

**UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET**

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU

Predmet: Referat o urađenoj doktorskoj disertaciji kandidata **Tihomira Kovačević**

Odlukom Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu br. 35/83 od 29.03.2018. godine, imenovali smo članove Komisije za pregled, ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata **Tihomira Kovačevića** dipl. inž. tehnol, pod naslovom:

„Uticaj modifikovanih mikro-čestica dobijenih iz nemetalne frakcije otpadnih štampanih ploča na mehanička i termička svojstva poliestarske smole sintetisane iz otpadnog poli(etilen tereftalata)“

Posle pregleda dostavljene Disertacije i drugih pratećih materijala i razgovora sa kandidatom, Komisija je sačinila sledeći

R E F E R A T

1. UVOD

1.1. Hronologija odobravanja i izrade disertacije

- 14.04.2016. – kandidat **Tihomir Kovačević** prijavio je temu doktorske disertacije, pod nazivom:
„Uticaj modifikovanih mikro-čestica dobijenih iz nemetalne frakcije otpadnih štampanih ploča na mehanička i termička svojstva poliestarske smole sintetisane iz otpadnog poli(etilen tereftalata)“
- 14.04.2016. – Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu doneta je Odluka o imenovanju Komisije za ocenu naučne zasnovanosti teme doktorske disertacije **Tihomira Kovačevića**, pod nazivom „*Uticaj modifikovanih mikro-čestica dobijenih iz nemetalne frakcije otpadnih štampanih ploča na mehanička i termička svojstva poliestarske smole sintetisane iz otpadnog poli(etilen tereftalata)*“
- 26.05.2016. – Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu doneta je Odluka o prihvatanju Referata Komisije za ocenu podobnosti teme i kandidata za izradu doktorske disertacije **Tihomira Kovačevića**, pod nazivom „*Uticaj modifikovanih mikro-čestica dobijenih iz nemetalne frakcije otpadnih štampanih ploča na mehanička i termička svojstva poliestarske smole sintetisane iz otpadnog poli(etilen tereftalata)*“. Za mentore su određeni dr Aleksandar Marinković, vanredni profesor TMF-a i dr Melina Kalagasisidis-Krušić, redovni profesor TMF-a (Odluka br. 35/260 od 27.05.2016).

- 13.06.2016. – Na sednici Veća naučnih oblasti tehničkih nauka data je saglasnost na predlog teme doktorske disertacije **Tihomira Kovačevića**, pod nazivom „*Uticaj modifikovanih mikro-čestica dobijenih iz nemetalne frakcije otpadnih štampanih ploča na mehanička*

i termička svojstva poliestarske smole sintetisane iz otpadnog poli(etilen tereftalata)“ (Odluka br. 61206-2702/2-16 od 13.06.2016.).

29.03.2018. – Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu doneta je Odluka o imenovanju Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije **Tihomira Kovačevića**, pod nazivom „*Uticaj modifikovanih mikro-čestica dobijenih iz nemetalne frakcije otpadnih štampanih ploča na mehanička i termička svojstva poliestarske smole sintetisane iz otpadnog poli(etilen tereftalata)*“ (Odluka br. 35/83 od 29.03. 2018.).

Kandidat je upisao doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu školske 2010/11 godine.

1.2. Naučna oblast disertacije

Istraživanja rađena u okviru ove doktorske disertacije pripadaju naučnoj oblasti Tehnološko inženjerstvo, za koju je matičan Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu. Mentor, dr Aleksandar Marinković, vanredni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu i dr Melina Kalagasidis-Krušić, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, do sada su publikovali 23 i 30 radova u kategoriji M21 - M23 iz ove oblasti u časopisima koji se nalaze na SCI listi, što govori o kompetentnosti da rukovode izradom ove doktorske disertacije.

1.3. Biografski podaci o kandidatu

Tihomir M. Kovačević, dipl. inž. tehnol. rođen je 20.07.1984. godine u Užicu. Srednju Medicinsku školu, smer farmaceutski tehničar, završio je u Užicu 2003. godine, kada i upisuje osnovne studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu. Diplomirao je 2009. godine na smeru Organska hemijska tehnologija i polimerno inženjerstvo sa prosečnom ocenom studija 8,14. Diplomski rad na temu „*Sinteza, struktura i solvatochromizam potencijalno farmakološki aktivnih 3-alkil-5-fenil i 3-alkil-5-metil-5-fenil hidantoina*“, odbranio je sa ocenom 10 u junu 2009. godine na Katedri za Organsku hemiju. Doktorske studije je upisao na matičnom fakultetu 2010. godine na odseku Hemijsko inženjerstvo. Od jula 2010. do oktobra 2011. godine bio je zaposlen u „IRC NIC“ a.d. Užice, a od oktobra 2011. godine zaposlen je u Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta, gde je angažovan na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, TR34033 „*Inovativna sinergija nus-produkata, minimizacije otpada i čistije proizvodnje u metalurgiji*“ pod rukovodstvom prof. dr Željka Kamberovića. Pored toga, angažovan je na Inovacionom projektu „*Tehnologije proizvodnje kompozitnih materijala baziranih na nezasićenim poliestarskim smolama/elastomerima i nemetalnoj frakciji otpadnih štampanih ploča sa aditivima za otpornost prema gorenju*“ pod evidencijom brojem 391-00-16/2017-16-Tip 1/11.

