајно побољшавају механичка, термичка, реолошка, а посебно баријерна и заштитна својства полимера. Ово се приписује пре свега, развијеној површини минерала глине, као и њиховим структурним карактеристикама. Микрокомпозити углавном захтевају велике количине (> 10 мас.%) неорганских пуниоца (талк, калцијум-карбонат) да би обезбедили жељена својства, а сувише високи садржаји микропуниоца могу узроковати и слабљење својстава услед међуповршинске некомпатибилности пуниоца и полимера. Предност коришћења глина у полимерним НК у односу на друге нанопуниоце јесте што су доступни у великим количинама при релативно ниској цени, модификација њихове површине је једноставна и лако се контролише, а слојевита структура наночестица пружа изражен баријерни ефекат према гасовима и јонима. Монтморијонит минерал глине је веома атрактиван за примену код полимерних НК, у односу на друге минерале глине, јер поседује велику специфичну површину (700–800 m^2/g), велики

однос веће и мање димензије (70–150) и велику способност дисперговања. Наноконтрополи на бази епоксидних смола и минерала глине поседују потенцијалну примену у изради заштитних премаза будући да термоочвршавајуће епоксидне смоле показују велику хемијску отпорност и адхезивност према металним подлогама, а додатком наноглина корозиона стабилност и баријерна својства постају још боља.

Дисперговање минерала глине до нанометарских димензија у епоксидној матрици је веома тешко постићи услед њене хидрофилности и израженог афинитета да се агломерише на микронивоу. Модификација површине слојева глине органским модификаторима је један од начина да се побољша компатибилност између епоксидне смоле и неорганске глине и оствари велики степен раслојавања (ексфолијације) минерала глине у епоксидној матрици. Улога модификатора је да поспеши дифузију епоксидне смоле и умреживача у простор између слојева (интеркалација) и на тај начин обезбеди јаке интеракције са компонентама полимерне матрице. Бројни параметри као што су физичко-хемијска својства минерала глине, модификатора, епоксидне смоле и умреживача, као и начин умешавања епоксидне смоле и органоглина, режим умрежавања (температура, време) и вискозност реакционе смеше одређују степен раслојавања наноглине у епоксидној матрици, а тиме и крајња својства наноконтрополи. Најчешће коришћени модификатори минерала глине при изради епоксидних НК су протонвани алкилмоноамини са различитим функционалним групама (хидроксилна, аминок, карбоксилна), који фаворизују дисперговање минерала глине у епоксидној матрици. Број реактивних аминок група модификатора има велики утицај на дисперговање минерала глине, а њихов пораст повећава међуповршинске интеракције наноглине и епоксидне смоле, чиме се постиже раслојавање глине. Поступак израде НК епоксидна смола/глина обухвата директно умешавање претполимера епоксидне смоле и наноглине (ДМ метода) или претходно дисперговање органоглина у погодном систему растварача (СМ метода), а након додатка умреживача *in situ* полимеризацију. Избор погодног органског медијума за бубрење модификованих монтморијонита је веома значајан јер одређује структуру наноконтрополи, а тиме и њихова крајња својства.

У складу са претходно наведеним, ова докторска дисертација је конципирана са циљем испитивања добијања НК епоксидна смола/глина са високим степеном раслојавања органоглина и коришћење тако добијеног наноконтрополи као везива у епоксидним премазима. Из тог разлога, за припрему НК коришћени су раствори претполимера комерцијалне епоксидне смоле (диглицидил-етар бисфенола А, DGEBA) и вишефункционалног умреживача поли(амидоamina) у ксилену, који уједно представљају и компоненте епоксидних премаза (основни, завршни) за заштиту металних површина. У истраживању су коришћене четири врсте органомодификованих монтморијонита (органоглина) који су се разликовали у погледу количине и структуре модификатора. Модификација натријум-монтморијонита (Cloisite[®]Na⁺) је вођена у присуству примарних хексадециламонијум-јона (HDA-Mt органоглина) и протонваног умреживача епоксидне смоле, поли(амидоamina) (PA-Mt органоглине). Преостале две комерцијалне органоглине су модификоване кватернерним метилталовоуље-бис-2-хидроксиетиламонијум-јонима (Cloisite[®]30В, С30В) и диметил-дихидрогенованоталовоуљеамонијум-јонима (Cloisite[®]15А, С15А).

