

Oponentní posudek diplomové práce

Název tématu:	Studium vlivu molekulové hmotnosti na filmotvorné vlastnosti samosíťujících latexů na bázi strukturovaných mikrogelových částic
Autor práce:	Bc. Pavel Kvasnička
Vedoucí práce:	Ing. Jana Machotová, Ph.D.
Zadávací katedra:	Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice
Studijní obor:	Technologie výroby a zpracování polymerů
Oponent:	Ing. Josef Vraštil, Ph.D., Synpo, a.s.

Předložená diplomová práce se zabývá studiem vlivu molekulové hmotnosti strukturovaných latexových částic na jejich filmotvorné vlastnosti. Emulzní polymerací bylo připraveno celkem 21 modelových disperzí typu Core (1 systém), Shell (10 systémů) a Core-Shell (10 systémů) na bázi methylmethakrylátu (MMA), butylakrylátu (BA), diacetonakrylamidu, kyseliny methakrylové a allylmethakrylátu. Při syntéze částic typu Shell a obalu částic Core-Shell byla měněna koncentrace regulátoru molekulové hmotnosti a taktéž zastoupení MMA a BA. U připravených disperzí byly následně hodnoceny základní charakteristiky (obsah sušiny, velikost částic, obsah koagulátu, pH, viskozita). Detailní pozornost byla věnována stanovení molekulových hmotností. Filmy s přídavkem a bez přídavku síťovadla dihydrazidu kyseliny adipové (ADH) vytvořené z připravených latexů byly hodnoceny tepelné, mechanické a některé další vybrané vlastnosti.

Po formální stránce práce splňuje všechny požadavky kladené na tento typ publikací. Členění kapitol je přehledné, logické a dostatečně podrobné. Rozsah práce je nadstandardní, obsahuje 137 stran (s přílohou 155 stran) zahrnujících 41 obrázků, 29 grafů a 49 tabulek, které jsou vhodně umístěné přímo v textu. Seznam citované literatury obsahuje 82 odkazů týkajících se zejména problematiky radikálových polymerací se zaměřením na emulzní způsob a taktéž oblasti analýzy molekulových hmotností. Velmi pozitivně lze hodnotit absenci významného množství gramatických chyb a překlepů.

V teoretické části jsou přehledně shrnuty základní informace týkající se emulzních polymerací, tvorby filmů z vodných disperzí a problematiky stanovení molekulových hmotností. První část je věnována mechanismu radikálových polymerací s důrazem na možnost ovlivnění molekulové hmotnosti vlivem přenosových reakcí. Další část se věnuje teoretickým poznatkům z oblasti tvorby povlaků disperzí připravených emulzní polymerací. V poslední části jsou zpracovány poznatky o molekulové hmotnosti polymerů se zaměřením na analýzu pomocí metod gelové permeační chromatografie (SEC) a ne zcela běžné (avšak pro studované systémy velmi vhodné) technice frakcionace tokem v asymetrickém poli (A4F) ve spojení s detekcí pomocí rozptylu světla (MALS).

V experimentální části je uveden přehledný souhrn použitých chemikálií a hodnotících metod. Dále je zde popsána příprava polymerních disperzí s navážkami reakčních komponent pro jednotlivé typy. Experimentální část je sepsána přehledně a je třeba vyzdvihnout velký počet vhodně zvolených metod pro testování a analýzu připravených disperzí a filmů na jejich bázi.

Úvodní části kapitoly Výsledky a diskuze se věnují charakterizaci jednotlivých připravených systémů. Z výsledků základních charakteristik připravených systémů je patrné, že technika emulzní polymerace je velmi dobře zvládnutá a poskytuje produkty, které odpovídají teoretické představě, což bylo potvrzeno i dále.

Následující kapitoly věnující se stanovení molekulových hmotností a parametrů charakterizujících kompaktnost částic jsou velmi dobře zpracované a poskytují výborný vhled do struktury připravených částic. Výsledky analýzy pomocí SEC-MALS a A4F-MALS se výborně doplňují, resp. u každé z nich je diskutováno jejich omezení pro studovaný typ částic a rozsah molekulových hmotností. Zjištěné hodnoty molekulových hmotností, gyračních a hydrodynamických poloměrů ověřují vysokou kompaktnost připravených Core-Shell struktur a naznačují vliv molekulové hmotnosti Shell vrstvy na kompaktnost připravených částic.

Výsledky molekulových hmotností vhodně dokresluje stanovení extrahovatelných podílů, které ukazuje na vysoký podíl gelu v Core struktuře a vliv regulace molekulové hmotnosti v Shell vrstvě. Z hodnot extrahovatelných podílů Shell latexů a latexů typu Core-Shell bez a s přidavkem síťovadla ADH lze dále usuzovat na rozsah zabudování polymerních řetězců do mikrogelových částic a pozitivní vliv ADH při snaze o kovalentní sesítení částic.

U studovaných systémů byly dále stanoveny teploty skelného přechodu. Naměřené hodnoty korespondují s představami utvořenými na základě analýz molekulových hmotností.

V další části jsou hodnoceny základní lakařsko-technologické vlastnosti připravených Core-Shell disperzí a chemická odolnost vůči vybraným chemikáliím. Filmy na bázi Core-Shell disperzí byly podrobeny kvazistatickému tahovému testu. Vyhodnocené parametry potvrzují informace získané i z ostatních mechanických testů a logicky odrážejí vliv molekulových hmotností Shell vrstvy na mechanické vlastnosti.

V závěru části Výsledky a diskuze je studováno zasychání vybraných Core-Shell latexů s ADH a bez ADH sledováním vývoje obsahu gelu. Systémy dosahují konečného stupně sesítení během jednoho dne. Důležité je zmínit, že latexy s ADH jsou ve své kapalné formě stabilní minimálně 4 měsíce, což bylo potvrzeno měřením viskozity.

