

ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Мастер инжењер технологије Тамара Ерцег

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ

1. Датум и орган који је именовao комисију
27.06.2019. године, Наставно-научно веће Технолошког факултета Нови Сад
2. Састав комисије са знаком имена и презимена сваког члана, звања, назива уже научне области за коју је изабран у звање, датума избора у звање и назив факултета, установе у којој је члан комисије запослен:
 1. **Др Бранка Пилић**, редовни професор, Инжењерство материјала, 01.10.2016., Технолошки факултет Нови Сад, Универзитет у Новом Саду, ПРЕДСЕДНИК КОМИСИЈЕ
 2. **Др Иван Ристић**, доцент, Инжењерство материјала, 23.06.2016., Технолошки факултет Нови Сад, Универзитет у Новом Саду, МЕНТОР
 3. **Др Сузана Цакић**, редовни професор, Хемија и хемијске технологије, 29.5.2017, Технолошки факултет у Лесковцу, Универзитет у Нишу, ЧЛАН
 4. **Др Мирослав Хаднађев**, виши научни сарадник, Прехрамбено инжењерство, 26.10.2016., Универзитет у Новом Саду, Институт за прехрамбене технологије Нови Сад, ЧЛАН
 5. **Др Весна Васић**, научни сарадник, Прехрамбено инжењерство, 25.02.2015. Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад, ЧЛАН

II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ

1. Име, име једног родитеља, презиме:
Тамара, Душан, Ерцег
2. Датум рођења, општина, држава:
29.07.1988., Сомбор, Република Србија
3. Назив факултета, назив студијског програма дипломских академских студија – мастер и стечени стручни назив

Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад, Фармацеутско инжењерство, дипломирани инжењер технологије

Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад, Фармацеутско инжењерство, мастер инжењер технологије
4. Година уписа на докторске студије и назив студијског програма докторских студија
2012. година, Инжењерство материјала.
5. Назив факултета, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране:
-

6. Научна област из које је стечено академско звање магистра наука:

-

III НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Структурирање полимерних мрежа на основу акриламида и акрилне киселине

IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Докторска дисертација је написана јасно и прегледно и садржи следећа поглавља:

1. Увод (стр. 1-4)
2. Теоријски део (стр. 5-35)
3. Експериментални део (стр. 36-48)
4. Резултати и дискусија (стр. 49-96)
5. Закључци (стр. 94-97)
6. Литература (стр. 98-111)
7. Прилог (стр. 112-119)

Докторска дисертација је написана на страница А4 формата, у 7 поглавља, са 52 слике и 22 табеле. Цитирано је 150 литературних навода. Поред тога, у дисертацији је дата Кључна документација са изводом на српском и енглеском језику.

V ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

У првом поглављу дисертације под називом **Увод и циљ рада** истакнут је значај структурирања функционалних меких материјала у чијој основи се налазе хидрофилне полимерне мреже, као погодних материјала за примену у различитим пољима као што су медицина, фармација, пољопривреда, хигијенска опрема, пречишћавање воде, захваљујући њиховој способности да реагују на промене рН вредности средине променом свог облика, запремине и својстава бубрења. Дизајнирањем њиховог састава регулишу се крајња својства, односно спецификује понашање у зависности од рН вредности средине у којој се налазе. Наведено је да је један од циљева био оптимизација параметара синтезе хидрогелова на основу акриламида и акрилне киселине у микроталасном пољу, у циљу добијања материјала конкурентних онима који се добијају применом истих компоненти конвенционалном синтезом у воденом раствору. Истакнут је значај микроталасне синтезе, као брже и једноставније методе у поређењу са конвенционалном, чиме се примењују принципи заштите животне средине и повећања енергетске ефикасности приликом синтезе веома битних полимерних материјала. Као друг циљ рада наведена је оптимизација састава мултикомпонентних полимерних мрежа на основу натријум карбоксиметилцелулозе, односно испитивање утицаја дужине ланца умреживача на основу дикарбоксилних киселина на структуру и својства ових полимерних мрежа.

