

## **Oponentský posudok dizertačnej práce**

### **Properties and behaviors of polymeric systems containing mineral fillers**

**Autor: Ing. Zdeněk Závorka**

Predložená dizertačná práca je cielená na získanie nových poznatkov týkajúcich sa porovnania štandardných minerálnych plnív a nanoplnív na báze montmorilonitu v elastomérskej matrici.

Rozbor súčasného stavu je spracovaný veľmi dobre, osobitne oceňujem najmä názornú časť o ílových mineráloch s mnohými obrázkami. Prehľad literatúry je založený na 89 citáciách, z ktorých je viac než 60 % z obdobia posledných 10 rokov.

K tejto časti práce mám nasledovnú otázku:

1. Na str 32 sa píše „Reduction of free volume within polymeric matrix decreases the solubility....“ V dôsledku čoho sa znižuje voľný objem?

Vyskytuje sa niekoľko nepresností, napr. s označením „loss viscouos modulus“ (str 37) som sa zatiaľ nestretol, v angličtine sa používa výhradne „loss modulus“, ďalej nejednotné termíny napr. „analyzator“ a „analyzer“ na str 41.

Práca má konkrétny aplikačný zámer, týkajúci sa návrhu gumového materiálu pre tesnenia v klimatizačných systémoch automobilov. Ciele práce sú stanovené jasne a konkrétne.

Žiaľ, veľmi dobrý dojem z úvodnej kapitoly práce sa stráca pri čítaní časti 3. Test methods and materials. Väčšina textov je triviálnych na úrovni vysokoškolských skript pre základný kurz testovacích metód, napr. 3.2. Measurement of tensile stress – strain a nasledujúce – 3.3. hardness, compression set, X-ray diffraction, TEM a ďalšie, navyše s viacerými nepresnosťami. Na druhej strane autor sa nenamáha popísať skutočný postup, ktorý sa použil v práci, napr. pri mechanických vlastnostiach rozmery telieska, rýchlosť deformácie, počet skúšobných teliesok pre jednu vzorku a obmedzuje sa na číslo príslušnej normy. Zrejme predpokladá, že oponent a každý čitateľ má v príručnej knižnici všetky normy poruke a v častom prípade, keď norma uvádza viacero možností (napríklad norma umožňuje použiť skúšobné telieska rozličných rozmerov), uhádne, ktorú možnosť si autor vybral. Ďalej chýba tiež popis prípravy skúšobných teliesok. K tejto časti mám dve otázky:

2. Čo autor mal na mysli vetou „As can be seen the curve is non-linear making calculation of Young's modulus not practical“, ak zoberíme do úvahy, že práve tento postup je bežný pri stanovení E modulu pri termoplastoch.
3. Tear strength is defined as maximum force which causes „nick“.....to propagate into tear“. Trvá autor na tejto formulácii?

Najväčším nedostatkom tejto časti je naprosto nedostatočný popis materiálov, ktorý má spolu niečo viac ako 8 riadkov. Pre NBR kaučuky chýba podstatný údaj, a to podiel akrylonitrilu v kopolyméri, pracuje sa so štyrmi typmi Cloisitu, ale do konca práce sa čitateľ nedozvie, čím sa líšia, podstatný údaj merného povrchu je pre siliku uvedený až v časti výsledky a pre kaolín a mastenec vôbec nie. Čo je peroxid Norperox BIPB 40 je asi podľa autora pre čitateľa nepodstatné, takisto zrejmy fakt, že ide o koncentrát a nie 100 %-ný peroxid, čo naznačuje už číslo v názve chemikálie 40 a predovšetkým dávkovanie 7 dsk. Podobne pre Rhenofit TAC/GR 70.

Výsledková časť je pomerne dobre spracovaná, väčšina výsledkov je aj adekvátne diskutovaná, i keď v niektorých prípadoch by sa žiadala podrobnejšia a najmä cielenejšia diskusia do hĺbky. Nedostatkom tejto časti je, že v zvolenom koncentračnom rozmedí nie je celkom korektné porovnanie so základnou zmesou, plnenou len silikou bez prídavku iných plnív. Vo všetkých pripravených zmesiach je obsah siliky 30 hm %, ale v zmesiach 2 – 10 sa pridáva ešte 10 % ďalšieho anorganického plniva, takže súčet množstva plniva je 40 hm %. Presnejšie by bolo, keby sa vlastnosti zmesí so zmesným plnivom porovnávali so zmesou plnenou 40 hm % siliky. Ak by sme chceli byť celkom presní, bolo by potrebné všetky množstvá plnív prepočítať na objemové zlomky a zmesi pripraviť s rovnakým objemovým podielom plnív, pretože to je údaj, ktorý zodpovedá aj teoreticky efektívnemu podielu plniva v zmesi vzhľadom na vlastnosti.