Oblast naučno-istraživačkog rada Tihomira Kovačevića obuhvata sinergiju otpadne PET ambalaže i nemetalne frakcije otpadnih štampanih ploča radi dobijanja novih kompozitnih materijala poboljšanih dinamičko-mehaničkih i termičkih svojstava.

Tihomir M. Kovačević je kao koautor i autor učestvovao u izradi i publikaciji 14 radova u kategorijama: M21 - 1, M22 - 2, M23 - 1, M-33 - 4, M51 - 1, M52 - 1, M63 - 4, kao i 3 patentne prijave (M87 - 3). Pored toga, kandidat ima zlatnu medalju sa likom Nikole Tesle sa skupa pronalazača u oblasti tehničkih nauka. Iz oblasti istraživanja kojoj pripada tema doktorske disertacije, kandidat je autor 1 rada objavljenog u vrhunskom međunarodnom časopisu (oznaka grupe M20: vrsta rezultata M21a), 1 rada objavljenog u istaknutom međunarodnom časopisu (oznaka grupe M20: vrsta rezultata M22) i koautor 1 rada objavljenog u međunarodnom časopisu (oznaka grupe M20: vrsta rezultata M23). Pored toga, kandidat je u oblasti istraživanja kojoj pripada tema doktorske disertacije) objavio 1 saopštenje prikazano na međunarodnom skupu

(oznaka grupe M30: vrsta rezultata M33) i, kao koautor, prijavio 1 domaći patent (oznaka grupe M80: vrsta rezultata M87).

2. OPIS DISERTACIJE

Doktorska disertacija Tihomira Kovačevića je napisana na 132 strane i sadrži 5 poglavlja: Uvod, Teorijski deo, Eksperimentalni deo, Rezultati i diskusija i Zaključak. Disertacija sadrži 46 slika, 26 tabela i 184 literaturna navoda. Na početku disertacije dat je Rezime na srpskom i engleskom jeziku, kao i spiskovi skraćenica i simbola, slika i tabela, dok su Literatura i biografija autora dati na kraju disertacije.

2.2. Kratak prikaz pojedinačnih poglavlja

U uvodnom delu opisan je značaj razvoja multifunkcionalnih polimernih kompozitnih materijala sa akcentom na sinergiju materijala dobijenih iz sekundarnih sirovina, otpadnog poli(etilen tereftalata) (PET) i nemetalne frakcije iz otpadnih štampanih ploča (NMF). Posebno je istaknut doprinos funkcionalizovanih mikro-čestica NMF frakcije u poboljšanju performansi kompozita na bazi nezasićene poliestarske (NZPE) smole dobijene katalitičkom depolimerizacijom otpadnog PET. Uz obrazloženje teme opisana je i struktura disertacije. Ukratko su izložene metode karakterizacije.

Teorijski deo se sastoji iz osam potpoglavlja: 1) Pregled stanja istraživanja u oblasti sinteze nezasićenih poliestarskih smola iz otpadnog poli(etilen tereftalata); 2) Elektronski i električni otpad; 3) Kompoziti na bazi NZPE smola i mikro-čestica NMF frakcije; 4) Mehanička svojstva kompozita na bazi NZPE smole; 5) Dinamičko-mehanička analiza NZPE smole; 6) Termička svojstva NZPE smole; 7) Otpornost kompozita na bazi NZPE na dejstvo otvorenog plamena i 8) Skupljanje kompozita na bazi NZPE smole tokom umrežavanja.

Prvo potpoglavlje teorijskog dela, *Pregled stanja istraživanja u oblasti sinteze nezasićenih poliestarskih smola iz otpadnog poli(etilen tereftalata)*, daje detaljan literaturni pregled stanja istraživanja u oblasti sinteze NZPE smola iz otpadnog PET-a. Opisuje značaj reciklaže otpadnog PET-a i prikazuje osrvrt na naučna istraživanja vezana za postupak katalizovane depolimerizacije u višku glikola, kao i osrvrt na polikondenzaciju proizvoda katalitičke depolimerizacije PET-a sa anhidridom maleinske kiseline. Ovo potpoglavlje podeljeno je na 4 tematske celine: 1) Nezasićene poliestarske smole; 2) Sinteza NZPE smola iz otpadnog poli(etilen tereftalata); 3) Katalitička depolimerizacija poli(etilen tereftalata) upotreboom glikola i 4) Polikondenzacija glikolizata poli(etilen tereftalata) sa anhidridima kiselina.

