

Oponentský posudek disertační práce
"Vliv fyzikálních vlastností povrchů pryžových válců
na efektivnost přenosu barvy"

Autor: Ing. Jiří Hejduk

Oponent: Prof. Ing. Vratislav Ducháček, DrSc.

Disertační práce na zajímavé téma z oblasti povrchových vlastností pryže nese název, ze kterého není zřejmé, že se jedná o přenos barvy při flexotisku. To se čtenář dozví až ze souhru, uvedeného anglicky. Vzhledem k tomu, že práce je sepsána česky, měla by obsahovat vedle anglického i česky psaný souhrn.

Úvod je sympaticky stručný a výstižný. Do určité míry z něj vyplývá cíl disertační práce, který jako 2. kapitola bezprostředně následuje, i když by měl spíše vyplynout z přehledu současného stavu řešené problematiky. Přesněji řečeno, cíl práce je uveden v prvém odstavci této kapitoly, následující 3 odstavce jsou vlastně úvodem do použité experimentální metodiky. Příliš z nich však číší z badatelského hlediska ne zcela čistá, i když obvyklá praxe, že cíl práce je stanoven až na základě dosažených výsledků.

Třetí kapitola obsahuje teoretickou část, která je zpracována velmi instruktivně. Mám k ní jen několik připomínek.

Již úvodní věta na str. 10 ("Obvyklým postupem výroby elastomerů je provedení síťovacích reakcí kaučukových směsí ...") naznačuje, že se autorovi nepodařilo čtenáři uspokojivě vysvětlit, jaký je vztah mezi pojmy "elastomer" a "kaučuk".

Na str. 11 uvádí autor schematické vzorce tří kaučuků, z nichž poslední neodpovídá skutečnosti. Přestože v tab. 3.1 na předcházející straně je šikovně uvedeno, že silikonový kaučuk typu MVQ je methylvinylpolysiloxanem, vzorec na str. 11 odpovídá poly(methylvinylsiloxanu). To koresponduje se silně zjednodušeným nástinem jeho výroby. Skutečnost by měl doktorand uvést na pravou míru při obhajobě.

Tabulkou 3.2 na str. 15 považuji za zbytečnou, když obsahuje téměř všechna rozpouštědla, která jsou z hlediska použití pryžových tiskových forem nevhodná.

Halogenaci přírodního kaučuku, mimochodem ne zcela správně interpretovanou, nelze zařadit do odd. 3.1.3 na str. 16 "Možnosti modifikací vlastností pryží", neboť chlorkaučuk ani hydrochlorid kaučuku neslouží k výrobě pryže, podobně jako cyklokaučuk, k jehož vzniku navíc při halogenaci nedochází.

Srdíčko oponenta jistě potěší, když v "Soupisu literatury" na str. 78 najde odkazy i na některé z vlastních prací, méně však, když se údaje opírají o vydání z let 1999 a 1995, když jsou již k dispozici novější vydání citovaných dvou skript o deset let mladší (z let 2009 a 2006).

Experimentální část obsahuje dvě podkapitoly (4.1 Experimentální materiál a 4.2 Experimentální metody), které do ní bez pochyby patří a jsou v rámci doktorandových možností dobře zpracovány. Nechápu však, proč do ní zařadil podkapitolu třetí (4.3 Experimentální výsledky), která jako těžiště práce bývá

uváděna buď samostatně jako "Výsledky", nebo současně s diskusí jako "Výsledky a diskuse". Kdyby se autor řídl touto zaběhnutou praxí, pak by jeho 5. kapitola nemusela mít neobvyklé pojetí charakterizované názvem "*Diskuse a závěry*" a hlavně disertační práce by mohla obsahovat samostatnou kapitolu "*Závěry*", která by stručně a jasně dokumentovala, že stanovených cílů disertační práce bylo dosaženo, což oponovaná práce explicitně nedokládá. Předpokládám, že to autor napraví v rámci obhajoby.

Kladně oceňuji, že v práci je uveden *Seznam použitých symbolů* a *Seznam použitých zkratek*, což čtenáři usnadňuje orientaci v textu, i když např. Al_2O_3 , CaCO_3 , CaO , CO_2 , K_2O , MgO , Si_2O_3 , ZnO apod. nejsou zkratky, ale sumární chemické vzorce.

