

Oponentní posudek disertační práce Ing. Mgr. Lucie Zárybnické na téma „Tvrdidla na bázi derivátů hexachloro-cyklo-trifosfazenu pro epoxidové pryskyřice“.

Předložená disertační práce se zabývá aktuální a moderní tematikou přípravy, charakterizace a následného využití hexachloro-cyklo-trifosfazenu pro vytvrzování epoxidových pryskyřic. Cílem práce byla příprava čtyř typů derivátů hexachloro-cyklo-trifosfazenu připravených reakcí s vybranými aminy a jednoho derivátu připraveného reakcí diaminotetracyklohexylamino-cyklo-trifosfazenu s vybraným aminem. Po důkladné charakterizaci a potvrzení struktury připravených substrátů byly tyto deriváty dále použity jakožto tvrdidla epoxidové pryskyřice s očekávaným retardačním účinkem hoření.

Poměrně rozsáhlá práce je na 112 stranách členěna standardním způsobem a celkově vytváří ucelený obraz o dané problematice. Teoretická část přehledně popisuje nutné informace o přípravě zkoumaných materiálů. Experimentální část je věnována popisu samotných experimentů a analýz, z čehož je patrné, že se autorka dostatečně seznámila s pestrou škálou vhodných metod pro přípravu a charakterizaci tohoto typu derivátů. Experimentální postupy jsou adekvátní zadaným a zvoleným požadavkům. Kapitola výsledků a diskuse je velmi rozsáhlá a jednoznačně svědčí o intenzivním a pečlivém přístupu. Z koncepce disertační práce je zřejmé, že se jedná o součást výzkumných aktivit ve směru nalezení alternativních materiálů s retardačním účinkem hoření, které by byly schopny nahradit v současnosti užívané chemikálie, které podléhají regulaci použití z hlediska toxicity.

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 titračních metod, tak instrumentální techniky (DSC, FT-IR/ATR, NMR, EDX, TGA, kónický kalorimetr).

Z výše uvedeného je patrné, že se jedná o práci hodnotnou svým rozsahem i obsahem, zahrnuje velké množství provedených experimentů, jejich následné vyhodnocení a diskusi získaných dat. Získané výsledky byly publikovány v renomovaných časopisech, což potvrzuje aktuálnost studované problematiky.

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

1. Na straně 23 je jako tvrdidlo zmiňován Dikyandiamid. Jaká je jeho hlavní výhoda, kromě hygienické nezávadnosti?

2. Na straně 29 se hovoří o směrnici RoHS, která zakazuje užívání bromovaných retardérů hoření v elektrických a elektronických zařízeních. Daly by se vyjmenovat oblasti, kde je užívání stále povoleno?
3. Na straně 32 se píše, že diaminotetrachloro-cyklo-trifosfazen byl připraven „na Ústavě chemie, Masarykovy univerzity Brno“. Asi bylo myšleno „V Ústavu chemie...“.
4. Na straně 35 je na třetím řádku popsán index X jako „počet dusíku“. Co se tím myslí? V pracovním postupu je popisováno přidání několika kapek TASHIRA. O jaký indikátor, či chemikálii se jedná?
5. Na straně 36 považuji větu „Toto stanovení nám tedy může podat informaci, jak moc se vybrané tvrdidlo účinné, jestli byla zvolená správná teplota a doba vytvrzování“ spíše za hovorové sdělení než za odborný popis.
6. Na straně 38 jsou popsány dvě techniky infračervené spektroskopie. FT-IR s ATR a FT s Ramanovým modulem. Jaký je zásadní rozdíl ve využití těchto dvou technik?
7. Na straně 39 nerozumím v odstavci EDX formulaci „energieové rozlišení“.
8. U popisu DSC na straně 40 by bylo lépe hovořit o množství, či hmotnosti navážky, ne o velikosti navážky.
9. Od strany 44 jsou popisovány syntézy jednotlivých derivátů. Chtěl bych se zeptat, zdali syntézy měly nějaké technická omezení? Zejména jaká byla užívána těsnění na příslušných reaktorech a do jaké míry odolávala expozici chlorovaným chemikáliím?
10. Na straně 45 se hovoří o filtraci vznikající sole. Asi se myslela filtrace soli?
11. Na straně 50 se konstatuje, že epoxidový ekvivalent roven hodnotě 5,226 prokazuje nízkomolekulární charakter pryskyřice. Jakou instrumentální technikou by se dala tato vlastnost také prokázat?
12. Na straně 50 se hovoří o „zcentrifugování“. Myslelo se odstředění?
13. Na straně 51 se zmiňuje titrační stanovení epoxidových skupin u vytvrzených epoxidových pryskyřic. Jak se připravovaly vzorky pro analýzu?
14. Na straně 56 se hovoří o „vychytávání atomů chlóru“ pomocí IPDA. Toto není dobrý chemickotechnologický popis děje.
15. Na straně 57 se bere za potvrzené, že struktura neobsahuje P-Cl vazbu. Na obrázku č. 26, ale oblast vlnočtů 600 a 521 cm⁻¹ není prezentována.

