

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: **Studium komplexů vanadu využitelných jako sikativy pro alkydové nátěrové hmoty**

Autor práce: **Ing. Iva CHARAMZOVÁ**

Školitel: Prof. Ing. Jaromír VINKLÁREK, Dr.

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

Autor posudku: Dr. Ing. Petr ANTOŠ, Ph.D., EUR ING, EurChem

Vypracováno v: Kralupech nad Vltavou, 19. 6. 2020

1. Zhodnocení průběhu, výsledků a splnění cílů práce

Komplexní sloučeniny s vanadem byly již v minulosti na Ústavu chemie a technologie polymerů studovány. Smyslem je hledání vhodné náhrady za nejběžněji používaný sikativ 2-ethylhexanoát kobaltnatý.

V rámci disertační práce bylo syntetizováno celkem 11 nových sloučenin vanadu, které byly charakterizovány standardními analytickými metodami. Pomocí rentgenové strukturní analýzy byla popsána struktura čtyř připravených monokrystalů. Sikativační aktivita byla studována pro 14 vybraných komplexních sloučenin, které ve své struktuře obsahovaly tři typově odlišné skupiny ligandů. V prvních dvou skupinách se jednalo o chelatující dithiokarbamátové a acetylacetonátové ligandy. V třetím případě byla syntetizována skupina sloučenin s kompenzujícími anionty sulfonových kyselin, kde koordinační okolí atomu vanadu tvořily převážně molekuly vody, jakožto neutrální ligandy. Během testování sikativační aktivity bylo zjištěno, že schopnost akcelarovat autooxidační reakce vykazují jak sloučeniny vanadu v oxidačním stavu +V, tak +IV. Většina připravených komplexů vykazuje srovnatelnou nebo vyšší sikativační aktivitu v alkydových pryskyřicích ve srovnání s komerčním kobaltnatým sikativem, a to při použití v poloviční koncentraci.

Sloučeniny vanadu s dithiokarbamatovými ligandy prokázaly vysokou sikativační aktivitu v rozpouštědlové alkydové pryskyřici střední olejové délky, kdy byl jako nejúčinnější derivát vybrán komplex s morfolinovým substituentem v koncentraci 0,06 % hmotn.

V rámci práce bylo pro stanovení sikativační aktivity substituovaných acetylacetonátů oxidovanadičitých využito jako rozpouštědla dimethylsulfoxidu. Dobrá rozpustnost sloučenin umožnila testování jejich katalytické aktivity ve čtyřech rozpouštědlových alkydových pryskyřicích s různou olejovou délkou.

V poslední části experimentálního výzkumu, byla syntetizována řada sedmi oxidovanadičitých derivátů sulfonových kyselin. Studium sikativační aktivity odhalilo vynikající katalytickou aktivitu pro pět studovaných derivátů v rozpouštědlové alkydové pryskyřici střední olejové délky. Nejúčinnějším a nejperspektivnějším sikativem byl p-toluensulfonát oxidovanadičitý v optimální koncentraci 0,03 % hmotn.

Sikativační aktivita komplexu proto byla studována na celé škále alkydových pryskyřic. Jednalo se o čtyři rozpouštědlové alkydové pryskyřice s různou olejovou délkou, šest vysokosušivých alkydů a dvě alkydové pryskyřice modifikované jinými monomery.

Pomocí infračervené spektroskopie byly stanoveny kinetické parametry autooxidačního procesu katalyzovaného sikativem pro devět vybraných alkydových pryskyřic.

Pro srovnání byla provedena měření i se standardním kobaltnatým sikativem, jehož mechanismus působení v průběhu autooxidačního procesu byl na první pohled rozdílný. Při studiu vlivu koncentrace sikativu na rychlost autooxidačních reakcí ve velmi tenkých filmech bylo zjištěno, že vanadičitý sikativ urychluje autooxidační proces již od počátku měření, zatímco při použití kobaltnatého sikativu je rychlost těchto reakcí na počátku měření zanedbatelná.

V některých případech tak dosáhl systém padesátiprocentní konverze ve stejný čas pro oba testované sikativy, i když byla rychlost autooxidace díky nižší optimální koncentraci vanadičitého sikativu méně jak poloviční. Rozdílný mechanismus působení obou sikativů byl dále sledován ve vyšších tloušťkách daných formulací, kde již nejsou zachovány ideální podmínky pro síťování. Způsob, kterým vanadičitý komplex urychluje síťování alkydových pryskyřic, ho řadí mezi tzv. hloubkově-působící sikativy. Nižší rychlost a průběh autooxidačních reakcí umožňuje vytvrzování alkydových pryskyřic mnohem více homogenním způsobem, než je tomu pro kobaltnatý sikativ, a to většinou až do velmi vysokých vrstev. 2-ethylhexanoát kobaltnatý je naopak řazen mezi tzv. povrchově-působící

