

## Oponentský posudek doktorské dizertační práce

Autorka: Julie Šťastná

Název práce: Stimuli Responsive Multicomponent Polymer Systems

Oponent: RNDr. Jan Labuta, Ph.D.

Práce se zabývá studiem teplotně indukované fázové separace ve vodných roztocích kopolymeru poly(*N*-isopropylmetakrylamid-*co*-akrylamid) (P(NIPMAm/AAm)) a dvou interpenetrujících polymerních sítích (IPN) poly(*N*-isopropylmetakrylamid)/poly(*N*-isopropylakrylamid) (PNIPMAm/PNIPAm) a poly(vinylkaprolaktam)/poly(*N*-isopropylakrylamid) (PVCL/PNIPAm). Vlastností obou systémů (kopolymery i IPN) jsou dnes hojně studovány s ohledem na jejich potenciálně nové vlastnosti a aplikace. Např. PVCL je kvůli své biokompatibilitě používán v kosmetice a lékařských aplikacích. Analýza vzorků je provedena za použití mnoha experimentálních metod: <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C NMR spektroskopie, relaxace a difuze, kalorimetrie DSC, optická mikroskopie, rozptylová DLS měření, analýza viskozity a dynamická mechanická analýza (DMA). Takto široký záběr, dle mého názoru, nebývá v disertaci zcela běžný a svědčí o značné flexibilitě autorky. Výsledky z jednotlivých metod jsou vzájemně porovnávány a dobře se doplňují.

Dizertační práce (celkem 105 stran) obsahuje stručný úvod do teorie polymerů, hydrogelů, fázové separace a použitých experimentálních metod. Následuje celkem podrobný popis současného stavu problematiky fázové separace v syntetických polymerních systémech. Cíle práce jsou zaměřeny na základní charakteristiky teplotně indukovaného fázového přechodu v náhodném kopolymeru P(NIPMAm/AAm) a dvou interpenetrujících polymerních sítích (IPN) PNIPMAm/PNIPAm a PVCL/PNIPAm. Podrobněji lze říci, že se práce zaměřuje zejména na studium vlivu složení jednotlivých systémů na teplotu fázové separace (případně objemového fázového přechodu v IPN), její rozsah, určení entalpie a entropie spojené s fázovou separací, vliv směsných rozpouštědel a dynamické chování rozpouštědla (zejména vody) před a po separaci. Následuje kapitola týkající se metodiky zpracování experimentálních výsledků (<sup>1</sup>H NMR, van't Hoff plot, difuze, NMR relaxace a DSC) a kapitola s popisem přípravy vzorků a nastavením jednotlivých experimentálních technik. Následně jsou tři kapitoly věnovány výsledkům (43 stran). V závěru práce je stručně shrnutí výsledků, seznam literatury, použité zkratky a seznam publikační činnosti autorky. Seznam citované literatury (95 položek) dokládá, že autorka věnovala odpovídající péči rešerši a srovnání jejich výsledků s ostatními autory.

Připomínky k dizertační práci bych rád rozdělil na formální a věcné. Rád bych také, aby se autorka vyjádřila k bodům označeným plnou tečkou (●). V ostatních případech se jedná o mé komentáře (○).

### Formální:

- Nezvyklé řazení citací. Seznamu literatury je řazen abecedně (až na poslední citaci [95]). V takovém případě bývá zvykem citovat jméno prvního autora a rok. V textu jsou ale citace číslovány, což vede k tomu, že se začíná citací [42] na str. 5, na další straně pak následuje citace [49], [81], atd. Logičtější by bylo řazení podle výskytu v textu. Musím se přiznat, že jsem v odborném textu něco podobného ještě neviděl.
- Práce je psána v anglickém jazyce na celkem obstojné úrovni. Co ale zaráží (při dnešních možnostech softwarového vybavení) je nezvykle vysoký počet překlepů a drobných chyb. Jako extrémní příklad uvádím chyby např. na straně 29: 9× "aceton(e)", "dimethylformamid(e)", 2× "ethylen(e)glycol", "entřropy", "consequenc(e)" a na straně 45: "assig(n)ment", "alčnost", "dissap(pear)", "(N)IPMAm" (v obrázku), "...composition n(?) mobile..." (poslední řádek na

straně). Celkem je v dizertaci asi 190 podobných překlepů, což činí 1.8 chyby na stranu. Hodnota stále přijatelná, spíše svědčící o nepozornosti autorky.