16. Konec věty na straně 65 „...s výsledky porovnatelnými jak teoretické, tak experimentální.“ je naprosto nesrozumitelný. Taktéž aminové číslo pro derivát HCACTP „bylo stanoveno“.
17. Od strany 69 a tabulky 14 jsou porovnávány výsledky prvkové analýzy ve smyslu teorie a praxe. Lépe by bylo uvádět teoretické hodnoty ve srovnání s analytickými hodnotami, či analytickým stanovením.
18. Na straně 80 se píše, že vzorek epoxidu E 520 byl stvrdidlem smíchán v požadované navážce. Jednalo se o vypočtenou navážku?
19. Na straně 87 měla věta na druhém řádku obsahovat zmínku, že nejvyšší teplotu bylo třeba použít....
20. Na straně 90 na 2 řádku 2 odstavce má být znění „kdy se jedná o stanovení...“
21. Na straně 94 je v tabulce č. 30 porovnávána hodnota skelného přechodu T_g při použití různých derivátů. Dalo by se detailněji vysvětlit proč mají studované materiály z hlediska tohoto parametru téměř 50% rozdíly ve zjištěných hodnotách?
22. Na straně 96 věta zmiňující potřebu „se podívat i na délku nesubstituovaného aminu“ není dobře formulována. Jak bychom se na tuto vlastnost měli „dívat“?
23. Na straně 97 se pod pojmem navlhavost myslela určitě nasákavost vodou?
24. Proč je hodnota MARHE ze strany 99 brána jako „ekologický parametr“?

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 19.2.2018

Ing. Martin Kaška Ph.D.



Oponentní posudek na doktorskou disertační práci Ing. Mgr. Lucie Zárybnické s názvem

„Tvrdidla na bázi derivátů hexachloro-cyklo-trifosfazenu pro epoxidové pryskyřice“

Disertační práce Ing. Mgr. Lucie Zárybnické je předložena v rámci studijního programu P2833 Chemie a technologie materiálů oboru 2808V027 Povrchové inženýrství. Práce v rozsahu 119 stran je členěna do 10 kapitol + 59 stran příloh (publikace) se zabývá vývojem nových derivátů hexachloro-cyklo-trifosfazenu, použitelných jako retardérů hoření a zároveň tvrdidel epoxidových pryskyřic. Cílem disertační práce bylo připravit nové deriváty hexachloro-cyklo-trifosfazenu, provést jejich dokonalou charakterizaci a využít je a zhodnotit je jako retardéry hoření a zároveň tvrdidla pro epoxidové pryskyřice (EP).

a) Zhodnocení významu pro obor

Téma je v současné době aktuální, jelikož se stále hledají nové netoxické a vysoce účinné retardéry hoření pro EP, které mají v průmyslu pro své výborné vlastnosti široké využití. Vyvinutí nových typů retardérů a tvrdidel pro EP je významným příspěvkem pro obor s následným možným průmyslovým využitím.

b) Vyjádření k postupu řešeného problému, k použitým metodám, ke splnění stanoveného cíle

Postupy řešení problémů jsou adekvátní a použité metody syntéz, výběr analytických metod, charakterizace produktů i jejich hodnocení z pohledu retardace a využití jako tvrdidel EP je vhodný a vyčerpávající.

