

OPONENTNÍ POSUDEK DISERTAČNÍ PRÁCE

Student: **Ing. Ondřej Preininger**
Oponent: **doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**
Téma: **Použití komplexů vanadu a molybdenu jako aditiva do oxopolymeračně zasychajících nátěrových hmot**

Předložená disertační práce se zabývá specifickou oblastí makromolekulární chemie, která má dlouhou tradici na Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice, tedy využitím alkydových pryskyřic pro formulaci nátěrových hmot. Student se zaměřil na chemické zasychání alkydových nátěrových hmot, které se děje díky oxopolymeračním reakcím majícím za důsledek vznik trojrozměrné molekulární sítě. Tyto reakce ústí v chemicko-fyzikální stabilizaci pryskyřice, která se tímto stává nerozpustnou a vysoce odolnou vůči vnějším vlivům. Cílem práce bylo nalézt vhodné chemické látky, které by mohly být alternativou dnes rutinně používaným kobaltnatým sikativům, u nichž se předpokládá nepříznivý legislativní vývoj vzhledem ke zjištěné reprotoxicitě a možné karcinogenitě.

Práce je tradičně rozdělena na teoretickou část, experimentální část, výsledky a diskuse a závěr. Teoretická část přináší přehled jednak samotných alkydových pryskyřic, jak jednoduchých, tak i modifikovaných oleji, dále pak alkydových emulzí a epoxyesterových pryskyřic. Kapitola je zde věnována oxopolymeračnímu zasychání alkydových pryskyřic, sikativům obecně a zvláštní pozornost je věnována sikativům s obsahem vanadu. Celá teoretická část je napsána srozumitelně, řádně citována a se znalostí současného stavu ve studované problematice. Student tak dokázal, že se v dané oblasti výborně orientuje a je schopen zkompileovat přehledný text.

Následující experimentální část je započata přehledem použitých chemikálií, způsobem přípravy jednotlivých sikativů a experimentálními metodám využitých při hodnocení připravených sloučenin a alkydových systémů. Celá část je zpracována tak, že by nečinilo velkých obtíží jednotlivé postupy chemické syntézy a charakterizace zopakovat.

V rámci výsledků a diskuse jsou popsány a důsledně diskutovány všechny připravené sikativy a modelové alkydové systémy. Metodika, kterou lze považovat za standardní v rámci pracoviště studenta, se věnuje jednak makroskopickému projevu zasychání alkydových pryskyřic, obecně tedy změně viskoelastických vlastností tenkých

připravených filmů v čase pomocí měření doby zasychání a relativní tvrdosti, ale taktéž chemismu probíhajících reakcí, a to pomocí infračervené spektroskopie. V převážné většině případů byla nadto použita elektronová paramagnetická rezonance a v případě nových sloučenin sikařivů taktéž rentgenová difrakce na monokrystalu syntetizovaných látek. Celkově byly v rámci práce zhodnoceny v modelových alkydových pryskyřicích tyto sikařivy: 2-ethylhexanoát kobaltnatý (rutinní sikařiv pro dané systémy sloužící k definici výchozího stavu), sloučenina molybdenu a její kombinace s 2-ethylhexanoátem kobaltnatým, vanadyl acetonát a jeho deriváty, substituované vanadyl acetylacetonáty a 2-ethylhexanoát vanadyly. Celá část přináší uspokojivě přehlednou prezentaci výsledků a diskuzi pozorovaného chování. Místy se student neubráníl chybám ve vysvětlivkách k tabulkám či překlepům (inhibiční namísto indukční periody apod.), ovšem celkově je daná část práce přesvědčivě argumentována.

V rámci poslední části práce, závěru, si student oprávněně osobuje právo vyslovit hypotézu, že jeho práce vedla k přípravě sikařivů alkydových pryskyřic na bázi molybdenu a zejména vanadu, které by v budoucnu mohly úspěšně nahradit kobaltnaté katalyzátory oxopolymeračního síťování alkydových pryskyřic, přičemž navržené systémy v některých případech svým chováním sledovaným v rámci disertační práce předčí současný stav.

