

OPONENTSKÝ POSUDEK DISERTAČNÍ PRÁCE

Autor: MSc. Pavel Pleskunov

Název práce: Multicomponent plasma polymers with spatially controlled properties

Oponent: Prof. RNDr. Milan Tichý, DrSc.

V doktorské disertační práci MSc. Pavla Pleskunova je zkoumána možnost přípravy vícesložkových tenkých vrstev plazmových polymerů s prostorově odlišitelnými nanodoménami pomocí metod založených na využití nízkoteplotního plazmatu. Nanočástice plazmových polymerů jsou připravovány pomocí plynových agregačních zdrojů, zatímco matrice plazmových polymerů (plazmově polymerizovaný polyetylénoxid) jsou nanášeny v podobě tenkých vrstev pomocí plazmatem podporované depozici z plynné fáze. Těžiště práce spočívá ve výzkumu zabudovávání nanočástic do termodynamicky nekompatibilního plazmového polymeru i ko-depozice dvou nemísitelných plazmových polymerů. Depoziční parametry jsou studovány především s ohledem na vznik fázové separace na nanoúrovni a pochopení tohoto jevu. Je studován vztah mezi nanoarchitekturou připravovaných vrstev a jejich funkčními vlastnostmi (chemické složení, stupeň zasíťování, tvar a distribuce nanodomén, bobtnací jevy).

Syntéza bi-komponentních polymerních směsí v podobě tenkých vrstev a tvorba vzorů na povrchu takových vrstev byly po delší dobu oblastí silného vědeckého zájmu. Jsou velmi atraktivní v mnoha vědeckých oborech, včetně vývoje separačních a elektrolytových membrán, systémů pro skladování plynu a mnoha dalších. V biomedicině byly zkoumány jako kontrolovatelné látky dodávající léky, funkční proteinové mikročipy a imobilizované biokatalyzátory.

Fenomény samoorganizace však byly zkoumány převážně v roztocích nebo taveninách polymerních směsí. Experimentální přístupy s využitím plynné fáze byly studovány v mnohem menší míře, ačkoli syntéza polymerních tenkých vrstev bez rozpouštědel může být výhodná, zejména pokud jde o implementaci do stávajících technologií, které jsou založeny zejména na použití vakua.

Disertační práce MSc. Pavla Pleskunova je primárně zaměřena na vývoj pokročilých plazmových metod, tvorbu nových nanostrukturovaných a vícesložkových plazmových polymerů a studium mechanismů jejich samostrukturování, včetně změn chemických a fyzikálních vlastností, mezifázových jevů, bobtnání a bio-interakce. Pro úspěšnou realizaci tohoto výzkumu sledoval disertant následující cíle uvedené na straně 3 písemné zprávy (vzhledem k tomu, že některá slovní spojení nemají přesný český překlad, cituji v angličtině):

1. The synthesis and characterization of carboxyl-functionalized plasma polymer nanoparticles with tailor-made architecture and chemical composition by gas aggregation. The study of the mechanisms responsible for nanoparticle formation and growth.

2. The development of the approach to the synthesis of multicomponent and nanophase-separated thin films of plasma polymers by combining the gas aggregation spatially decoupled from the plasma-assisted vapor phase deposition technique and following characterization of the resulting materials, including testing against the spatially-resolved biomolecule attachment.
3. The investigation of the impact of plasma polymer spatial confinement and segmental dynamics on the resulting thin film morphologies and nano-architectures.

Jak je podrobně uvedeno v závěru práce, stanovených cílů práce bylo úspěšně dosaženo. Autorovi se podařilo vyvinout jedinečnou metodu na bázi plazmatu pro syntézu vícesložkových plazmových polymerů. V literatuře je k dispozici pouze několik článků o přípravě polymerních nanočástic pomocí klastrových zdrojů. Dle mých informací, společná depozice takových nanočástic a tenkých vrstev plazmových polymerů matric zatím nikdy nebyla realizována.