U drugom potpoglavlju teorijskog dela, *Električni i elektronski otpad*, daje detaljan prikaz vrsta električne i elektronske opreme (e-opreme), sa posebnim osrvtom na štampane ploče, njihovu karakterizaciju, količinu, kao i značaj reciklaže radi ekstrakcije korisnih komponenata. Dat je prikaz metoda reciklažnih postupaka u vezi štampanih ploča, sa posebnim osrvtom na nemetalnu frakciju dobijenu nakon odvajanja metala, gde je prednost data fizičkim procesima tretmana u odnosu na hemijske. Akcenat je stavljan na upotrebu NMF frakcije kao ojačanja u različitim kompozitnim materijalima (beton, asfalt, polimerni materijali i dr.) Izdvojene celine u okviru drugog potpoglavlja su: 1) Štampane ploče; 2) Postupci reciklaže štampanih ploča; 3) Karakterizacija NMF frakcije iz otpadnih štampanih ploča i 4) Fizička reciklaža NMF frakcije iz otpadnih štampanih ploča.

U okviru trećeg potpoglavlja, *Kompoziti na bazi NZPE smola i mikro-čestica NMF frakcije*, razmatrana je mogućnost upotrebe NMF frakcije kao punila u NZPE matrici radi dobijanja materijala poboljšanih mehaničkih i termičkih svojstava. Poseban osrvrt je usmeren na modifikaciju NMF frakcije sa ciljem dobijanja funkcionalizovanih čestica sposobnih za ostvarivanje boljih interakcija sa NZPE matricom i dobijanju kompozita boljih fizičko-hemijskih karakteristika. Ovo potpoglavlje je podeljeno na 3 celine: 1) Polimerni kompozitni materijali, 2) Primena mikro-čestica nemetalne frakcije iz otpadnih štampanih ploča u polimernim kompozitnim materijalima i 3) Hemijska funkcionalizacija NMF mikro-čestica.

U okviru potpoglavlja 4 - 8 opisan je značaj ispitivanja mehaničkih (*Mehanička svojstva kompozita na bazi NZPE smole*), dinamičko-mehaničkih (*Dinamičko-mehanička svojstva kompozita na bazi NZPE smole*) i termičkih svojstava (*Termička svojstva kompozita na bazi NZPE smole*) kompozita na bazi NZPE smole, kao i otpornost na dejstvo otvorenog plamena (*Otpornost kompozita na bazi NZPE smole na dejstvo otvorenog plamena*) i skupljanje tokom umrežavanja istih (*Skupljanje kompozita na bazi NZPE smole tokom umrežavanja*), redno. Sa tim u vezi dat je literaturni pregled ispitivanja uticaja strukture polimerne matrice, udela i strukture NMF mikro-čestica, kao i površinske funkcionalizacije na dinamičko-mehanička i termička svojstva kompozita na bazi NZPE smola.

Eksperimentalni deo se sastoji iz osam potpoglavlja: 1) Materijali i korišćene hemikalije; 2) Sinteza NZPE smola iz otpadnog poli(etilen tereftalata); 3) Dobijanje NMF frakcije iz otpadnih štampanih ploča; 4) Površinska funkcionalizacija NMF frakcije; 5) Sinteza sistema za poboljšanje otpornosti na gorenje pripremljenih kompozita sa netretiranim NMF mikro-česticama; 6) Priprema kompozita; 7) Merenje skupljanja kompozita tokom umrežavanja i 8) Metode karakterizacije NMF mikro-čestica, polimerne matrice i kompozita. U eksperimentalnom delu detaljno je opisan postupak katalitičke depolimerizacije PET-a, u višku propan-1,2-diola (PG), u prisustvu katalizatora tetrabutil titanata klasičnom metodom bez izdvajanja etilen glikola (EG). Zatim je opisana sinteza NZPE smola stupnjevitom polikondenzacijom između proizvoda depolimerizacije PET-a i anhidrida maleinske kiseline (AMK). Takođe, prikazan je detaljan opis mehaničkog predtretmana otpadnih štampanih ploča i dobijanja nemetalne frakcije, kao i površinska funkcionalizacija NMF mikro-čestica kiselo-baznim postupkom. Pored toga, prikazani su postupci sinteze aluminijum(III)-hidroksida (ATH) i trialil fosfata (TAF), matrijala koja utiču na smanjenje gorivosti kompozita. Opisana je tehnika pripreme stabilnih disperzija funkcionalizovanih NMF mikro-čestica u NZPE matrici. Detaljno je opisana i tehnika korišćena za merenje skupljanja kompozita tokom umrežavanja. Prikazane su metode upotrebljene za karakterizaciju modifikovanih NMF mikro-čestica NZPE smole i polimernih kompozita.

