

## ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Мр Нада Лазић

**I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ**

1. Датум и орган који је именовao комисију  
22.12.2017. 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, 01.10.2016. године, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад, ПРЕДСЕДНИК КОМИСИЈЕ
  2. **др Јарослава Будински-Симендић**, редовни професор, Синтетски полимери, 17.10.2007. године, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад, МЕНТОР
  3. **др Јелена Павличевић**, ванредни професор, Хемијско инжењерство, 15.10.2017. године, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад, МЕНТОР
  4. **др Мирјана Јовичић**, доцент, Инжењерство материјала, 19.04.2013. године, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад, ЧЛАН
  5. **др Себастијан Балаш**, ванредни професор, Материјали и технологије спајања, 19.05.2016. године, Универзитет у Новом Саду, Факултет техничких наука Нови Сад, ЧЛАН

**II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ**

1. Име, име једног родитеља, презиме:  
**Нада, Лука, Лазић**
2. Датум рођења, општина, држава:  
05.01.1948., Горњи Раковац, Маглај, Босна и Херцеговина
3. Назив факултета, назив студијског програма дипломских академских студија – мастер и стечени стручни назив  
Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад, Хемијско инжењерство, дипломирани инжењер технологије
4. Година уписа на докторске студије и назив студијског програма докторских студија  
-
5. Назив факултета, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране:  
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет у Београду, Утицај структуре и површински активних својстава пунила на бази силицијум-диоксида на својства гуме, Органска хемијска технологија, хемија полимера и полимерно инжењерство, 30.04.2004.

6. Научна област из које је стечено академско звање магистра наука:  
Хемијско-технолошке науке, ужа научна област Органска хемијска технологија, хемија полимера и полимерно инжењерство

### III НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Утицај наночестица пунила на својства еластомерних материјала за специјалне намене

### IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

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

1. Увод и циљ рада (стр. 1-3)
2. Теоријски део (стр. 4-30)
3. Експериментални део (стр. 31-44)
4. Резултати и дискусија (стр. 45-101)
5. Закључци (стр. 102-107)
6. Литература (стр. 108-116)
7. Прилог (стр. 117-125)

Докторска дисертација је написана на 125 страница А4 формата, у 7 поглавља, са 86 слика и 27 табела. Цитирано је 113 литературних навода. Поред тога, у дисертацији је дата Кључна документацијска информација 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 еластомерних наноконтрозита као погодних материјала за специјалне намене у аутомобилској индустрији, у медицини, у индустрији намештаја и грађевинарству, захваљујући могућности кројења њихових применских својстава варирањем полазних компонената и додавањем различитих врста нанопунила. Наглашено је да наноконтрозити на основу стиренбутадиенског каучука (SBR) и ојачани пунилима силицијум(IV)оксида и "хибридним пунилом" (комбинацијом наночестица активне чађи и силицијум(IV)оксида) представљају значајне еластомерне материјале у развоју индустрије еколошких, "зелених" пнеуматика, који задовољавају ригорозне захтеве у погледу боље економичности потрошње горива, смањења емисије штетних гасова, побољшања сигурности у вожњи и повећања трајности производа. Истакнуто је да је један од основних циљева рада анализа утицаја нанопунила на ојачање СБР еластомера, као и на њихову топлотну постојаност, динамичко-механичка и механичка својства. Други сегмент докторске дисертације је посвећен структурирању термопластичних полиуретанских еластомерних материјала и наноконтрозита добијених на основу алифатичних поликарбонатних диола и органски модификоване глине, у циљу проширивања постојећих знања о њиховој структури и одличним топлотним и динамичко-механичким карактеристика, који им омогућују широк опсег примене. Један од циљева је био и праћење утицаја хемијске структуре алифатичних поликарбонатних диола, односа меких и тврдих компонената и додатка наночестица на морфологију и хемијску структуру, као и на термичку стабилност, топлотна и динамичко-механичка својства сегментираних термопластичних полиуретанских еластомерних материјала.