Metoda magnetronového naprašování polymerních vrstev je již známá, zejména z prací publikovaných skupinou H. Biedermana. V těchto pracích byla hlavní pozornost věnována procesu přípravy naprašovaných vrstev, jejich chemickému složení a morfologii, a to zejména s ohledem na jejich možné využití pro bioaplikace a pro přípravu super-hydrofobních vrstev. V hodnocené práci je na rozdíl od těchto prací kladen velký důraz na tloušťku připravených vrstev a s tím souvisejícími vlastnostmi nanášených vrstev plazmových polymerů a nanokompozitních vrstev na nich založených. Jak je v disertaci diskutováno, řada aplikací tenkých vrstev plazmových polymerů je přímo závislá na jejich tloušťce a pro některé aplikace je klíčová ultratenká vrstva plazmového polymeru. Příprava tak tenkých vrstev je prakticky nemožná v běžném magnetronu, proto disertant využil speciální zdroj nanočástic, klastrů, který nazval „gas aggregation source“, GAS. V tomto zdroji se rozprašování polymerního materiálu provádí za relativně vyššího tlaku desítek Pa, a depozice pak v oddělené depoziční komoře se sníženým tlakem. Deponovaná vrstva tak není vystavena aktivnímu plazmatu (nezbytnému jinak pro rozprašování terče), což umožňuje její vlastnosti přesněji definovat. Disertant v práci kombinuje dvě metody, GAS používá pro přípravu nanočástic a upravenou metodu s využitím magnetronu nazvanou PAVD (Plasma-Assisted Vapor Phase Deposition) pro přípravu nanostrůvků. V tomto případě byl magnetron vybaven grafitovým terčem, a byl využit jen k vysokofrekvenční generaci plazmatu (tj. terč se rozprašoval jen minimálně). Vlastní materiály k depozici, PEO (polyethylene oxide) a PE (polyethylene) byly umístěny ve vyhřívaných lodičkách. Obě metody byly využity následně bez přerušení vakua k depozici nanokompozitů vytvořených z nanočástic polymeru AA a polymeru PEO; jinak by nebylo možné studované nanokompozitní vrstvy vytvořit.

Za významný přínos disertace považuji využití širokého spektra metod pro diagnostiku vlastností deponovaných vrstev. Disertant aplikuje spektroskopickou elipsometrii (SE), XPS, AFM, FC-AFM (Fluid Cell AFM), SEM, XPS, FTIR, AFM-IR, SHS (Specific Heat Spectroscopy), QCM, THz-Ramanovu spektroskopii (THz-RS), elektrochemická a chromatografická měření. Provedl rovněž antibakteriální testy s cílem zjistit antibakteriální

vlastnosti lysozymů v kombinaci s vytvořenými nanokompozity. Vzhledem k tomu, že ne všechny metody byly k dispozici na pracovišti disertanta, řadu testů provedl rovněž ve spolupráci s ostatními pracovišti MFF a Fyzikálního ústavu AV ČR, v.v.i., a řadou dalších i zahraničních pracovišť. Všechna spolupracující pracoviště jsou zmíněna v poděkování zařazeném do úvodní části práce.

Hodnocená písemná zpráva je psána v anglickém jazyce velmi dobré kvality. Obsahuje pečlivě a široce zpracovaný úvod do problematiky depozice plazmových polymerů a nanokompozitních vrstev. Druhá experimentální část popisuje metody použité k depozici v dané práci a metody charakterizace vlastností deponovaných vrstev. Stěžejní částí je třetí kapitola nazvaná „Results and Discussion“, a členěná na studium jednotlivých nanokompozitních materiálů. Následuje závěr, seznam literatury a přehled publikací disertanta v recenzovaných časopisech a na konferencích. Disertaci doplňuje seznam tabulek a použitých zkratk.

Vzhledem k tomu, že dílčí studie byly prováděny ve spolupráci s jinými kolegy a pracovišti, specifikuje disertant na straně 137 v části „Author’s contribution“ svůj příspěvek k experimentální práci, kterou disertace obsahuje. Jednotčím motivem disertace jako celku je podle názoru oponenta přispění k pochopení fyzikálních případně chemických procesů probíhajících v uvedeném systému při depozici zvolených vrstev a charakterizace a aplikace deponovaných vrstev. Rozsah experimentální práce je veliký a z tohoto hlediska je třeba hodnotu disertační práce ocenit. Disertace má včetně seznamů literatury a publikací disertanta 144 strany, a text je doprovázen řadou graficky dokonalých, často barevných, obrázků, a sedmi tabulkami. Seznam literatury má 187 odkazů.

Studované plazmové procesy i vlastnosti deponovaných vrstev, a zejména pak pochopení vzájemných vztahů mezi nimi mají jistě perspektivu uplatnění v praxi. Nicméně nejen proto má disertace význam pro studovaný obor. Disertant v rámci svého postgraduálního studia sestavil dobře fungující aparaturu, provedl množství měření, a zpracoval a interpretoval výsledky experimentů. Prokázal tak, že je schopen porozumět vybraným fyzikálním mechanismům, které probíhají ve studovaných plazmatických a chemických procesech. Přitom je třeba vyzdvihnout pečlivost a systematickosti, s jakou disertant experimenty prováděl, a přehlednost, s jakou prezentoval experimentální výsledky.

Disertant přiložil do práce seznam publikací a konferenčních příspěvků se svým spoluautorstvím, které se k disertaci vztahují; na první pohled je tak zřejmé, že věnoval svému postgraduálnímu studiu značné úsilí, které bylo korunováno publikační aktivitou. Ze seznamu je zřejmé, že disertant je spoluautorem 17 publikací v renomovaných zahraničních impaktovaných vědeckých časopisech (ve třech jako první autor) a 9 konferenčních příspěvků. Je proto možné konstatovat, že publikační aktivita MSc. Pavla Pleskunova prezentovaná v disertaci převyšuje pro PhD disertaci požadovaný standard.