Rezultati i diskusija su prikazani u okviru jednog poglavlja, koje se sastoji iz osam potpoglavlja: 1) Strukturalna karakterizacija nezasićene poliestarske smole i NMF mikro-čestica; 2) Vreme želiranja i maksimalna temperatura umrežavanja NZPE smole i kompozita; 3) Morfološke karakteristike netretiranih i tretiranih NMF mikro-čestica; 4) Mehanička svojstva kompozita na bazi NZPE smole i netretiranih/oksidovanih NMF mikro-čestica; 5) Dinamičko-mehanička analiza čiste NZPE smole i kompozita sa netretiranim i oksidovanim NMF mikro-česticama; 6) Termička svojstva netretiranih NMF(1-3) frakcija, NZPE smole i NZPE/NMF(1-3)(a-f) kompozita; 7) Procena brzine gorenja NZPE/NMF1 kompozita sa dodatkom ATH i TAF i 8) Skupljanje NZPE/NMFO_(1-4) tokom umrežavanja

U prvom potpoglavlju Rezultata i diskusija proučavana je kinetika katalitičke depolimerizacije PET-a u uslovima klasične glikolize, koja uključuje azeotropsko izdvajanje EG. Nakon reakcije polikondenzacije dobijenog glikolizata sa AMK, urađena je strukturalna analiza dobijene NZPE smole primenom NMR i FTIR spektroskopije. Pored toga, odvojene NMF mikro-čestice iz mehanički predtretiranih otpadnih štampanih ploča, netretirane i modifikovane, karakterisane su upotrebom FTIR tehnike. Izvršena je i kvantitativno-kvalitativna analiza funkcionalnih površinski grupa nakon kiselo-baznog tretmana NMF mikro-čestica. Ovo potpoglavlje je podeljeno na 4 celine: 1) NMR strukturalna analiza nezasićene poliestarske smole; 2) FTIR strukturalna analiza netretiranih NMF mikro-čestica, NZPE smole i odgovarajućih kompozita; 3) Karakterizacija površinskih hemijskih grupa oksidovanih NMF mikro-čestica i 4) FTIR strukturalna analiza oksidovanih NMF1 mikro-čestica. U drugom potpoglavlju je prikazana reaktivnost sintetisane smole, kao i uticaj vrste ikoličine NMF mikro-čestica na temperaturu i vreme želiranja čiste NZPE smole i odgovarajućih kompozita.

U trećem potpoglavlju prikazani su rezultati teksturalne i morfološke karakterizacije (skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), optička mikroskopija) netretiranih i oksidovanih NMF mikro-čestica. Ovo potpoglavlje je podeljeno u 2 celine: 1) Morfološke karakteristike netretiranih NMF mikro-čestica i 2) Morfološke karakteristike oksidovanih NMF1 mikro-čestica. Uticaj veličine i

udela netretiranih NMF mikro-čestica i tipa funkcionalnosti i udela oksidovanih NMF mikro-čestica na mehanička svojstva kompozita je prikazana u četvrtom potpoglavlju. Izvršena je uporedna analiza mehaničkih svojstava kompozita sa netretiranim i oksidovanim česticama. Određene su zatezna i savojna čvrstoća, jedinično izduženje i savijanje, moduli elastičnosti i tvrdoća odgovarajućih kompozita prema odgovarajućim standardnim metodama. Ovo poglavlje je podeljeno na 4 celine: 1) Zatezna i savojna jačina i tvrdoća NZPE/NMF(1-3)(a-f) kompozita i NZPE/NMF(1-3)(a-f) kompozita; 2) SEM analiza površine loma NZPE/NMF(1-3)(d) kompozita nakon ispitivanja zatezne jačine; 3) Zatezna i savojna jačina i tvrdoća NZPE/NMFO_(1-4) kompozita i 4) SEM analiza površine loma NZPE/NMFO_(1-4)(c) kompozita nakon ispitivanja zatezne jačine.

U petom potpoglavlju prikazani su rezultati dinamičko-mehaničke analize (DMA) kompozita. Određeni su moduli sačuvane (G') i izgubljene (G'') energije, kao i njihov odnos (tangens gubitaka-tan δ) i praćen je odgovor materijala na linearni rast temperature od 25 °C do 220 °C za kompozite sa netretiranim, odnosno do 250 °C za kompozite sa oksidovanim NMF mikro-česticama. Na osnovu dobijenih DMA zavisnosti definisana je temperatura prelaza u staklasto stanje $T_{g(tan\delta)}$ i razmatran je uticaj NZPE smole, strukture i udela netretiranih i oksidovanih NMF frakcija na DMA svojstva kompozita. Ovo poglavlje je podeljeno na 2 celine: 1) Dinamičko-mehanička svojstva kompozita na bazi NZPE smole i netretiranih NMF mikro-čestica i 2) Dinamičko-mehanička svojstva kompozita na bazi NZPE smole i oksidovanih NMF mikro-čestica. Termička svojstva NZPE smole, kompozita sa netretiranim NMF frakcijama i samih NMF mikro-čestica, određena na osnovu rezultata termogravimetrijske analize i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC), predstavljena su u šestom potpoglavlju. Na osnovu termogravimetrijskih krivi (TG) i diferencijalno termogravimetrijskih krivih (DTG) kompozita razmatrani su procesi termičkih degradacija u odnosu na udela punila u poliestarskoj matrići.