На почетку поглавља **Теоријски део** описан је значај ојачања еластомера нанопунилима за структурирање материјала са жељеним динамичко-механичким и топлотним својствима, ради њихове примене у савременим технологијама. У првом делу овог поглавља, посебан акценат је стављен на структуру и карактеризацију својстава пунила (силицијум(IV)оксида и честица чађи) коришћених за добијање наноконтрозита на основу стиренбутадиенског каучука. Проучаване су карактеристике пунила, као и методе за одређивање параметара пунила (пречника честице пунила, количине чврсте материје по агрегату) и испитивање функције радијалне расподеле и анизометрије. Дат је утицај образовања агрегата пунила на својства еластомерних наноконтрозита, и описане су детаљно методе за проучавање расподеле пунила

у еластомерној матрици. Истакнут је значај утицаја површина  $\text{SiO}_2$  нанопунила и наночестица чађи, као и њихових модификација, на динамичко-механичка својства еластомерних хибридних материјала. Наглашено је да су код силицијум(IV)оксида оизраженије пунило-пунило интеракције, односно, образована је већа мрежа пунила у полимерној матрици, док чађи остварују израженије полимер-пунило интеракције. Комбинацијом ова два типа пунила (добијањем хибридног пунила), могуће је добити материјал који ће дати оптималне хистерезисе при ниским и високим температурама и различитим деформацијама, што је и један од циљева ове докторске дисертације. У теоријском делу је посебно истакнут значај структурирања *SBR* нанокомпозита на основу хибридног пунила, тј. моделне смесе наночестичних пунила чађи и силицијум(IV)оксида, као функционалних материјала за производњу пнеуматика (тј. газећег слоја протектора) који трпи значајне динамичке деформације. Описан је важан аспект ојачања гумастих полимера, који се тиче начина постизања најбоље дисперзије честица пунила у еластомерној матрици током конвенционалног процеса умешавања *SBR* каучука и пунила. Детаљно је описан технолошки поступак добијања пнеуматика, као и кораци процеса израде гумене смесе (припрема сировина, умешавање претходно припремљених сировина и добијање крајњег производа, гуме, поступком умрежавања). У другом делу овог поглавља, пажња је посвећена структурирању сегментираних полиуретанских еластомера и нанокомпозита на основу алифатичног поликарбонатног диола, који се одликују побољшаним топлотним, динамичко-механичким, механичким, антихидролизационим и антиоксидационим својствима у односу на класичне полиуретане, као и са биокompatибилношћу и биоразградљивошћу, што их чини значајним инжењерским материјалима који налазе примену у аутомобилској индустрији, у медицини за производњу уређаја и вештачких импланата, у производњи спортске опреме, у грађевинарству, итд. Детаљно је описана структура сегментираних термполастичних полиуретанских еластомера, као и утицај услова синтезе, варирања полазних компонената, образовања водоничних веза, раздвајања меких и тврдих сегмената, као и термодинамичке некомпатибилности на топлотна и динамичко-механичка својства ових инжењерских материјала. Посебна пажња је посвећена проучавању полиуретанских нанокомпозита додавањем честица глине са слојевитом структуром. Описана је структура коришћених пунила, њихова површина, као и однос дужине и дебљине слојева глине, и истакнут је значај постизања униформне расподеле пунила у полиуретанској матрици.

На почетку **Експерименталног дела**, дата је организација експерименталног рада и поновљен је циљ рада. Детаљно су описане карактеристике три серије  $\text{SiO}_2$  наночестица добијених применом различитих третмана пунила, које су се користиле за синтезу стиренбутадиенских еластомерних нанокомпозита. Детаљно је приказан рецептурни састав припремљених стиренбутадиенских хибридних материјала, и објашњен поступак припреме еластомерне смесе и тока умешавања полазних компонената. Аутор је, такође, детаљно објаснио поступак за добијање серије *SBR* хибридних нанокомпозита, добијених коришћењем моделне смесе два ојачавајућа пунила: активне чађи и експериментално добијеног силицијум(IV)оксида оптималних својстава, при различитим масеним деловима. Дате су карактеристике хибридних пунила, њихова специфична површина (одређена ВЕТ методом) и структура дефинисана адсорпцијом дибутилфталата, и детаљно су приказани рецептурни састав еластомера ојачаних додатком хибридног пунила, услови припреме моделне смесе газећег слоја протектора, као и поступак умешавања моделне смесе у миксерском систему. Описане су методе коришћене за праћење вискозности смесе, као и карактеристика умрежавања смеса, применом Муни (Mooney) вискозиметра и Монсанто реометра са осцилујућим диском, редом. Применом скенирајуће електронске микроскопије (SEM) испитане су структура и морфологија припремљених *SBR* еластомерних нанокомпозита, проучавана је расподела честица у еластомерној матрици, и одређени су параметри пунила. Термичка постојаност и топлотна својства *SBR* хибридних материјала су испитивана помоћу термогравиметријске (TG) методе и модуловано диференцијално скенирајуће калориметрије (MDSC). Динамичко-механичке карактеристике су проучаване коришћењем динамичко-механичке анализе (DMA), применом механичког спектрометра, уз торзионо напрезање при учесталости од 1 Hz и константној температури, као и при промени амплитуде деформације у

