

Oponentský posudek disertační práce

Autor práce : Ing. Vlasta Lišková

Název práce: BARVENÍ POLYAMIDU 6 NOVÝMI REAKTIVNÍMI BARVIVY

Školitel : Doc. Ing. Ladislav Burgert, CSc

Oponent : Doc. Ing. Miroslav Prášil, CSc.

Technická univerzita v Liberci

Předložená práce se zabývá přípravou a aplikací reaktivních barviv pro barvení vlny a polyamidu 6. Téma je aktuální jak z hlediska ekonomického tak i ekologického.

V první části se autorka věnuje zpracování přehledu o současném stavu problematiky. Hodnotí celkem 88 literárních pramenů, které se zabývají buď přímo reaktivními barvivy, nebo s nimi souvisí. Teoretická část práce je zpracována na vysoké odborné úrovni.

Jádrem práce je část experimentální, ve které autorka popisuje přípravu a hodnocení reaktivních barviv včetně jejich aplikačních vlastností a hodnocení stálostních parametrů pomocí metod vícerozměrné statistické analýzy.

Cíl práce není jako samostatná kapitola, je uveden pouze v kapitole „Úvod“ a na str. 70 v kapitole „Výsledky a diskuze“. Je konstatováno, že cílem výzkumu bylo vytipovat reaktivní barviva, která by na polyamidu vykazovala fixaci kolem 90%, ale není nikde vysvětleno jak bylo postupováno.

Připomínky k jednotlivým kapitolám

- V názvu práce má být správně „...polyamidu...“
- Str.6 – Anglický překlad dichlortriazinového barviva není správný. V posledním řádku je nesprávně „dying“.
- Str.16 – Jaký význam mají pomocné textilní prostředky při barvení polyamidu?
- Str.28 – Obr.12 je nejasný.
- Str.31– Kdo prováděl výzkum ve spolupráci s Ústavem organické chemie?
- Str.40 – V textu je uvedeno měření na více přístrojích než je v kapitole „Použitá instrumentace“.
- Str. 42 a dále – V práci jsou detailně popsány syntézy reaktivních barviv. Byly tyto syntézy prováděny autorkou? Byl výběr jednotlivých komponent náhodný?

- Str.65 – U použitého materiálu polyamidu 6 je pouze uvedeno, že se jedná o pleteninu. Zcela chybí další údaje, např. o předúpravě materiálu.
- Str.66 – Vzorec pro výpočet hodnoty fixace je zřejmě chybný, chybí závorky.
 - Alkalická fáze barvení není dobře vysvětlena. Nejedná se již o barvení, ale o odstranění barviva, které není kovalentně vázáno (hydrolyzované barvivo a původní barvivo). Další prací lázeň již neobsahovala barvivo?
- Str.68 – Absorbance nemá rozměr A.
- Str.96 – V názvu tabulky 51 x4 a x5 má stejný název. Je správná stálost 1,5 a podobně?

Z celkového pojetí předložené disertační práce je zřejmé, že zvolené téma je velmi aktuální. Škoda, že rozsáhlá experimentální práce není lépe zpracována. Není vysvětleno jak se postupovalo při syntéze barviv, jestli výběr byl náhodný nebo na základě nějakých analýz. V práci jsou hodnocena připravená barviva bez jakéhokoliv zobecnění nebo predikce.

Vlastní barvení bylo bez pomocných textilních prostředků, praní po barvení není diskutováno. Je to oblast, která požaduje další výzkum a vývoj.

Není uvedeno, zda byly stálostní zkoušky reprodukovány, což je podstatné pro provedené statistické vyhodnocení.

Závěr práce je pouze souhrn výsledků. Chybí vědecký pohled na výsledky získané v rozsáhlé experimentální části práce a doporučení pro další výzkum.

O vědecké aktivitě disertantky svědčí seznam publikací v daném oboru.

I přes řadu výše uvedených výhrad,

doporučuji, aby disertační práce byla přijata k obhajobě.

V Liberci 12.1 2010



Doc. Ing. Miroslav Prášil, CSc.

