

Predkladaná dizertačná práca sa zaoberá témou, ktorá je zaujímavá z teoretického aj aplikačného hľadiska. Fotopolymerizačné reakcie sú predmetom sústavného výskumného záujmu a charakterizácia vlastností ich zložiek a reakčných systémov vzhľadom na možnosti ich aplikácie patrí k trvalým úlohám fotochémie. Kinetické a iné parametre nových systémov a konfrontácia ich vlastností s popísanými a komerčnými fotopolymerizujúcimi systémami obohacuje databázu systematických znalostí.

Dizertačný spis má klasické, prehľadné členenie.

Teoretická časť zhŕňa základné koncepcie a východiská riešenia. Obsah tejto časti sa zameriava na prehľad a vlastnosti zložiek fotopolymerizujúcich systémov a priebeh fotopolymerizačných reakcií. Prezentovaný materiál je bohatý a zdá sa, že predstavuje solídny prehľad problematiky z viacerých stránok. V niektorých častiach však autor sklúzol do pomerne rozvláčneho opisu konkrétnych prác bez porovnania výsledkov z viacerých zdrojov. Napr. v kap. 2.3.2 sa na asi 2,5 strane opisujú výsledky práce [31] a na pribl. 1 strane výsledky práce [28]. V práci sa uvádza 96 literárnych odkazov, viac ako polovica je odkazov na vedecké práce v zahraničných časopisoch a monografiách. Teoretická časť svedčí o primeranej literárnej príprave doktoranda a vytvára východiskovú pozíciu pri interpretovaní vlastných experimentov a výsledkov.

Vlastným obsahom práce je štúdium fotopolymerizácie hybridných monomérov v podmienkach radikálovej, kationovej a kombinovanej fotoinicilizácie. Táto časť svedčí o experimentálnej vyzretosti a pracovnom nasadení autora. Pri výskume doktorand nadväzoval na tradíciu pracoviska v tejto výskumnej oblasti.

Experimenty priniesli množstvo údajov, ktoré predstavujú solídny základ pre interpretáciu a diskusiu. Interpretácia experimentálnych údajov je na zodpovedajúcej úrovni. Možno by bolo bývalo výhodnejšie v diskusii výsledkov viac využívať grafické závislosti namiesto rozvláčneho slovného opisu výsledkov (napr. diskusia o časovom priebehu polymerizácie v kap. 4.2.1.2). Za zaujímavé považujem kinetické výpočty na str. 55 a diskusiu o identifikácii pásov v IČ spektre.

V práci som našiel niekoľko formálnych nedostatkov, napr. nie vždy sa zvolila najvhodnejšia štylistika (str. 61 prvá veta –závislosť od čoho); resp. terminológia (str. 12 veta „... *schopnost rozsáhlé absorbance*..“ – absorbanca je veličina, vlastnosť je absorpcia); str. 46 – 47 – nejednotnosť osí na obr. 3.1, 3.2.

K práci mám niekoľko pripomienok, otázok a námetov do diskusie.

1. str. 54, začiatok kap. 3.4 – bolo využitie karbonylovej skupiny ako vnútorného štandardu overené? Karbonylová skupina môže podliehať viacerým fotochemickým reakciám. Text je mätúci, pretože v ďalšej časti sa uvádza, že „... *není možné nalézt takový absorpční pás, který by vykazoval dobrou intenzitu a během vytvrzování se neměnil*“.

2. str. 61 – hypotéza o iniciácii polymerizácie radikálmi z krycej PE fólie je odvážna, najmä keď podľa obr. 4.4 dochádza až k 80% konverzii. Aký by bol mechanizmus takejto iniciácie? Na obr. 4.4 chýba na porovnanie experiment ožarovania bez fólie.
3. str. 64 – 65 – zdá sa, že rozsiahla diskusia sa okrem údajov z literatúry opiera len o obmedzené kinetické údaje v tab. 4.2.
4. str. 73 a str. 75 – uvádza sa, že výber metódy merania IČ spektier ovplyvňuje polymerizáciu. Je možné v takom prípade výsledky porovnávať? Boli hrúbky vrstiev a podmienky ožarovania v oboch experimentoch porovnateľné?

Dizertačná práca je cenným príspevkom v oblasti štúdia vlastností systémov hybridnej fotopolymerizácie. Záverom konštatujem, že Ing. Jozef Knobloch preukázal spôsobilosť pre tvorivú vedeckú prácu, predložený spis vyhovuje požiadavkám kladeným na dizertačné práce, a preto túto prácu odporúčam prijať k obhajobe.