K celé práci mám následující dotazy a komentáře:

1. Zatímco příprava struktura sikařivů je popsána vyčerpávajícím způsobem, v případě použitých alkydových pryskyřic se student spokojil s uvedením velmi obecných charakteristik jejich molekulární struktury a modifikace příslušným olejem. Bylo by nadmíru vhodné, aby tyto informace byly doplněny v rámci obhajoby předložené práce.
2. V popisu experimentálních technik je zcela vynechána rentgenová difrakce na monokrystalu připravených nových sloučenin. Popis přípravy monokrystalu i samotné podmínky měření by měly být doplněny v rámci obhajoby práce.
3. Na str. 59 je konstatováno, že „ pro směsný katalytický systém 2:1 (Mo:Co) byla zaznamenána anomální křivka se dvěma inflexními body, což naznačuje, že v průběhu autooxidace katalyzované směsnými systémy probíhají dva na sobě nezávislé procesy“. Lze se domnívat, že stejným mechanismem probíhá oxopolymerace i při ostatních kombinacích sikařivů, což by bylo možné doložit důslednou analýzou naměřených křivek.

4. Na více místech je konstatováno, že systém je „přesikativován“, což vede k rychlému vytvoření povrchového filmu dále bránícímu difúzi kyslíku, který je nutný k oxopolymeračnímu síťování alkydových pryskyřic. Byla tato hypotéza dále ověřována? Bylo by možné navrhnout experiment, který by ji jednoznačně potvrdil?
5. V rámci obhajoby disertační práce by měly být jednoznačně popsány další kroky, které jsou nutné ve výzkumu popsaných systémů udělat, aby se přiblížily situaci, kdy budou reálnou alternativou kobaltných sikativ. Zvláštní pozornost by v rámci obhajoby měla být věnována návrhu ověření stability nátěrů vůči UV záření a povrchovým a mechanickým vlastnostem filmů a jejich dlouhodobému vývoji v podmínkách předpokládaného využití.

Zmíněné dotazy a komentáře se nesnaží zpochybnit kvalitu předložené disertační práce, nýbrž pomoci studentovi v přípravě obhajoby. Závěrem mohu jednoznačně konstatovat, že doporučuji přijmout práci k obhajobě.

V Brancalone, 23. 8. 2018



Roman Čermák

Oponentský posudek disertační práce

Ing. Ondřeje Preiningera s názvem:

Použití komplexů vanadu a molybdenu jako aditiva do oxopolymeračně zasychajících nátěrových hmot

a) Aktuálnost tématu

Disertační práce se věnuje možnostem aplikace koordinačních sloučenin vanadu a molybdenu jako náhrady kobaltových sikativ pro nátěrové hmoty na bázi alkydových pryskyřic. V současnosti používaná sikativa na bázi sloučenin kobaltu jsou totiž reprotoxická a existuje podezření na jejich karcinogenitu.

b) Cíle práce a jejich splnění

Cíle práce jsou explicitně zmíněny v Úvodu. Práce se věnuje hledání nových sloučenin, schopných nahradit kobaltnaté sikativy zcela, nebo alespoň umožnit snížení jejich množství v nátěrové hmotě. Z dat uvedených v disertaci lze vyčíst, že cíle byly splněny - byla nalezena jedna organokovová sloučenina molybdenu, použitelná jako aditivum ke kobaltnatému sikativu a dále řada komplexů vanadu, z nichž některé vykazovaly lepší sikativační schopnosti než standardní sikativa na bázi kobaltu.

c) Použité metody

Bylo syntetizováno celkem devět komplexů vanadu, které byly přidávány do alkydových pryskyřic. Sikativační aktivita byla testována několika metodami – měřením doby zasychání, tvrdostí výsledného filmu, monitorováním kinetiky zasychání technikami FTIR a EPR. Tato stránka práce svědčí o adekvátním zvládnutí interpretace výsledků širokého spektra různých technik.

