

IZVEŠTAJ KOMISIJE ZA OCENU DOKTORSKE DISERTACIJE
Mr Jaroslave Budinski-Simendić, dipl.ing.

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU TEHNOLOŠKOG FAKULTETA
U NOVOM SADU !

Odlukom Nastavno-Naučnog veća Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu određena je komisija za ocenu urađene doktorske disertacije, Mr Jaroslave Budinski-Simendić, pod naslovom: „PROVERA TEORIJA NASTAJANJA I GUMOLIKE ELASTIČNOSTI POLIMERNIH MREŽA NA MODELNIM POLI(URETAN-IZOCIJANURATNIM) SISTEMIMA” u sastavu: (1) Dr Dragoslav Stoilković, vanredni profesor Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu (2) Dr Ljubomir Čvorkov, vanredni profesor Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu (3) Dr Milenko Plavšić, redovni profesor Tehnološko-Metalurškog fakulteta u Beogradu. Komisija je pregledala urađenu doktorsku disertaciju, za koju je tema odobrena na Nastavno-Naučnom veću 27.06.1994.) podnosi sledeću

OCENU DOKTORSKE DISERTACIJE

Doktorski rad Mr Jaroslave Budinski-Simendić, je izložen na 140 strana, sadrži 95 slika, 26 tabela i 171 referenci, a sastoji se od sedam celina;

1. Uvod
2. Teorijski deo
3. Eksperimentalni deo
4. Rezultati i diskusija
5. Zaključci
6. Literatura
7. Prilozi

U **Uvodu** (Naučna hipoteza i cilj rada) je ukazano na značaj primene teorija o nastajanju polimernih mreža i teorija gumolike elastičnosti kod predviđanja strukturnih parametara i ponašanja elastomernih materijala. Dat je prikaz najaktuelnijih problema iz oblasti polimernih mreža, sažet prikaz postojećih teorija, pregled do sada najčešće korišćenih modelnih mreža. Istaknut je značaj primene teorija gumolike elastičnosti kod predviđanja elastičnog ponašanja elastomernih materijala pri različitim oblicima deformacije kao i značaj teorija o nastajanju polimernih mreža za razvoj i razumevanje odnosa **nastajanje - struktura - svojstva** kod umreženih materijala. Na kraju je definisan cilj doktorskog rada: ciklotrimerizacijom teleheličnih diizocijanata dobiti savršene i manje savršene modelne poli(uretano-izocijanuratne) mreže sa određenom koncentracijom visećih lanaca, definisati njihovu strukturu i iskoristiti ih za proveru teorija nastajanja mreža i teorija gumolike elastičnosti, tj. ustanoviti način fluktuacije čvorova mreže i doprinos zapletenosti lanaca modulu elastičnosti.

U **Teorijskom delu** su prikazani aspekti nastajanja poliuretanskih i poli(uratno-izocijanuratnih) mreža, sa osvrtom na uticaj reakcionih uslova i bočnih reakcija na stvaranje različitih čvorova mreže, uticaja supstitucionog efekta na hemizam i homogenost itd. Dat je kraći istorijat i opširan pregled postojećih teorija i osnovni elementi teorije granajućih procesa sa kaskadnom zamenom, kinetičke teorije i perkolacione teorije. Istaknut je značaj primene

teorija gumolike elastičnosti kod predviđanja ponašanja elastomernih materijala pri različitim oblicima deformacije. Ukazano je na različitu zasnovanost teoretskih modela: na fenomenološkim argumentima, na afinoj deformaciji mreža, na fantomskim mrežama, na ograničenim fluktuacijama čvorova mreže, na ograničenim fluktuacijama lanaca, na vezama preko klizeće karike, na molekulskim cevima, Van der Waalsovima konceptima ili na rotaciji izomernih lanaca. Istaknuto je da je najveći nerešeni problemi sa teoretskog aspekta u topologiji mreža, a naročito u kvantitativnom tretmanu zapletenosti lanaca.