- Řada dalších drobných nedostatků (uvedu jen některé): V obsahu (str. 3) nejsou zmíněni kapitoly, které se v práci nachází za částí Conclusions. Strana 35, nekonzistentní značení proměnných, např.  $p_{max,1}$  a  $p_{l,max}$ . Na straně 51, 4. řádek odspoda: "From this figure (7.6) it also follows that virtually no phase separation was found for the P(NIPMAm/AAm) = 94/6 copolymer in D<sub>2</sub>O/acetone mixture containing 40 vol% of acetone, and for P(NIPMAm/AAm) = 84/16 copolymers in D<sub>2</sub>O/acetone – 80/20 mixed solvent.", křivky které by toto tvrzení dokládaly se v grafu 7.6 nevyskytují. V témže grafu chybí údaj o koncentraci kopolymeru ve směsném rozpouštědle. Strana 67, odstavec "The relative decrease of IPNs diameters determined from their photographs (in Figure 8.4) ..." se zřejmě odkazuje ne na Figure 8.4 ale na Table 8.1. V obrázku 8.5 na str. 70 chybí označení "(a)" a "(b)". Strana 73, 3. řádek odshora: "... hydrogels are summarized in Table 8.3, 1st column. The values of the fraction of bound water fluctuated in the range 0.11–0.16.", se jedná o druhý (nikoliv první) sloupec a tam je možné vidět, že hodnoty frakce vázané vody se pohybují v rozmezí 0.11 – 0.22. Strana 80, řádek začínající na "6.3": označení PNIPAm (a NIPAm) je chybně zaměněno za PNIPMAm (a NIPMAm). Strana 80, 6. bod: "Viscosity of all samples increase marginally after the phase transition, ..." má zřejmě místo marginally být spíš substantially nebo significantly.

#### Věcné:

- Strana 34, rovnice 5.2: Derivace rovnice 5.1 dává pro směrnici  $m$  v inflexním bodě hodnotu s opačným znaménkem.
- Strana 34: Rovnice 5.3 popisující jak se určuje frakce fázově separovaného polymeru ( $p$ -frakce) z experimentálních dat je platná pouze pro jednosložkové systémy. V textu pod rovnicí je uvedeno, že se za integrální intenzitu dosazuje (jeden?) daný peak polymeru. Který peak se používal pro konstrukci  $p$ -křivky v obr. 7.3 (str. 47)? Jestliže to byl peak odpovídající jen jednomu komonomeru, tak pak i výsledná  $p$ -frakce vypovídá převážně jen o této složce a nikoliv celém kopolymeru.  
V případě kopolymerů i IPN (obecně vícesložkových systémů) je, dle mého názoru, třeba definovat celkovou  $p$ -frakci precizněji jako následující podíl:

$$p_{AB}(T) = \frac{[A]_{sep}(T) + [B]_{sep}(T)}{[A]_{tot} + [B]_{tot}}$$

Lze definovat i fázově separované frakce jednotlivých komponent systému (jediných komonomerů nebo složek IPN) jako:

$$p_A(T) = \frac{[A]_{sep}(T)}{[A]_{tot}},$$

$$p_B(T) = \frac{[B]_{sep}(T)}{[B]_{tot}},$$

kde  $[A]_{sep}(T)$  a  $[B]_{sep}(T)$  jsou molární koncentrace fázově separovaných komonomerů A (např. NIPMAm) a B (např. AAm) při teplotě  $T > T_0$ ,  $[A]_{tot}$  a  $[B]_{tot}$  jsou celkové molární koncentrace jednotlivých komonomerů A a B při teplotě  $T_0$  (před fázovou separací). Lze zavést  $[A]_{nonsep}(T)$  a  $[B]_{nonsep}(T)$  jako molární koncentrace neseperovaných komonomerů A a B pro které platí rovnice:

$$[A]_{tot} = [A]_{sep}(T) + [A]_{nonsep}(T), \quad [B]_{tot} = [B]_{sep}(T) + [B]_{nonsep}(T)$$

Pro  $[A]_{\text{tot}}$  a  $[B]_{\text{tot}}$  pak platí, že  $[A]_{\text{tot}} - [A]_{\text{nonsep}}(T_0)$  a  $[B]_{\text{tot}} - [B]_{\text{nonsep}}(T_0)$ . Složení kopolymery (nebo IPN) označíme  $R = [A]_{\text{tot}}/[B]_{\text{tot}}$  (např. 94/6, jedna z hodnot z dizertace). Celkovou  $p$ -frakci lze pak vyjádřit jako:

$$p_{AB}(T) = \frac{R \times p_A(T) + p_B(T)}{R + 1}$$

Klíčové je pak experimentální určení  $p_A(T)$  a  $p_B(T)$  pro které z výše uvedeného plyne:

$$p_A(T) = 1 - \frac{[A]_{\text{nonsep}}(T)}{[A]_{\text{tot}}}$$

$$p_B(T) = 1 - \frac{[B]_{\text{nonsep}}(T)}{[B]_{\text{tot}}}$$

$[A]_{\text{nonsep}}(T)$  a  $[B]_{\text{nonsep}}(T)$  již lze určit z experimentálních dat jako:

$$[A]_{\text{nonsep}}(T) = I_{A,\text{nonsep}}^{\text{norm}}(T) \times \frac{T}{T_0} \times k,$$

$$[B]_{\text{nonsep}}(T) = I_{B,\text{nonsep}}^{\text{norm}}(T) \times \frac{T}{T_0} \times k,$$

kde  $I_{A,\text{nonsep}}^{\text{norm}}(T)$  a  $I_{B,\text{nonsep}}^{\text{norm}}(T)$  jsou integrální intenzity fázově neseparovaných komonomerů A a B normované na počet atomů vodíku v integrované části pro A a B odděleně. Autorka tento postup používá jen částečně (na str. 46) pro určení pouze dvou hodnot. Z experimentálních dat, i v případě že se peaky pro jednotlivé složky kopolymery překrývají, lze určit  $I_{A,\text{nonsep}}^{\text{norm}}(T)$  a  $I_{B,\text{nonsep}}^{\text{norm}}(T)$  postupem který autorka popisuje na str. 40, rovnice 6.1.  $T/T_0$  je oprava na teplotní závislost intenzity a  $k$  je konstanta úměrnosti (která je volitelná). Z takto zavedených  $p$ -frakcí dostáváme nejen celkový obraz o fázové separaci kopolymery (nebo IPN)  $p_{AB}(T)$ , ale i o rozsahu fázové separace v jednotlivých složkách kopolymery (nebo IPN)  $p_A(T)$  a  $p_B(T)$ .

Lze se tak vyhnout nejasnosti co vlastně  $p$ -frakce vyjadřuje, jako např. obr. 9.7 na str. 86, kde křivky "C" a "H" odpovídají je jedné složce IPN (PNIPAm) a křivka "G" odpovídá mixu obou složek v poměru zastoupení protonů  $^1\text{H}$  8/2 PVCL/PNIPAm a v poměru složení IPN 54/46 (resp. 50/50) PVCL/PNIPAm. S tím se pojí následná analýza celého fázového přechodu, stanovení jeho teploty, rozsahu a jestli se jedná o jedno- nebo dvou-stupňový přechod. Mohla by se autorka vyjádřit k významu  $p$ -frakcí, jak je z experimentálních dat určuje ona a o čem reálně vypovídají?

