

ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ
<ol style="list-style-type: none">1. Датум и орган који је именовao комисију 25.02.2011. године, Наставно-научно веће Технолошког факултета у Новом Саду2. 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:<ol style="list-style-type: none">1. Др Радмила Радичевић, ванредни професор-Председник комисије, Ужа научна област: Синтетски полимери, Датума избора у звање: 24.07.2009. године Технолошки факултет, Нови Сад2. Др Јарослава Будински-Симендић, редовни професор-ментор, Ужа научна област: Синтетски полимери, Датума избора у звање: 17.10.2007. године Технолошки факултет, Нови Сад3. Др Драгослав Стоиљковић, редовни професор, Ужа научна област: Синтетски полимери, Датума избора у звање: 17.02.1999. године Технолошки факултет, Нови Сад4. Др Љубиша Николић, ванредни професор, Ужа научна област: Хемија и хемијске технологије, Датума избора у звање: 06.04.2009. године Технолошки факултет, Лесковац, Универзитет у Нишу5. Др Сузана Цакић, доцент, Ужа научна област: Хемија и хемијске технологије, Датума избора у звање: 25.06.2007. године Технолошки факултет, Лесковац, Универзитет у Нишу
II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ
<ol style="list-style-type: none">1. Име, име једног родитеља, презиме: Иван, Србољуб, Ристић2. Датум рођења, општина, република: 26.02.1982., Лесковац, Република Србија3. Датум одбране, место и назив магистарске тезе: -4. Научна област из које је стечено академско звање магистра наука: -
III НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:
“Развој поступака синтезе полимерних мрежа и хибридниh материјала”
IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:
<ol style="list-style-type: none">1. Увод и циљ рада (стр. 1-4)2. Теоријски део (стр. 4-99)3. Експериментални део (стр. 100-110)4. Резултати и дискусија (стр. 111-267)5. Закључак (стр. 268-273)6. Литература (стр. 274-283)7. Прилог (стр. 284-318) <p>Рад садржи 318 страна А4 формата, 370 слика, 48 табела и 277 литературних цитата. Поред тога, у тези је дата Кључна документацијска информација са изводом на српском и енглеском језику, у складу са важећим законским прописима.</p>

V ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

У оквиру *Увода и циља рада* истакнут је значај полимерних материјала (полимерних мрежа и хибридних материјала) добијених из обновљивих сировина. Кандидат је на самом почетку истакао могућност најразличитијих примена, материјала који су били предмет ове докторске дисертације, од којих посебно треба истаћи медицинске и фармаколошке. У циљу што бољег разумевања функционисања живих организама, претежно сачињених од гелова, полиротаксани и тополошки гелови могу представљати ваљане моделе у функцији 3D матрица за обнову и раст ћелија, симулирајући на тај начин природно окружење. Истакнут је значај познавања теорија о настанку мрежа које се са великим успехом могу применити у циљу оптимизовања крајњих својстава полимерних мрежа и гелова. Наведено је да ће се испитивати и утицај површинске модификације нанопунила титанијум(IV)-оксида на својства епокси мрежа. Истакнут је и је објашњен циљ синтезе биоразградивих полимера на основу лактида (цикличног дисетра млечне киселине). Кандидат је истакао да се својства биоразградивих материјала могу знатно побољшати синтезом блок полимера, што доприноси побољшању механичких својстава поли(лактида) и омогућава примену ових материјала у условима где се до сада нису могли примењивати. Кандидат је на основу изложених чињеница истакао основни циљ ове дисертације који се односи на развој поступка синтезе полимерних мрежа и хибридних материјала на основу обновљивих сировина, као и детаљно проучавање и оптимизовање услова добијања поменутих материјала.

