

Oponentní posudek na doktorskou disertační práci Ing. Petera Boháčka s názvem

„Strukturované kopolymery jako pojivá v polyuretanových nátěrových hmotách“

Disertační práce Ing. Petera Boháčka je předložena v rámci studijního programu P2833 Chemie a technologie materiálů specializace 2808V027 Povrchové inženýrství Univerzity Pardubice. Práce v rozsahu 163 stran, z toho 29 stran příloh, se zabývá přípravou pseudohvězdicovitých a hvězdicovitých polymerů.

Cílem disertační práce bylo připravit strukturované ko/polymery s různou délkou ramen a počtem funkčních skupin, iontovou polymerizací

- charakterizovat připravené strukturované ko/polymery pomocí gelové permeační chromatografie, GPC ve spojení s Multi-Angle Light Scattering detektorem a online viskozimetrem, stanovení obsahu OH skupin, stanovení čísla kyselosti
- syntetizovat polyalkoholy (přidávané do hvězdicovitých polymerů, při vzniku PUR nátěrů), a charakterizovat je pomocí GPC, stanovení čísla kyselosti a stanovení obsahu OH skupin.
- syntetizovat a charakterizovat hvězdicovitý GTP polymer bez funkčních skupin, který bude použit jako změkčovadlo v PUR nátěrech
- charakterizovat připravené PUR nátěry pomocí základních lakovacích zkoušek
- charakterizovat připravené nátěry stanovením teploty skleného přechodu T_g
- uvedení PUR nátěru do praxe

1. Zhodnocení průběhu, výsledků a splnění cílů práce

Doktorand v předložené práci popisuje možné polymerní struktury, možnosti jejich příprav, metody charakterizace a stručný popis polyuretanů. V experimentální části syntetizoval hvězdicovité polymery pomocí GTP a iontové polymerizace, které použil v polyuretanových nátěrech. Pro modifikaci nátěru syntetizoval hvězdicovité polymery GTP polymerizací, které používal jako změkčovadlo. Tato cesta se ukázala jako neúspěšná. Jako druhou možnost modifikace nátěru, zvolil doktorand, modifikaci nátěru pomocí polyalkoholu. Byli syntetizované dva typy polyalkoholu s různým složením a stejnou molární hmotností. Takto se podařilo upravit mechanické vlastnosti nátěru. Připravené hvězdicovité polymery doktorand charakterizoval gelovou permeační chromatografií, popř. gelovou permeační chromatografií v kombinaci s rozptylem světla, čímž stanovil absolutní molární hmotnosti. Připravené nátěry charakterizoval pomocí lakařských zkoušek. Poslední kapitola experimentální části se zabývá PANAM dendriméry, které doktorand syntetizoval a charakterizoval. Dendriméry byly použity jako síťovadlo v latexech.

2. K práci mám následující připomínky a dotazy:

1. Vysvětlíte rozdíl mezi molární hmotností stanovenou pomocí GPC a GPC-MALS. Proč tenhle rozdíl vzniká?
2. Proč je GTP polymerizace tak citlivá na nečistoty a vlhkost?
3. Jak se měnily vlastnosti hvězdicovitých polymerů s připravených sadách?
4. Vysvětlíte princip metody arm-first syntézy hvězdicovitého polymeru.
5. Proč probíhá syntéza dendriméru při 0 °C, a pak se směs ohřívá na laboratorní teplotu?
6. strana 27: Kvapalinová chromatografie za kritických podmínek – vysvětlíte, případně doložte literární zdroj
7. strana 30: co je zmeškaný objem, jaký je rozdíl oproti mrtvému objemu?
8. strana 40: PETP – je to zkratka obvyklá pro pentaerytrytol?
9. Strana 44 dole a 45 nahoře a str. 50: popište titraci s potenciometrickou indikací a standardizaci HCl a KOH.
10. Proč je první část výsledků (str. 53 a dále) v textu a druhá v příloze (kde, co je příloha C ?). Některé symboly, např. použité v tabulkách nejsou uvedeny v seznamu zkratk. Co znamená m.Pas – např. v Tab. 7?
11. Vyjádřete se k poslednímu z cílů, tj. uvedení PUR nátěru do praxe.