У другом поглављу, **Теоријски део**, описана је потреба за развојем материјала на основу полимерних мрежа у оквирима *зелене хемије*, у складу са савременим еколошким тенденцијама, које је наметнула претерана експлоатација фосилних горива и загађеност воде и ваздуха. Истакнут је разлог и могућност примене материјала на основу карбоксиметилцелулозе и акрилатних мономера, те њихова улога у синтези компостабилни полимерних мрежа. Ове компоненте су полиелектролитне природе, и као такве, дају хидрофилне полимерне мреже осетљиве на промене рН вредности средине, што им даје епитет интелигентних материјала. Истакнут је значај акрилатних мономера у добијању полимерних мрежа које променом својстава бубрења у воденој средини реагују на промене рН вредности средине, и које примену имају у медицини, пољопривреди – као системи за контролисану доставу активних принципа, хигијенској опреми – као (супер)апсорбенти, као биосензори итд. Приказана је подела хидрофилних полимерних мрежа – хидрогелова, према различитим параметрима (врсти наелектрисуња, величини пора, према начину настанка чворова мреже). Дат је преглед литературе о хидрогеловима на основу акриламида и акрилне киселине - параметара њихове синтезе, те њихове корелације са својствима бубрења.

Истакнути су разлог и потребе за бављење овом темом, и наглашен искорак у овој области који је постигнут овим докторатом, а односи се на оптимизацију брже и једноставније методе синтезе у микроталасном пољу, те поређење својстава акрилатних хидрогелова добијених на овај начин и стандардни конвенционални, за које је теоријско упориште пронађено у наведеним радовима. Описан је појам и методе добијања хибридних полимерних мрежа, уз навођење потребе постизања компромиса између њихове функционалности, цене и биоразградивости. Као полазна компонента за добијање оваквих мрежа наведена је натријум карбоксиметилцелулоза, чија хемијска структура дозвољава умрежавање вишефункционалним карбоксилним киселинама, те физичко модификовање акрилатним полимерима у дизајну мултикомпонентних полимерних мрежа. Као циљ овакве модификације истакнуто је добијање система са потенцијалном применом у флокулацији. Детаљан преглед литературе дао је информације о могућности примене различитих нискомолекуларних ди- и вишефункционалних једињења као умреживача за карбоксиметилцелулозу, са циљем добијања паметних хидрогелова са различитом применом, као и могућност модификације механичких и применских својстава дизајном хибридних полимерних мрежа у којима је карбоксиметилцелулоза искомбинована са другом мрежом, полимером или неорганским честицама. Анализом досадашњих истраживања, структуре и својстава полимерних мрежа на основу карбоксиметилцелулозе (КМЦ), створила се теоријска платформа за могућност примене ових мрежа у виду флокуланата. С тим у вези разрађени су механизми пречишћавања воде применом полимерних флокуланата и истакнута је велика ефикасност синтетских полимера у пречишћавању воде, али и њихов недостатак који лежи у чињеници да нису биоразградиви. Искорак који је направљен овим истраживањима лежи у покушају добијања биоразградивог флокуланта на основу КМЦ умрежене поликарбоксилном киселином, односно компостабилног флокуланта у коме је биоразградива целулозна мрежа прожета линеарним акрилатним кополимером. У даљем току детаљно је објашњена структура хидрогелова на основу акриламида и акрилне киселине и корелација између њихове структуре и својстава бубрења, уз освртање на интелигентну природу, какву поседује и умрежена КМЦ.