Oponentský posudek na disertační práci
Ing. Vlasty Liškové
“Barvení polyamidu 6 novými reaktivními barvivy”.

Při barvení polyamidů donedávna dominovala kyselá barviva s obvykle nízkými mokřými stálostmi a kovokomplexní barviva s problematickými hygienickými a ekologickými konsekvencemi. Reaktivní barviva jsou jejich možnou alternativou, avšak přímé použití reaktivních barviv původně vyvinutých pro celulózová vlákna obvykle nevede k dostatečně egálním vybarvením polyamidů. Proto je vývoj nových reaktivních barviv nebo modifikace barviv již vyvinutých pro barvení vlny nebo polyamidu 6 mimořádně aktuální problematikou.

Předkládaná disertační práce navazuje na několikaletý výzkum v této oblasti, prováděný ve spolupráci mezi Katedrou technologie organických látek a Ústavem polymerních materiálů. Konkrétně jsou v oponované práci zkoumána především disazobarviva s reaktivními skupinami sulfatoethylsulfonylového nebo dichlortriazinového typu modifikovanými sarkosinem. Doktorandka řešila zadanou problematiku na vědecké úrovni, získala zajímavé výsledky, které patřičným způsobem vyhodnotila a sepsala v předkládané práci. Úroveň zpracování jednotlivých částí však není zcela vyrovnaná. Prakticky bez výhrad akceptuji nosnou část práce, tedy modifikaci reaktivních skupin použitých barviv, aplikaci barviv na oba typy substrátů, měření a hodnocení parametrů vybarvení podle příslušných norem, analýzu a diskusi výsledků s použitím statistických postupů a učiněné závěry. Větší či menší výhrady mám k teoretické části, k syntéze barviv, zacházení s literaturou a celkovému formálnímu zpracování práce:

- V teoretické části měla autorka ulehčenou úlohu tím, že problematika reaktivních barviv obecně (Zollinger 1991[7]) a jejich aplikace na polypeptidické materiály (Hrdina 1997 [14]) již byly zpracovány v přehledných pracích. Autorka použila obvyklou klasifikaci barviv podle charakteru reaktivních skupin a jen doplnila některé novější odkazy. V části 2.6. Nové reaktivní systémy postrádám zmínku o barvení vlny barvivy s diglycidylaminovou reaktivní skupinou (Hrdina et al. Dyes Pigm. 37 (1998) 71-80).
- Modifikace reaktivních skupin sarkosinem (část 2.9) je používána zřejmě pouze v pracích pocházejících z KTOL. Autorka uvádí jen dvě citace, které buď nejsou čtenáři k užítku [86], nebo nejsou aktualizovány [87]. Ve skutečnosti zde měly být citovány přinejmenším disertační práce P. Stolína a D. Luštinice z KTOL a články Hrdina et al. Iron complexes of reactive azo dyes. *Advances in Colour Science and Technology* 7 (1) (2004) 1-12 a Hrdina et al: Novel Reactive Dyes for Wool. *Advances in Colour Science and Technology* 7 (4) (2004) 1-11.

