

**Наставно-научном већу
Технолошко-металуршког факултета
Универзитета у Београду**

На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду одржаној 10. 07. 2012. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену научне заснованости теме докторске дисертације кандидата дипл. инг. Милоша Ненадовића, студента докторских студија, под називом: **"Морфолошка и структурна својства наночестица сребра и злата добијених јонском имплантацијом у полиетилен велике густине"**. После прегледа и анализе достављеног материјала, Комисија подноси следећи

ИЗВЕШТАЈ

1. Подаци о кандидату

Кандидат Милош Ненадовић рођен је 22. 01. 1982. године у Београду. Основну школу и гимназију завршио је у Београду. Дипломирао је 23. 03. 2007. године на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, са темом: "Синтеза и карактеризација нанопрахова на бази CeO_2 " под менторством др Ђорђа Јанаћковића, ред. проф. на Катедри за Неорганску хемијску технологију.

Докторске студије уписао је школске 2006/2007. године на студијском програму „Хемија и инжењерство материјала” Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду, под менторством др Ђорђа Јанаћковића ред. проф. на Катедри за Неорганску хемијску технологију. Положио је све испите предвиђене планом и програмом докторских студија, укључујући и завршни испит:

Одабрана поглавља математичке анализе	10 (десет)
Термодинамика процеса у чврстој фази	9 (девет)
Наука о материјалима и инжењерство материјала	10 (десет)
Хемијска кинетика	9 (девет)
Теоријски основи керамике и стакла	9 (девет)
Нискотемпературни керамички процеси	10 (десет)
Високотемпературни процеси у керамичким системима	10 (десет)
Методе карактеризације керамичких и стакластих материјала	10 (десет)
Физика чврстог стања	10 (десет)
Завршни испит	10 (десет)

Од јануара 2008. године запослен је у Институту за нуклеарне науке “Винча“, у Лабораторији за атомску физику под непосредним руководством др Златка Ракочевића, научног саветника у Институту за нуклеарне науке “Винча”. Био је ангажован на пројекту Министарства за науку и технолошки развој бр. 141001 под називом „Добијање и карактеризација површина наноструктурних материјала“ (2006-2010). Тренутно је ангажован на пројекту интегралних и интердисциплинарних истраживања “Функционални, функционализовани и усавршени наноматеријали“ бр. III45005 под руководством др Златка Ракочевића, научног саветника у Институту за нуклеарне науке “Винча“.

1.1. Списак објављених радова који опредељују афинитет кандидата на предложеној теми

Научни радови објављени у врхунском часопису међународног значаја (M21)

- 1. M. Nenadović, J. Potočnik, M. Ristić, S. Štrbac, Z. Rakočević, Surface modification of polyethylene by Ag^+ and Au^+ ion implantation observed by phase imaging atomic force microscopy, Surface and Coatings Technology, **206** (2012) 4242–4248 (ISSN 0257-8972)**
- 2. Strbac Svetlana B., Nenadovic M., Rajakovic Ljubinka V., Rakocevic Zlatko Lj., Chemical surface composition of the polyethylene implanted by Ag^+ ions studied by phase imaging atomic force microscopy Applied surface science, **256** (2010) 3895-3899 (ISSN 0169-4332)**
- 3. M. Nenadović, J. Potočnik, M. Mitrić, S. Štrbac and Z. Rakočević, Cross-sectional imaging and depth analysis of high density polyethylene implanted by gold using different ion energies, Material Chemistry and Physics, послато у штампу**

Радови објављени у часопису од националног значаја (M 52)

- 4. Nenadovic Milos, Strbac Svetlana, Rakocevic Zlatko, Effect of silver ion implantation on the surface of polyethylene, Tehnika, Novi materijali (Belgrade, Serbia) **63**(5) (2008) NM7-NM10.**
- 5. M. Nenadovic, Z. Bogdanov, S. Strbac, Z. Rakocevic, Force Modulation Microscopy – The Implantation Profile of Ag^+ Ions in Polyethylene, Tehnika, Novi materijali (Belgrade, Serbia), 2009.**

6. M.Nenadović, J.Potočnik, S.Štrbac, Z.Rakočević, **Surface modification of high density polyethylene by Au⁺ ion implantation observed by phase imaging atomic force microscopy**, The First Serbian Ceramic Society Conference “Advanced Ceramics and Applications”, May 10-11, 2012, Belgrade, Serbia, The Book of Abstracts, pp.20.