d) Formální úroveň disertačního spisu

Formální a jazyková úprava je největší slabinou předložené disertační práce. Téměř na každé druhé straně lze nalézt jazykové nedostatky. Namátkou lze uvést: již v úvodu práce na str. 14 je věta „Díky dvojně vazbě v nenasycené mastné kyselině je pojivo schopné reagovat se vzdušným kyslíkem a následné reakce vedou k vytvoření rigorózní trojrozměrné struktury.“. Str. 17: „Kvůli tvorbě filmů je důležité, aby oleje obsahovali mastné kyseliny alespoň s jednou dvojnou vazbu. Je ale lepší, aby mastné kyseliny obsahovali více nenasycených vazeb.“ Podobně na str. 24: „Že by mohli alkydové pryskyřice zasychat...“ nebo str. 28: „studie prokázali“, str. 25: „Byly to hlavně kovová mýdla“, kyselina 2-ethylhexánová, str. 37: „usušen na vakuum“, str. 58 „...katalytickou aktivitu na autooxidaci“ apod.

e) Výsledky disertační práce, nové poznatky a přínos k současnému vědeckému poznání

Počet impaktovaných prací publikovaných během doktorského studia uchazeče činí (4), u všech je O. Preininger uveden jako hlavní autor. Publikační aktivita je tedy zcela adekvátní kritériím kladeným na postgraduální studium. Syntetizované látky vykazovaly vysokou

sikativační aktivitu, experimentálně byla stanovena kinetika vysychání studovaných alkydové pryskyřic, FTIR a EPR experimenty dále umožnily zjištění základních informací o mechanismu sikativačního účinku.

Otázky a připomínky:


1. Str. 31: „V současné době existuje 8 komerčně dostupných sikativ, které umožňují zasychání nátěrového filmu v celé jeho tloušťce. Jsou to: olovo, zirkonium, neodmium, bismut, stroncium, lanthan, hliník a baryum.“ Jde skutečně o elementární kovy? Podobně na str. 33: „Tyto sikativy jsou známé také jako promotory, koordinační sikativy nebo jako obětované sikativy. Používají se čtyři kovy: draslík, zinek, vápník a lithium.“ Je třeba striktně rozlišovat mezi elementárními kovy a kovovými kationty či sloučeninami.
2. Jaký je rozdíl mezi zasycháním a prosycháním nátěru?
3. Str. 41: Jakou rychlostí je tažena jehla při měření doby zasychání pomocí hrotu? Na str. 40 je uveden rozměr filmu pro měření pomocí přístroje B.K. Drying Recorder, na str. 41 je pak popsáno měření pomocí přístroje BYK Drying Time Recorder, avšak informace o rozměru filmu chybí. Jde stejný přístroj a jde posuv jehly po dráze o délce cca 30 cm po dobu několika hodin?
4. Testované komplexy molybdenu (Mo-1 a Mo-oktoat) nejsou v soupisce chemikálií, ani není uvedena jejich syntéza. Šlo o komerční chemikálie, nebo byly tyto látky syntetizovány?
5. Lze u navrhovaných sikativ na bázi vanadu posoudit ekonomickou stránku věci? Jaká by byla cena ve srovnání s běžnými sikativy na bázi kobaltu?

Závěr:

Závěrem lze konstatovat, že student prokázal tvůrčí vědecké schopnosti v dané oblasti výzkumu. Práce splňuje požadavky kladené na disertační práce v oboru Anorganická chemie jak po stránce odborné úrovně, tak i svým rozsahem.

Proto doporučuji, aby se předložená disertační práce stala podkladem pro řízení ve věci získání titulu Ph.D. v oboru Anorganická chemie pro Ing. Ondřeje Preiningera.

V Olomouci dne 19. 08. 2018


Doc. RNDr. Jan Hrbáč, Ph.D.

