

Oponentský posudek na disertační práci Ing. Marka Pöschla

„Vliv složení kaučukových směsí na bariérové vlastnosti vulkanizátů“

Disertační práce svým tématem zapadá do oblasti optimalizace složení pryžových materiálů. Práce se soustřeďuje na modifikaci světlých plniv za účelem zvýšení jejich aplikačních možností v butadienstyrenovém kaučuku (SBR).

Práce je členěna na 10 kapitol a to poněkud neklasicky. V úvodní části podává přehled o obvyklých složkách v pryžových materiálech a jejich vlivu na vlastnosti vulkanizátů (kapitola 1), zvláštní pozornost je věnována bariérovým vlastnostem (kapitola 2). Tato úvodní část je zakončena přehledem „Současný stav řešené problematiky“ v kapitole 3, kde je zmíněno 12 prací zaměřených na studium vlivu (převážně) nanoplňiv na vlastnosti. Pouze v jednom případě byl použit SBR. Zde by bylo vhodné naznačit, zda je k tomu nějaký důvod a proč byl pro tuto práci vybrán právě tento kaučuk.

Cíle práce nejsou uvedeny jako samostatná kapitola, ale jsou "utajeny" ve velmi krátké kapitole 4 nazvané Experimentální část, která neobsahuje již nic dalšího. Doporučoval bych tuto kapitolku nazvat podle nich. Cíle práce jsou stručné a srozumitelné.

V klasickém pojetí by do kapitoly s názvem Experimentální část patřily kapitoly 5, 6 a 7 této práce. Naopak pro rozsáhlou kapitolu 8 Experimenty by byl vzhledem k jejímu obsahu vhodnější název Výsledky a diskuze.

Kapitoly 9 a 10 lze považovat za standardní. Vzhledem k členění práce na značný počet kapitol nevím, proč není opatřen číslem seznam použité literatury a další seznamy. I když jsou bez čísla, bylo by vhodné pro lepší orientaci je uvést v obsahu s číslem stránky.

K práci mám řadu připomínek a otázek:

Str. 3 (a dále) - Chemický název *tetraethylortosilan* pro TEOS je chybný, ortosilany neexistují. Pokud je zde řazen mezi silany, je správný název tetraetoxysilan, Na tuto sloučeninu se může též pohlížet jako na etylester kyseliny ortokřemičité, anglicky tetraethyl orthosilicate.

Str. 4 - Anglický abstrakt má řadu chyb, např.

"... Moreover, specific properties according the product ..." – chybí *to*

"... One of them are barrier properties. ..." – špatný slovosled, správně: *Barrier properties are one of them.*

"... elongation ..." – chybí *at break* (předpokládám, že se jedná o tažnost).

Str. 6 - u čísel kapitol se nelogicky střídají arabské a římské číslice, někde jsou i současně.

Str. 7 - "... Vlastnosti můžeme vylepšit *nasítováním* (vulkanizací). ..." nebo "... možnost řídkého *nasítování* chemickou vazbou. ..." (str. 8) - doporučuji vypustit předponu *na*.

Str. 8 - Možnost (schopnost) síťování chemickou vazbou nelze považovat za jednu z charakteristik kaučukovitého chování (mají ji i některé nekaučukovité polymery).

Str. 9 - Neztotožňuji se s tvrzením, že pevnější příčné vazby poskytují vyšší mechanickou pevnost.

Str. 10 - Povrchové napětí nemá rozměr N.kg^{-1} .

Str. 11 - Proč se zavádí polární skupiny na povrch plniva?

Str. 12 - Správně alkyl místo alkan

funkční skupiny místo funkční vazby

dvojná vazba místo dvojfunkční vazba

Str. 16 - "*pozemní*" silika - nezvyklý název

(CaCO₃) - "... částice nepravidelného tvaru a mají širší distribuci. ..." - distribuci čeho?

Str. 17 - " Nano grafit se vyrábí syntézou grafitu. ..." - syntézou?

Str. 18 - Správně grafen místo grafit.

Str. 23 - difundace (?)

Str. 24 - Co znamená parametr δ ve vztahu (15)?

Str. 33 - Kolik bylo stanovení tvrdosti u každého tělesa?

Str. 34, rovnice (27) - chybí rozdíl tlaků mezi tlakovou a evakuovanou částí p (str. 35)

Str. 36 - Jak byly počítány veličiny V_r , V_{ro} a V pro rovnici (28)?

