

Posudek oponenta dizertační práce

Student: Ing. Michal Čermák

Školitelka: doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.

Téma: Halloysite nanotrubky jako nové nanoplňivo pro kabelové polymerní směsi

Oponent: doc. Ing. Zdeňka Kolská, Ph.D. (ÚMC, PřF UJEP v Ústí nad Labem)

Předložená práce prezentuje poznatky v oblasti využití Halloysite nanotrubek jako perspektivního nanoplňiva v kabelových polymerních nanokompozitech. Jde o rozsáhlou experimentální práci. Vlastní experimenty jsou rozděleny do 3 etap: (i) studium vlivu Halloysite nanotrubek roubovaných APTESem v polymerním systému polyolefinového typu, příprava těchto kompozitů a jejich důkladná charakterizace; (ii) využití poznatků 1. etapy při formulaci matice směsí použitelných jako plášťová oheň retardační směs určená pro nízkonapěťové aplikace ve stavebnictví; (iii) studium a optimalizace vybrané receptury pro ko-kneader technologii Buss a komparativní analýza s referenčním i konkurenčním řešením.

Protože výsledky práce mají silný aplikační potenciál, je potěšující, že práce probíhala ve spolupráci se společností SILON s.r.o.

Výsledkem práce je návrh a vytvoření prototypu úspěšné oheň retardační plášťové směsi obsahující Halloysite nanotrubky (HNT).

Práce obsahuje 197 str. textu včetně použité literatury a příloh, je členěna přehledně do jednotlivých částí. Úctyhodný je počet citovaných zdrojů, 287.

Celá práce je velmi pečlivě a přitom i čtivě psaná. Je zde uveden přehled a stručný popis všech platných norem a jiných právních předpisů, zkoušek, situací, relevantních pro danou oblast využití materiálů. Celá úvodní část je tak velmi dlouhá, místy by možná mohly být některé informace redukovány. Čtenář tak čte a napjatě očekává, kdy začne vlastní práce a než k ní dojde, malinko mu dojdou síly. Ale nutno podotknout, že informace na sebe navazují, nijak se zbytečně neopakují.

Malinko nestandardní je členění práce, zejména její Experimentální části a Výsledků. Většinou bývá Experimentální část samostatným oddílem, na kterou navazují části Výsledky a jejich Diskuze. Zde je vše spojeno do jedné části shrnující popis experimentu i vlastní zhodnocení výsledků. Ale i zde se dá logika vyzorovat, vlastní experimentální práce je totiž rozdělena do 3 etap a v práci je tedy nastíněn vždy popis experimentu v dané etapě a vzápětí jsou diskutovány výsledky dané etapy experimentu.

Výsledkem těchto mnoha experimentů je vytvoření prototypu oheň retardační plášťové směsi obsahující HNT.

Jak vyplývá z uvedeného, jedná se o experimentálně velmi bohatou studii, která obsahuje velké množství práce jak při přípravě kompozitních materiálů vhodných k použití pro kabelové polymerní systémy, tak při následném provádění všech metod charakterizace i dalších testů.

Práce je tak dobře psaná, že jako oponent jsem měla velké potíže nalézt dotazy do diskuze pro studenta, protože mne v průběhu čtení práce sice mnoho dotazů napadlo, ale vzápětí jsem je musela vymazat, protože mi byly někde v následující části textu zodpovězeny.

Oceňuji šíři znalostí a dovedností, kterou musel student v průběhu práce vstřebat, protože graduuje v oboru elektrotechnika, ale musel z velké části proniknout i do tajů chemie, polymerů, povrchové modifikace materiálů, přípravy polymerních kompozitů, atd. Nehledě na to, že musel zvládnout velké množství metod pro charakterizaci připravených materiálů či další důležité testy a zejména interpretaci a propojení výsledků jednotlivých testů. Je to velmi multidisciplinární práce. I části, které se týkají těchto „vedlejších disciplín“ jsou psány velmi srozumitelně a správně, viz např. část 2.1 týkající se termoplastů.

