

ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Невена Вукић, дипл. инж - магст.

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ

1. Датум и орган који је именовео комисију
13.9.2019. године, Наставно-научно веће Технолошког факултета Нови Сад
2. Састав комисије са назнаком 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 Јарослава Будински-Симендић**, редовни професор, Синтетски полимери, 11.10.2007. године, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад, ментор-члан
 3. **др Иван Ристић**, доцент, Инжењерство материјала, 23.6.2016. године, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад, ментор-члан
 4. **др Јелена Павличевић**, ванредни професор, Хемијско инжењерство, 15.10.2017. године, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад, члан
 5. **др Себастијан Балаш**, ванредни професор, Материјали и технологије спајања, 19.5.2016. године, Универзитет у Новом Саду, Факултет техничких наука Нови Сад, члан.

II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ

1. Име, име једног родитеља, презиме:
Невена (Родољуб) Вукић
2. Датум рођења, општина, држава:
8.3.1984., Чачак, Република Србија
3. Назив факултета, назив студијског програма дипломских академских студија – мастер и стечени стручни назив:
Универзитет у Новом Саду, Факултет техничких наука, Графичко инжењерство и дизајн, дипломирани инжењер графичког инжењерства и дизајна – мастер
4. Година уписа на докторске студије и назив студијског програма докторских студија:
2009. 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 композитних материјала на основу поли(лактида) и угљеничних наноцеви

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 116 страница, има 6 поглавља, 48 слика и 17 табела. Цитирано је 167 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 композитних материјала на основу поли(лактида) и угљеничних наноцеви. Наведено је да на коначна својства ових материјала првенствено утиче хомогеност дисперзије наноцеви у полимерној матрици, као и избор сировина и услова синтезе.

У **Теоријском делу** описана је структура, као и својства бионанокомпозитних материјала. Детаљно су наведена својства компоненти синтетисаних материјала. Описана је структура композита на основу поли(лактида) и угљеничних наноцеви, методе припреме, као и њихова топлотна, електрична 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 поли(лактида) и угљеничних наноцеви. Објашњен је поступак хемијске и радијационе функционализације угљеничних наноцеви, као и синтезе композитних материјала. Описане су све методе које су коришћене у експерименталном раду.

У поглављу **Резултати и дискусија** јасно и прегледно су приказани и анализирани добијени експериментални резултати. Резултати истраживања су подељени у две целине. Прва се односи на карактеризацију вишеслојних угљеничних наноцеви, са циљем утврђивања утицаја типа функционализације, на својства и степен функционализације. У том делу рада карактеризација угљеничних наноцеви извршена је методама УВ-Вис и ФТ-ИР спектроскопије, ТГА анализом и СЕМ микроскопијом. Друга целина се односи на карактеризацију синтетисаних композитних материјала на основу поли(лактида) и функционализованих наноцеви. Испитиван је утицај варирања масеног удела наноцеви у композитима, као и примењеног типа њихове модификације на структуру и својства добијених композита. Анализирана је молекулска структура синтетисаних материјала методом ФТ-ИР спектроскопије. Топлотна и кристална својства испитиваних материјала детаљно су анализирана на основу резултата добијених ДСЦ, ТГА и ХРД методом. Анализа морфолошких својстава поли(лактида) и његових композита са угљеничним наноцевима извршена је АФМ, СЕМ и ТЕМ микроскопијом. Анализиран је и утицај функционализованих наноцеви на затезну чврстоћу и прекидно издужење добијених материјала. Утицај додатка угљеничних наноцеви на електрична својстава узорака, испитиван је мерењем електричне слојне отпорности методом четири тачке. Добијени резултати створили су теоријску основу за структурирање композитних материјала на основу биополимера поли(лактида) и нанопунила изузетних својстава, као што су

вишеслојне угљеничне наноцеви.

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 поли(лактида) и угљеничних наноцеви.

