

## Oponentský posudok doktorandskej dizertačnej práce

### VLIV FYZIKÁLNÍCH PARAMETRŮ POJIV NA ANTIKOROZNÍ ÚČINNOST NÁTĚROVÝCH HMOT

Autor práce: Ing. Paulína SLIVKOVÁ  
Študijný odbor: 2808V027 Povrchové inžénrství  
Školiteľ: prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.,  
Univerzita Pardubice,  
Fakulta chemicko-technologická  
Posudok podáva: Doc. Ing. Daniel Jankura, PhD.  
Strojnícka fakulta, TU Košice

Téma dizertačnej práce Ing. Paulíny Sivkovej je vysoko aktuálna. Korózia, zvlášť atmosférická korózia a jej dôsledky sú zdrojom značných priamych aj nepriamych škôd a sú stále národohospodárskym problémom takmer každej krajiny. Práca prezentuje výsledky výskumu súvisiace s najaktívnejším spôsobom ochrany kovových materiálov proti korózii - tvorbou ochranných povlakov. Pre riešenie sa použili organické náterové hmoty na báze alkydových a epoxidových pojiv. Potreba technického ale aj ekonomického riešenia vhodných úprav povrchu oceľových súčiastok a konštrukcií zaraďuje riešenú tému medzi aktuálne vedecké a aplikačné oblasti výskumu.

Predložená doktorandská dizertačná práca je pomerne rozsiahla a má 194 strán, vrátane 58 tabuliek, 72 grafov a 15 obrázkov. Využíva 70 literárnych prameňov, v ktorých využila domácu a zahraničnú knižnú a časopiseckú literatúru. Práca je členená do kapitol, ktoré sú usporiadané v logickej nadväznosti. Vychádza z podrobného teoretického rozboru riešenej problematiky. Sumarizuje aktuálne domáce aj zahranične poznatky z oblasti náterových hmôt. Popisuje faktory ovplyvňujúce vlastnosti a chovanie sa povlakov ako sú difúzne pochody v polyméroch, koncentračná a teplotná závislosť, absorpcia vody v náterových filmoch a teplota skleného prechodu. Ďalej formuluje organické povlaky, základné zložky náterových hmôt a stručný rozbor korózie kovov ako aj odolnosť filmotvorných zložiek v koróznom prostredí.

Ciele dizertačnej práce sú stanovené jasne, prehľadne a premyslene tak, aby sa dosiahlo ich splnenie a prispelo k rozšíreniu vedeckých poznatkov v danej oblasti. Praktickým prínosom je zvýšenie ekonomickej efektívnosti náterových hmôt pri akceptácii ekologických požiadaviek na životné prostredie. Nosnou myšlienkou práce je štúdium vplyvu a vzájomnej súvislosti teploty skleného prechodu, hustoty siete a difúzneho koeficientu vybraných tuzemských alkydových a epoxidových pojiv tak, aby pokrývali rôzne olejové dĺžky a modifikácie na celkovú antikoroziu účinnosť. Z vybraných pojiv boli pripravené dve série vzoriek s rôznou teplotou vytvrdzovania náteru. Vytvorené povlaky skúmaných náterových systémov boli podrobené celému radu skúšok fyzikálnych a lakárskych vlastností, ako aj korózných vlastností urýchlenými koróznymi skúškami v atmosfére s kondenzáciou vlhkosti s obsahom SO<sub>2</sub> a soľnej hmly. Skúšky umožnili komplexné posúdenie vlastností skúmaných náterových hmôt z hľadiska ich zloženia, pracovných podmienok, ale aj ekonomickej efektívnosti ich výroby.

Ciele formulované tézami doktorandskej dizertačnej práce boli takto splnené v plnom rozsahu.

Experimentálna časť práce vychádza z teoretického rozboru riešenej problematiky. Obsahuje popis zvoleného postupu riešenia, podrobný popis typov a vlastností vstupných materiálov použitých na výrobu, samotnú prípravu a hodnotenie náterových hmôt, prípravu vzoriek, ako aj zvolenú metodiku hodnotenia fyzikálnych a lakárskych vlastností a metodiku stanovenia koróznej odolnosti skúmaných organických povlakov. Doktorand využil dostupné metódy a zariadenia, čo umožnilo vytvorenie dostatočne komplexného súboru informácií o vlastnostiach povlakov na báze zvolených materiálov. Pri analýze a interpretácii podstaty dosiahnutých vlastností vytvorených povlakov bol zahrnutý vplyv faktorov pôsobiacich pri tvorbe povlakov. Úroveň riešenia a výsledky jednoznačne poukazuje na to, že pracovníci Oddelenia náterových hmôt a organických povlakov Ústavu chémie a technológie makromolekulárnych látok FCHT Univerzity Pardubice patria v oblasti náterových hmôt k medzinárodnej špičke.

