

Oponentní posudek na doktorskou disertační práci Ing. Rudolfa Berana s názvem

„Recyklace polyurethanových pěn“

Disertační práce **Ing. Rudolfa Berana** je předložena v rámci studijního programu P2833 Chemie a technologie materiálů specializace 2808V027 Povrchové inženýrství Univerzity Pardubice. Práce v rozsahu 80 stran + přílohy (dvě publikace v impaktovaných časopisech), se zabývá možnostmi recyklace polyuretanových pěn.

Cíle práce

- vytvořit a ověřit inovativní metodu recyklace PUR pěn, které jsou považovány za nerecyklovatelný materiál ve smyslu přímého opakovaného použití
- ověřit mechanickou recyklaci polyurethanových pěn metodou mikromletí, přičemž důraz je kladen na zpracování tvrdé pěny (rPUF)
- charakterizovat produkty mikromletí a ověřit jejich použitelnost jako plniv pro PUR chemii, vč. ověření případné chemické reaktivity
- nalézt metodu chemického rozkladu PUR pěn s cílem opětovného získání jak polyolu, tak diisokyanátu a současně s cílem minimalizace spotřeby dalších reagentů a tento proces preferovat pro měkké pěny (fPUF)
- charakterizovat produkty chemického rozkladu měkké pěny fPUF s využitím analytických metod FTIR, GC-MS a GPC a volumetrických titračních metod, jako je stanovení hydroxylového čísla a aminového čísla
- využít připravené recykláty pro modifikaci jednosložkových a dvousložkových PUR pojiv (lepidel) a vyhodnotit jejich vliv na uživatelské vlastnosti lepidel
- nastínit další možné směry výzkumu v oblasti recyklace PUR pěn

1. Zhodnocení průběhu, výsledků a splnění cílů práce

Disertační práce se zabývá aktuálním tématem recyklace polymerů a využitím recyklátu v oblasti lepidel. Je skutečností, že síťované polymery s obsahem prvků, které při případném spalování tvoří toxické zplodiny, jsou obtížně recyklovatelné i energeticky využitelné. Téma je zpracováno komplexně a přehledně, metody práce jsou přiměřeně vysvětleny. Diskuse výsledků měření je podložena literární rešerší (40 odkazů). Tématicky práce odpovídá studijnímu oboru.

Autor využívá běžné členění odborného textu, přehlednosti by prospělo seřazení metod podle časové posloupnosti práce. Teoretická část je přehledně a srozumitelně podána, celkem v adekvátním rozsahu. Experimentální část dokládá postup práce a obsahuje ověřitelná data. Tabulky a obrázky vhodně doplňují text a nenarušují logický sled práce. Závěry jsou přiměřeně zpracovány a komentovány a dokládají plnění cílů.

V závěru práce autor uvádí některá další doporučení pro pokračování výzkumu, některá témata by bylo vhodné dále dopracovat a rozvíjet. Jedná se např. o technologii depolymerace, resp. úpravu depolymerační aparatury pro výtěžky diisokyanátu, podrobnější analytiku pryskyřičného produktu depolymerace a rozšíření aplikačních testů na větší škálu polyurethanové chemie.

Bylo by přínosné konfrontovat teorii s praxí, tj. aplikovat postupy na reálné vzorky (recyklace), přičemž použitý materiál je nebezpečný odpad a nikoli polotovár. Používaný obrat recyklace/recyklát je zavádějící.

2. K práci mám následující připomínky a dotazy:

1. V případě mechanické recyklace tvrdé pěny je potřeba zvážit bezpečnost práce, protože jemné mletí polymeru může zvýšit požární nebezpečí. Zajímá mě názor autora práce na toto téma.
2. Náhrada polyolu mletým PUR v podílu 20% není příliš výrazný přínos recyklace. Má autor nějaké náměty, jak podíl mletého recyklátu v lepidlech navýšit?

