



# Oponentní posudek disertační práce

Ústav: Středoevropský technologický institut VUT

Akademický rok: 2018/2019

Student (ka): Ing. František Ondreaš

Doktorský studijní program: Pokročilé materiály a nanovědy

Studijní odbor: Pokročilé materiály

Vedoucí disertační práce: prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.

Oponent disertační práce: RNDr. Libor Matějka, DSc.

Název pojednání práce: Termomechanické chování polymerních nanokompozitů s disperzí nanočástic kontrolovanou pomocí přípravného protokolu

## Aktuálnost tématu disertační práce:

Tematika organicko-anorganických polymerních kompozitů je vysoce aktuální a důležitá z hlediska základního i aplikovaného výzkumu..

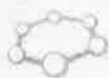
## Splnění stanovených cílů:

Cíle práce byly splněny. Dizertace obsahuje jak technologické aspekty protokolu syntézy, tak stanovení vztahů mezi termodynamikou systému v polymeru a kinetickými parametry při přípravě a prostorovým uspořádáním nanočástic. Rovněž byl zjištěn vliv uspořádání nanočástic na relaxační a termomechanické vlastnosti polymerního nanokompozitu.

## Postup řešení problému a výsledky disertace:

Práce se zabývá syntézou a studiem polymerních nanokompozitů obsahujících skelnou polymerní matici a anorganické nanoplnivo. Základním modelovým systémem je PMMA/SiO<sub>2</sub> nanokompozit a dále byly zkoumány systémy s PC a PS maticemi a ZnO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočásticemi.





Autor vyvinul metody pro syntézu reprodukovatelného a kontrolovatelného samouspořádání nanočástic. Kriticky diskutuje vliv interakcí rozpouštědlo-nanočástice-polymer a získané poznatky využil k přípravě tří typů nanočásticového uspořádání: individuálně dispergované nanočástice, „chain bound“ klastry, a kontaktní agregáty. Posléze byl studován a interpretován vliv nanostruktury nanokompozitů na relaxační a mechanické vlastnosti nanokompozitů.

#### **Význam pro praxi nebo rozvoj vědního oboru:**

Získané výsledky přispějí základním způsobem k rozšíření obecných poznatků v oblasti pokročilých materiálů se zlepšenými funkčními vlastnostmi.

#### **Formální úprava disertační práce a její jazyková úroveň:**

Formální úprava disertační práce je na dobré úrovni. Teoretická část je zpracována přehledně a obsahuje dostatečné množství literárních odkazů pro popis současného stavu problematiky. Experimentální, výsledková část práce je rozdělena do 4 sekcí popisujících a) syntézu polymerních nanokompozitů s řízeným prostorovým uspořádáním nanočástic, b) relaxační vlastnosti, c) mechanické vlastnosti a d) vyhodnocení korelací mezi relaxačním a mechanickým chováním nanokompozitů.

Pro lepší přehlednost práce a orientaci v textu by však možná bylo vhodné vložit ve výsledkové části více podsekcí s podtitulky. V Obr.29 by mohlo být menší měřítko než  $1 \mu\text{m}$  pro srovnání malých velikostí jako 14 a 70 nm.

#### **Zda dizertační práce splňuje podmínky uvedené v § 47 odst. 4 zákona:**

(4) Studium se řádně ukončuje státní doktorskou zkouškou a obhajobou disertační práce, kterými se prokazuje schopnost a připravenost k samostatné činnosti v oblasti výzkumu nebo vývoje nebo k samostatné teoretické a tvůrčí umělecké činnosti. Disertační práce musí obsahovat původní a uveřejněné výsledky nebo výsledky přijaté k uveřejnění. 1)

Práce splňuje uvedené podmínky.

#### **Připomínky a dotazy:**

---

<sup>1</sup> § 10 zákona č. 35/1965 Sb., o dílech literárních, vědeckých a uměleckých (autorský zákon).



Autor zjistil, že modul polymerního kompozitu (PNC) nemůže být popsán klasickými kompozitními modely mechanického chování, a že musí být vzat v úvahu další ztužující mechanismus na segmentální úrovni. V práci je uvedeno, že výsledky podporují koncept immobilizace, který předpokládá adsorbovanou vrstvu polymerních segmentů na povrchu nanočástice a jeho okolí, vykazující omezenou pohyblivost. Vzrůst PNC modulu vzhledem ke Guth-Smallwood modelu spočívá v matici a modul modifikované matrice je počítán na základě vztahu

$$G_0^N \text{ matrix} = G_0^{Nc} / G_{G-S} = G_0^{Nc} / (1 + 2.5v_f + 14.1v_f^2)$$

$G_0^N \text{ matrix}$  je plateau modul matrice,  $G_0^{Nc}$  je PNC plateau modul,  $G_{G-S}$  je teoretický modul podle Guth-Smallwoodova modelu.