опсегу од 0,01% до 10%. Механичка својства (прекидна чврстоћа, прекидно издужење и структурна чврстоћа) умрежених стиренбутадиенских нанокompозита су праћена помоћу универзалне кидалице. Други део овог поглавља детаљно описује материјале коришћене за структурирање сегментираних полиуретанских еластомера и нанокompозита на основу поликарбонатног диола, услове синтезе, односе полазних компонената, као и сам поступак добијања полиуретанских материјала. Структура и морфологија добијених еластомера је испитивана помоћу инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (FTIR) и микроскопије атомских сила (AFM). Применом термогравиметрије, модуловане диференцијално скенирајуће калориметрије и динамичко-механичке анализе, проучаван је утицај избора поликарбонатног диола, тврдих сегмената, степена фазног раздвајања и додатка органски модификоване глине на термичку стабилност и процес разградње полиуретанских еластомера и хибридних материјала, као и на њихова топлотна и динамичко-механичка својства.

У поглављу **Резултати и дискусија** јасно и прегледно су приказани и дискутовани многобројни резултати. Ово поглавље се састоји из два дела. У првом делу овог поглавља, приказани су резултати карактеризације припремљених нанокompозита/вулканизата на основу стиренбутадиенског еластомера и различитих пунила. Након испитивања операције мешања и параметара мешања пунила у стиренбутадиенском каучуку, добијени су значајни подаци за поступак припреме умешавања смесе и хибридног пунила (промене температуре, обртног момента и утрошеног рада у зависности од времена мешања). Утврђено је да брзина смањења обртног момента следи кинетику првог реда, и представља брзину редукције удела ефективне запремине пуњења услед дисперзије агломерата чађи, и тиме редукцију запремине оклудованог еластомера између појединачних агрегата унутар агломерата. Испитивањем карактеристика умрежавања сирове смесе на основу *SBR* и хибридног пунила, добијени су подаци о вискозности, који потврђују концепт хидроднамичке теорије и склоности силицијум(IV)оксида да гради пунило-пунило интеракције и тродимензионалну мрежу, и одређене су карактеристике умрежавања (време почетка умрежавања, оптимално време умрежавања и индекс брзине умрежавања). Проучавањем морфологије умрежених нанокompозита применом SEM методе, уочена је тенденција стварања агломерата и појаве мреже агрегата пунила, и добијени су подаци о утицају врсте третмана наночестица на образовање сложене морфологије еластомерних хибридних материјала. Израчунати параметри формиране мреже пунила (ефективна запремина пунила, средње растојање између агрегата и средњи пречник агрегата), уз претпоставку насумичног паковања пунила у еластомерној матрици, су у складу са SEM подацима. На основу ТГ резултата, уочено је да процес термичке разградње гуме без пунила почиње на нижој температури (за око 10 °C) у односу на нанокompозите, са регистрованом већом брзином декомпозиције. Термичка деградација синтетисаних СБР нанокompозита се састоји из три корака. Ојачањем *SBR* каучука силицијум(IV)оксидом, смањује се енталпија другог корака термичке деградације везаног за разградњу полимерних ланаца и мења се механизам процеса деградације еластомерних нанокompозита. Применом MDSC анализе, утврђено је да додаток SiO<sub>2</sub> или хибридног пунила, није значајно утицао на температуру преласка у стакласто стање,  $T_g$ . На основу DMA резултата, потврђен је утицај присуства пунила на тангенс губитака ( $\tan \delta$ ), који се односи на количину изгубљене енергије при деформацијама и загревању еластомерних материјала. Са динамичке тачке гледишта, добијени су хибридни нанокompозити који испуњавају захтеве високо постављених критеријума у индустрији пнеуматика, ради смањења отпора при котрљању и уштеде у потрошњи горива, уз истовремено високи хисерезис при малим температурама (од -20 °C до 0 °C), у циљу постизања високе отпорности на клизање на леду и мокром коловозу. Утврђено је да присуство пунила утиче на повећање вредности  $\tan \delta$  у односу на комерцијално пунило SiO<sub>2</sub> (Вулкасил С) у прелазној зони, и на смањење  $\tan \delta$  у области гумастог платоа. Анализиране су критичне амлитуде деформације после којих се разара мрежа пунила и постављена је универзална емпиријска зависност између модула губитака и укупног капацитета мреже пунила ( $G'' = k \Delta G'$ ). Подаци о утицају ојачања *SBR* каучука пунилима силицијум(IV)оксида или хибридним пунилом на механичка својствима дају значајан допринос примени ових материјала у индустрији гума.

