Oponentský posudek disertační práce Mgr. Hany Kouřilové

The study of Dynamic Behaviour and Interactions During the Temperature-Induced Phase Separation in Polymer Solutions

Disertační práce Mgr. Hany Kouřilové se zabývá studiem teplotních změn polymerních systémů ve vodném roztoku a efekty, které nastávají v roztocích polymerů ve směsích voda/ethanol, popřípadě voda/aceton. Byly sledovány fázové separace v závislosti na modifikovatelných parametrech (složení, koncentrace, náboj polymerů, složení rozpouštědla).

Vyjádření k aktuálnosti řešeného tématu a použitým metodám:

Téma disertace je aktuální z hlediska základního výzkumu makromolekulárních látek i jejich aplikací. Chování polymerních systémů závisí na mnoha fyzikálních a chemických parametrech a studium fázových separací v polymerních roztocích je proto cenné pro nalezení a pochopení souvislostí mezi složením polymerů, vytvořenou strukturou a teplotními změnami. Je vhodné zdůraznit, že sledování termodynamického chování polymerů ve směsných rozpouštědlech (voda+nízkomolekulární alkohol apod.) nebo s přídavkem rozpouštěných solí je relativně novou, aktuální záležitostí. Studium vodíkových vazeb a jejich role v roztocích a při tvorbě komplexů různých typů samo o sobě pak přesahuje oblast fyziky makromolekulárních látek. Zapojení jaderné magnetické rezonance do výzkumu polymerů se již tradičně řadí ke vhodným experimentálním metodám jejich studia.

Vyjádření k formálnímu zpracování:

Práce je napsána srozumitelnou angličtinou a má pěknou grafickou úpravu. Má přiměřený rozsah (~ 110 stran textu včetně bibliografie) a skládá se ze šesti kapitol. Po úvodu (kapitola 1) následující kapitola 2 je rešeršního charakteru, obsahuje též vysvětlení základů použité metodiky studia (jaderná magnetická rezonance vysokého rozlišení). Experimentální část začíná kapitolou 3, ve které jsou popsány měřené vzorky a jejich příprava. V kapitole 4 jsou vymezeny cíle práce, obsahem kapitoly 5 jsou vlastní experimentální výsledky a jejich diskuse. Ve shrnující kapitole 6 jsou formulovány závěry.

K formálnímu zpracování mám jen dvě poznámky/připomínky. (i) Kapitola 5 je sice vhodně členěná na podkapitoly podle jednotlivých studovaných systémů, k větší přehlednosti by podle mého názoru ještě přispělo zřetelnější oddělení prezentace samotných výsledků měření a jejich diskuse. (ii) Zavedení (vysvětlení) pojmu mezoglobule je v textu až o několik stránek později než první použití.

Vyjádření k obsahu práce:

Aplikací spektroskopie jaderné magnetické rezonance jader ^{1}H a ^{13}C autorka v průběhu řešení práce shromáždila systematickým způsobem množství experimentálních dat na několika studovaných systémech. Vedle metodiky vycházející z integrálních intenzit rezonančních čar ve spektrech a jejich teplotních závislostí byla věnována pozornost též relaxačním jevům.

Velmi podrobně byl sledován systém poly(N-isopropylmetakrylamid) PIPMAm v rozpouštědlech voda/ethanol (0-100 obj.%) a kopolymer s negativním nábojem na postranních řetězcích P(IPMAm/MNa), tj. poly(N-isopropylmethacrylamide-co-acrylamide) (dvě hodnoty obsahu acrylamidu), rovněž v binárním rozpouštědle voda/ethanol. Dále byl studován kopolymer P(IPMAm-

co-AAm), tj. poly(N-isopropylmethacrylamide-co-acrylamide) v rozpouštědlech voda/ethanol (při třech molárních poměrech monomerů v rozmezí 100:0 až 85:15, obsah etanolu do 40 obj.%) a voda/aceton (při šesti molárních poměrech monomerů 100:0 až 0:100, obsah acetonu do 50 obj. %) a byly nalezeny významné rozdíly v teplotních závislostech fázových separací. Byly studovány také směsné polymery PIPMAm/PVCL v D_2O (oba polymery vykazující fázovou separaci, avšak při různých teplotách) o čtyřech molárních poměrech v rozmezí 1:0 a 0:1 a váhových koncentracích do 10%; v těchto vzorcích byla mimo jiné sledována také časová závislost (v řádu hodin) separovaných frakcí a rychlostí NMR relaxace.

Data získaná pro jednotlivé systémy jsou pečlivě zpracována a průběžně diskutována. Výčet získaných nových poznatků je shrnut ve více než třech stranách v závěru práce.