Práce jako celek, i když má převážně deskriptivní charakter, odpovídá požadavkům kladeným na práce disertační, přináší velké množství nových experimentálních poznatků, je sepsána jasným a kultivovaným jazykem s minimem překlepů (např. na str. 7 "... pro výrobu pryžových tiskových forem vypalováných laserem ...") a malým množstvím stylistických prohřešků (např. na str. 18 "*Nízkotlaká plazma vyžaduje nízký tlak nebo vysoké vakuum ...*"). Typograficky je velmi pěkně vyvedena. Škoda jen, že při pečlivém a opakovém studiu textu, kterého se musí každý poctivý oponent dopustit, začínají některé části vazby (při nejmenším výtisku č. 1, který jsem k oponování obdržel) připomínat listy trhacího kalendáře připravené již k odtržení.

Závěrem přes výše uvedené připomínky a výhrady konstatuji, že oponovaná disertační práce jasně prokazuje způsobilost autora k samostatné vědeckovýzkumné činnosti. Proto ji doporučuji k obhajobě a navrhoji, aby v případě jejího úspěšného průběhu byl panu Ing. Jiřímu Hejdukovi ve smyslu zákonných ustanovení udělen akademický titul "doktor", ve zkratce Ph.D.

V Praze dne 9. srpna 2010



Prof. Ing. Vratislav Ducháček, DrSc.

Žiadna z klasických tlačových techník neprešla za posledných 10 rokov tak výraznými zmenami ako flexotlač, ktorá je významnou technikou v oblasti potlačených obalov. V dôsledku zdokonaleniam v oblasti prípravy tlačových foriem, v oblasti tlačových strojov a farieb došlo k výraznému zvýšeniu dosiahnutelnej kvality tlače. Preto zameranie dizertačnej práce Ing. Heyduka je v každom prípade aktuálne.

Úvodná kapitola stručne popisuje situáciu v oblasti výroby tlačových foriem pre flexotlač. V druhej kapitole sú definované ciele dizertačnej práce. Kapitola tri sa zaobera prehľadom súčasného stavu v oblasti zamerania a cieľov práce. Najväčšia pozornosť je venovaná popisu prípravy pryžových zmesí všeobecne, ako aj pre potreby flexotlače. Z 84 citovaných literárnych prameňov sa tejto časti týka 67 zdrojov (takmer 80 %). V druhej časti kapitoly sa autor na troch stranách venuje problematike určenia povrchového napäcia a povrchovej energie, pričom sa opiera o 7 literárnych odkazov. V teoretickej kapitole chýba časť, ktorá by bola venovaná prehľadu doteraz dosiahnutých výsledkov v oblastiach, ktoré sú obsahom dizertačnej práce. Ani v ďalších kapitolách a častiach práce, okrem citácií prác robených na pracovisku doktoranda, nemožno nájsť odkazy na výsledky prác iných autorov. Možno to chápať tak, že sa v týchto oblastiach nič nerobilo (t. j. nikto sa nezaoberal štúdiou vplyvu povrchových vlastností materiálov flexotlače na prenos farby)?

Experimentálna časť, zahrnuje okrem opisu použitých materiálov a metodík, opis získaných výsledkov, tvorí ľažisko práce. Predmetom štúdia bola takmer vzoriek materiálov flexotlačových foriem, vyrobených hlavne pryžových zmesí rôzneho zloženia a povrchovej úpravy, rozdelených do šiestich sád, v zhode s cieľmi práce. Nepochopiteľné je, načo boli napr. v prvej sade vzorky povrchov s vypálenými tlačovými prvkami, keď sa študoval prenos farby iba z plných plôch, ako to autor uvádzza na str. 49 v časti 4.3.1.4.

Najpracnejšou a najlepšie spracovanou časťou práce, ktorá poskytla asi najviac výsledkov, boli nepochybne merania rovnovážnych uhlov zmáčania mernými kvapalinami s cieľom určiť voľnú povrchovú energiu materiálov vzoriek, ako aj ich interakciu s použitými farbami. Ak autor uvádzza (str. 43 a 47), že odchýlka nameraných uhlov zmáčania od uvádzaných priemerných hodnôt bola $0,1\text{--}1^\circ$ alebo menej ako $2,5^\circ$, tak prečo sa hodnoty θ_{eq} uvádzajú na desatiny stupňa? Na výpočet voľnej povrchovej energie a jej zložiek bola použitá Owens-Wendt rovnica. Uvádzané hodnoty sú asi priemerom hodnôt kombinácií merných kvapalín po dvojiciach (štvrť kvapaliny – šesť dvojíc). Odchýlka od priemeru musela byť na úrovni mJ/m^2 . Potom uvádzat hodnoty voľných povrchových energií na dve desatinné miesta je zbytočné.