Теоријски део је подељен на неколико под-целина у циљу што јаснијег приказа предности и недостатака проучаваних полимерних материја као и метода њихове синтезе. На почетку кандидат је дао дефиницију хибридних материјала са освртом на историјски развој ових материјала. Детаљно су описане предности хибридних материјала у односу на досадашње „традиционалне“ материјале и све већа потреба модерног доба за материјалима који ће моћи да одговоре изазовима савремених стремљења друштва. Посебно су наглашене предности хибридних материјала који се добијају из обновљивих сировина. Ова, нова класа, хибридних материјала је мало проучавана па је од великог значаја да се поставе темељи за будућа истраживања. Еколошки аспект се огледа у заменом традиционалних петрохемијских материјала, материјалима на основу обновљивих сировина смањујући зависност модерног друштва од све мањих извора фосилних сировина. Поред тога, материјали на основу обновљивих сировина су схваћени као „зеленији“ јер немају утицаја на глобално загревање.

Као посебна целина у *Теоријском делу* приказани су материјали на основу полимерних мрежа. Савремено дизајнирање био-композитних материјала не може се замислити без полимерних мрежа тако да је њихово проучавање од суштинске важности за дизајнирање нових материјала. Са друге стране еластичне полимерне мреже као примарне структурне јединице постају предмет пажње у научним дисциплинама у којима раније нису помињане као што је медицина и биохемија а добијају заслужено место и у низу других дисциплина сродних науци о материјалима. Због оваквог мултидисциплинарног приступа материјалима на основу полимерних мрежа кандидат је дао шири приказ постојећих теорија о настанку и својствима мрежа. Јасно су дефинисани владајући ставови и теорије које описују настајање мрежа хемијским и физичким умрежавањем. Описане су и теорије које узимају у обзир и фрактали (несавршености) у структури мрежа приликом проучавања финалних својстава. Кандидат је поменуте теорије довео у везу са својствима хибридних хидрогелова на основу полиротаксана, и објаснио на који начин се ове теорије могу применити у оптимизацији синтезе гелова и дизајнирању финалних својстава. Објашњене законитости се успешно могу применити и на моделне полимерне мреже на основу епоксидних смола. Објашњене су предности ових смола и наглашена је потреба за њиховом модификацијом у циљу добијања хибридних материјала са знатно побољшаним својствима. Приказана су досадашња достигнућа у овој области као и недостаци и потреба за даљим изучавањем хибридних епокси мрежа, посебно на пољу модификације пунила у циљу компатибилизације са полимерном матрицом.

У *Теоријском делу* су описани и материјали на основу поли(лактида) и других обновљивих сировина као што је изосорбид, рицинолна киселина, адипинска киселина и др. Истакнут је значај ових материјала у погледу екологије и великих могућности примене као материјала за специјалне намене. Као полимерна матрица за добијање фармаколошких нанокompозита користе се биоразградиви полимери, који са напредовањем разградње отпуштају везане фармаколошки активне супстанце. За ове намене могу се користити хомополимери или кополимери. Код кополимера степен разградње зависи од удела компонената. Постојање ових блокова доводи до микрофазне сепарације блокова која утиче на коначна својства материјала. Истакнута је неопходност развитака поступака синтеза које могу дати материјале жељених својстава. Описани су поступци добијања једног од најпроучаванијег биоматеријала, поли(лактида), али су истакнути и недостаци досада коришћених поступака. Као алтернатива и могуће решење истакнута је метода синтезе полимера у микроталасном пољу, и указано на њен значај и могућности примене као мало проучаване методе у области хемије макромолекула. Кандидат је описао термопластичне полиестре као посебну врсту еластомерних материјала на основу обновљивих сировина. Биоеластомери се могу користити као погодни материјали у медицини (као носачи лековитих супстанци, у инжењерству ткива) за замену досадашњих материјала који се користе у свакодневном животу а који представљају претњу екологији.

Проучавање ових материјала је из тог разлога веома битно за будући развој полимерне науке. Описана су побољшана својства термопластичних еластомених материјала у поређењу са хемијски умреженим еластомерима, односно двојако понашање термопластичних еластомера, термопластично и еластично, које се јавља код блок и сегментираних кополимера, а последица су немешљивост или некомпатибилности хемијски различитих полимера или сегмената полимера. Немешљивост полимера води фазној сегрегацији и стварању двофазне микроструктуре, односно материјал се понаша као само-ојачан. Кополимери су изграђени од два типа блокова или линеарних сегмената: један је меки сегмент или блок са релативном ниском температуром преласка у стакласто стање и обично гради матрицу, док други тврди блокови или сегменти граде агрегате или кристалину чинећи физичко умрежење. Захваљујући двофазној микроструктури ови материјали поседују изузетна механичка својства карактеристична за еластомере, као што су велика затезна чврстоћа, повратна еластичност и модул у гумоликом стању. На повишеним температурама слабе физичке везе се раскидају дозвољавајући полимеру да омекша и тече и да се понаша као линеарни термопластични полимер.