Jde o velmi čistě a přehledně psanou práci, téměř bez překlepů. Ty se objevují jen opravdu vzácně (např. str. 32, 4. řádek, kde chybí mezera za tečkou před novou větou), což při tak rozsáhlé práci velmi oceňuji. I to dosvědčuje velmi spolehlivý a pečlivý přístup studenta k práci. Uvádím zde jen drobné výtky, které však prezentuji jen proto, aby bylo patrné, že jsem práci podrobně četla:

Metoda zde značená jako XDR (rentgenová difraktometrie) se častěji v literatuře označuje jako XRD (X-ray diffraction).

Str. 35, 4. řádek, chybějící čárky ve větě: „... konkurovat i jiným, mnohdy dražším, typům polymerů...“

Str. 38, poslední řádek části 2.1: chybí mezera mezi tečkou na konci věty a odkazem [68]. (Podobně 2x před ref. [76] na str. 46 a 47).

Jako chemik jen doporučuji psaní názvů látek jako polyethylen, ethen.. apod. s „h“ (např. str. 11, poslední výraz z Chemických zkratk, XLPE polyetylen), PE polyetylen (str. 11, 8. řádek, str. 40), či PMMA polymetymetakrylát (str. 11, 12. řádek), ... Většina těchto výrazů je však psána správně. Např. o 3. řádky výše uvedený PEMA polymethylmethakrylát je napsán správně. Taktéž výraz entalpie se píše s „h“ (např. str. 40).

Některé používané zkratky mají více významů, např. FR = Oheň retardační vlastnosti (str. 9) a zároveň Retardér hoření (str. 10).

Str. 53, asi uprostřed, chybí mezera mezi koncem věty a odkazem na ref. [66]. Taktéž str. 82, 3. řádek.

Str. 58: „Nejběžnějšími plnivými, které se používají...“ má být.. „která se používají...“

Místo hydrofóbnost se používá spíše hydrofobicita.

Str. 140: 4. řádek: „... prodloužení při přetržení také...“ má být přetržení.

Proč student píše odkazy ve tvaru [2]-[4] a ne [2-4]?

Zvláštní je, že se část textu věnuje student HNT a vlivu vody ve struktuře a že není citována např. práce z vlastního pracoviště: Polansky et al., Applied Clay Science 147, 19-27, 2017 (Influence of dehydration on the dielectric and structural properties of organically modified montmorillonite and halloysite nanotubes).

Ono to malinko celé působí dojmem, že student ukončil svou „aktivní“ činnost v roce 2016. Od té doby nevykazuje jeho publikační a prezentační činnost žádný výsledek.

Získané výsledky jasně ukazují, že méně někdy znamená více, tedy nižší koncentrace HNT (1 a 3%) v matrici vykazují lepší výsledky než vyšší koncentrace 7% HNT. Zajímavý je dokonce trend u většiny výsledků, že nejlepší jsou vykazovány pro střední koncentraci 3%.

Velmi oceňuji bohatou a „propojenou“ diskuzi. Student se na každém místě snaží vysvětlit, k jakým dějům dochází a proč. To je velmi cenné. Nejde tedy jen o strohou prezentaci získaných dat, ale propojení možných chemických dějů s výsledky chemických analýz, fyzikálně-chemických vlastností a mechanických či dalších testů.

Ke studentovi mám následující dotazy:

- 1) U polymerních materiálů se uvádí molární nebo molekulová hmotnost polymeru?
- 2) Na str. 111 se píše u přípravy materiálů, že ... a) směsi byly míchány při teplotě 190 °C... a dále: b) že připravená směs, která se, dle dřívějšího popisu, skládala z polyethylenu (PE), byla lisována v lisu za teploty 200 °C. To je ale na PE poměrně vysoká teplota? Nedochází při těchto teplotách (v kombinaci s tlakem) již k degradaci PE? Je sledována teplotní stabilita původního použitého PE?
- 3) Co znamenají zápisy v části 4.2 věnované kovalentním modifikacím HNT ve tvaru: NHT-g-COOH a NHT-g-NH₂ (str. 97)?
- 4) Str. 124, obr. 8.14 – na grafu je 5 křivek, ale v legendě jsou popsány jen 4. Co prezentuje modrá křivka? Předpokládám, že reference, či referenční polymer, o kterém se mluví, ale, o jaký jde polymer? Ten, ze kterého byla připravována směs? Či nějaký jiný referenční?
- 5) V práci trochu postrádám výpis toho, co prováděl student sám. Je popsáno, kde byly prováděny jednotlivé kroky přípravy, některé analýzy, ale chybí mi skutečný podíl studenta na jednotlivých úkolech.
- 6) Na str. 150 – co je to „... *mírný die drool efekt*“? Nešlo zde použít český výraz?

