

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta aplikované informatiky

Studijní program: Inženýrská informatika (P3902)

Studijní obor: Inženýrská informatika (3902V023)

Školitel: doc. RNDr. Vojtěch Křesálek, CSc.

Posudek doktorské disertační práce

Ing. Michaela Mikuličová – Využití luminiscenční spektroskopie pro studium kinetiky vytvrzování epoxidových pryskyřic

Uchazečka Ing. Michaela Mikuličová předložila práci na shora uvedené téma, které podle mého názoru patří mezi významné úkoly polymerní chemie. Je to jedna z moderních metod sledování polymerací fotochemickými metodami, zde využívající fotoluminiscenci. Jak doktorandka konstatuje, metodu mohla použít, protože přístroje pro měření uvedenou metodou jsou na fakultě k dispozici. To proto také umožnilo metodu využít bez překážek ke zpracování zadaného tématu.

Luminiscenční spektroskopie patří mezi citlivé, rychlé a neinvazivní fotochemické metody. Zde metoda byla využita pro rychlé průběžné sledování doby vytvrzování epoxidových pryskyřic.

Předložená práce je členěna do obvyklých kapitol, kde v úvodu zavádí čitatele do teoretických principů užívané metodiky. Dále svou pozornost obrací na epoxidové pryskyřice, které jsou materiálem zpracování. Všímá si rozlišení typů polymerů a podrobněji se zaměřuje na termosety a mezi nimi na typy reaktivních pryskyřic s důrazem na epoxidové pryskyřice, zejména epoxidy na bázi bisfenolu A, které jsou centrem jejího zájmu. V návaznosti na to se zabývá popisem možností vytvrzování epoxidových pryskyřic. Další kapitoly se zabývají fyzikálními principy vytvrzování polymerů, včetně kinetiky vytvrzování.

Doktorandka vycházela ze současného stavu poznání a podle zadání se zaměřila na použití bezkontaktní metody a doporučení v literatuře k použití luminiscenční spektroskopie. Zatím stojí také informace o využívání takové metodiky u epoxidů s širokým využíváním v automobilovém a leteckém průmyslu, sportovních potřeb a hraček, kde se metodika sledování pomocí luminiscenční spektroskopie užívá.

Široký záběr doktorandky lze vysledovat v kapitole, kde zpracovává teoretické podklady pro svou doktorskou práci. Vytváří podklad pro popis kinetiky a modelování průběhu reakcí.

Dále následuje experimentální část s popisem měření a prezentací a podrobném popisu způsobů vyhodnocování naměřených hodnot a vysvětlením výsledků vlastního měření. Z pozorování vyplynulo, že pro různé druhy epoxidů před měřením je nutný podrobnější průzkum pro volbu vlnové délky pro konkrétní měření emisí. Popis je jasný a podrobný postup je možné klasifikovat jako správný a vedoucí k žádaným výsledkům. Navíc

doktorandka v závěru jasně vymezuje a doporučuje metodiku jen pro určité definované typy epoxidových pryskyřic.

- Má otázka se může vztahovat ke konkrétnímu výběru epoxidových pryskyřic vybraných pro experimenty a vybrané tvrdidlo a právě jeho použití ke tvrzení vybraných epoxidových pryskyřic s ohledem na jeho strukturu.
- Další otázka se týká upřesnění zvoleného definovaného způsobu promíchání a homogenizace reakčních složek a její zachování pro všechna provedená měření vzhledem k fyzikálním vlastnostem složek, když poměr epoxid : tvrdidlo = 100 : 6,5.
- V práci na str. 51 uvádíte jednu křivku závislosti intenzity fotoluminiscence na čase pro různé vlnové délky. Kolikrát jste prováděla měření s jednotlivými polymery?
- Pro měření se odebíraly vzorky v časových intervalech. Jak se zabezpečilo odebírání stejných množství vzorků.
- Při popisu chemické reakce dianu s epichlorhydrinem mne napadá otázka, kam byste sáhla (do typů jakých sloučenin), kdybyste se chtěla vyhnout použití zmíněného tvrdidla triethylentetraminu a proč.
- V textu při vyhodnocování spekter se objevuje pojem „kovový substrát“ – vysvětlíte tento pojem.

Celá práce je zpracována a graficky pěkně upravena bez chyb, doprovázena bohatým seznamem použité literatury, kde dominují odkazy do zahraničních zdrojů.