Dosiahnuté výsledky a ich diskusia tvoria rozsiahlu časť práce, v ktorej je zjavný kvalitný a fundovaný prístup doktoranda a veľmi profesionálne vedenie školiteľa. Riešením zvolenej témy sa dosiahlo komplexné hodnotenie fyzikálnych, lakárskych ako aj koróznych vlastností náterových hmôt na báze alkydových a epoxidových pojív. Boli naformulované a vyhodnotené modelové náterové a antikorózne náterové hmoty s objemovou koncentráciou pigmentu 20 % obj. Zrejme prvotné výsledky sa dosiahli pri výskume vzájomnej súvislosti medzi teplotou skleneného prechodu polyméru a ochranným účinkom proti korózii substrátu, čo umožní aplikáciu náterových hmôt s využitím optimálnych parametrov pojív. Dosiahnuté výsledky predstavujú aj značný praktický prínos. Znalosť parametrov jednotlivých zložiek náterových hmôt umožní efektívnu a ekonomickú výrobu náterových a antikoróznych náterových hmôt, podľa požiadaviek zákazníka pri zohľadnení ekologických aspektov ich využitia.


Zoznam 11 publikovaných prác doktoranda v zahraničných časopisoch a národných vedeckých konferenciách svedčia o jeho významnom prínose pre vedný odbor povrchových úprav – povrchového inžinierstva.

Výber témy, odborná úroveň jej spracovania a formálna príprava doktorandskej dizertačnej práce svedčia nielen o dobrej odbornej úrovni doktoranda ale aj jeho experimentálnej zručnosti a schopnosti adekvátne syntetizovať získané výsledky.

Na základe uvedeného hodnotenia predloženej práce k dizertačnej skúške konštatujem, že predložená doktorandská dizertačná práca spĺňa všetky požiadavky kladené na túto kategóriu prác. Dizertačnú prácu Ing. Paulíny SLIVKOVEJ hodnotím

**kladne a jednoznačne ju odporúčam k obhajobe.**

V Košiciach, 31.5.2010

  
doc. Ing. Daniel Jankura, PhD.

## Oponentský posudek doktorské disertační práce

Autor disertační práce: Ing. Pavlína Slivková

Název: **Vliv fyzikálních parametrů pojiv na antikorozi účinnost nátěrových hmot**

Studijní program: **P2833 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **2808V027 Povrchové inženýrství**

**Univerzita Pardubice, Fakulta-chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků**

Cílem předložené disertační práce Pavlína Slivkové bylo posoudit vliv teploty skelného přechodu, hustoty sítě a difúzního koeficientu zkoumaných alkydových a epoxidových pojiv na výsledné antikorozi vlastnosti.

V teoretické části je vypracována literární rešerše. Úvodem teoretické části se autorka věnuje vlastnostem polymerů a podává nám informace např. o difúzních pochodech v polymerech a o teplotě skelného přechodu. Další část se zabývá formulacemi nátěrových hmot a popisem použitých pojiv, plniv a pigmentů. Teoretickou část uzavírá stručný, ale výstižný popis koroze kovů.

Pro hodnocení bylo vybráno sedm alkydových a čtyři epoxidová pojiva, ze kterých byly naformulovány nátěrové hmoty. Jako tvrdidlo pro epoxidy byl použit adukt polyalkylenaminu a epoxidové pryskyřice. Byly stanoveny základní vlastnosti všech použitých pojiv - obsah netěkavých látek, viskozita, molekulová hmotnost, číslo kyselosti u alkydů a epoxidový index u epoxidů. U pojiv byly také stanoveny hodnoty difúzního koeficientu, teploty skelného přechodu a hustoty sítě.

Ze všech pojiv byly připraveny nátěrové hmoty a antikorozi nátěrové hmoty vždy s OKP = 20 obj.% a byly nanесeny na ocelové plechy a sklo. U těchto nátěrových filmů byly stanoveny standardní fyzikálně-mechanické vlastnosti dle příslušných norem ČSN. První série nátěrových filmů na ocelových podkladech byla ponechána v klimatizované místnosti s vlhkostí 50% a teplotou 23°C a druhá série byla vložena do sušárny na 2 hodiny. Teplota byla nastavena na 135°C pro epoxidy a 70°C pro alkydy. Obě série byly podrobeny zrychleným korozním zkouškám v komorách s kondenzací vodní páry za přítomnosti par SO<sub>2</sub> a kondenzací vodní páry za přítomnosti roztoku NaCl. Hodnocení výsledků korozních testů bylo provedeno podle příslušných norem ASTM.

