

**Предмет:** Подобност теме и кандидата Рамдан Ал-Мукхтар Дукалија за израду докторске дисертације

Одлуком бр. 35/291 од 01. 10. 2013. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену подобности теме и кандидата Рамдан Ал-Мукхтар Дукалија за израду докторске дисертације и научне заснованости теме:

**Синтеза и карактеризација сцинтилационих композитних материјала са полимерном матрицом**

На основу материјала приложеног уз Захтев кандидата, Комисија подноси следећи

## **ИЗВЕШТАЈ**

### **1. Подаци о кандидату**

#### 1.1. Биографски подаци

Рамдан Ал-Мукхтар Дукали рођен је 01. 01. 1964. године у Зентану, Либија. Током студија боравио је у Великој Британији где је и дипломирао. Последиполомске студије наставио је на Техничком Универзитету у Гдањску, Пољска, где је и одбранио магистарску тезу 2000. године. Од 1994-1996. године радио је у Секретаријату за Високо образовање Републике Либије, Департман за студије у иностранству и техничку сарадњу с иностранством, Од 2002-2003. је радио на Високом Институту Технологије, а од 2004-2008. у Секретаријату за Високо образовање Републике Либије, Департман за студије у иностранству и техничку сарадњу с иностранством. Од 2010. године је на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду где ради на изради своје докторске дисертације из области Инжењерства материјала.

#### 1.2. Сечено научноистраживачко искуство

Дипломирао је на Coventry Technical College 1987. године, Велика Британија и стекао националну диплому инењера, а специјалистичке студије је завршио на Polytechnic of Wales, Велика Британија, област инжењерство 1989. године. Магистарски рад под менторством др. инж. Марек Викуса, под насловом Методологија реализације новог пословања одбранио је 20. 04. 2000. године на Факултету за управљање и економију на Техничком Универзитету у Гдањску, Пољска и стекао диплому магистра инжењера.

На докторске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду се пријављује 2010. године. Универзитет у Београду је 09. 12. 2010. признао стечену високошколску исправу Универзитета у Гдањску, Пољска као диплому магистра тиме је кандидат стекао право на наставак образовања на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду- пријаву докторске дисертације, решење бр. 06-613-418/3-10. Током истраживачког рада на својој докторској дисертацији објавио је један рад из категорије M21.

M21-Рад у врхунском међународном часопису

### 1.3. Оцена подобности кандидата за рад на предложеној теми

На основу досадашњег рада на докторској дисертацији, кандидат мр Рамдан Ал-Мукхтар Дукали, дипл. инж. је показао да поседује способност и знање за бављење научноистраживачким радом. Поред показаног самосталног креирања и реализације истраживања везаних за тему докторске дисертације показао је и самосталност при обради и дискусији резултата. До сада је објавио један рад у међународном часопису из категорије M21. На основу приказаних активности и резултата комисија сматра да кандидат испуњава услове за рад на предложеној теми докторске дисертације.

## **2. Предмет и циљ истраживања**

Са гледишта структуре композитни материјали су вишекомпонентни и вишефазни материјали чије фазе поседују физичко-механичка својства која се међусобно значајно разликују, са видљивом међуфазном границом. Структура композита састоји се од континуалне фазе у коју је уграђена једна или више дисконтинуалних фаза. Континуална фаза назива се матрица, а дисконтинуална фаза има функцију побољшања механичких својстава, а може модификовати и нека друга својства композита као на пример, топлотна, акустична, електрична, магнетна и оптичка. Развој савремених композитних материјала у знатној мери је заснован на могућности дизајнирања структуре специфичним методама синтезе и процесирања са циљем добијања оптималних функционалних својстава.

Функционални композити са полимерном матрицом представљају материјале високих перформанси који показују јединствене комбинације својстава и могућности дизајнирања. Њихова физичко-механичка својства показују осетљивост и имају способност да се прилагоде параметрима околине као што су: температура, притисак, магнетно и електрично поље, оптичка таласна дужина итд. Предмет су великог интересовања због могућности подешавања својстава контролисањем састава и морфологије различитим процесним техникама или модификацијом полимерне матрице.

