

## OPONENTSKÝ POSUDEK

Oponovaná práce: Disertační práce, Univerzita Pardubice,  
Fakulta chemicko-technologická,  
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Název práce: Vývoj nových bispidonových komplexů železa využitelných jako sikativa  
v oxidačně zasychajících nátěrových hmotách

Autor práce: **Ing. Martin Křížan**

Vedoucí práce: Prof. Ing. Jaromír Vinklárek, Dr.

Školitel specialista: Ing. Jan Honzíček, Ph.D.

Autor posudku: Ing. Jarmila Vlasáková, Ph.D.

### 1. Zhodnocení průběhu, výsledků a splnění cílů práce

Hlavním cílem disertační práce Ing. Martina Křížana bylo připravit nové bispidonové komplexy železa s dobrou rozpustností v organických rozpouštědlech využitelné jako sikativy v oxidačně zasychajících nátěrových hmotách.

Nejprve byly připraveny tři různě substituované bispidonové ligandy, které byly dále použity na přípravu dvou sikativů. Předpokládaná struktura meziproductů a výsledných produktů byla ověřena pomocí vhodných analytických metod (hmotnostní spektroskopie, infračervená spektroskopie, Ramanova spektroskopie, NMR spektroskopie, rentgenostrukturní analýza, magnetická susceptibilita).

Sikativační aktivita nově vyvinutých sikativů byla testována ve třech alkydových pryskyřicích modifikovaných sójovým olejem s různou olejovou délkou ze sortimentu Spolchemie Ústí nad Labem. Jako standard pro hodnocení zasychání a protvrdání filmů byl zvolen kobaltnatý sikativ v koncentraci doporučené výrobcem. Průběhy zasychání filmů byly dále porovnány se systémy, které obsahovaly komerčně dostupný sikativ na bázi železa od firmy OMG Borchers.

Disertační práce je uspořádána do odpovídajících částí. První částí práce je rešerše zaměřená na využití alkydových pryskyřic. Obsáhlejší kapitola je věnována alkydům šetrnějším nebo neškodným k životnímu prostředí. Patří sem alkydové emulze, alkydy s vysokým obsahem sušiny a dále modifikované typy. Podrobně je popsáno zasychání alkydových pryskyřic pomocí sikativů, rozdělení sikativů a jejich vliv na průběh zasychání

alkydových systémů. Druhá část práce je věnována experimentální práci. Její součástí je popis použitých surovin a chemikálií, postup syntézy a charakterizace bispidonových komplexů železa.

Výsledky a diskuse jsou obsahem závěrečné části disertační práce a tvoří velmi rozsáhlou kapitolu. Bylo nutné optimalizovat koncentraci sikativů pro dosažení výsledků srovnatelných se standardem, kterým byl Co-Nuodex. Sikativy, přestože jsou v nátěrových hmotách obsaženy ve velmi malé koncentraci, jsou vzhledem ke své funkci její nepostradatelnou součástí. Doposud používaný kobaltnatý sikativ je v nátěrových hmotách, díky své toxicitě, nahrazován sikativy na bázi manganu, železa či vanadu. Každý z těchto vyjmenovaných typů sikativů je vhodný vždy pro konkrétní typ pryskyřice a vždy je nutné optimalizovat jeho doporučené množství. Výsledky měření dokazují, že s vyvinutými typy sikativů na bázi železa lze dosáhnout srovnatelných vlastností jako s kobaltnatým sikativem. Disertační práce obsahuje seznam tabulek a obrázků pro lepší orientaci v takto rozsáhlé práci.

## **2. Připomínky a dotazy**

K práci nemám žádné závažné připomínky. Pouze bych doporučila měřit tvrdost filmů ve vybraném intervalu častěji, ne pouze po 5 dnech a pak až po 100 dnech, dále mít hodnoty tvrdosti filmů vždy svázané s naměřenou tloušťkou suchého filmu. Chybí mi měření tvrdosti filmů systémů, které obsahují komerční sikativ na bázi železa. Tento sikativ také obsahuje bispidonový komplex železa, ověřil by se vliv využití dlouhého rozvětveného alkydového zbytku jako ligandu na vlastnosti nátěrového filmu. Srovnáván byl pouze průběh zasychání a to s velmi nízkou tloušťkou suchého filmu. Bylo použito natahovací pravítko se štěrbinou 76  $\mu\text{m}$ , čemuž při sušině alkydu 60 % odpovídá tloušťka suchého filmu maximálně 20  $\mu\text{m}$ . Dále si dovoluji upřesnit informaci ohledně používaných norem. Zasychání pomocí cigaretového papírku bylo sice zrušeno, ale bylo nahrazeno normou ČSN EN ISO 3676, kde je místo cigaretového papírku použita PAD gáza. Norma ČSN EN ISO 1517, zasychání balotina, zrušena nebyla. Souhlasím s využitím B. K. drying time recorder, není ale možné konstatovat, že zrušená norma byla nahrazena touto metodikou. Výsledky těchto metodik v mnoha případech nekorespondují.