3. Celkové zhodnocení práce

Výsledky práce svým obsahem naplňují cíle disertační práce. Téma je aktuální. Postupy řešení problémů jsou adekvátní a použité metody syntéz, výběr analytických metod, charakterizace produktů i jejich hodnocení je vhodný.

Předložená práce byla zpracována pečlivě s přehledně uspořádanými výsledky a dostatečně vypracovanou diskuzí. Disertační práce je členěna do standardních částí, obsahujících současný stav oblastí výzkumu, stanovené cíle, použité metody testování, výsledky a jejich diskuze, přínosy a závěr práce s výčtem použitých literárních zdrojů. Rovněž je nutné vyzdvihnout spolupráci s několika dalšími institucemi.

Předložená práce splnila zadání a vyhovuje po stránce faktické, formální i jazykové. 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. Peterovi Boháčikovi přiznán titul Ph.D.

V Pardubicích, dne 28.7.2021

Oponentský posudek na doktorskou disertační práci Ing. Petra Boháčka

„Strukturované kopolymery jako pojivá v polyuretanových nátěrových hmotách“

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

Školitel: prof. Ing. Štěpán Podzimek, CSc.

Školitel specialista

Cíle práce

Cílem disertační práce byla syntéza, charakterizace hvězdčovitých polymerů, a také ověření možnosti jejich použití v polyuretanových nátěrech.

Zhodnocení průběhu, výsledků a splnění cílů práce

Teoretická část předložené disertační práce dostatečně a přehledně poskytuje úvod do problematiky a shrnuje současnou úroveň poznání a používané metody syntézy. Experimentální část je vhodně rozdělena do jednotlivých kapitol a obsahuje dostatečný popis provedených experimentů i vyhodnocení připravených vzorků. Výsledky experimentů a zkoušek jsou popsány a dostatečně diskutovány v příslušné části.

Práce je z hlediska provedených experimentů i analýz produktů značně obsáhlá. Prováděné experimenty byly průběžně modifikovány tak, aby byly dosaženy optimální vlastnosti výsledných nátěrů.

Předložená disertační práce splnila všechny stanovené cíle.

Připomínky a dotazy

1. Dendrimer PANAM má komplikovanou strukturu s velkým počtem potenciálně reaktivních míst. Nezhoršuje použití dendrimera jako síťovadla chemickou odolnost výsledného nátěru?
2. Jaká je stabilita vlastností nátěrů založených na hvězdčovitých polymerech v čase?

Celkové zhodnocení práce

Výsledky práce svým obsahem naplňují cíle disertační práce. Při řešení úkolů práce byly použity odpovídající metody zkoumání. Předložená práce byla zpracována pečlivě, výsledky jsou přehledně členěny a dostatečně diskutovány. Disertační práce je členěna do standardních částí, obsahujících shrnutí současného stavu výzkumu v dané oblasti, stanovené cíle, použité metody syntéz a testování, výsledky experimentů a jejich diskusi, přínosy a závěr práce s výčtem použitých literárních zdrojů.

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

Závěr

Předloženou disertační práci doporučuji k obhajobě. Po úspěšném obhájení navrhuji, aby byl Ing. Petrovi Boháčikovi přiznán titul Ph.D.

V Brně dne 16. 8. 2021

Mgr. Zbyněk Voráč, Ph.D.



Oponentský posudek na doktorskou disertační práci

Autor: Ing. Peter Boháčik

Název: Strukturované kopolymery jako pojivá v polyuretanových nátěrových hmotách

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

Školitel: prof. Ing. Štěpán Podzimek, CSc.

