

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET

Komisija za ocenu uradjenog doktorskog
rada mr Snežane Sinadinović

S a v e t u
TEHNOLOŠKOG FAKULTETA
NOVI SAD

Odlukom Saveta Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, od 10. 05. 1989. godine, određena je Komisija za ocenu uradjenog doktorskog rada mr Snežane Sinadinović, pod naslovom:

REAKCIJE EPOKSIDOVANJA PRIRODNIH NEZASIĆENIH
MASNIH KISELINA I NJIHOVIH ESTARA

u sledećem sastavu:

1. dr Borislav Tomić, red. prof. Tehnološkog fakulteta, N. Sad
2. dr Boris Prohaska, red. prof. Tehnološkog fakulteta, Zagreb
3. dr Jelica Odavić-Josić, vanr. prof. Tehnološkog fakulteta, N. Sad

Komisija je pregledala uradjeni rad mr Snežane Sinadinović i podnosi Savetu Tehnološkog fakulteta sledeći

IZVEŠTAJ

Doktorski rad mr Snežane Sinadinović izložen je na 244 strane, sadrži 58 tabela i 28 slika, na kojima su prikazani rezultati eksperimentalnog istraživanja, kao i 133 literaturna navoda.

Doktorski rad je oblikovan u 13 poglavlja koja su obuhvaćena u tri celine rada: Teorijski deo, Eksperimentalni deo i Rezultati rada i diskusija. Uvod, Zaključak, prilozi sa oznakama i izračunavanjima i Literatura se daju kao posebne celine.

Sadržaj doktorskog rada predstavlja sledeća poglavlja: Uvod, Reakcija epoksidovanja nezasićenih jedinjenja, Metode epoksidovanja, Epoksidovanje organskim perkiselinama, Prirodni estri nezasićenih masnih kiselina koji podležu epoksidovanju, Epoksidovanjenekih biljnih ulja organskim perkiselinama, Primena epoksidovanih biljnih ulja, "In situ" epoksidovanje biljnih ulja, Mehanizam reakcija "in situ" epoksidovanja biljnih ulja, Uticaj ispitivanih parametara na "in situ" epoksidovanje u prisustvu sumporne kiseline, Uticaj ispitivanih parametara na "in situ" epoksidovanje u prisustvu jonoizmenjivačke smole, Poredjenje rezultata "in situ" epoksidovanja biljnih ulja u prisustvu različitih tipova katalizatora, Epoksidovano biljno ulje kao kostabilizator i plastifikator PVC-a, Odredjivanje kinetičkog modela za "in situ" epoksidovanje perkiselinom u prisustvu jonoizmenjivačke smole, Zaključak, Prilozi I-IV i Literatura.

U uvodnom delu rada kandidat ukazuje na mogućnost primene mono- i polinezasićenih masnih kiselina i njihovih estara kao sirovina za dobijanje termičkih i svetlosnih kostabilizatora i plastifikatora za PVC, s posebnim naglaskom na prednosti primene biljnih ulja u ove svrhe. Dajući, na osnovu uvida u publikovane radove, nedovoljno razjašnjena područja u istraživanju procesa epoksidovanja prirodnih olefinskih materijala, kandidat jasno definiše cilj rada, postavlja naučno oblikovan istraživački program i ukazuje na značaj istraživanja ove problematike.

Cilj ovog rada je dvoznačno usmeren: da ispita uticaj reakcionih parametara na tok i prinos procesa "in situ" epoksidovanja biljnih ulja različitih strukturnih sastava, uz definisanje optimalnih uslova vođenja procesa, i da na osnovu eksperimentalnih rezultata i teorijskih postavki, odredi kinetički model za heterogeno katalizovan sistem reakcija procesa epoksidovanja.

Teorijska postavka ovog doktorskog rada je, pregledno i koncizno - na 37 strana, izvedena na osnovu detaljnog uvida u 133 literaturna navoda, i ukazuje na mogućnosti i osnove izvođenja reakcije epoksidovanja nezasićenih organskih jedinjenja, a dat je i pregled dosadašnjih rezultata i ostvarenja u istraživanoj oblasti.

U poglavlju 1, kandidat definiše reakciju epoksidovanja i epoksid kao njen proizvod, kao i jedinjenja koja podležu ovoj reakciji, s posebnim akcentom na prirodne nezasićene masne kiseline i njihove estre, odnosno trigliceride biljnih ulja pogodne za epoksidovanje, s obzirom na njihov masno-kiselinski sastav koji se određuje, u radu sažeto prikazanim, hromatografskim metodama.