### 3. Celkové zhodnocení práce


Cíle disertační práce byly splněny. Při řešení bylo použito moderních instrumentálních metod, hodnocení nátěrů bylo prováděno podle norem používaných v lakařském průmyslu. Úprava disertační práce a formální náležitosti práce jsou na požadované úrovni. Disertační práce je zpracována svědomitě, s přehledně uspořádanými výsledky a s minimem pravopisných chyb.

### 4. Závěr

*Předloženou disertační práci Ing. Martina Křížana doporučuji k obhajobě.*

Pardubice, 28.8. 2019

Jarmila Vlasáková



## Oponentský posudek disertační práce

Ing. Martina Křižana s názvem:

### **Vývoj nových bispidonových komplexů železa využitelných jako sikativa v oxidačně zasychajících nátěrových hmotách**

#### *a) Aktuálnost tématu*

Disertační práce se věnuje otázce náhrady kobaltových sikativ pro nátěrové hmoty na bázi alkydových pryskyřic. V současnosti používaná sikativa na bázi sloučenin kobaltu jsou totiž reprotoxická, existuje podezření na jejich karcinogenitu a mohou představovat ekologickou zátěž.

#### *b) Cíle práce a jejich splnění*

Práce se věnuje hledání nových sloučenin na bázi bispidonových komplexů dvojmocného železa s vysokou sikativační aktivitou. Cílem je vyvinout sloučeniny, které by byly schopné nahradit kobaltnaté sikativy (účinnost syntetizovaných komplexů je v práci srovnávána s komerčním sikativem Co-Nuodex) a dále by měly výhodnější užitné vlastnosti ve srovnání s komerčním Fe-bispidonovým sikativem BORCHI@OXY-Coat(Fe), zejména lepší rozpustnost v nátěrové hmotě, či nižší citlivost na tzv. přesikativování systému. Cíle práce jsou definovány až před experimentální částí práce na str. 48. Z dat uvedených v disertaci lze vyčíst, že cíle byly splněny - byly připraveny tři bispidonové komplexy Fe(II), z nichž dva vykazovaly lepší sikativační schopnosti než standardní sikativum na bázi kobaltu Co-Nuodex a ve srovnání s BORCHI@OXY-Coat(Fe) vykazovaly širší koncentrační rozpětí pro optimální zasychání zkoumaných nátěrových hmot.

#### *c) Použité metody*

Byly syntetizovány celkem tři bispidonové komplexy, které byly přidávány do třech alkydových pryskyřic lišících se olejovou délkou. Sikativační aktivita byla testována několika metodami – měření doby zasychání, tvrdost výsledného filmu, kinetika zasychání byla monitorována technikami FTIR, nasazena byla technika 2D korelační analýzy těchto spekter. Tato stránka práce svědčí o adekvátním zvládnutí interpretace výsledků širokého spektra různých technik.

#### *d) Formální úroveň disertačního spisu*

Formální a jazyková úprava je na dobré úrovni zejména v teoretické části práce, která je téměř prostá překlepů a jazykových nedostatků. Na druhé straně v experimentální části práce již je těchto nedostatků podstatně více. Namátkou lze uvést na str. 35 kobaltnaté sikativy, jedná se ovšem o komplexy trojmocného kobaltu, str. 51 elektronická absorpční spektra (elektronová), standardní skleněná kyveta (standardní), korelace na diamagnetický příspěvek (korekce), str. 59: My jsme se rozhodly metodu syntézy modifikovat, str. 71: zřejmí vliv, str. 80: jsme získaly, str. 80: kinematika zasychání apod.

*e) Výsledky disertační práce, nové poznatky a přínos k současnému vědeckému poznání*

Disertační práce přináší nové poznatky, které již byly komunikovány ve dvou impaktovaných člancích v časopisech Progress in Organic Coatings a Inorganica Chimica Acta. M. Křížan je hlavním autorem obou prací. Publikační aktivita je tedy zcela adekvátní kritériím kladeným na postgraduální studium. Syntetizované látky vykazovaly vysokou sikačivací aktivitu, experimentálně byla stanovena kinetika vysychání studovaných alkydové pryskyřice. 2D FTIR analýzy umožnily získání informací o mechanismu sikačivacího účinku.