У оквиру *Експерименталног дела* дата су основна физичка својства коришћених хемикалија, као и њихова намена у процесима синтезе хибридних материјала. Кандидат је детаљно описао поступке и методе коришћене у анализи добијених материјала. Велики број експерименталних метода говори о свеобухватном приступу развојка метода синтезе полимерних материјала. За анализу молекулских структура добијених полимера коришћене су методе инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (FT-IR) и веома осетљива метода нуклеарне магнетне резонанције протона ($^1\text{H NMR}$). Описана је метода за одређивање вискозности узорка полиестара ротационим вискозиметром. Капиларна вискозиметрија је искоришћена за одређивање молских маса добијених материјала и као метода за праћење успешности повезивања блокова у финални термопластични полиестар. Поред поменуте методе за одређивање молских маса је коришћена и гел пропусна хроматографија (GPC) као и модификована GPC са детекторима који користе методу динамичког расипања светлости. Да би се проверила тачност поменутих метода за одређивање молских маса описана је и метода осмометрије напона пара (VPO). Описан је поступак праћења кинетике ацетиловања β -циклодекстрина методом течне хроматографије под високим притиском (HPLC). Објашњени су и поступци анализе топлотних својстава добијених материјала методама термогравиметријске анализе (TG), диференцијалне скенирајуће калориметрије (DSC) и динамичко механичком анализом (DMA). У експерименталном делу су дата објашњена метода коришћених за анализу површине хибридних мрежа, скенирајућа електронска микроскопија (SEM) и микроскопија атомских сила (AFM).

Поглавље *Резултати и дискусија* састоји се из четири дела од којих сваки садржи детаљан опис поступка синтезе као и резултате анализе добијених материјала. Први део описује синтезу хибридних хидрогелова на основу β -циклодекстрина и поли(етилена гликола) као и анализе молекулске структуре и утицаја параметара синтезе на својства бубрења гела. Кандидат је јасно изложио нови поступак ацетиловања β -циклодекстрина у суспензији, анхидридом сирћетне киселине и J_2 као катализатором, што је знатно скратило време синтезе полиротаксана (од 3 сата на 10 мин.). Овим поступком ацетиловања избегнута је употреба пиридина као отровног растварача и олакшан је поступак пречишћавања добијеног производа. Описан је поступак праћења реакције ацетиловања методом течне хроматографије под високим притиском као и коришћење FT-IR методе за анализу добијеног ацетилованог деривата. Приказани су веома повољни услови добијања инклузионих једињења ацетилованог β -циклодекстрина и поли(етилена гликола) (време инклузије и температура) и резултати потврђени FT-IR спектроскопијом. Добијени ротаксани су коришћени као прекурсори за синтезу хибридних хидрогелова, утичући на тај начин на густину умрежења као и на својства бубрења гела. Описана је оптимизација услова добијања хидрогелова повећавањем температуре синтезе на $80\text{ }^\circ\text{C}$, омогућујући хидролизу ацетатних група способних за реакцију са изофорон диизоцијанатом, као умреживачем.

У другом делу је приказан поступак добијања хибридних материјала на основу епоксидних мрежа са модификованим и немодификованим наночестицама пунила титанијум(IV)-оксида у циљу испитивања утицаја површинске модификације пунила на механичка својства моделних епокси мрежа. Поступак модификације је детаљно описан са приказаном коришћеном апаратуром у модификацији пунила и резултатима анализе добијених хибридних мрежа који су потврдили успешност хемијске модификације. Описан је поступак анализе молекулске структуре и процеса умрежавања епокси смоле са диамином као умреживачем. Анализе добијених чистих и хибридних мрежа су урађене DMTA и AFM методама. Повећање температуре стакластог преласка у хибридним материјалима са повећањем удела пунила, објашњено је ојачавајућим деловањем неорганске фазе и успостављеним хемијским везама између површине гроздова пунила и умреживача, што доприноси ограниченој покретљивости органских ланаца. Описани су и резултати AFM анализе површине добијених материјала, који су потврдили добру хомогеност пунила унутар полимерног матрикса, као и величину самих честица пунила (модификованих и немодификованих).