Nabrajajući metode konverzije olefina u najčešće 1,2-epoksidge, u poglavlju 2 kandidat ukazuje na najčešće primenjivane metode epoksidovanja biljnih ulja, a čiji izbor zavisi od konačne namene dobijenog epoksidge.

Osnove epoksidovanja organskim perkiselinama daju se u poglavlju 3. U njemu se definišu dva načina izvođenja procesa epoksidovanja: prethodno formiranim perkiselinom i perkiselinom formiranim "in situ". Za svaki od ova dva načina su, u posebnim odeljcima, prikazane osnovne reakcije procesa, mogućnosti sintetisanja perkiselina, vrste katalizatora (koji je potreban za sintezuperkiselina) i sporedne reakcije epoksidovanja. Kandidat posebno ukazuje na prednosti i nedostatke različitih vrsta katalizatora za formiranje perkiselina, kao i na prednosti i nedostatke pojedinih tehnika izvođenja procesa epoksidovanja perkiselinom.

U poglavlju 4 definišu se osobine koje treba da poseduju polazni nezasićeni supstrati da bi mogli da se epoksiduju. Kako neka biljna ulja imaju ove osobine, što je ilustrovano prikazom osnovnih fizičko-hemijskih karakteristika i sastava dva ulja: sojinog i ricinusovog, kandidat naglašava prednost primene ovih prirodnih supstrata za epoksidovanje.

Publikovani podaci o raznim, bilo hemijskim, bilo tehnološkim varijantama izvođenja procesa epoksidovanja sojinog i ricinusovog ulja organskim perkiselinama, sažeto su izneti u poglavlju 5, u kojem kandidat objašnjava i moguće uzroke zapostavljanja epoksidovanja ricinusovog ulja.

Uz ukazivanje na primenu epoksidovanih biljnih ulja, u zadnjem poglavlju teorijskog prikaza, kandidat definiše ulogu funkcionalne grupe epoksi ulja pri

stabilisanju termički nestabilnog PVC-a, a prema dvema, danas postojećim, teorijama.

Sledećih osam poglavlja doktorskog rada mr Snežane Sinadinović predstavljaju rezultate eksperimentalnog programa istraživanja.

Sam postupak izvodjenja "in situ" epoksidovanja odabranih biljnih ulja u prisustvu različitih vrsta katalizatora, sa definisanim reaktantima, rezultatima njihovog karakterisanja i sa preglednim, tabelarnim prikazom variranja ispitivanih parametara procesa, dat je u Eksperimentalnom delu rada. Ovde su pobrojane i korišćene metode po kojima su određivane praćene promenljive procesa, kojima je izvodjeno karakterisanje produkta i vršeno ispitivanje mogućnosti primene epoksidovanih ulja.

Inače, sam eksperimentalni program je koncipiran u nekoliko celina:

- proučavanje uticaja molskog odnosa reaktanata, tipa i količine katalizatora, temperature i rastvarača na tok i prinos procesa epoksidovanja sojinog i ricinusovog ulja, kao i na osobine i kvalitet dobijenog epoksi ulja;
- utvrđivanje reakcionih uslova epoksidovanj apri kojima se dobijaju maksimalni prinosi epoksi ulja, odnosno predlaganje optimalnih reakcionih uslova "in situ" epoksidovanja sojinog i ricinusovog ulja;
- na osnovu komparativne analize rezultata, utvrđivanje uticaja strukturnog sastava primenjenih biljnih ulja na efikasnost izvodjenja "in situ" epoksidovanja, bilo u prisustvu istih, bilo u prisustvu različitih tipova katalizatora;
- ispitivanje uticaja epoksidovanih ulja različitog porekla na reološka svojstva i termičku i svetlosnu stabilnost uzoraka PVC-a formulisanih prema industrijskim recepturama;
- analiza i utvrđivanje kinetike "in situ" epoksidovanja sojinog ulja persirćetnom kiselinom u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora.

U poglavlju 8 doktorskog rada, kandidat prikazuje moguće mehanizme odvijanja osnovnih reakcija "in situ" epoksidovanja triglicerida.

Rezultati uticaja ispitivanih parametara na "in situ" epoksidovanje sojinog, odnosno ricinusovog ulja, persirćetnom kiselinom u prisustvu sumporke kiseline kao katalizatora za formiranje perkiseline, prikazani su grafički i tabelarno i detaljno prodiskutovani, u okviru posebnih celina poglavlja 9.

Po utvrđivanju optimalnih reakcionih uslova za ispitivano epoksidovanje sojinog (odnosno ricinusovog) ulja i davanju karakteristika epoksidovanih ulja, kandidat, poredjenjem efikasnosti "in situ" epoksidovanja ovih biljnih ulja, ukazuje na nizak stepen efikasnosti epoksidovanja ricinusovog ulja u prisustvu sumporne kiseline, objašnjavajući ovu činjenicu nepovoljnim delovanjem sumporne kiseline na specifičnu, hidroksi strukturu triglicerida ricinusovog ulja.