OPONENTSKÝ POSUDEK

Oponovaná práce: Disertační práce, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků
Studijní program: P2833 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Povrchové inženýrství

Název práce: **Použití komplexů vanadu a molybdenu jako aditiva do oxopolymeračně zasychajících nátěrových hmot**

Autor práce: **Ing. Ondřej PREININGER**

Školitel: Prof. Ing. Jaromír Vinklárek, Dr.

Školitel specialista: Ing. Jan Honzíček, Ph.D.

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

Vypracováno v: Ústí nad Labem, 17. 8. 2018

1. Zhodnocení průběhu, výsledků a splnění cílů práce

Cílem disertační práce Ing. Ondřeje Preiningera je hledání nových sloučenin, které by zcela nahradily kobaltnaté sikativy, nebo alespoň výrazně snížily koncentraci kobaltnatých sikativů při zasychání alkydových pryskyřic. Tato disertační práce se zabývá studiem vlivu komplexů molybdenu a vanadu na zasychání na vzduchu schnoucích nátěrových hmot pojených alkydovou pryskyřicí o různé olejové délce. Disertační práce má celkem 108 stran a obsahuje 62 literárních odkazů včetně seznamů zkratk a značek, tabulek, grafů, obrázků a schémat.

První část práce má charakter literární rešerše a zabývá se možnostmi přípravy alkydových pryskyřic a mechanismem jejich samovolného vytvrzování na vzduchu. Jsou zde uvedeny i různé druhy a skupiny sikativů, včetně jejich působení při zasychání nátěrového filmu a možnosti jejich kombinace a vzájemného působení.

V experimentální části disertační práce je shrnuta příprava síranu vanadylu a devíti vanadičných komplexů. Experimentální část je doplněna o popis použitých analytických metod: infračervené spektroskopie s Fourierovskou transformací, elektronové paramagnetické resonance, měření zasychání pomocí hrotu a měření tvrdosti Perzosovým kyvadlem.

Výsledky analýz a experimentálních testů jsou obsahem poměrně obsáhlé předposlední části práce, za nimi následuje závěr s uvedením nových poznatků a přínosů pro vědeckou

práci. Výsledky jsou uvedeny přehledně, mají logickou návaznost a jsou diskutovány na vysoké úrovni. Cíle práce jsou součástí úvodu, což nepovažuji za příliš šťastné. Práce končí seznamem použité literatury.

2. Připomínky a dotazy

- a) Cíle práce jsou pouze zběžně zmíněny v úvodu, bývá zvykem je specifikovat ve zvláštní kapitole.
- b) Technická schůdnost náhrady kobaltu sloučeninami vanadu byla nezpochybnitelně v disertační práci prokázána, postrádám posouzení, aspoň přibližné, ekonomické schůdnosti řešení.
- c) Doporučení autora pro další směr výzkumu v dané oblasti – náhrada sikativ na bázi kobaltu.
- d) Postrádám přehledný seznam všech autorem publikovaných prací.
- e) Str. 44 (9-12 řádek): Prosím vysvětlit, zda se jedná o ATR měření na krystalu NaCl, nebo v tabletě z krystalického NaCl v transmisním režimu potažené filmem.
- f) Kde se vzala sloučenina Mo-1, není uvedena ani v seznamu chemikálií, ani v syntetizovaných komplexech.

3. Celkové zhodnocení práce

Výsledky práce svým obsahem naplňují cíle disertační práce. Disertační práce je na vysoké úrovni a její výsledky byly publikovány v impaktovaných časopisech (Progress in Organic Coatings, Journal of Coatings Technology and Research a Inorganica Chimica Acta). Při řešení úkolů disertační práce byly použity vhodně zvolené metody - infračervená spektroskopie a elektronová paramagnetická rezonance v kombinaci s lakařskými metodami měření tvrdosti a rychlosti zasychání. Dosažené výsledky mají vysokou vypovídací hodnotu a jsou použitelné pro další vývoj v oblasti sikativačních sloučenin. Vnější úprava a formální náležitosti disertační 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, 17. 8. 2018

Petr Antoš