K textu a obsahu disertační práce mám následující otázky a připomínky:

Kapitola 2

Str. 6: formulace ´The absorption of energy can be detected and converted into a spectral line using the Fourier transform. je poněkud nepřesná

str. 6: v kontextu Blochových rovnic je namístě spíše mluvit o spinech se slabou interakcí než o neinteragujících spinech (interakce se projevují alespoň prostřednictvím relaxačních dějů)

str. 7, poslední odstavec: ´...motion of M in rotating frame...´ zde ´rotating frame´ není na místě

str. 8: zkratka PFT (pulse Fourier transform) NMR se sice používá, ale přívlastek ´pulse´ je vcelku nadbytečný, za vhodnější považuji označení FT NMR.

str. 8: chemické stínění nelze popsat jen indukovanými elektrickými proudy

str. 11 dole: jako ´fast regime´ se označuje spíše situace pro $k_{ex} >> \Delta\omega$

str. 13, první odstavec:´...if there was no relaxation ... the energy levels ... would become equally populated´ konstatování platí pro stacionární kontinuální metodiku, ne obecně pro pulsní.

Kapitola 3

Příprava vzorků, str. 44: jak je míněna váhová koncentrace polymeru (5 váh.%) v binárních roztocích voda/ethanol?

Odstavec NMR spectra analysis: je zbytečné a i poněkud zavádějící vycházet ze vztahu (3.1) platného pro stacionární kontinuální metodiku snímání spekter.

Kapitola 5

Obr. 5.2: není zřejmé vzájemné normování grafů a)-c) (ani jednotlivých spektrálních čar

Obr. 5.3: byly integrální intenzity ve spektrech ^1H vyhodnocovány na základě relativní intenzity vzhledem ke standardu? V grafech 5.2 spekter jeho rezonance není. Ve spektrální oblasti mezi ^1H NMR CH_2 polymeru a CH_3 ethanolu je pravděpodobně obtížné oddělit obě komponenty s uváděnou přesností 1%. Ohledně uvedené chyby 2% v grafech na obr. 5.3 – tato přesnost je podle mého názoru, zejména v případě velkého podílu *p* separované frakce (tj. malého signálu) nadhodnocena.

Obr. 5.4 a 5.6: jaká byla přesnost určení integrální intenzity a podílu *p* pro rezonanci ^{13}C v izopropylové skupině pro obsah 40% ethanolu? Z grafu není patrné, jak velký je překryv s rezonancí 13C v CH3 ethanolu. Lze soudit, proč *p* určené z rezonance kvarterního uhlíku je vysoké oproti ostatním pro obsah ethanolu nad 40 váh. %?

Str. 54: překlep ...signal of D_2O... namísto ...signal of HDO...

Použitá voda byla podle popisu přípravy vzorku deuterovaná (99,9%), zatímco ethanol nedeuterovaný. (Rozpouštědlo je nominálně D_2O/CH_3CH_2OH, reálně spíše směs $D_2O/HDO/CH_3CH2OH/CH_3CH_2OD$). Může mít změna koncentrace HDO s přidáním nedeuterovaného ethanolu vliv na dynamiku systému? Mělo by význam použít (plně) deuterovaný ethanol namísto nedeuterovaného k přesnějšímu určení integrálních intenzit komponent polymerů? Menší vliv překryvu s čarami ^1H polymeru by též mohl prospět přesnosti při vyhodnocování relaxačních časů ^1H. Relaxace ^{13}C v ethanolu by pak např. byla oproštěna od vlivu navázaných H_3.

Tabulka 5.1: z textu není zřejmé, pro jaké rezonanční frekvence se vyhodnocovaly relaxační doby ^1H v OH a jak vypadala spektra (překryvy čar apod.). Jak by se měly měnit parametry chemické výměny, aby daly tuto závislost? Použitá data relaxace ^{13}C jsou lépe interpretovatelná.

Obr. 5.14 a 5.15: Problematika relaxačních dob NMR je obecně velmi složitá záležitost. Lze alespoň na základě semikvantitativních úvah vysvětlit, že relaxační doba T_2 pro ^1H v HDO před separací se pro dva uvedené vzorky výrazně liší, zatímco T_1 je téměř shodná?

Závěr:

Závěrem mohu konstatovat, že se jedná o hodnotnou vědeckou studii přinášející nové experimentální poznatky o fázových separacích ve studovaných roztocích polymerů a polymerních směsí. Některé její části byly prezentovány na odborných konferencích a publikovány nebo zaslány do tisku v mezinárodních časopisech a sbornících. Použité přístupy jsou adekvátní řešenému problému, práce splnila stanovené cíle. Výše uvedené dotazy nikterak nevyjadřují pochyby o celkové úrovni práce. Doktorandka jednoznačně prokázala předpoklady k samostatné tvůrčí vědecké práci. Doporučuji proto, aby na základě úspěšné obhajoby byl Mgr. Haně Kouřilové udělen titul PhD.

V Praze 24.8.2011

Prof. RNDr. Helena Štěpánková, CSc.