



**Oponentský posudek disertační práce Ing. Adama Hozy s názvem
„Effect of Ethylene and Propylene on Performance of Ziegler – Natta
Catalyst in Stopped – Flow Polymerization“**

Disertační práce Ing. Adama Hozy se zaměřila na přípravu a charakterizaci blokového kopolymeru PP-blok-EPR. Cílem bylo ověřit, jakou roli hraje tento blokový kopolymer ve struktuře a aplikačních vlastnostech houževnatého polypropylenu. Blokové kopolymery PP-blok-EPR byly připraveny technikou polymerace „stopped-flow“, při které v kapiláře nejdříve začal růst propylenový homopolymer (po dobu několika desetin sekundy) a na něj navazoval růst etylén-propylenového kopolymeru v dalším segmentu kapiláry (opět po dobu několika desetin sekundy).

Mezi nejviditelnější výsledky disertační práce patří nově postavená experimentální aparatura „stopped-flow“, která se od obdobných zařízení na několika akademických pracovištích liší především velikostí a možností provádět vysokotlakou (ko-)polymeraci. Tato unikátní aparatura tak umožňuje připravit několikagramová množství PP-blok-EPR, která je možno podrobit jak systematické charakterizaci, tak je lze využít pro modifikaci vlastností běžného impaktního kopolymeru. V práci byl využíván komerčně dostupný katalyzátor TiCl_4 / ftalát / MgCl_2 . Následné systematické analýzy jednoznačně potvrdily syntézu blokových kopolymerů.

Na disertační práci vysoce oceňuji zejména následující části:

- Výstižný a přitom stručný přehled poznatků o kinetice katalytických polymerací olefinů.
- Obrovské úsilí potřebné k vybudování polymerační aparatury „stopped-flow“. Doktorand aparaturu vybudoval, ale také využil nejen pro přípravu blokového kopolymeru, ale také jako důležitého nástroje pro studium kinetiky a raného stádia růstu částic katalyzátoru, aktivace katalyzátoru a mnoha dalších jevů. Vybudování podobné aparatury zpravidla vyžaduje značnou odolnost vůči dílčím nezdarům.
- Příprava PP-blok-EPR kopolymeru byla doplněna řadou pokročilých charakterizačních technik jak molekulární architektury polymeru (GPC, ^{13}C NMR, FTIR, DSC, SSA = successive self-nucleation annealing, TREF), tak morfologie (elektronová mikroskopie, rentgenová mikro-tomografie), reologie a mechanických vlastností. Především preparativní frakcionace blokového kopolymeru pomocí TREF si zaslouží uznání (Figure 38).
- Obsáhlé kinetické studie týkající se např. deaktivace katalyzátoru v propylénu a systematická studie vlivu TEA na aktivitu katalyzátoru (Figure 26).
- Studium podmínek míchání připraveného blokového kopolymeru PP-blok-EPR s komerčním impaktním (rázuvzdorným) polymerem ICP (sekce 3.5).



- Vysvětlení vlivu před-aktivace katalyzátoru na krystalinitu a morfologii vzniklého homopolymeru (Table 5, Figure 28).

Následující poznámky/otázky jsou formulovány spíše jako náměty do diskuse při vlastní obhajobě práce:

- Jednou z nově zkoumaných cest k přípravě blokových kopolymerů z olefinů je „chain shuttling“. Množina blokových kopolymerů dosud připravená pomocí chain shuttling je jiná než u stopped-flow kopolymerace. Jaký je názor doktoranda na potenciální uplatnění polymerace typu chain shuttling pro impaktní kopolymery?
- Blokovaný kopolymer PP-blok-EPR připravený v disertační práci vystupuje jako kompatibilizátor fází PP a EPR v houževnatém kopolymeru. Tabulka 13 a Obrázek 51 ukazují, že velikost EPR domén ve vzorcích ICP se po přidání blokového kopolymeru zvětšila přibližně čtyřikrát a přesáhla kritickou mez 0.5 μm potřebnou pro dobré mechanické vlastnosti. Proč ke zvětšení domén EPR po přidavku PP-blok-EPR vlastně dochází? Kompatibilizátory (např. surfaktanty) umožňují stabilizovat větší mezifázový povrch (např. mezi PP a EPR), což by mělo vést ke zmenšení velikosti domén EPR.
- Disertace výstižně a na základě systematické řady experimentů popisuje vliv PP-blok-EPR na mechanické vlastnosti houževnatého polypropylénu. Mohl by se připravený blokovaný kopolymer uplatnit také pro modifikaci optických vlastností?
- Disertační práce je výzkumná práce ukazující jednu z cest přípravy PP-blok-EPR a diskutující jeho vliv na aplikační vlastnosti houževnatého polypropylénu, do kterého je blokovaný kopolymer přidán jako aditivum. Lze odhadnout (byť nepřesně) výrobní náklady na jednotku hmotnosti PP-blok-EPR, pokud by stopped-flow reaktor sloužil k jeho komerční výrobě?
- Pro pohodlného čtenáře by mohlo být uvedeno, jaká je hodinová produkce PP-blok-EPR pomocí stopped-flow reaktoru. Je možná skutečně kontinuální příprava PP-blok-EPR, nebo je délka experimentů omezena? Jak dlouho trvala příprava 5 gramů blokového kopolymeru potřebných pro testování?
- Obrázek 31 ilustruje výtěžek polymeru vs čas (ko)polymerace. Tabulka 7 pak poskytuje dva body pro molární hmotnost. Lze na základě provedených experimentů odhadnout, jaká je střední doba života rostoucího polymerního řetězce ve srovnání s dobou polymerace?



Po formální stránce je disertační práce sepsána v téměř dokonalé angličtině s minimem překlepů. Celá práce je promyšleně organizována a na daném počtu stran výstižně a přehledně popisuje velmi rozsáhlou problematiku. Představování výsledků i jejich diskuse jsou logické a všechny závěry jsou podpořeny systematickými studiemi. Práce vyniká jasným slohem a má solidní úpravu (s výjimkou poněkud rozmazaného Obrázku 18). Domnívám se, že výsledky práce zatím nebyly publikovány ve formě článku v recenzovaném časopise a pokud tomu tak je, tak chybějící publikaci označuji jako výhradu. Na druhé straně doktorand jednoznačně prokázal schopnost samostatné vědecké práce včetně konstrukce unikátní stopped-flow aparatury a získal značný objem výsledků systematických studií. Disertace tak obsahuje dostatek materiálů pro přípravu publikací do recenzovaných časopisů.

Souhrnně lze konstatovat, že předložená disertace Ing. Adama Hozy splňuje podmínky kladené na doktorskou disertační práci. Doporučuji proto přijmout i přes uvedenou výhradu předloženou práci k obhajobě.

V Praze dne 12. 6. 2017

Prof. Dr. Ing. Juraj Kosek