Předložená dizertační práce přináší nové poznatky a mnoho nových, zajímavých a cenných výsledků v oblasti vývoje materiálů pro kabelové polymerní nanokompozitní systémy, tedy přínos pro obor je zřejmý. O tom svědčí i přiložené publikace, ve kterých student publikoval prezentované výsledky z této oblasti. Podíl na nově získaných cenných výsledcích je tedy zřejmý. Použité postupy a metody jsou pro danou oblast vhodné a dostatečné. Cíle dizertační práce byly naplněny.

Proto jednoznačně **doporučuji** předloženou práci k obhajobě.

V Ústí nad Labem, 9.10.2018


doc. Ing. Zdeňka Kolská, Ph.D.

Posudek disertační práce

Předkladatel disertační práce: Ing. Michal Čermák

Název disertační práce:

Halloysite nanotrubky jako nové nanoplivo pro kabelové polymerní směsi

Studijní obor: Elektronika

Školitel: doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.

Oponent: prof. RNDr. Stanislav Nešpůrek, DrSc.

Předložená disertační práce sestává z 188 stran textu (90 stran rešerše a 70 stran experimentálních výsledků) a 287 citací. Z této skutečnosti můžeme usoudit na pečlivý přístup autora k řešené problematice, která se zabývá velice aktuální problematikou z oblasti vývoje a přípravy nanopliv pro kabelové polymerní směsi. Práce vychází ze subprojektu CZ.1.05/2.1.00/03.0094, který je součástí projektu Regionální inovační centrum elektroniky podporovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR a Evropským fondem pro regionální rozvoj. Rešeršní část práce zahrnuje mimo Evropských směrnic a požadavků evropské legislativy pro vývoj kabelových směsí také informace týkající se termoplastických polymerních matic a plniv včetně distribucí a tvaru částic a chemismu jejich povrchu. Z hlediska charakterizace vlastností a parametrů směsí autor diskutuje mechanické vlastnosti, elektrickou vodivost, vliv kompatibilizátorů, degradačních procesů aj. V druhé polovině rešeršní části jsou charakterizovány Halloysite nanotrubky (HNT), diskutována jejich toxicita a chování v polymerních maticích, možnosti zpracování surových nanotrubek a jejich kovalentní i nekovalentní funkcionalizace. Text je cílený k problematice řešeného problému, je detailní a dobře formulovaný.

Kapitolou 7 začíná experimentální část práce, která má tři části: (1) Popis polymerních nanokompozitů a jejich příprava; (2) Charakterizace polymerních nanokompozitů; (3) Popis optimalizovaných receptur. K charakterizaci nanokompozitů byla použita celá řada metod, zejména rentgenová difraktometrie, optická, fluorescentní a elektronová mikroskopie, diferenciální skenovací kalorimetrie, termická analýza TGA/DSC, rotační reometrie, dielektrická spektroskopie, reologie, metoda elektrické vodivosti, atd. Je velice záslužné, že se autor disertace pokusil k charakterizaci kompozitů využít všechny tyto metody, někdy však na úkor hlubšího využití dané metodiky k porozumění procesů, které v nanokompozitech probíhají. Toto je jeden přístup k předkládané problematice. Druhý možný přístup je využití menšího počtu metod a výsledky zpracovat detailněji. Oba přístupy mají svá positiva a negativa. Ovšem vzhledem k tomu, že společnost Silon s.r.o. projevila o výsledky zájem a druhá a třetí etapa této práce umožnila implementaci získaných poznatků do průmyslové praxe ve formě vyvinutého prototypu plášťové bezhalogenové oheň retardační směsi, mohu konstatovat, že použitý druhý přístup je správný. Společnost Silon s.r.o. tak získala m.j. celou řadu materiálových parametrů prototypů vyvinutých kabelů 1-CXKE a 1-CXKT-V.