Pro celkové posouzení provedené práce je nutné připomenout, že výsledky byly prezentovány na několika konferencích a v konferenčních sbornících a vypíchnout skutečnost, že jsou zde již publikované výsledky v zahraniční literatuře. Tam bych rád vyzvedl její publikaci s vedoucím práce v časopisu *Polymer Testing*, 86, 2020 a podanou práci v recenzním řízení v *Journal of Polymer Science* (ISSN 2642-4150).

Disertační práce splňuje podmínky uvedené v paragrafu 47 odst. 4 zákona o vysokých školách č.111/1998 Sb. a proto doporučuji předloženou práci Ing. Michaely Mikuličové k obhajobě předložené práce a po úspěšné obhajobě k udělení vědecké hodnosti Ph.D.

V Brně, 11.1.2023

Prof. RNDr. Milan Potáček, CSc.,

pověřený oponent

Posudek doktorské disertační práce

na téma

Využití luminiscenční spektroskopie pro studium kinetiky vytvrzování epoxidových pryskyřic

(Use of Luminescence Spectroscopy to Study the Cure Kinetics of Epoxy Resins)

Autor: Ing. Michaela Mikuličová

Studijní program: Inženýrská informatika (P3902)

Studijní obor: Inženýrská informatika (3902V023)

Školitel: doc. RNDr. Vojtěch Křesálek, CSc.

Stanovisko vypracovala: prof. Ing. Jarmila Vilčáková, Ph.D.

Předkládaná disertační práce se zabývá využitím luminiscenční spektroskopie pro studium kinetiky vytvrzování epoxidových pryskyřic, která nachází své uplatnění i v průmyslovém odvětví. Jelikož se jedná o rychlou, citlivou a bezkontaktní metodu, lze ji využít pro kontinuální měření doby vytvrzování epoxidových pryskyřic (EP) v průběhu výrobního procesu.

V **první kapitole** se studentka zabývá dělením luminiscence a principem měření pomocí fotoluminiscence. Autorka nás v **kapitola 2** zavádí do problematiky epoxidových pryskyřic, jejich dělení a principu kinetiky vytvrzování. Zvláštní pozornost věnuje epoxidovým pryskyřicím na bázi bisfenolu A, který využila v experimentální část své práce. Chování pryskyřic při procesu vytvrzování popsala s využitím základního tzn. TTT (time-temperature-transformation) schematického diagramu. K popisu kinetiky vytvrzování využila metodu tepelné analýzy, a to diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Dále tuto metodu rozdělila do skupin: i) Izotermní kinetické analýzy a ii) Dynamické (neizotermní) kinetické analýzy. V **kapitole 3** – současný stav řešené problematiky porovnává výsledky měření vytvrzování EP pomocí metod FT-IR jednak v blízké a střední oblasti infračervené oblasti. Dále následují **cíle práce, zvolené metody zpracování a teoretický rámec**, kde si autorka vytýčila jako hlavní cíl odhadnout dobu vytvrzení vybrané epoxidové pryskyřice pomocí luminiscenční spektroskopie. **Kapitola 7** představuje experimentální část, kde nás autorka seznamuje s použitou instrumentací a materiálem dostupným na pracovišti FAI UTB ve Zlíně. V **kapitole 8** se zaměřuje na způsob měření a analýzu dosažených výsledků s diskuzí. Následuje **kapitola 9** přínos práce pro vědu a praxe se závěrem.

Paní Michaela Mikuličová je první autorkou článku publikovaném v roce 2017 v mezinárodním časopisu *Turkish online Journal of Educational Technology* (IF 0,4), který je uveden v databázi Scopus. Dále je spoluautorkou článku uvedeném na WoS a publikovaném v mezinárodním časopisu *Polymers Testing* (IF 7,5). Paní Mikuličová je autorkou a spoluautorkou sedmi konferenčních příspěvků evidovaných na Scopus. Nutno podotknout, že citace konferenčních příspěvků nejsou v úplném souladu s příspěvky uvedenými v disertační práci na str. 85-86. Dále se podílela na řešení pěti projektů v rámci Interní Grantové agentury UTB a na třech projektech v rámci Rozvoje Výzkumné Organizace CEBIA při UTB ve Zlíně.

Disertační práci ke státní doktorské zkoušce je předloženo v rozsahu 90 stran. Úvod k dané problematice a současný stav řešené problematiky je prezentován na 42 stranách, následují cíle práce a vybrané výsledky jsou uvedeny na 25 stranách spolu se závěrem. Práce je napsaná srozumitelnou češtinou s drobnými překlepy např. na str. 23 v nadpisu 2.1.3, s počtem citací 74. Celkově práci hodnotím velmi kladně.

