

Oponentní posudek disertační práce

Andrey Ďuračkové „Influence of Reactivity and Architecture of Precursors on Formation, Structure and Properties of Polyurethane Networks“

Předložená disertační práce Andrey Ďuračkové se zabývá studiem kinetiky reakcí isokyanátové skupiny s modelovými sloučeninami nesoucími primární, sekundární a terciární hydroxylové skupiny a studiem tvorby polyurethanových polymerních sítí z různých prekurzorů, obsahujících isokyanátové resp. hydroxylové skupiny. Zvolené téma je aktuální a celá práce svým zaměřením a způsobem řešení představuje projekt na pomezí základního a orientovaného výzkumu. Práce je logicky rozdělena do obvyklých částí počínaje úvodem a přehledem dosavadních poznatků a diskusí výsledků a závěrem konče. Práce je napsána v anglickém jazyce čtivě a srozumitelně, s minimem překlepů či gramatických chyb.

Teoretická část práce (Introduction) obsahuje základní informace o polyurethanové chemii a tvorbě sítí. Zvláštní pozornost je věnována cyklizačním reakcím a reologickému chování systémů v průběhu gelace. Tato kapitola je zpracována srozumitelně, jsou citovány práce starší i novější, rozsah citovaných prací pokládám za dostatečný k objasnění problematiky. Z rozboru poznatků vyplynul i cíl práce, který je poměrně detailně definován. Experimentální část je zpracována poměrně důkladně a poskytuje informace o použitých chemikáliích, postupech přípravy některých prekurzorů, použitých analytických metodách, postupech a metodách přípravy polymerních sítí a jejich charakterizace. K těmto prvním kapitolám poznamenávám, že kromě několika gramatických chyb, např. go – ago (15), lengthening – lenghtening (22), presented – present (25), ring – rings, with out – without (32), present – presence (44), jsem narazil i na některé nedostatky závažnější:

1. Již v první větě úvodu se uvádí, že polyurethany vznikají „polykondenzační reakcí isokyanátu s hydroxylovou funkcionalitou“, ačkoli jde o reakci polyadiční.
2. V celé práci není používáno zcela korektní názvosloví – např. místo 2-butanol má být podle nového názvosloví IUPAC butane-2-ol, místo 2-methyl-2-butanol má být 2-methylbutane-2-ol, apod.
3. V tabulce I na str. 18 je špatně uveden racionální vzorec isophorondiisokyanátu.
4. V tabulce II na str. 18 je špatně použito názvu Toluene diisocyanate místo Toluylene diisocyanate (v následujícím textu již správně).
5. V kapitole 6.1.3 na str. 41 je nesprávně uveden racionální vzorec *terc.* amylalkoholu.
6. V kapitole 6.1.4 na str. 42 je nesprávně uveden racionální vzorec blokového kopolymeru PPG//PEG//PPG – jednak přebývá jeden atom uhlíku, jednak hydroxylové skupiny, tak jak jsou namalovány, jsou primární a ne sekundární. Jak je to ve skutečnosti? Je znám poměr primárních a sekundárních koncových skupin PPG bloků?
7. V obr. 7 na str. 50 je špatně uveden racionální vzorec 2-methylbutan-2-olu. Totéž na str. 62.
8. Je mně nesrozumitelný výpočet množství složek v reakční směsi na str. 51. Když už je dán molární poměr OH/NCO, jak byl obsah NCO skupin dále počítán v mol/g? Není zřejmé na g čeho? Uvedená čísla asi vycházejí automaticky z hmotností použitých prekurzorů a poměrů OH/NCO skupin, potom by však nemělo být uváděno, že „komponenty byly počítány tak, aby NCO koncentrace byla vždy 1.73×10^{-3} mol/g apod.
9. Proč nebyl k extrakci solu použit osvědčený Soxhletův přístroj?

Těžiště práce je obsaženo v kapitole Výsledky a diskuse. Modelovými reakcemi monofunkčních hydroxylových sloučenin (neměly by být nazývány prekursory, neboť netvoří síť) s polyisokyanáty a dvojfunkčních hydroxylových prekursorů s monoisokyanáty byly nejdříve zjišťovány reaktivity funkčních skupin, potom studována cyklizace a tvorba sítě. Reakce byla katalyzována osvědčeným katalyzátorem dibutylcindilaurátem. K této části je třeba poznamenat, že

10. DBTDL neredukuje „možné vedlejší reakce, obzvláště reakci isokyanátu s vodou“, nýbrž tuto reakci ve skutečnosti urychluje, avšak několikanásobně více urychluje reakci NCO s hydroxylovou skupinou. Týká se to i nesprávného tvrzení na str. 78., které je doloženo tabulkou XIV, avšak zřejmě nesprávně interpretovanou.

11. Na obr. 13 a dalších je uveden vliv množství použitého katalyzátoru. Škoda že není uvedena též závislost pro nulovou koncentraci DBTDL.

12. V obr. 14 je linearizace pro reakci 2. řádu počítána pomocí výrazu y , u něž je uveden rozměr mol/g. Pokud však byl skutečně počítán podle vztahu 7.7. a koncentrace NCO je v mol/g, potom by výraz y měl mít rozměr g/mol. Podobně i na obr. 29.

13. Podobně v obr. 15 výraz z (g/mol)^{1/2}.

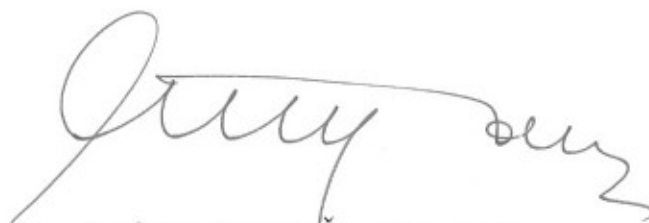
14. Na str. 106. viz poznámka 6.

Závěry, které disertantka vyvodila z měření cyklizačních reakcí a průběhu vzniku sítě, jsou v souladu s nalezenými experimentálními daty. Moje připomínky – věcné i formální – nemají za cíl snížit význam předložené práce, která je, zejména co se rozsahu experimentální práce týče, velmi pěkná.

Závěr

Závěrem je možno konstatovat, že téma disertace je velmi aktuální, doktorandka splnila vytčený cíl při využití moderních experimentálních a analytických metod. Zvoleným přístupem a metodami zpracování Ing. Andrea Ďuračková prokázala schopnost samostatné a tvůrčí vědecké práce. Úspěšným řešením vědeckovýzkumného tématu přinesla nové poznatky a osvědčila, že má dobré teoretické znalosti a ovládá vědecké metody badatelské práce. **Doporučuji proto disertační práci Ing. Andrey Ďuračkové k obhajobě a po jejím úspěšném obhájení doporučuji udělit uchazečce vědecko-akademickou hodnost PhD.**

V Pardubicích 2008-05-26



Prof. Ing. Jaromír Šňupárek, DrSc.
Ústav polymerních materiálů
Univerzita Pardubice