Opis metodiky stanovenia % prenosu farby z formy na potláčaný substrát je nejasný a chyba určenia tejto hodnoty musela byť opäť na úrovni 2–5 %, ale výsledky sú uvedené na desatiny. Autori Kang, H. W., Sung, H. J., Lee T-M a Kim D-S (J. Micromech. Microeng. **19** (2009) 015025) použili sofistikovanejšiu metódu a uvádzajú chybu $\pm 3,5 \%$. Rovnako zistili, že % prenosu je ovplyvnené uhlami zmáčania oboch povrchov farbou. Autor však vôbec neuvádza θ_{eq} použitých farieb na použitých substrátoch, hoci by to mohla byť veľmi cenná informácia.

V opise tlačových skúšok (časť 4.2.5) je uvádzaných zbytočne veľa údajov a variantov podmienok zhotovenia výtláčkov (napr. rôzne druhy aniloxových valcov), ktoré ako vyplýva z ďalších častí, neboli v práci využité.

Spojenie diskusie k výsledkom a záverov práce do jednej kapitoly nepovažujem za najšťastnejšie. Hodnotenie splnenia cieľov práce definovaných v kapitole 2 sa tak stáva obtiažnym, pretože zovšeobecnenia výsledkov sú skryté v textoch odstavcov tejto časti.

K práci mám tieto pripomienky, otázky a námety do diskusie.

1. Nebolo by korektniejsie písat' rovnicu 4.4.a v tvare $\cos \theta = F_2(t) - F_1(t)$ a rovnicu 4.4.b v tvare $F_1(t) = Ae^{-k_1 t}$? Potom by nebol rozpor s obr. 4.16 E.
2. Z množstvo výsledkov získaných meraním vzoriek sady I, prezentovaných na str. 45 až 50 sú urobené závery v kapitole 5 (obr. 5.1 až 5.4). Z obr. 5.3 vyplýva, že adhézna práca farby k substrátu je 1,4–1,65 krát vyššia ako k materiálu pryzového štočku, ale pomer množstva farby prenesenej na substrát v beztlakových podmienkach, k množstvu farby ktoré zostało na štočku je v rozsahu 0,34 až 0,54. Čiže na štočku zostáva viac farby i napriek tomu, že adhézna práca farby k substrátu je výrazne vyššia. Ako by autor vysvetlil tento rozpor? Obr. 5.3 má zásadný význam, prečo k nemu nie sú v práci uvedené vstupné údaje (adhézne práce...)?
3. V práci sa opakovane možno stretnúť s rozporom medzi podielom farby prenesenej z formy na substrát v beztlakových podmienkach a hodnotou D_M výtláčku z náťlačkovacieho stroja (napr. biely PE pri sadách I, II a III). Pri liehovej farbe je % prenosu v beztlakových podmienkach vždy vyššie, ako pri disperznej farbe, ale D_M na výtláčku pre disperznú farbu je vyššie. Aká je potom výpovedná hodnota meraní podielu prenosu farby v beztlakových podmienkach? Naviac podľa obr. 5.2 ľahko možno hovoriť o nejakom jednoznačnom vzťahu medzi povrchovou energiou materiálu štočku a podielom prenosu, ak uvážime chybu určenia tohto parametra.
4. Z výsledkov štúdia vplyvu zdrsnenia povrchu gumeného štočku (sada II) vyplýva, že medzi mierou drsnosti a študovanými parametrami (σ , σ^d , σ^p , θ_{eq} farieb, podielom prenosu a D_M) nict žiadny jednoznačný vzťah. Pritom na str. 76 autor tvrdí, že z nezdrsneného povrchu štočku

možno dosiahnuť výrazne vyššie množstvo prenesenej farby na substrát. V práci však niet uvedený jediný údaj, ktorý by to potvrdzoval.