V Bratislave 10. 12. 2010



doc. Ing. Michal Čeppan, PhD

OPONENTSKÝ POSUDEK
disertační práce Ing. Josefa Knoblocha
„Fotoiniciovaná polymerace hybridních monomerů“

Zvolené téma disertační práce je velmi aktuální a atraktivní nejen pro teoretická studia, ale i pro aplikace. Disertační práce má obvyklé členění, s cíly práce zahrnutými do úvodní kapitoly. Teoretická část popisuje velmi precizně a široce základní procesy při radikálové, kationtové a hybridní polymeraci včetně detailního popisu funkce jednotlivých typů fotoinicíátorů. Zvláštní pozornost je věnovaná kinetice fotoiniciované polymerace a jejich modelům. Rovněž jsou popsány možnosti vzniku radikálových fragmentů a z nich vznikajících produktů, jako i vznik polymerních produktů vybraných monomerů. Teoretická část vychází z přiměřeného počtu citovaných literárních zdrojů. Úroveň této části práce by jistě dále zvýšil správný způsob citací, kromě jiného s uvedením názvů prací. V experimentální části jsou popsány iniciátory a monomery použité v práci včetně jejich spektrálních vlastností a dále popis provedení jednotlivých experimentů. Některé techniky jsou popsány obzvláště stručně, popis RT-FTIR uspořádání by si zasloužil alespoň jednoduchý grafický popis.

Výsledky jsou v práci přehledně seřazeny a diskutovány podle jednotlivých monomerů – glycidylvinyletheru, glycidylmethakrylátu a butadienmonoxidu, a to vždy s radikálovým, kationtovým iniciátorem a jejich směsí. Výsledky měření FTIR a z nich počítané hodnoty počátečních rychlostí polymerace a relativní konverze jsou dostatečně diskutované, stejně tak i strukturní změny odvozené z měření NMR. Na základě těchto měření byly navrženy mechanismy studovaných reakcí. Doplnkovým měřením vlastností připravených polymerních vrstev z hybridních monomerů je měření mechanických vlastností. V této části bych přivítal větší diskusi vzájemných souvislostí naměřených hodnot.

Celý text práce je přehledný, přesto se autor nevyvaroval některých chyb jako jsou například nejednotnost grafů, označení proměnných jako plošná hustota energie UV záření vs. dávka UV záření, rozsáhlá absorbance UV záření vs. rozsáhlá absorpce UV záření aj.

Přes všechny tyto připomínky disertační práce Ing. Josefa Knoblocha obsahuje množství velmi cenných poznatků. Velmi velký počet testovaných kompozic a následně mnoho parametrů počítaných z naměřených dat si vyžádal zpracovat mnoho závislostí a korelací mezi naměřenými veličinami. Autor správně vyhodnotil výsledky a učinil z nich logické závěry.


K práci mám následující otázky a připomínky:

1. Proč byla intenzita ozáření podstatně větší pro ATR měření v porovnání s transmisní technikou (str. 53)?
2. Proč se uvádí počáteční rychlost polymerace v %/s, když relativní konverze je bez rozměru (str. 54, 79 a jiná místa v textu)?

3. Výsledky uvedené na obr. 4.4. Jsou velmi překvapivé. Kolikrát byl pokus opakován?
4. Jak byla zvolena potřebná doba expozice v sušícím tunelu (str. 83), aby „docházelo k dobrému vytvrzení i pomaleji polymerujících vzorků“? Uvedená dávka ozáření $7,83 \text{ J/cm}^2$ by mohla být dost nízká s uvážením, že při experimentálních podmínkách uvedených na obr. 4.11 a 4.16 se zdá být tato potřebná dávka větší než 50 J/cm^2 ?
5. Jsou vzorek a číslo pokusu identické (str. 84 a 85, tab. 4.9 a 4.10)? Vzorky pro měření mechanických vlastností se připravily s tloušťkou $80 \pm 8 \text{ }\mu\text{m}$ na skle (kap. 3.3). Jak byly připraveny vzorky pro měření přilnavosti s tloušťkou $61\text{--}120 \text{ }\mu\text{m}$?