Školitel specialista

Cíle práce

- Připravit strukturované ko/polymery s různou délkou ramen a počtem funkčních skupin, iontovou polymerizací
 - Charakterizovat připravené strukturované ko/polymery pomocí gelové permeační chromatografie, gelové permeační chromatografie ve spojení s víceúhlovým rozptylem světla a online viskozimetrem, stanovení obsahu OH skupin, stanovení čísla kyselosti
 - Syntetizovat poly-alkoholy, a charakterizovat je pomocí gelové permeační chromatografie, stanovení čísla kyselosti a stanovení obsahu OH skupin. Poly-alkoholy budou přidávány do hvězdicovitých polymerů, za vzniku PUR nátěrů
 - Syntetizovat a charakterizovat hvězdicovitý GTP polymer bez funkčních skupin, který bude použitý jako změkčovadlo v PUR nátěrech
 - Charakterizovat připravené PUR nátěry pomocí základních lakovacích zkoušek
 - Charakterizovat připravené nátěry stanovením teploty skelného přechodu T_g
 - Uvedení PUR nátěru do praxe
-

Zhodnocení průběhu, výsledků a splnění cílů práce

Vybrané téma disertační práce je aktuální a v posledních dvou desítkách let intenzívně rozvíjené celosvětově. Hvězdicové polymery, hyper-větvené polymery, dendrimery a další polymery se speciální strukturou jsou cíleně rozvíjeny pro řadu aplikací, mj. např. jako nosiče pro enkapsulaci a řízené uvolňování léčiv. V případě aplikace v polyurethanových nátěrech se od nich očekává zlepšení mechanických vlastností či chemické odolnosti v důsledku zlepšení prosíťování filmu, přitom zachování nízké viskozity nátěru a nízkého obsahu těkavých ředidel.

Předložená práce je členěna do obvyklých kapitol.

Teoretická část s využitím více než 120 literárních pramenů poskytuje dobrý teoretický úvod k následně používaným technikám syntézy hvězdicových polymerů pomocí iontové polymerizace, polyalkoholů metodou GTP, metodám charakterizace jejich struktury i k přípravě polyurethanových nátěrů.

Cíle práce jsou formulovány srozumitelně a jasně.

V rámci experimentální práce připravil Ing Boháčik řadu variant hvězdicovitých kopolymerů s různým počtem ramen a s různým složením a úspěšně připravil dva polyalkoholy na bázi MMA a HEMA, a tyto materiály pak aplikoval v recepturách polyurethanových nátěrových hmot. Zvolené metody syntézy, příprav i charakterizace jak dílčích kopolymerů, tak i nátěrových hmot, odpovídaly stanoveným cílům. Navíc byla realizována příprava dendriméru PANAM a jeho aplikace jako alternativního síťovadla v latexových systémech.

Výsledky práce svým obsahem naplňují cíle disertační práce. Výsledky mají dobrou vypovídající hodnotu a jsou použitelné pro další výzkum strukturovaných kopolymerů jako součástí pojiv nátěrových hmot. Autor výsledky dostatečně diskutuje. Zdá se, že některé z formulací nátěrových hmot měly zajímavé vlastnosti, např. zlepšenou odolnost proti létajícím kamínkům nebo protismykové vlastnosti. Posledního ze stanovených cílů, uvedení PUR nátěru do praxe, se zjevně nepodařilo dosáhnout. Ale to byl velmi ambiciózní cíl, který si autor k dosažení v rámci disertační práce, stanovil. Nicméně se zdá, že aplikace nátěru se zvýšenou odolností proti létajícím kamínkům na náběžné hrany křídél je slibná, takže i splnění tohoto cíle se blíží. Závěry jsou formulovány v souladu s dosaženými výsledky.

Ohledně formálních náležitostí práce lze konstatovat, že práce je dobře členěná do obvyklých částí. Musím ale také konstatovat, že v ní nacházím poměrně dost formálních chyb a překlepů, z nichž některé nejvýznamnější uvádím dále v první připomínce.