Показано је да је поступак припреме епоксидних НК из суспензије Мт/растварач ефикасан начин дисперговања монтморијонита, и да је компатибилност С30В и HDA-Mt са разређивачем за комерцијалне епоксидне премазе, односно PA-Mt са смешом ксилен/ДМФ(80:20), омогућила висок степен бубрења органоглина у суспензијама. Реолошка својства дисперзија Мт/растварач и Мт/епоксидна смола су примарно зависила од организације Мт честица и интеракција модификоване површине честица са растварачима и епоксидном смолом. Изражено побољшање термичких, динамичко-механичких и заштитних својстава умрежене епоксидне смоле је постигнуто уградњом 1 мас.% С30В. Присуство примарних алкиламонијум-јона на слојевима Мт (HDA-Mt) је повећало интеркалацију епоксидне смоле између слојева Мт, у односу кватернерне алкиламонијум-јоне, и обезбедило

ефикаснију корозиону заштиту превлака НК и боља механичка својства умрежених НК. Увођење поларних сегмената са амидо и аминок групама у структуру модификатора, коришћењем поли(амидоamina) (РАА), је омогућило успостављање интензивнијих међуповршинских интеракција Мт са епоксидном матрицом. Пораст количине и броја слободних аминок група РАА при модификацији Мт је побољшало компатибилност органоглине са смешом ксилен/ДМФ(80:20) и епоксидном матрицом. За епоксидни НК са 0,5 мас.% РА-Мт органоглине, оптимизованог састава, је карактеристична доминантно ексфолирана структура, као и повећана температура остакљивања, хомогеност мреже, модул сачуване енергије у гумоликом стању, затезна, баријерна својства према влаги и корозиона стабилност. Комерцијални епоксидни системи превлака су успешно модификовани уградњом 1–3 мас.% С30В у завршну превлаку, чиме је обезбеђена ефикаснија заштита челика од корозије.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

У току израде докторске дисертације кандидат је прегледао литературу која се односи на: а) структуру и својства умрежених епоксидних смола; б) структуру и модификацију минерала глине (монтморијонита); в) припрему нанокомпозита полимер/глина и карактерисање њихове структуре; г) утицај хемијске модификације монтморијонита и методе припреме на степен диспергованости Мт и својства (реолошка, баријерна, заштитна, механичка, термичка) нанокомпозита епоксидна смола/глина; д) уградњу органоглина у комерцијалне епоксидне превлаке. У докторској дисертацији налази се 173 навода из литературе, која се односе на истраживања везана за проблематику ове дисертације. Кандидат је проширио до сада позната знања о модификацији површине честица минерала глине и примени модификованих честица у полимерним нанокомпозитима. Из списка коришћене литературе и радова може се закључити да кандидат прати актуелности у свету и познаје резултате објављене у областима истраживања које покрива ова докторска дисертација.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

У докторској дисертацији су коришћени стандардни поступци модификације монтморијонита, припреме епоксидних нанокомпозита и комерцијалних премаза, као и стандардне методе карактеризације органоглина, дисперзија Мт/растварач и Мт/епоксидна смола, умрежених нанокомпозита и комерцијалних превлака. Модификација монтморијонита је вршена реакцијом јонске измене на слојевима, а ефикасност ове реакције је одређена пламеном фотометријом. Структура, основно растојање, термичка стабилност органоглина, садржај и конфигурација модификатора између слојева су анализирани уз помоћ инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (FTIR), рендгенске дифракције (XRD) и термогравиметријске анализе (TGA). Дисперговање органоглина у органским растварачима је процењено огледима бубрења, а компатибилност органоглина са растварачима и претполимером епоксидне смоле (DGEBA) је испитана анализом параметара растворљивости и Флори-Хагинс-овог параметра интеракције. Реолошко понашање суспензија Мт/растварач је анализирано у стационарним реолошким мерењима.