Предмет ове докторске дисертације обухвата истраживања у области **функционалних** оптоелектронских композитних материјала с полимерном матрицом за примену у електронским технологијама као и у области радиологије, дозиметрије, луминисцентних светловода, ласера и сензора.

Када наелектрисана честица пролази кроз материју, она ексцитује један део атома и молекула средине. Код неких материјала мали део депоноване енергије честице се ослобађа емисијом фотона у видљивој области. Ово се назива сцинтилација материјала. Код сцинтилације су битна два ефекта: флуоресценција и фосфоресценција. У случају флуоресценције светлост се емитије у изузетно кратком временском интервалу после проласка честице ( $\sim 10$  ns), док код фосфоресценције побуђени молекули остају у метастабилном стању па је време емисије дуже. Код флуоресценције иницијална ексцитација се добија апсорпцијом фотона и његовом деексцитацијом, емитовањем фотона веће таласне дужине. Флуори се користе за померање таласних дужина светлости сцинтилатора ка погоднијим таласним дужинама. Све сцинтилаторе можемо поделити у две групе: органске и неорганске. Једна од најважнијих карактеристика органских сцинтилатора јесте веома добра временска резолуција. Због велике количине произведених фотона, добијамо веома добар сигнал и податке, а временска резолуција је испод нс. Неоргански кристали чине групу сцинтилационих материјала много веће густине него што су органски пластични сцинтилатори. Захваљујући њиховој великој

густини и великом броју атома, могу се користити када је потребна велика снага заустављања или велика ефикасност конверзије електрона или фотона.

За интергрисане нанофотонске системе би нарочито било корисно када би био доступан ласерски извор на нано скали, који карактерише висока монохроматичност и кохеренција и који је неопходан за процесирање оптичких информација. Поред тога, једнодимензионалне (1Д) фотонске нано структуре привлаче све више интереса због могућности примене у компонентама чија је величина мања од таласне дужине, као на пример у генераторима светла, провођењу и детекцији светла. Углавном су органске и неорганске нано честице и жице 1Д елементи који омогућују реализацију активних и пасивних фотонских кола. Међу другим нано структурама полимерна нано влакна су се истакла као новина, јефтина су и флексибилна за употребу у функционалним, оптичким и електронским колима на нано скали. Могу се израдити на више начина, али електропрдење (electrospinning) - ЕС, које се базира на извлачењу раствора полимера под утицајем електростатичких сила, представља практично јединствену технологију која комбинује ниску цену и висок принос. Са додатком активних компоненти (нано честица или молекуларних узорака) у ЕС раствор полимера могу се добити композитна нано влакна са специфичним функцијама.

Резултујујућа својства композитних материјала зависе од својстава и садржаја конституената, њихове међусобне интеракције (синергијски ефекат), расподеле конституената, геометрије и оријентације дисконтинуалне фазе. Структура и својства међуповршина између конституената у композитном материјалу играју врло битну улогу у одређивању физичких и механичких својстава композитних материјала. У области процесирања функционалних композитних материјала улога међуповршине је значајна јер је јако важно очување првобитних функционалних својстава компонената које се уграђују у композит (оптичких, електричних, термијских, магнетних...). Пошто је овде реч о оптоелектронским композитима, у оквиру ове дисертације посебна пажња ће се обратити на процесирање и утицај процесних параметара на одржану функционалност сцинтилационих кристала у полимерној матрици. Поред тога, облик и структура оптоелектронских материјала у електронским технологијама (нановлакна или танки филмови) диктира начине процесирања (електропрдење из раствора или ливење из раствора) што касније доводи и до нијансирања како физичко-механичких тако и оптоелектронских својстава.

