

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: **Netoxické sikativy a jejich využití v oxypolymeračně zasychajících nátěrových hmotách**

Autor práce: **Ing. Jarmila NÁSADOVÁ**

Školitel: Doc. Ing. Andréa KALEDOVÁ, Ph.D.

Autor posudku: Dr. Ing. Petr ANTOŠ, Ph.D., EURING

Vypracováno v: Ústí nad Labem, 14. 10. 2010

1. Zhodnocení průběhu, výsledků a splnění cílů práce

Cílem disertační práce Ing. Jarmily Násadové bylo nalezení vhodných alternativ za kobaltnaté sikativy a antioxidant methyletylketoxim, které jsou dosud masově požívané v syntetických NH. Náhrady kobaltnatých sikativů a antioxidantů byly testovány ve dvou rozpouštědlových alkydových pojivech a jednom vodou ředitelném alkydovém pojivu. U laků a emailu na bázi vybraných pojiv bylo sledováno zasychání, tvrdost povlaku kyvadlem, přilnavost mřížkovou zkouškou, fyzikálně mechanické vlastnosti – hloubení, ohyb, úder a stabilitu vzorků při skladování pomocí měření viskozity. Jako možné náhrady za kobaltnatý sikativ pro rozpouštědlové systémy byly hodnoceny čtyři sikativy na bázi manganu a jeden na bázi vanadu, pro vodou ředitelné systémy bylo použito pět sikativů na bázi manganu. Jako náhrada za methyletylketoxim byly zvoleny čtyři typy průmyslově vyráběných náhrad a dva druhy vitamínu E. Disertační práce má 128 stran, neobsahuje žádné přílohy a obsahuje 63 literárních odkazů včetně seznamu tabulek a grafů.

Autorka v první části práce provedl literární rešerši týkající se různých druhů sikativů a antioxidantů. Teoretické část obsahuje ve svém úvodu též kapitoly věnované alkydovým pryskyřicím. Teoretická část vzhledem k celkovému rozsahu práce není nikterak obsáhlá, ale vystihuje řešenou problematiku dostatečně, je napsaná srozumitelně a na dostatečné odborné úrovni.

Ve druhé části práce se již autorka věnovala experimentální práci. Ta začíná popisem použitých surovin a analytických metod použitých pro hodnocení filmů nátěrových hmot, a to jak fyzikálně-mechanických zkoušek, tak i měření tvrdosti, zasychání a stability.

Výsledky analýz a experimentálních testů jsou obsahem poměrně obsáhlé předposlední části práce, za nimi následuje závěr s uvedením nových poznatků. Výsledky jsou uvedeny přehledně, mají logickou návaznost a jsou diskutovány odpovídajícím způsobem. Cíle práce jsou zařazeny mezi experimentální část a teoretickou část. Práce končí seznamem použité literatury a seznamem autorkou publikovaných prací.

2. Přípomínky a dotazy

- a) v experimentální části chybí kapitola týkající se vlastní přípravy nátěrových hmot, postupy a použité zařízení pro přípravu NH.
- b) chybí celková formulace NH včetně dalších aditiv (např. dispergátory, rozpouštědla) a základní data NH, např. hustota, OKP, KOKP, Q.
- c) v textu se vyskytuje odvolání na některé patenty, které nejsou uvedeny v seznamu literatury a seznam literatury není uveden v souladu s příslušnou normou (citace nejsou kompletní).

3. Celkové zhodnocení práce

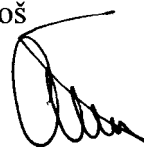
Výsledky práce svým obsahem naplňují cíle disertační práce. Při řešení úkolů práce bylo použito odpovídajících metod zkoumání, které jsou ve velké většině normované a v lakařském průmyslu používané. Dosažené výsledky mají dobrou vypovídací hodnotu a jsou použitelné pro další vývoj v oblasti sikativ a antioxidantů nové generace včetně formulace nových NH. Výsledky získané při studiu účinnosti zkoumaných aditiv jsou 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 i přes některé nedostatky doporučuji k obhajobě.

Ústí nad Labem, 14. 10. 2010

Petr Antoš



Oponentský posudek disertační práce

Název práce: Netoxické sikativy a jejich využití v oxypolymeračně zasychajících nátěrových hmotách

Doktorand: Ing. Jarmila Násadová

Školitel: Prof. Ing. Andréa Kalendová, Ph.D.

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

Studijní program: P2833 Chemie a technologie materiálů

Obor: 2808V027 Povrchové inženýrství

Oponent: Ing. Libuše Hochmannová, Ph.D.,
Synpo, akciová společnost, Pardubice

Disertační práce se zabývá průzkumem nových, ekologicky nezávadných sikativů a antioxidantů, vyhodnocením jejich skutečné účinnosti a návrhem zdravotně nezávadných a technicky vyhovujících náhrad kobaltnatých sikativů a toxických antioxidantů. Předložená disertační práce obsahuje 128 číslovaných stran textu, 63 odkazů na použitou literaturu, 24 grafů a 31 tabulek. Přiložen je také seznam autorkou publikovaných prací.