У **Експерименталном делу** описан је начин структурирања и поставке експеримената, уз наглашавање циљева рада. Представљене су структуре акриламида, акрилне киселине, умреживача метиленбисакриламида, иницијатора и акцелератора коришћених за синтезу линеарних и умрежених кополимера и акрилатних хидрогелова. Основна својства и структурне формуле приказане су за натријум карбоксиметилцелулозу, дикиселине (оксалну, ћилибарну, адипинску) и лимунску трикиселину, које су коришћене као умреживачи, те катализатор *p*-толуенсулфонску киселину, која је примењивана у реакцијама умрежавања естерификацијом. Детаљно су објашњени поступци синтезе акрилатних хидрогелова конвенционалним загревањем и у микроталасном пољу, као и синтеза полимерних мрежа на основу натријум карбоксиметилцелулозе. Описане су примењене методе карактеризације добијених хидрофилних полимерних мрежа (инфрацрвена спектроскопија са Фуриеровом трансформацијом, метода бубрења, диференцијална скенирајућа калориметрија, рендгеноструктурна анализа, тест флокулације), које су селетоване у циљу добијања података релевантних за разумевање структуре синтетисаних узорака и њихових применских својстава.

У поглављу **Резултати и дискусија** јасно и прегледно су приказани и дискутовани добијени експериментални резултати. У првом делу овог поглавља објашњен је механизам синтезе у микроталасном пољу, те су кроз спектроскопску, реолошку, топлотну анализу, анализу апсорпционих својстава и рендгеноструктурну анализу упоређена својства акрилатних хидрогелова синтетисаних конвенционалном методом и микроталасном методом и успостављена корелација између примењених параметара синтезе, методе синтезе и крајњих својстава и структуре добијених хидрогелова. Инфрацрвеном спектроскопијом потврђена је успешност синтезе хидрогелова применом обе методе. Испитивањем својстава бубрења у киселој, неутралној и алкалној средини, показано је да хидрогелови синтетисани различитим методама имају различиту кинетику бубрења, условљену разликом у њиховој микроструктури.

Структура микроталасно синтетисаних хидрогелова омогућава брже бубрење, али и брже достигања платоа бубрења. Установљено је са порастом удела акриламида расте степен бубрења хидрогелова у киселој средини (pH 5), док са порастом удела акрилне киселине расте степен бубрења у неутралној и алкалној средини (pH 10). Резултати реолошке карактеризације показали су да конвенционално синтетисани хидрогелови имају више вредности модула акумулације, што имплицира њихову већу еластичност. Диференцијалном скенирајућом калориметријом утврђено је да микроталасно синтетисани хидрогелови имају веће вредности температуре преласка у стакласто стање од конвенционално синтетисаних хидрогелова. Рендгеноструктурном анализом потврђена је аморфна природа хидрогелова добијених обема методама и нешто мање међуланчано растојање код конвенционално синтетисаних хидрогелова, што говори у прилог њиховој компактнијој структури. У другом делу поглавља **Резултати и дискусија** објашњен је механизам формирања полимерних мрежа реакцијом карбоксилних група умреживача и хидроксилних група натријум карбоксиметилцелулозе. Инфрацрвеном спектроскопијом потврђена је успешност синтезе ових мрежа, детектовањем пика који одговара естарској вези. Резултати одређивања фракције гела и степена бубрења показали су да се највећи степен умрежености постиже применом оксалне киселине као умреживача, а најбоља својства бубрења и највећи интегритет мреже применом лимунске киселине као умреживача. Испитивање флокулационих својстава показало је да се прожимањем карбоксиметилцелулозе умрежене лимунском киселином кополимером акриламида и акрилне киселине, са високим уделом акрилне киселине, добија мултикомпонентна мрежа са потенцијалом примене за пречишћавање воде са високим уделом честица које су наелектрисане супротно од карбоксилатних анјона.

У оквиру поглавља **Закључци** аутор је разложно и јасно сумирао резултате истраживања и правилно формулисао закључке. Јасно је представљен научни допринос дисертације изучавању и разумевању механизма синтезе хидрогелова у микроталасном пољу, као и утицај дужине и функционалности умреживача на основу карбоксилних киселина на својства полимерних мрежа на основу натријум карбоксиметилцелулозе.

У писању ове дисертације аутор је користио 150 литературних навода, који су цитирани на јасан и правиан начин у поглављу **Литература**. Изабране референце су актуелне и примерене тематици која је проучавана.

У последњем поглављу под називом **Прилог**, дати су експериментални подаци добијени на основу резултата појединих метода и представљају допуну поглавља **Резултати и дискусија**.

