

## Posudek oponenta diplomové práce

**Příjmení a jméno studenta:** Bc. Mlýnková Tereza  
**Studijní program:** N0722A130001  
**Studijní obor:**  
**Zaměření**  
(pokud se obor dále dělí):  
**Ústav:** Ústav inženýrství polymerů  
**Vedoucí diplomové práce:** doc. Ing. Alena Kalendová, Ph.D.  
**Oponent diplomové práce:** Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.  
**Akademický rok:** 2023/2024

**Název diplomové práce:**  
Studium možností nukleace PLA

### Hodnocení diplomové práce s využitím klasifikační stupnice ECTS:

Kritérium hodnocení	Hodnocení dle ECTS
1. Splnění zadání diplomové práce	A - výborně
2. Formální úroveň práce, včetně jazykového zpracování	A - výborně
3. Množství, aktuálnost a relevance použitých literárních zdrojů	A - výborně
4. Popis experimentů a metod řešení	B - velmi dobře
5. Kvalita zpracování výsledků	B - velmi dobře
6. Interpretace získaných výsledků a jejich diskuze	C - dobře
7. Formulace závěrů práce	B - velmi dobře

Předloženou práci **doporučuji** k obhajobě a navrhuji hodnocení

**B - velmi dobře**

### **Komentáře k diplomové práci:**

Diplomová práce se zabývá přípravou tří typů nukleačních činidel (NČ) pro pomalu krystalizující kyselinu polymléčnou (PLA) a ověřením jednak úspěšnosti syntézy a jednak jejich nukleační efektivitou. Částečně jsou výsledky srovnávány také s výstupy předešlé diplomové práce. Pro zmíněné účely byly využity metody infračervené spektroskopie (FTIR), termogravimetrické analýzy (TGA), širokouhlé rentgenové difrakce (WAXS), diferenciální snímací kalorimetrie (DSC), světelné mikroskopie a testování mechanických vlastností.

Teoretická část práce obsahuje všechny potřebné informace pro pochopení problematiky a je logicky členěná. Větší pozornost by si zasloužila samotná krystalizace PLA, zejména studená krystalizace, protože je hlavním tématem práce. V praktické části jsou popsány použité materiály a příprava jak nukleačních činidel, tak testovaných nukleovaných vzorků. Při přípravě směsí studentka používá jednotku [dl], kterou nemá nikde zavedenou. Nabízí se tedy nelogické spojení s decilitry. Nedostatečně je popsán proces míchání směsí na dvoušnekovém vytlačovacím stroji. Jakým způsobem byly materiály dávkovány? Byly předmíchány? Jaký byl profil vytlačovací hlavy? Proběhla granulace? Při jaké teplotě probíhalo chlazení po vylisování desek? V jaké atmosféře probíhalo měření DSC? Byly vzorky nukleačních činidel před analýzami vysušeny?

Výsledky jednotlivých testů jsou zpracovány ve formě tabulek a grafů, případně obrázků, a jsou komentovány. U ověřování úspěšnosti syntézy NČ jsou vždy porovnávány výsledky výchozí suroviny (použitá kyselina) a výsledného produktu. Úspěch syntézy je pak potvrzen změnou FTIR a WAXS spekter, někdy s odkazem na literaturu. Zejména u WAXS spekter by bylo vhodné doplnit informace o očekávané krystalické mřížce a komentovat konkrétní změny. Některé grafy se výrazně překrývají a bylo by možné vhodně posunout je po ose y (Obr. 28 až 30 a Obr. 52 až 56). U DCS výsledků není vyhodnoceno teplo krystalizace ani teplo tání. Zejména teplo krystalizace by poskytlo cenné informace o rozsahu zkrystalizované fáze. Také by bylo vhodné komentovat nejprve výsledky ochlazování vzorků, kdy proběhne/neproběhne krystalizace a teprve potom následný ohřev, kdy dochází/nedochází ke studené krystalizaci, ovšem v závislosti na předcházejících procesech při chlazení.

Je zřejmé, že studentka provedla celou řadu operací a testů, které si musela osvojit. Práce je přínosná a výsledky je možné použít při dalších experimentech. Po formální stránce je práce velmi dobrá. Občasné překlepy a typografické chyby nesnižují její vysokou úroveň. Obecně se doporučuje nepoužívat zkratky v nadpisech, navíc zavedené zkratky. Literární rešerše je velmi kvalitní, z celkového počtu citací 60 je 49 odborných článků (z toho 23 mladších pěti let). Celkově hodnotím práci kladně, volím hodnocení B - velmi dobře.