4. Horeuvedenú pripomienku by mohol autor komentovať pri obhajobe a pri tej príležitosti aj uviesť hustoty použitých plnív, aby bolo vidieť, do akej miery sú významné možné chyby pri porovnávaní zmesí s rovnakými hmotnostnými podielmi plnív.

K tejto časti práce mám ešte niekoľko otázok zameraných na niektoré detaily textu:

5. Nepochopil som celkom zámer zmien koncentrácií plnív v Tabuľke 4, čo sa týka zmesí 7,5 / 20 a 12,5 / 20 (chýba 0/20), t.j. prečo sa nepoužili tie isté podiely ílu ako pri zmesiach s 10 a 30 wt % siliky. Prečo sa neurobila zmes s 20 % siliky bez ílu?
6. Na str.58 sa diskutujú bariérové vlastnosti zmesí s kaolínom a mastencom vzhľadom na očakávané zníženie permeability. Slabšia efektívnosť týchto plnív sa vysvetľuje „by the random distribution of these particles in NBR matrix“. Nanoíly, pre ktoré sa zníženie permeability pozorovalo, sú distribuované v matrici inak než štatisticky? Má autor na toto tvrdenie dôkazy? Nie je príčinou skôr rozličná veľkosť častíc kaolínu / mastenca oproti nanoílu (druhým efektom môže byť rozličná hustota) a z toho vyplývajúci veľmi rozdielny počet častíc pri rovnakom hmotnostnom dávkovaní? Keby autor uviedol tieto údaje v experimentálnej časti, dalo by sa o týchto efektoch diskutovať podrobnejšie.
7. V časti o TEM analýze sa uvádza ako dôvod zvýšenia exfoliácie v zmesiach so silikou „tendency of particles of silica to separate platelets of nanoclay“. Mohol by autor vysvetliť, akým spôsobom môže silika separovať vrstvičky nanoílu? Mne sa skôr zdá, že vysvetlenie je vo zvýšení viskozity zmesí s obsahom siliky, čím sa zvýši prenos energie na častice ílu a k exfoliácii dochádza v dôsledku zvýšeného šmykového napätia na častice pri vyššej viskozite matrice. Tento efekt sa aj naznačuje v záveroch na str 102. Opäť ale chýba základný experimentálny údaj, a to poradie, v akom sa jednotlivé zložky miešali pri príprave kompozitov.

Popis tabuliek a obrázkov je naprosto nedostatočný. Princípom je, aby čitateľ porozumel obrázku bez toho, aby musel hľadať v texte vysvetlenie. V posudzovanej práci autor stručnosť doviedol takmer k dokonalosti, napr. popis k Tab 6 Hardness – testing results by ani nemusel byť žiadny, keďže Hardness je uvedená v nadpise kolonky a že ide o testing results, si každý domyslí. Naopak popisy k tabuľkám a obrázkom nielenže sú v tejto práci zbytočné, ale ešte aj zavádzajúce, keďže v Obr 37 je uvedený „Minimal torque“ ale v legende k tomuto obrázku je „Comparison of maximal torque“, podobne na obr 52, kde je uvedená deformácia 25% miesto 250.

Práca je písaná anglicky veľmi slušnou angličtinou v prvej časti, ale viacerými základnými chybami v ďalšom texte. Námatkou uvádzam niekoľko príkladov

Reduction of free volume within polymeric matrix decreases the solubility....

..can be determines...

„through witch molecules“ zrejme preklep „which“ /str 32), „this behavior shows correlates“ (str 60) „reformatted“, „theorized behavior“ (oba str 65) a viaceré ďalšie.

Napriek týmto poznámkam konštatujem, že práca dostatočne dokumentuje skutočnosť, že doktorand na požadovanej úrovni preukázal znalosti, invenciu a zručnosti čo sa týka schopnosti vedeckej práce.

**Záverom konštatujem, že práca Ing. Zdeňka Závorku spĺňa nároky kladené na dizertačnú prácu a odporúčam ju k obhajobe.**

Bratislava 12.9.2013



Prof. Ing. Ivan Chodák, DrSc.