Flory-Rehnerova rovnice nemá ve jmenovateli člen $-0,5V_r$. Vztah (28) je více podobný Floryho rovnici (viz např. Meissner B., Zilvar V.: Fyzika polymerů, SNTL Praha 1987, str. 241), v práci použitý interakční parametr 0,391 je právě pro tuto Floryho rovnici. Zde mne zajímá symbol V v čitateli - podle srovnání s knihou by to měla být převrácená hodnota molárního objemu rozpouštědla, tj. počtu molů v jednotce objemu. Prosím o teoretický základ pro jeho nahrazení počtem molů přísad (všech nebo jen některých?) v molárním objemu rozpouštědla. Jsou vypočtené hodnoty síťové hustoty správné, když uvedené rovnice jsou odvozeny pro systém bez plniva?

Str. 43, graf 3 (a další) - Nepovažuji za šťastné uvádět permeabilitu formou sloupcového grafu se stupnicí začínající od nuly. Výšky sloupců se tak liší jen velmi málo a případný vliv je pak nevýrazný. Doporučoval bych stupnici permeačního koeficientu začínat např. od $6 \text{ fmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, nebo při tomto provedení uvádět průměrné hodnoty číselně např. uvnitř sloupců.

Student dosti obšírně diskutuje jím potvrzený (a všeobecně známý) vliv síťové hustoty na mechanické vlastnosti. Vliv typu příčných vazeb na mechanické vlastnosti (zmíněný na str. 9) však na základě vlastních výsledků zhodnotit nemohl, neboť k tomu neměl vulkanizáty se stejnou síťovou hustotou. Mohl zde však komentovat své zjištění, že peroxidový vulkanizát má nižší pevnost než sirný, což odporuje tomu, co píše na str. 9, že pevnější příčné vazby C-C dávají výrobkům vyšší pevnost, než slabší vazby sulfidické.

Výsledky plynopropustnosti jsou uvedeny již stručněji a diskutovány též méně než mechanické vlastnosti. Vzhledem k tomu, že bariérové vlastnosti jsou v názvu disertační práce a plynopropustnost pryží není běžně předmětem výzkumného zájmu, očekával bych, že jí bude věnován větší prostor. Zde považuji za překvapivé zjištění, že plynopropustnost se zvyšuje s rostoucí síťovou hustotou. Dále příliš nechápu vysvětlení na str. 44 (a zopakované na str. 96), že kratší příčné vazby C-C umožňují vyšší permeaci, než delší vazby polysulfidické. (Musím se opakovat, že je škoda, že pro zhodnocení tohoto vlivu nebyly připraveny vulkanizáty s odlišným typem příčných vazeb a stejnou síťovou hustotou.) V každém případě bych zde pro podporu tohoto tvrzení očekával alespoň srovnání s výsledky publikovanými v odborné literatuře. Jaký názor má na uvedená zjištění student a jak by bylo možné je vysvětlit?

Pro hodnocení vlivu plniva jako takového na plynopropustnost by bylo zajímavé provést měření vulkanizátů bez plniva. Byl by to cenný referenční údaj o vlastnosti samotné kaučukové matrice.

Str. 47 - Prosím o vysvětlení představy, jak částice sazí ovlivňují (malé více než velké) volný prostor mezi makromolekulami kaučuku.

Str. 47 a dále - Z výsledků měření tlumení mechanických vibrací plyne, že rezonanční frekvence je závislá na velikosti částic sazí. Z teorie plyne, že rozhodujícím parametrem je tuhost vzorku. Bylo by zajímavé provést korelaci, zda je tato frekvence opravdu jednoznačnou funkcí tuhosti nebo jsou ve hře i další vlivy, např. struktura sazí nebo přítomnost/nepřítomnost

plniva. Oba závěry by byly přínosné, co o tom říká literatura? Lze výsledky těchto měření využít i pro prvky tlumící mechanické vibrace (silentbloky)?

Str. 53 - Zmíněná modifikace silanem TESPT se ve výsledcích dále neobjevuje. Proč?

Str. 54, Tab. 13 - Proč byla proti předcházejícím recepturám zvýšena koncentrace stearinu a snížena koncentrace ZnO?

Str. 55, Tab. 15-18 - Je škoda, že vulkanizační charakteristiky uvedené ve čtyřech tabulkách, jsou v podstatě bez komentáře. Zejména v kontextu s hodnocením vlivu modifikace na mechanické vlastnosti by bylo vhodné zmínit, že přidavkem silanu dochází k urychlení vulkanizace a zejména k vyššímu nárůstu modulu (krouticího momentu vulkametru M_H-M_L).