Трећи део се односи на развој поступка синтезе поли(D,L-лактида) у микроталасном пољу. Предочене су предности микроталасне синтезе у односу на уобичајену синтезу на повишеној температури. Предност микроталасне синтезе је пре свега у могућности контроле реакционих услова, равномерном и селективном загревању реактанта, мањој осетљивости синтезе на разне примесе и бољем квалитету добијеног полимера.

Описани су поступци анализе добијених полимера методама гел пропусне хроматографије, вискозиметрије и *FT-IC* спектроскопије у циљу одабира материјала за синтезу микросфера. Урађена је синтеза кополимера метилметакрилата и метакрилне киселине (еудрагита) у циљу добијања материјала за облагање микросфера поли(Д,Л-лактида). *FT-IC* анализом је потврђена структура добијених кополимера, док је анализом садржаја крајњих група потврђено да је однос мономера у кополимеру у складу са очекиваним. Подешавањем молског односа мономера у почетној реакционој смеши утиче се на растворљивост добијеног кополимера у воденим растворима различитих рН вредности.

У четвртом делу су описани развијени поступци синтезе термопластичних блок полиестара из обновљивих сировина као што су лактид, изосорбид, адипинска киселина, бутан-дикиселина, рицинолна киселина и др. Кандидат је најпре описао синтезу преполимера дефинисаних молских маса који су касније коришћени као меки и тврди сегменти у крајњем полиестру. Друга врста синтезе блок полимера односила се на синтезу триблок полиестара који би касније били повезани у коначни термопластични полиестар. Описана је метода која се је односила на непосредну синтезу термопластичног полиестра полазећи од меких сегмената као прекурсора. Описани су поступци анализе добијених сегмената великим бројем експерименталних метода. Молекулске структуре блокова и крајњег термопластичног полиестра су потврђене *FT-IC* и 1H NMR методама. Описан је утицај одабира компоненти за синтезу тврдих сегмената и њихов утицај на топлотна својства блокова и вредности температуре стакластог преласка. Синтеза меких сегмената је урађена двема различитим компонентама како би се утврдио њихов утицај на топлотна својства крајњег блок кополиестра. Синтеза блокова на основу Л-лактида потврдила је велики утицај молске масе полимера на степен кристалности, односно да се кристалност јавља једино ако поли(Л-лактид) има молску масу већу од 5000 g mol^{-1} . На основу резултата *GPC* методе показано је да катјонска полимеризација у раствору даје монодисперзне полимере, са полидисперзношћу 1,00, што је огроман напредак у синтези полиестара малих молских маса. Највеће вредности температуре стакластог преласка показали су блокови на основу изосорбида и диметилестра терефталне киселине. Описани резултати топлотне анализе меких сегмената су потврдили правилан одабир сировина за њихову синтезу. Показано је да су блокови добијени на основу поли(1,3-пропан диола) већих молских маса и са знатно ужом расподелом молских маса у поређењу са блоковима на основу поли(рицинолне киселине). Присуство висећих ланаца у преполимерима рицинолне киселине врши стерне сметње које отежавају прилаз молекулима дихлорида терефталне киселине и на тај начин спречавају реакцију полимеризације. За разлику од меких сегмената рицинолне киселине, меки сегменти пропан диола показују значајно другачије понашање с обзиром да се ради о линеарним, не разгранатим, полименим ланцима. У случају поли(1,3-пропан диола) молекули дихлорида терефталне киселине могу без већих стерних сметњи да реагују са $-OH$ групама полимерног ланца а затим и са изосорбидом дајући на тај начин полимер велике молске масе. Због немешљивости фаза, тврдих и меких сегмената, крајњи блок полиестри показују разлике у температурама фазних трансформација у зависности од дужине и удела сегмената. При довољно малом уделу појединих сегмената њихове температуре стакластог преласка могу у потпуности да буду заклоњене, не могу се запазити. Веома битни подаци у вези са структуром добијених сегментираних полиестара, мешљивошћу фаза као и утицаја појединих фаза на својства материјала добијени су на основу резултата термогравиметријске анализе. Резултати TG анализе триблок полиестра поли(1,3-пропан диола-блок-Л-лактид), показују да се топлотна разградња блок полиестра одвија у два ступња, који карактеришу разградњу меких сегмената полиестра и тврдих сегмената полилактида. На основу добијених података јасно се може уочити да је почетак разградње триблок полиестра знатно померен ка већим температурама у поређењу са температурним профилима разградње блокова из којих је синтетисан. У случају сегментираних блок полиестра, (А-Б)_n типа, уређеност тврдих сегмената, као и њихова затопљеност меким сегментима утиче на њихову повећану топлотну стабилност. Утицај микрофазног радвајања блокова је детаљно проучаван и описан на основу топлотних својстава синтетисаних полиестара.

