

Posudek na disertační práci ing. Edity Matysové

Předložená disertační práce má poněkud neurčitý název *Příprava a charakterizace vybraných typů anorganických nanomateriálů*. Práce má 120 stran a obsahuje všechny obvyklé části. Práce svojí strukturou a rozsahem splňuje požadavky obecně kladené na tento typ prací. K práci mám následující připomínky a dotazy:

1. Práce svým názvem avizuje přípravu vybraných typů nanomateriálů, nicméně hned v úvodu se čtenář dozví, že vybrán byl pouze typ jeden – a to nanočástice na bázi oxidu zinečnatého. Tento materiál je komerčně dostupný a to z několika zdrojů. Asi by bylo užitečně v úvodu namísto obecných a mnohokrát opakovaných formulací typu „nanomateriály stále častěji pronikají do běžného života“ zdůraznit, v čem má být navržený způsob přípravy nano-ZnO jedinečný oproti stávajícím postupům a již komerčně dostupným materiálům.
2. Na straně 21 jsou definovány různé průměry používané k charakterizaci velikosti nanočástic. Nicméně zde chybí velice často používaný hydrodynamický poloměr, případně gyrační poloměr. Oba tyto poloměry jsou experimentálně poměrně snadno měřitelné a mají naprosto jasnou definici a lze je použít pro částice každého tvaru. Opomenutí hydrodynamického poloměru je o to závažnější, že doktorandka následně používá dynamický rozptyl světla.
3. Na straně 33 je nepřesně konstatováno, že „intenzita rozptýleného světla je do značné míry závislá na průměru částice“. Na průměru částice není závislá intenzita rozptýleného světla, ale tzv. rozptylová funkce, která popisuje pokles intenzity rozptýleného světla s úhlem měření.
4. Na straně 48 jsou uvedeny dva kopolymery 30S a 31S. Ty jsou zřejmě důležité pro syntézu hydrofobního ZnO. Jako zdroj je uvedeno SYNPO. Evidentně se jedná o komerčně nedostupné materiály. V práci není uvedeno, jaké kopolymery by se případně používaly při komercializaci navrženého postupu přípravy hydrofobního nano-ZnO.
5. U postupů přípravy ZnO na straně 49 a 50 není zjevné, zdali se jedná o postupy převzaté, či byly vyvinuty samotnou doktorandkou. V případě, že je doktorandka vyvinula, bylo by zajímavé popsat, jak byly oba postupy optimalizovány a na základě jakých experimentů byly vyvinuty.
6. U postupů přípravy nanočástic není uveden výtěžek.
7. Strana 51: Jaká byla porozita použitého membránového filtru?

8. Fotografie komerčních zařízení a přístrojů, jako například ultrazvuková sonda, odstředivka, TEM mikroskop, nejsou ve vědecké práci nutné.
9. Strana 61: Zde je konstatováno, že metoda dynamického rozptylu světla má dobrou reprodukovatelnost. Autorka má zjevně na mysli opakovatelnost. Pro lepší posouzení opakovatelnosti by bylo třeba provést vyšší počet měření a ze získaných dat spočítat směrodatnou odchylku. Z textu není zcela jasné, zdali se jednalo o tři měření jednoho nařaděného vzorku nebo byl daný vzorek nařaděn opakovaně.
10. Na straně 75 je konstatováno, že s rostoucí koncentrací modifikátoru se distribuční křivky zužují a posouvají k nižším hodnotám velikosti částic. Jak si tento jev autorka práce vysvětluje?
11. Konstatování v prvním odstavci závěru disertace porovnávajícím jednotlivé metody stanovení distribuce velikosti částic jsou obecně známa. To, že metoda dynamického rozptylu světla vyžaduje ředění vzorku, že je rychlá nebo oproti tomu, že metoda XDC ředění nevyžaduje, ale je časově náročná, nelze považovat za závěry vědecké práce.

Předložená disertační práce prokázala schopnost doktorandky samostatně vědecky pracovat a získané výsledky zpracovat. O vědeckých schopnostech doktorandky svědčí i publikované práce. Práci proto doporučuji k obhajobě.



V Pardubicích dne 4. 8. 2017

prof. Ing. Štěpán Podzimek, CSc.

Posudek na dizertační práci Ing. Edity Matysové

Příprava a charakterizace vybraných typů anorganických nanomateriálů.

Dizertační práce Ing. Matysové se zabývá studiem možností modifikace vlastností vybraných polymerních systémů anorganickými nanočásticemi, konkrétně ZnO. Tématika je to bezpochyby plně aktuální a i některé výsledky této dizertační práce mohou najít své uplatnění v řadě průmyslových aplikací. Práce má standardní strukturu i rozsah, 120 stran. Teoretická a experimentální část jsou zpracovány přehledně a srozumitelně. Hlavní výsledkovou část lze rozdělit do tří částí. V první jsou zhodnoceny metodiky stanovení velikosti a distribuce velikosti nanočástic na základě měření komerčně dostupného nano-ZnO. V druhé části se pak zabývá syntézou a charakterizací nano-ZnO a v poslední, z hlediska novosti nejpřínosnější části, pak shrnuje výsledky aplikace nano-ZnO pro přípravu a charakterizaci vodou ředitelných i rozpouštědlových polymerních systémů modifikovaných připraveným nano-ZnO.