У последње време се, поред испитивања функционалних својстава танких **оптоелектронских** филмова у електронским технологијама, али и другим областима, све више примењују и испитују полимерна нановлакна, тако да је предвиђено и процесирање и карактеризација флуоресцентних полимерних нановлакна. Приложен је преглед релевантне литературе:

1. C. Lü, B. Yang, *High refractive index organic–inorganic nanocomposites: design, synthesis and application*. J. Mater. Chem. 19, 2009, pp.2884–2901.
2. E. Ritzhaupt-Kleissl, J. Böhm, J. Haußelt, T. Hanemann, *Process Chain for Tailoring the Refractive Index of Thermoplastic Optical Materials using Ceramic Nanoparticles*. Adv. Eng. Mater. 7, 2005, pp. 540-545.
3. G.I. Britvich, I.G. Britvich, V.G. Vasil'chenko, V.A. Lishin, V.F. Obraztsov, V.A. Polyakov, A.S. Solovjev, V.D. Ryzhikov, *New heavy scintillating materials for precise heterogeneous EM-calorimeters*. Nucl Instrum Methods Phys Res A 469 (2001) 77-88.
4. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates et al, *One dimensional nanostructures: Synthesis, characterization and applications*, Adv Mater 5,2003, pp.353–389
5. C. M. Lieber, *Nanoscale science and technology: building a big future from small things*. MRS bull 287, 2003, pp. 486–491.
6. D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Conjugated polymer-based chemical sensors*. Chem Rev 1007, 2000, pp. 2537–2574.

7. Kim JS, Reneker DH *Mechanical properties of composites using ultrafine electrospun fibers*, Polym Compos 201, 1999, pp. 124–131.
8. S. Jiang, G. Duan, H. Hou, A. Greiner, S. Agarwal, *Novel Layer-by-Layer Procedure for Making Nylon 6 Nanofiber Reinforced High Strength, Tough, and Transparent Thermoplastic Polyurethane Composites*, ACS Appl. Mater. Interfaces 4, 2012, pp. 4366–4372
9. N. Tomczak, S. Gu, M. Han, N. F. van Hulst, G. J. Vancso, *Single light emitters in electrospun polymer nanofibers: Effect of local confinement on radiative decay*, European Polymer Journal 42, 2006, pp. 2205–2210
10. Y. Shen, P. N. Prasad, *Nanophotonics: a new multidisciplinary frontier*, Appl Phys B 2002,74, pp. 641-645.
11. X. Y. Wang, C. Drew, S. H. Lee, K. J. Senecal, J. Kumar, L. A. Samuelson, *Electrospun Nanofibrous Membranes for Highly Sensitive Optical Sensors*, Nano Lett 2, 2002 pp. , 1273-1275.
12. R. Dersch, M. Steinhart, U. Boudriot, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Nanoprocessing of polymers: applications in medicine, sensors, catalysis, photonics*, Polym. Adv. Technol. 2005, 16, pp. 276-282.
13. H. Yu, B. Li, *Wavelength-converted wave-guiding in dye-doped polymer nanofibers*, Scientific Reports , 3 : 1674, 2013, DOI: 10.1038/srep01674,
14. C.Y. Hsu, Y. L. Liu, *Rhodamine B-anchored silica nanoparticles displaying white-light photoluminescence and their uses in preparations of photoluminescent polymeric films and nanofibers*, Journal of Colloid and Interface Science, 350 (1), 2010, pp. 75-82

### 3. Полазне хипотезе

У току израде ове дисертације истражиће се могућности синтезе полимерних оптоелектронских композитних материјала контролисаних оптичких својстава. На основу детаљног литературног прегледа закључено је да се уградњом сцинтилационо и флуоросцентно активних носилаца у полимерну матрицу могу дизајнирати напредни сцинтилациони композитни материјали с полимерном матрицом. За полимерну матрицу предвиђен је поли(метил- метакрилат) као полимер изузетних оптичких својстава. Транспарентан је у видљивој области таласних дужина електромагнетног зрачења.