1.2. Оцена подобности кандидата за рад на предложеној теми

На основу биографских података, досадашњег рада са кандидатом и објављених радова, Комисија оцењује да је кандидат подобан за рад на предложеној теми.

2. Предмет и циљ истраживања

Јонска имплантација представља напредну технику за модификацију површина материјала и отвара ново поглавље у области науке о материјалима. Она дефинише нови приступ модификованим материјалима и продуктима који настају услед јонске имплантације. Фазе које настају у овом процесу не морају стриктно да прате стехиометријски однос, већ могу да имају жељени састав. На тај начин се постижу веома разноврсна својства површинског дела материјала мете. Нове структуре и стехиометрије које се добијају јонском имплантацијом дају материјалима нове карактеристике. [1]

Са открићем функционалних полимера који имају полупроводничке карактеристике јавила се идеја о модификацији оваквих материјала помоћу јонских снопова [2]. За разлику од јонске имплантације у кристалне материјале, где долази до формирања чврстих раствора, код полимерних материјала долази до прекидања постојећих хемијских веза, њихове тренутне рекомбинације и грађења нових веза [3-5]. Додатни ефекат који се јавља овом приликом је и настајање области обогаћених угљеником у слоју веома блиском површини полимера. Управо овако ослобођен угљеник, у зависности од услова експеримента, може вишеструко побољшати карактеристике имплантираног полиетилена [2,6]. Постојање различитих структура угљеника (кондензовани, кристални, аморфни) доводи до различитих својстава модификованог полимера [7-11]. Пошто јонско бомбардовање полиетилена доводи до значајних структурних промена, не мењају се само електричне особине материјала већ и оптичке, механичке, триболошке, итд [12-15].

Предмет ове докторске дисертације ће бити добијање наноструктурних система метал–полимер и њихова физичко-хемијска карактеризација. Метал-полимер системи биће добијани уградњом металних јона (јонска имплантација) у полиетилен велике густине (HDPE- High Density Polyethylene). Као импланти ће се користити јони сребра и злата, као и њихова комбинација са истим дозама. У циљу налажења оптималних услова за добијање метал-полимерних материјала варираће се број уграђених јона (доза јонске имплантације) и енергија упадних јона у процесу имплантације [16, 17].

Изабране дозе имплантираних јона ће бити у интервалу од $1 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 до $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 . Ова област је изабрана јер је познато да се у овом опсегу формирају наночестични кластери у веома танком површинском слоју полимера. Изабрани интервал енергије јона ће се кретати од 50 keV до 200 keV. У овом интервалу енергија очекује се појачана интеракција јона са ланцима полимера а самим тим и повећана могућност модификације површинског слоја полимера.

Такође предмет рада ће бити и увођење метода које до сада нису коришћене за ову намену а то су: микроскопија са променљиво контролисаним силама (FMM - Force Modulation Microscopy) и фазна спектроскопија (PS – Phase spectroscopy). Нарочит значај карактеризације система метал-полимер је у томе што су дубине уграђених јона нанометарске, а дозе имплантираних јона су реда монослоја сребра и злата. Данас коришћене технике за карактеризацију имају праг осетљивости изнад изабраних вредности, нарочито за дозе уграђених (имплантираних) јона, тако да је досадашња карактеризација оваквих материјала била често у области различитих апроксимација. Из тог разлога веома је важно добити што тачнију информацију у вези са особинама наноструктурних система метал – полимер.

Литература:

- [1] J.M. Charrier, Polymeric Materials and Processing: Plastics, Elastomers and Composites, Hanser Publishers, Munich, New York, 1991.
- [2] V.N. Popok, Rev.Adv.Mater. Sci. 30 (2012) 1.
- [3] J.S. Chen, S.P. Lau, Z. Sun, B.K. Tay, G.Q. Yu, F.Y. Zhu, D.Z. Zhu, H.J. Xu Surf. Coat. Technol. 138 (2001) 33.
- [4] D. Fink, Fundamentals of ion-irradiated polymers, Springer, 2004.
- [5] W.Yuguang, Z. Tonghe, L.Andong, Z.Gu, Surf. Coat. Technol. 157 (2002) 262.
- [6] J.H. Yin, Z.S. Mo, Modern Polymer Physics, Science Press, Beijing, 2001.
- [7] A. Toth, T. Bell, I. Bertoli, M. Mohai, B. Zelei. Nucl. Instr. Meth. B 148 (1999) 1131.
- [8] H. Tsuji, H. Sugahara, Y. Gotho, J. Ishikawa, Nucl. Instrum. Methods B 206 (2003) 249.
- [9] N. Singh, A. Sharma, D.K. Avasthi, Nucl. Instr. Meth. B 206 (2003) 1120.