sikativy. Urychluje vytvrzování alkydové pryskyřice vysokou rychlostí, což má za následek vytvoření velmi tenké polymerní vrstvy na povrchu natřené vrstvy. Ta však tvoří mechanickou bariéru, která brání následné difuzi kyslíku do spodních vrstev nátěru. Tento jev má za následek výrazné prodloužení doby síťování, nebo dokonce pouze částečné vytvrzení polymerní vrstvy. K celkovému vytvrzení studované formulace tak při použití kobaltnatého sikativu dochází pouze u nátěrů s nižší tloušťkou. Ze získaných výsledků lze usuzovat, že všechny testované sloučeniny vanadu mohou být využity jako potenciální náhrady 2-ethylhexanoátu kobaltnatého. Nejperspektivnějším sikativem se zdá být p-toluensulfonát oxidovanadičítý.

2. Připomínky a dotazy

- a) Totožné koncentrace sikativu v hmotnostních procentech jsou udávány v textu jako koncentrace sikativu, v tabulkách jako procenta kovu, co tedy platí?
- b) Funkční náhrada kobaltnatých sloučenin v alkydových nátěrových hmotách vanadičitými sloučeninami je možná, jak vychází náhrada ekonomicky při použití výchozích sloučenin technické kvality?

3. Celkové zhodnocení práce

Výsledky práce svým obsahem naplňují cíle disertační práce. Při řešení úkolů práce bylo použito odpovídajících metod zkoumání. Předložená práce byla zpracována pečlivě s přehledně uspořádanými výsledky, které byly v dostatečné míře diskutovány. Výsledky práce byly publikovány v odborném tisku dle předpisů univerzity pro doktorské studium. Disertační práce je členěna do standardních částí, obsahující současný stav výzkumu, stanovené cíle, použité metody zkoumání, výsledky a jejich diskusi, přínosy a závěr práce. 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 doporučuji k obhajobě. Po úspěšném obhájení navrhuji, aby byl Ing. Ivě Charamzové přiznán titul Ph.D.

Ústí nad Labem, 19. 6. 2020

Petr Antoš



OPONENTNÍ POSUDEK DISERTAČNÍ PRÁCE

Student: **Ing. Iva Charamzová**
Oponent: **prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**
Téma: **Studium komplexů vanadu využitelných jako sikativy pro alkydové nátěrové hmoty**

Polymerní materiály mají řadu unikátních vlastností, díky kterým si za posledních více než 100 let našly cestu do mnoha aplikací. V některých případech lze ovšem narazit na jejich limity. Oproti tradičním konstrukčním materiálům, jako jsou např. kovy, vykazují polymerní materiály obecně nižší mechanické vlastnosti. Z trochu jiného pohledu zase může představovat jejich limit surovinová základna pro výrobu, kterou tvoří majoritně ropa, tedy neobnovitelný zdroj. Ovšem i v případě použití kovů nebo obnovitelných zdrojů, jako je např. dřevo, mohou polymerní materiály výrazně vylepšit užité vlastnosti konečných výrobků. Tenké polymerní filmy mohou změnit jak estetickou kvalitu, tak i životnost či některé povrchové vlastnosti materiálů, na kterých jsou nanášeny. Výzkum a vývoj nátěrových hmot je dlouhodobě doménou Univerzity Pardubice a její Fakulty chemicko-technologické. Alkydové pryskyřice mezi nátěrovými hmotami představují významnou surovinovou základnu. Tvorba odolného filmu z těchto polymerů je spojena s oxopolymeračními reakcemi vedoucími k zesíťování. Kinetika a heterogenita tohoto procesu je řízena katalyzátory (sikativy), z nichž nejrozšířenějším je 2-ethylhexanoát kobaltnatý, který je klasifikován jako toxická sloučenina s celou řadou negativních environmentálních aspektů. Disertační práce Ing. Ivy Charamzové v tomto ohledu vhodně navazuje na dosavadní vědecký potenciál pracoviště a snaží se přispět k hledání vhodné alternativy kobaltnatých derivátů výzkumem v oblasti komplexních sloučenin vanadu. Disertační práce je zpracována s tradičním členěním. Obecný úvod následuje teoretická část, poté jsou vymezeny cíle práce, načech experimentální část a výsledky a diskuse dávají možnost posoudit naplnění vytyčených cílů. Práce je zakončena krátkým závěrem, v němž je uveden i přínos pro praxi. Vyjma anglického abstraktu je práce napsána v jazyce českém, a to na vynikající úrovni s nízkým výskytem překlepů, gramatických chyb a neobratných formulací. Co se grafického zpracování týče, všechny uvedené obrázky vykazují výbornou kvalitu a vhodně doprovázejí text.

Drobným nedostatkem se může zdát použití barev v grafech, a to v případě, že čtenář má k dispozici pouze černobílou kopii.