Индекс рефракције полимера може бити модификован додавањем честица са великом вредношћу индекса рефракције. Овај тип модификације се врши на материјалима за детекцију јонизујућег зрачења, где се честице неорганских сцинтилационих кристала као што су BaF<sub>2</sub>, CeF<sub>3</sub>, CsI, Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> (BGO), или Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> (BSO) уграђују у матрицу полимера. Током досадашњих истраживања у овој области флуориди и BGO су показали добре резултате, док BSO поседује слична својства као и BGO, али је јефтинији. Уградњом BSO у полимерни композит добио бо се доступнији материјал ширег опсега примене.

Уградњом сцинтилационих честица у полимерну матрицу мења се гранична површина преламања светлости, са ваздух-кристал на полимер–кристал. Предпоставља се да оптичка својства сцинтилационих кристала опстају и у полимерној средини, са извесном модификационом и тај феномен треба проучити. Поред тога оптичка својства процесираних композита зависе од величине, облика, садржаја и расподеле сцинтилационих честица тако да такође треба успоставити корелацију између ових параметара.

Избор методе добијања (ливење из раствора или електропредење из раствора) зависи од конформације електронских структура (танки филмови или нановлакна), док процесни параметри утичу на оптичка (индекс рефракције и емисиони флуоресцентни спектар), термијска (температура трансформације) и механичка својства (модул еластичности и тврдоћа) полимера и композита.

#### **4. Научне методе истраживања**

Полазне идеје и претпоставке предвиђају процесирање оптоелектронских композита инкорпорирањем честица сцинтилационих монокристала у полимерну матрицу и њихову карактеризацију како кроз испитивање физичко-механичких тако и оптичких својстава. С друге стране предвиђено је и процесирање и карактеризација нановлакна од полимера допираних ласерским бојама као напредних облика нанофотонских структура. На тај начин ће моћи да се успостави корелација између процесних параметара и својстава материјала. Важно да се постигне и одржање сцинтилационих својстава функционалних носилаца у полимерној матрици.

У почетним истраживањима у оквиру ове дисертације предвиђена је карактеризација полазних конституената. Као прво применом XRD анализе одредиће се присуство кристалних фаза и оријентација монокристалног сцинтилационог BSO добијеног по методи Czochralski. Испитивање оптичких својстава како полазних конституената тако и композита спровешће се применом Raman спектроскопије, спектроскопске елипсометрије, а емисиони спектар методом временски разложене ласерски индуковане флуоресценције. Остварене везе у композиту и модификованом полимеру испитаће се применом FTIR спектроскопије. Термијска својства биће испитана применом DSC анализе. Морфологија нановлакна као и структура композита и расподела честица у композиту испитаће се скенирајућом електронском микроскопијом (SEM). Механичка својства ће се испитивати методом наноиндентације, динамичко-механичке анализе (DMA) и испитивањем на затезање.

#### **5. Очекивани научни допринос**

Као основни научни допринос докторске дисертације очекује се:

- Избор погодне методе синтезе напредних сцинтилационих материјала са специфичним оптичким и механичким својствима
- Дефинисање оптималних процесних параметара синтезе композитних филмова и нано влакана
- Успостављање корелације између процесних параметара и постигнутих оптичких, термичких и механичких својстава добијених материјала

На овај начин ће бити могуће дизајнирати сцинтилационе композитне материјале са проширеним опсегом примене у зависности од специфичних функционалних конституената- композитни сцинтилациони филмови на бази јефтинијег и доступнијег BSO за примену у електронским технологијама и радиологији, као и флуоресцентна нановлакна за примену у ласерима.