Připomínky a dotazy

1. Namátkou vybrané formální „odborné“ chyby:
 - a) str. 20, 6. řádek „...methyl akrylát (MAA)...“ – zkratka neodpovídá názvu
 - b) str. 27, řádek 14 „Katalyzátory pre ionové polymerizácie ...“, správně by mělo být „Katalyzátory pre anionové polymerizácie ...“
 - c) str. 28, přibližně uprostřed „... 0.25 % ...“, o pár řádků dále „... 0,1 % LiBr ...“, a na spoustě dalších míst v průběhu celé práce se občas vyskytuje desetinná tečka, občas (většinou) správně čárka – bylo by potřeba to sjednotit – v anglickém autoreferátu je správně používaná desetinná tečka
 - d) str. 49, vztahy (9) a (10) – v závorkách by určitě mělo být $(V_1 - V_0)$ a ne naopak, ve vztahu (9) - lze ve jmenovateli zlomku sčítat navážku vzorku s číslem kyselosti? Dále na stejné straně v textu „...vzorky sa titrujú 0.5 mol⁻¹ ethanolicným ...“? Rozměr? Dále ve vysvětlivkách ke vztahu (9) „...hydroxylové číslo v mg KOH g“ – chybí lomítko. O tři řádky níže „... koncentrácia KOH 0.5 mol/g⁻¹“?
 - e) tabulky 10 až 21 – v doprovodném textu se uvádí, že ohyb na válcovém trnu byl vždy větší než 2 nebo 3 mm a odolnost MEK byla u všech PUR nátěrů větší než 100 s, nicméně v tabulkách je vždy uvedeno < 2, < 3 a < 100, tedy menší než ... Co je správně?
 - f) přibližně od str. 66 se v textu opakovaně objevuje pojmenování „hydroxidové číslo“, namísto „hydroxylové číslo“
 - g) str. 106 a dále – syntéza dendrimeru – v názvu kapitoly 3.6 „...aminoaním...“, dále dole na str. 106 zkratka PANAN? Str. 107 – do reakční směsi byla přikapávána směs metakrylátu v methanolu. Jakého metakrylátu? Nemá být spíše uvedeno methylakrylátu? Str. 108 pátý řádek odspodu se vzorcem dendrimeru G -0.5 – chybí jeden kyslík v esteru, ...obdobně v následujících vzorcích
2. Vysvětlete princip tzv. akrylátové smrti GTP polymerizace, zmíněné v teoretické části. K čemu při ní dochází?
3. Str. 40 – uveden pouze obchodní název Puralact B3 – chybí chemické složení

4. Str. 42, obr. 8 – ověření kinetiky iontové polymerizace. Má graf závislosti M_n a M_w na čase být lineární? Vzhledem k poznatkům dle grafů na obr. 5 a 6?
5. Str. 58, text a obr. 12 – V textu se konstatuje, že směrnice a v Mark-Howinkově vztahu se blíží k nule a tvar makromolekul je kompaktní koule. Podle grafu je ale směrnice 0,44 nebo 0,51, takže je spíše blízká 0,5, což by podle textu v teoretické části na str. 31 znamenalo lineární klubka v této stavu nebo oligomery včetně termodynamicky dobrých rozpouštědel. Je tak závěr o kompaktní kouli správný?
6. Str. 65 – v textu pod tabulkou 8 by bylo vhodné spíše uvést, že se jedná o závislosti tvrdosti nátěru na teplotě a době vytvrzení než opačně. Jsou skutečně optimální podmínky vytvrzení 3 h při 80 °C? Podle tabulky i obrázku bych spíše navrhoval jako optimální 3 h při 90 °C, pak se už tvrdost filmů nemění.
7. V případě nátěrů s dendrimerem PANAM – stanovovali jste nějaké další vlastnosti kromě odolnosti vůči vodě? Jaká byla tvrdost výsledného nátěru?
8. Vyvinuly se nějak dále aplikační zkoušky nátěrů, které mají šanci na uvedení do praxe?

Závěr

Výsledky práce svým obsahem naplňují cíle disertační práce. Při řešení bylo použito odpovídajících metod zkoumání. Práce prezentuje přehledně uspořádané výsledky a dostatečně vypracovanou diskusi. Disertační práce je členěna do standardních částí, obsahujících současný stav oblastí výzkumu, stanovené cíle, použité metody testování, výsledky a jejich diskuze, přínosy a závěr práce s výčtem použitých literárních zdrojů.

Předložená práce splnila zadání a vyhovuje po stránce faktické a s uvedenými výhradami i po stránce formální i jazykové.

Předloženou disertační práci doporučuji přijmout k obhajobě.

V Kralupech nad Vltavou, dne 10. 8. 2021

Dr. Ing. Jiří Pokorný