3. Autor uvádí, že depolymerace je usnadněna přítomností polárního aprotického prostředí. Kromě propylenkarbonátu je k dispozici řada dalších běžných rozpouštědel s vysokou hodnotou dipólového momentu. Proč nebyl zvolen třeba DMSO nebo THF?
4. Jak by bylo možné odstranit zbývající katalyzátor (octan draselný) z reakční směsi po depolymeraci? Domnívám se, že i tato látka ovlivňuje reaktivitu pryskyřičné fáze s izokyanátem.
5. Jaké je do budoucna navrhované použití pryskyřičného produktu depolymerace v tavných lepidlech?
6. Jak lze stanovit VOC ve vzorcích lepidel (pěn), resp. pojiv? Jak lze bezpečně zlikvidovat neznámé vzorky pravděpodobně PUR lepidel, nebo pojiv, které nalezne někdo např. v opuštěných objektech (1K, 2K)?
7. Seznam použitých chemikálií – nedostatečná specifikace, strana 29: vysvětlíte, k čemu byly použity Hydranaly.
8. Proč je Elementární analýza na str. 28 a ještě i 29? Kde se měřilo – platí všeobecně!
9. Strana 37: DMDEE není v seznamu zkratk (i další).
10. Obrázky 19 nejsou chromatogramy! Str.59-60, správnější by bylo udělat rekonstruovaný chromatogram CO₂ a po integraci porovnávat plochy... Zkoušel jste, jestli amoniak projde chromatografickou kolonou a jaké je LOD?
11. Strana 61 odkaz na Obr. 19? Obrázek 20 co je ta kontaminace? Jak byla prováděna kalibrace?
12. Seznam použité literatury – nejednotné, u stažení chybí čas. Znáte bakalářskou práci S. Figally, VUT Brno, 2011?
13. Zkuste odhadnout cenový rozdíl (výrobků) se zapracováním použitých pěn a bez nich.

3. Celkové zhodnocení práce

Disertační práce Ing. Rudolfa Berana splňuje standardy disertační práce. Autor prokazuje osvojení postupů obvyklých pro vědeckou práci. Disertační práce představuje promyšlené postupy a plánované strategie, jak zpracovat daný materiál. Nemám zásadní připomínky ke zpracování, ani k věcnému obsahu. Daná tematika by zřejmě zasloužila ještě rozsáhlejší literární rešerši, protože téma je mezioborové v podstatě zasahuje do tří vědních oborů (technologie mletí, recyklace - depolymerace, adheziva). Rovněž je nutné vyzdvihnout spolupráci s několika dalšími institucemi. Stanovené cíle byly dosaženy.

Předložená práce splnila zadání a vyhovuje po stránce faktické i formální.

Požadavky kladené na VaV výstupy studentů v rámci doktorského studia jsou splněny.

4. Závěr

Předloženou disertační práci doporučuji (dle zákona č. 111/1998 Sb. §47) k obhajobě. Po úspěšném obhájení navrhuji, aby byl Ing. Rudolfu Beranovi přiznán titul Ph.D.

V Pardubicích 28.7.2021

OPONENTSKÝ POSUDEK

Oponovaná práce: Disertační práce, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Oddělení syntetických polymerů, vláken a textilní chemie
Studijní program: P2833 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Povrchové inženýrství

Název práce: **RECYKLACE POLYURETHANOVÝCH PĚN**

Autor práce: **Ing. Rudolf BERAN**

Školitel: Prof. Ing. Petr KALENDA, CSc.

Školitel specialista: Ing. Miroslav VEČEŘA, CSc.