Епоксидни нанокомпозити су припремљени *in situ* полимеризацијом претполимера DGEBA у присуству умреживача поли(амидоamina). Органоглине су директно мешане са претполимером (ДМ метода) или претходно дисперговане у погодном растварачу (СМ метода). Реолошка својства дисперзија Мт/епоксидна смола су испитана у осцилаторним и стационарним огледима, а организација Мт честица је анализирана оптичком микроскопијом (ОМ). Структура и морфологија површине умрежених НК су испитани помоћу рендгенске дифракције (XRD), оптичке микроскопије (ОМ), скенирајуће електронске микроскопије (SEM) и трансмисионе електронске микроскопије (ТЕМ). Термичка својства нанокомпозита су испитана термогравиметријском анализом (TGA). Механичка својства нанокомпозита су

испитана уз помоћ динамичко-механичке анализе (DMA) и у огледима истезања. Способност НК да апсорбују воду је испитана гравиметријски, сорпционим тестом. Баријерна својства филмова нанокompозита су испитана одређивањем пропустљивости према влаги. Заштитна својстава епоксидних НК на челику су анализирана помоћу спектроскопије електрохемијске импеданције (SEI). Такође, испитана су њихова адхезивна (унакрсно просецање и откидање (“Pull-off”)) и механичка својства (тврдоћа, еластичност, отпорност на удар).

Након израде основних и завршних епоксидних премаза коришћењем нанокompозита као везива и наношења премаза на челик, заштитна својства ових модификованих превлака на челику су окарактерисана у погледу корозионе стабилности (слана комора), адхезивних (унакрсно просецање) и механичких својстава (тврдоћа, еластичност, отпорност на удар).

3.4. Применљивост остварених резултата

Експериментални подаци и резултати истраживања спроведених у оквиру ове дисертације значајно доприносе бољем разумевању утицаја хемијске модификације монтморијонита на структуру и својства епоксидних НК. Оптимизацијом методе припреме, садржаја органоглине, количине и структуре модификатора у органоглинама добијени су епоксидни нанокompозити са значајно побољшаним термичким, динамичко-механичким, затезним, баријерним својствима према влази и заштитним својствима услед присуства екслоираних слојева са развијеном површином. Епоксидни НК са 1 мас.% С30В, припремљен СМ методом из разређивача за комерцијалне епоксидне премазе је задржао висок степен корозионе заштите челика током дугог излагања корозионом агенсу, за разлику од умрежене епоксидне смоле. Корозиона стабилност превлаке НК са 1 мас.% HDA-Mt је била већа, у односу на НК са С30В и С15А органоглинама. Такође, уградњом 0,5 мас.% PA-Mt органоглине, оптимизованог састава, у НК из смеше ксилен/ДМФ(80:20) побољшана је корозиона стабилност превлака, а пермеабилност водене паре филмова је смањена. Стога, НК добијени и описани у оквиру ове тезе имају велики потенцијал за примену у комерцијалним епоксидним премазима. Такође, СМ метода припреме је компатибилна са постојећим поступцима припреме епоксидних премаза за корозиону заштиту метала. Модификација основне и завршне епоксидне превлаке уградњом 1–3 мас.% С30В, поступком из разређивача, је обезбедила ефикаснију корозиону заштиту двослојних епоксидних система током теста у сланој комори, док су задржана добра адхезивна и механичка својства.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

Током израде докторске дисертације кандидат Милош Томић је показао стручност и самосталност у претраживању и коришћењу научне литературе, планирању и реализацији експеримената, обради и анализи добијених података, дискусији резултата и припреми публикација. У свом досадашњем истраживачком раду Милош Томић је овладао бројним техникама које се користе за карактеризацију полимерних материјала и нанокompозита. Комисија је на основу досадашњег залагања и постигнутих резултата, као и на основу поднете докторске дисертације, утврдила да кандидат поседује све квалитете неопходне за самостални научно-истраживачки рад.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

Кандидат Милош Томић у оквиру ове докторске дисертације је остварио значајан допринос у испитивању нових епоксидних нанокompозитних материјала на бази органоглина са побољшаним термичким, механичким, баријерним и нарочито заштитним својствима. Научни доприноси резултата истраживања остварених у оквиру ове докторске дисертације су:

- Проширење знања о модификацији површине Мт, организацији модификатора алкиламонијум-јона у органоглинама и компатибилности органоглина са органским растварачима и епоксидном смолом.
- По први пут је коришћен вишефункционални умреживач епоксидних смола, поли(амидоамин), као модификатор монтморијонита при изради епоксидних нанокompозита са високим степеном раслојавања Мт.
- Примена реолошких мерења на дисперзијама претполимер епоксидне смоле/органоглина, као нове и ефикасне методе за процену степена дисперговања, односно ексфолијације наноглина.
- Оптимизација садржаја органоглине и методе припреме епоксидних нанокompозита поступком који укључује претходно дисперговање органоглина у погодном органском растварачу. Избор погодног модификатора наноглина за постизање високог степена ексфолијације наноглина у епоксидној матрици.
- Детаљна карактеризација НК епоксидна смола/глина у погледу структуре, термичких, механичких, баријерних и заштитних својстава да би се успоставила веза између структуре и својстава епоксидних нанокompозита. Проширење знања о утицају количине и структуре модификатора алкиламонијум-јона и поли(амидоamina) на структуру и својства умрежених епоксидних НК.
- Добијање епоксидних премаза коришћењем наноглина и испитивање њихових адхезивних, механичких својстава и корозионе стабилности, како би се испитала могућност њихове примене. Проширење знања о могућности примене НК на бази модификованих монтморијонита у комерцијалним епоксидним премазима за заштиту металних подлога од корозије.

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Истраживања приказана у овој докторској дисертацији су започета након детаљне анализе стања истраживања у одговарајућој области која се односила на развој епоксидних НК на бази глина који поседују мултифункционална својства, односно, побољшана термичка, механичка, баријерна и заштитна својства. Својства епоксидних НК примарно зависе од степена диспергованости минерала глине и њихових међуповршинских интеракција са епоксидном матрицом. Да би се постигао висок степен раслојавања минерала глина у НК, површина минерала глине је најчешће модификована протонованим алкиламинима који обезбеђују неопходну хидрофобност минерала глине. Присуство функционалних група (хидроксилна, amino, карбоксилна) у структури модификатора побољшава компатибилност Мт и епоксидне смоле. У складу са захтевима, у овој докторској дисертацији је представљен поступак модификације монтморијонита умреживачем епоксидне смоле, поли(амидоaminом), и хексадециламонијум-јонима. Проучаван је утицај количине, функционалности (примарни према кватернерним амонијум-јонима), хидрофобности (број алкил ланаца) и присуства поларних група у структури модификатора на раслојавање Мт и својства епоксидних НК. На основу дефинисаних циљева истраживања, примењена површинска модификација монтморијонита и оптимизација методе припреме НК резултовала је композитним материјалима високих перформанси. Анализом литературних података установљено је да добијени резултати представљају значајан допринос и допуну како у разумевању утицаја хемијске модификације глина на структуру и својства епоксидних нанокompозита, тако и на примену НК у комерцијалним епоксидним превлакама.

4.3. Верификација научних доприноса

Из докторске дисертације су публикована два научна рада: један у врхунском часопису међународног значаја M21 и један рад у истакнутом часопису међународног значаја M22.

Један рад је поднет у истакнути међународни часопис (M21) и налази се у поступку рецензије. Део резултата истраживања је саопштен на скуповима међународног значаја (5 радова, M34) и скуповим националног значаја (један, M63 и 3 рада M64).

Категорија M21 (Радови у врхунским међународним часописима):

1. **Tomić, M.**, Dunjić, B., Likić, V., Bajat, J., Rogan, J., Djonlagić, J.: The use of nanoclay in preparation of epoxy anticorrosive coatings, *-Progress in Organic Coatings*, vol. 77, no. 2, pp. 518–527, 2014 (IF=2,858) (ISSN: 0300–9440).

Категорија M22 (Радови у истакнутим међународним часописима):

1. **Tomić, M.D.**, Dunjić, B., Bajat, J.B., Likić, V., Rogan, J., Djonlagić, J.: Anticorrosive epoxy/clay nanocomposite coatings: Rheological and protective properties, *-Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 13, no. 3, pp. 439–456, 2016 (IF=1,557) (ISSN: 1945–9645).

Категорија M34 (Радови саопштени на скуповима међународног значаја):

1. **Tomić, M.D.**, Dunjić, B., Likić, V., Djonlagić, J.: “Epoxy resin-organoclay nanocomposites for anticorrosion coatings”, *-European Polymer Congress EPF-13*, Pisa, Italy 2013., pp. 44.