VI СПИСАК НАУЧНИХ И СТРУЧНИХ РАДОВА КОЈИ СУ ОБЈАВЉЕНИ ИЛИ ПРИХВАЋЕНИ ЗА ОБЈАВЉИВАЊЕ НА ОСНОВУ РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА У ОКВИРУ РАДА НА ДОКТОРСКОЈ ДИСЕРТАЦИЈИ

M22 – Рад у истакнутом међународном часопису

1. **Erceg T**, Cakić S, Cvetinov M, Dapčević-Hadnađev T, Budinski-Simendić J, Ristić I, The properties of conventionally and microwave synthesized poly (acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels, *Polymer Bulletin*, DOI: 10.1007/s00289-019-02840-w.

M24 – Рад у часопису међународног значаја верификован посебном одлуком

1. **Erceg T**, Ristić I, Cakić S, Budinski-Simendić J, The influence of synthesis parameters on swelling behaviour of pH-sensitive acrylate based hydrogels, *Zaštita materijala*, 58 (4), 2017, 433-444.

2. **Erceg T**, Aroguz A, Rackov S, Pavličević J, Teofilović V, Vukić N, Budinski-Simendić J, Pregled metoda dobijanja alginatnih hidrogelova i nanovlakana primenom tehnike elektrosponinga, *Zaštita materijala*, 59 (3), 2018, 327-337.

M52 – Рад у часопису националног значаја

1. Budinski-Simendić J, Krakovsky I, Erceg T, Simendić B, Špiekova M, Pavličević J, Šomvarsky J, The influence of network imperfections on the mechanical properties of elastomers with isocyanurate rings, *Materials Science. Non-equilibrium phase transformations*, 4 (4), 2018, 108-111.
2. Erceg T, Ristić I, Cakić S, Hadneđev M, Budinski-Simendić J, Swelling, mechanical and thermal properties of microwave-synthesized intelligent soft materials, *Materials Science. Non-equilibrium phase transformations*, 4 (3), 2018, 86-88.

M33 – Саопштење са међународног скупа штампано у целини

1. Erceg T, Ristić I, Piper D, Radičević R, Pilić B, Mičić V, Budinski-Simendić J, Synthesis and swelling behaviour of pH-sensitive acrylate based hydrogels, V International Congress “Engineering, Environment and Materials in Processing Industry“, Jahorina, Bosnia and Herzegovina, March 15-17, 2017, Proceedings, pp. 531-538.
2. Ristić I, Erceg T, Miletić A, Krakovsky I, Cakić S, Manjenčić D, Piper D, The influence of molecular weights on the metal absorption of polyacrylic based materials, V International Congress “Engineering, Environment and Materials in Processing Industry“, Jahorina, Bosnia and Herzegovina, March 15-17, 2017, Proceedings, pp. 1021-1026.

VII ЗАКЉУЧЦИ ОДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА

На основу изнесених теоријских претпоставки и остварених експерименталних резултата, на крају су наведена најзначајнија запажања и потврде истраживања из области синтезе и карактеризације полимерних мрежа на основу акриламида и акрилне киселине. Овим свеобухватним мултидисциплинарним истраживањима остварени су следећи резултати:

Синтетисани су хидрогелови на основу акриламида и акрилне киселине (истог састава) применом методе конвенционалног загревања у воденом раствору и методе синтезе у микроталасном пољу, једноступеним поступком симултане полимеризације и умрежавања. Оптимизовани су параметри синтезе у микроталасном пољу.

Примењен је механизам синтезе радикалном полимеризацијом, и у оквиру сваке методе, поред иницијалног односа мономера и удела умреживача, вариран је и тип персулфатног иницијатора, како би се установио утицај истог на крајња својства добијених хидрогелова. На основу урађених анализа, могу се извести следећи закључци:

1. Применом микроталасне методе скраћује се поступак синтезе 15 до 20 пута у односу на конвенционалну методу; будући да се као резултат синтезе у микроталасном пољу добија ксерогел, а као резултат конвенционалног загревања у воденом раствору хидрогел који је апсорбовао целокупну количину воде присутну у реакционој смеси, постиже се уштеда времена и енергије и у овом сегменту процеса.

