

Oponentský posudek
doktorské disertační práce
“Vliv rozpouštědel na elektrostatické zvlákňování polymerních roztoků”
kterou vypracovala
Ing. Daniela Lubasová

Předložená rozsáhlá disertační práce je významným příspěvkem k problematice přípravy polymerních nanovláken elektrostatickým zvlákňováním z polymerních roztoků, která byla vyvinuta v Liberci a je zde úspěšně rozvíjena. Právě tato problematika má na Fakultě textilní Technické univerzity v Liberci už mnohaletou úspěšnou tradici a získala fakultě i celé univerzitě celosvětové uznání. Je škoda, že autorka tuto úspěšnou libereckou tradici nezmiňuje alespoň stručně v úvodu své práce.

Práce má standardní členění. Po stručném úvodu následuje podrobná teoretická část, Ta prokazuje, že autorka se velmi dobře orientuje v problematice roztoků polymerů z teoretického i praktického hlediska. Propojení teoretického přístupu s reálnými experimentálními podmínkami při tvorbě nanovláken a jejich výslednými vlastnostmi patří mezi zřetelné přednosti práce. Na druhé straně jsou některá místa teoretického úvodu obtížněji srozumitelná pro nezasvěceného čtenáře. To je částečně dáno i přemírou zkratk v celém textu. V práci se velice často vyskytuje zkratka HSP (Hansenův parametr rozpustnosti), ale v seznamu symbolů a zkratek jej nenajdeme. Je definován jen na jediném místě v celé práci (str. 34). Samotná zkratka HSP přitom může znamenat mnoho různých pojmů a zejména také Hildebrandův parametr rozpustnosti. Proto velmi doporučuji, aby autorka při obhajobě tyto dva různé parametry srozumitelně definovala, vysvětlila jejich rozdíl a vztah ke konkrétnímu chování polymerních roztoků při elektrostatickém zvlákňování.

Jádrem disertační práce je její experimentální část. Zde autorka na šedesáti stranách popisuje průběh a podmínky experimentů při zvlákňování a také charakteristiky připravených nanovláken. Z této části také vyplývají původní přínosy autorky k dané problematice. Kromě metodických poznatků jde například o přípravu porézních nanovláken. Ta mají pozoruhodnou morfologii a velmi perspektivní aplikace. Jejich přípravě a také problematice toxicity rozpouštědel je věnována velká část experimentální části. Zajímavé a původní poznatky byly také získány o vlivu elektrostatického pole na reologické chování polymerních roztoků.

V průběhu řešení diplomové práce autorka vykonala mnoho užitečné práce v teoretické i experimentální oblasti. Přitom získala řadu zajímavých a původních výsledků. Ve spolupráci s vedoucí práce a dalšími kolegy se jí už podařilo některé tyto výsledky shrnout, publikovat a prezentovat na různých konferencích. Další publikace v mezinárodních recenzovaných časopisech s příslušným impaktním faktorem budou nepochybně následovat.

Po formální stránce je disertační práce zpracována velmi pečlivě, obsahuje řadu velmi instruktivních grafů a mikrofotografií. Z typografického hlediska je ovšem třeba upozornit na rozdíl mezi dlouhou pomlčkou (–) a krátkým spojovníkem (-). To se v textu plete a zejména spojovník je užíván nesprávně. Například „newtonské chování“ píšeme podle pravidel českého pravopisu dohromady. K práci je přiložen užitečný CD disk, na druhé straně však postrádáme samostatný seznam vlastních původních prací autorky. (Ten je ovšem k dispozici v autoreferátu.)