Práce je velmi pěkně napsaná s minimem pravopisných chyb. Diplomant prokázal velmi dobré znalosti studované problematiky a lze jistě ocenit kritické hodnocení výsledků provedených analýz, na jejichž základě byly učiněny logické závěry.

Dotazy a připomínky:

1. V zadání práce je uvedeno, že diplomant má zpracovat rešerši na téma samosíťujících polymerních vodných disperzí připravených emulzní polymerací. Z celkových 56 stran teoretické části je této problematice věnováno pouze 5 stran.
2. Na str. 23-24 je uvedeno tvrzení „...vliv na vlastnosti polymerů, neboť ty se snižující se molekulovou hmotností zpravidla klesají, ...“ Obecně takto nelze napsat. Jsou vlastnosti, jejichž hodnoty s rostoucí molekulovou hmotností rostou a vlastnosti, jejichž hodnoty klesají.
3. „Například při měření ztrátového úhlu použitím metody dynamické mechanické analýzy (DMA) se naměřená křivka ztrátového úhlu posouvá k nižším teplotám a šířka píku se zvětšuje s hustotou sesítení disperzních filmů.“ Pokud se jedná o posun maxima ztrátového faktoru, tak by to mělo být pravděpodobně obráceně, tj. posun k vyšším teplotám? Viz také naměřené hodnoty T_g v experimentální části.
4. V popisu obr. 28 jsou „kolečka“ v pořádku, ovšem „kostičky“ už ne, lépe „čtverečky“ ☺
5. V obr. 30 popis „operating range“ nezobrazuje správný rozsah optimálně separovatelných molekulových hmotností.
6. V kapitole 1.9.1 chybí u metody MALS možnost stanovení gyračního poloměru (při srovnání s LALS).
7. Na str. 57 je uvedeno, že bylo připraveno 29 disperzí. Oponent napočítal 21.
8. Normy ČSN 64 9004, ČSN 94 9006, ČSN 67 3061 a ČSN 67 3075 uvedené v experimentální části nejsou platné. Ke každé lze nalézt platnou variantu (ISO či ČSN EN ISO).

9. Na str. 70 je uvedena specifikace tahové zkoušky ČSN EN ISO 527-2, 4. Dle těchto norem nemohly být tahové vlastnosti stanovovány, protože latexové filmy nelze dle části 4 zkoušet (určena pro izotropní a orthotropní vlákny vyztužené kompozity) a navíc parametry testu neodpovídají ani jedné z uvedených částí norem (např. typ a rozměry zkušebních těles, rychlost příčnicku, pravděpodobně nebyl použit průtahoměr – chybí ve specifikaci).
10. Na str. 70 je uvedeno, že skelný přechod je endotermický děj. Toto není pravda. Skelný přechod je fázový přechod druhého řádu, při němž nedochází ke změně enthalpie, ale ke změně tepelné kapacity.
11. Na str. 71 v kapitole popisující DMA není uveden způsob deformace zkušebních těles. Ve specifikaci rozměrů těles je uvedena tloušťka 2 mm – to je pravděpodobně překlep?
12. Na str. 78 se píše o poměru výše a nižemolekulární frakce Core-Shell latexů, ovšem tento parametr není uveden.
13. V tabulkách 8 a 9 na str. 75 a 79 jsou M_z středy stanovené pomocí GPC-MALS a A4F-MALS u systémů Shell AM a EM naprosto shodné. Bylo to takto stanoveno?
14. Na str. 110 jsou komentovány výsledky absorpce vody. Výrazné rozdíly absorpčních charakteristik jednotlivých systémů souvisí s molekulovou hmotností. Je to dáno tím, že se změnou molekulové hmotnosti se taktéž mění i hodnoty teploty skelného přechodu, které jsou velmi blízko laboratorní teploty. Studované systémy se tedy nachází v přechodové oblasti, kde dochází k výrazným změnám vlastností s již malou změnou teploty, tj. i difúzních charakteristik. Systémy s vyšší T_g se blíží skelnému stavu, a tedy fickovskému charakteru difúze, zatímco u systémů s nižší T_g je difúze významně ovlivněna segmentální pohyblivostí řetězců.
15. Na str. 110 je zmíněn jako hnací síla difúze molekul vody do nátěrového filmu osmotický tlak. Toto může být specifikum určitých systémů s vodorozpustnými látkami (pravděpodobně i latexových filmů). Pokud v polymeru nejsou tyto látky přítomné, je v ideálním případě jedinou hnací silou koncentrační gradient.
16. V tabulce 44 na str. 117 nejsou měřené parametry uváděny na vhodný počet platných číslic i s ohledem na uváděné směrodatné odchylky. Norma ISO 527 doporučuje modul pružnosti a mez pevnosti zaokrouhlovat na tři platné číslice a poměrné prodloužení (lépe než „přetvoření“ – tento termín se nepoužívá) na dvě platná čísla.

Celkové hodnocení:

Předložená práce i přes několik drobných nedostatků plně vyhovuje požadavkům kladeným na diplomové práce. Výsledky experimentů, které byly systematicky vedené a založené na moderních metodách daného oboru, jsou přesvědčivé a obohacují vědní obor o nové poznatky v oblasti Core-Shell disperzí.

Na základě těchto skutečností doporučuji diplomovou práci Bc. Pavla Kvasničky na téma „Studium vlivu molekulové hmotnosti na filmtvorné vlastnosti samosíťujících latexů na bázi strukturovaných mikrogelových částic“ k obhajobě a klasifikuji ji známkou – výborně.

V Pardubicích, 25. 5. 2015

Ing. Josef Vraštil, Ph.D.