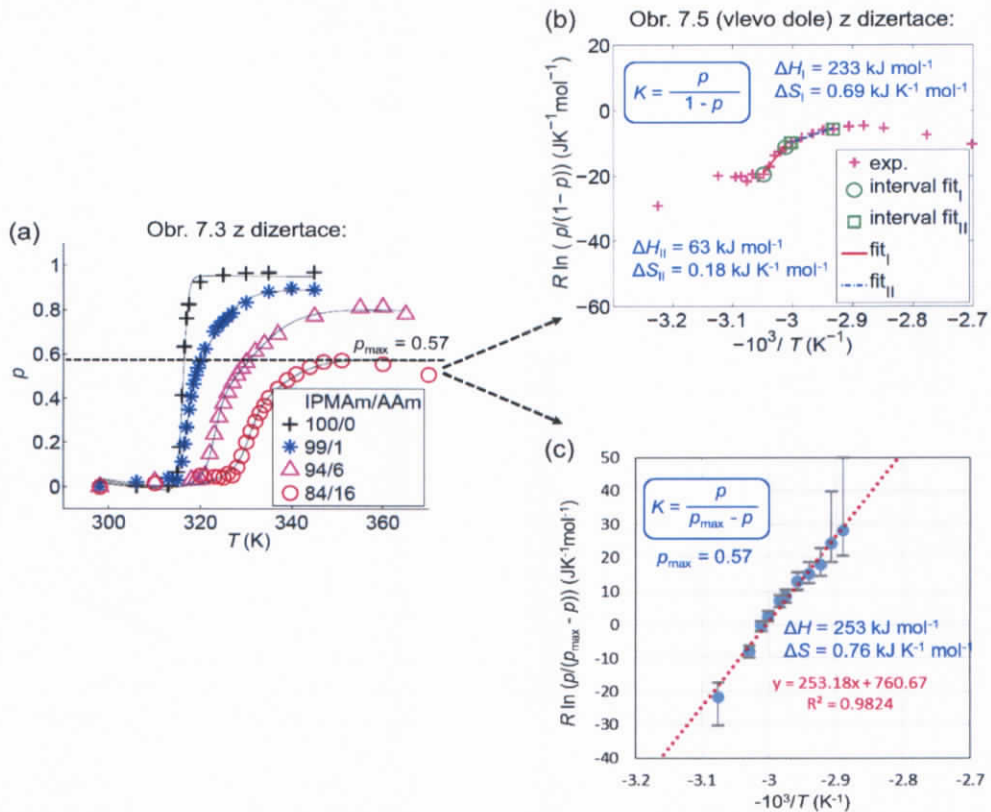
- S předchozím bodem je spojen i význam rovnice 7.1 uvedené na straně 46, která dle mého soudu nemůže vyjadřovat molární frakci AAm jednotek po fázové separaci (označenou jako  $(AAm)_{\text{above}}$ ). Rovnice obsahuje hledanou proměnnou na obou stranách. Mohla by autorka osvětlit jak rovnicí 7.1 odvodila? Výpočet tří řádky pod zmíněnou rovnicí dosazuje hodnotu  $p_{\text{NIPAm}} = 0.68$ , kterou jsem nebyl schopen nijak dohledat (nebo dovodit např. z grafu 7.3).
- Strana 35: Rovnicí 5.8 popisující křivku, kterou autorka používá pro fitaci  $p$ -frakce se mi nepodařilo odvodit dle uvedeného postupu. Taktéž je zřejmé, že modrá křivka v obrázku 5.1 (str. 35) nemůže být rovnicí 5.8, jak se uvádí v popisu. Jaký je přesný předpis pro modrou (fitovanou) křivku a které parametry jsou v ní fitovány?
- Strana 36: Rovnicí 5.10 (vyjadřující rovnovážnou konstantu  $K$  jako funkci  $p$ -frakce) platí pouze v systémech, kde dochází ke kompletní fázové separaci (tj.  $p_{\text{max}} = 1$ ). Obecně má rovnice pro  $K$  tvar:

$$K = \frac{p}{p_{\max} - p},$$

který vychází z definice  $K$ :

$$K = \frac{\text{koncentrace (resp. frakce) separovaných monomerních jednotek}}{\text{koncentrace (resp. frakce) neseparovaných, ale separovatelných jednotek}}$$

