

## OPONENTSKÝ POSUDEK DISERTAČNÍ PRÁCE

**Autor:** Ing. Tereza Hájková

**Název práce:** Vliv povrchové úpravy vodivých polymerů na vlastnosti vybraných částic pigmentů

**Obor:** Povrchové inženýrství

**Oponent:** Prof. Ing. V. Švorčík, DrSc., VŠCHT Praha

---

Předložená disertační práce Ing. Hájkové se zabývá studiem vlivu povrchové úpravy částic anorganických pigmentů vodivými polymery resp. jejich solí na výsledné vlastnosti dotovaných pigmentovaných nátěrových hmot.

V přehledu o současném stavu problematiky autorka shrnuje základní poznatky o (i) typech mechanismů antikorozi ochrany kovů za použití vodivých polymerů a (ii) mechanismy antikorozi účinnosti anorganických pigmentů. Zabývá se přípravou a vybranými vlastnostmi obou skupin materiálů a podrobně diskutuje jejich výhody a nevýhody.

Cíle disertační práce lze shrnout do těchto bodů: (i) příprava nových pigmentů a jejich charakterizace, stanovení antikorozi účinnosti, (ii) povrchová úprava částic pigmentů vodivými polymery PANI, PPY a PPDA a (iii) porovnání antikorozi vlastností pigmentů v závislosti na typu vodivého polymeru a na koncentraci pigmentu.

V experimentální části práce byla popsána velmi podrobně a přehledně: charakteristika použitých surovin, laboratorní syntéza pigmentů, povrchová úprava syntetizovaných pigmentů pomocí solí vodivých polymerů, specifikace připravených pigmentů na základě fyzikálně-chemických veličin, příprava modelových nátěrových hmot, zhotovení nátěrových filmů pro korozi a fyzikálně-mechanické zkoušky a zkušební postupy hodnocení nátěrových hmot na základě zrychlených korozi zkoušek.

V kapitole Výsledky a diskuse autorka shrnuje vliv povrchové úpravy částic anorganických pigmentů vodivými polymery, u nichž byl již prokázán určitý antikorozi efekt, především na výsledné vlastnosti takto pigmentovaných nátěrových hmot. Byly vybrány a syntetizovány oxidické pigmenty, u kterých byla posuzována korozi inhibiční schopnost v pojivech používaných v protikorozi ochraně kovových materiálů. Vlastnosti těchto látek v polymerních filmech byly prokazovány pomocí mnoha časově náročných normovaných testů v laboratorních zkušákách. Vybrané pigmenty byly povrchově upraveny solemi vodivých polymerů - PANI, PPY a PPDA fosfátu.

S přihlédnutím k výsledkům antikorozi účinností autorka konstatuje, že připravené pigmenty s obsahem perovskitů, které byly povrchově upraveny vrstvou PPDA, mohou dobře chránit proti korozi povrchu oceli. Použitý pojivový systém (epoxidová pryskyřice rozpouštědlového typu) poskytl při daných tloušťkách filmu výbornou adhezi a nízkou difúzní propustnost nátěrovým filmům a prokázal dobrou aplikovatelnost pro nátěry s obsahem připravených pigmentů.

Autorka v závěru shrnuje, že byly připraveny pigmenty pro antikorozi nátěrové hmoty na bázi tří různých vodivých polymerů a zhodnocen vliv vodivých polymerů na antikorozi ochranu organických povlaků. Jako vhodné pigmenty pro povrchovou úpravu se jevily perovskity, molybdenany a wolframany vybraných kovů. Tyto pigmenty byly v nátěrových hmotách testovány s povrchově upravené vodivými polymery. Práce zhodnotila vliv povrchové úpravy pigmentů vrstvami vodivých polymerů na korozi inhibiční vlastnosti organických povlaků.

Podle mého názoru se jedná o zdařilou a metodicky komplexní práci s velkým množstvím získaných a diskutovaných výsledků, kde disertantka dokázala zvládnout spektrum fyzikálně chemických i analytických metod včetně vyhodnocení výsledků těchto měření.

