

## ***Optical properties of multifunctional pigments embedded in polymer matrix***

---

### **1. Aktuálnosť zvolenej témy dizertačnej práce**

Téma dizertačnej práce je orientovaná na štúdium vlastností termochrómnych systémov zaujímavých z hľadiska prípravy atramentov a tlačových farieb pre špeciálnu tlač a tlač ochranných prvkov. Poznanie vlastností termochrómnych farbív v prostredí, v ktorom sa nachádzajú v aplikačných systémoch, je dôležitým predpokladom návrhu receptúr funkčných termochrómnych systémov. Podpora vývoja získavaním nových poznatkov a vývoj nových materiálov, postupov a optimalizácia technológií je základnou a trvalou úlohou aplikovaného výskumu aj v tomto odvetví.

### **2. Zvolené metódy spracovania dizertačnej práce**

Autor v prvej časti práce spracoval literárny prehľad stavu problematiky, ktorý je podopretý 80 literárnymi odkazmi. Formálne je 6 (8 %) odkazov na najnovšie práce po roku 2014, 18 odkazov (23 %) na práce z rokov 2010 – 2013 a 37 odkazov (46 %) na práce z rokov 2000 - 2009. Literárny prehľad možno považovať za aktuálny. Autor vykonal rozbor súčasného stavu v oblasti termochrómnych farbív a systémov enkapsulácie termochrómnych farbív. Prezentovaný materiál je bohatý a predstavuje solídny, aktuálny prehľad využívaných prístupov.

Na základe tohto rozboru autor navrhol modelové zmesi termochrómnych systémov rôzneho zloženia, pre ktoré potom meral a diskutoval optické vlastnosti, hlavne kolorimetrické a spektroskopické, a termogravimetrické vlastnosti charakterizujúce termochrómnu funkciu systémov vrátane enkapsulovaných systémov. Výber metód, postup skúmania, experimentálne a výpočtové metódy boli zvolené vhodne vzhľadom na charakter problému a ciele práce.

### **3. Dosiahnuté výsledky**

Práca obsahuje bohatý experimentálny materiál, ktorý je starostlivo a prehľadne usporiadaný a spracovaný. Optické vlastnosti modelových systémov boli preskúmané z viacerých uhlov pohľadu. Dizertačná práca prináša nové výsledky v komplexnom opise optických vlastností študovaných modelových systémov vrátane enkapsulovaných systémov a termochrómnych systémov kombinovaných s fluorescenčnými farbivami.

### **4. Prínos pre ďalší rozvoj vedy a techniky**

Za hlavný prínos práce považujem prípravu komplexného súboru modelových termochrómnych systémov s rôznym pomerom základných zložiek vrátane enkapsulovaných systémov a využitie optických parametrov na charakterizovanie termochrómnych vlastností a čiastočne aj optimalizáciu zloženia týchto systémov, diskusiu súvislosti optických parametrov s fyzikálno-chemickými zmenami pri termochromickom prechode so zameraním na možnosti využitia systémov v praktických formuláciách.

## 5. Splnenie sledovaných cieľov dizertačnej práce

Ciele dizertačnej práce sú formulované v kapitole 3 *Aims specification based on literature survey*. Na základe obsahu práce a zhrnutia v kapitole 7 *Conclusions* možno sledované ciele považovať za splnené.

Práca pôsobí ucelene s výbornou úpravou aj z grafickej stránky. Je napísaná v angličtine a ako non-native reader som nepostrehol gramatické chyby.


### Otázky a pripomienky

1. V práci sa používajú skratky, ktoré sú vzorne definované v zozname skratiek. Napriek tomu však neprispievajú k pohodlnému čítaniu.
2. Str. 54, odsek 5.4.4 – na základe čoho boli vyhodnotené dané podmienky ako optimálne?
3. Možno použitý spektrofotometer i1Pro považovať za prístroj poskytujúci presné kolorimetrické údaje podľa požiadavky v ods. 1) na str. 19 na „precious colour measurement“ (asi malo byť precision colour measutemnts = presné meranie farby)?
4. Ako sa počítali vizuálne farbové optické hustoty DX a DY? Aká je ich výhoda oproti štandardným farbovým optickým hustotám podľa normy ISO 5-3:2009?
5. Str. 63 a ďalej – bola v experimentoch s  $x_{BPA}/x_{CLV}$  udržiavaná konštantná celková molarita systému (t. j. bolo  $x_{BPA} + x_{CLV} = \text{konšt.}$ )? Z textu to nie celkom jasné.
6. Str. 67 - aká je výhoda trichromatických zložiek X a Y oproti iným kolorimetrickým súradniciam? Priestor CIE XYZ sa nepovažuje za vnemovo uniformný. V tomto systéme sa zložka Y považuje za reprezentáciu svetlosti farby. Boli závery odvodené z priebehu veličiny Y pri termochrómnych zmenách porovnávané so závermi odvodenými zo svetlosti  $L^*$  systému CIE LAB?