Cíle disertační práce jsou stanoveny jasně, přehledně a promyšleně, tak aby byl splněn základní smysl, kterým je posunutí vědeckého poznání v daném oboru. Disertační práce je logicky členěna do řady kapitol a podkapitol. V práci je velmi dobře zpracovaná literární a patentová rešerše. Přehledně a detailně jsou rozebírány oxidačně zasychající alkydy a suroviny pro jejich přípravu. Vysvětlena je autooxidace a funkce sikativů a antioxidantů. Uvedeny jsou dosud používané a nové netoxické sikativační systémy a antioxidanty. Důraz je kladen i na informace o sikativech a antioxidantech z oblasti marketingu a toxikologie. Pečlivě zpracovaná rešerše svědčí o vysoké úrovni teoretické přípravy doktorandky. Na tuto velmi pěkně zpracovanou teoretickou část navazuje část experimentální.

Ve druhé části práce byla vybrána vhodná pojiva pro formulace laků a emailů, proveden výběr bezkobaltnatých sikativů a netoxických antioxidantů, jak pro rozpouštědlové, tak i pro vodou ředitelné alkydové nátěrové hmoty.

Cílem třetí části práce byla příprava a lakařsko-technologické hodnocení alkydových nátěrových hmot s vytipovanými netoxickými sikativy a antioxidanty. Standardem pro hodnocení byly vždy nátěrové hmoty s vhodným množstvím kobaltnatého sikativu a antioxidantu. U vybraných poživ byl sledován vliv netoxických sikativů a antioxidantů na průběh zasychání, hodnoty tvrdosti kyvadlem, přilnavost a mechanické vlastnosti. Také byla sledována stabilita tekutých nátěrových hmot v závislosti na době skladování. U emailů byl také posouzen vliv nových netoxických aditiv na optické vlastnosti.

Z vědeckého i praktického hlediska považuji za velmi přínosné sledování vlivu nových netoxických sikativů a antioxidantů na dlouhodobou skladovatelnost

nátěrových hmot a rovněž na možné vystavení nátěrových hmot extrémním teplotním podmínkám. U naměřených hodnot viskozit by bylo vhodné uvést použité včetně viskozimetru a otáčky včetně. Svoji váhu má i hodnocení vlivu skladování tekutých nátěrových hmot na lakařsko technologické vlastnosti nátěrů, především na rychlost zasychání a tvrdost. U emailu z vodou ředitelného pojiva Worlesol E 150 W a kombinace Mn-sikativů s Vitaminem E jako antioxidantem by stálo za úvahu vyzkoušet nižší koncentraci Vitaminu E. Pokud ovšem tato nižší koncentrace zajistí dostatečnou schopnost zabránit tvorbě škraloupu na povrchu emailu.

Kapitola výsledky svědčí o komplexním promyšleném postupu při plánování a vyhodnocování získaných dat, je obsáhlá a je z ní patrný pečlivý přístup doktorandky. Dosažené výsledky jsou velmi dobře popsány a diskutovány a jsou z nich vyvozeny závěry.

Disertační práce je po formální a jazykové stránce velice pěkně vypracovaná. Její kvalitu nijak nesnižují ani některé drobné chyby, kterých se bohužel není možné při takovémto rozsahu práce vyvarovat.

Jednoznačná je aktuálnost řešení daného tématu. Sikativy a antioxidanty jsou významnými aditivami pro na vzduchu schnoucí lakařská pojiva založená na využití vysychavých a polovysychavých rostlinných olejů. Kromě urychlení zasychání mohou sikativy příznivě ovlivnit i rovnoměrnost zasychání, zlepšit mechanické vlastnosti nátěrů, odolnost vůči vodě a povětrnostním vlivům. Při výrobě nátěrových hmot mohou usnadnit dispergaci pigmentů, zlepšit reologické vlastnosti a stabilitu nátěrových hmot při skladování. Mezinárodní organizace International Agency for Research on Cancer zařadila kobaltnaté sloučeniny mezi potenciální karcinogenní látky skupiny 2 B. Podle evropské databáze nebezpečných látek ESIS je také metyl etyl ketoxim (MEKO), používaný jako atioxidant, škodlivá látka. V práci je uvedeno, že při dotyku může způsobit přecitlivělost pokožky, existuje riziko karcinogenity a vážného poškození očí. Problematice náhrady kobaltnatých sikativů a atioxidantů je ve světě věnována velká pozornost a byla zařazena mezi velmi důležité úkoly oboru nátěrových hmot z hlediska legislativy a ochrany životního prostředí.