Doložená publikační aktivita studentky je dostatečná. Nejzajímavější výsledky byly publikovány v časopisech a ve sbornících tuzemských a zahraničních konferencí. Podle Web of Science (ke dni 16.7.2018) je disertantka spoluautorkou 4 impaktovaných prací.

### **Disertantka prokázala následující schopnosti**

- ✓ věnovat se aktuálnímu výzkumnému tématu,
- ✓ připravit velké množství vzorků,
- ✓ obsáhnout a zajistit široké spektrum analytických metod,
- ✓ prosadit své výsledky do impaktovaných zahraničních časopisů, což je „čím dál“ obtížnější a přijetí prací v časopisech svědčí o originalitě získaných výsledků.

### **Připomínky k disertační práci**

- ✓ doktorandka uvádí chybně resp. neuvádí tituly školitelky resp. školitele specialisty. Domnívám se, že termín „vedoucí práce“ se uvádí u diplomové práce, u doktorské práce je to školitel/ka,
- ✓ práce má tradiční členění, „Teoretickou část“ bych ale nazval např. Přehled o současném stavu problematiky,
- ✓ v práci jsou někde nepřesné formulace, např. str 142 „...která podporuje oxidaci železa na železné ionty.“ (obrázek 39),
- ✓ autorka používá někdy ne úplně jasné formulace, např. str. 92 „nátěrové filmy s obsahem molybdenanových pigmentů vykazovaly o něco vysokou antikorozi účinnost“, myslí asi vyšší,
- ✓ SEM obr., někde byla/nebyla uvedena měřítko, v popisu bylo ale vždy uvedeno zvětšení, ale měřítko v obr. je pro čtenáře názornější.

### **Dotazy k disertační práci**

- ✓ obr. 1 a dále, „měrná elektrická vodivost“, je to správný termín podle aktuálního českého názvosloví, u které veličiny lze používat termín „měrná“,
- ✓ str. 23, „Redukce kyslíku je ale zapojena v lokální reoxidaci vodivého polymeru“, proč používáte termín „reoxidace“, není to oxidace,
- ✓ jaký je rozdíl mezi pigmentem a barvivem,
- ✓ str. 51, epoxidová pryskyřice výše/středně molekulární, jaký je jejich vzorec a jaká molekulová hmotnost,
- ✓ může ovlivnit antikorozi ochranu kovu stupeň zesíťování pigmentem dotované pryskyřice,
- ✓ str. 18 „Částice pigmentu je pokryta maximálně z poloviny vnějšího povrchu, a čím hydrofóbnější je, tím je pokrytí vodivým polymerem dokonalejší.“ Můžete blíže vysvětlit, v čem je výhodná „polovina pokrytí“ a hydrofobicita povrchu a jak zajistíte „pokrytí poloviny povrchu“,
- ✓ jak jste kontrolovala „pouze částečné“ pokrytí pigmentu polymerem,
- ✓ polymery jsou na povrchu pigmentů navázány/adsorbovány a ca kolik polymeru je na povrchu, jak silnou vrstvu tvoří, je mezi pigmentem a polymerem „nějaká vazba“,
- ✓ str. 56, „Výchozí látky byly homogenizovány 45 min v třecí misce.“ To jste třela „ručně“,
- ✓ spotřeba (adsorbce) oleje na pigment se vyhodnocovala „okometricky“,
- ✓ str. 60, kritická objemová koncentrace pigmentu – závisí/souvisí s velikostí částic,
- ✓ str. 219, „Studium vlivu polymerních nátěrových filmů s obsahem vodivých polymerů na tvorbu *biofilmu*“, proč tato vlastnost není v práci diskutována na rozdíl od dalších, které jsou studovány velice podrobně (zde je pouze odkaz na publikaci, ale není uvedeno kterou),
- ✓ adheze vrstev k ocelovi, jak vypadal povrch panelu, byl drsný a nebo leštěný, jak jste ho analyzovala před depozicí vrstvy,
- ✓ jak byla studována velikost částic pigmentu bez/s polymerem, že ji uvádíte na setinu  $\mu\text{m}$  (např. tab. 43), jaká je chyba měření, z kolika experimentů byla stanovena,

- ✓ jaká je chyba měření: (i) „měrné el. vodivosti“, když v tab. diskutujete rozdíly v řádu jednotek  $\mu\text{S}$ , (ii) „koroze v ploše“ – uvádíte i v řádu setin % (např. tab. 35) a (iii) celková mech. odolnost (tab. 59, děláte rozdíl 100, 99 a 98; dokonce tab. 81 uvádíte hodnotu 97,5).