Dizertačná práca Ing. Ondreja Panáka obsahuje mnoho cenných experimentálnych výsledkov. Je hodnotným príspevkom v oblasti štúdia termochrómnych systémov. Prináša originálne poznatky, ktoré spolu s ich interpretáciou rozširujú poznatky v skúmanej oblasti a otvárajú aplikačné možnosti.

Záverom konštatujem, že autor preukázal spôsobilosť pre vedeckú prácu a predloženú dizertačnú prácu odporúčam prijať k obhajobe.

V Bratislave, 6. 10. 2015



prof. Ing. Michal Čeppan, PhD.

**Oponentský posudek**  
**dizertační práce Ing. et Ing. Ondřeje Panáka**  
**Optical properties of multifunctional pigment embedded in polymer matrix**

Předložená dizertační práce je sepsaná v angličtině na 115 stranách a zabývá se studiem multifunkčních pigmentových systémů, imobilizovaných v polymerní matrici. Výsledkem řešení jsou pigmentové systémy vykazující termochromní i fluorescenční reakci, vhodné pro tvorbu speciálních tiskových barev nebo inkoustů. Proto má práce vysoký aplikační potenciál.

V první kapitole dizertační práce jsou v kontextu literárních informací o studiu termochromních systémů precizně vysvětlené cíle práce, kterými jsou jednak hluboké porozumění procesům projevujících se dynamickou barevnou změnou termochromních systémů a dále zavedení další funkcionality do termochromního systému – fluorescenci termochromních enkapsulátů. Proto v následující kapitole je rozebrán vliv jednotlivých složek termochromního systému a metody přípravy a studia dynamiky barevných změn systému. Zvláštní kapitola je věnovaná popisu procesu enkapsulace provázeném polymerizací obálky.

V experimentální části jsou popsány metodiky měření a způsob vyhodnocování naměřených dat. Zde jsou zavedeny na základě kolorimetrických měření nové proměnné pro charakterizaci dynamických barevných změn studovaných termochromních systémů.

V kapitole výsledky a diskuse jsou diskutovány výsledky systému CVL/BPA/oktadekanol, a to velmi pečlivě s použitím dříve definovaných proměnných. Způsob hodnocení systému CVL/BPA/oktadekanol byl použitý i pro systém CVL/BPA/tetradekanol. Diskuze výsledků pokračuje s výsledky DSC analýzy a infračervených spekter. Byl proveden velký počet experimentů, z nichž každý byl pečlivě vyhodnocen. Způsob, jakým prezentovat všechny podstatné výsledky nebylo jistě jednoduché najít. Přesto si myslím, že základní charakteristika systému, tedy odrazové spektrum nesmí chybět. Při zpracování velkého množství dat získaných pro různá složení směsí různými metodami by jistě bylo přínosné uvést průnik nejlepších výsledků podle složení směsi. Rozhodně by to přispělo k lepší orientaci v prezentovaných výsledcích.

Předložená dizertační práce má přiměřený rozsah a obsahuje velké množství cenných výsledků, široce diskutovaných. Práce je logicky členěna a graficky úhledně zpracovaná, snad jen s výjimkou nejednotných tabulek. Cíle práce byly splněny. Vypracované metodiky, experimentální výsledky a diskuse k nim poskytují velmi cenný materiál pro další studium v této oblasti.

Předložená dizertační práce je jistě přínosem pro poznání v oblasti termochromních systémů, a proto **doporučuji, aby práce byla přijata k obhajobě jako podklad pro udělení stupně Ph.D.**

**Otázky a připomínky k práci:**

- Str. vii V anotaci místo výrazu „s využitím krystalu laktonové violeti jako barviva“, mělo být „s využitím laktonu krystalové violeti jako barviva“.
- Str. 58 Jaký kolorimetrický význam má  $T_1=A+1$  a  $T_2=B-1$ ?
- Str. 69 Chroma roste a klesá na obr. 20b (neoznačená osa  $y$ ). Vysvětlete v souvislosti průběhem křivek na obr. 19.
- Str. 83 Osa  $y$  určitě neodpovídá prezentovaným spektrům.