2. Резултати инфрацрвене спектроскопије показали су успешност синтезе у микроталасном пољу, која је потврђена међусобним поклапањем пикова на спектрима хидрогелова синтетисаних конвенционалном и микроталасном методом.

3. Разлика у микроструктури микроталасно и конвенционално синтетисаних хидрогелова истог састава, резултовала је разликом у кинетици бубрења; наиме, хидрогелови добијени синтезом у микроталасном пољу имају отворену хелијску структуру насталу испаравањем воде, што резултује различитим обликом кривих бубрења и разликом у механичким својствима.

4. Испитивањем бубрења у киселој (pH 5), неутралној и алкалној (pH 10) средини утврђено је да:

- са повећањем удела акриламида у структури хидрогела расте његова способност апсорпције воде, односно степен бубрења у киселој средини;

- са повећањем удела акрилне киселине у структури хидрогела расте његов степен бубрења у неутралној и алкалној средини;
- пораст удела умреживача изнад 1 мас% доводи до смањења апсорпционе способности хидрогела;
- резултати бубрења у све три средине показали су да хидрогелови синтетисани применом амонијум персулфата имају нижи степен бубрења од хидрогелова синтетисаних применом калијум персулфата.

5. Испитивањем реолошких својстава обе серије хидрогелова утврђено је да:

- са порастом удела акрилне киселине расте и модуо акумулације, што имплицира пораст јачине, односно еластичности хидрогела;
- хидрогелови синтетисани конвенционалном методом имају боља механичка својства у поређењу са микроталасно синтетисаним хидрогеловима, што се манифестује већим вредностима модула акумулације, а што је последица разлике у микроструктури хидрогелова добијених различитим методама.

6. диференцијалном скенирајућом калориметријом утврђено је да узорци хидрогелова синтетисани у микроталасном пољу имају више вредности температуре преласка у стакласто стање - у распону од 172 до 182 °С док се вредности температуре преласка у стакласто стање за конвенционално синтетисане хидрогелове крећу у опсегу од 152 до 172 °С.

7. Рендгеноструктурна анализа потврдила је потпуно аморфну природу хидрогелова синтетисаних двома методама и омогућила утврђивање међуланчаног растојања у аморфној фази, које је код конвенционално синтетисаних хидрогелова нешто мање, услед компактније структуре.

8. Резултати извршених анализа показују међусобну кохеренцију у погледу тумачења корелације структуре и својстава синтетисаних хидрогелова.

Б) Синтетисане су потпуно биокompatбилне полимерне мреже на основу натријум карбоксиметилцелулозе (КМЦ) и умреживача из групе поликарбоксилних киселина. Примена ових компоненти за синтезу полимерних мрежа оправдана је из економских и еколошких разлога. Из потпуно биокompatбилних компоненти добијају се биоразградиве рН-осетљиве полимерне мреже, међутим лоших механичких својстава. Зато се дизајном полупрожимајућих мрежа са линеарним кополимером акриламида и акрилне киселине настојао извршити утицај на побољшање механичких својстава, очување и унапређење функционалности. Употребљен је хомологи низ дикиселина (оксална, сукцинатна, адипинска), како би се утврдио утицај дужине ланца дикиселина на структурна и применска својства ових мрежа и једна трикиселина (лимонска), како би се испитао утицај броја карбоксилних група умреживача.