У оквиру **Закључка** дисертације, кандидат је, врло концизно, применом индуктивног приступа, сабрао резултате свог истраживања, на основу великог броја примењених експерименталних метода. Јасно је представљен велики допринос дисертације разумевању хемије макромолекула у циљу оптимизације добијања полимерних мрежа и хибридних материјала

Прилог садржи 74 слика и графика.

Поглавље **Литература** садржи 277 литературних навода, међу којима има значајан број цитата новијег датума.

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

M₂₁ – rad u vodećem časopisu međunarodnog značaja

1. Nikolic Lj, **Ristic I.**, Adnadjevic B., Nikolic V., Jovanovic J., Stankovic M., "Novel Microwave-Assisted Synthesis of Poly(D,L-lactide): The Influence of Monomer/Initiator Molar Ratio on the Product Properties", *Sensors* **2010**, *10* (5), 5063-5073
DOI: 10.3390/s100505063
ISSN: 1424-8220
Keywords: poly(D,L-lactide); novel microwave synthesis; ring-opening polymerization

M₂₃ – rad u časopisu međunarodnog značaja

1. **Ristić S. I.**, Nikolić B. Lj., Nikolić D. V., Budinski-Simendić K. J., Zdravković S. V., "Uticaj molskog odnosa monomer na svojstva kopolimera metilmetakrilata i metakrilne kiseline", *Hemijska industrija* **2009**, *63* (6) 611-619.
DOI: 10.2298/HEMIND0906611R
ISSN: 0367-598X
keywords: Radikalna kopolimerizacija, Kopolimer, Metil metakrilat, Metakrilna kiselina

M₃₃ - Саопштење са међународног скупа штампано у целини

1. **Ristić I.**, Nikolić Lj., Nikolić V., Ilić D., Jašo V., Tanasić Lj., Vukić N., "Synthesis of polyrotaxane from poly(ethylene oxide) and β -cyclodextrin", 10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, 21-24 September 2010, Belgrade, Serbia, p. 488-490
Organized by: Society of Physical Chemists of Serbia
Editors: S. Anić and Ž. Čupić
ISBN: 978-86-82475-18-7