Други део поглавља **Резултати и дискусија** обухвата испитивање структуре, морфологије, као и термичке постојаности, топлотних и динамичко-механичких својстава сегментираних полиуретанских еластомера и нанокомпозита. Применом инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом је утврђено да тврди сегменти, изграђени од више јединица продуживача ланца и диизоцијанатне компоненте, смањују интеракцију на граници две фазе и утичу на повећање раздвајања фаза. Добијени су значајни TG резултати са аспекта примене полиуретанских еластомера и нанокомпозита у условима повишене температуре. Наиме, добијени термопластични еластомери су хемијски стабилни до 250 °C, са температуром почетка деградације од 288 °C. Уочено је да се процес термичке разградње полиуретанских еластомера састоји од неколико паралелних реакција, и да зависи од структуре ланца поликарбонатног диола и односа поликарбонатног диола и продуживача ланца. Утврђена је корелација између састава полиуретанских еластомера и онсет температуре, која представља реципрочну зависност од садржаја уретанске (NHCOO) групе и удела тврдих сегмената, и да регуларност механизма декомпозиције зависи од састава полиуретана. Применом одговарајућих линеарних једначина, предложен је модел одређивања непознатог састава полиуретана, применом деривативних термогравиметријских (DTG) података. На основу MDSC и DMA резултата, добијени су подаци о преласку у стакласто стање сегментираних полиуретанских еластомера на основу две врсте поликарбонатних диола, области почетка покретљивости делова ланца поликарбонатног диола, као и о процесу омекшавања полиуретанских еластомера, повезаног са почетком топљења тврдих сегмената (раскидања чворова физичког умрежења), што је веома значајно за примену ових материјала у индустрији. Уочен је незнатан утицај удела тврдих сегмената, додатка бентонита и разлике у структури ланца поликарбонатних диола на  $T_g$ . Смањењем удела тврдих сегмената полиуретанских нанокомпозита са бентонитом од 35 до 9 мас. %, топлотни капацитет се повећао дупло, на основу чега је потврђено успешно уметање слојева глинe у структуру полиуретана.

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 утицаја наночестица пунила на применска својства еластомерних материјала за специјалне намене.

У писању ове дисертације аутор је користио 113 литературних навода, који су цитирани на јасан и правилан начин у поглављу **Литература**. Избор референци је актуелан и примерен тематици која је проучавана.

У последњем поглављу под називом **Прилог**, који садржи четири целине, дати су експериментални подаци добијени на основу резултата појединих метода и представљају допуну поглавља Експериментални део и 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. R. Poreba, M. Špirková, L. Brožová, N. Lazić, J. Pavličević, A. Strachota, Aliphatic Polycarbonate-Based Polyurethane Elastomers and Nanocomposites. II. Mechanical, Thermal, and Gas Transport Properties, Journal of Applied Polymer Science 127 (2013) 329-341.

### **M23 – Рад у часопису међународног значаја:**

1. N. L. Lazić, J. Budinski-Simendić, Z. S. Petrović, M. B. Plavšić, Modification of Dynamic Properties of The SBR Rubber Composites with Silica Fillers, Material Science Forum 518 (2006) 417-422.

2. N. L. Lazić, J. Budinski-Simendić, S. Ostojić, M. Kićanović, M. B. Plavšić, Effects of Nano-Structure of Silica on Dynamic Properties of Styrene-Butadiene Rubber, Material Science Forum 555

(2007) 473-478.