- Str. 102 Bylo proměřeno mnoho směsí, získalo se značné množství výsledků. Z tohoto hlediska a na základě sledovaných parametrů – která ze studovaných směsí by byla ideální pro přípravu tiskové barvy v případě dokonalé obálky?
- Str. 102 Na reálné tiskovině vylepšené nebo chráněné termochromními systémy bude důležité, zda se barevný kontrast a teplota barevné změny bude měnit stejně po několika či více cyklech ohřívání/chlazení? Jak se projevují studované systémy?



doc. Ing. Michal Veselý, CSc.  
Fakulta chemická VUT v Brně  
Purkyňova 118, 612 00 Brno  
[vesely-m@fch.vutbr.cz](mailto:vesely-m@fch.vutbr.cz)

V Brně 19. 10. 2015

## Oponentský posudek disertační práce.

Autor práce: *Ing. Ondrej Panák.*

**Název práce:** *Optical properties of multifunctional pigment embedded in polymer matrix.*

Téma disertační práce je stále velmi aktuální, jak o tom svědčí četná patentová i publikační aktivita. Výsledky práce mohou najít své praktické uplatnění.

Práce je zpracována na velmi dobré úrovni po stránce věcné a především obsahové. Na základě přiměřené literární rešerše autor přistupuje ke své vlastní experimentální práci. Použité literární prameny jsou vesměs velmi aktuální. Příprava studovaných vzorků je velmi dobře popsána. Práce je rozdělena na dvě části: první část se zabývá detailní kolorimetrickou analýzou řady reverzibilních termochromních systémů, které se liší molárním poměrem složek rozpouštědlo/vývojka/barvivo. Ve druhé části práce byl vzorek s optimálním poměrem složek mikroenkapslován do systému vzniklého in-situ polykondenzací melaminoformaldehydové pryskyřice. Další aplikací vhodných kolorantů do povrchu mikrokapslí získal multifunkční systém. Následuje charakteristika připravených vzorků v závislosti na jejich složení různými metodami. Autor prokázal především výbornou schopnost aplikovat metody objektivního hodnocení barevnosti pro charakteristiku barevných změn vzorků připravených různými způsoby.

K práci mám některé dotazy a připomínky:

- 1) Pro systém s laktonem krystalové violeti byly jako rozpouštědlo použity dva nasycené mastné alkoholy: 1-oktadekanol a 1-tetradekanol. Je někde z literatury známo použití nenasycené varianty k 1-oktadekanolu? Mám na mysli použití oleylalkoholu (b.t. 6-7°C) tj. *cis*-9-oktadecen-1-ol, nebo elaidylalkoholu (b.t. 34-37°C), tj. *trans*-9-oktadecen-1-ol. *Cis-trans* izomerie na dvojně vazbě je v přírodě velmi významná. Určitou inspiraci můžeme najít na obrázku na straně 32 předložené práce a také s ohledem na emulgaci TC systému při mikroenkapsulaci.
- 2) Při mikroenkapsulaci byla získána suspenze mikrokapslí. Je škoda, že autor neměl možnost studovat tuto suspenzi z hlediska distribuce velikosti částic a stanovení zeta potenciálu. Velikost částic by lépe charakterizovala vliv podmínek mikroenkapsulace ve srovnání s vizuálním posouzením snímků ze SEM. Eventuální změna zeta potenciálu by pomohla blíže charakterizovat povrchovou vrstvu mikrokapslí modifikací anionickými barvivy. Dle schématu na str. 52 byl systém po polykondenzaci neutralizován na hodnotu pH 7,5. Není proto možno předpokládat protonizaci vzniklého polymerního systému a jeho interakci s anionickým barvivem (Uranin, C.I. Acid Red 52) ?
- 3) Práce mohla být doplněna ilustrací změny odstínu modelového tisku za použití studovaného TC systému.

Uvedené připomínky a dotazy nikterak nesnižují kvalitu a úroveň předložené disertační práce. Doktorand musel zvládnout řadu preparačních technik, včetně samotné mikroenkapsulace, sušení zakapslovaných systémů a jejich vyhodnocení.

Disertační práce představuje velký objem dobře vyhodnocené experimentální práce. Doktorand prokázal schopnost samostatné a systematické vědecké práce, výsledky zpracovat a předložit odborné veřejnosti formou přednášek na konferencích i publikací v odborném tisku.

Práce splňuje všechny nároky na ni kladené, doporučuji ji k obhajobě.



doc. Ing. Ladislav Burgert, CSc.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek.

Fakulta chemicko-technologická.

Univerzita Pardubice.

Pardubice, 9. září 2015.