M₃₄ - Саопштење са међународног скупа штампано у изводу

1. Nikolic Lj., **Ristić I.**, Nikolic V., Adnadjevic B., Jovanovic J., Stankovic M., „Poly(lactide) synthesis by microwave”, Sixth international conference of chemical societies of the south-eastern european countries, Sofia, Bulgaria: 10-14 september, 2008, p. 411.
2. **Ristić I.**, Nikolic Lj., Nikolic V., Kapor A., Popsavin M., Stankovic M., „Polyrotaxanes from poly(ethylene oxide) and acetyl-beta-cyclodextrin”, Sixth international conference of chemical societies of the south-eastern european countries, Sofia, Bulgaria: 10-14 september, 2008, p. 412.
3. **Ristic I.**, Nikolic Lj., Budinski-Simendic J., Nikolic V., Kapor A., Popsavin M., "Synthesis of nanostructured network precursors containing acetylated β -cyclodextrin rings for topological gel preparation", The First FP7 Workshop "Nanostructured ceramics and nanocomposites - Challenges and perspectives", Novi Sad, Serbia, 2009, p. 33.
4. Ilić D., Nikolić V., Nikolić Lj., Stanković M., Stanojević Lj., **Ristić I.**, „Preparation of poly(lactide) microspheres for the controlled release of alicine and alicine transformant“, XXI Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, September 23-26 2010. Ohrid, Macedonia, p. 173
5. **Ristic I. S.**, Nikolic Lj., Simendic V., Cakic S., Tanasic Lj., Vukic N., Budinski-Simendic J., „The influence of polymerization methods on the properties of poli(lactide)”, 11th International Szposium Interdisciplinary Regional Research, 13-15 October 2010, Szeged, Hungary, p.138

M₆₄ - Саопштење са скупа националног значаја штампано у изводу

1. **Ristić I.**, „Primena i prednosti korišćenja mikrotalasa u sintezi poli(laktida)“, 7 Konferencija mladih istraživača "Nauka i inženjerstvo materijala", Beograd: SANU, 22-24 decembar, 2008, str. 14.
2. **Ristić I. S.**, Budinski-Simendić J. K., Nikolić V. D., Nikolić Lj. B., „Dobijanje i svojstva prekursora topoloških gelova na bazi poli(etilen oksida) i β -ciklodekstrina“, XLVII Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd: 21 mart, 2009, str. 116.

3. **Ristić I. S.**, „Dobijanje poliestara na bazi biljnih sirovina“, 8 Konferencija mladih istraživača “Nauka i inženjerstvo materijala”, Beograd: SANU, 21-23 decembar, 2009, str 19.

M₉₅ - Реализовани патент, сој, сорта или раса, архитектонско, грађевинско или урбанистичко ауторско дело:

1. Nikolić Lj., Nikolić V., Adnađević B., Jovanović J., Stanković M., **Ristić I.**, „Синтеза поли(лактида) помоћу микроталаса“, патентна пријава бр. P-2007/0324, од 31.07.2007, Завод за интелектуалну својину, Републике Србије, прихваћен 14. 01. 2009.

VII ЗАКЉУЧЦИ ОДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА

На основу резултата овог докторског рада може се извести општи закључак о успешности развоја метода синтезе полимерних мрежа и хибридних материјала. Наиме, постављене научне хипотезе су у потпуности потврђене обиљем експерименталних података који на прави начин потврђују успешност развијених метода синтезе полимерних материјала на основу обновљивих сировина. Сама чињеница да се овај рад бави превазилажењем проблема синтезе полимера на основу обновљивих сировина довољно говори о важности постигнутих резултата. Јасно је да ће се у будућности велики део полимерних материјала добијати управо из обновљивих сировина па је зато и битно кренути у проучавање поступака синтезе ових материјала у циљу повећања економичности постојећих и изналажење нових, јефтинијих, начина полимеризације, при чему је најбољи пример синтеза поли(Д,Л-лактида) у микроталасном пољу.

Након испитивања реакције ацетиловања и успешности реакције инклузије закључено је да су добијени ротаксани погодни прекурсори за синтезу хибридних хидрогелова. Одређени су повољни услови добијања хидрогелова повећавањем температуре синтезе на 80 °С, омогућујући хидролизу ацетатних група способних за реакцију са изофорондиизоцијанатом као умреживачем. Продужење времена образовања хидрогела доводи до смањења равнотежног степена бубрења на температури од 80 °С, док нема утицаја на 0 °С због смањене хидролизе ацетатних група циклодекстрина. Повећањем концентрације умреживача, образовањем већег броја тачака умрежења, опада вредност равнотежног степена бубрења синтетисаног хидрогела. Поруком температуре и времена бубрења, долази до повећања равнотежног степена бубрења.