У писању ове дисертације аутор је користио 167 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. **N. Vukić**, I. S Ristić, M. Marinović-Cincović, R. Radičević, B. Pilić, S. Cakić, J. Budinski-Simendić, Influence of different functionalization methods of multi-walled carbon nanotubes on the properties of poly(L-lactide) based nanocomposites, *Hemijska Industrija* 73 (3), 183-196, 2019 (**M23**)
2. **N. Vukić**, I. S Ristić, M. Marinović-Cincović, V. Mičić, J. Tanasić, M. Cvetinović, J. Budinski-Simendić, The influence of functionalized multiwall carbon nanotubes addition on the crystallization kinetics of poly(L-lactide), VI International Congress "Engineering, Environment and Materials in Processing Industry", Jahorina, March 11-13, 2019, Republic of Srpska Bosnia and Herzegovina, Proceedings 52-56. (**M33**)
3. I. Ristić, A. Miletić, **N. Vukić**, M. Marinović-Cincović, K. Smits, S. Cakić, B. Pilić, Characterization of electrospun poly(lactide) composites containing multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2019, DOI: 10.1177/0892705719857780 (**M23**)
4. **N. Vukić**, I. Ristić, V. Teofilović, J. Tanasić, J. Budinski-Simendić, The application of carbon nanotubes in the field of environmental protection, 14th International Conference Risk and Safety Engineering, Kopaonik, Serbia, January 11-13, 2019, Proceedings 305-311 (**M33**)
5. **N. Vukić**, I. S. Ristić, M. Marinović-Cincović, B. Pilić, S. Cakić, J. Budinski-Simendić, The influence of multi-wall carbon nanotubes functionalization on the thermal stability of composites based on poly(lactide), 55th Meeting of the serbian chemical society, Novi Sad, Serbia, 8-9. June, 2018, Book of Abstracts 41 (**M64**)
6. **N. Vukić**, T. Erceg, V. Teofilović, Lj. Nikolić, S. Cakić, B. Simendić, I. Ristić, The use of the green chemistry concept in the synthesis of packaging material based on polylactide, 9th International Symposium on Graphic Engineering and Design, Novi Sad, Serbia, 8-10. November, 2018, Proceedings 281 - 287 (**M33**)
7. **N. Vukić**, D. Kojić, Lj. Tanasić, V. Teofilović, T. Erceg, B. Simendić, I. Ristić, Polylactide based materials for application in packaging industry: Focus on printing properties, XII Conference of Chemist, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska, Teslić, 2- 3 November, 2018, Proceedings 626 - 631 (**M33**)
8. **N. Vukić**, J. Tanasić, S. Cakić, M. Marinović-Cincović, J. Budinski-Simendić, I. Ristić, The influence of multi-walled carbon nanotubes on crystallization behavior of poly(lactide), Bucharest CA 15107 Fall Meeting on Multi-Functional Nano-Carbon Composite Materials, Bucharest, Romania, 6-7. September, 2018, Book of Abstracts 54 (**M34**)
9. I. Ristić, **N. Vukić**, M. Marinović-Cincović, A. Miletić, S. Cakić, B. Pilić, The influence of functionalized MWCNT on the properties of synthesised poly(lactide), COST CA15107 Meeting: Multi-Functional Nano-Carbon Composite Materials, Heraklion, Crete, Greece, 19-20 October, 2016, Book of Abstracts 49 (**M34**)
10. J. Budinski-Simendić, Lj. Tanasić, T. Erceg, I. Ristić, D. Kojić, M. Dugonjić, **N. Vukić**, Polylactide as a component of environmentally friendly composite materials, XXI Savetovanje o biotehnologiji, Čačak, Srbija, 11-13 mart 2016, Zbornik radova 467-472 (**M63**)
11. **N. Vukić**, I. Ristić, M. Marinović-Cincović, B. Pilić, S. Cakić, J. Budinski-Simendić, The synthesis of poly(lactide)/multiwalled carbon nanotubes composites by solution polymerisation, X Simpozijum Savremene tehnologije i privredni razvoj, Leskovac, Srbija, 22-23 oktobar 2013, Zbornik izvoda radova 115 (**M64**)
12. **N. Vukić**, I. Ristić, B. Pilić, V. Simendić, B. Simendić, Thermal and mechanical

properties of printed polylactide films, International Conference Printing Future Days 2013, Chemnitz, Germany, 10-12 September 2013, Proceedings 343-347 (M33)