V práci najdeme celou řadu zajímavých výsledků týkajících se kompozitů obsahujících nanotrubky. Jde např. o analýzu disperze nanočástic v polymerní matici pomocí metody rentgenové difraktometrie a optické a elektronové mikroskopie. Bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací Halloysite nanotrubek (HNT-g-APTES) v matici nízkohustotního lineárního polyethylenu LLDPE (00-053-1859) dochází k výraznému nárůstu velikostí aglomerátů (krystalitů), zatímco u polyethylenu LLDPE (00-054-1981) zůstává velikost krystalitů v rámci experimentální chyby konstantní. Konstatuje se, že přidáním HNT-g-APTES do LLDPE

nedochází k výrazným změnám v dielektrických a reologických charakteristikách výsledného kompozitu. Termické analýzy potvrdily, že přítomnost Halloysite nanotrubeček upravených (3-aminopropyl)triethoxysilanem výrazně snižuje celkové množství tepla v polymerním kompozitu během hoření. Experimenty a charakterizace byly vesměs prováděny při koncentracích 1, 3 a 7 hm% HNT-g-APTES v polymerní matici; při vyšších koncentracích docházelo ke snížení termooxidační stability. Obecně lze z předložených experimentálních výsledků vyvodit, že přídavek Halloysite nanotrubeček do nízkohustotního lineárního polyethylenu pozitivně ovlivňuje oheň retardační charakteristiky plášťových směsí obsahujících vysoké procento hydroxidu hlinitého. Lze konstatovat, že toto zlepšení je z velké části způsobeno vznikem kompaktní popelové krusty, která je složena z reziduí nanotrubeček a AlOH. Disertační práce Ing. Michala Čermáka nejen splnila plánované cíle, ale značně je překročila.

Disertační práce je sepsána jasným a přehledným způsobem. Odborná úroveň práce je velmi dobrá, téma je aktuální a z inženýrského hlediska zajímavé. Analýza a interpretace dosažených výsledků a formulace závěrů disertace jsou prezentovány bez zjevných chyb. Logická struktura práce je na velmi dobré úrovni. Vzhledem k tomu, že disertační práce byla vypracována na pracovišti technického typu, předpokládá se určitá využitelnost výsledků v praxi. V tomto směru můžeme konstatovat, že byl vyvinut prototyp směsi HFFR 8 s oheň retardačními vlastnostmi a parametry lepšími než jsou v současné době známé v konkurenčních řešeních. Aktivita Ing. Čermáka můžeme najít ve dvou publikacích v impaktovaných zahraničních časopisech, v deseti příspěvcích na zahraničních konferencích a ve dvanácti příspěvcích na českých konferencích. Poznamenejme, že publikační aktivity jsou nadprůměrné.

K práci mám několik dotazů a připomínek, které ovšem nikterak nesnižují její celkovou úroveň:

1. Vysvětlete detailně funkci Halloysite nanotrubeček v retardačním procesu.
2. Na základě získaných experimentálních dat shrňte pozitivní a negativní vliv nanotrubeček na vlastnosti a parametry studovaných kompozitů.
3. Na straně 110 je uveden popis polymerních nanokompozitů a jejich příprava. Vzorky byly připraveny v laboratorním hnětači a plastografu. Byly jednotlivé složky nějak modifikovány? Popište detailněji přípravu směsi.
4. Dokázal byste odhadnout vliv polymerní amorfní fáze na vlastnosti nanokompozitu?
5. K Tabulce 8.4: - Co znamená velikost krystalitů u amorfní fáze LLDPE?
- Existuje nějaké vysvětlení pro výrazný nárůst velikosti krystalitů s rostoucí koncentrací nanotrubeček v LLDPE (00-053-1859) (srovnej s chováním LLDPE (00-054-1981)?

