

ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ

1. Датум и орган који је именовео комисију
19.06.2020. 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, 1.10.2016. године, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад, председник комисије
 2. **др Иван Ристић**, доцент, Инжењерство материјала, 23.6.2016. године, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад, ментор-члан
 3. **др Невена Вукић**, научни сарадник, Инжењерство материјала, 24.02.2020. године, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад, члан
 4. **др Сузана Цакић**, редовни професор, Хемија и хемијске технологије, 29.05.2017, Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу, члан
 5. **др Владан Мићић**, редовни професор, процесно инжењерство, 27.09.2019. године, Универзитет у Источном Сарајеву, Технолошки факултет Зворник, Босна и Херцеговина, члан

II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ

1. Име, име једног родитеља, презиме:
Дарко, Драгорад, Мањенчић
2. Датум рођења, општина, држава:
14.01.1978., Тузла, Босна и Херцеговина
3. Назив факултета, назив студијског програма дипломских академских студија – мастер и стечени стручни назив:
Универзитет у Источном Сарајеву, Технолошки факултет, Хемијска технологија, дипломирани инжењер технологије – мастер
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:

Развој поступка синтезе полимерних мрежа и линеарних полимера на основу силиксана

IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Докторска дисертација је написана јасно и прегледно. Садржи све неопходне делове научно-истраживачког рада који су организовани у шест поглавља:

1. Увод и циљ рада
2. Теоријски део
3. Експериментални део
4. Резултати и дискусија
5. Закључци
6. Литература

Докторска дисертација је написана на 185 страница, има 6 поглавља, 115 слика и 26 табела. Цитирано је 214 литературних навода. Поред тога, у дисертацији је дата Кључна документацијска информација са изводом на српском и енглеском језику, као и списак слика и табела.

V ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

У првом поглављу дисертације под називом **Увод и циљ рада** истакнут је значај структурирања нанокompatитних материјала на основу полисилоксана и силицијум(IV)оксида као нанопунила. Наведено је да на коначна својства ових материјала првенствено утиче хомогеност дисперзије нанопунила у полимерној матрици, као и избор сировина и услова синтезе. Јасно су наведени циљеви дисертације као и значај самих истраживања.

У **Теоријском делу** описана је структура силиоксанских полимерних мрежа, као и својства нанокompatитних материјала на основу њих. Детаљно су наведена својства компоненти синтетисаних материјала, као и њихове предности у поређењу са осталим полимерним еластомерним материјалима, али и сви изазови који се морају превазићи приликом структурирања силиоксанских еластомера. Описана су својства композита на основу

полисилоксана и различитих пунила, методе припреме, као и њихова топлотна и механичка својства са приказаним литературним наводима о досадашњим достигнућима у овој области. У **Експерименталном делу** наведена су својства полазних компоненти за добијање композитних материјала на основу полисилоксана и силицијум(IV)оксида као нанопунила. Објашњен је поступак синтезе композитних материјала, који је модификован и поједностављен како би се могао применити и у индустријске сврхе. Описане су све методе карактеризације добијених материјала које су коришћене при експерименталном раду. Објашњен је поступак синтезе нових биокompatibilних кополимерних материјала АВА-типа који су синтетисани користећи дихидрокси-поли(диметилсилоксан) као макроиницијатор и поли(лактид).

У поглављу **Резултати и дискусија** јасно и прегледно су приказани и анализирани добијени експериментални резултати. Најпре је потврђен предвиђен механизам добијања полисилоксанских смеша методом ФТИР спектроскопије а затим детаљно испитан утицај додатка функционализованих нанопунила на својства силоксанских еластомерних материјала. Испитан је утицај састава реакционе смеше, тј. односа α,ω -дивинил поли(диметилдисилоксан) (ViPDMS) и поли(метил-хидроген силоксана) (HPDMS) на својства финалних еластомерних мрежа. Друга целина се односи на карактеризацију синтетисаних композитних материјала на основу полисилоксана и силицијум(IV)оксида са хидрофилном и хидрофобном површином. Испитиван је утицај варирања масеног удела нанопунила у композитима, као и примењеног типа њихове модификације на структуру и својства добијених композита. Анализирана је молекулска структура синтетисаних материјала методом ФТИР спектроскопије. Топлотна својства испитиваних материјала детаљно су анализирана на основу резултата добијених ДСЦ и ТГА методом. Анализа морфолошких својстава полисилоксана и његових комозита са додатком нано силицијум(IV)оксида извршена је ТЕМ микроскопијом. Анализиран је и утицај функционалних нанопунила на тврдоћу, затезну чврстоћу и прекидно издужење добијених материјала. Добијени резултати створили су теоријску основу за структурирање композитних материјала на основу полисилоксана и силицијум(IV)оксида - нанопунила изузетних и унапређених својстава. Такође је испитана могућност синтезе хибридног кополимера ПЛА-ПДМС-ПЛА механизмом јонске полимеризације и извршена је карактеризација добијених кополимера. Утврђен је утицај дужине ПЛА ланца на својства добијених кополимера и показано да је нови развијен поступак синтезе ових кополимера погодан за жељену контролу крајњих својстава хибридних кополимерних материјала.