- [10] J. Davenas, X.L. Xu, G. Boiteux, D. Sage, Nucl. Instr. Meth. B 39 (1989) 754.
- [11] L. Calcagno, G. Compagnini, G. Foti, Nucl. Instr. Meth. B 65(1992) 413.
- [12] J. Ishikawa, H. Tsuji, Y. Gotoh, Surf. Coat. Technol. 203 (2009) 2351.
- [13] Y. Suzuki, Nucl. Instr. Meth. B 206 (2003) 501.
- [14] K. Sahre, K.J. Eichhorn, F. Simon, D. Pleul, A. Janke, G. Gerlach, Surf. Coat. Technol. 139 (2001) 257.
- [15] A.M. Ektessabi, K. Yamaguchi, Thin Solid Films 793–7 (2000) 377.
- [16] S. Strbac, M. Nenadovic, Lj. Rajakovic, Z. Rakocevic, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 3895.
- [17] M. Nenadovic, J. Potocnik, M. Ristic, S. Strbac, Z. Rakocevic, Surf. Coat. Technol. 206 (2012) 4242.

3. Полазне хипотезе

У последњих двадесетак година нагло је порасло интересовање за модификацију полимерних материјала убрзаним јонима. Нарочито интересовање истраживача се посвећује имплантацији металних јона у полимере. Објављено је доста радова из ове области и основна питања на која треба дати одговоре јесу колики је реални домет јона у полиетилену, колика су радијациона оштећења и како она утичу на структуру и састав добијеног наноструктурног система. Поред тога веома је битно схватити механизме дегазације, карбонизације и радиотермолизе који се јављају као последица интеракције полиетилена са јонима сребра и злата. Посебан аспект ових истраживања усмерен је на испитивање металних наночестица и њихове расподеле у полимерној основи. Овако формиране наночестице сребра и злата су од велике важности јер постоји потенцијално широк спектар примене полиетилена имплантираног јонима метала.

Из тог разлога ова докторска дисертација се бави имплантацијом јона сребра и злата у полиетилен велике густине у опсегу енергија од 50 keV до 200 keV и дозама од $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm² до $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm². Управо ове енергије и дозе јона су од највећег интереса за истраживаче јер доводе до највећих промена у структури и саставу полазног материјала. Варирањем услова јонске имплантације ова докторска дисертација ће покушати да пружи одговоре на нека кључна питања у вези са површинским променама и променама у области веома блиској површини. Такође биће дато и поређење експерименталних и теоријских имплантационих профила где се јављају велике разлике посебно код већих енергија. Примењене дозе имплантације су у области великих доза и доводе до формирања наночестица и нанокластера сребра и злата. Нове методе за карактеризацију наноструктурних система метал – полимер биће

по први пут употребљене за објашњење феномена до којих долази приликом имплантације металних јона у полимерну основу.

Поред имплантације једне јонске врсте у полиетилен, биће праћени и феномени везани за имплантацију две јонске врсте у исту мету. У литератури се могу наћи подаци о имплантацији две јонске врсте које доводе до наноструктурног легирања у полимерној основи. Овакав начин спајања две врсте метала је потпуно нов и за сада недовољно истражен.

4. Научне методе истраживања

Методе које ће бити коришћене у оквиру ове докторске дисертације како за карактеризацију тако и за оцену могућности примене добијених материјала су: рендгенска дифракција (XRD), масена спектрометрија (ICP-MS), микроскопија у пољу атомских сила (AFM), микроскопија са променљиво контролисаним силама (FMM - Force Modulation Microscopy), теоријско израчунавање расподеле и домета јона (SRIM – Stopping Range of Ions in Matters), фазна спектроскопија (PS – Phase Spectroscopy), анализа функције спектра снаге (PSD – Power Spectral Density), анализа аутоковаријантне функције, мерење контактног угла (CAM- Contact Angle Measurement) и антибактеријски тест бројањем колонија.