Disertace je orientována z velké části experimentálně. Jsou popsány experimentální systémy, principy použitých diagnostických metod, a podmínky a způsob provádění experimentů. Z popisu je zřejmá snaha disertanta o dokonalost a čtenář tak získává dojem, že předkládaná data byla získána s patřičnou péčí. Rovněž mohu konstatovat, že jsem v písemné zprávě nenalezl překlepy; to svědčí o pečlivosti a zodpovědnosti autora i z hlediska formální úpravy práce.

Disertační práce má široký záběr a autor se v ní musel seznámit s řadou experimentálních metod, nastudovat množství specializované literatury, a získat praktické experimentální dovednosti. Autor tak prokázal schopnost samostatné vědecké práce. Ze všech těchto hledisek je nutné práci autora hodnocené doktorské disertační práce ocenit.

K hodnocené práci mám následující připomínky/dotazy:

- 1) Kapitola 3.1. Typicky se během procesu plazmové polymerace do struktury plazmového polymeru zachycují radikály, což může způsobit následovné stárnutí materiálu (ztrátu původních vlastností). Jsou nanočástice ppAA ovlivněny tímto jevem? Pozoroval autor degradaci chemického složení anebo jiných charakteristik nanočástic v čase?
- 2) Kapitola 3.2. Jaká byla pracovní vzdálenost mezi magnetronem a substráty během nanášení vrstvy ppPEO? Byl vzorek vystaven přímo působení plazmatu? Měřil autor teplotu substrátu během a po depozici?
- 3) Kapitola 3.2. Autor zmiňuje, že uvnitř komory byla instalována přenosná mikrováha QCM, která měřila rychlost depozice. Jak byla přesně vypočítána 3 nm tloušťka překryvové PEO vrstvy v ppAA NPs/ppPEO nanokompozitech?
- 4) Kapitola 3.2. Zkontroloval autor, jestli se překryvová vrstva ppPEO nerozpouští v roztoku? To lze snadno ověřit pomocí měření XPS před a po inkubaci v roztoku. Stejná otázka by měla být zodpovězena na podporu tvrzení týkajícího se měření zeta potenciálu.
- 5) Kapitola 3.3. Ve spolupráci s firmou Bruker autor použil AFM-IR (Atomic Force Microscopy-based Infrared Spectroscopy) jako jednu z diagnostických metod. Danou metodu lze považovat za unikátní, protože byla uvedena na trh jen před několika lety. V rámci diskuse bych požádal o detailnější představení a měření chemických map pomocí AFM-IR.
- 6) Kapitola 3.3. Obrázek 45 ukazuje lokalizovaná infračervená spektra získaná pomocí AFM-IR. Jejich interpretace je přesvědčivá, až na oblast $<1070\text{ cm}^{-1}$, kterou autor prohlašuje za „fingerprint region that contains the information on cooperative vibrations of sets of molecular entities (segmental dynamics)“. V této oblasti však mohou být přítomny i vibrace skupin Si-O-Si pocházející se ze substrátu. Postrádám komentář,

zdali signál od skupin Si-O-Si může také přispívat ke spektrům, zejména u 15 nm vzorku.

- 7) Metoda PAVD využívá magnetron s grafitovým terčem, jak je v disertaci uvedeno, „to ignite and maintain the nonthermal plasma in the vicinity of the pair of crucibles“. I když má grafit relativně nízký výtěžek při rozprašování, nebyla ve vytvořených vrstvách nanokompozitů zjištěna příměs grafitu?
- 8) Mohl by disertant charakterizovat procesy, které ovlivňují vlastnosti vrstev při metodě PAVD ve srovnání s depozicí pomocí GAS?
- 9) V práci se vyskytují mně neznámé jednotky depoziční rychlosti (strana 35), $\mu\text{m}^2\text{min}$ a Hz/min. Prosím o jejich objasnění.

Závěr:

Disertaci MSc. Pavla Pleskunova hodnotím jako kvalitní. Kromě krásy uváděných fraktálových/dendritových struktur poskytují vědecké nálezy autora nový pohled na povrchovou difúzi makromolekul a jevy samoorganizace nerušené přítomností rozpouštědel. Na druhou stranu, v práci popsané ostrůvky PE připomínají fraktální struktury získávané v jiných oborech. Tato práce proto může být zajímavá i pro širokou interdisciplinární komunitu. Není pochyb o tom, že během postgraduálního studia vykonal disertant velký kus experimentální práce a přispěl tak významně k rozvoji poznání ve studovaném vědním oboru. Publikační aktivita disertanta převyšuje požadovaný standard. Disertaci MSc. Pavla Pleskunova s názvem „Multicomponent plasma polymers with spatially controlled properties“ proto doporučuji k obhajobě.

V Praze, dne 2. října 2020

Prof. RNDr. Milan Tichý, DrSc.