Добијени су хибридни материјали на основу епоксидних мрежа са модификованим и немодификованим наночестицама пунила титанијум(IV)-оксида. Модификација нано честица пунила рађена је фосфатним естрима и алил бромидом стварајући кластере нанометарских димензија а затим крајњом епоксидацијом двостуких веза. Методом микроскопије атомских сила потврђено је добијање епокси функционализованих гроздова са величином од 300 до 500 нм. Већи удео неорганске фазе код хибридних материјала са површински модификованим честицама титанијум(IV)-оксида даје бољу умреженост, што резултује у повећању еластичног модула, E' , у односу на хибриде са немодификованим пунилима као и чистом епокси мрежом. Ојачавајуће деловање неорганске фазе и успостављење хемијских веза између површине гроздова пунила и умреживача, доприноси ограниченој покретљивости органских ланаца што за последицу има повећање вредности температуре стакластог преласка хибридних материјала. Код свих хибридних материјала један стакласти прелаз указује на хомогеност хибридних материјала са модификованим и немодификованим пунилима. 3Д анализа површине хибридних епокси мрежа је потврдила добру хомогеност пунила унутар полимерне матрице, као и величину самих честица пунила.

Развијен је поступак синтезе поли(Д,Л-лактида) у микроталасном пољу, чиме се знатно скраћује време полимеризације што процес чини јефтинијим због велике уштеде у енергији. Микроталасна синтеза захтева већу количину енергије (100-150 W/s) само у првих неколико секунди, док се касније захтева утрошак свега 2-5 W/s. Предност микроталасне синтезе је пре свега у могућности контроле реакционих услова, равномерном и селективном загревању реактанта, мањој осетљивости синтезе на разне примесе и бољем квалитету добијеног полимера. Зато је сигурно да ће у скорје време микроталасна синтеза постати веома заступљен начин синтезе полимера и зато треба радити на њеном усавршавању. Поли(Д,Л-лактид) синтетисан микроталасима се показао као погодан материјал за добијање микросфера код којих је методом скенирајуће електронске микроскопије потврђен уједначени облик и величина (од 50 μm), што је веома битно за будуће примене у медицини и фармацији. Урађена је синтеза кополимера метилметакрилата и метакричне киселине (еудрагита) у циљу добијања материјала за облагање микросфера поли(Д,Л-лактида). У поступку синтезе еудрагита је као растварач коришћен ацетон, јер се у њему растварају оба мономера као и иницијатор 2,2'-азобис(2-метил-пропионитрил). На основу прегледане литературе нису пронађени подаци о синтези еудрагита у ацетону, па је развој поменутог поступка синтезе од изузетног значаја јер омогућава добијање кополимера високе чистоће. Подешавањем молског односа мономера у почетној реакционој смеси утиче се на растворљивост добијеног кополимера у воденим растворима различитих рН вредности.

Развијени су поступци синтезе термопластичних блок полиестара из обновљивих сировина као што су