**M33 – Саопштење са међународног скупа штампано у целини:**

1. O. Kovačević, B. Kovačević, **N. Lazić**, Z. Filipović-Rojka, K. Anđelković, Ž. Lj. Tešić, Low-temperature synthesis of silicalite-1 with precipitated silica as raw material, The 7<sup>th</sup> International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Physical Chemistry 2004, September 21-23, 2004, Belgrade, Proceeding, 490-492.
2. O. A. Kovačević, B. T. Kovačević, D. Arandelović, **N. L. Lazić**, L. Pezo, Z. Lj. Tešić, Changes of nano particle sizes in thermally treated precipitated silica, The 8<sup>th</sup> International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry: "Physical Chemistry 2006", September 26-29, 2006, Belgrade, Serbia, Proceeding, 522-524.
3. O. Kovačević, B. Kovačević, **N. Lazić**, L. Pezo, M. Bokorov, V. Dondur, Ž. Tešić, Scanning electron microscopy applied to study of nanosized silicalite-1 crystallization, The 3<sup>th</sup> Serbian Congress for Microscopy, September 25-28, 2007, Belgrade, Serbia, Proceeding, 89-90.

**M34 – Саопштење са међународног скупа штампано у изводу:**

1. **N. L. Lazić**, J. Budinski-Simendić, Z. S. Petrović, M. B. Plavšić, Modification of Dynamic Properties of The SBR Rubber Composites with Silica Fillers, The 7<sup>th</sup> Yugoslav Materials Research Society Conference: "Yucomat 2005", September 12-16, 2005, Herceg Novi, The Books of Abstracts, 155.
2. O. A. Kovačević, B. T. Kovačević, D. Arandjelović, **N. L. Lazić**, K. Anđelković, Z. Lj. Tešić, Forming of The Silicalite-1 Nanoparticles in The System with The Precipitated Silica, The 7<sup>th</sup> Yugoslav Materials Research Society Conference: "Yucomat 2005", September 12-16, 2005, Herceg Novi, The Books of Abstracts, 96.
3. **N. L. Lazić**, J. Budinski-Simendić, S. Ostojić, M. Kićanović, M. B. Plavšić, Effects of Silica on Dynamic Properties of Styrene-Butadiene Rubber, The 8<sup>th</sup> Yugoslav Materials Research Society Conference: "Yucomat 2006", September 4-8, 2006, Herceg Novi, Montenegro, The Book of Abstracts, 134.
4. M. B. Plavšić, **N. L. Lazić**, I. Pajić-Lijaković, Fracton Scaling and Dynamic Properties of Elastomer Materials, The 8<sup>th</sup> Yugoslav Materials Research Society Conference: "Yucomat 2006", September 4-8, 2006, Herceg Novi, Montenegro, The Book of Abstracts, 139.
5. O. Kovačević, B. Kovačević, D. Arandelović, **N. Lazić**, Z. Vuković, V. Dondur, Ž. Tešić, The influence of thermal treatment on the precipitated silica nanoparticle, The 5<sup>th</sup> International Conference of the European Chemical Societies ICOSECS 5, September 10-14, 2006, Ohrid, Macedonia, The Book of Abstracts, 369.
6. M. B. Plavšić, **N. L. Lazić**, S. Ostojić, M. Kićanović, Evaluation of molecular dynamics in elastomer blends by MDSC measurements, The 9<sup>th</sup> Yugoslav Materials Research Society Conference: "Yucomat 2007", September 4-8, 2007, Herceg Novi, Montenegro, The Book of Abstracts, 134.
7. **N. Lazić**, J. Budinski-Simendić, S. Ostojić, M. Kićanović, M. Plavšić, Effect of blending fillers on tire tread composite performance, The 10<sup>th</sup> annual conference: "Yucomat 2008", September 8-12, 2008, Herceg-Novi, Montenegro, The Book of Abstracts, 154.
8. M. B. Plavšić, **N. L. Lazić**, I. Pajić-Lijaković, M. M. Plavšić, Local density effects of polymer nanostructured filler composites, The 13<sup>th</sup> annual Materials Research Society Conference: "Yucomat 2011", September 5-9, 2011, Herceg Novi, Montenegro, The Book of Abstracts, 77.
9. **N. Lazić**, T. Erceg, M. Plavšić, J. Pavličević, J. Budinski-Simendić, N. Vukić, R. Radičević, B. Simendić, The influence of silica nanoparticles modification on the properties of composites for environmentally-friendly tires, The 16<sup>th</sup> annual Materials Research Society Conference: "Yucomat 2014", September 1-5, 2014, Herceg Novi, Montenegro, The book of Abstracts, 75.