Ekperimentalni deo obuhvata opis: (Ia) Sintetize nekoliko serija homogenih poli(uretan-izocijanuratnih) mreža, na bazi 2.4-TDI i poli(oksipropilen)diola, dvoetape postupkom u masi, tj. ciklotrimerizacijom teleheličnih diizocijanata kod kojih će se gustina umreženja kontrolisati izborom \overline{M}_n diola (Ib) Sintetize manje savršenih mreža sa nekom definisanom koncentracijom visećih lanaca uz uvođenje monoola dietilenglikol-monometiletra kao dodatne komponente u toku pripreme teleheličnog diizocijanata. (II) Određivanja povoljnih reakcionih uslove svih etapa sinteze mreža uz primenu i modifikaciju postojećih analitičkih postupaka za karakterizaciju svojstava reakcionih komponenti i praćenja reakcija umrežavanja. (III) Procene mogućih bočnih reakcija u toku nastajanja mreža jer one mogu značajno uticati na raspodelu različitih fragmenata u mrežama što će se postići praćenjem koncentracija reakcionih proizvoda kod modelnih reakcija u rastvoru uz isti diol i katalizator i odgovarajuće mono-funkcionalne izocijanatne komponente. (IV) Procene negativnog supstitucionog efekta kod 2.4-TDI određivanjem molskog udela slobodnog 2.4-TDI kod dobijanja teleheličnog diizocijanata. (V) Detaljne karakterizacije svojstava i strukturnih parametara modelnih mreža (primenom postupaka ekstrakcije i bubrenja, diferencijalne skanirajuće kalorimetrije, fotoelastičnih merenja, dinamičko-mehaničke spektroskopije i merenja napon-istezanje). (VI) Računskog postupka i programa za teoretsku procenu strukturnih parametara mreža primenom kaskadne teorije za slučaj nastajanja mreža ciklotrimerizacijom i dvoetape postupkom.

U delu **Rezultati i diskusija** se paralelno prikazuju i veoma argumentovano analiziraju eksperimentalno određene karakteristike modelnih mreža i teoretske procene strukturnih parametara primenom kaskadne teorije.

U Zaključcima su koncizno navedeni svi potignuti ciljevi i rezultati doktorske disertacije:

- Da su prvi put za proveru teorija nastajanja polimernih mreža i teorija gumolike elastičnosti, primenjene poliuretanske mreže na bazi 2,4-tolilendiizocijanata i α,ω -dihidroksipoli(oksipropilena), čiji su čvorovi izuzetno stabilni izocijanurat(heksahidro-1,3,5-triazin-2,4,6-trion) prstenovi. - Da je primenom diola različitih \overline{M}_n (425, 730, 1230, 1900, 2490, 3260) dobijeno šest tipova modelnih mreža, gustine umreženja reda veličine od $0.15 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ do $10 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$. Njihova struktura je procenjivana na osnovu eksperimentalnog sadržaja gela primenom teorije granajućih procesa sa kaskadnom zamenom, za koju je na osnovu velike tačnosti pri predviđanju saržaja gela najpre procenjeno da veoma verovatno može biti primenljiva i za određivanje ostalih strukturnih parametara mreža.

- Da je osmišljenim izborom reaktanata i načina vođenja dvoetape sinteze, postupkom u masi, postignuta homogenost mreža, jer se hemijski najhomogenije poliuretanske mreže upravo dobijaju dvoetape procesom uz izocijanat koji ispoljava negativan supstitucionni efekat pošto je tada udeo slobodnog diizocijanata posle prve etape relativno mali i ne preostaje mnogo diizocijanata za obrazovanje krutih klastera (mesta umreženja sa kratkim nefleksibilnim lancima). Ustanovljeno je da se poli(uretan-izocijanuratne) modelne mreže mogu relativno jednostavno dobiti i u masi od teleheličnog diizocijanata na bazi 2,4-tolilendiizocijanata i poli(oksipropilen)diola, dodavanjem malih količina trimerizacionog aminskog katalizatora Polycat 41. Pogodnost ovog katalizatora je što omogućava i dovoljno vreme za eksperimentalnu manipulaciju i dostizanje relativno visokog stepena konverzije NCO grupa sintezom u masi.