Teoretickou část tvoří čtyři podkapitoly. První podkapitola se věnuje alkydovým pryskyřicím, jejich syntéze, složení, vlastnostem a možností jejich modifikace dalšími monomery. V druhé podkapitole jsou popsány katalyzátory oxopolymeračního síťování alkydových pryskyřic, přičemž zvláštní pozornost je věnována sikativům na bázi vanadyl acetylacetonátu a dithiokarbamátovým komplexům vanadu. Třetí podkapitola definuje rámec experimentálních metod sloužících jednak k popisu organických sikativů (elektronová paramagnetická rezonance, rentgenová strukturní analýza, hmotnostní spektrometrie), jejich tepelné stability (termogravimetrie), ale také sledování kinetiky oxopolymeračního síťování (infračervená spektroskopie). Konečně čtvrtá podkapitola se věnuje popisu oxopolymeračního síťování. Celá teoretická část je napsána velmi srozumitelně a řádně odcitována. Studentka jednoznačně dokázala, že se v dané problematice výborně orientuje a je schopna zkompileovat přehledný text.

Experimentální část má rozsah 29 stran a je rozčleněna na 4 podkapitoly. První podkapitola popisuje výchozí chemikálie pro syntézu sikativů, ale také komerční alkydové pryskyřice použité pro testování aktivity připravených sloučenin. Krátká druhá podkapitola přináší přehled 14 sloučenin, které byly syntetizovány a testovány jako sikativy. Ve třetí kapitole je detailně popsán postup syntézy komplexů vanadu a jejich struktura. Čtvrtá kapitola se věnuje popisu přípravy a charakterizace nátěrových filmů, ve kterých byly testovány nově připravené komplexní sloučeniny vanadu. Popis experimentů, který přináší experimentální část, je napsán s cílem, aby bylo možné provedené syntézy a měření v budoucnu kdykoliv zopakovat.

Navazující část přináší výsledky a diskusi s rozsahem 57 stran a členěním na 3 podkapitoly. První podkapitola se zabývá komplexy vanadu s dithiokarbamátovými ligandy. Všechny připravené sloučeniny jsou zapracovány do modelové pryskyřice S471 a tyto systémy jsou testovány jak z pohledu procesu zasychání, tak i tvrdosti připravených filmů. Je zde ukázáno, že připravené komplexy vanadu s dithiokarbamátovými ligandy mají dobrou sikativační aktivitu, povětšinou lepší ve srovnání s kobaltnatým sikativem. Druhá podkapitola se věnuje komplexům vanadu se substituovanými acetylacetátovými ligandy jejichž sikativační aktivita je testována hned v několika alkydových pryskyřicích a opět srovnána s kobaltnatým standardním sikativem. I v tomto případě si připravené sloučeniny obecně vedou lépe než

kobaltnatý sikativ. Nejrozsáhlejší třetí podkapitola se zabývá komplexními sloučeninami vanadu s kompenzujícími solemi sulfonových kyselin. Oproti předchozím dvěma kapitolám je experiment rozšířen pro p-toluensulfonát oxidovanadičitý o studium kinetiky oxopolymeračního síťování na široké škále alkydových pryskyřic.

V poslední části je provedeno závěrečné shrnutí celého textu, které přináší konstatování, že část výsledků je již chráněna národním patentem, jehož vlastníkem je Univerzita Pardubice. V závěru je taktéž konstatováno, že podrobně testovaný sikativ p-toluensulfonát oxidovanadičitý má velký potenciál nahradit toxický a environmentálně nevýhodný 2-ethylhexanoát kobaltnatý.

K celé práci mám následující dotazy a komentáře:

1. Obsah kovu, který je součástí studovaných sikativů, je vyjadřován v hm.% vzhledem k sušině alkydových pryskyřic. Domnívám se, že by bylo vhodnější vyjadřovat jeho molární koncentraci, neboť aktivita příslušné sloučeniny se odvíjí spíše od počtu atomů kovu než od hmotnosti sloučeniny.
2. Jako základní alkydová pryskyřice pro všechny experimenty byla zvolena S471. Můžete vysvětlit tuto volbu?
3. Výsledky analýz jsou povětšinou zaokrouhlovány na jedno desetinné místo (doba zasychání, relativní tvrdost atd.). Můžete vysvětlit, díky čemu očekáváte chybu měření v řádu 10^{-1} ? Byla provedena studie reprodukovatelnosti a opakovatelnosti?
4. Výsledky a diskuse přináší text, který se věnuje takřka výhradně popisu výsledků. Můžete se pokusit o vysvětlení rozdílu aktivit jednotlivých sikativů lišících se od sebe buďto ligandy resp. kompenzujícími solemi sulfonových kyselin?

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

Ve Zlíně, 21. 6. 2020


Roman Čermák