Poglavlje 10 je po strukturi izvršenih ispitivanja slično poglavlju 9 ovog rada, samo što se sada primenjuje jako kisela jonoizmenjivačka smola sulfo ti₂a kao katalizator za formiranje kiseline u procesima "in situ" epoksidovanja sojinog

i ricinusovog ulja. Priroda ovog katalizatora dozvoljava i ispitivanje mogućnosti njegovog reciklovanja, pa kandidat daje rezultate koji ukazuju na uspešnu uzastopnu upotrebu istog katalizatora i do pet puta.

Na osnovu poredjenja utvrdjenih optimalnih reakcionih uslova za "in situ" epoksidovanje sojinog i ricinusovog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora za formiranje per kiseline, kandidat konstatuje da su potrebni stroži reakcioni uslovi za epoksidovanje ricinusovog ulja.

U poglavlju 11 kandidat poredi rezultate "in situ" epoksidovanja sojinog, odnosno ricinusovog ulja u prisustvu različitih tipova katalizatora i zaključuje da je primena katjonske jonoizmenjivačke smole kao katalizatora za formiranje per kiseline efikasnija od primene sumporne kiseline kao katalizatora pri epoksidovanju i sojinog i ricinusovog ulja. Ovu konstataciju izvodi ne samo na osnovu postignutih poboljšanja vođenja procesa epoksidovanja u prisustvu jonoizmenjivačke smole, već i na osnovu boljih karakteristika dobijenog epoksida.

Rezultati primenjivosti sintetisanih epoksidovanih biljnih ulja se daju u poglavlju 12. Kandidat na pregledan način poredi uticaj različitih epoksi ulja, dobijenih u prisustvu različitih tipova katalizatora pri optimalnim reakcionim uslovima, na reološka svojstva i termičku i svetlosnu stabilnost formulisanih uzoraka PVC-a sa ovim uljima i bez njih. Na kraju, primenjivost dobijenih epoksi ulja komparira sa efikasnošću delovanja komercijalnog epoksi ulja na ispitivana svojstva PVC-a, ističući odlične plastifikatorske i kostabilizatorske osobine epoksidovanog sojinog ulja sintetisanog u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora.

U zadnjem poglavlju, na osnovu eksperimentalnih podataka dobijenih pri "in situ" epoksidovanju sojinog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora, kandidat postavlja i ispituje 20 kinetičkih, odnosno matematičkih modela, utvrđujući onaj koji na najbolji način opisuje sistem heterogeno katalizovanih reakcija procesa "in situ" epoksidovanja.

Izveden opsežan eksperimentalni program, prezentirani rezultati i data objašnjenja, poslužila su kandidatu da na kraju izvede zaključke date u devet konciznih konstatacija u poglavlju Zaključak.

Na osnovu svega izloženog, Komisija konstatuje da je tokom izrade ovog rada kandidat pokazao detaljno poznavanje teorijskih osnova i rezultata postignutih u istraživanoj oblasti, kao i potpunu samostalnost u koncipiranju i realizaciji eksperimentalnog rada i u donošenju zaključaka.

Eksperimentalnim utvrđivanjem optimalnih uslova "in situ" epoksidovanja prirodnog olefinskog materijala iz kojeg može da se dobije pogodan epoksi kostabilizator i plastifikator za PVC, i na osnovu toga, predlaganjem kinetičkog, odnosno matematičkog modela koji proces "in situ" epoksidovanja opisuje, dat je doprinos ne samo u oblasti razjašnjavanja tehnološkog postupka, već i u još neistraženoj oblasti kinetike.

Uzimajući u obzir rasprostranjenost primene epoksi kostabilizatora i realnu mogućnost supstitucije ovog uvoznog proizvoda, proizvodom dobijenim na bazi dostupnih, domaćih sirovina, istraživanja problematike doktorskog rada kandidata dobijaju i na značaju primenjivosti rezultata.

Komisija predlaže Savetu Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, da se rad mr Snežane Sinadinović, pod naslovom "Reakcija epoksidovanja prirodnih nezasićenih masnih kiselina i njihovih estara", prihvati kao doktorski rad za sticanje stepena doktora tehničkih nauka i kandidat pozove na odbranu dokorskog rada.

Komisija,

1.

/dr Borislav Tomić, red.prof./

2.

/dr Boris Prohaska, red.prof./

3.

/dr Jelica Odavić-Josić, vanr.prof./