U sedmom potpoglavlju prikazani su rezultati UL-94 standardnih testova koji se odnose na procenu brzine gorenja kompozita sa netretiranim NMF mikro-česticama. Radi poboljšanja otpornosti na gorenje, u recepturu kompozita dodavani su ATH, TAF, kao i njihova kombinacija. Osmo potpoglavlje se odnosi na ispitivanje skupljanja čiste NZPE smole i kompozita sa dodatkom nemodifikovanih i oksidovanih NMF mikro-čestica. Izvršena je uporedna analiza stepena kontrakcije zapremine za pomenuta tri sistema, kao i analiza uticaja tipa hemijske funkcionalizacije na skupljanje kompozita pri dodatku oksidovanih NMF mikro-čestica.

U Zaključku su sumirani rezultati procesa katalitičke depolimerizacije PET-a, sinteze NZPE smola, funkcionalizacije i primene NMF mikro-čestica u polimernim kompozitima uz osrvt na njihovu inovativnost, važnost i primenu, kao i predlog plana budućih istraživanja. Naglasak je na ispitivanju uticaja površinske modifikacije NMF mikro-čestica na dinamičko-mehanička i termička svojstva polimernih kompozita. Na kraju disertacije navedena je Literatura, koja sadrži sve reference citirane u radu.

3. OCENA DISERTACIJE

3.1. Savremenost i originalnost

Razvoj multifunkcionalnih polimernih kompozitnih materijala sa poboljšanim fizičko-mehaničkim svojstvima zasniva se na mogućnosti dizajniranja strukture primenom različitih metoda sinteze i procesiranja. Poboljšanje dinamičko-mehaničkih, termičkih i fizičkih svojstava kompozitnog materijala postiže se ugradnjom organskih i neorganskih čestica ne samo u makroskopskim, već i u mikroskopskim i nano razmerama. Na ovaj način se kombinacijom polaznih materijala koji imaju potpuno različita svojstva dobijaju potpuno novi materijali visokih performansi. Predmet rada ove doktorske disertacije odnosio se na proučavanje načina sinteze NZPE smola baziranih na hidroksilnim monomerima dobijenim katalitičkom depolimerizacijom PET-a, i anhidrida maleinske kiseline, kao i pripreme kompozitnih materijala ojačаниh netretiranim i oksidovanim mikro-česticama NMF frakcije. Specifičnost prikazanih sinteza NZPE smola ogleda se u korišćenju glikolizata PET-a kao diolne komponente. Korišćenjem glikolizata uvodi se struktura aromatičnog jezgra tereftalne kiseline, koja potiče iz PET-a, kao zamena za anhidrid ftalne kiseline koji se koristi

u komercijalnim sintezama NZPE smola. Na ovaj način dobijaju se NZPE smole zadovoljavajućih fizičko-mehaničkih svojstava uz poštovanje principa zelene i cirkularne ekonomije.

Poboljšanje karakteristika NZPE smola postignuto je dodavanjem NMF mikro-čestica. Hidrofilna površina nemodifikovanih NMF mikro-čestica, usled prisustva hidroksilnih grupa doprinosi smanjenoj disperzibilnosti i kompatibilnosti sa polimernom matricom, što dovodi do povećanog stepena aglomeracije mikro-čestica. Funkcionalizacija površine mikro-čestica je metod koji se najčešće primenjuje u cilju prevazilaženja nekompatibilnosti komponenata. Time se uvode funkcionalne grupe koje doprinose povećanom obimu fizičkih interakcija između čestica punila i polimerne matrice (dipolarnih, vodoničnih i drugih) ili koje aktivno učestvuju u kopolimerizaciji (vinil reaktivne grupe) čime doprinose povećanju stepena umreženosti sistema. Modifikovanje površine čestica punila doprinosi povećanju hidrofilnosti materijala. Detaljna ispitivanja uticaja tipa funkcionalizacije površine mikro-čestica punila na svojstva dobijenih kompozitnih materijala se sprovodi sa ciljem utvrđivanja zavisnosti doprinosa nekovalentnih interakcija i kovalentnog vezivanja (reaktivnog ojačanja) na svojstva dobijenih proizvoda. Na osnovu prikazanih metoda i rezultata u ovoj doktorskoj disertaciji, kao i na osnovu opsežnog pregleda literature, može se zaključiti da se istraživanja u okviru ove doktorske disertacije uklapaju u svetske trendove i ukazuju na značaj i aktuelnost proučavane problematike.