Doktorandka došla k závěru, že antikoroziční účinnost klesá se zvyšujícím se difúzním koeficientem. Celková antikoroziční účinnost epoxidových systémů v komoře s obsahem SO<sub>2</sub> je horší než v solné komoře. U nemodifikovaných alkydových systémů existuje přímý vztah mezi celkovou antikoroziční účinností, hustotou sítě a T<sub>g</sub>. U modifikovaných alkydů je souvislost mezi celkovou antikoroziční účinností a hustotou sítě. Hodnoty T<sub>g</sub> jsou u alkydových poživ v první i druhé sérii podobné.

Práce je po jazykové stránce sepsána velmi kultivovaně bez pravopisných chyb a obsahuje všechny formální náležitosti, které se u disertační práce očekávají. Kladně hodnotím nepochybný přínos pro praxi, kdy lze na základě podrobných údajů o pojivu odhadnout parametry výsledné nátěrové hmoty. Velmi oceňuji uspořádanost a přehlednost provedení diskuze výsledků.

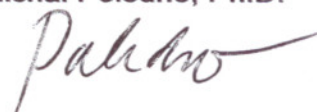
Všechny zadané cíle práce byly splněny, a proto předloženou doktorskou disertační práci Pavlína Slivkové **doporučuji** k obhajobě.

Připomínky a otázky k obhajobě:

- Vysvětlete, jakým způsobem jste došla k tužícím poměrům na straně 95. nahoře?
- Z jakého důvodu bylo použito jako pojivo reaktivní rozpouštědlo CHS-Epoxy RR 690, které se zejména používá ke snížení viskozity epoxidových poživ ?
- Vysvětlete pojem „krystalizace epoxidů“ a jak se tohoto jevu vyvarovat.

V Hradci Králové 24. 5. 2010

Ing. Michal Poledno, Ph.D.



UNIVERZITA PARDUBICE

děkanát fakulty chemicko-technologické

oddělení studijní a vědecké agendy

nám. Čs. legií 565

532 10 Pardubice

**Věc:**

OPONENTSKÝ POSUDEK NA DISERTAČNÍ PRÁCI ING. PAVLÍNY SLIVKOVÉ

Disertační práce o názvu „Vliv fyzikálních parametrů pojiv na antikoroziní účinnost nátěrových hmot“ předložená k obhajobě Ing. Pavlínou Slivkovou splňuje obvyklé požadavky na vazbu, kvalitu tisku a úpravu.

Jako mírně nadstandardní je možné označit rozsah práce (194 číslovaných stran). S uspokojením kvituji, že stránkově číslovaná je i příloha, protože to přispívá k přehlednosti díla.

Na začátku práce se nacházejí jednostránkové souhrny v češtině a angličtině, které jsou pro anotační či bibliografické účely zcela dostačující. Oba souhrny jsou obvyklým způsobem doplněny o soubor klíčových slov.

Další stránka obsahuje seznam zkratk a na devíti dalších stránkách jsou tři velmi praktické seznamy (seznam 58 tabulek, seznam 72 grafů a seznam 15 obrázků).

Nezabýval jsem se systematickým zjišťováním toho, zda jsou v úvodním seznamu zkratk všechny zkratky skutečně obsaženy. Nemohlo mi však uniknout, že poměrně atypická zkratka HEW, kterou je myšlen vodíkový ekvivalent aminového tvrdidla, v tomto seznamu není. Autorku omlouvá, že zkratka je v práci použita jen jednou.

Následuje klasický, pečlivě vypracovaný obsah. Členění obsahu do jednotlivých kapitol je logické a dostatečně podrobné.

V rámci hodnocení formální struktury práce je možné ještě konstatovat, že poslední kapitolou je seznam citované literatury, který je upravený podle běžných zvyklostí a obsahuje 70 položek. Na tento seznam navazuje přehled dosud publikovaných prací autorky, který čítá 11 položek.

Vlastní text práce začíná pětistránkovým úvodem věnovaný současnému postavení alkydových a epoxidových nátěrů v protikoroziní ochraně a problematice protikoroziní ochrany vůbec.