### **Závěr**

Na závěr svého posudku konstatuji, že i přes uvedené připomínky doktorská práce Ing. Terezy Hájkové splňuje požadavky kladené vysokoškolským zákonem č.111/98Sb. na disertační práci a je v souladu se Studijním a zkušebním řádem Fakulty chemické technologie Univerzity v Pardubicích.

Práci **doporučuji** k obhajobě a po obhajobě **doporučuji** udělení akademického titulu PhD.



.....  
V. Švorčík

V Praze dne 19.7.2018

## Posudek disertační práce

Disertační práce Ing. Tereza Hájkové o názvu

„VLIV POVRCHOVÉ ÚPRAVY VODIVÝMI POLYMERY NA VLASTNOSTI VYBRANÝCH ČÁSTIC“

byla vypracována na Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice v Ústavu chemie a technologie makromolekulárních látek na oddělení nátěrových hmot a organických povlaků.

Hned v úvodu je třeba poznamenat, že se jedná o pracoviště s dlouhodobou tradicí ve výzkumu využití vodivých polymerů v oblasti nátěrových hmot.

S touto skutečností se autorka vyrovnala směřováním práce do oblasti, kterou stávající výzkum dosud nepokrýval a v rámci takto vymezeného tématu dosáhla hodnotných výsledků.

Formální náležitosti z hlediska obsahu (prohlášení o autorství, poděkování, anglický souhrn, seznam klíčových slov, seznam zkratk a symbolů, bibliografické údaje, seznam použité literatury) práce splňuje.

Ke vcelku strážlivě provedené úpravě práce (nerámované tabulky) nemám žádné výhrady. Práce je úpravná a dobře čitelná.

Vlastní práce je při celkovém rozsahu 261 stran členěna méně obvyklým způsobem spočívajícím v tom, že výsledky a jejich diskuze tvoří jednu společnou kapitolu.

Teoretická část je spíše stručnější (28 stran), což v žádném případě nepovažuji za závadu. Široce rozkročené teoretické části nejsou pro pochopení smyslu práce nezbytné a jejich čtení bývá poněkud únavné.

Cíle práce (2 strany) jsou formulovány jasně.

*A) Příprava nových pigmentů na bázi perovskitů, molybdenanů a wolframanů, jejich charakterizace, a výběr pigmentů k provedení povrchové úpravy*

*B) Povrchová úprava částic pigmentů vodivými polymery PANI, PPY a PPDA*

*C) Porovnání antikoročních vlastností pigmentů v závislosti na typu vodivého polymeru a na OKP*

V praktické části jsou obligatorní kapitoly, věnované použitým surovinám a laboratornímu vybavení, pojednány vyhovujícím způsobem a popisu preparačních postupů a použitým zkušebními postupům je věnován dostatečný prostor (36 stran).

Společná výsledková a diskusní část (128 stran) je stylisticky zvládnuta velmi dobře. Byl jsem až překvapen jak dobře se v ní šlo orientovat. Přitom prezentovaných a diskutovaných výsledků obsahuje opravdu hodně.

Při formulaci nátěrových hmot byly zvoleny hodnoty v rozsahu objemové koncentrace pigmentu OKP = 1%, 5%, 10% a 15%. To považuji za zcela dostatečné.

Zatím co polyanilin (PANI), polypyrrol (PPY) byl ve funkci povrchové úpravy antikoročního pigmentu použit již v předcházejících pracích, použití polyparafenylendiaminu (PPDA) je novinkou, která přinesla slibné výsledky.

Kladně hodnotím i výběr použitých pryskyřic (epoxidová pryskyřice rozpouštědlového typu epoxidová pryskyřice vodouředitelného typu, epoxyesterové pryskyřice rozpouštědlového typu), který lze mít za reprezentativní.