Ve své disertační práci prokázal Ing. Josef Knobloch schopnost tvůrčí práce. Předloženou disertační práci považuji za cenný příspěvek výzkumu hybridní fotopolymerace.

Doporučuji, aby práce byla přijata k obhajobě jako podklad pro udělení stupně Ph.D.



doc. Ing. Michal Veselý, CSc.

Fakulta chemická

Vysoké učení technické v Brně

Purkyňova 118, 612 00 Brno

V Brně 14. 12. 2010

Oponentní posudek disertační práce Ing. Josefa Knoblocha
„Fotoiniciovaná polymerace hybridních monomerů“

Cílem disertační práce Ing. Josefa Knoblocha bylo sledování průběh fotopolymerace některých hybridních monomerů (glycidylmethakrylátu - GMA, glycidylvinyletheru - GVE a butadienmonoxidu - BMO) v tenké vrstvě. Polymerace byla iniciována pomocí radikálového a kationtového iniciátoru. Zároveň s polymerací byla studována struktura takto připravených filmů. Byly rovněž hodnoceny a srovnávány některé mechanické vlastnosti filmů na bázi výše uvedených monomerů.

Bylo zjištěno, že GVE je schopen homopolymerovat jen v přítomnosti iontového katalyzátoru. Zbývající monomery jsou schopni polymerace jak radikálově, tak kationtově. Zvolené kinetické modely poměrně věrně popisují průběh polymerace v případě všech tří monomerů. Při studiu NMR vzniklých polymerů bylo zjištěno, že GVE a GMA neobsahují téměř žádné nezreagované funkční skupiny a během polymerace je pravděpodobný vznik cyklických struktur. Při studiu mechanických vlastností bylo nalezeno, že GVE příznivě ovlivňuje přilnavost.

Disertační práce obsahuje teoretickou část v rozsahu přibližně třiceti pěti stran. Tato část shrnuje poznatky o fotoiniciátorech jak radikálových, tak kationtaktivních. Dále popisuje hybridní polymeraci a iniciátory hybridní polymerace, monomery polymerizovatelné hybridně, tj. GMA, GVE a BMO. Je také zmíněna kinetika UV zářením iniciované polymerace. Považuji teoretickou část za napsanou tak, že poskytne každému, kdo se bude podobným problémem zabývat, ucelený pohled na současný stav této problematiky. Podle mého názoru je tato část svým pojetím zdařilá a cenná.

Poté následuje experimentální část, kde jsou popsány provedení vlastních polymerací a sledování jejich průběhu. Závěr této části tvoří postupy při měření mechanických vlastností polymerů, popř. kopolymerů. Zde bych chtěl připomenout,

že v práci zmiňovaná a použitá norma ČSN 67 3076 pro měření tvrdosti kyvadlem byla již před několika lety nahrazena normou ČSN EN ISO 1522.

Výsledková část a diskuse výsledků je podle mě podána přehledně. Dosažené výsledky jsou pak stručně shrnuty v závěru. K provedeným experimentům a závěrům z nich v práci vyvozeným snad nemám žádných vážnějších připomínek. Naopak bych chtěl ocenit použití DOE při stanovení tvrdosti kyvadlem, což přes nesporné výhody této statistické metody nebývá až tak častým zvykem. Jednu poznámku si však nemohu odpustit: V závěru práce se tvrdí, že nedochází ke vzniku dvou interpenetrujících sítí, které jsou složeny z polyetherových a polyvinyletherových, respektive polymethakrylátových řetězců. V podstatě něco podobného se tvrdí i na straně 18. Podle mne jsou obě funkční skupiny jen dvojfunkční, takže pokud dojde k vytvoření sítě, tak sítě s různými typy vazeb a ne interpenetrujících sítí.

Po formální stránce je práce takřka bez obvyklých nedostatků (překlepů) a ne právě vhodných formulací apod.), i když i by se pochopitelně i zde něco našlo. Např. v již zmiňovaném závěru.

Disertační práce Ing. Josefa Knoblocha podle mého názoru splňuje požadavky kladené na tento typ prací. Autor prokázal velmi dobré znalosti ve svém oboru, schopnost exp práce a dosažené výsledky na patřičné úrovni zhodnotit a diskutovat s ohledem na současný stav znalostí v daném oboru.

Disertační práci Ing. Josefa Knoblocha doporučuji k obhajobě.

V Pardubicích 28. 11. 2010



Ing. Vladimír Špaček, CSc.