3.2. Osvrt na referentnu i korišćenu literaturu

U toku izrade doktorske disertacije kandidat je pregledao literaturu koja se odnosi na uslove katalitičke depolimerizacije PET-a, načina sinteze NZPE smola, procesiranje otpadnih štampanih ploča i ponovnu upotrebu nemetalne frakcije, kao i pripremu polimernih kompozita. U literaturnom pregledu doktorske disertacije se nalazi 184 literaturna navoda, sa tematikom značajnom za izradu ove disertacije. Navedene reference sadrže eksperimentalne rezultate istraživanja, analize, diskusiju dobijenih rezultata, kao i teorijske osnove primenjenih metoda ispitivanja. Kandidat je proširio do sada poznata saznanja o fizičkoj reciklaži i funkcionalizaciji NMF frakcije i primeni netretiranih/modifikovanih mikro-čestica kao punila u polimernim kompozitim. Pregledana obimna literatura i priloženi objavljeni radovi ukazuju na adekvatno poznavanje predmetne oblasti istraživanja.

3.3. Opis i adekvatnost primenjenih naučnih metoda

Kinetika depolimerizacije PET-a proučavana je u uslovima klasične glikolize u prisustvu katalizatora, nakon čega je usledila polikondenzacija sa anhidridom maleinske kiseline uz azeotropsko izdvajanje vode iz sistema. Dobijena NZPE smola je okarakterisana primenom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR) i ^1H i ^{13}C NMR spektroskopskih metoda. Strukturalna karakterizacija i morfologija nemodifikovanih i modifikovanih NMF mikro-čestica izvršena je primenom SEM, optičke mikroskopije i FTIR spektroskopije. Elementarna analiza nemodifikovanih NMF mikro-čestica je određena energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (EDS). Termička svojstva netretiranih NMF mikro-čestica, ispitivana su primenom termičke analize (TG/DTG), kao i diferencijalno skenirajućom kalorimetrijom (DSC). Kvantitativno-kvalitativna analiza NMF mikro-čestica nakon površinske modifikacije je izvršena Boemovom potenciometrijskom titracijom.

Polimerni kompoziti su strukturno okarakterisani primenom FTIR spektroskopijom. Karakterizacija dobijenih polimernih kompozita (mikrostrukturna analiza) izvršena je primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), optičke mikroskopije i korišćenjem ImagePro Plus softvera za analizu slike. U svrhu ispitivanja uticaja netretiranih/modifikovanih NMF mikro-čestica na fizičko-mehanička svojstva urađeni su eksperimenti ispitivanja zatezne i savojne jačine, kao i mikro Vikers tvrdoće. Krive napon-deformacija određene su za ispitivane uzorke umreženih poliestara i kompozitnih materijala sa različitim koncentracijama mikro-punila. Termička svojstva dobijenih polimernih kompozita sa netretiranim NFM mikro-česticama ispitana su primenom

termogravimetrijske analize (TG) i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC). Primenom dinamičko-mehaničke analize (DMA) ispitana su reološka odnosno viskoelastična svojstva polimerne matrice, kao i uticaj interakcija između polimerne matrice i nemodifikovanih i modifikovanih NMF mikro-čestica na moduo sačuvane i izgubljene energije i faktor prigušenja ($\tan\delta$). Otpornost na dejstvo otvorenog plamena umrežene NZPE smole i kompozita sa netretiranim NMF mikro-česticama ispitivana je prema UL-94 standardnoj metodi. Skupljanje čiste NZPE smole i kompozita sa netretiranim i oksidovanim NMF mikro-česticama tokom umrežavanja određeno je upotrebom Aramis 6.2.0 softvera.

3.4. Primenljivost ostvarenih rezultata

Eksperimentalni podaci i istraživanja sprovedena u okviru ove disertacije značajno doprinose boljem razumevanju uslova katalitičke depolimerizacije PET-a i načina sinteze NZPE smola na bazi glikolizata dobijenih iz otpadnog PET-a. Osim toga, dat je doprinos proširenju fundamentalnih znanja iz oblasti reciklaže NMF frakcije iz otpadnih štampanih ploča upotreboom fizičkih tretmana kroz primenu kao ojačanja u NZPE matrici. Pored toga, proširena su znanja iz oblasti površinske funkcionalizacije NMF mikro-čestica i uticaju formiranih funkcionalnih grupa na poboljšanje dinamičko-mehaničkih i termičkih svojstava kompozita u odnosu na one sa netretiranim NMF mikro-česticama. Takođe, prikazani rezultati doprinose potpunijem sagledavanju interakcija modifikovanih čestica sa poliestarskim lancima čime se postiže bolja kompatibilnost i disperzija čestica u polimernoj matrici. Ispitana je i mogućnost iskorišćenja bromovanih usporivača gorenja iz NMF frakcije, kao i sistema ATH/TAF na poboljšanje otpornosti na gorenje polimernih kompozita. Pored toga, ispitana je upotreba TAF kao zamene za stiren, monomera za umrežavanje kompozita baziranih na NZPE smoli. U svrhu merenja skupljanja kompozita tokom umrežavanja, korišćena je potpuno nova metoda za ovakav tip materijala, dosada upotrebljivana jedino za merenje kontrakcije zapremine dentalnih materijala.

