

POSUDEK RECENZENTA DIPLOMOVÉ PRÁCE
BC. ONDREJE KOPILCE
SYNTEZA A VLASTNOSTI NOVÝCH VITRIMÉRNÝCH MATERIÁLŮ Z
OBNOVITELNÝCH SUROVÍN

Hlavní cíl diplomové práce Bc. Ondreje Kopilce spočíval v syntéze nových vitrimerů při použití surovin biologického původu, a sice polymerních sítí propojených vinylogovými uretanovými vazbami. Důležitým dílčím úkolem bylo také maximální využití tzv. čisté chemie.

Vitrimery představují velmi novou a slibnou materiálovou třídu, která se v posledních letech těší značné vědecké pozornosti. Jedná se o přímou organickou obdobu křemičitanových skel. Tyto materiály kombinují výhody pevných, chemicky odolných ale nezpracovatelných termosetů s tvárností, a nakonec s táním v oblasti zvýšených teplot, jaké vykazují skla. Obdobně jako křemičitanová skla vitrimery obsahují pevné kovalentní vazby a současně také reaktivní skupiny, které jsou při vyšších teplotách schopny způsobovat výměnné reakce, a tím umožňují dynamický stav, tvarování a tečení sítě.

Jako základní monomer pro studované vitrimerní vinylogové sítě byl zvolen a syntetizován D-isosorbid bisacetoacetát, který byl připravený z D-isosorbidu, jenž se získává chemickým zpracováním škrobu, resp. glukózy. Tento monomer fungoval jako náhrada jednoduchého diizokyanátu v polyuretanech, která je však na rozdíl od diizokyanátu schopná nekatalyzovaných výměnných reakcí s nadbytečnými aminoskupinami dvou- nebo vícefunkčního aminového tvrdidla. Díky tomu byla získána vitrimerní polymerní síť. Bylo syntetizováno osm různých vitrimerů které dělily do čtyř skupin. Lišily se použitými aminovými tvrdidly. Ta byla vždy užívána v podobě směsi dvoufunkčního a trojfunkčního aminu. Jeden z použitých diamínů byl derivátem furanu a lze jej vyrobit z biologického materiálu. Druhý diamín a oba triaminy byly čistě syntetické. V důsledku různé velikosti a flexibility aminů byla měněna teplota skelného přechodu, zatímco hustota síťování byla upravována zejména pomocí poměru triamin/diamín ve vytvrzovací směsi.

Syntézy vitrimerních sítí byly založené na polykondenzační reakci acetoacetátových skupin s aminovými skupinami, přičemž vznikaly kovalentní spojky v podobě vinylogových uretanových skupin a byla eliminována voda. Polykondenzace probíhala bez užití katalyzátorů. Obdobně tomu bylo i v případě tečení vitrimeru při zpracování po syntéze, resp. během recyklace, které probíhalo cestou transaminačních reakcí za účasti nadbytečných aminoskupin. Jednoduchá chemie transaminace je velmi významnou výhodou studovaných materiálů, protože odstraňuje problém s fázovou separací a s pozdější neúčinností katalyzátoru. Chemie polykondenzace i transaminace studovaných materiálů zároveň splňuje nároky na tzv. čistou chemii. Také hlavní monomer D-isosorbid bisacetoacetát byl v této práci velmi úspěšně připraven bez rozpouštědel a odpadů, a kromě tohoto monomeru byl v čistém stavu izolován jak nadbytečný reaktant, tak i vedlejší produkt, což naplňuje představu šetrné a čisté chemie.

V rozsáhlé fyzikální části práce byly charakterizovány termo-mechanické a tahové vlastnosti, a také tečení (creep) při teplotách nad skelným přechodem které je klíčové pro nastavení procesních podmínek zpracování a recyklace vitrimerů. Byla úspěšně testována recyklace vzorků v lisu a bylo ověřeno zachování materiálových vlastností po recyklaci. Výsledky zpracovatelských a recyklačních experimentů ukázaly, že segmentálně pohyblivější aminová tvrdidla vedly k snadnější transaminaci. Zajímavé výsledky byly získány v rozpustnostních a bobtnacích testech, které potvrdily značný stupeň sesíťování v produktech a jeho trvalost v “obyčejných” rozpouštědlech. Naopak bezylamin a kyselina chlorovodíková všechny produkty snadno rozpouští, cestou transaminace (benzylamin), resp.

hydrolyzy (HCl) kterážto hydrolyza představuje obrácení polykondenzace užitá při polymeraci. Tyto poslední výsledky tedy ukazují, že kromě přímé tepelné recyklace je možná i recyklace problematických vzorků chemickou cestou včetně případného odstranění nečistot. Chemická recyklace je také zajímavá z hlediska recyklace kompozitů na bázi studovaných vitrimerů cestou oddělení matrice a plniva.