На основу урађених анализа, могу се извести следећи закључци:

1. Оптимум умрежавања постигнут је применом 15% умреживача, што је процењено на основу прелиминарних резултата бубрења.
2. Инфрацрвени спектри потврдили су успешност синтезе полимерних мрежа, тако што су показали пик који одговара формирању естарске везе, односно хемијског чвора, који настаје у реакцији карбоксилне киселине умреживача и хидроксилне групе КМЦ.
3. Резултати бубрења у неутралној средини спроведени за полимерне мреже синтетисане применом 15% различитих умреживача показали су да најбоља својства бубрења поседује полимерна мрежа синтетисана применом лимунске киселине, стога је даља модификација ишла у смеру формирања серије полупрожимајућих мрежа применом 15% овога умреживача. Полупрожимајуће мреже са различитим односом акриламида и акрилне киселине у линеарном кополимеру показују другачију кинетику бубрења од монокомпонентне мреже која улази у њихов састав – брже апсорбују воду, али је равнотежни степен бубрења нижи, због рестрикције апсорпције коју чини *in situ* образован кополимер.
4. Резултати одређивања фракције гела указали су на велику густину умрежености постигнуту применом оксалне киселине, те оптималну применом лимунске киселине. Преостала два умреживача – сукцинатне и адипинске киселине, према резултатима одређивања фракције гела, показала су мању реактивност.
5. Анализом кривих снимљених диференцијалном скенирајућом калориметријом за монокомпонентне мреже потврђена је већа реактивност оксалне и лимунске киселине у односу

на сукцинатну и адипинску, као и двокомпонентна структура полупрожимајућих мрежа.
6. Резултати испитивање флокулационих својстава узорака монокомпонентних полимерних мрежа сагласни су са резултатима одређивање својстава бубрења. Потенцијал примене у флокулационе сврхе показала је полимерна мрежа са 15% лимунске киселине. Дизајном полупрожимајућих мрежа нису знатно унапређена флокулациона својства; само је применом полупрожимајуће мреже са кополимером 10/90 (акриламид/акрилна киселина) постигнуто смањење мутноће од 53% у односу на слепу пробу. Тиме је створена теоријска платформа за синтезу ефикасног флокуланта намењеног за пречишћавање воде са одређеном врстом нечистоћа.

VIII ОЦЕНА НАЧИНА ПРИКАЗА И ТУМАЧЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА

Докторска дисертација Тамаре Ерцег, мастер инжењера технологије, под насловом "Структурирање полимерних мрежа на основу акриламида и акрилне киселине" произашла је из обимног теоријског и лабораторијског истраживања. Експерименти су правилно постављени, добијени резултати истраживања релевантни, јасно, систематично и прегледно приказани у табелама и дијаграмима, правилно протумачени на основу литературних података и теоријских сазнања из истраживане научне области.

IX КОНАЧНА ОЦЕНА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

- Да ли је дисертација написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме
Дисертација је написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме.
- Да ли дисертација садржи све битне елементе
Дисертација садржи све битне елементе.
- По чему је дисертација оригиналан допринос науци
Дисертација је урађена на научно коректан и стручан начин, тема је актуелна, а добијени резултати и изведени закључци представљају јасан допринос науци на фундаменталан и практичан начин. Циљеви рада, постављени пре почетка истраживања, успешно су испуњени.
- Недостаци дисертације и њихов утицај на резултат истраживања
Недостаци дисертације нису уочени.

X ПРЕДЛОГ:

Комисија позитивно оцењује докторску дисертацију кандидата **Тамаре Ерцег, мастер инжењера технологије**, под називом „**Структурирање полимерних мрежа на основу акриламида и акрилне киселине**“ и предлаже да се прихвати ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ, а кандидату одобри одбрана дисертације.

ПОТПИСИ ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ

Др Бранка Пилић, редовни професор
Технолошки факултет Нови Сад, председник комисије

др Иван Ристић, доцент

Технолошки факултет Нови Сад, ментор

др Сузана Цакић, редовни професор
Технолошки факултет у Лесковцу, члан

Др Мирослав Хаднађев, виши научни сарадник
Институт за прехранбене технологије у Новим Саду, члан

др Весна Васић, научни сарадник
Технолошки факултет Нови Сад, члан

НАПОМЕНА: Члан комисије који не жели да потпише извештај јер се не слаже са мишљењем већине чланова комисије, дужан је да унесе у извештај образложење односно разлоге због којих не жели да потпише извештај.