Жељени материјал ће бити добијен методом јонске имплантације јона сребра и злата у полиетилен велике густине. Примениће се дозе имплантације од $1 \cdot 10^{15}$, $5 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 , док ће енергије имплантације износити 50, 100, 150 и 200 keV. Добијени узорци биће карактерисани у циљу што бољег разумевања морфологије, структуре, физичких и хемијских особина наночестичних система Ag/HDPE и Au/HDPE.

За оцену и потврду квалитативних и квантитативних својстава добијених наноструктурних система биће коришћене методе рендгенске дифракције (XRD) и масене спектрометрије (ICP-MS). Рендгенском дифракцијом се може потврдити структурни састав зоне радијационог оштећења, добити информација о величини честица и њихових кластера у полимерној основи као и квалитативна потврда о имплантираној јонској врсти на основу угла дифракције. То је веома важан податак када је реч о наноструктурним кластерима сребра и злата у полимеру. Масена спектрометрија квалитативно и квантитативно одређује присуство сребра и злата у полимеру. Њена најважнија улога је ипак у квантитативној анализи узорака где даје веома прецизне податке о концентрацији имплантираних металних врста у полимерној основи.

Карактеризација површинских промена биће вршена помоћу микроскопије у пољу атомских сила (AFM) уз примену софистициране методе фазне спектроскопије

(PS – Phase spectroscopy) и микроскопије са променљиво – контролисаном силом (FMM – Force modulation microscopy). Карактеризација површина узорака и њихове морфолошке разлике биће вршене AFM микроскопијом уз истовремено праћење фазних промена на самој површини HDPE уз помоћ фазне спектроскопије. Сама метода је потпуно нова и заснива се на праћењу разлика у вискозитету појединих области на површини материјала. Помоћу методе фазне спектроскопије стиче се утисак о квалитативној и квантитативној мери површинских промена које су настале као последица јонске имплантације у основни полимер.

Применом микроскопије са променљиво – контролисаном силом (FMM – Force modulation microscopy) могуће је испитати структурне промене у полиетилену имплантираном јонима сребра и злата различитим дозама и енергијама. Овом посебном методом може се снимити попречни пресек сваког узорка и добити информација о степену насталих промена, ширини зоне радијационог оштећења, као и прецизан податак о пројектованом домету јона метала у полимеру.

Применом програма (симулације) за израчунавање расподеле и домета јона у материјалима (SRIM – Stopping Range of Ions in Matters) може се добити оријентациони приказ радијационог оштећења материјала, дубине продирања имплантираних јонских врста као и енергетски губици који се јављају као последица јонске имплантације. Из тог разлога је симулација процеса имплантације веома важна да би се на прави начин извршио избор енергија и доза приликом извођења експеримента.

Функција спектра снаге (PSD – Power Spectral Density) ће обезбедити веома прецизне податке о расподели и величини појава на површини као и вредности карактеристичних димензија за сваки узорак. Сваки снимљени спектар је јединствен за сваки материјал и веома детаљно пружа податке о карактеристикама површине. Применом ове методе употпуниће се увид у комплексност полимерних површина након интеракције са јонима сребра и злата.

Анализом аутоковаријантне функције испитаће се степен уређења површине након извршене јонске имплантације. Појава симетрије анализиране површине указује на већи степен уређења и боље карактеристике таквих материјала. Ова метода је такође нова у области испитивања наноструктурних система метал – полимер.

Испитивање вредности контактног угла (CAM- contact angle measurement) између референтне течности и анализиране површине такође ће обезбедити додатне информације о хомогености површине и о њеном афинитету према поларним или неполарним супстанцама. Мерењем контактног угла могуће је израчунати и вредност површинске енергије за сваки испитиван узорак. Површинска енергија ће дати квантитативан податак који ће још боље описати површинска својства система метал – полимер.

Након извршене карактеризације испитаће се могуће примене ових композитних материјала у условима реалне експлоатације као и инхибирање различитих типова микоорганизама.

Симулација услова реалне експлоатације биће извршена у озон генератору, тако да ће узорци бити изложени стимулисаном дејству озона а то време излагања озону биће обрачунато у одређено еквивалентно време експлоатације у реалним условима. Након тога анализираће се промена површине узорака на ефекте услед дејства озона и одредиће се који је од узорака најотпорнији а који је најмање отпоран на дејство озона и експлоатацију у реалним условима.