**Otázky a připomínky:**

1. Str. 21: Co je míněno paměťovými efekty?
2. Str. 33: Není vysvětleno, co je míněno fúzí ve větě „Tato reakce probíhá při nižší teplotě, než při fúzi“.
3. Str. 83: Věta ...reverzibilní redox systém je dostatečně silný, aby mohl generovat radikály, schopné tvořit ROOH...není korektní.
4. Můžete stručně popsat metodu stanovení rychlosti zasychání pojiva pomocí balotiny a cigaretového papírku?
5. Lze u navrhovaných posoudit ekonomickou stránku věci? Jaká by byla cena ve srovnání s běžnými sikačivými na bázi kobaltu (např. Nuodex 2) nebo železa (BORCHI®OXY-Coat(Fe))?

**Závěr:**

Závěrem lze konstatovat, že student prokázal tvůrčí vědecké schopnosti v dané oblasti výzkumu. Práce splňuje požadavky kladené na disertační práce v oboru jak po stránce odborné úrovně, tak i svým rozsahem.

**Proto bez výhrad doporučuji, aby se předložená disertační práce stala podkladem pro řízení ve věci získání titulu Ph.D. pro Ing. Martina Křížana**

V Olomouci dne 5. 9. 2019



Doc. RNDr. Jan Hrbáč, Ph.D.

## OPONENTNÍ POSUDEK DISERTAČNÍ PRÁCE

Student: **Ing. Martin Křížan**  
Oponent: **doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**  
Téma: **Vývoj nových bispidonových komplexů železa využitelných jako sikativa v oxidačně zasychajících nátěrových hmotách**

Povrchové úpravy tradičních materiálů pomocí polymerních nátěrových hmot jsou jednou z efektivních cest, jak modifikovat vlastnosti finálních výrobků směrem k požadavkům uživatele. Vývoj a modifikace alkydových nátěrových hmot má svou pevnou pozici ve výzkumu Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice a disertační práce Ing. Martina Křížana toto téma vhodně rozvíjí. Během zasychání alkydových nátěrových hmot dochází k procesu autooxidace, který má za následek vznik trojrozměrné makromolekulární sítě, díky níž se výsledný povrch stává stabilním, a to jak z pohledu chemického, tak i z pohledu fyzikálně mechanického. Samovolná autooxidace je ovšem proces velmi zdlouhavý, proto se využívá celá řada katalyzátorů nazývaných sikativa, majících za úkol proces jednak zrychlit, ale dále pak zajistit přiměřenou homogenitu vzniklé sítě v celé tloušťce povrchové vrstvy. V současnosti nejběžněji využívanými sikativy jsou karboxyláty kobaltu, u kterých lze očekávat nepříznivý legislativní vývoj, jelikož byla doložena jejich potenciální reprotoxická a karcinogenní. Student se ve své disertační práci proto pokusil nalézt, syntetizovat a odzkoušet jako alternativu kobaltnatým sikativům bispidonové komplexy železa.

Členění disertační práce je tradiční - obecný úvod následuje teoretická část, poté formulace cílů a záměrů, dále pak experimentální část, výsledky a diskuse a vše je shrnuto v závěru. Teoretická část začíná historickým exposé do vývoje alkydových pryskyřic a dále se již věnuje současným problémům, které představuje jednak formulace systémů s nízkou koncentrací organických těkavých složek, dále porozumění chemismu zasychání alkydových pryskyřic a možnosti katalýzy vzniku homogenní trojrozměrné makromolekulární sítě pomocí povrchových, sekundárních a pomocných sikativ. Zvláštní kapitola je zde věnována 2D korelaci infračervených spekter, která je v práci využita pro charakterizaci procesu zasychání alkydových pryskyřic. Celá teoretická část je napsána srozumitelně a řádně odcitována, přičemž překlepů, chyb a formulačních nešikovností se vyskytuje velmi málo. Student

jednoznačně dokázal, že se v dané problematice výborně orientuje a je schopen zkompileovat přehledný text. V experimentální části je popsáno široké spektrum metod, které jsou využity jednak pro popis vzniklých sloučenin, ale taktéž pro sledování procesu autooxidace, kinetiky zasychání a výsledných vlastností alkydových filmů. Dále je pečlivě popsána syntéza a charakterizace bispidonových prekurzorů následovaná krokem syntézy bispidonů a zakončená syntézou bispidonových komplexů železa. Tato část je sepsána s vhodnou mírou detailu, který dává možnost jednotlivé experimenty jednoznačně zopakovat.

