

Oponentský posudek na doktorskou disertační práci:

Sergii Ponyrko: “Organic-Inorganic Polymer Nanocomposites”

V doktorské disertační práci vypracované panem Sergiem Ponyrkem je studována příprava, struktura a vlastnosti epoxidových nanokompozitů plněných silikou vytvořenou z alkoxyilanů „*in situ*“ sol-gel procesem provedením za různých podmínek (absence vody, přítomnosti iontové kapaliny, atd.). Studium mechanismu sol-gel procesu za absence vody a příprava materiálů pro použití jako polymerů s tvarovou pamětí představují dva hlavní cíle práce.

K dosažení těchto cílů autor použil řady metod. Tvorba nanokompozitů byla sledována pomocí jaderné magnetické rezonance v pevném stavu, jejich nanostruktura použitím transmisní elektronové mikroskopie a malouhlového rozptylu X-paprsků (SAXS), termické vlastnosti diferenční skanovací kalorimetrií, termomechanické a pevnostní vlastnosti pomocí dynamické mechanické analýzy.

Práce začíná úvodem do pojednávané problematiky, pokračuje stanovením cílů práce, popisem použitých metod, diskusí získaných výsledků a končí shrnutím nejdůležitějších získaných poznatků. Následuje podrobný seznam pramenů, ze kterých autor během práce čerpal. Vlastní text je doplněn reprinty čtyř článků v impaktovaných časopisech, které vzešly z práce autora na problematice obsažené v disertační práci.

Jedním z důležitých faktorů při přípravě a použití organicko-anorganických kompozitních materiálů je interakce mezi organickou a anorganickou fází. Za největší přínos práce považují vyřešení potíží spojených s touto interakcí provedením sol-gel procesu za podmínek, kdy je protolýza tetraalkoxyilanu provedena bez účasti vody (tj. jejím nahrazením BF_3MEA komplexem) a získání informací o mechanismu tohoto procesu. V práci bylo rovněž prokázáno, že dalšího zlepšení termomechanických vlastností epoxidových nanokompozitů připravených sol-gel procesem možno dosáhnout jeho provedením za přítomnosti iontových kapalin. Získané výsledky a vlastnosti připravených materiálů přesvědčivě dokazují, že autorovi se podařilo úspěšně dosáhnout cíle stanovené v disertační práci.

Materiál obsažený v disertační práci je logicky dobře organizován a práce samotná je napsána velmi přehledně. Nemám proto k její struktuře a obsahu závažnější připomínky.

K práci mám následující poznámky:

- Str. 13, obrázek 2 – nejsou dostatečně vysvětleny detaily obrázku. Mnoho malých kruhových struktur na obr. 2d neodpovídá skutečné topologii vytvrzené epoxidové sítě.
- Str. 17, obrázek 4 – není jasné čeho průběh je znázorněn ve spodní části obrázku.
- Str. 18, obr. 5 – obrázek neobsahuje důležitou část sol-gel procesu a to tvorbu primárních částic, které později agregují do struktur znázorněných na obrázku.
- Str 23 a dále - Místo termínu „net-points“ by možná bylo vhodnější používat „network junctions“.

- Str. 31, nejasná definice stechiometrického poměru (symboly C_{epoxy} a C_{NH} nejsou vysvětleny).
- Str. 34, obr. 11b a c, není jasné velikost kterých silika-SSQO struktur je srovnávána (navíc měřítko obou obrázků nejsou stejné).
- Str. 47, obr. 22 – co označují dvě černé přímkové na obrázku?
- V práci jsem rovněž našel několik nepřesných formulací, např.
 - a) Str. 18 Bor a křemík nejsou kovy a proto jejich alkoxidy není možno nazývat alkoxidy kovů.
 - b) str. 24 – „recovery stress defined as a force that a SMP exhibits during a constrained recovery“. Napětí není síla, ale síla dělená (buď počátečním anebo skutečným) průřezem vzorku.
 - c) Str. 34 – „The mass and surface fractal dimensions, D_m and D_s , determined from the slope β of the log-log profile ... “. Třeba uvést o profil jakých veličin čeho se jedná.
 - d) Str. 41 – „The recovery stress σ_r presents the elastic energy stored in the sample ...“. Napětí není energie (viz různé jednotky těchto veličin), ale hustota energie. Správně by proto mělo být uvedeno „The recovery stress σ_r presents the elastic energy per unit volume (either in the initial or deformed state) stored in the sample ...“
 - e) Str. 42 – „Along with tuning of T_g the design of a polymer with a high rubbery modulus allowing a high deformation at rubbery state ...“ Za použití stejného deformujícího napětí, vyšší modul pružnosti dovolí menší deformaci vzorku materiálu.

Na závěr bych požádal autora v diskusi o vyjádření k následujícím bodům:

1. Na str. 14 autor uvádí, že „organic-inorganic polymer nanocomposites are multiphase and multifunctional materials“. Může autor vysvětlit, v čem spočívá multifunkčnost materiálů, kterými se zabýval?
2. Na str. 19 se autor zmiňuje, že „catalysis of the sol-gel process affects both, the morphology of the nanocomposites, e.g., homogeneity and size of aggregates, and the interphase interactions between silica structures and epoxy network.“ Může autor vysvětlit, co míní pod homogenitou agregátů?
3. Na str. 35, obr. 12 jsou uvedeny rozptylové křivky ze SAXS měření ve dvojitěm logaritmicím výnosu. V oblasti nejmenších hodnot rozptylového vektoru je vidět, že rozptylová intenzita klesá jako q^{-n} , kde $n \approx 2.9$ pro systémy DGEBA-D230-TEOS a DGEBA-D230-TEOS-BF₃MEA. Stejný typ závislosti je však pozorován rovněž u samotné epoxidové sítě DGEBA-D230 (tj. bez siliky), kde $n \approx 3$. Může autor vysvětlit toto zjištění?

Může autor stručně vysvětlit, jak byl z experimentálních dat stanoven průměr částic siliky ($D = 1.9$ nm)?

Na tomto obrázku je u všech systémů rovněž patrné rozptylové maximum u $q \approx 0.5 \text{ \AA}^{-1}$. Jakému strukturnímu prvku odpovídá?

4. Str. 47, autor píše „... prediction $\sigma_r \sim G_r$ does not much very well.“
Není však uvedena tabulka nebo obrázek, který by toto důležité konstatování potvrdil. Může se autor k tomuto bodu vyjádřit?
5. Str. 48, autor uvádí „An increase of recovery time was observed in the silica containing nanocomposites due to lower homogeneity of nanocomposites“. Může autor vysvětlit, jakým způsobem měří homogenitu nanokompozitů?

Podle mého názoru autor prokázal schopnost samostatné vědecké práce ve zvoleném oboru na vysoké úrovni a získal řadu nových zajímavých výsledků. Na závěr proto konstatuji, že předložená práce splňuje požadavky kladené na doktorskou disertační práci a doporučuji ji k obhajobě.

Praha, 3. února 2016



Doc. RNDr. Ivan Krakovský, CSc.
Katedra makromolekulární fyziky
Matematicko-fyzikální fakulta
Univerzita Karlova

V Holešovičkách 2
180 00 Praha 8