У поглављу **Закључци** разложно и јасно су сумирани резултати истраживања, а закључци су правилно формулисани. Јасно је представљен научни допринос дисертације у изучавању и разумевању процеса структурирања композитних материјала на основу полисилоксана и силицијум(IV)оксида као нанопунила, као и могућност коришћења полисилоксана као макроиницијатора за синтезу хибридних кополимера.

У писању ове дисертације аутор је користио 214 литературних навода, који су цитирани на јасан и правилан начин. Избор референци је актуелан и примерен тематици која је проучавана.

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

1. **Darko Manjenčić**, Jani Seitsonen, Tanja Radusin, Nevena Vukić, Jaroslava Budinski-Simendić, Jelena Cakić, Ivan Ristić, „Influence of nanofillers on the properties of siloxane elastomers“, Hemijska Industrija 74 (2), 2020, 133-146 (M23)
2. **Darko Manjenčić**, Suzana Cakić, Branka Pilić, Vojislav Aleksić, Jaroslava Budinski-Simendić, Sanja Rackov, Ivan Ristić, “Утицај додатка нанопунила на својства силиконских материјала на основу различитих прекурсора мрежа”, *Заштита материјала*, 2018, 59 (1), 31 – 38. (M24)
3. **Darko Manjenčić**, Suzana Cakić, Branka Pilić, Vojislav Aleksić, Jaroslava Budinski-Simendić, Sanja Rackov, Ivan Ristić, “Утицај додатка нанопунила на својства силиконских материјала на основу различитих прекурсора мрежа”, *Трећи регионални округли сто: Vatrostalstvo*,

procesna industrija, nanotehnologije i nanomedicina "ROSOV PINN 2017" Beograd, Srbija, 1-2. jun 2017, 63-64. (M34)

4. Ivan Ristić, **Darko Manjenčić**, Suzana Cakić, Branka Pilić, Aleksandra Miletić, Nevena Vukić, Jaroslava Budinski-Simendić, „Sinteza superhidrofobnih blok-kopolimera na osnovu PLA”, 54th Meeting of the Serbian Chemical Society, Belgrade, Serbia, September 29-30, 2017, 66. (M64)
5. **Darko Manjenčić**, Suzana Cakić, Tanja Radusin, Branka Pilić, Sanja Rackov, Ivan Ristić, “Investigation of thermal properties of silicone based nanocomposites”, 12th Symposium Novel Technologies and Economic Development with international participation., Oktobar 20-21, 2017, Leskovac, 95. (M64)
6. Ivan Ristić, **Darko Manjenčić**, Danica Piper, Suzana Cakić, Ljubiša Nikolić, Sanja Rackov, Aleksandra Miletić, “Synthesis of renewable silicone based triblock copolymers”, 12th Symposium Novel Technologies and Economic Development with international participation., Oktobar 20-21, 2017, Leskovac, 101. (M64)