Následujícího obrázek (obr. X1) srovnává “linearizaci”  $p$ -frakce (tj. van’t Hoff plot, graf  $R \ln(p/(a-p))$  vs.  $b/T$ ) dle autorky (obr. X1(b)) a dle výše uvedeného vztahu (obr. X1(c)) pro vzorek NIPMAm/AAm = 84/16.



Obr. X1: Transformace (van’t Hoff plot)  $p$ -frakce (a) dle rovnice pro  $K$  uvedené v dizertaci (b) a zobecněné varianty (c). V (c) je také patrné jak se transformuje chyba, která byla odhadnuta na  $\Delta p = \pm 0.025$  v (a).

Je patrné, že dochází k “narovnání” závislosti a odpadá diskuse o dvou intervalech různého chování kopolymer s dvěma hodnotami změny entalpie a entropie. Zde by mě zajímalo, jak se určovaly intervaly I a II v obr. 5.2 a 7.5? Není mi jasné, jak lze rozpoznat dvě lineární části. Z Obr. X1(c) je navíc patrné, že je na okrajích van’t Hoff plotu velká chyba způsobená transformací.

- Strana 40: V tabulce 6.1 jsou uvedeny molekulární hmotnosti připravených kopolymerů. Na první pohled se jedná o značně rozdílné hodnoty, např.  $M_n$  (g/mol) = 37 140 (100/0 NIPMAm/AAm) a

$M_n$  (g/mol) = 626 900 (99/1 NIPMAm/AAM). Proč nebyli připraveny systémy s alespoň podobnou hmotností?

- Strana 55: Při určení počtu monomerních jednotek v kooperativní doméně se v rovnici 7.2 používá poměr entalpií určených z NMR a z DSC měření. Z čeho se automaticky usuzuje, že změna entalpie určená z NMR odpovídá kooperativní doméně a má jednotku J/(mol koop. domén)?

Celkově lze říci, že dosažené výsledky dávají komplexní pohled na fázovou separaci ve studovaném kopolymeru a na objemový fázový přechod ve dvou interpenetrujících polymerních sítích. Je částečně ku škodě práce, že autorka nezkusila vyčerpávat celý potenciál naměřených dat při jejich zpracování. Prezentované výsledky jsou konzistentní s pracemi dalších autorů, ale právě množství použitých metod dává možnost srovnání a hlubšího pochopení fázové separace ve vícesložkových systémech, jejich vlastností od molekulární úrovně (NMR) až po makroskopické efekty (optická mikroskopie, viskozita). Autorka tento pozitivní aspekt hojně diskutuje ve svých výsledcích.

Závěrem bych dodal, že dizertační práce obsahuje značné množství originálních výsledků prezentovaných na třech konferencích a publikovaných ve čtyřech impaktovaných časopisech: 3×*Colloid Polym. Sci.* (IF=2.4) a 1×*Eur. Polym. J.* (IF=3.2), kde je autorka dizertační práce dvakrát uvedena na prvním místě. Dle mého názoru, i přes výše uvedené kritické poznámky, předložená dizertace dokládá schopnost autorky samostatně vědecké práce a splňuje kritéria pro udělení doktorského titulu.

V Tsukubě, 2.9.2015



RNDr. Jan Labuta, Ph.D.  
ICYS Researcher  
International Center for Young Scientists (ICYS)  
National Institute for Materials Science (NIMS)  
1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