- Da se manje savršene mreže, sa povećanim udelom visećih lanaca, mogu dobiti modifikovanjem sa monoolnom komponentom (dietilenglikolmono metiletrom) da bi se odredio uticaj defekata na dinamičko-mehanička svojstva. To su veoma dragocene serije modelnih mreža jer literatura pruža najmanje podataka upravo o uticaju defekata mreže na neravnotežna svojstva, jer dok se teoretičari bave asimptotskim zakonima o strukturi mreža, hemičari ne mogu da izbegnu defekte i dostignu savršenu strukturu.

- Da su nađeni povoljni uslovi za obe etape sinteze mreža: u prvoj etapi temperatura koja ne pospešuje bočne reakcije i trajanje reakcije koje omogućava potpunu konverziju hidroksilnih grupa, a u drugoj etapi trajanje reakcije, koncentracija katalizatora i temperatura reakcije koji obezbeđuju maksimalno moguću konverziju NCO grupa u reakciji ciklotrimerizacije, a onemogućavaju nastajanje karbodiimida. Kako savršene mreže mogu biti samo aproksimirane, ali ne i dostignute eksperimentalno jer je pored neizbežne zapletenosti lanaca gotovo uvek prisutan i izvestan broj defekata (usled nepotpune konverzije reaktivnih grupa ili formiranja elastično neaktivnih lanaca usled ciklizacije) modelne mreže u ovom radu su posmatrane kao realni sistemi.

- Da se na osnovu zaključaka modelnih reakcija monofunkcionalnih jedinjenja (fenil-izocijanata i butil-N-fenil uretana) sa istim katalizatorom u rastvoru i eksperimentalnih vrednosti sadržaja NCO grupe u prepolimerima i konačnim mrežama može proceniti sadržaj uretanskih i izocijanuratnih veza. Pošto su koncentracije alofanatnih i biuretinih grupa smatrane zanemarljivim, procenjeno je neznatno prisustvo bočnih reakcija koje bi mogle da utiču na raspodelu različitih fragmenata u mrežama.

- Da je teoretski predviđeno i eksperimentalno ustanovljeno postojanje negativnog supstitucionog efekta kod 2.4-TDI uzeto u obzir kod teoretskih procena zasnovanih na aproksimativnom hemizmu. Ključni eksperimentalni podaci korišćeni za proveru teorije granajćih procesa sa kaskadnom zamenom su sadržaj gela i postignuta konverzija NCO grupa u reakciji policiklotrimerizacije, a za proveru teorija gumolike elastičnosti ravnotežni modul elastičnosti dobijen iz fotoelastičnih merenja.

- Da je umesto fenomenološkog pristupa gumolikoj elastičnosti odabran molekularski, koji je zahtevao prethodnu procenu strukturnih parametara mreža na nezavisan način što je i učinjeno primenom kaskadne teorije na osnovu eksperimentalnog sadržaja gela. Fotoelastična merenja primenjena u radu omogućila su da se faktor pamćenja, koji ukazuje na način fluktuacije čvorova mreže, procenjuje pri malim deformacijama.

- Da je analiziranjem vrednosti faktora pamćenja (pred-faktora u jednačini koja daje vezu ravnotežnog modula elastičnosti i gustine umreženja) ustanovljeno da se u oblasti malih deformacija kod suvih mreža može usvojiti teorija stvarnih mreža sa neznatno potisnutim fluktuacijama čvorova uz aditivni doprinos zapletenosti lanaca prema Langley-Graesley teoriji zarobljenih prepletaja. Za bubrene mreže se takođe može prihvatiti teorija stvarnih mreža, ali sa znatno manje potisnutim fluktuacijama čvorova uz nešto manji doprinos prepletaja lanaca. Usvojen je koncept prožimanja delimično ograničenih fleksibilnih elemenata mreže uz postojanje dodatnih čvornih tačaka usled zapletenosti lanaca.

- Da je variranjem gustine umreženja ostvaren raspon temperatura staklastog prelaza od -60°C do $+30^{\circ}\text{C}$. Nađena je linearna zavisnost staklastog prelaza od ostvarene gustine umreženja teoretski proračunate na osnovu sadržaja gela. Određeni su parametri linerne empirijske jednačine tipa Fox-Loshaek.