VII ZAKЉUČCI OДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА

Предмет истраживања ове докторске дисертације је синтеза и карактеризација полисилоксанских материјала на основу различитих прекурсора. Истраживања су имала за циљ добијање силоксанских полимерних мрежа код којих се регулацијом сировинског састава и услова синтезе могу мењати својства крајњих материјала у складу са жељеном применом. Предмет истраживања ове тезе је развој нових поступака синтезе хибридних силиконских нанокомполита на основу различитих прекурсора и нанопунила силицијум(IV)оксида са хидрофилном и хидрофобном функционализацијом површине. Испитиван је утицај различитих типова нанопунила на својства композитних материјала за специфичне намене. Испитан је утицај наночестица на карактеристике еластомерних материјала као и утицај интеракције модификоване површине наночестица са полимерном матрицом. За синтезу полимерне силоксанске матрице коришћени су различити удели α,ω -дивинил поли(диметилдисилоксана) (ViPDMS) и поли(метил-хидроген силоксана) (HPDMS), док су за добијање нанокомполитних материјала коришћене хидрофилно и хидрофобно функционализоване наночестице силицијум(IV)оксида као пунила у циљу побољшања својстава силоксанских материјала. Методама ФТ-ИР спектроскопије, ТГА анализом и ТЕМ микроскопијом потврђена је хемијски умрежена регуларна мрежа са нанопунилом у полимерној матрици, што представља битан предуслов за постизање хомогене дисперзије унутар силоксанске матрице. Извршено је испитивање утицаја масеног удела нанопунила, као и методе њихове функционализације на структуру и својства добијених композитних материјала. Циљ је био да се применом различитог удела нанопунила постигну жељена крајња својства синтетисаних нанокомполитних материјала. Спроведена експериментална истраживања потврђују да је остварена веома добра дисперзија нанопунила у матрици полисилоксана. Добра дисперзија између нанопунила у полимерну матрицу потврђена је ТЕМ микроскопијом. ТЕМ снимци показују да су нанопунила потпуно обложена слојем полисилоксана, на основу чега је закључено да је дошло до интеракције између нанопунила и полисилоксанске матрице. Такође, ТЕМ снимци указују да се присуство SiO_2 пунила региструје у виду делимично добре дисперзије и распореда честица у матрици силиконског композита. Примећује се мања или већа пенетрација силиконске матрице међу агрегатима и агломератима пунила, што указује да се реакција умрежавања полисилоксана одвијала по целој површини функционализованих пунила. Резултати ТЕМ микроскопије указују да хидрофилна пунила стварају мрежу у матрици силоксана и да је постигнута добра расподела унутар матрице, што омогућава и доказано побољшање топлотних својстава композитних материјала. Такође, на ТЕМ снимцима може се уочити да долази до повећања номиналног пречника агломерата у композитном материјалу, што представља потврду интеракције између ланаца полисилоксана и функционалних нанопунила. Потврђена је хипотеза да ће се додавањем нанопунила, методом *in situ* умрежавања полисилоксана, побољшати својства полимерне матрице, услед постигнуте дисперзије нанопунила у њој. Аргументе за то представљају следеће чињенице:

- Карактеризацијом топлотних својстава установљено је да долази до значајног повећања температуре топљења за умрежавајуће системе са хидрофобним пунилом, док са повећањем удела хидрофилних пунила у полимерној матрици долази до смањења температуре топљења. Повећање и смањење вредности температуре топљења представља последицу интеракције пунило/полимер при којој функционалне групе силицијум(IV)оксида делују као места стварања мреже пунило-полимер (услед секундарних интеракција) која утичу на ланчану активност умрежавајућих система. Тиме се формирају јаке везе између ланаца полисилоксана услед физичке интеракције са нанопунилом које ометају сегменталну покретљивост полимерних ланаца. Значајно повећање и смањење вредности температуре топљења, са повећањем удела нанопунила у синтетисаним композитима представља резултат боље и лошије реорганизације полимерних ланаца, услед високе флексибилности полисилоксана и интеракције са пунилима.

- Одређивањем топлотне стабилности синтетисаних материјала доказан је пораст термичке стабилности композита са повећањем удела функционализованих нанопунила. Закључено је

да је повећање вредности температура почетка разградње, са порастом удела нанопунила, узроковано успостављањем јаких интеракција пунило-пунило, као и између матрице полисилоксана и функционализованих нанопунила, као и отежаним кретањем сегмената полимерних ланаца. Већа топлотна стабилност композита је у складу са добијеним подацима о топлотној стабилности умрежених еластомера. Анализом топлотних својстава показано је да се уградњом веома мале количине нанопунила може значајно побољшати топлотна стабилност полисилоксанских композитних материјала. Ова чињеница може се приписати и доброј топлотној стабилности силоксанских материјала и нанопунила.

- Установљено је да са порастом удела функционализованих нанопунила у полисиконској матрици, долази до значајног повећања затезне чврстоће и прекидног издужења синтетисаних материјала. Закључено је да побољшана механичка својства указују на хомогеност дисперзије нанопунила унутар полимерне матрице, што је утврђено и резултатима ТЕМ микроскопије. То потврђује да су примењене методе синтезе нанокompозита, као и параметри синтезе композита, допринели остварењу побољшане компатибилности нанопунила са полисиликонском матрицом и стварању јаке интеракције на међуповршини матрица/нанопунило. Постигнута интеракција на међуповршини потврђена је и резултатима ТЕМ микроскопије. Добијени резултати механичких својстава синтетисаних полисилоксанских композита подржавају теоријска предвиђања да се пренос напона, а самим тим и чврстоћа, полимерних композита са нанопунилима, може ефикасно повећати формирањем хемијских и физичких веза између нанопунила и полимерне матрице. Анализом резултата механичких својстава доказан је ојачавајући ефекат нанопунила силицијум(IV)оксида на матрицу полисилоксана, што представља значајан допринос структурирању материјала жељених својстава.