Předložená disertační práce jednoznačně naplňuje vytčené cíle. Velmi důležité je zjištění, že nahradit poměrně univerzálně používaný kobaltnatý sikativ není ani zdaleka tak jednoduché. Tato rozsáhlá práce má velký význam i z hlediska praktického a umožňuje okamžité převedení výsledků výzkumu do praxe. Další význam této práce je v oblasti ekologie. Doktorandce se podařilo najít sikativy a antioxidanty, které umožní úplnou náhradu kobaltnatého sikativu a toxického MEKO v nově formulovaných oxidačně zasychajících nátěrových hmotách.

Doktorandka jednoznačně prokázala, že je schopna samostatné tvůrčí vědecké práce. Dosažené výsledky jsou přínosem pro další rozvoj daného oboru. Disertační práci Ing. Jarmily Násadové hodnotím **kladně** a **doporučuji** k obhajobě. Po úspěšném obhájení navrhuji udělit vědecko-akademickou hodnost Ph.D.

V Pardubicích dne 12. 10. 2010


Ing. Libuše Hochmannová, Ph.D.
Oponent

**Oponentský posudek doktorské disertační práce Ing. Jarmily Násadové
Netoxické sikativy a jejich využití v oxypolymeračně zasychajících nátěrových
hmotách, vypracované v rámci studijního programu P2833 Chemie a
technologie materiálů, obor Povrchové inženýrství na Univerzitě Pardubice,
Fakulta Chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie
makromolekulárních látek, Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků**

Disertační práce Ing. Jarmily Násadové je zaměřená (dle určeného cíle, **Kapitola 3** str.49 - 50) na provedení průzkumu nových, **ekologicky nezávadných sikativů a antioxidantů**, vyhodnocení jejich skutečné účinnosti a navržení zdravotně nezávadných a technicky vyhovujících náhrad kobaltnatých sikativů a toxických antioxidantů pro rozpouštědlové a vodou ředitelné nátěrové hmoty.

Cíl práce podporuje současnou světovou snahu o využití obnovitelných zdrojů potřebných materiálů. V oblasti nátěrových hmot se jedná zejména o využití rostlinných olejů pro výrobu meziproduktů vhodných pro výrobu nátěrových hmot a z nich hodnotných nátěrů. Produkty na bázi rostlinných olejů vyžadují pro technicky přijatelnou dobu přeměny nátěrové hmoty v nátěrový film vhodné katalyzátory známé jako sikativy. Tyto nátěrové hmoty dále vyžadují vhodná aditiva /antioxidanty, aby bylo zamezeno vytváření tlustého škráloupu na jejich povrchu při skladování v obalech, který snižuje jejich efektivní využití.

Disertační práce se skládá ze třech základních kapitol označených Teoretická část (Kapitola 2 str. 14 – 48), Experimentální část (Kapitola 4 str. 51- 64) a navazující Výsledky experimentů a diskuse (Kapitola 5 str. 65 – 118) rozčleněné do podkapitol. Dalšími kapitolami jsou 1. Úvod (str. 13), 3. Cíl práce (str. 49 – 50), 6. Závěr (str. 119 – 122) včetně podkapitoly Nové poznatky (str. 121 -122), 7. Literatura (str. 123 – 125) a 8. Seznam autorem publikovaných prací (str.126 – 127).

Kapitola 2 shrnuje světové poznatky související s cílem disertační práce. Tato část srozumitelně podává informace o různých druzích pryskyřic používaných pro nátěrové hmoty v Evropě v roce 2005.. Významnou je skupina alkydových pryskyřic s podílem v Evropě 23,9 % hm. na celkovém množství pryskyřic různých typů. V USA podíl alkydových pryskyřic na celkovém množství pryskyřic činil 16,1 % hm. Zajímavé jsou údaje o surovinách pro výrobu alkydových pryskyřic, zejména olejové báze pěstované v ČR a stručná charakteristika jednotlivých rostlin a olejů (řepka olejná, slunečnice roční, len, lnička setá, mák setý, soja luštinatá, světlice barvířská, olejnička iberská, ostropestřec mariánský a konopí seté). Na tento přehled navazuje popis reakcí dvojných vazeb přítomných v olejích, funkce sikativů a jejich rozdělení na primární a sekundární sikativy. Primární sikativy podporují v různé míře prosychání nátěrů (sikativy na bázi Co, Mn, Fe, V a Ce). Sekundární sikativy (karboxyláty K, Li, Ca, Zn, Zr, Ba, Sr, Al, Bi, La, Ni a také Pb) nejsou schopny samostatně zahájit vytvrzující reakci a pouze podporují síťování v kombinaci