2. **Tomić, M.**, Likić, V., Dunjić, B., Đonlagić, J.: “Anticorrosive coatings based on epoxy/organoclay nanocomposites”, *-ICOSECS 8*, Belgrade, Serbia, 2013., pp.182.

3. **Tomić, M.**, Likić, V., Dunjić, B., Djonlagić, J.: “Anticorrosive epoxy/clay nanocomposites and nanocoatings”, *-Thirteenth Young Researchers’ Conference*, Belgrade, Serbia, 2014., pp.25.

4. **Tomić, M.D.**, Dunjić, B., Likić, V., Djonlagić, J.: “Rheological and protective properties of anticorrosive epoxy/clay nanocoatings”, *-European Polymer Congress EPF-15*, Dresden, Germany, 2015., pp.120.

5. **Tomić, M.**, Dunjić, B., Nikolić, M.S., Djonlagić, J.: “Epoxy curing agent as a clay modifier and its application for epoxy nanocomposites”, *-European Polymer Congress EPF-17*, Lyon, France, 2017.

Категорија M63 (Радови саопштени на скуповима националног значаја штампани у целини):

Tomić, M.D., Dunjić, B., Likić, V., Rogan, J., Rajić, N., Djonlagić J.: “Mechanical and thermal properties of epoxy-nanoclay nanocomposites”, *-50th Meeting of the Serbian Chemical Society*, Belgrade, Serbia, 2012., pp. 134.

Категорија M64: (Радови саопштени на скуповима националног значаја):

1. **Tomić, M.**, Dunjić, B., Likić, V., Djonlagić, J.: “Preparation and properties of anticorrosive epoxy/clay nanocomposites”, *-51st Meeting of the Serbian Chemical Society*, Niš, Serbia, 2014., pp. 85.

2. **Tomić, M.**, Dunjić, B., Nikolić, M., Đonlagić, J.: “Epoxy nanocomposites based on organoclays”, *-52nd Meeting of the Serbian Chemical Society*, Novi Sad, Serbia, 2015., pp.109.

3. **Tomić, M.**, Dunjić, B., Nikolić, M., Bajat, J., Mišković-Stanković, V., Đonlagić, J.: “Corrosion stability and mechanical properties of epoxy/clay nanocomposites”, *-53rd Meeting of the Serbian Chemical Society*, Kragujevac, Srbija, 2016., pp. 37.

5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

На основу свега напред изнетог Комисија сматра да докторска дисертација Милоша Томића представља оригиналан научни допринос у области епоксидних нанокмпозита на бази органоглина. Нови нанокмпозити епоксидна смола/органоглине, добијени *in situ* полимеризацијом, су у потпуности окарактерисани у погледу структуре, термичких, механичких, баријерних и заштитних својстава. Остварен је драгоцен допринос у изучавању утицаја врсте и концентрације органоглина, и начина припреме нанокмпозита на степен

дисперговања наноглина у епоксидној матрици и на својства нанокompозита. Захваљујући високом степену дисперговања органоглина у полимерној матрици ови нанокompозити имају могућу примену за израду заштитних епоксидних премаза. Из докторске дисертације до сада је објављен један рад у врхунском међународном часопису и један рад у истакнутом међународном часопису, као и већи број саопштења на скуповима међународног и националног значаја.

Имајући у виду квалитет, обим и научни допринос постигнутих резултата, Комисија предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду да прихвати овај Реферат и да га заједно са поднетом дисертацијом Милоша Томића, мастер инжењера, под називом “Утицај хемијске модификације глина на структуру и својства њихових епоксидних нанокompозита“, изложи на увид јавности и упути на коначно усвајање Већу научних области природних наука Универзитета у Београду. Предлажемо да након завршетка наведене процедуре, позове кандидата на усмену одбрану докторске дисертације пред Комисијом у истом саставу.

У Београду, 16.10.2017.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

.....
др Јасна Ђонлагић, редовни професор у пензији
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки
факултет

.....
др Бранко Дуњић, виши научни сарадник,
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки
факултет

.....
др Весна Мишковић-Станковић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки
факултет

.....
др Марија Николић, ванредни професор,
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки
факултет

.....
др Бранко Матовић, научни саветник,
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне
науке „Винча“