#### **6. План истраживања и структура рада**

Предмет ове докторске дисертације представља испитивање могућности синтезе полимерних оптоелектронских композитних материјала контролисаних оптичких својстава. У току рада на дисертацији предвиђене су следеће фазе и активности у истраживању:

1. Извршиће се карактеризација полазних конституената- испитивање оптичких, термичких и механичких својстава сцинтилационих монокристала, ласерских боја и полимера

- Кристална структура полазног монокристала испитаће се XRD методом, а оптичка својства Raman спектроскопијом и спектроскопском елипсометријом, морфологија прахова SEM методом и применом методе Image-Pro Plus за анализу слике.
- Оптичка, термичка и механичка својства полимера испитаће се Raman спектроскопијом, спектроскопском елипсометријом, FTIR методом, DSC анализом, наноиндентацијом, ДМА методом и испитивањем затезних својстава
- 2. Дефинисаће се полазне поставке процеса синтезе и пратиће се карактеризацијом добијених материјала успешност у постизању оптималних својстава, након чега ће се кориговати процесни параметри или модификовати метода
- Извршиће се избор погодних растварача за процесе ливења из раствора и електропрдења
- Дефинисаће се процеси растварања полимера, умешавања и формирања филмова и испитаће се вискозност полазних раствора као улазни подаци за пројектовање процеса електропрдења
- Поставиће се полазни параметри процеса електропрдења: избор погодног растварача, концентрације полимер у раствору, протока раствора током електропрдења, висина примењеног напона, растојање између игле и колектора
- 3. Карактеризација добијених филмова и нановлакна у погледу морфологије и испитивања оптичких, термичких и механичких својстава
- 4. Успостављање корелације између процесних параметара и остварених оптичких и физичко-механичких својстава

Предвиђа се да ће у докторској дисертацији бити обрађена следећа поглавља: *Увод, Теоријски део, Експериментали део, Резултати и дискусија, Закључак, Литература.*

У поглављу *Увод* биће дефинисани главни циљеви дисертације, предмет истраживања и допринос дисертације. *Теоријски део* докторске дисертације обухватиће анализу претходних истраживања која се односе на:

- Стање ове проблематике у досадашњим истраживањима у свету
- Могућности добијања нових полимерних оптоелектронских композитних материјала и искорак ка применама нових функционалних носилаца као нових форми (нано влакана) и опсега примене
- Примена нових метода синтезе као и карактеризације у зависности од функционалних својстава пројектованих материјала

У оквиру поглавља *Експериментали део, Резултати и дискусија и Закључак* биће испраћени сви кораци претходно постављени и дефинисани у оквиру фаза и активности планираних истраживања. У закључку ће бити сумирани добијени резултати изведени на основу извршених испитивања.

У поглављу *Литература* биће испраћена теоријска разматрања литературним наводима као и радове проистекле из резултата експерименталних истраживања из ове дисертације.

## 7. Закључак и предлог

На основу изложеног Комисија сматра да кандидат мр Рамдан Ал-Мукхтар Дукали испуњава све потребне услове за рад на предложеној теми докторске дисертације. Такође на основу изнетих података, Комисија сматра да је тема предложене докторске дисертације под насловом **Синтеза и карактеризација сцинтилационих композитних материјала са полимерном матрицом** научно заснована и да представља значајан научни допринос научној области Хемија и хемијска технологија за коју је Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду матичан. Комисија предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду да кандидату мр Рамдан Ал-Мукхтар Дукалију одобри израду докторске дисертације под наведеним насловом и за ментора

предложи др Весну Радојевић, ванредног професора Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду.

#### **ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ**

.....  
Проф. др Весна Радојевић, ван. проф.,  
Технолошко-металуршки факултет  
Универзитета у Београду

.....  
Проф. др . Радослав Алексић, ред. проф  
Технолошко-металуршки факултет  
Универзитета у Београду

.....  
Проф. др . Петар Ускоковић, ред. проф.,  
Технолошко-металуршки факултет  
Универзитета у Београду

.....  
Др Александар Маринковић, доцент,  
Технолошко-металуршки факултет  
Универзитета у Београду

.....  
Др Јелена Ламовец, Научни сарадник,  
Институт ИХТМ,  
Универзитета у Београду