Rezultati izneti u okviru disertacije su značajni za dobijanje kompozitnih materijala visokih performansi na bazi NZPE smola sintetisanih iz otpadnog PET-a sa ojačanjem od netretiranih funkcionalizovanih NMF mikro-čestica koje aktivno učestvuju u kopolimerizaciji sa matricom. Količinom punila, vrstom funkcionalizacije i uvedenim grupama je moguće kontrolisati dinamičko-mehanička i termička svojstva kompozita pripremljenih od netretiranih i modifikovanih NMF mikro-čestica i NZPE polimerne matrice.

3.5. Ocena dostignutih sposobnosti kandidata za samostalni naučni rad

Kandidat Thomir Kovačević, dipl. inž. tehnologije, je tokom izrade doktorske disertacije ispoljio stručnost u pripremi i realizaciji eksperimenta, korišćenju različitih tehnika karakterizacije materijala i analizi rezultata. Komisija smatra da kandidat poseduje sve kvalitete koji su neophodni za samostalan naučni rad.

4. OSTVARENI NAUČNI DOPRINOS

4.1. Prikaz ostvarenih naučnih doprinosova

Rezultati istraživanja u okviru ove doktorske disertacije doprineli su:

- Razvoju novih funkcionalizovanih kompozitnih materijala sa specifičnim i poboljšanim dinamičko-mehaničkim i termičkim svojstvima,
- Proširenju znanja o mogućnostima primene fizičke reciklaže nemetalne frakcije iz otpadnih štampanih ploča sa ciljem adekvatnog zbrinjavanja opasnog otpada u skladu sa principima zelene i cirkularne ekonomije,
- Proširenju fundamentalnih znanja iz oblasti funkcionalizacije NMF mikro-čestica i njihove primene u kompozitnim materijalima,

- Proširenju saznanja o međusobnom uticaju i povezanosti strukture funkcionalnih grupa na površini NMF mikro-čestica, postupka funkcionalizacije i svojstava koje funkcionalizovane mikro-čestice poseduju, kao i boljem razumevanju interakcija modifikovanih mikro-čestica sa polimernim lancima čime se postiže bolja kompatibilnost i disperzibilnost mikro-čestica u polimernoj matrici,
- Proširenju saznanja o mogućnostima primene NMF mikro-čestica i sistema ATH/TAP na poboljšanje vatrostalnih karakteristika NZPE kompozita.
- Proširenju saznanja o mogućnostima primene metode za merenje skupljanja NZPE smole i kompozita tokom umrežavanja dosada korišćene jedino kod praćenja kontrakcije zapremine tokom umrežavanja dentalnih materijala.

4.2. Kritička analiza rezultata istraživanja

Istraživanja izvršena u ovoj disertacije su koncipirana nakon detaljne analize literature iz oblasti proizvodnje kompozitnih materijala na bazi NZPE smola sintetisanih iz produkata katalitičke depolimerizacije otpadnog PET-a. Što se tiče literaturnih podataka vezanih za primenu NMF frakcije kao punila u NZPE smolama, isti su prilično oskudni, tako da je planiranje eksperimentalnog dela disertacije koncipirano na metodama primjenjenim kod kompozita ojačanih nekim drugim, konvencionalnim materijalima (punilima).

Postavlja se zahtev za uvođenjem površinske funkcionalizacije kojom bi se uveli reaktivni centri koji aktivno učestvuju u kopolimerizaciji i na taj način poboljšali disperzibilnost i dinamičko-mehaničke i termičke karakteristike kompozita. U skladu sa zahtevima, u ovoj doktorskoj disertaciji je predstavljen postupak modifikacije površine NMF mikro-čestica kiselo-baznim tretmanom uvođenjem karboksilnih, hidroksilnih, fenolnih, karbonilnih i laktionskih grupa gde je dokazano da modifikovane NMF mikro-čestice učestvuju u formiranju intermolekulskih veza (vodoničnih, dipol-dipol, dipol-indukovani dipol i dr.) sa polimernom matricom. Praćen je uticaj tipa funkcionalizacije NMF mikro-čestica na skupljanje odgovarajućih kompozita tokom umrežavanja u odnosu na čistu NZPE smolu i kompozit ojačan nemodifikovanim mikro-česticama punila. Na osnovu definisanih ciljeva istraživanja, primenjena površinska modifikacija NMF mikro-čestica rezultovala je kompozitnim materijalima visokih performansi.