### **Otázky oponenta diplomové práce:**

1. Na str. 16 uvádíte, že monomer pro výrobu PLA lze získat fermentací vedlejších produktů ze zemědělské výroby. Na str. 18 pak uvádíte, že se 90 % monomeru získává fermentací kukuřičného nebo tapiokového škrobu. Jsou to vedlejší produkty zemědělské výroby? Mohla byste uvést konkrétní zemědělský vedlejší produkt, který se využívá nebo mohl by se využívat?
2. Na str. 22 uvádíte, že smícháním PLLA a PDLA vzniká stereokomplex s teplotou tání 230 °C. Využívá se tato směs v praxi? Jaký typ PLA je komerčně nejpoužívanější a proč?
3. Na str. 23 v Tab. 1 je zřejmě chyba, PLA má být PDLA, je to tak? A v Tab. 3 na str. 26 bych u krystalických modifikací alfa a beta doplnila apostrofy, kde mají být.
4. Na str. 28 uvádíte, že je možné použít PLA kvůli schopnosti biodegradace pro výrobu mulčovací fólie. Jak je to s rychlostí biodegradace PLA? Skutečně se po použití mulčovací fólie na poli rozloží v požadovaném čase?
5. Na str. 30 uvádíte, že se jako nukleační činidlo pro PLA používají anorganické nanočástice, např. mastek. Jedná se v případě mastku skutečně o nanočástice? Můžete se odkázat na literaturu?

6. V kapitole 7.1.2 hodnotíte záznam z WAXS a porovnáváte pouze, zda se záznamy liší u výchozí suroviny a syntetizovaného nukleačního činidla. Mohla byste zmínit, v jaké krystalické formě se nachází jednotlivé kyseliny a jakou krystalickou formu tvoří vzniklá činidla? Co nám vlastně říkají jednotlivé difrakční píky? U kyseliny orotové uvádíte, že tato metoda není vhodná k posuzování úspěšnosti syntézy. Skutečně, záznamy se neliší. To by mohlo znamenat, že syntéza nebyla úspěšná, nebo byla úspěšná jen částečně, nebo by mohly mít obě sloučeniny totožnou strukturu. Je to tak?

7. Při hodnocení úspěšnosti syntézy pomocí TGA u Zn OA přisuzujete první úbytek hmotnosti obsažené vlhkosti. Toto ale nebylo pozorováno v tak velké míře u žádných dalších vzorků. Jak si to vysvětľujete? Byly vzorky před měřením vysušeny?

8. V kapitole 7.3 vyhodnocujete účinnost nukleačních činidel na základě studené krystalizace při ohřevu a na základě průběhu tání. Logičtější by bylo vyhodnocovat nejprve průběh chlazení, tedy krystalizaci při chlazení a teprve následně ohřev. Průběh studené krystalizace a tání je závislý na předchozí tepelné historii. Také by bylo vhodné vyhodnotit plochy pod píky a získat tím teplo krystalizace, teplo studené krystalizace a teplo tání, z čehož by se dalo usuzovat na rozsah krystalizace. Nicméně z výsledků se zdá, že syntetizovaná nukleační činidla nejsou efektivní. Teplotu krystalizace zvyšuje pouze Zn OA při vyšší koncentraci. V této souvislosti je zajímavý Obr. 50, který porovná účinek OA a Zn OA. Podle mého názoru je dvojitý pík způsoben dvojitým mechanismem nukleace. Zdá se mi, že syntéza Zn OA proběhla jen částečně a nukleační činidlo obsahuje velký podíl OA, která zaručeně nukleační účinek má (viz Tab. 7). Čím více Zn OA do PLA dáte, tím více je tam i OA a nukleace se více projevuje, avšak v materiálu je přítomen i Zn OA či nezreagovaný octan zinečnatý či jiné produkty, které mohou nukleaci komplikovat. Mohla byste se nad tímto zamyslet?

9. WAXS analýza ukazuje, že PLA zpracovaná lisováním při vašich podmínkách v podstatě nekrytalizuje. (Předpokládám, že analýza byla provedena na lisovaných deskách). Podle Tab. 10 je opět zřejmé, že syntetizovaná nukleační činidla nejsou účinná a krystalinitu nezvyšují vůbec nebo jen velmi málo. Výjimku opět tvoří OA. Podle předešlé mnou navržené teorie, že syntéza Zn OA neproběhla příliš úspěšně (čemuž odpovídá i WAXS záznam na Obr. 20), měla by nezreagovaná OA krystalizaci podpořit, což se nestalo. Zřejmě zde hrají velkou roli i zpracovatelské podmínky. Mohla byste uvést úhly charakteristických difrakčních píků u krystalického PLA?

V e Zlíně dne 17.05.2024

Podpis oponenta diplomové práce