---

**VII ЗАКЉУЧЦИ ОДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА**

На основу изнесених теоријских претпоставки и експерименталних резултата, на крају су наведена најзначајнија запажања и потврде истраживања из области утицаја наночестица пунила на својства еластомерних материјала за специјалне намене. Овим обимним истраживањима остварени су следећи резултати:

- Операција мешања стиренбутадиенског каучука са нанопунилом се одиграва у два корака: инкорпорација пунила која се одвија по принципу два механизма и дисперзија нанопунила у еластомерну матрицу. Током прве фазе инкорпорације, агломерати пунила се затварају са полимером и јављају се међупростори између њих, који су попуњени ваздухом. Током друге фазе инкорпорације, еластомер се уграђује у ове међупросторе. Брзина смањења обртног момента следи кинетику првог реда, и представља брзину смањења удела ефективне запремине пуњења због дисперзије агломерата чађи, и тиме редукују запремину оклудованог еластомера између појединачних агрегата унутар агломерата.
- На основу SEM анализе, уочена је тенденција стварања агломерата и појаве мреже агрегата пунила у еластомерној матрици на основу стиренбутадиена. Термички третман  $\text{SiO}_2$  наночестица не мења знатно површину пунила, али смањује концентрацију хидроксилних група на површини, без мењања пречника пора. Структура пунила добијеног хидротермичким третманом је значајно другачија, где се јављају већи агломерати и пораст пора на макро и микро нивоу, проузрокујући знатно сложенију морфологију. Утврђено је да су пунила са већом специфичном површином изложена већој интеракцији са полимерима, и на тај начин омогућују побољшано ојачавајуће дејство, и да су у структури хибридних *SBR* нанокмпозита присутни агломерати чађи и силицијум(IV)оксида, чиме се јавља и израженија рељеф структура.
- Закључено је да реолошко понашање каучукове смесе и њихову температурну зависност, у великој мери одређује морфологија пунила, тј. структура, специфична површина, величина и расподела честица, порозност и друге површинске карактеристике. На основу података о средњем пречнику честица пунила силицијум(IV)оксида, закључено је да пунила са већим пречником агрегата и већим растојањем између њих имају мање развијену мрежу и дају мање хистерезисне губитке или тангенс губитака. Уз претпоставку о насумичном паковању пунила у еластомерној матрици, израчунате вредности ефективне запремине пунила, средњег растојања између агрегата и средњег пречника агрегата пунила на основу силицијум(IV)оксида, су у складу са резултатима добијеним применом SEM методе.
- На основу TG резултата, уочено је да процес термичке разградње еластомера на основу *SBR* без пунила почиње на нижој температури (за око  $10\text{ }^\circ\text{C}$ ) у односу на нанокмпозите, са регистрованом већом брзином декомпозиције. На DTG кривама су регистроване 3 етапе термичке деградације синтетисаних нанокмпозита, у различитим температурним опсезима ( $100\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $400\text{-}470\text{ }^\circ\text{C}$  и  $470\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$ ). Ојачањем еластомера пунилом силицијум(IV)оксида, смањује се енталпија другог корака декомпозиције и мења се механизам овог процеса. Температурни опсег другог и трећег корака термичке разградње умрежених *SBR* нанокмпозита са хибридни пунилом зависи од удела експериментално добијеног силицијум(IV)оксида оптималних својстава.
- На основу MDSC анализе, утврђено је да додаток  $\text{SiO}_2$  или хибридног пунила, није значајно утицао на температуру преласка у стакласто стање, која је за све испитиване узорке регистрована у температурној области између  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  и  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ . Коришћењем података о моделним протекторима различитих рецептурних састава и добијених MDSC резултата, израчунате су вредности енергије деформације, на основу густине, реверзибилног топлотног капацитета и разлике температура између који је регистрован прелазак у стакласто стање хибридни еластомера.
- DMA резултати указују на могућност примене добијених *SBR* еластомерних нанокмпозита у индустрији еколошких пнеуматика. Потврђено је да добијени хибридни нанокмпозити испуњавају захтеве високо постављених критеријума у индустрији пнеуматика, ради смањења отпора при котрљању и уштеде у потрошњи горива, уз истовремено високи хисерезис при малим температурама (од  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  до  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ), у циљу постизања високе отпорности на клизање на леду и мокром коловозу. Постигнут је нарочито значајан напредак при пројектовању својстава пнеуматика, који се, при додатку пунила, огледа у повећању вредности тангенса губитака у односу на комерцијално пунило Вулкасил С у прелазној зони, и на смањење  $\tan \delta$  у области гумастог платоа. Најоптималнији хистерезис поседује *SBR* гума без пунила, али се не може користити без пунила из практичних разлога. Хидротермички третман повећава, а термички третман наночестица  $\text{SiO}_2$  смањује вредности динамичког модула губитака и динамичког модула акумулације у поређењу са истим параметрима за еластомер који садржи контролно пунило Вулкасил С.