s primárními sikativy. Jsou uvedeny světoví výrobci **sikativů a antioxidantů** s primárními sikativy. Jsou uvedeny světoví výrobci **sikativů a antioxidantů** popsány současné vývojové směry v této oblasti. Olovo nesplňuje uvedený požadavek pro jeho jednoznačné zařazení do skupin sekundárních sikativů. Například v knize K.Hrabě „Technologie laků“, vědecko-technické nakladatelství, Praha 1950 se na str. 207 uvádí, že přídavek 0,5 až 1,0 % hm. octanu olovnatého do lněného oleje zajistí, že vyschne za krátkou dobu. Na str. 208 a 209 lze vyčíst z grafů, že přídavek 0,9 % hm. Co (ve formě naftenátu) způsobí zaschnutí fermeže za méně než 2 h, kdežto v případě olova (ve formě naftenátu) přídavek 2,6 % hm. Pb zajistí zaschnutí za 14 hodin. Kobaltové sikativy způsobují rychlé zasychání s povrchu do nitra nátěru, olovo pak právě naopak. Proto se oba sikativy velmi často kombinují (str. 209). Sikativy na bázi olova jsou sice vyřazeny z použití, ale bývalé sikativy olova a tedy olovo tvoří, jak se zdá spojovací můstek mezi primárními a sekundárními sikativy. Charakteristika současných antioxidantů a možnost využít pro tyto účely Vitamin E tvoří závěr **2. kapitoly**.

Kapitola 4 Experimentální část se skládá z jednotlivých podkapitol (**podkapitola 4.1**, str. 51 – 63) je věnována charakteristice surovin (pojiv, sikativů, rozpouštědla a aditiv proti tvorbě škraloupů) dle údajů výrobců a metod pro hodnocení nátěrů (postupy dle norem a postupy propracované v SYNPO a.s.). **Rozsáhlá kapitola 5** (str. 64 – 118) zachycuje formou popisu, tabulek a grafů výsledky experimentální práce vykonané v rámci přípravy na obhajobu doktorské disertační práce. Prezentované výsledky poskytují názorný přehled o chování nátěrů s přídavky sikativů a také antioxidantů dle sledovaných fyzikálních parametrů. Jedná se o viskozitu nátěrové hmoty, dobu zasychání nátěrů (stupně), tvrdosti stanovené kyvadlem, přilnavosti (průměr trnu v mm). Dále byla sledována stabilita upravených směsí s vytipovanými netoxickými sikativy při dlouhodobém skladování a vliv extrémních teplot (50 °C a 5 °C po dobu 4 týdnů) při uskladnění na jejich lakařsko-technologické vlastnosti. Použití urychlených zkoušek připravených povlaků v zařízení JV poskytl podklad pro hodnocení získané poznatky. Je pečlivě a přehledně zpracovaná to rozsáhlá kapitola shrnuje splnění cílů určených při zadání (str. 49 – 50). **Podkapitola 6.1**). Významným je poznatek, že není možné zvolit univerzální sikativní olejové délce reprezentovaný CHS ALKYD TU 497 X 55 je vhodný konkrétní materiál na bázi manganu (Borchers Dry VP 0412) a konkrétní netoxický antioxidant na bázi vanadu (Borchers Dry VP 0132) a antioxidant OXF (není vhodný pro bílé emaily).

Bylo zjištěno, že sekundární Ca sikařiv je vhodný v kombinaci s Mn sikařivem pro bílé emaily.


Vitamin E, jak vyplynulo z experimentálních poznatků, neprokázal jako antioxidant uspokojivé výsledky.

Seznam publikovaných příspěvků Ing. J. Násadové (**Kapitola 8**) v průběhu řešení problémů uvedených v cílech disertační práce dobře dokumentuje rozsah problematiky a její úspěšné propracování, jak lze vidět v předložené disertační práci. Lze se domnívat, že v oblasti aplikované vědy je nutno přiblížit získané poznatky naší technické veřejnosti působící v praxi. Publikace uvedené v disertační práci to splňují.

Disertační práce je zpracována velmi pečlivě, jednotlivé pracovní postupy na sebe navazují. Získané experimentální výsledky jsou názorně dokumentovány popisem, tabulkami a grafy a stručně a výstižně jsou uvedeny v kapitole **Závěr (včetně podkapitoly Nové poznatky)** a v kapitole **Souhrn**.

Výsledky získané z literatury a vlastní experimentální práce jsou cenným podkladem pro výrobce nátěrových hmot.

Disertační práci Ing. Jarmily Násadové doporučuji k obhajobě a po úspěšné obhajobě udělení titulu Ph.D.


Doc. Ing. Miroslav Svoboda, CSc.
Černická 1779/8
100 00 Praha 10

V Praze 9.10.2010