V rámci výsledků a diskuse je nejprve popsána struktura meziproduktů a finálních komplexů železa a dále se již tato část zabývá vývojem mechanických vlastností pryskyřic s krátkým, středním a dlouhým sójovým alkydem při jejich zasychání s použitím syntetizovaných bispidonových komplexů železa. Kinetika autooxidace těchto filmů je následně sledována a důkladně analyzována pomocí infračervené spektroskopie s finální 2D korelační analýzou. Tato část je napsána velmi kvalitně a argumentace je vedena s potřebným detailem a zároveň nadhledem nad studovanou problematikou. Snad jen od 2D korelační analýzy bylo možné očekávat, na základě jejího popisu v teoretické části, většího přínosu v porozumění komplexního děje síťování alkydových pryskyřic.

Závěr, kromě shrnutí celé práce, přináší taktéž jednoznačné konstatování, že připravené bispidonové komplexy železa vykazují podobné výsledky jako komerční Co-Nuodex, ovšem při nižší koncentraci a příznivějších environmentálních dopadech. Komerční sikativum na bázi železa, BORCHI OXY - Coat umožňuje přípravu alkydových filmů, jejichž vlastnosti jsou srovnatelné s vlastnostmi filmů připravených za použití syntetizovaných bispidonových komplexů železa.

K celé práci mám následující dotazy a komentáře:

1. Na str. 21 na obr. 1 je popsána tvorba filmu alkydových pryskyřic. Domnívám se, že pojem „rozpouštědlo“ by měl být důsledně využíván u roztokových nátěrů, nikoliv u disperzních systémů. Pojem „rozpouštědlo“ je takto použit i v dalším textu.
2. Na str. 23 je uvedeno, že „snížení teploty skelného přechodu pryskyřice vede ke snížení viskozity“. Teplota skelného přechodu je pouze fyzikální vlastnost polymeru a sama o sobě nemůže ovlivňovat jinou fyzikální vlastnost, viskozitu. Bylo by tedy vhodné uvést, co v tomto případě řídí jak teplotu skelného přechodu, tak i viskozitu.

3. Na str. 28 je správně uvedeno, že proces autooxidace je obecně vnímán jako degradační proces a proto jsou v potravinářství, ale taktéž u celé řady polymerních materiálů využívány antioxidanty, které mají zvýšit životnost výrobků. Jak se stabilizují alkydové nátěry? jakou úlohu hrají sikativa při povětrnostním stárnutí těchto nátěrů?
4. Na str. 49 je popsán způsob tvorby zkratk jednotlivých alkydových pryskyřic modifikovaných sójovými oleji, kdy číslo za úvodním písmenem „S“ se vztahuje k olejové délce. Není zřejmé, proč v případě S50 není uvedeno 47 a v případě S60 číslo 62.
5. Na str. 67 a ještě několikrát je v textu uvedeno, že připravené sloučeniny jsou „kanárkově žluté“. Ačkoliv toto tvrzení dokáže vykouzlit úsměv na obličej čtenáře, bylo by vhodné barvu buďto exaktně definovat, nebo nepřipodobňovat jedincům z řádu pěvců.
6. V tab. 5 na str. 72 jsou srovnávány vlastnosti připravených filmů se syntetizovanými bispidonovými komplexy železa spolu s vlastnostmi filmů s komerčními sikativy. Bohužel tabulka (stejně jako další v textu) neuvádí relativní tvrdost filmů s BORCHI OXY - Coat, což značně limituje možnost posoudit, zdali vlastnosti získaných filmů s novými sikativy budou mít podobné/lepší/horší užité vlastnosti s komerčně dostupnými systémy.
7. Nejen závěr, ale i další části textu přinášejí otázku, zdali připravená sikativa jsou předmětem ochrany duševního vlastnictví a dále pak, zdali byla testována, případně je v dalším plánu testovat povětrnostní stárnutí alkydových pryskyřic s připravenými sikativy.

Zmíněné dotazy a komentáře se nesnaží zpochybnit kvalitu předložené disertační práce, nýbrž pomoci studentovi v přípravě obhajoby. Závěrem mohu jednoznačně konstatovat, že doporučuji přijmout práci k obhajobě.

V řeckém Metamorfozi, 20. 8. 2019



Roman Čermák