V teoretické části doktorandka seznamuje čtenáře obecně s fosfazeny, historií a jejich využitím. Dále se doktorandka logicky zaměřuje na epoxidové pryskyřice, využívané retardéry hoření a aktuální stav využití fosfazenových derivátů pro epoxidové pryskyřice. Teoretická část je sestavena logicky a poskytuje dostatečný úvod do zmíněné problematiky.

Experimentální část je členěna obvyklým způsobem – použité chemikálie a metody, stručný popis provedených syntéz a vytvrzování epoxidové pryskyřice připravenými sloučeninami derivátů hexachloro-cyklo-trifosfazenu. V poslední části jsou shrnuty všechny výsledky a poznatky formou tabulek a grafů.

c) Stanovisko k výsledkům disertační práce a původního konkrétního přínosu disertanta

Hlavním výsledkem této disertační práce je zjištění významného účinku tvrdidel připravených na bázi derivátů hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu na snížení hořlavosti vytvrzené EP. Všechny vzorky komerční EP CHS Epoxy 520 vytvrzené připravenými deriváty hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu jevíly z celkového hlediska průběhu hoření lepší výsledky v porovnání se vzorkem vytvrzeným pomocí běžně používaného tvrdidla izoforondiaminu.

Cíle práce byly splněny. Je třeba vyzdvihnout vysoký podíl experimentální práce, mnoho analytických měření se správnou interpretací. Významným přínosem pro disertační práci je použití metody hodnocení procesu hoření pomocí kónického kalorimetru. Rovněž je nutné vyzdvihnout spolupráci s několika institucemi (SYNPO, a.s., Pardubice, Masarykova univerzita Brno, Ústav polymérov Slovenskej akadémie vied, Katedra obecné a anorganické chemie UPa). Nejen tyto spolupráce, ale celkový přínos disertační práce je na vysoké vědecké úrovni.

d) Další vyjádření k systematičnosti, přehlednosti, formální úpravě a jazykové úpravě práce

Práce je zpracována v obvyklé struktuře v pořadí kapitol shrnující současný stav poznání, definované cíle práce, použité metody zpracování a dosažené výsledky. Vše je doplněno seznamem literárních pramenů, seznamem obrázků, tabulek, publikační činností a přílohami. Práce je zpracována přehledně, rovněž jazykovému hledisku nelze mnoho vytknout. Práce obsahuje 179 stran, včetně vložených separátů 5 článků s IF, seznamu použité literatury (136 odkazů). Osnova je v souladu se zvyklostmi zpracování disertační práce. Výsledky jsou uvedeny přehledně formou grafů a tabulek. Citace použité literatury je uvedena v souladu s platnou normou (ČSN ISO 690-2011).

e) Vyjádření k publikacím disertanta

Přílohy separátů publikovaných článků s vysokými impakt faktory i výčet ostatních publikovaných prací svědčí o mimořádné publikační aktivitě doktorandky. Požadavky kladené na VaV výstupy studentů v rámci doktorského studia byly tímto splněny a značně překročeny.

f) Jednoznačné vyjádření ohledně doporučení disertační práce k obhajobě

Autorka disertační práce předloženou prací jednoznačně prokázala schopnosti samostatné vědecké práce i schopnost analyzovat a prezentovat dosažené výsledky. Disertační práci proto (dle zákona č. 111/1998 Sb. §47) doporučuji k obhajobě. Po úspěšném obhájení navrhuji, aby byl **Ing. Mgr. Lucii Zárybnické**, přiznán titul **Ph.D.**

K práci mám následující připomínky a dotazy:

- 1) Z jakého důvodu jste zvolila téma disertační práce?
- 2) Jak se chovají připravené deriváty hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu z hlediska stability, hygroskopičnosti apod. Je nutné připravit deriváty s „plnou“ substitucí?
- 3) Připravila jste také částečně substituované vzorky?
- 4) V části 4.2.2 (Instrumentální analytické metody není (krom elementární analýzy) zřejmé co měřila sama disertantka, resp. kde byla měření realizována.
- 5) Proč nejsou osy x IČ měření (např. obr. 21) ve stejném rozsahu?
- 6) Popište význam a funkci použití kónického kalorimetru z hlediska posouzení analýzy hoření a pohledu ekologického.
- 7) Jaké budou mít získané poznatky a výsledky přínos pro praxi?
- 8) Jak vidíte ekonomickou situaci a cenovou dostupnost případné výroby některých derivátů hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu.
- 9) Jaká je dostupnost výchozí suroviny hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu?