Skutečnost, že ve funkci nosiče vodivé povrchové úpravy bylo použito 10 speciálně připravených pigmentů ( $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{SrMnO}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{ZnMoO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{ZnWO}_4$ ) dokladuje snahu autorky o získání zajímavých výsledků.

Dokladem toho, že se to autorce daří, je její úspěšná publikační aktivita uvedená na konci práce.

Protože je zřejmé, že hodnocená práce bezesbytku splňuje požadavky na obsah i podobu disertační práce doporučuji, aby Ing. Tereze Hájkové byl po úspěšné obhajobě udělen doktorský titul (Ph. D.)

V Praze 26. 7. 2018



Doc. Ing. Luboš Svoboda, CSc.

# Oponentský posudek na doktorskou disertační práci Ing. Terezy Hájkové s názvem

## *„Vliv povrchové úpravy vodivými polymery na vlastnosti vybraných částic pigmentů“*

Disertační práce **Ing. Terezy Hájkové** je předložena v rámci studijního programu P2833 Chemie a technologie materiálů, oboru 2808V027 Povrchové inženýrství. Disertační práce v rozsahu 261 stran je členěna do 9 kapitol. Poslední kapitolou jsou přílohy, kde je uvedena rentgenová analýza pigmentů, zbytek příloh (ilustrační obrázky plechů s připravenými nátěrovými hmotami po expozici ve zrychlených korozních zkouškách) je na CD, které je součástí práce.

### SHRNUTÍ DISERTAČNÍ PRÁCE:

Počet stran:	261
Počet obrázků:	49
Počet tabulek:	96
Rozdělení DP:	Souhrn / Summary - 6 stran Obsah - 4 strany Seznam zkratk - 3 strany Seznam obrázků - 2 strany Seznam tabulek - 4 strany Úvod - 2 strany Teoretická část - 28 stran Cíle - 2 strany Experimentální část - 36 stran Výsledky a jejich diskuze - 128 stran Přínosy - 8 stran Závěr - 5 stran Literatura - 6 stran Přílohy - 29 stran (další přílohy jsou pro svou obsáhlost uloženy na CD a přiloženy k disertační práci)

### Cíle práce

Cílem práce byla příprava antikoročních pigmentů a jejich charakterizace, a to konkrétně perovskitů ( $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{SrMnO}_3$ ), molybdenanů ( $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{ZnMoO}_4$ ) a wolframanů ( $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{ZnWO}_4$ ). Tyto vybrané pigmenty byly určeny pro povrchovou úpravu vodivými polymery a to polyanilinem, polypyrrolem a polyparafenylendiaminem. Následovala příprava kompozitních pigmentů (pigment/vodivý polymer) s antikoročními vlastnostmi a použití povrchově upravených pigmentů pro nátěry k ochraně kovových podkladů před korozí. Vlastnosti připravených nátěrových filmů byly testovány v laboratorních podmínkách pomocí mechanických a zrychlených korozních testů. Porovnávaly se tedy jednotlivé pigmenty bez povrchové úpravy a pigmenty s povrchovou úpravou jednotlivých vodivých polymerů.

### Zhodnocení významu pro obor

Přínosné je použití a způsob syntézy antikoročních pigmentů, které neobsahují těžké kovy a jsou tedy pro životní prostředí přijatelné. Syntetizované pigmenty se jeví jako perspektivní z několika hledisek, mezi které patří především jejich vysoká účinnost v porovnání se standardem, nízká účinná koncentrace v nátěrech a rovněž ekologická nezávadnost. Bylo zjištěno, že syntetizované pigmenty

mají vysokou antikoroziční účinnost, srovnatelnou i vyšší v porovnání s průmyslově vyráběnými antikorozičními pigmenty.