K práci mám následující připomínky a dotazy, které by měly být zodpovězeny během vlastní obhajoby dizertační práce.

Bylo původním záměrem doktorandky studovat více typů anorganických nanomateriálů? Název celé dizertační práce je poněkud široký. Vlastní práce se zabývá možnostmi aplikace jednoho typu anorganických nanočástic, nano-ZnO.

V závěru práce je skoro až zbytečné uvádět jako výsledek výzkumné práce doktorandky výsledky porovnání použitých 5 metod stanovení velikosti a distribuce velikostí, jedná se o všeobecně známá fakta. Jak jsem již uvedl, jsou naopak velice cenné výsledky v oblasti vývoje a charakterizace oxidem zinečnatým plněných kompozitů, které mají prokazatelně zlepšené vlastnosti. Trochu zde schází obecnější závěr. Lze na základě provedených experimentů nalézt korelaci mezi způsobem přípravy, strukturou a vlastnostmi připravených nanokompozitů a kam by podle doktorandky měl směřovat další výzkum v této oblasti?

V čem je novost postupů přípravy hydrofilního a hydrofobního ZnO použitých doktorandkou? Jaká byla výtěžnost?

Při charakterizaci velikosti a tvaru nanočástic byla jako základní metodika použita spektroskopie atomárních sil. Paradoxně ke kvalitě prezentovaných výsledků mám největší připomínky. Např. Obr. 25, 27 (a další) – jedná se opravdu o mapu modulů nebo o výškové profily? Barevné škály na těchto obrázcích bez rozměru nemají žádnou vypovídací hodnotu, stejně jako nečitelné na jiných (např. Obr. 26, 28 a další).

I přes uvedené připomínky závěrem mohu konstatovat, že předložená dizertační práce má solidní odbornou úroveň a vedla k vývoji zajímavých kompozitních materiálů s vyšší užitnou hodnotou. Doktorandka prokázala schopnost samostatné vědecko-výzkumné činnosti, svědčí o tom i její publikované práce. Předloženou dizertační práci proto doporučuji k obhajobě.

v Pardubicích 26. 9. 2017


prof. Ing. Miroslav Vlček, CSc.

Posudek na dizertační práci

Příprava a charakterizace vybraných typů anorganických nanomateriálů

Ing. Edita Matysová

Dizertační práce je věnována studiu anorganických nanomateriálů a jejich využití k modifikaci polymerních systémů. Tematika je aktuální, neboť nanomateriály mají zásadní význam při přípravě nových materiálů v mnoha oblastech jako je elektronika, zdravotnictví, stavebnictví, chemický, automobilový a textilní průmysl, atd. Práce obsahuje podrobnou a pečlivě vypracovanou část teoretickou a experimentální. Ve výsledkové části se autorka zabývá (a) hodnocením metodik stanovení velikosti a distribuce velikostí nanočástic, (b) syntézou a charakterizací nanočásticového ZnO, a (c) přípravou a charakterizací vodou ředitelných i rozpouštědlových polymerních směsí modifikovaných ZnO nanočásticemi.

V průběhu práce byla optimalizována syntéza ZnO nanočástic a jejich modifikace za účelem lepší dispergovatelnosti do různých polymerních systémů. Polymerní nanokompozity byly charakterizovány z hlediska dispergace nanoplniva a jejich výsledných, zejména mechanických vlastností. Práce přináší zajímavé výsledky, byly vyvinuty a charakterizovány ZnO plněné kompozity se zlepšenými vlastnostmi. Ovšem, ve shrnutí výsledků postrádám závěry umožňující zobecnění, týkající se vzájemné korelace mezi složením systému a modifikací nanoplniva, jeho dispergací a výslednými vlastnostmi nanokompozitu.

K práci mám následující dotazy a připomínky.

Bylo porovnáno 5 experimentálních metodik na stanovení velikosti a distribuce velikostí nanočástic. Metodiky byly hodnoceny s použitím několika typů komerčních nanoplniv, charakterizovaných výrobcem. Na základě těchto výsledků byly jako nejvhodnější pro charakterizaci v disertaci syntetizovaných ZnO nanočástic zvoleny metodiky XDC a AFM. Ovšem právě ZnO nanočástice byly v této fázi charakterizace metodik sledovány pouze ultrazvukovou spektrometrií a AFM, a výsledky obou metodik byly ve velmi dobré shodě. Proč nebyly stanoveny také preferovanou XDC metodikou a srovnány s AFM? Kromě toho XDC metodika se ukázala být nevhodnou pro nanočástice ve tvaru destiček a jeden typ (hydrofobní) připraveného ZnO má údajně tvar destiček (primární částice) (str.69).