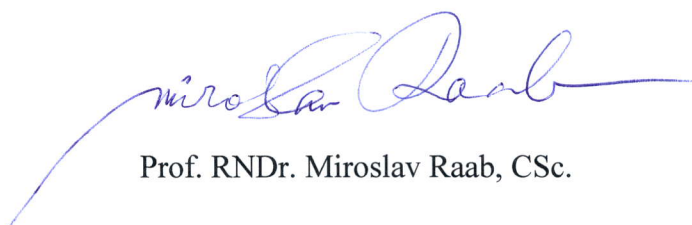
K práci mám několik dotazů a podnětů, k nimž by se autorka měla stručně vyjádřit při obhajobě:

- (1) Porovnejte stručně rozdíly mezi standardními polymerními vlákny, mikroválky a nanoválky z hlediska jejich přípravy, vlastností a ceny.
- (2) Co je známo o vlivu molekulové hmotnosti na proces elektrostatického zvlákňování polymerních roztoků? Jak molekulová hmotnost ovlivní vlastnosti výsledného produktu?
- (3) Lze předpokládat praktické využití poznatků této práce?

Uvedené připomínky a dotazy jsou míněny jako podnět pro diskusi při obhajobě, ale nechtějí snižovat původní přínosy práce, které jsou zřejmé. Jsem přesvědčen, že doktorandka prokázala schopnost samostatné vědecké tvůrčí práce a také značnou píli. Získané výsledky už nyní jsou a v budoucnosti ještě budou předmětem původních publikací. Není pochyb o tom, že autorka si zaslouží vědecko-akademickou hodnost *philosophiae doctor*, PhD.

Předloženou disertační práci doporučuji k obhajobě.

V Praze 18. ledna 2011



Prof. RNDr. Miroslav Raab, CSc.

Posudek disertační práce:**Ing. Daniela Lubasová: Vliv rozpouštědel na elektrostatické zvlákňování polymerních roztoků**

Předložení disertační práce je zaměřena na přípravu nanovlákených vrstev technikou elektrostatického zvlákňování z roztoku. Autorka řešila velmi zajímavé téma, kde zázemím pro experimentální provedení této moderní technologie bylo přímo školící pracoviště. Cílem práce byla příprava nanovlákených vrstev z biologicky rozložitelných (ko)polymerů a korelace morfologie připravených vrstev s rozpouštědlem, či směsí rozpouštědel rozpouštějící daný typ polymeru a podmínkami procesu. Při tomto postupu hrají důležitou roli vlastnosti rozpouštědla či směsi rozpouštědel a také vlastnosti roztoku polymeru. Výběr rozpouštědel se provádí většinou na základě znalosti chemické struktury polymeru a zkoušením rozpustit polymer v řadě v úvahu připadajících kapalin. Tento postup je sice časově náročnější a pomůže nejen odhalit kvalitativně rozpouštěcí schopnosti testovaného rozpouštědla, ale i jeho termodynamické kvality. Práce je podstatnou částí zaměřena na využití dostupných metod k odhadu rozpustnosti polymerů na základě výpočtů parametrů rozpustnosti polymerů i parametrů rozpouštědel s využitím jednoduchých a složitějších metod. Právě využití těchto modelů by mohlo usnadnit výběr rozpouštědel (kapalin) či jejich směsí pro polymer při testu schopnosti vytvářet nanovlákené vrstvy procesem elektrospinningu z roztoku. Směsná rozpouštědla pak hrají důležitou roli při přípravě porézních (nano)vlákených vrstev. Autorka řešila velice zajímavé a atraktivní téma. Nanovlákené vrstvy by mohly nalézt využití ve filtračních technologiích či v medicíně jako např. materiály pro regeneraci tkání apod. v závislosti na typu (ko)polymeru.

Práce má netypické členění kapitol než na které jsem zvyklý (tj. úvod, teoretická část – současný stav problematiky, experimentální část, výsledky a diskuse, závěr, literatura). Disertační práce obsahuje příliš obsáhlou teoretickou část tvořící skoro polovinu psaného textu. Dle mého názoru je tato kapitola příliš rozsáhlá, některé kapitoly příliš popisné než by bylo žádoucí. Též chybí přechod mezi jednotlivými kapitolami tak, aby na sebe plynule navazovaly a uvedly nejen čtenáře, ale i recenzenta do studované problematiky. Kapitoly 2.1-2.4. zabývající se roztoky polymerů, rozpouštěním polymerů a termodynamikou lze nalézt v učebnicích a není potřeba je v disertační práci uvádět. Naopak v kap. Elektrostatické zvlákňování jsem očekával přehled možností experimentálního provedení (jeho vývoje) včetně odkazů na technologii vyvinutou v TUL, případně používaných na jiných pracovištích. V kap. 2.8.1 až 6 je příliš podrobně věnována pozornost vlastnostem

polymerního roztoku a jeho složek a řada konstatování není odkázána na literární zdroj. Naproti tomu kapitola 2.9 (Porézní vlákna ...) je sepsána uceleněji. Není jistě potřeba uvádět seznam příloh, grafů, tabulek a obrázků. Každý tento objekt je v textu opatřen příslušnou legendou.