лактид, изосорбид, адипинска киселина, бутан-дикиселина, рицинолна киселина и др. У првом поступку су најпре синтетисани преполимери (молских маса од 1000 до 5000 г мол⁻¹) а затим накнадно повезивани у финални термопластични полиестар. Други поступак се односи на синтезу триблок полиестара који би касније били повезани у крајњи термопластични полиестар, док је трећи поступак обухватао непосредну синтезу блок полиестара, (АВ)_n типа, полазећи од већ синтетисаних меких сегмената. Анализом молских маса различитим методама је потврђено да развијени поступци синтезе омогућавају веома добру контролу приноса и структуре добијених полиестара. На основу резултата *GPC* методе показано је да катјонска полимеризација у раствору даје монодисперзне полимере, са полидисперзношћу 1,00, што представља огроман напредак у синтези полиестара малих молских маса. На основу добијених резултата је изведен закључак да су блокови добијени на основу поли(1,3-пропан диола) већих молских маса и са знатно ужом расподелом молских маса у поређењу са блоковима на основу поли(рицинолне киселине). На основу добијених резултата анализе молских маса термопластичних блок полиестара може се закључити да вредности молске масе почетног блока тврдог сегмента значајано утичу на молску масу и могућност добијања блока са униформном расподелом молских маса. У случају синтезе термопластичних полиестара са поли(1,3-пропан диолом), као меким сегментом, молекули дихлорида терефталне киселине могу без већих стерних сметњи да реагују са –ОН групама полимерног ланца и да онда реагују и са изосорбидом дајући на тај начин полимер велике молске масе. Ово је потврђено и анализом вредности $[\eta]$ за узорке блок ко-полиестара поли(рицинолне киселине) и поли(1,3-пропан диола), што је у складу са добијеним вредностима анализе молских маса блок полиестара методом расипања светлости. Анализа топлотних својстава блок полиестара *DSC* методом је показала да због немешљивости фаза, тврдих и меких сегмената, крајњи блок полиестри могу да покажу разлике у температурама фазних трансформација у зависности од дужине и удела сегмената. При довољно малом уделу појединих сегмената њихове температуре стакластог преласка могу у потпуности да буду заклоњене, односно да се не могу запазити. Анализом топлотне стабилности добијених блок полиестара *TGA* методом добијене су веома битни подаци у вези са структуром добијених сегментираних полиестара, мешљивошћу фаза као и утицаја појединих фаза на својства коначног материјала. На основу добијених података јасно се може уочити да је почетак разградње триблок полиестара знатно померен ка већим температурама у поређењу са температурним профилима разградње блокова из којих је синтетисан. Триблок полиестри са поли(рицинолном киселином) показују знатно другачије понашање при топлотној разградњи у поређењу са блоковима на основу полиестара, односно почетак разградње почиње знатно пре температура које су карактеристичне за чисте сегменте.

VIII ОЦЕНА НАЧИНА ПРИКАЗА И ТУМАЧЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА

Докторска дисертација Ивана Ристића дипл. инж. технологије, под насловом „Развој поступака синтезе полимерних мрежа и хибридних материјала“, произашла је из обимног лабораторијског истраживања и испитивања великог броја хемијских реакција и одређивања повољних услова добијања материјала на основу аналитичких података анализе. Добијени резултати истраживања су јасно и прегледно приказани у табелама и дијаграмима и правилно тумачени на основу литературних података и теоријских поставки. Сви експериментални резултати су јасно образложени и омогућавају разумевање веома сложених синтеза и података добијених експерименталном анализом. Јасно су назначене предности и достигнућа дисертације и важност резултата остварени у овом систематичном и свеобухватном раду.

IX КОНАЧНА ОЦЕНА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Докторска дисертација под насловом „Развој поступака синтезе полимерних мрежа и хибридних материјала“ кандидата дипл. инж. Ивана Ристића је у потпуности написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме и садржи све елементе који су значајни за овакву врсту рада. Циљеви рада, постављени пре почетка истраживања успешно су испуњени. Развијено је више метода за добијање полимерних мрежа и хибридних материјала на основу обновљивих сировина и утврђени повољни услови појединачних синтеза. Добијени резултати ове докторске дисертације представљају веома важне податке који ће помоћи у разумевању и превазилажењу проблема синтезе полимерних материјала на основу обновљивих сировина. Пошто су у раду описани поступци добијања полимерних мрежа и линеарних полиестара (и термопластичних блок полиестара), две најважније групе полимерних материјала добијени резултати представљају основу за будућа истраживања.

X ПРЕДЛОГ:

На основу свеобухватног увида, ценећи труд уложен у експериментална истраживања и успешну примену теорије о настанку мрежа у синтези хибридних хидрогелова и полимерних мрежа, као и развоју поступака синтезе термопластичних полиестара, комисија даје позитивну оцену докторске дисертације дипл. инж. Ивана Ристића. Увидом у научне радове из области синтезе полимера на основу обновљивих сировина (полимерних мрежа, хидрогелова, термопластичних полиестара), објављене у врхунским међународним часописима, објављеног патента из области микроталасне синтезе поли(Д,Л-лактида), као и саопштења на међународним и домаћим научним скуповима, комисија са задовољством предлаже Наставно-научном већу Технолошког факултета и Сенату Универзитета у Новом Саду да се прихвати докторска дисертација под насловом „Развој поступака синтезе полимерних мрежа и хибридних материјала“ кандидата дипл. инж. Ивана Ристића, а кандидату одобри одбрана.

ПОТПИСИ ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