Rezultati istraživanja dobijenih u okviru ove disertacije su obećavajući u pogledu praktične primene u oblastima polimernih kompozita.

4.3. Verifikacija naučnih doprinosa

Kandidat Tihomir Kovačević, dipl. inž. tehnologije je svoje rezultate potvrdio objavljinjem radova u istaknutim međunarodnim časopisima i saopštenjima na međunarodnim i domaćim skupovima. Iz disertacije su proistekla dva rada objavljena u istaknutim međunarodnim časopisima.

Kategorija M21:

1. **Tihomir Kovačević**, Jelena Rusmirović, Nataša Tomić, Milena Marinović-Cincović, Željko Kamberović, Miloš Tomić, Aleksandar Marinković. New composites based on waste PET and non-metallic fraction from waste printed circuit boards: Mechanical and thermal properties. *Composites Part B: Engineering* 127 (2017), 1–14, DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.06.020, (IF: 4.727), ISSN: 1359-8368

Kategorija M22:

1. **Tihomir Kovačević**, Jelena Rusmirović, Nataša Tomić, Goran Mladenović, Miloš Milošević, Nenad Mitrović, Aleksandar Marinković, Effects of oxidized/treated non-metallic fillers obtained from waste printed circuit boards on mechanical properties and shrinkage of

unsaturated polyester - based composites, *Polymer Composites* (2018), *early view*, DOI: 10.1002/pc.24827, (IF: 2.324), ISSN: 1548-0569

Kategorija M23:

1. Aleksandra S. Vučinić, Željko J. Kamberović, Milisav B. Ranitović, **Tihomir M. Kovačević**, Irena D. Najčević, Analiza postupanja plastikom iz tretmana električnog i elektronskog otpada u Republici Srbiji i ispitivanje reciklažnog potencijala nemetalične frakcije štampanih ploča, *Hemijска industriја* 71(3) (2017), DOI: 10.2298/HEMIND160415037V, 271-279, (IF: 0.459), ISSN: 2217-7426

Kategorija M33:

1. **Tihomir Kovačević**, Aleksandra Božić, Jelena Rusmirović, Marina Stamenović, V. Alivojvodić, Nataša Tomić, Željko Kamberović, Aleksandar Marinković, Effects of oxidized non-metallic fillers obtained from waste printed circuit boards on mechanical properties of polyester composites, *XXV International Conference Eco-Ist'17, Ecological Truth*, 12-15 June 2017, Vrnjačka Banja, Serbia, 165-170, ISBN: 978-86-6305-062-4

Kategorija M87:

1. Aleksandar Marinković, **Tihomir Kovačević**, Jelena Rusmirović, Nataša Tomić, Željko Kamberović, Marina Radišić, Nevena Prlainović, Maja Đolić Postupak dobijanja kompozita na bazi poliestarske smole iz otpadne PET ambalaže i oksidovane nemetalične frakcije iz otpadnih štampanih ploča za primenu u građevinarstvu, industriji i rудarstvu, P-2017/1291

5. ZAKLJUČAK I PREDLOG

Na osnovu svega napred izloženog, Komisija smatra da doktorska disertacija Tihomira Kovačevića, pod nazivom „*Uticaj modifikovanih mikro-čestica dobijenih iz nemetalne frakcije otpadnih štampanih ploča na mehanička i termička svojstva poliestarske smole sintetisane iz otpadnog poli(etilen tereftalata)*“ predstavlja značajan, originalni naučni doprinos u oblasti Tehnološkog inženjerstva, što je potvrđeno, između ostalog i objavljinjem radova u relevantnim časopisima međunarodnog značaja, kao i prezentovanjem rezultata istraživanja na konferencijama. Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu da se doktorska disertacija pod nazivom „*Uticaj modifikovanih mikro-čestica dobijenih iz nemetalne frakcije otpadnih štampanih ploča na mehanička i termička svojstva poliestarske smole sintetisane iz otpadnog poli(etilen tereftalata)*“ kandidata **Tihomira Kovačevića**, dipl. inž. tehnol., prihvati, izloži na uvid javnosti i uputi na konačno usvajanje Veću naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu, 21. 05. 2018.

ČLANOVI KOMISIJE

.....
Dr Aleksandar Marinković, vanredni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

.....
Dr Melina Kalagasisidis Krušić, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

.....
Dr Željko Kamberović, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

.....
Dr Petar Uskoković, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

.....
Dr Jasna Džunuzović, naučni savetnik,
Univerzitet u Beogradu, Centar za hemiju Instituta za
hemiju, tehnologiju i metalurgiju