Experimentální část obsahuje popis technik použitých pro přípravu nanovláknenných vrstev a jejich hodnocení a dále jsou připojeny odstavce shrnutí a diskuse. Myslím si, že vyhodnocení pokusů a diskuse měla být samostatná kapitola shrnující dosažené výsledky s kritickým rozбором a vysvětlením. Popis experimentů společně s použitými materiály měl být součástí samostatné kapitoly Experimentální část. Dále si myslím, že zvláknění jednotlivých polymerů (příprava jak hladkých tak porézních (nano)vláken) mělo být soustředěno do samostatných kapitol včetně zařazení všech podpůrných experimentů ke každému polymeru (stanovení limitních viskozitních čísel, reologické chování). Diskuse se omezuje na popis pozorovaných jevů bez kritického hledání souvislostí. Připomínky pak uvádím níže.

Závěrem mohu konstatovat, že cílů práce bylo dosaženo. Celkově hodnotím práci jako zajímavou rozšiřující poznatky ve vědním oboru s potenciálním uplatněním v praxi. Dizertantka prokázala, že má schopnosti pro samostatnou tvůrčí práci a disertační práci doporučuji k obhajobě.

V Praze 27.1.2011


Doc. Ing. Jiří Brožek, CSc.

Připomínky a poznámky k práci:

Citace literárních zdrojů neodpovídá ustáleným zvyklostem.

str. 39 termín „...čistý, ideální polymer. Mohou opravdu nečistoty i v průmyslově vyrobených polymerech zásadně ovlivnit složky HSP?

str. 47 V Tab 2 a 3 chybí typ Nylonu a strukturní vzorec je chybný, rozpustnost nylonu v benzenu a methanolu!

str. 48 nepřesnosti v kapitole 2.7.1. (teplota, koncentrace, entropie)

str. 51 směs rozpouštědel diethyléter a aceton pro PS nevykazuje kosolventní chování, chybí odkaz.

str. 58 nepoužívá se „V případě, že je v roztoku vysoká koncentrace molekul rozpouštědla ...“

str. 59 toluen není špatným rozpouštědlem pro poly(ϵ -kaprolakton)

str. 61 věta „Obecně, ze všech prováděných studií, ...“ bez uvedení literárních odkazů.

str. 64 Kapitoly 2.8.6 a 2.8.4. mají podobné názvy, mohly být spojeny do jedné kapitoly.

str. 65 Čím byl DMF znečištěn, že vykazoval tak rozdílné vodivosti?

str. 69 „rozpustnost vysoce krystalického PGA“, rozpustnost závisí především na chemické struktuře.

str. 86 „Kopolyester ...“, chybí odkaz na zdroj literatury, složení kopolymeru, nedává smysl charakterizovat kopolymer specifickou viskozitou, což je veličina závislá na koncentraci roztoku. Jednořádková tabulka! Myslím, že není potřeba uvádět v kap. Použité chemikálie další informace o PCL.

str. 93 Tab. 8, duplikace hodnot tlaku páry nad rozpouštědlem (Tab. 7). Jak byl určen okamžik, kdy se rozpouštědlo skutečně odpařilo z povrchu elektrody?

str. 95 Obr. 19, s jakou přesností u daného experimentu bylo možno odečíst počet kónusů? Není počet kónusů ovlivněn drsností povrchu elektrody? Proč jsou další rozpouštědla (kapaliny) uvedeny v příloze?

str. 98 Na této stránce jsou 4 tabulky které mohly být spojeny do dvou.