Celkově lze shrnout, že cíle práce se podařilo dobře splnit: Kromě samotné přípravy a charakterizace velmi slibných nových materiálů – vitrimerů se podařilo také využít suroviny biologického původu, jakož i provést klíčové reakce dle zásad čisté a úsporné chemie, aniž by tím utrpěly materiálové vlastnosti. Zkušenosti z této práce rozhodně otevírají zajímavá témata pro budoucí další výzkum, a to i vzhledem k tomu, že vitrimery jsou velmi atraktivní materiálovou třídou.

Diplomová práce je dobře napsána, úvod do tematiky byl dobře rešeršován a poskytuje široký přehled témat souvisejících s předloženou prací, včetně charakterizačních metod. Překlepy nebo stylistické nedokonalosti jsou vzácné. Diskuse výsledků je uspořádána přehledně, vyvozené závěry jsou logické a dobře podpořené experimentálními výsledky. Kvalita a přehlednost četných ilustrací je rovněž velmi dobrá.

Závěr

Předložená diplomová práce zřetelně prokazuje, že Bc. Ondřej Kopilec dokáže samostatně vědecky pracovat na náročném tématu, a také dobře prezentovat dosažené výsledky. Jeho diplomovou práci proto doporučuji k obhajobě a k přijetí za podklad k udělení vědecké hodnosti Magistra (známka 1,0).

V Praze, 24. května 2024

Dr. Adam Strachota, PhD

Otázky:

Experimentální část:

1) Syntéza aminu PDFA:

Vznikala sraženina hydrochloridu PDFA již během reakce, anebo bylo na konci syntézy hydrochloridu přidáno srážecí činidlo?

2) Lisování vzorků: první lis měl teplotu 120–170°C, ve druhém se pak vzorek chladil z 60°C na pokojovou teplotu.

Jak byl vzorek převeden ze 120–170°C na 60°C v druhém lisu? Byl přitom vzorek stále v jedné a té samé formě?

Diskuse:

3) Byla vytvrzovací směs, tzv. premix aminů, v některých případech ohřívána?

4) Dalo by se vytvrzovací reakci dělat v tenké vrstvě např. na teflonové desce?

5) Jak byla odstraňována hliníková folie z vytvrzených vzorků? Broušením, nebo jinak?

6) Recyklace: Jaké je podle Vás možné spekulativní vysvětlení problémů s přetavením vzorků P3T, X1J a X3J? Rozpouštění v benzylaminu cestou transaminace bylo přitom úspěšné.

7) Vzorky X1J, X3J: komentář DMTA: str. 42, poslední 3 řádky (Obrázek 22): pozorovaná degradace může být dynamické povahy (menší efektivní síťová hustota kvůli dynamice).

8) Vzorky X1T, X3T: komentář DMTA: Obrázek 24 na str. 45: Jedná se v případě rozdílu modulů ve skelném stavu o významný rozdíl v tuhosti, nebo je zde možná chyba upevnění, resp. geometrie?

Technické poznámky:

1) Přestože byly rovnice popisující vyhodnocování fyzikálních metod uvedeny v kapitole Úvod, měly by pro úplnost být také u experimentálních metod které tyto rovnice používaly při vyhodnocování.

2) Začátek kapitoly Výsledky a diskuse: str. 27: zde by bylo pro čtenáře vděčné připomenutí, ve velkém schématu, reakce tvorby vinylogových uretanových vazeb i výměnné reakce, které umožňují reorganizaci sítě, i přesto že tyto reakce byly uvedeny v kapitole Úvod, ve velkém přehledu známých vitrimerních systémů. Tato chemie je velmi zajímavá. Obrázky komponent v realistickém měřítku velikosti molekul by zde také byly zajímavé, pomohly by zhruba odhadovat tuhost vs. segmentální pohyblivost připravovaných sítí.

3) Vyhodnocení T_v : str. 33, 34: zde by bylo vhodné opět zopakovat hlavní použité rovnice a také přímo popsat, jak byla získána hodnota T_v . Popřípadě i ukázat další graf, $\ln(\eta) = f(T)$ kde by byla T_v stanovena graficky podobně jako τ^* (v Obr. 13 vlevo), resp. popsat jiný použitý postup. V Experimentální části podrobnější popis také není uveden.

4) Recyklace: v případě testované recyklace by bylo dobré také v Diskusi zmínit jemné upráškování vzorku v mlýnku.

5) DSC, TGA: kromě hodnot v tabulkách a diskuse by bylo zajímavé pro ilustraci ukázat i po jednom typickém příkladovém grafu DSC a TGA (například u prvního diskutovaného systému).

6) Tahové zkoušky: na str. 36 a později: v Tabulce 3 a v dalších tabulkách výsledků tahových zkoušek je uvedena nesprávná jednotka houževnatosti.