13. I. Ristić, N. Vukić, S. Cakić, V. Simendić, O. Ristić, J. Budinski-Simendić, Synthesis and characterisation of polyester based on isosorbide and butanedioic acid, Journal of Polymers and the Environment, 20 (2), 2012, 519-527 (M22)

VII ZAKЉUČCI OДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА

Предмет истраживања ове дисертације је синтеза и карактеризација композитних материјала на основу поли(лактида) и вишеслојних угљеничних наноцеви. Поли(Л-лактид), коришћен је као полимерна матрица за синтезу нанкомпозита, а испитиван је утицај различитих метода функционализације наноцеви, као и избор услова синтезе и односа полазних компоненти система, на својства добијених материјала. Ради постизања униформне дисперзије наноцеви у композитним материјалима, извршена је хемијска и радијациона функционализација вишеслојних угљеничних наноцеви.

Резултати истраживања су подељени у две целине, од којих се прва односи на карактеризацију вишеслојних угљеничних наноцеви, са циљем утврђивања успешности примењених техника модификације, на њихова својства и степен функционализације. Методама УВ-Вис и ФТ-ИР спектроскопије, ТГА анализом и СЕМ микроскопијом потврђена је хемијска и радијациона функционализација угљеничних наноцеви, што представља битан предуслов за постизање њихове хомогене дисперзије унутар ПЛЛА матрице.

Друга целина приказаних резултата односи се на карактеризацију синтетисаних композита на основу поли(Л-лактида) и функционализованих наноцеви. Извршено је испитивање утицаја масеног удела наноцеви, као и методе њихове функционализације на структуру и својства добијених композитних материјала. Циљ је био да се применом минималног удела нанопунила постигну жељена крајња својства синтетисаних бионанокompозитних материјала.

Спроведена експериментална истраживања потврђују да је остварена веома добра дисперзија вишеслојних угљеничних наноцеви у матрици поли(Л-лактида). Постигнута дисперзија односи се на наноцеви функционализоване и хемијском и радијационом методом. Добра адхезија између наноцеви и полимерне матрице потврђена је СЕМ микроскопијом. Наиме, хемијском и радијационом функционализацијом наноцеви остварена је компатибилност са матрицом поли(Л-лактида), односно формиране су јаке интеракције на међуповршини полимер/наноцеви. СЕМ снимци показују да су функционализоване наноцеви потпуно обложене слојем поли(Л-лактида), на основу чега је закључено да је дошло до интеракције између наноцеви и калемљених ланаца поли(Л-лактида). Такође, СЕМ снимци указују да су појединачне наноцеви међусобно раздвојене слојевима поли(лактида) и формиране у снопове, што указује да се реакција полимеризације Л-лактида одвијала по целој површини функционализованих наноцеви. Резултати ТЕМ микроскопије указују да функционализоване наноцеви стварају мрежу пунила у матрици и да је постигнута добра расподела наноцеви унутар ПЛЛА матрице. Такође, на ТЕМ снимцима може се уочити да долази до повећања номиналног пречника наноцеви у композитном материјалу, што представља потврду интеракције између ланаца поли(лактида) и функционализованих наноцеви. Успостављање ковалентне везе између наноцеви и ПЛЛА проузрокује добро квашење и адхезију између њих, чиме се, такође, постиже хомогена дисперзија наноцеви.