- Еластомер на основу *SBR* који садржи највећу концентрацију чађи има највећу прекидну чврстоћу од 21,8 МПа. Ојачање еластомера хибридном пунилом није значајно утицало на тврдоћу (за све узорке износи око  $65 \pm 3$  HShA).
- Нанотехнологије представљају кључ добијања еластомерних материјала за специјалне намене. Код оптимизовања сировинског састава умрежених композитних материјала мора се имати на уму да се оствари изводљиво мешање компоненти и вађење готовог производа из калуца. Истовремено се мора водити рачуна да све етапе поступка производње буду у складу са штедњом енергије и еколошким захтевима.
- На основу FTIR спектара полиуретанских сегментираних материјала добијених применом поликарбонатних диола молекулске масе 2000 г/мол, установљено је да се са повећањем удела тврдих сегмената са 18 мас. % на 35 мас. %, смањују интеракције на граници меких и тврдих сегмената које утичу на повећање раздвајања фаза. Полиуретански термопластични еластомер са највећим уделом тврде фазе (35 мас. %) показује веома уређену структуру захваљујући уграђеним дугим ланцима тврдих сегмената.
- TG резултати указују на могућност примене сегментираних полиуретана и нанокомпозита на основу алифатичних поликарбонатних диола у условима експлоатације при повишеним температурама. TG криве добијених полиуретанских материјала показују да је до 250 °C термопластични еластомер хемијски стабилан, са температуром почетка деградације на 288 °C. До ове температуре, уочен је мали губитак масе од 2,7 мас.%. Процес термичке декомпозиције полиуретанских еластомера се састоји од две паралелне реакције (разградње тврдих и меких сегмената), и механизам декомпозиције зависи од структуре ланца поликарбонатног диола и односа поликарбонатног диола и продуживача ланца. Утврђена је корелација између састава полиуретанских еластомера и онсет температуре, која представља реципрочну зависност од садржаја NHCOO групе и удела тврдих сегмената. Регуларност механизма термичке разградње зависи од састава полиуретана. Применом одговарајућих линеарних једначина, предложен је модел одређивања било ког непознатог састава полиуретана, применом DTG података. Додатак бентонита је утицао на повећање термичке стабилности материјала (повећања вредности онсет температуре 10 °C). Присуство нанопунила није довело до промене механизма термичке разградње полиуретанских нанокомпозита, указујући да је постигнута униформна расподела наночестица органски модификоване глине са слојевитом структуром у полиуретанској матрици.
- На основу MDSC методе, утврђено је да температуре преласка у стакласто стање коришћених алифатичних поликарбонатних диола имају сличне вредности, јер им је молекулска маса приближно иста (око 2000 г/мол), а уочене разлике у  $T_g$  вредности потичу од разлике у структури поликарбонатног ланца. На MDSC кривама укупног топлотног протока сегментираних полиуретана могу се уочити три прелаз: први прелаз у стакласто стање на температури од  $-39 \pm 1$  °C, други у температурном опсегу од 40 °C до 75 °C, и трећи прелаз, окарактерисан са високотемпературним ендотермима између 125 °C и 175 °C, повезан са процесом топљења тврдих сегмената и почетка нестајања водоничних веза као чворова физичког умрежења. Уочен је незнатан утицај удела тврдих сегмената, додатка бентонита и разлике у структури ланца поликарбонатних диола на  $T_g$ . Смањењем удела тврдих сегмената полиуретанских нанокомпозита са бентонитом од 35 до 9 мас. %, топлотни капацитет се повећава дупло, на основу чега је потврђено успешно уметање слојева глине у структуру полиуретана.
- Обрадом DMA података одређене су вредности температуре преласка у стакласто стање меких сегмената, као максимум криве  $\log \tan \delta$  у зависности од температуре, и у просеку су више за 6 °C него вредности  $T_g$  добијене применом MDSC методе. На DMA дијаграмима, на температури од  $-75$ °C, уочене су области почетка покретљивости делова ланца поликарбонатног диола. Омекшавање полиуретанских еластомера, повезано са почетком топљења тврдих сегмената (раскидања чворова физичког умрежења), јавља се у температурном опсегу од 100 °C до 200 °C. Даљим порастом температуре, регистрован је нагли пад криве модула акумулације полиуретанских еластомера и нестајања платоа, указујући да тврди сегменти нису у стању да образују довољну количину стабилних кристалних области као чворова физичких умрежења. Избор врсте поликарбонатног диола, као и присуство бентонита нису имали значајан утицај на криве динамичког модула акумулације.