Autor posudku: Dr. Ing. Petr ANTOŠ, Ph.D., EUR ING, EurChem

Vypracováno v: Kralupy nad Vltavou, 16. 8. 2021

1. Zhodnocení průběhu, výsledků a splnění cílů práce

Cílem disertační práce Ing. Rudolfa Berana bylo vytvořit a ověřit inovativní metodu recyklace PUR pěn, které jsou považovány za nerecyklovatelný materiál ve smyslu přímého opakovaného použití. Ověřit mechanickou recyklaci polyurethanových pěn metodou mikromletí (tvrdé pěny), charakterizovat produkty mikromletí a ověřit jejich použitelnost jako plniv pro PUR chemii, nalézt metodu chemického rozkladu měkkých PUR pěn s cílem opětovného získání jak polyolu, tak diisokyanátu, současně s cílem minimalizovat spotřeby dalších reagentů, charakterizovat produkty chemického rozkladu měkké PUR pěny s využitím analytických metod FT-IR, GC-MS a GPC a volumetrických titračních metod. Využít připravené recykláty pro modifikaci jednosložkových a dvousložkových PUR lepidel a vyhodnotit jejich vliv na uživatelské vlastnosti lepidel a nastínit další možné směry výzkumu v oblasti recyklace PUR pěn. Disertační práce má 80 stran, 2 přílohy a obsahuje 40 literárních odkazů včetně seznamu tabulek a obrázků.

První část práce má charakter literární rešerše a zabývá se chemií polyurethanových pěn a lepidel. Jsou podány informace o složení polyurethanových pěn a možnostech jejich recyklace. V praktické části disertační práce jsou popsány nejprve použité analytické a instrumentální metody charakterizace surovin a reakčních produktů. Dále způsoby mletí tvrdé PUR pěny v nožovém a dvouválcovém mlýnu, bylo vyzkoušeno také kryogenní mletí a mokré mletí v polyolu. Druhou skupinu experimentů představují experimenty, které se týkají depolymerace

měkkých PUR pěn. Byla vyvinuta metoda depolymerace v propylenkarbonátu jako rozpouštědla za katalýzy octanu draselného. Produkty mletí tvrdých pěn a rozkladu měkkých pěn byly řádně analyzovány a byla vyzkoušena možnost jejich zpětného použití v polyurethanové chemii, zejména lepidlech.

Výsledky analýz a experimentálních testů jsou obsahem předposlední části práce, za nimi následuje závěr s uvedením nových poznatků a přínosy pro vědeckou práci a zejména průmyslovou praxi. Výsledky jsou uvedeny přehledně, mají logickou návaznost a jsou diskutovány odpovídajícím způsobem. Cíle práce jsou zařazeny na začátek práce, ihned za úvod. Práce končí seznamem použité literatury a seznamem autorem publikovaných prací. V příloze jsou uvedeny publikace požadované v rámci studia.

2. Dotazy

- a) Jaký je současný stav recyklace nebo spíše likvidace polyurethanových pěn, jak z pohledu použitých metod, tak i zpracovávaného množství?
- b) Jaký je pohled environmentální legislativy na likvidaci PUR odpadů?

3. Celkové zhodnocení práce

Výsledky práce svým obsahem naplňují cíle disertační práce. Při řešení úkolů práce bylo použito odpovídajících metod zkoumání. Tato práce ukazuje, že i tzv. nerecyklovatelný polymer je možné zpětně využít bezodpadovým způsobem s přiměřeným množstvím vložené energie. Přestože se nejedná o recyklaci v pravém smyslu slova, tj. nejde o identické využití recyklátu shodně s původním materiálem, je opětovné zpracování polymerních PUR odpadů cestou, jak v cirkulární ekonomice využívat již jednou vytvořené neobnovitelné suroviny opakovaně a v podstatě donekonečna. Výsledky získané při studiu recyklace PUR pěn jsou velmi významné pro průmyslovou praxi. Vnější úprava a formální náležitosti práce jsou na požadované úrovni, práce je přehledná a dobře členěná, je napsaná dobrou češtinou s minimem pravopisných chyb.

4. Závěr

Předloženou disertační práci doporučuji k obhajobě.

Ústí nad Labem, 16. 8. 2021

Petr Antoš



Oponentní posudek disertační práce Ing. Rudolfa Berana na téma „Recyklace polyurethanových pěn“.

Předložená disertační práce se zabývá aktuální a moderní tematikou zpětného využití polymerních materiálů, v tomto případě recyklaci polyurethanových pěn.

Práce je členěna způsobem obvyklým pro tento typ publikací, přičemž v teoretické části je popsána problematika chemie polyuretanů, jejich výroba a vlastnosti. Experimentální část je rozdělena do dvou částí, kde se první věnuje fyzikální recyklaci a druhá recyklaci chemické.