- Nemalá část práce (odst. 3.3 a 3.4. str. 42-64) je věnována syntéze a modifikaci reaktivních barviv. Ze sedmnácti použitých (nemodifikovaných) barviv autorka sama šest syntetizovala; kde získala ostatní barviva uvádí jen občas, ačkoli jinak je u všech použitých meziproductů a rozpouštědel uveden původ (část 3.2.). U popisu syntéz postrádám výtěžky reakcí a hlavně jednoznačnou identifikaci produktů klasickými analytickými postupy. Nesouhlasím s autorčiným zjednodušením, že barviva sice byla identifikována pomocí ^1H a ^{13}C NMR spektroskopii, ale že konkrétní výsledky neuvede z důvodu velkého objemu dat. Pro publikaci NMR spekter existuje velmi úsporná notace, běžná v organických časopisech, která zabere minimum objemu textu. Navíc autorka na jiných místech doslova plýtvá prostorem, když plné strukturální vzorce všech studovaných barviv, každý nejméně na čtvrt stránky, uvádí zbytečně na dvou místech (část 3.3. a část 4.) a výsledky testů mokrych stálostí uvádí ve 49 jednoduchých tabulkách, z nichž většina je jedno- nebo dvouřádkových a následně jsou pak tato data stejně shrnuta do sumarizujících tabulek 50 a 51.
- Na několika místech v textu, včetně názvu práce, jsou použita barviva obecně označena za nová. Autorka by měla vysvětlit, zda se akcentovaná novost vztahuje jen k modifikovaným barvivům a je dána právě jen způsobem modifikace, nebo zda některé z nemodifikovaných barviv dosud nebylo popsáno. Z tohoto hlediska v práci postrádám strukturální (případně syntetickou) rešerši minimálně autorkou syntetizovaných barviv např. pomocí některého ze specializovaných vyhledávačů typu Scifinder Scholar (případně Beilstein).
- V seznamu použité literatury uvádí autorka 88 citací, z nichž většina odkazuje na vědecké časopisy a na patenty. Zatímco notace časopiseckých odkazů je většinou jednotná, odkazy na patenty jsou uváděny nejrůznějšími způsoby: často v nejstručnější možné formě bez uvedení autora a firmy (např. [29] - [34]), někdy s uvedením jen autora (např. [82]), jindy naopak s uvedením jen firmy ([46]). Posledně zmíněný odkaz [46] je unikátní i tím, že cituje anglicky německý patent v českém textu. Sjednocení notace by jistě formální úroveň práce zvýšilo.

Na závěr bych rád vznesl několik dotazů, které by měla autorka při obhajobě zodpovědět:

1) Proč je u vlny použito 4%-ní vybarvení a u polyamidu 6 pouze 1,5%-ní (str. 65). Souvisí to s podstatně nižším počtem volných aminoskupin v polyamidu (str. 11)? Pokud ano, bylo 1,5%-ní vybarvení u všech použitých barviv dostatečně nízké na to, aby veškeré barvivo mohlo být vázáno kovalentně anebo alespoň část musela být nutně vázána jako barvivo kyselé kvůli nedostatku aminoskupin? A je 1,5%-ní vybarvení dostatečně silné pro běžné aplikace?

2) U některých vybarvení bylo dosaženo vynikajících koloristických parametrů. Byla u nich někdy studována i fotostálost, která je pro textilní aplikaci mimořádně důležitým parametrem?

3) Některá barviva vykazují poměrně dobré koloristické parametry jak na vlně, tak na polyamidu 6. To samozřejmě nezaručuje, že budou kvalitně barvit i směsné materiály vlna-polyamid, nicméně se tato možnost nabízí. Byla někdy autorkou zkoumána?

4) Na str. 82 autorka jako argument v neprospěch účinnosti modifikace barviva 9 při aplikaci na polyamid 6 uvádí 4%-ní pokles fixace. Jaká je vůbec reprodukovatelnost celého hodnotícího procesu, tedy sumárně vybarvení, alkalického vyprání a spektrofotometrického určení hodnot fixace nebo vytažlivosti?

Doporučuji přijmout práci k obhajobě.



V Pardubicích, dne 8.1.2010

RNDr. Stanislav Luňák, CSc.
CHEMPARD spol. s r.o.

Oponentní posudek disertační práce

Ing. Vlasty Liškové

„Barvení polyamidu 6 novými reaktivními barvivy“

Předložená disertační práce se zabývá syntézou modifikovaných reaktivních barviv a studiem jejich koloristických, afinitních a fixačních charakteristik na polyamidu 6 a vlně. Zvolené téma je aktuální nejen z hlediska ekologického, jako možná náhrada mořidlových barviv, ale i z hlediska ekonomického, kdy v některých případech dochází ke zlepšení vytažení i následné fixace na vlákno.

Na začátku kapitoly „Teoretické část“ se autorka zabývá problematikou barvením vláken obsahujících peptidickou vazbu. Dále se již autorka věnuje problematice přípravy reaktivních barviv včetně jejich následné aplikace. Teoretická část je napsána přehledně a je vidět, že se autorka v dané problematice dobře orientuje.