- Приликом пројектовања сировинског састава еластомерних материјала, потребно је обратити пажњу на два захтева: квалитет и економску оправданост производног процеса. Квалитет се разматра кроз техничке услове за конкретан производ под којим се подразумевају: намена производа, фактори који утичу на материјал у условима експлоатације (температура примене, дејство поља, радни медијум, итд.) и, евентуално, критични режими рада. Расположива технологија, такође, може бити један од ограничавајућих лимита приликом одабира рецептура код синтеза.

### **VIII ОЦЕНА НАЧИНА ПРИКАЗА И ТУМАЧЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА**

Докторска дисертација мр Наде Лазић, под насловом "Утицај наночестица пунила на својства еластомерних материјала за специјалне намене" произашла је из веома обимног теоријског и лабораторијског истраживања. Експериментално добијени резултати истраживања су актуелни, јасно, систематично и прегледно приказани у табелама и дијаграмима, и правилно протумачени на основу литературних података и теоријских спознаја из истраживане научне области.

### **IX КОНАЧНА ОЦЕНА ДОКТОРСKE 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. Ова дисертација је дала нова сазнања о добијању еластомерних наноконтрола за специјалне намене, правилним избором полазних компоненти, услова синтезе, и додатка наночестица. Структурирањем наноконтрола на основу *SBR* каучука и силицијум(IV)оксида или хибридног пунила (комбинације честица чађи и  $\text{SiO}_2$  оптималних својстава) постигнут је, осим научног доприноса, и практичан значај рада за развој "зелених пнеуматика" (моделног протектора), задовољавајући ригорозне захтеве у погледу боље економичности потрошње горива, смањења емисије штетних гасова, побољшања сигурности у вожњи и повећања трајности производа. Применом многобројних метода карактеризације свеобухватно је испитан утицај нанопунила на карактеристике мешања, као и на топлотна, динамичко-механичка и механичка својства умрежених *SBR* наноконтрола. Значајан допринос је постигнут и у области структурирања полиуретанских еластомера и наноконтрола на основу алифатичног поликарбонатног диола, и испитивања њихових топлотних и динамичко-механичких карактеристика, које им, заједно са својствима биокompatбилности и биодеградабилности, омогућују широк опсег примене као материјали за специјалне намене.

Научни допринос резултата истраживања верификован је објављивањем радова у међународним часописима, као и излагањем резултата на међународним скуповима у целини и изводу.

Недостаци дисертације и њихов утицај на резултат истраживања

Недостаци дисертације нису уочени.

**X ПРЕДЛОГ:**

Комисија позитивно оцењује докторску дисертацију кандидата **мр Наде Лазих** под називом „Утицај наночестица пунила на својства еластомерних материјала за специјалне намене“ 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 Јарослава Будински-Симендић, редовни професор,**  
Технолошки факултет Нови Сад, ментор

---

**др Јелена Павличевић, ванредни професор**  
Технолошки факултет Нови Сад, ментор

---

**др Мирјана Јовичић, доцент**  
Технолошки факултет Нови Сад, члан

---

**др Себастиан Балаш, ванредни професор**  
Факултет техничких наука 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.