5. V tab. 4.28 aj po žíhaní vzoriek KrA, KrE a KrG bolo stanovené veľké množstvo síry. O akú zlúčeninu síry išlo, keď nedošlo k jej rozpadu ani po žíhaní?
6. V tab. 4.18 sa pre PP uvádzajú hodnoty povrchovej energie 57 a polárna zložka 32 mJ/m^2 . S tak vysokými hodnotami, najmä polárnej zložky, som sa ešte nikdy nestretol. Nedošlo pri ich určovaní k nejakej chybe? Na str. 46 autor konštatuje, že fólia bola špeciálne upravená na vyššiu hodnotu povrchovej energie výrobcom. Potom na povrchu asi neboli PP ale iný materiál (tavné lepidlo?).

Dizertačná práca Ing. Heyduka obsahuje mnoho cenných experimentálnych výsledkov. Je hodnotným príspevkom v oblasti štúdia vplyvu fyzikálnych vlastností pryží flexotlačových foriem na prenos farby. Získané poznatky spolu s ich interpretáciou prispievajú k lepšiemu poznaniu skúmanej oblasti.

Záverom konštatujem, že autor preukázal spôsobilosť pre vedeckú prácu a predloženú prácu odporúčam prijať k obhajobe a ďalšiemu konaniu pre udelenie hodnosti PhD.

V Bratislave 17. 8. 2010



Doc. Ing. Ján Panák, PhD

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

STU v Bratislave

Oponentský posudek doktorské disertační práce

Ing. Jiřího Hejduka:

„*Vliv fyzikálních vlastností povrchů pryžových válců na efektivnost přenosu barvy*“

Téma disertační práce ing. Jiřího Hejduka vychází z problematiky, která se týká zejména uživatelů flexotisku a výrobců materiálů používaných v této technologii tisku. K základním faktorům ovlivňujícím kvalitu tisku patří vlastnosti tiskové formy, tiskové barvy a potiskovaného materiálu. Předložená práce se zabývá vlastnostmi materiálu povrchové vrstvy flexotiskových forem, a to hlavně forem pryžových, okrajově si všimá také tiskových forem fotopolymerních. Ke studiu využívá reálné materiály vyrobené v průmyslových podmínkách. Hodnotí je především z hlediska volné povrchové energie, resp. povrchového napětí a kontaktního úhlu smáčení tiskovou barvou. Snaží se však také o komplexnější pohled prostřednictvím mikroskopie (optické, elektronové), příp. rentgenové fluorescence a vyhodnocuje i jejich chování při přenosu barvy v laboratorně simulovaných podmínkách a také na komerčním nátiskovém stroji. Sleduje zejména vlivy typu materiálu, jeho povrchové drsnosti (R_a , R_z), modifikace kaučukové směsi (aditiva) a úprav povrchů plasmou, laserem a svazkem urychlených elektronů. Deklarované cíle práce jsou zajímavé jak z teoretického, tak i praktického hlediska, avšak v některých směrech jsou snad až příliš náročné.

Dissertace má přiměřený rozsah a obsahuje všechny části obvyklé u tohoto typu prací. Především experimentálnímu zaměření práce odpovídá i struktura zprávy – z celkových 83 stran je experimentální část nejrozsáhlejší (50 stran, z toho experimentální výsledky 33 stran), poměrně kratší (5 stran) je část, obsahující diskusi výsledků a vyvozené závěry. Experimentální výsledky a diskutované souvislosti jsou bohatě dokumentovány celkem 50 obrázků a 42 tabulkami. Při zpracování práce autor čerpal z celkem 84 zdrojů z odborné literatury včetně prací, na kterých se sám autorským podílel.

V práci se vyskytuje jen několik výrazů z oblasti odborné terminologie, které patří mezi nedoporučované, nevhodné, příp. jsou nepřesné apod., např. „tónové (rastrové)“ pole (zřejmě autotypické), šířka „můstku“ (jde o přepážku), „flexografické“ stroje (dnes flexotiskové), „lineatura“ sítě (hustota), směrodatná odchylka „průměru“ (jde zřejmě o směrodatnou odchylku měření). K nedostatkům spíše formálního charakteru lze přiřadit např. také nejasnost, jaký údaj následuje za označením +/- v tab. 4.19 (směrodatná odchylka, interval spolehlivosti, rozpětí?), dále chybějící popis vodorovné, příp. svislé osy v některých grafech. Objevují se některé nedůslednosti, např. při proložení přímky experimentálními body se v některých případech uvádí jako charakteristika vyrovnaní korelační koeficient, v jiných případech však chybí. Skutečnosti neodpovídá označení parametru k_2 v rovnici (4.4.c) za rychlosť penetrace. Obě části obr. 4.12, který ukazuje povrchy použitých aniloxových válců mají pravděpodobně odlišné měřítko, výsledný dojem se tím zkresluje. V tab. 4.12 chybí úhel natočení jamek „rytého válce“ – zřejmě 45° . U obsahu jamek v tab. 4.13 jde o jmenovité (teoretické) hodnoty nebo údaje získané měřením? Přes tyto a jiné podobné prohřešky je disertační celkově zpracována pečlivě a přehledně, má překnou typografickou úpravu a je napsána poměrně stručně, přitom jasně a srozumitelně, obsahuje minimum překlepů.