- У циљу развоја нових биокompatibilних материјала и побољшања својстава биоразградивости силиконских материјала развијен је нови поступак синтезе три блок кополимера који се састоје од сегмената поли(диметилсилоксана) и поли(лактида). Одређивањем топлотних својстава синтетисаних нових биокompatibilних материјала АВА-типа, који се састоје од сегмената поли(диметилсилоксана) и поли(лактида), доказан је велики утицај сегмената ПЛА на топлотна својства кополимера

На основу фундаменталног разматрања и тумачења добијених експерименталних резултата, утврђен је утицај различитих типова нанопунила на својстава синтетисаних композитних материјала. Нанокompозитни материјали који су синтетисани у оквиру докторске дисертације испољавају одређена јединствена својства појединачних компоненти које их чине. Структурирањем композита на основу полисилоксана и силицијум(IV)оксида као нанопунила настају материјали изузетних карактеристика, који могу испољавати специфична својства и потенцијално понудити нови спектар функционалних примена, посебно у области електронике, козметичких производа, структурног инжењерства, текстила, медицине и спортске опреме и др, а посебно у комбинацији са новим хибридным биоразградивим триблок кополимерима.

VIII ОЦЕНА НАЧИНА ПРИКАЗА И ТУМАЧЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА

Експлицитно навести позитивну или негативну оцену начина приказа и тумачења резултата истраживања.

Докторска дисертација Дарка Мањенчића, дипломираног инжењера - мастера, под насловом **"Развој поступка синтезе полимерних мрежа и линеарних полимера на основу силоксана,"** произашла је из веома обимног теоријског и лабораторијског истраживања. Експериментално добијени резултати истраживања су актуелни. Резултати су приказани јасно, систематично и прегледно у табелама и дијаграмима и правилно протумачени на основу литературних података и теоријских сазнања из истраживане научне области.

IX КОНАЧНА ОЦЕНА ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ:

1. Да ли је дисертација написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме
ДА. Докторска дисертација је у потпуности написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме.
2. Да ли дисертација садржи све битне елементе
ДА. Дисертација садржи све битне елементе који се захтевају за радове овакве врсте.
3. 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 са фундаменталног али и са аспекта индустријске примене развијених материјала. Циљеви рада, постављени пре почетка истраживања, успешно су испуњени. У оквиру ове дисертације, правилним избором полазних компоненти и услова синтезе, развијени су поступци и дата нова сазнања за добијање композитних материјала на основу полисилоксана и силицијум(IV)оксида и синтезу три-блок кополимера који се састоје од сегмената поли(диметилсилоксана) и поли(лактида). Структурирањем ових нанокмпозитних материјала и синтезом нових биокompatibilних материјала постигнут је, осим научног доприноса, и апликативан значај рада за развој нових функционалних композитних материјала и побољшања својстава биоразградивости силиконских материјала. Разумевање механизма настајања функционалних композита на основу полисилоксана и силицијум(IV)оксида је изузетно значајно за добијање материјала жељених својстава за специфичне примене. Научни допринос резултата истраживања верификован је објављивањем радова у међународним часописима, као и излагањем резултата на међународним и домаћим скуповима.

4. Недостаци дисертације и њихов утицај на резултат истраживања
Недостаци дисертације нису уочени.

X ПРЕДЛОГ:

Комисија позитивно оцењује докторску дисертацију **Дарка Мањенчића, дипл. инж - мастера**, под насловом "**Развој поступка синтезе полимерних мрежа и линеарних полимера на основу силоксана**" и предлаже да се Извештај о оцени докторске дисертације прихвати, а кандидату одобри јавна одбрана рада.

ПОТПИСИ ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ

председник комисије

др Бранка Пилић, редовни професор

Технолошки факултет Нови Сад

ментор-члан

др Иван Ристић, доцент

Технолошки факултет Нови Сад

члан

др Невена Вукић, научни сарадник

Технолошки факултет Нови Сад

члан

др Цакић Сузана, редовни професор

Технолошки факултет Лесковац

члан

др Владан Мићић, редовни професор

Технолошки факултет, Зворник

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.