Na tento úvod navazuje teoretická část ve které se autorka nejprve věnuje difúzním pochodům v polymerech, teoretickým i praktickým otázkách souvisejícím s teplotou skelného přechodu a problematice výpočtů při formulaci nátěrových hmot. Jsem opravdu rád, že po čase je tu práce ve které důležitá problematika formulace není vyřízena suchým odkazem na formulační program.

Následují kapitoly o alkydových a epoxidových pojivech, pigmentech, plnivech a obligátní kapitola o korozi. Obsahově i rozsahem je teoretická část vyhovující a dostatečně dokladuje přípravu autorky na samostatnou experimentální práci.

Cíl práce formuluje autorka v následující kapitole. Tímto cílem je především studium vlivu difúzního koeficientu a teploty skelného přechodu na koroziní odolnost vybraných pojiv. K tomuto cíli mají sloužit zkoušky základních fyzikálně-mechanických vlastností vybraných pojiv a zkoušky antikoroziní vlastností nátěrových hmot speciálně z těchto pojiv připravených. U pojiv má být zároveň stanovována hustota sítě a teplota skelného přechodu a určován difúzní koeficient.

Experimentální část začíná výčtem použitých surovin. Použité přístroje a zařízení jsou popisovány až v dalším textu v rámci popisu příslušných zkoušek a preparací

Ve třech samostatných podkapitolách je popsán způsob gravimetrického stanovení difúzního koeficientu, způsob určení teploty skelného přechodu a postup použitý ke stanovení síťové hustoty.

V práci je zkoumáno sedm alkydových pojiv a čtyři pojiva epoxidová. K vytvrzování těchto pojiv byl použit jednak režim vytvrzování za normální teploty 23 °C po dobu 28 dní a jednak režim obsahující dvouhodinové tepelné dotvrzení (70 °C u alkydů a 135 °C u epoxidů).

Alkydový soubor zahrnoval krátký, střední a dlouhý vysychavý alkyd, dva krátké urethanované alkydy (všech pět ve formě 60% roztoku v xylenu), dlouhý urethanovaný alkyd (50% roztok bezaromátový) a high-solid alkyd (85% roztok bezaromátový).

Epoxidový soubor zahrnoval středně molekulární epoxidové pojivo (75% roztok v xylenu), nízkomolekulární nemodifikovanou epoxidovou pryskyřici, epoxidovou pryskyřici modifikovanou reaktivním ředidlem a samotné reaktivní ředidlo (diglycidyléterové a tudíž dobře vytvrditelné).

Z alkydových a epoxidových pojiv byly naformulovány nátěrové hmoty o objemové koncentraci pigmentu 20 obj. %. Ve všech formulacích byl zachován obsah 5 obj. % titanové běloby. Antikoroziní varianta příslušné nátěrové hmoty obsahovala 10 obj. % zinkfosfátu.

Výsledkovou kapitolu tvoří skoro výhradně tabulky shrnující na třiceti devíti stranách naměřená data. Na str. 95 jsou uvedeny míšící poměry tvrdidla Telalit 1203 a jednotlivých epoxidových pryskyřic.

Předpokládám, že autorka pracovala se vzorky dodanými výrobcem ve formě setu (tvrdidlo + pojivo) a že u těchto vzorků byl uveden doporučený míšící poměr, který pak autorka použila. Z vlastní zkušenosti vím, že je to běžná praxe.

Nemohu ovšem vyloučit ani možnost, že v případě ChS Epoxy 210 X75 a ChS Epoxy 525 se autorka úmyslně uchýlila k určitému „přetučení“. U aduktového tvrdidla je takový postup někdy používán. Nějakou vysvětlující poznámku v tomto směru jsem však v práci nenašel.

V grafické podobě se s výsledky setkáváme v následující diskusní kapitole, která svou délkou (78 str.) představuje nejrozsáhlejší část práce.

Promyšleně pestrý výběr pojiv dával dobré předpoklady pro získání výsledků, které mohou mít obecnější platnost. To dokazují i údaje shrnuté v sedmé a osmé kapitole. Jde hlavně o poznatky získané při korozních zkouškách nátěrových hmot připravených z výše uvedených pojiv a zejména o poznatky získané při zkoušení hmot alkydových.

K obsahu práce nemám žádné zásadní připomínky. Předložená práce bezpochyby splňuje všechny požadavky kladené na disertační práce a proto ji doporučuji přijmout k obhajobě. Na jejím základě pak může být uchazečce udělen titul PhD.

V Praze 8. 6. 2010



Doc. Ing. Luboš Svoboda, CSc.