- Da su mehanička ispitivanja napon-izduženje potvrdila da se smanjenjem gustine umreženja povećava energija kidanja (kao mera žilavosti materijala) izrazito povećava, a isto tako i prekidno izduženje. Ustanovljena je linearna zavisnost Young-ovog modula elastičnosti od ostvarene gustine umreženja.

- Da je dinamičko-mehanička spektroskopija potvrdila veliki uticaj gustine umreženja na svojstva iznad temperature staklastog prelaza. Na tim temperaturama efekat prigušenja se smanjuje sa porastom gustine umreženja, koji se postiže smanjenjem \overline{M}_n diola. Sa porastom

udela monoola maksimum $tg\delta$ se pri nekoj graničnoj vrednosti pretvara u plato, jer tada maseni udeo visećih lanaca u ukupnoj masi elastično aktivnih lanaca mreže dostiže i do 90 %. Brojni viseći lanci usled mogućnosti slobodnog uvijanja svojih segmenata jako utiču na izmenu vremena relaksacije osnovnih lanaca, a time i na proširenje oblasti staklastog prelaza.

- Da pored doprinosa značajnim naučnim problemima u oblasti polimernih mreža rad može biti od velikog značaja i za praktičnu primenu kod postojećih tehnologija poliuretanskih materijala. Naime, za stvaranje materijala specifičnih namena, usvojena metodologija rada pruža gotovo savršenu strategiju predviđanja svojstava i ponašanja mreža, koja može biti ostvariva uz neki neophodan minimum eksperimentalnog rada, a ne uz skupe i uobičajene empirijske postupke sa beskonačnim probama i velikim greškama.

U **Prilozima** su posebno prikazani (1) dijagrami dobijeni dinamičko-mehaničkom spektroskopijom, (2) deo izlaznih podataka računskog programa za teoretsku procenu strukturnih parametara mreža primenom kaskadne teorije za jedan odabrani tip mreže i (3) brojni dijagrami nacrtani na osnovu teoretskih proračuna.

ZAKLJUČAK

Na osnovu svega izloženog Komisija zaključuje da rezultati, do kojih je došla **Mr Jaroslava Budinski-Simendić** u svom doktorskom radu, predstavljaju veliki doprinos nauci o polimernim mrežama, pošto u oblasti izučavanja gumolike elastičnosti i nastajanja polimernih mreža postoji mnogo dobrih teorija, ali znatno manje dobrih eksperimanata, pa je za proveru valjanosti tih teorija svaka serija novih, dobro definisanih modelnih mreža od izuzetnog značaja.

Rezultati istraživanja imaju veliki stepen univerzalnosti i predstavljaju dobru smernicu za primenljivost metodologije rada i teoretske procene parametara mreža ne samo kod dobijanja poliuretanskih elastomera već i kod ostalih umreženih materijala, jer su svi postupci predviđanja strukture, svojstava i ponašanja polimernih mreža, zasnovani na dobro osmišljenim teoretskim konceptima od neprocenjivog značaja **kod razvoja novih i modifikacija postojećih tehnologija**.

Komisija zbog toga predlaže Nastavno-Naučnom veću Tehnološkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu da doktorski rad Mr Jaroslave Budinski-Simendić, pod naslovom: „**PROVERA TEORIJA NASTAJANJA I GUMOLIKE ELASTIČNOSTI POLIMERNIH MREŽA NA MODELNIM POLI(URETAN-IZOCIJANURATNIM) SISTEMIMA**„, prihvati kao doktorski rad za sticanje stepena doktora tehnoloških nauka, zakaže dan odbrane i pozove kandidata na usmenu odbranu rada.

ČLANOVI KOMISIJE :

1. _____
(Dr. Dragoslav Soiljković, vanr. prof.)

2. _____
(Dr. Ljubomir Čvrkav, vanr. prof.)

3. _____
(Dr. Milenko Plavšić, red. prof.)