Při vyhodnocení parametrů matematického modelu chování kapky na povrchu neideálního pevného povrchu se používá postup (obr. 4.16), který vzhledem k aplikaci transformace proměnných (linearizaci), vede pouze k počátečnímu odhadu parametrů. „Nejlepší“ odhad parametrů by bylo třeba získat následně nelineární regresí. Je ovšem pravděpodobné, že v důsledku adekvátnosti modelu a nízkého experimentálního rozptylu (jak naznačuje obr.

4.16), se výsledný součet čtverců odchylek a asi ani parametry od počátečních odhadů nebudou významně lišit. Existuje (pokus) o fyzikální vysvětlení tohoto modelu?

Z věcného hlediska vidím jistý problém v tom, že autor neměl možnost přímo ovlivnit složení vulkanizačních směsí ani se (z pochopitelných důvodů) nepodařilo získat jejich konkrétní receptury. To potom do značné míry předem znemožnilo zpřesnit a případně zobecnit poznatky o vlivu složení na povrchové vlastnosti příslušných (i fyzikálně upravených) pryží a důsledky pro přenos barvy. Provedené analýzy pomocí rentgenové fluorescence přece jen poskytují pro hlubší úvahy o vlivech složení na studované vlastnosti poměrně omezený základ. Domnívám se také, že pro lepší možnosti porovnávání vlivu jednotlivých typů povrchových úprav pryží na vlastnosti by bylo vhodné provést testy na stejném základním výběru vzorků. Byla v tomto směru nějaká omezení?

Uvítal bych poněkud podrobnější diskusi získaných výsledků a poznatků, zejména konfrontaci s publikacemi jiných pracovišť a také diskusi rozdílu v přenosu barvy pryžovými a fotopolymerními flexotiskovými formami. Všeobecně se sice traduje, že pryž vykazuje lepší přenos barvy než fotopolymer, kvantitativní údaje však chybí? Vliv povrchových vlastností materiálů tiskové formy na přenos barvy je v obecné rovině známý – neexistují žádné práce, které by to dokládaly a se kterými by mohl autor své výsledky a závěry porovnat? Je možné na základě autorem provedených měření povrchových vlastností a přenosu barvy souhrnně charakterizovat a odlišit jednotlivé skupiny pryží podle typu použitého kaučuku (EPDM, MVQ, SBR atd.) ?

Z pozitivních rysů práce připomínám vypracování metody laboratorního hodnocení přenosu tiskové barvy a ověření, že ji lze dobře použít jako základní odhad chování systému v reálných podmínkách. Oceňuji také, že závěry z vykonaných měření a analýz umožnily autorovi navrhnout některá řešení úpravy povrchů flexotiskových forem, relativně snadno realizovatelná v podmínkách příslušných výrobních podniků. Výsledky a závěry práce rovněž nesporně přináší nové poznatky v oblasti, kde dosud podrobnější konkrétní údaje chybí. Proto, pokud je oponentovi známé, byly výsledky a závěry práce velmi pozitivně přijaty spolupracujícími firmami, které se výrobou flexotiskových pryžových forem, resp. příslušných materiálů zabývají, a byly v jejich praxi úspěšně využity.

Přes výše uvedené poznámky a připomínky konstatuji, že autor záměry a cíle práce splnil, vykonal značné množství náročné experimentální práce, výsledky dobře interpretoval, přinesl nové poznatky a prokázal schopnost samostatně vědecky pracovat. Disertační práce ing. Jiřího Hejduka má podle mého mínění všechny potřebné náležitosti po věcné i formální stránce a proto ji

doporučuji k obhajobě.

V Pardubicích 12.8.2010

Josef Svoboda
Doc. Ing. Josef Svoboda, CSc.