

Oponentský posudek disertační práce

Ing. Miroslava Janíčka

Předložená disertační práce Ing. Miroslava Janíčka s názvem: *Crystallization of Polymeric Materials: Study of Nucleation of Active Particles with Large Specific Surface*, se zabývá různými aspekty krystalizace polyolefinů, a to na konkrétních příkladech několika typů polyetylenu, polypropylenu a/nebo jejich kompozitů.

1 Hodnocení práce

Disertační práce je sepsána v anglickém jazyce. Po třech úvodních kapitolách (*State of the art, Aims, Methods*), následují kopie čtyř publikací (tři vyšlé, jedna podaná) v mezinárodních impaktovaných časopisech. První tři časopisy mají vysoké impaktní faktory a lze je považovat za špičkové v daném oboru ($1 \times \text{Macromolecules}$, IF = 5,9; $2 \times \text{Cellulose}$; IF = 3,0); u poslední práce se mi nepodařilo z textu zjistit, do jakého časopisu je podaná. Autor disertační práce je i prvním autorem všech čtyř publikací. Společným jmenovatelem publikací je studium krystalizace polyolefinů.

Obecným cílem práce je (podle vlastních slov autora) popsat první fázi krystalizace, což je nukleace. Tento cíl je velmi široký a není příliš originální, ale na druhé straně je téma nukleované krystalizace polymerů stále velmi aktuální. Konkrétní cíle práce (krystalická struktura LLDPE s pravidelným uspořádáním bočních větví, hydrofobizace celulosy a její vliv na krystalizaci polyolefinů, β -nukleace iPP pomocí různých nukleačních činidel) autor přehledně shrnul ve druhé kapitole (sekce *Aims*). Rozumnou volbu konkrétních cílů nejlépe dokládá fakt, že příslušné práce byly otištěny v prestižních mezinárodních časopisech. Celkově lze práci hodnotit jako velmi dobrou.

2 Připomínky k jednotlivým publikacím

Publikace jsou dobře sepsány a zabývají se aktuální tematikou. Moje otázky a připomínky tedy nemají sloužit jako kritika, ale spíše jako možný podklad pro diskusi v průběhu obhajoby.

- Publikace #1 (PE kopolymery s krystalizujícími bočními řetězci):
 - Experimentální poznatek, že pro tvorbu *side chain lamellae* je třeba vysoká koncentrace dostatečně dlouhých bočních řetězců vlastně není vůbec překvapivý, ne? Nízká koncentrace by nestačila a krátké řetězce by neměly dostatečnou délku a volnost na vytvoření lamely.
 - Modelová představa o morfologii *side chain lamellae*, zobrazená na schématu v abstraktu a též na Fig. 10 v textu, je (jak autor správně pozna-

menává) značně idealizovaná. Jsou skutečně boční řetězce rozmístěny tak pravidelně (tj. se stejnými rozestupy na hlavním řetězci), aby umožňovaly růst lamel? Jsou skutečně důkazy o existenci dalších lamel (DSC: Table. 2, SAXS: Fig. 9) tak přesvědčivé?

- Rozdíl mezi nalezenými tloušťkami „hlavních“ a „vedlejších“ lamel pro vzorek 30C26 (publikace #1, str. 6763: $89 - 56 = 33 \text{ \AA}$) dobře odpovídá hexakosanovému řetězci ($1,54 \times \sin(109^\circ/2) \times (26 - 3) = 29 \text{ \AA}$). Přitom rozdíl mezi oběma čísly (33×29) by mohl být přičten rozměru smyčky na konci „hlavní“ lamely. Prováděli jste nějaký výpočet či simulaci, jaké by mohly být rozměry smyčky?
- Publikace #2 a #3 (esterifikovaná celuloza a její vliv na krystalizaci PP):
 - V publikaci #2, sekce *Conclusions* je pouze konstatováno (bez podrobnějšího komentáře), že nestabilita modifikované celulosy roste s rostoucí délkou řetězce příslušné karboxylové kyseliny (což je ve vlastním textu práce pěkně doloženo sérií TGA analýz). V publikaci #3, na obr. 5 je ukázáno, že esterifikace celulosy s různými typy karboxylových kyselin vede k různé morfologii celulosových vláken v PP kompozitech. Kombinací informací v obou publikacích se dostáváme k otázkám:
 - * Nesouvisí stabilita s morfologickými změnami celulosových vláken při esterifikaci (větší povrch = menší stabilita)?
 - * Byly morfologické změny celulosy při esterifikaci systematicky sledovány? Pokud ano, jak moc byly výsledky reprodukovatelné?
 - * Doplnující otázka: podle obr. 5 v publ. #3 se propionací dispergace celulosy v PP spíše zhoršila. Jak si to vysvětlujete?