Потврђена је хипотеза да ће се додавањем функционализованих угљеничних наноцеви, методом ин ситу полимеризације Л-лактида, 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 преласка у стакласто стање и температуре топљења, са повећањем удела

функционализованих угљеничних наноцеви у полимерној матрици. Повећање вредности температуре преласка у стакласто стање представља последицу ин ситу полимеризације при којој функционалне групе наноцеви делују као иницијална места за реакцију полимеризације отварањем прстена Л-лактида. Тиме се формирају јаке хемијске везе између ланаца поли(Л-лактида) и површине наноцеви, које ометају сегменталну покретљивост полимерних ланаца. Такође, закључено је да су промене вредности температуре преласка у стакласто стање за композите са хемијски модификованим наноцевима значајније у односу на композите са радијационо функционализованим. Ова појава се приписује вишем степену функционализације хемијски модификованих наноцеви, што доводи до образовања већег броја хемијских веза са ланцима поли(Л-лактида). Такође, ове везе су јаче од секундарних веза формираних између ПЛЛА ланаца и немодификоване површине наноцеви и зато ометају сегменталну покретљивост. Значајно повећање вредности температуре топљења, са повећањем удела функционализованих наноцеви у синтетисаним композитима представља резултат боље реорганизације полимерних ланца, услед високе површинске енергије вишеслојних угљеничних наноцеви, која је довела до њихове добре адхезије са поли(Л-лактидом) и обмотавања полимерних ланаца око наноцеви, што је потврђено и резултатима СЕМ и ТЕМ микроскопија.

- Експериментално је установљено да долази до повећања степена кристалности са додатком функционализованих угљеничних наноцеви, што потврђује теорију о деловању вишеслојних угљеничних наноцеви као агенаса нуклеације раста кристала, услед њихове специфичне геометрије и постигнуте хомогене дисперзије у полимерној матрици. На основу резултата ДСЦ анализе утврђено је да долази до пораста степена кристалности са повећањем удела наноцеви у свим композитним узорцима. Највећи пораст степена кристалности уочава се код композита са хемијски модификованим наноцевима. На основу резултата добијених ХРД методом такође је потврђен знатно већи степен кристалности композити са додатком угљеничних наноцеви, у поређењу са чистим поли(Л-лактидом). Анализа кристалне структуре синтетисаних материјала извршена је и АФМ микроскопијом, којом је, такође, доказано да се кристалност синтетисаних материјала повећава са порастом удела наноцеви у ПЛЛА матрици. Детаљном анализом АФМ резултата утврђено је да добијени композитни материјали имају различите кристалне структуре, више неправилности у облику и грубље површине у поређењу са поли(Л-лактидом). Тополошка својства синтетисаних узорака зависе од примењене технике функционализације наноцеви. Наиме код композита са хемијски модификованим наноцевима могу се уочити уређенији кристални домени и појединачне наноцеви које су прекривене поли(Л-лактидом). Додавањем радијационо функционализованих наноцеви значајно се повећава пречник кристала уз смањење броја домена. Кристалност синтетисаних узорака анализирана је и на основу дифракционих ТЕМ снимака, односно САЕД анализе. На САЕД снимку узорка са најмањим уделом функционализованих наноцеви може се уочити прстенаст дифракциони профил, док снимак композита са највећим уделом функционализованих наноцеви има значајније присуство дифракционих тачака које указују на његову већу кристалност.

- Одређивањем топлотне стабилности синтетисаних материјала доказан је пораст топлотне постојаности композита са повећањем удела функционализованих наноцеви. Закључено је да је повећање вредности температура почетка разградње, са порастом удела наноцеви, узроковано успостављањем хемијских веза између матрице поли(Л-лактида) и функционализованих наноцеви, као и отежаним кретањем сегмената полимерних ланаца. Већа топлотна стабилност композита са хемијски функционализованим наноцевима је у складу са добијеним подацима о топлотној стабилности функционализованих наноцеви. Анализом топлотних својстава показано је да се уградњом веома мале количине угљеничних наноцеви може значајно побољшати топлотна стабилност ПЛЛА композитних материјала. Ова појава може се приписати и доброј топлотној проводљивости угљеничних наноцеви, које преузимају топлоту, чиме долази до успоравања загревања полимерне матрице.