Jako jedna ze zásadních metodik ke stanovení velikosti a tvaru nanočástic je v práci použita AFM. Ovšem obrázky AFM nejsou vhodně prezentovány. Barevné škály nejsou popsány (rozměry, jednotky), nebo téměř nečitelně. Na obrázcích 25,27,29,31 je topografie ve 3D a jsou popsány jako mapy modulu. Příslušná barevná škála (neoznačená jednotkami) však spíše odpovídá výškovému profilu než modulu. Na rozdíl od Obr.62 nebo 67 kde opravdu jde o mapu modulu. Z obrázků 69 a 85 s měřítkem 100 μm nelze stanovit velikosti agregátů o rozměrech 400 nm, natož pak primárních částic o rozměrech 80-150 nm, nebo charakter a tvar útvarů o velikosti 50-180 nm. Kromě toho, tvar částic je zkreslen při příliš velkém poměru x a y os ve srovnání s osou z . Částice pak mají nereálný tvar jehliček (Obr.25, 37).

Data v Tabulce 6 týkající se modulu v kaučukovité oblasti (G25) jsou v rozporu s Obr.64. Zatímco v obr. jsou moduly vzorků s nanočásticemi vyšší, v tabulce jsou naopak nižší než hodnota modulu neplněného systému. Co je správně? Efekt nanočástic na kaučukovitý modul by měl být stručně diskutován. Na obrázku chybí ztrátové tangenty, uvedené v legendě.

Proč byly při modifikaci akrylátové a polyuretanové disperze nanočásticemi ZnO použity výrazně rozdílné koncentrace nanočástic a různé charakterizační metody? Cílem použití nanočástic je zlepšení mechanických a lakařských vlastností a bylo by vhodné srovnat vliv nanočástic na různé disperze za stejných podmínek, např. i modul, tvrdost atd. Takové srovnání přispěje ke stanovení vztahů složení-vlastnosti.

Proč byla při stanovení distribuční křivky velikostí nanočástic u disperze ZnO D-2010 a U6150, použita metoda rozptylu světla a nikoliv vybraná XDC?

str. 94 Popis dvoustupňové modifikace nanočástic je příliš obecný a ne dobře srozumitelný. Proč nejsou uvedeny konkrétní funkční skupiny?

„...disperze s nanočásticemi ALK1 je daleko stabilnější než disperze ALK2“.

Tato informace však má malý význam, když není znám rozdíl mezi oběma disperzemi, aby se srovnáním mohly vyvodit nějaké obecnější závěry typu; složení disperze-distribuce velikosti nanočástic – kvalita dispergace.

str. 99 Jak se navazuje modifikující složka na ZnO?

„... byly připraveny modifikující složky s různou koncentrací organických hydroxylových skupin.“

Ovšem ve schématu modifikující složky na Obr.81 žádné OH skupiny nejsou.

Schema na Obr.84 ukazuje zabudování nanočástice do akrylátové sítě pomocí izokyanátu. Bylo by vhodné popsat trochu více přípravu polyakrylátové sítě, neboť klasické akryláty neobsahují OH skupiny.

U tohoto systému byly stanoveny deskovité nanočástice, i když to z AFM obrázku 85 není zřejmé. Vliv reakce na dispergaci je podle autorky velmi důležitý. Proč je ale vliv reakce u tohoto systému srovnáván s montmorillonitickými interkaláty? V obou případech se nanočástice tvoří zcela odlišně, i když jsou obě deskovitého typu. U montmorillonitů hraje roli při ovlivnění reakce interkalace a nikoliv deskovitý tvar, a u ZnO nebyly interkaláty prokázány.

Vliv reakce na dispergaci by mohla být vhodněji stanovena srovnáním dispergace vytvrzeného a nevytvrzeného systému, což chybí.

Proč nebyla stanovena závislost kvality dispergace na obsahu OH skupin na nanočásticích porovnáním všech vzorků AKR-1 až AKR-4. Toto byl zřejmě původní záměr.

U těchto vzorků jsou sledovány pouze výsledné vlastnosti, které však závisejí na dispergaci nanoplňiva a jeho interakci s polymerem. Korelace dispergace-vlastnosti je zásadní. Vyšší moduly v kaučukovitém stavu jsou interpretovány lepší dispergací nanoplňiva, avšak přímý důkaz nebyl experimentálně (TEM, AFM) proveden. Moduly jsou zobrazeny na Obr.87, nikoliv 88 (str.104).

Závěrem lze konstatovat, že práce má dobrou odbornou úroveň a v průběhu experimentálního studia byly připraveny perspektivní kompozitní polymerní materiály s velmi dobrými mechanickými vlastnostmi a zlepšenou odolností vůči UV záření. Ing. Matysová prokázala schopnost samostatné tvůrčí činnosti a vzhledem k tomu, že vyhověla kritériím kladeným na doktorské disertační práce, doporučuji práci k obhajobě.

V Praze 3.7.2017



RNDr. Libor Matějka, Ph.D.