Наноструктурни системи сребра и злата у полимеру показују потенцијалну примену и у биомедицини. Из тог разлога у овој докторској дисертацији испитаће се инхибиторна својства добијених материјала на два типа микроорганизама, најчешћих изазивача инфекција које доводе до одбацивања усађених имплантата у организму, грам позитивна бактерија *S.aureus* и грам негативна *E.coli*. С обзиром на различит састав њиховог ћелијског зида, очекује се и различита реакција са наноструктурним системима сребра и злата.

5. Очекивани научни допринос

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације треба да доведу до следећих резултата:

- Одређивање оптималних енергија и доза имплантације јона сребра и злата у полиетилен велике густине.
- Утврђивање реалних домета јона и корекције теоријских имплантационих профила.
- Одређивање механизма модификације површине полиетилена на основу анализе храпавости површине и функције спектра снаге.
- Одређивање степена уређености површине имплантираног полиетилена велике густине анализом аутоковаријантне функције.
- Утврђивање животног века имплантираног и неимплантираног полиетилена експлоатацијом у реалним условима применом озон генератора.
- Доказивање инхибиторних својстава имплантираних узорака на различите типове микроорганизама.
- Одређивање адхезивних својстава имплантираног полиетилена велике густине на основу одеђивања контактнoг угла и површинске енергије помоћу две референтне течности.

6. План истраживања и структура рада

I Литературни преглед претходних истраживања о:

- јонској имплантацији у полимерне материјале са акцентом на полиетилен велике густине,
- добијању наноструктурних система метал полимер и наночестица сребра и злата у полимерној основи методом јонске имплантације.

II Експериментални део

- Јонска имплантација јона сребра и злата у полиетилен велике густине у опсегу енергија од 50 keV до 200 keV и дозама од $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm² до $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm².
- Потврда хемијског и структурног састава у веома танком слоју зоне радијационог оштећења применом масене спектрометрије (ICP-MS) и Рендгенске дифракције (XRD).
- Карактеризација добијених узорака помоћу AFM микроскопа и одређивање основних параметара храпавости површине, функције спектра снаге (PSD) за одређивање кинетике процеса на површини полиетилена, аутоковаријантне функције и фазних промена (PS) на површини полимера.
- Примена микроскопије са контролисаном силом (FMM) за снимање попречних пресека узорака и одређивање степена радијационог оштећења полимера, структурних и зонских промена у области домета јона и расподеле наночестица сребра и злата у радијационо измењеној области.
- Излагање добијених узорака повећаној количини озона у озон генератору у циљу симулирања реалних експлоатационих услова и праћење насталих промена које говоре о стабилности и деградабилности испитиваног материјала.
- Испитивање адхезионих особина и квалитета површине датих узорака мерењем контактнoг угла (CAM) и површинске енергије.
- Испитивање инхибиторних својстава наноструктурних система Ag/HDPE и Au/HDPE на микроорганизме различитог понашања и састава ћелијског зида као што су *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, Грам – позитивна) и *Escherichia coli* (*E. Coli*, Грам – негативна).

III Дискусија добијених резултата и закључци.

7. Закључак и предлог

На основу изложеног, Комисија сматра да је тема докторске дисертације "Морфолошка и структурна својства наночестица сребра и злата добијених јонском имплантацијом у полиетилен велике густине", коју је предложио дипл. инг. Милош Ненадовић, студент докторских студија, научно заснована, па предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду да је прихвати и да именује др Ђорђа Јанаћковића, редовног професора Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду и др Златка Ракочевића, научног саветника Института за нуклеарне науке Винча Универзитет у Београду за коменторе. Предложена тема припада области Хемија и хемијска технологија.

У Београду, 07. 09. 2012.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

1. др Ђорђе Јанаћковић, редовни професор, коментор
Технолошко-металуршки факултет, Универзитет у Београду

2. др Златко Ракочевић, научни саветник, коментор
Институт за нуклеарне науке Винча, Универзитет у Београду

3. др Светлана Штрбац, научни саветник, члан комисије
Институт за хемију, технологију и металургију, Универзитет у Београду

4. др Рада Петровић, ванредни професор, члан комисије
Технолошко-металуршки факултет, Универзитет у Београду