- Установљено је да са порастом удела функционализованих наноцеви у ПЛЛА матрици, долази до значајног повећања затезне чврстоће и прекидног издужења синтетисаних материјала. Закључено је да побољшана механичка својства указују на хомогеност дисперзије угљеничних наноцеви унутар полимерне матрице, што је утврђено и резултатима СЕМ и ТЕМ микроскопија. То потврђује да су примењене методе модификације наноцеви, као и параметри синтезе композита, допринели остварењу

побољшане компатибилности наноцеви са ПЛЛА матрицом и стварању јаке интеракције на међуповршини матрица/нанопунило. Постигнута интеракција на међуповршини потврђена је и резултати СЕМ микроскопије. Добијени резултати механичких својстава синтетисаних ПЛЛА композита подржавају теоријска предвиђања да се пренос напона, а самим тим и чврстоћа, полимерних композита са угљеничним наноцевима, може ефикасно повећати формирањем хемијских веза између наноцеви и полимерне матрице. Анализом резултата механичких својстава доказан је ојачавајући ефекат вишеслојних угљеничних наноцеви на матрицу поли(Л-лактида), што представља значајан допринос структурирању материјала жељених својстава.

- Одређивањем електричних својстава установљено је да електрична слојна отпорност ПЛЛА композита са угљеничним наноцевима опада за десет редова величина у односу на чист поли(Л-лактid), већ при најнижим масеним уделима функционализованих наноцеви. Са даљим порастом удела наноцеви у композитном материјалу, измерене слојне отпорности имају благи пораст без значајних разлика. Добијени резултати доказују да је перколациони праг електричне проводљивости ПЛЛА композита нижи од 0,7 мас. % нанопунила за систем у коме долази до образовања хемијске везе између пунила и матрице поли(Л-лактида). Електрична проводљивост синтетисаних ПЛЛА композитних материјала указује на формирање мреже угљеничних наноцеви унутар непрводне полимерне матрице, на шта указују и резултати ТЕМ микроскопије. Закључено је да тип функционализације наноцеви, има занемарљив утицај на вредности електричне отпорности, јер се не уочавају значајна одступања у вредностима слојне отпорности за композите са хемијски и радијационо функционализованим наноцевима. Анализа електричних својстава синтетисаних композита указује и на постигнуту униформну дисперзију наноцеви у ПЛЛА матрици, јер она представља предуслов за формирање мреже наноцеви која омогућава електричну проводљивост материјала.

На основу фундаменталног разматрања и тумачења добијених експерименталних резултата, утврђен је утицај различитих типова функционализације угљеничних наноцеви на својстава синтетисаних композитних материјала. Бионанокмпозитни материјали који су синтетисани у оквиру докторске дисертације испољавају одређена јединствена својства појединачних компоненти које их чине. Структурирањем композита на основу поли(Л-лактида) и угљеничних наноцеви настају материјали изузетних карактеристика, који могу испољавати специфична својства и потенцијално понудити нови спектар функционалних примена, посебно у области биомедицине, као и биоразградиве електронике.

VIII ОЦЕНА НАЧИНА ПРИКАЗА И ТУМАЧЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА

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

Докторска дисертација Невена Вукић, дипломираног инжењера - мастер, под насловом "Структурирање композитних материјала на основу поли(лактида) и угљеничних наноцеви" 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 ДОКТОРСКЕ 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 аспекта. 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 поли(лактида) и угљеничних наноцеви. Структурирањем ових бионанокомпозитних материјала постигнут је, осим научног доприноса, и апликативан значај рада за развој нових функционалних композитних материјала. Разумевање механизма настајања функционалних композита на основу поли(лактида) и угљеничних наноцеви 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 **Невене Вукић, дипл. инж - мастер**, под насловом "**Структурирање композитних материјала на основу поли(лактида) и угљеничних наноцеви**" и предлаже да се Извештај о оцени докторске дисертације прихвати, а кандидаткињи одобри јавна одбрана рада.

ПОТПИСИ ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ

председник комисије

др Бранка Пилић, редовни професор

Технолошки факултет Нови Сад

ментор-члан

др Јарослава Будински-Симендић, редовни професор

Технолошки факултет Нови Сад

ментор-члан

др Иван Ристић, доцент

Технолошки факултет Нови Сад

члан

др Јелена Павличевић, ванредни професор

Технолошки факултет Нови Сад

члан

др Себастиан Балаш, ванредни професор

Факултет техничких наука, Нови Сад

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.