V Pardubicích dne 16.2.2018





Posudek disertační práce Ing. Mgr. Lucie Zárybnické
„Tvrdidla na bázi derivátů hexachloro-cyklo-trifosfazenu pro epoxidové pryskyřice“
předložené k obhajobě na fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice

Předložená disertační práce pojednává o přípravě a charakterizaci derivátů hexachloro-cyklo-trifosfazenu a také o jeho použití jako tvrdidla epoxidových pryskyřic s pozitivním dopadem na zvýšení nehořlavosti. Dosažené výsledky byly publikovány a naznačují i potenciál k využití v praxi.

Teoretická část na 20 stranách představuje skupinu fosfazenů a způsoby přípravy jejich derivátů, epoxidové pryskyřice a způsoby jejich vytvrzování a také způsoby retardace hoření spolu s mechanismem působení fosfazenů jako retardérů. Vzhledem k šíři tématiky se to však podařilo jen ve velmi stručné podobě.

V další kapitole „Metody a příprava materiálů“ jsou popsány analytické postupy a instrumentální metody použité při charakterizaci materiálů a detailně i syntézy vedoucí k přípravě derivátů trifosfazenu. V logickém členění následuje kapitola Výsledky a diskuze, kde autorka na cca 50 stranách představuje přehledným způsobem dosažené výsledky z jednotlivých experimentálních technik současně s jejich interpretací a diskuzí. Dosažené výsledky a splnění cílů disertační práce jsou pak formulovány v závěru.

Autorka při přípravě disertační práce vycházela ze široké rešerše čítající 136 literárních zdrojů, kdy se většinou jednalo o zahraniční odborné časopisy. Práce se mi po formální stránce jeví v některých pasážích zpracována stručně, nicméně pečlivě a přehledně.

Dosažené výsledky byly zpracované do publikací, které úspěšně prošly recenzním řízením v příslušných časopisech, což znamená, že byly shledány dostatečně inovativními


a přínosnými pro příslušný obor. Ing. Mgr. Zárybnická se v letech 2016-2017 stala spoluautorkou 5 v publikací v odborných časopisech s impakt faktory 1,2 až 3,1. U 2 publikací se jednalo o časopisy uváděné jako Q1 v databázi Web of Science. Na uvedené publikace bylo již zaznamenáno několik citačních ohlasů v databázi Scopus. Mimoto byly dosažené výsledky prezentovány formou přednášek či posterů i na několika odborných konferencích.

Předložená disertační práce dle mého názoru splnila zadání a obsahuje cenné poznatky z oblasti výzkumu trifosfazenů jako tvrdidel epoxidů zlepšující jejich odolnost hoření. Ing. Mgr. Lucie Zárybnická také prokázala, že je schopna samostatně tvůrčí vědecké práce a dosažené výsledky dokáže prezentovat odpovídajícím způsobem. Práci proto doporučuji k obhajobě.

Otázky a poznámky do diskuze:

1. Práce obsahuje výsledky z řady instrumentálních technik. Které z nich byly prováděny samotnou autorkou disertační práce?
2. Jak je míněna legenda v obr. 58? Jaké je vysvětlení přítomnosti endotermických i exotermických dějů?
3. Jakým způsobem byla metodou DSC vyhodnocována teplota skelného přechodu uvedená v tab. 30?
4. Jaké jsou představy směřů dalšího pokračování výzkumu?

V Kunovicích 19.2.2018


Doc. Dr. Ing. Vladimír Pavlínek
5M, s.r.o.