Otázky:

- 1) Jaký je názor autorky práce na budoucí směr pokračování jeho výzkumu a obecně ve studované oblasti?
- 2) Můžete stručně schematicky naznačit, jak si kontinuální měření doby vytvrzování epoxidových pryskyřic v průběhu výrobního procesu například při výrobě kompozitního dílu představujete?

Vytyčených cílů disertační práce bylo dosaženo a výsledky také naznačují zajímavý potenciál i pro jejich praktické využití. Publikované výsledky také prošly oponentními řízeními před přijetím k vydání v zahraničních odborných časopisech. Disertační práci proto doporučuji k obhajobě a po jejím úspěšném obhájení před komisí, pak doporučuji udělit Ing. Michale Mikuličové titul Ph.D. (Philosophiae Doctor).

prof. Ing. Jarmila Vilčáková, Ph.D.

Ve Zlíně dne 9. února 2023

Oponentský posudek doktorské disertační práce Ing. Michaely Mikuličové
„Využití luminiscenční spektroskopie pro studium kinetiky vytvrzování epoxidových pryskyřic.“

Předložená disertační práce Ing. Michaely Mikuličové „Využití luminiscenční spektroskopie pro studium kinetiky vytvrzování epoxidových pryskyřic“ se zabývá aktuálním a aplikačně velmi zajímavým tématem – použitím fotoluminiscence k experimentálnímu studiu průběhu polymerace epoxidových pryskyřic. Fotoluminiscence jako citlivá, bezkontaktní a nedestruktivní metoda zkoumání nejrůznějších pevných látek či kapalin se během několika posledních desetiletí rychle rozšířila – díky snadné dostupnosti různých světelných excitačních zdrojů, vysoké citlivosti současných fotodetektorů i široké nabídce komerčních spektrofluorimetrů – do mnoha nejen fyzikálních, ale i chemických, biologických či elektrotechnických laboratoří. Mezi ně se relativně nedávno zařadila i luminiscenční laboratoř Ústavu elektroniky a měření FAI UTB ve Zlíně vedená doc. RNDr. V. Křesálkem, CSc. Disertace Ing. M. Mikuličové představuje jeden z publikačních výstupů této laboratoře.

Disertace (sepsaná v českém jazyce) je založena na několika autorčiných časopiseckých publikacích. Její rozsah (89) stran pokládám za přiměřený. Grafické zpracování disertace je velmi dobré. Je vidět, že autorka věnovala konečné úpravě disertace značné úsilí a čas (což nebývá úplně běžné); v práci jsem např. nenašel žádný překlep. Taktéž rád konstatuji, že autorčina čeština je pěkná, a to jak gramaticky, tak stylisticky. Práce se dobře čte. Přesto jsou v ní jisté formální nedostatky; zmíním se o nich níže.

Je zřejmé, že autorka provedla na začátku svého doktorského studia obsáhlou knižní i časopiseckou rešerši, což se odrazilo nejen v hezky zpracované obecné přehledové části disertace (str. 7 – 36), ale i ve shrnutí současného stavu studované problematiky, tj. luminiscence epoxidových pryskyřic (str. 37 – 42). Z rešerše vyplynulo, že luminiscence epoxidových pryskyřic byla sice již dříve studována na několika zahraničních pracovištích, ale že zároveň existuje řada nezodpovězených otázek týkajících se jejího chování během procesu vytvrzování. Taktéž prozatím nebyla věnována dostatečná pozornost aplikačním možnostem tohoto jevu. Na tyto problémy se pak autorka zaměřila.

Z disertace je patrné, že Ing. Mikuličová si nejen velmi dobře osvojila experimentální techniku luminiscenční spektroskopie, ale také dokázala pozorované jevy správně fyzikálně-chemicky interpretovat pomocí jednoduchého, nicméně důvtipného a výstižného teoretického modelu.

Za hlavní výsledky předložené disertace lze pak označit:

- 1) Vytvoření matematického modelu kinetiky luminiscence při vytvrzování epoxidových pryskyřic, jenž umožňuje stanovit aktivační energii polymerní reakce a dovoluje extrapolovat v čase počáteční měření fotoluminiscenčních spekter tak, aby bylo možno s rozumnou přesností odhadnout
 - dobu úplného vytvrzení pryskyřice
 - teplotu, při které (či pod kterou) lze směs pryskyřice s tvrdidlem (prepreg) dlouhodobě uchovávat v důsledku zastavení síťovacího procesu.
- 2) Experimentální prostudování a (plauzibilní) výklad doposud neobjasněného jevu, a sice přechodného růstu intenzity fotoluminiscence na počátku síťování, který se

v některých případech může vyskytnout. Originální vysvětlení autorky, spočívající v krátkodobé změně indexu lomu směsi, vede dokonce k velmi dobré kvantitativní shodě teoretické představy s experimentem.