3 Připomínky k úvodnímu textu

Úvodní text k publikacím (první tři kapitoly *State of the art*, *Aims* a *Methods*) je napsán jasně a přehledně. Objevil jsem v něm několik menších nepřesností, jednak jazykových, jednak faktických. Připomínky nesnižují kvalitu práce, uvádím je pro úplnost a pro případ, že by autor chtěl části textu z úvodní části v budoucnu dále využít.

Připomínky jazykové:

- Sekce *Introduction*, str. 9:
Použitý termín „structure of the material in solid-state“ má přesný anglický anglický ekvivalent *morphology*, případně *supermolecular structure*.
- Sekce *State of the art*, str. 13 (a několikrát dále v textu):
Místo „It is worth to mention . . .“ se používá forma s *-ing* (It is worth mentioning . . .).

- Sekce *State of the art*, str. 14 (a několikrát dále v textu):
Věta začínající „Beneficial to optical clarity . . .“ – v anglických větách se cizím mluvčím silně doporučuje používat slovosled SVOMPT, což je zde porušeno (stejně například na str. 16, věta začínající „Critical . . .“). Výjimky ze SVOMP-slovosledu jsou někdy možné, ale od ne-rodilých mluvčích zní věty často podivně.
- Sekce *Methods*, str. 24:
Rozšířená chyba, bohužel i v zahraniční literatuře: místo „Optical microscopy“ by se mělo důsledně používat termínu *Light microscopy*, protože i elektronová mikroskopie je optickou mikroskopií (tj. existuje jak světelná, tak elektronová optika).
- Použití *which* × *whose* (na různých místech textu):
Ekvivalentem českých slov *jehož*, *jejíž* je anglické slovo *whose*, nikoli *which*.

Připomínky věcné:

- Sekce *State of the art*, str. 12:
Odvození rovnice (1.3) je celkově správné, ale na prvním řádku str. 12 je uvedeno současně: $(-\Delta G_v = 0)$ a $(\Delta G_v = -\Delta h_v(T_m^0 - T)/T_m^0)$, což je logický, matematický i fyzikální nesmysl – jedna veličina nemůže nabývat nulové a nenulové hodnoty zároveň.
- Sekce *State of the art*, str. 15:
Pojem dimensionality částic není dle mého vysvětlen správně. Nanokuličky jsou 0D-částice (= žádný rozměr nepřesahuje nanoškálu), nanovlákná jsou 1D-částice (= jeden rozměr přesahuje . . .) a nanodestičky jsou 2D-částice (= dva rozměry . . .).
- Sekce *State of the art*, str. 16:
Vysvětlení termínu „specific surface“ je poněkud matoucí a mlhavé, stejně jako následující rovnice (1.10) a (1.11), které jsou nevykrácené. Osobně bych výslovně uvedl, že specifický povrch = S/V ; do rovnic bych pak dal konkrétní číselné příklady, například výpočet povrchu koule a válce pro stejný objem obou, nebo lépe závislost specifického povrchu na aspektním poměru vybraného tělesa (například válce nebo elipsoidu). Z výše uvedeného rovněž plyne nepravdivost tvrzení v textu: „. . . the bigger the volume is, the less significant the surface effects are. . .“. Celkový objem plniva může být velmi vysoký, a přesto povrch bude hrát zásadní roli.
- Sekce *State of the art*, str. 18:
Nepochopil jsem konec prvního odstavce sekce (1.3.1). Co by mělo za výhodu, kdyby modifikovaná celulóza *neměla* nukleační účinky? V textu zmíněné hromadění vláken na hranicích sférolitů obecně vede ke zhoršení mechanických vlastností.

4 Závěr

Závěrem konstatuji, že předložená práce má velmi dobrou úroveň a jednoznačně ji doporučuji k obhajobě. Autor prokázal, že je schopen kvalitně pracovat v oblasti polymerního výzkumu. V jeho další činnosti mu přeji hodně úspěchů.



doc. RNDr. Miroslav Šlouf, Ph.D.
Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i.