Str. 60 - Peroxidový vulkanizát má proti sirnému nižší propustnost. Při hodnocení vulkanizačních systémů (Graf 3, str. 43) to vychází naopak. Prosím o stanovisko.

Str. 62, 64 - Jak bylo ověřeno, že maleinizace opravdu proběhla?

Str. 66 - Zde se uvádí, že lisovací doba byla $t_{90} + 1$ min na milimetr tloušťky. Na str. 37 to je $t_{90} + 0,5$ min na milimetr tloušťky. Proč tento rozdíl?

Str. 69 - Je zajímavé, že hodnoty modulu a síťové hustoty vulkanizátů SBR-M jsou zřetelně vyšší. Někjaký komentář?

V tabulkách a grafech na str. 69 a dále jsou uváděny i výsledky pro modifikaci siliky silanem TEOS, což považuji za vhodné. (Pro úplnost informací v obrázku/tabulce a pro méně pozorné čtenáře by mohly být uváděny jako 8 % TEOS.)

Str. 72 - Souhlasím s tvrzením, že vyšší ztužení (vyšší interakce kaučuk-plnivo) se může projevit (malým) zvýšením T_g . Zde však přidavkem DMSO₂ T_g klesá. Znamená to, že touto modifikací siliky dochází ke zhoršení interakcí plniva? Jak je to s T_g u systému s TEOS?

Na str. 72 dále je $\tan\delta$ nesprávně nazýván jako ztrátový úhel.

Str. 83 a dále - Vliv modifikace Cloisitu 15A stearinem na vlastnosti vulkanizátů. Bylo zjištěno, že modifikace plniva se projevila vzrůstem modulu a to pak v posunu rezonanční frekvence mechanických vibrací. Některé další zajímavé výsledky však nejsou tak jednoznačné. Zde mne zaujala modifikace 45 % stearinu, která, zdá se, že poněkud vybočuje z trendu vlivu na T_g , G' , t_{90} či závislost $\tan\delta$ na deformaci. Např. jen malé zvýšení T_g neodpovídá zřetelnému zvýšení G' přičítané vyšším interakcím plniva, které obecně mohou být typu plnivo-kaučuk a plnivo-plnivo. Pokud T_g více ovlivňují interakce plnivo-kaučuk a G' interakce plnivo-plnivo (ty by však při větších deformacích měly slábnout), proč tento poměr se změní pro 55 % stearinu? Jaká je vlastně role stearinu při dispergaci plniva a jeho vliv na interakce? Zda je ve hře i další vliv, že stearin působí též jako změkčovaadlo, by se dalo snadno ověřit změřením T_g samotného SBR bez a s stearinem.

Na konci jednotlivých kapitol v kapitole 8 je část "Shrnutí". Zde by bylo vhodné kromě pouhého shrnutí uvedených výsledků se pokusit o hledání souvislostí srovnáním s literárními či vlastními výsledky, případně i o vlastní vysvětlení zjištěných faktů.

Str. 107 - Seznam použitých symbolů a zkratk obsahuje i takové, které jsou všeobecně známé a snad se ani nemusí extra vysvětlovat, například: Např., Obr., °C, %. Jsou zde uvedeny i uvedeny zkratky DSK a phr. Doporučuji používat v celé práci jen dsk, jak je v české literatuře obvyklé. (A pro přesnost: dsk znamená díly na sto dílů kaučuku, ne kusů!) V seznamu však chybí většina symbolů, které se objevují v této práci. Postrádám zejména ty, které nejsou vysvětleny ani v textu (např. δ nebo I na str. 24).

Závěr

Práce obsahuje značné množství cenných experimentálních dat. Z tohoto pohledu je doporučitelná k obhajobě. Disertační práci však tvoří nejenom výsledky, ale i jejich prezentace. Z tohoto hlediska práce hodně pokulhává za standardem. Uvedené značné množství faktických i formálních připomínek (překlepy, chybějící/přebývající/chybné znaky jsem pouze označil v tištěné verzi) ukazuje na to, co snižuje to úroveň celé práce. Doporučuji studentovi tyto připomínky využít při přípravě prezentace k obhajobě a případných publikací. Žádám o zaslání vyjádření k mým otázkám předem, aby při vlastní obhajobě nebylo nutné se vyjadřovat ke všem připomínkám. Práci doporučuji k obhajobě.

V Praze dne 23.3.2021



Doc. Ing. Antonín Kuta, CSc.