K disertaci mám několik poznámek resp. dotazů. Rozdělím je na formální a věcné.

a) Formální poznámky:

- Rovnice jsou v textu vždy uváděny dvojtečkou. To nepokládám za správné. Platí totiž, že *rovnice je součástí věty*. Dvojtečka před rovnicí se tedy má vyskytovat jen v ojedinělých odůvodněných případech. Naopak za rovnicí je třeba psát – dle kontextu – buď čárku (což by mělo platit např. pro rovnice (1.1), (2.4.2.1), (3.1), (3.3)), nebo tečku (měla by být např. za rovnicemi (2.4.1.4), (3.2), (8.2.6)).
- Formulační obraty: Nelíbí se mi např. poněkud těžkopádné slovní spojení „Vysvětlení navýšení toku fotoluminiscenčního záření na začátku vytvrzovací reakce...“ (str. 55). Přírozenější by mi přišlo místo toho říci třeba „Přechodný růst intenzity fotoluminiscence na začátku vytvrzovací reakce a jeho vysvětlení.“ (Dle mého názoru by se podivný novotvar „navýšení“ neměl v odborném textu vyskytovat, čeština zná přece již dlouho slovo „zvýšení“?)
- K některým grafům: Experimentálně získané body na obr. 26 a 28 by v grafech neměly být propojeny lomenou křivkou. Křivka v těchto případech musí být hladká (*natura non facit saltus*). V této souvislosti také v obrázcích postrádám znázornění chyby měření.
- Z porovnání rovnice (2.4.1.2) na str. 33 s rovnicí (6.1) na str. 45 vyplývá, že univerzální plynová konstanta R se rovná Boltzmannově konstantě k_B . Tak tomu ovšem ve skutečnosti není. V čem je problém?

b) Věcné dotazy:

- Provádí spektrofluorimetr PC1 korekci emisních spekter na spektrální citlivost detekčního řetězce? Pokud ne, mohla se tato skutečnost nějak projevit v získaných experimentálních výsledcích?
- V disertaci se uvádí, že mikroskopickým luminiscenčním centrem v pryskyřicích (emise v okolí 307 nm) jsou oxiranové kruhy. Není tam však uvedeno žádné emisní spektrum „samotných“ oxiranových kruhů. Bude možné tak učinit při obhajobě?
- Některé pryskyřice se, pokud vím, vytvrzují působením ultrafialového záření. Nemohlo excitační záření 260 nm aplikované v průběhu měření emisních spekter nějakým způsobem ovlivnit studovaný proces vytvrzování? Jinými slovy – nemohlo se stát, že fotoluminiscenční metoda v tomto případě nebyla plně „benígní“?
- V kap. 8 na straně 54 se zavádí časová konstanta τ jakožto čas, za který měřená intenzita fotoluminiscence poklesne e -krát. Z toho implicitně soudím, že se předpokládá exponenciální pokles intenzity fotoluminiscence I v čase t , čili $I(t) = I(0) \cdot \exp(-t/\tau)$. V tom případě by ale křivky na obr. 20 měly být přímkami se směrnicí $1/\tau$, což nelze tvrdit. Není v tom nějaký vnitřní rozpor?
- Má autorka představu konkrétního průmyslového podniku, v němž by se zkoumaná fotoluminiscenční metoda dala využít?

Závěrem mohu konstatovat, že posuzovaná disertace „Využití luminiscenční spektroskopie pro studium kinetiky vytvrzování epoxidových pryskyřic“ Ing. Michaely

Mikuličové splňuje všechna kritéria kladená na doktorskou disertaci. Autorka prokázala schopnost samostatné tvůrčí vědecké práce, jejíž výsledky byly publikovány na mezinárodním fóru. Doporučuji tedy práci přijmout k obhajobě před komisí daného doktorského studijního programu a po jejím úspěšném průběhu udělit Ing. M. Mikuličové akademický titul Ph.D.

V Praze dne 27. 1. 2023.

prof. RNDr. Ivan Pelant, DrSc.,
Fyzikální ústav Akademie věd ČR