Závěr:

Předložená práce rozsahem i obsahem splňuje všechny požadavky kladené na doktorskou disertaci a doporučuji ji k obhajobě (dle zákona č. 111/1998 Sb. § 47). Po úspěšné obhajobě doporučuji udělit Ing. Michalovi Čermákovi titul Ph.D.

V Praze, dne 16. října 2018.



prof. RNDr. Stanislav Nešpůrek, DrSc.
oponent

Oponentní posudek k disertační práci Ing. M. Čermáka – „Halloysite nanotrubky pro kabelové polymerní směsi“

Dizertační práce je zaměřená na formulaci, přípravu a následně charakterizaci polymerních kabelových směsí – izolačních a obalových - s nanoplínivem nového typu – nanotrubiček minerálu dragonit. Autor se rovněž detailně věnuje požárnímu zkoušení připravených směsí a to jak směsí samotných, tak vyrobených kabelů, což považuji za přínosné a důležité použití získaných výsledků pro praktické využití.

Student projevil značnou invenci při řešení zadaného úkolu, kdy postupoval od pečlivé rešerše na téma nanoplňivý modifikovaných polymerních systémů k praktickým návrhům receptů a zjišťování jejich dielektrických vlastností. Na základě těchto prvních výsledků, navrhl, připravil, a charakterizoval formulace polymerních směsí použitelných jako izolační a plášťové směsi pro výrobu LFHC (low fire hazard cables) kabelů. Experimenty jsou popsány detailně a srozumitelně. Rovněž pro potvrzení svých domněnek a pro lepší interpretaci výsledků používá dalších zkušebních metod z oblasti testování polymerních materiálů a zkušeně interpretuje výsledky z nich získané. Použité zkušební metody se ukazují jako vhodné k popisu a porozumění výsledku experimentů, jež vedou ke splnění cíle práce. Student rovněž projevil dobré znalosti z oboru polymerní chemie, fyziky a fyzikální chemie a rovněž z charakterizace polymerních materiálů, což není samozřejmé u studentů elektrotechniky.

K práci samotné a jejím jednotlivým kapitolám nemám žádných věcných připomínek.

Předložená práce je rozhodně původní svým obsahem i přínosem. Opírá se o detailně popsané zkušební metody a navržené formulace svými vlastnostmi a chováním při požární zkoušce může mít uplatnění ve vývoji a optimalizaci parametru LFHC kabelů a prodloužení jejich životnosti možností řízeného uvolňování stabilizátorů v průběhu provozování kabelu. Zjištění základních dielektrických vlastností polymerních systémů plněných halloysite nanotrubkami přináší zásadní, prakticky velmi dobře využitelné výsledky předložené práce.

Práce je členěna přehledně a srozumitelně do kapitol, kde autor popisuje postupně aktuální stav problematiky kabelů se zvýšenou požární odolností z hlediska používaných materiálů, s jasným vytýčením cíle práce v rozsahu dostatečném pro dizertační práci, následovaným popisem technik a zařízení používaných k získání experimentálních výsledků a zakončeným jejich rozbořem a vyhodnocením. Práce je velmi dobře formálně upravena s dostatečným množstvím obrazové dokumentace, která usnadňuje porozumění, stejně jako přehledný seznam použitých zkratk. Na vysoké úrovni je rovněž jazyková úprava. Zde bych měl poznámku k rozsahu práce. Autor věnuje cca 40 stran práce popisu systémů polymer/plnivo, které se ne vždy vztahují k tématu a zaměření práce. Tato část by mohla být zestručněna.

Tato výtka však nesnižuje kvalitu předložených výsledků. Práce jde tak zároveň použít, jako úvod do problematiky polymerních směsí používaných v kabelovém průmyslu pro studenty či odborníky z praxe.

Výsledky práce byly publikovány v impaktovaných zahraničních časopisech a prezentovány na konferencích jak v tuzemsku, tak v zahraničí. Student tak prokázal schopnost prezentovat výsledky své práce odborné veřejnosti, což považuji za důležitou podmínku k úspěšné obhajobě dizertační práce.

Předloženou dizertační práci **doporučuji** k obhajobě.

V Pusté Polomi 28.12.2018

Ing. Pavel Ritz, Ph.D.