Kapitola „Experimentální část“ zahrnuje popis syntézy reaktivních barviv včetně jejich následné modifikace sarkosinem a následné identifikace barviv včetně přítomnosti sarkosinu. V druhé části kapitoly autorka popisuje postup barvení jednotlivými reaktivními barvivami včetně následného stanovení stálosti vybarvení.

V kapitole „Výsledky a diskuze“ autorka porovnává stanovené parametry vytažení, fixace a síly vybarvení, a to nejen ve dvojici barviv nemodifikovaného a modifikovaného, ale i v celkovém přehledu. S úspěchem pro celkové hodnocení výsledků použila statistických metod.

K jednotlivým kapitolám mám následující připomínky:

- Po formální stránce musím autorce vytknout umístění cílů práce, které jsou jen součástí úvodu a měli by být jako samostatná kapitola s jasně definovanými úkoly. Dále by práce měla být napsána v trpném rodě, popřípadě v první osobě jednotného čísla. Kapitulu „Výsledky a diskuze“ bych ještě rozčlenil na podkapitoly pro jednotlivá barviva, takto zvolený postup je méně přehledný. Překládaná práce obsahuje malé množství formálních chyb a překlepů.
- V teoretické části se autorka věnuje převážně podmínkami při barvení vlny. Chybí mi zde podrobnější charakteristika polyamidu, a to zejména v porovnání s barvením vlny.
- Strana 19. Jak si vysvětlujete rovnoměrnější vytažení barviva na vláknu v komplexu s textilními pomocnými prostředky?
- Strana 22. Obr. 6 Ve třetím kroku by měla vzniknout sulfokyselina, ne její sodná sůl.
- Strana 23. Obr. 7 Sulfoskupina výsledného barviva by měla být ve formě sodné soli.
- Strana 34. Obr. 16 Jako zastupující skupina by měla být v legendě zobrazena X, ne XH.
- Strana 50. Předpokládám, že zde má být hodnota „5,2 ml“ namísto „52 ml“.
- Od strany 57 mi v experimentální části práce chybí popis postupu přípravy barviv 7 až 17. Byla syntetizována na bývalé katedře Technologie organických látek, jak je následně uvedeno u barviva 7 v kapitole „Výsledky a diskuze“ na straně 80?
- Strana 65. Byla zjišťována míra naadsorbovanosti barviva na vláknech po alkalické dofixaci? Chybí mi zde také velikost vzorku tkaniny pro barvení.
- Strana 66. U vzorce výpočtu fixace jsou špatně vloženy závorky.
- Strana 68. Modifikované barvivo bylo měřeno stejným způsobem jako nemodifikované?
- Strana 69. Při popisu stálobarevnosti v praní je připomenuta i stanovení stálosti vybarvení při 95 °C, které se ale používá jen u celulózového materiálu.
- Z důvodu v rámci práce provedené syntézy jednotlivých barviv mi chybí v kapitole „Výsledky a diskuze“ zhodnocení syntézy včetně např. výtěžků jednotlivých reakcí.

- Strana 76. Při porovnání struktury barviv 2 a 4 není rozdíl ve změně chromoforu, ale jen ve změně auxochromní části molekuly, tzn. místo sulfoskupiny je zde karboxyskupina.
- Strana 77. Mohla by autorka vysvětlit, z jakého důvodu, např. sférického, malé reaktivity, atd.. , nebyla provedena modifikace u barviva 5 a 6?
- Jak si autorka vysvětluje posunutí barevného odstínu u barviva 9 „jen“ hydrolýzou auxochromní části molekuly barviva?
- Strana 91. Čím si autorka vysvětluje snížení hodnoty fixace a vytažení u barviva 12 ve srovnání s barvivem 14, i když je barvivo 12 „narozdíl od barviva 14, bifunkční“?
- V Závěru mi chybí návrhy pro možné další studium modifikace reaktivních barviv.

Moje věcné či formální připomínky však nesnižují význam předkládané práce. Cíle práce byly splněny a ing. Vlasta Lišková prokázala schopnost samostatné vědecké práce. Proto doporučuji, aby byla disertační práce přijata k obhajobě.

V Pardubicích 22.1. 2010

Ing. Michal Černý, Ph.D.