### **Vyjádření k postupu řešeného problému, k použitým metodám, ke splnění stanoveného cíle**

V teoretické části doktorandka seznamuje obecně s vodivými polymery a antikorozičními pigmenty. Teoretická část je sestavena logicky a poskytuje dostatečný úvod do zmíněné problematiky. Experimentální část je členěna běžným způsobem a začíná tedy charakteristikou použitých surovin, použitým přístrojovým vybavením. Dále pokračuje syntézou pigmentů a jejich povrchovou úpravou, přípravou nátěrových hmot a zhotovení nátěrových filmů. Postupy přípravy pigmentů, následná povrchová úprava vodivými polymery i příprava nátěrového systému je popsána velmi přesně. Následně se věnuje specifikaci připravených pigmentů na základě fyzikálně-chemických veličin a hodnocení nátěrových hmot pomocí mechanických a zrychlených korozních testů. Podrobně jsou popsány i jednotlivé zkoušky provedené na nátěrových filmech. Výsledky a jejich diskuzi sloučila do jedné kapitoly, což je v jejím rozsahu disertační práce přehlednější.

### **Stanovisko k výsledkům disertační práce a původního konkrétního přínosu studenta**

Hlavním výsledkem této disertační práce je zjištění, že některé připravené pigmenty mají vysokou antikoroziční účinnost, srovnatelnou i vyšší v porovnání s průmyslově vyráběnými antikorozičními pigmenty. Množství pigmentu v nátěrové hmotě pro zajištění vysoké antikoroziční účinnosti je nižší oproti klasickému pigmentu na bázi fosforečnanu zinečnatého, který patří mezi nejrozšířenější antikoroziční pigmenty. Zdají se být tedy perspektivní. Všechny stanovené cíle byly splněny v plném rozsahu.

### **Další vyjádření k systematičnosti, přehlednosti, formální úpravě a jazykové úpravě**

Práce je zpracována v obvyklém řazení kapitol závěrečných prací shrnujících současný stav poznání, definované cíle práce, použité metody zpracování a diskuze dosažených výsledků. Doktorandka rozdělila pro přehlednost výsledky a jejich diskuzi do sedmi částí tak, jak následovaly jednotlivé cíle disertační práce. Vše je doplněno seznamem literárních pramenů (107 odkazů), seznamem obrázků (49 obrázků) i tabulek (96 tabulek), publikační činností studentky a přílohami. Disertační práce je v rozsahu 261 stran a ostatní přílohy jsou z důvodu rozsáhlosti práce uvedeny na přiloženém CD. Osnova je v souladu se zvyklostmi zpracování disertační práce. Výsledky jsou uvedeny přehledně formou tabulek a jejich diskuzí v rámci jedné kapitoly.

V prohlášení autora chybí pasáž, že bere na vědomí zveřejnění práce prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

### **Vyjádření k publikacím studenta**

Seznam publikací svědčí o mimořádné publikační činnosti po celou dobu studia doktorandky. Dokládají to čtyři publikace v odborném časopise, který je indexován v databázi Web of Science (Jimp); dvě publikace v odborném časopise, který je indexován v databázi Scopus (Jsc); jedna publikace v ostatních časopisech (Jrec) a jedna kapitola v knize.

Požadavky kladené na VaV výstupy studentů v rámci doktorského studia byly splněny nad jejich rámeček.

## Jednoznačné vyjádření ohledně doporučení disertační práce k obhajobě

Autorka disertační práce přeloženou prací jednoznačně prokázala schopnost 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 Ing. Tereze Hájkové přiznán titul Ph.D.

### Otázky k disertační práci Ing. Terezy Hájkové

- 1) Z jakého důvodu jste volila téma disertační práce?
- 2) Využívají se vámi připravené pigmenty, nebo pigmenty podobného typu jako antikoroziní pigmenty nebo jako jiné složky v průmyslové praxi v nátěrových hmotách?
- 3) K čemu se používají vodivé polymery a proč byly vybrány zrovna tyto? Jaké je teoretické nebo praktické využití vodivých polymerů nebo jejich solí?
- 4) Lze připravit vodivé polymery i jiným způsobem než oxidativní polymerizací?
- 5) Jak vidíte ekonomickou situaci a cenovou dostupnost případné výroby povrchově upravených pigmentů?
- 6) Jaká je dostupnost použitých výchozích látek ve vaší práci?
- 7) Jak si vysvětlujete působení vodivých polymerů na protikoroziní ochranu?
- 8) Proč se vodivé polymery nepřidávají do nátěrového systému ve větším množství?

V Pardubicích dne 22. července 2018