Tento modul modifikované matrice je použit ke stanovení množství zapletenin na řetězci v nanokompozitu. Výsledky pak vedou k závěru, že nanočástice zvyšují počet zapletenin na řetězci a působí tak jako „entanglement attractors“.

Tento postup však není zcela správný nebo alespoň není dobře vysvětlen. Chybí definice modifikované matrice. Jaký je rozdíl od čisté polymerní matrice a od kompozitu? Uvedená rovnice představuje klasický výraz G-S modelu, kde modul matrice odpovídá polymerní matici bez nanočástic.

Postup předpokládá, že vzrůst plateau modulu PNC vzhledem ke G-S modelu spočívá v matici a je dán pouze zapleteninami. Zmiňovaný koncept immobilizace není uplatněn, protože efekt immobilizace řetězců v důsledku interakce polymer-nanočástice není vzat v úvahu při tomto vyhodnocení – uvažovány jsou pouze zapleteniny. Kromě toho, tento výpočet nedává modul modifikované matrice (nehledě na její definici), protože ke zvýšení PNC modulu přispívají i jiné faktory (související zejména s nanočásticemi): (i) fyzikální sesíťování řetězců doménami nanočástic, (ii) vzrůst efektivní frakce nanoplňiva  $v_f$  v důsledku vzniku rigidních immobilizovaných sekvencí polymerního řetězce, nebo (iii) perkolace nanočástic při jejich větším obsahu.

Zapleteniny mohou přispět ke zvýšení modulu, ale obecně popsané stanovení počtu zapletenin není správné, neboť zanedbává efekty interakce polymer-nanočástice.

Simulační výpočty ukazují, že omezení řetězců nanočásticemi vede naopak ke snížení hustoty zapletenin [Schneider, Meyer].

G.J. Schneider et al, Dynamics of entangled chains in polymer nanocomposites, *Macromolecules* 44 (2011) 5857–5860.

H. Meyer et al. On the dynamics and disentanglement in thin and two-dimensional polymer films, *Eur. Phys. J.: Spec. Top.* 141 (2007) 167.

Na druhé straně však, Riggleman uvádí zvýšenou hustotu zapleteninové sítě

Riggleman, R. A. et al., *Chem. Phys.* 2009, 130, 244903. Entanglement network in nanoparticle reinforced polymers. Bylo by vhodné kriticky diskutovat vliv nanočástic na zapleteniny s ohledem na literární data.

Str 39 „Chain bound“ klastry (Obr.20) se tvoří v PMMA (aceton-toluen) a vykazují 3 populace velikostí, obsahující 2-3 nanočástice, 5-9 částic a velké klastry o 16-26 nanočásticích. USAXS výsledky ukazují vnitřní strukturu klastrů o velikosti 45 nm a primární částice o velikosti 20 nm.

Velikost klastrů je na Obr.23 konstantní, cca 43 nm, v závislosti na objemové frakci SiO<sub>2</sub>. Klastr složený ze 16-26 nanočástic však musí být mnohem větší (TEM, Obr.20). Tuto skutečnost by bylo



vhodné diskutovat. USAXS profily (Obr.22) ukazující 2 strukturální velikosti (20 a 45 nm) přísluší PNC s 1 obj.% SiO<sub>2</sub>. Lze větší struktury pozorovat u PNC s 5 % SiO<sub>2</sub> ?

Str.55 Zásadní vliv specifického mezifázového povrchu na T<sub>g</sub> není příliš zřejmý ze srovnání Obr. 39A a 39B. Data na Obr.39A jsou proložena 2 křivkami, ale prakticky stejně distribuované experimentální body v Obr.39B jsou proloženy jednou master křivkou. Stejná proložení byla použita u Obr.46. Použití master křivky se nezdá být odůvodněno.

#### **Celkové zhodnocení disertační práce:**

Práce dosahuje velmi vysoké odborné úrovně. Kandidát stanovil základní vztahy mezi uspořádáním nanočástic v polymerní matrici a relaxačním a termomechanickým chováním polymerních nanokompozitů. Kromě toho, Ing. Ondřeáš je autorem 16 prací, většinou jako první autor, a některé z prací byly publikovány ve velmi prestižních časopisech. Autor prokázal schopnost samostatné vědecké práce.

Disertační práci Ing. Františka Ondřeáše doporučuji/~~nedoporučuji~~ k obhajobě pro udělení akademického titulu "doktor" (Ph.D.).

V Praze dne 31.10.2018...

RNDr. Libor Matějka, DSc