str. 99 Jistě nebyl do programu zadáván „počet strukturních jednotek, ze kterých je tvořen monomer“. Kap. 4.2.2 poslední věta. Jak lze vysvětlit rozdíly v hodnotách parametrů mezi vypočtenými a zjištěnými z literatury?

str. 101 ale i jinde v textu: rozpouštědlo vs. srážedlo. Je problém jak používat tyto názvy. Přídavkem „srážedla“ k roztoku určitého polymeru (molární hmotnost!) za určitých podmínek dochází k separaci polymeru.

str. 103 „... rozpustnostní okno se obtížně a zdlouhavě stanovuje. Nejprve je třeba experimentálně zjistit rozpouštědla a srážedla pro daný polymer...“. Má pak konstrukce Teasova grafu smysl?

str. 106 V kap. se obsáhle pojednává o využití HSP při snižování toxicity směsí rozpouštědel bez příkladů.

str. 107-112 Kopolymer PET/PLA byl rozpuštěn v chloroformu, cyklohexanonu a dichlormethanu a testován průběh zvlákňování. Podle jakých kritérií byly míchány směsi kapalin pro zlepšení elektrospinningu, tj. směs chloroform/fenol/tetrachlorethan? Proč byl do směsi rozpouštědel nejprve přidán fenol, který byl pak dle jeho „umístění“ v Teasově grafu nahrazen isopropanolem. Oceňuji opatrnou formulaci, že snahou je snížit toxicitu rozpouštědel (nahradit fenol), neboť použitá směs díky přítomnosti halogenovaných rozpouštědel je stejně dosti toxická.

str. 113 Myslím si, že není vhodné místo skutečné diskuse výsledků práce odkazovat v seznamu literatury na konferenční příspěvky. Stejná poznámka platí i pro jiná místa v textu. Poslední odstavec před kap. 4.4. sem nepatří.

str. 114 Je název kap. 4.4..1 správný?

str. 122-3. Ve shrnutí kapitoly chybí vysvětlení proč a za jakých podmínek vznikají porézní vlákna.

str. 132-4 Poměr směsi dvou rozpouštědel při odpařování se mění během procesu a je také ovlivněn afinitou složek k polymerním segmentům. Separaci polymeru je obtížné popsat, neboť díky řadě jevů se těžko realizuje rovnovážný stav na který jsme zvyklí z fázových diagramů. Proces je i komplikován krystalizací polymerní fáze dle schopnosti krystalizace ze směsí rozpouštědlo/srážedlo. Je během elektrospinningu teplota „roztoku“ na elektrodě konstantní během procesu?

str. 137 Graf 32 vs Graf 28. Dle mého názoru by stačil jeden Graf..

str. 138-9 Není nutno uvádět detailně způsob vyhodnocování stanovení limitních viskozitních čísel, postačí Tab. 34 s jejich naměřenými hodnotami pro PVB a teplotu měření, kterou jsem neobjevil.

str. 140 Proč se problematiky podobné v kap. 4.4.4 a 4.5.2. nespojily do jedné?

str. 150 Duplicita hodnot v Tab. 37 s Tab. 7

str. 153 Závěr má obsahovat nové poznatky vyplývající z výsledků práce ne potvrzovat známé skutečnosti.

str. 162 – Není nutno do přílohy uvádět všechna primární data z měření dané vlastnosti, stačí výsledek s uvedením chyby stanovení ve výsledkové části práce.

Používání termínu dobrého a špatného rozpouštědla. Ve fyzikální chemii polymerů se používá termínu termodynamicky dobré (špatné) rozpouštědlo na základě hodnoty druhého viriálního koeficientu (A_2) pro polymer/rozpouštědlo/teplota. Pokud porovnáваме dvě rozpouštědla pro daný polymer, rozpouštědlo X je termodynamicky lepším (horším) rozpouštědlem než Y na základě vyšší (nižší) hodnoty A_2 . Rozpustnost výrazně závisí na molární hmotnosti polymeru, s kterou se při stanovení parametrů rozpustnosti podle uvedených metod výpočtu moc nepočítá.