Potenciálním využitím by měla být možnost zpětného využití PUR pěny ve formě namletého materiálu nebo rozložení polymeru na dále využitelné suroviny.

Cílem práce bylo porovnání možnosti přípravy různých druhů recyklátů, které byly dále charakterizovány analytickými technikami a hodnoceny v reálných testech použitelnosti.

Experimentální postupy jsou adekvátní zadaným a zvoleným požadavkům.

V práci jsou pečlivě uváděny citace a odkazy na práce, které se podobnou tematikou zabývaly v nedávné době a dostatečně kriticky jsou s nimi porovnávány získané výsledky. Pro charakterizaci byly vybrány vhodné analytické techniky, ať už z pohledu evaluačních metod, tak instrumentální techniky

Z výše uvedeného je patrné, že se jedná o práci hodnotnou svým rozsahem i obsahem, zahrnuje dostatečné množství provedených experimentů, jejich následné vyhodnocení a diskusi získaných dat. Výsledky byly publikovány v renomovaných časopisech, což potvrzuje aktuálnost studované problematiky. Taktéž byly prezentovány na odborných konferencích.

Po obsahové stránce nemám k práci zásadních připomínek. Mé poznámky a dotazy se týkají spíše formálního provedení.

1. Na straně 16 je napsáno, že otázka katalýzy je důležitá s ohledem na experimentální řešení tématu této práce. Dalo by se blíže popsat v čem byl způsob katalýzy pro práci významný?
2. Kapitoly 3.1.2 a 3.1.3 popisují chemii polyurethanových pěn a lepidel. Na tomto místě by bylo vhodné zmínit i možnost využití polyuretanů v oblasti povrchových úprav.
3. Na straně 22 je zmíněno, že izolování výchozího diisokyanátu nebylo doposud úspěšně provedeno. Je to teoreticky možné? Co by pro to muselo být splněno,

4. Na straně 29 je zmíněno, že u GPC analýzy dochází k separaci na koloně „čistě mechanickou cestou“. Lépe by bylo říci, že nedochází k chemické interakci mezi polymerem a náplní komory. Takto to budí pocit, že dochází k mechanickému třídění.
5. Na stranách 34 i 36 jsou uváděny receptury pro přípravu PUR pěny a lepidla. V jakých procentech jsou tyto hodnoty? Ve váhových % nebo v objemových, či jiných? Tento způsob prezentace je dosti nepřehledný.
6. Na straně 38 je popsáno kryogenní mletí v prostředí tekutého dusíku (teplota varu - 195,8°C). Při jaké teplotě se doopravdy mlelo?
7. Popisy histogramů na straně 40 uvádějí, že „při 10% byla jistá velikost částic a „při“ jiných % byla jiná velikost částic. Co se myslí slovem „při“?
8. Na straně 44 se píše, že při destrukci polymerních řetězců dojde na nejslabším místě ke vzniku povrchově aktivních terminálních chemických skupin. Jak je to myšleno? Je snad možno touto destrukcí vytvářet funkční skupiny?
9. Na straně 44 je psáno, že přídavek mleté pěny do polyolu můžeme chápat jako jisté naředění hydroxylových skupin“. Lépe by bylo říci, že přídavkem dochází k relativnímu snížení OH skupin. K ředění určitě nedojde.
10. Na straně 47 je popisován přídavek recyklátu až do 20%. Proč experiment končí u 20%. V čem jsou limity dalších přídavků?
11. Na straně 52 je zmíněna praktická zkušenost „podobně se rozpouští v podobném“. Formulace se traduje v latinském jazyce. Kdo to první zmínil a jak to latinsky zní?

Závěrem konstatuji, že disertace je dostatečně kvalitní, posouvá kupředu znalosti v dané oblasti a svým rozsahem překonává pouze teoreticky pojatý typ prací. Tímto doporučuji, aby byla bez dalších připomínek přijata k obhajobě.

V Pardubicích 15.08.2021

Ing. Martin Kaška Ph.D.