

Jana Humpolíčková, PhD
Ústav organické chemie a biochemie, v.v.i.
Akademie věd České republiky
Flemingovo náměstí 542/2
16610 Praha 6

V Praze, 15.8. 2017

Studium polyelektrolytů a asociujících blokových kopolymerů pomocí rozptylových a spektroskopických metod

Oponentský posudek dizertační práce

Dizertační práce se zabývá charakterizací asociujících molekul na bázi surfaktantů, polyelektrolytů a termoresponzivních a blokových kopolymerů. Hlavní metodami použitými při studiu byly metody založené na rozptylu záření a metody využívající fluorescenci.

V první části dizertační práce je pozornost věnována studiu micelizačních schopností fluorosurfaktantu Zonyl FSN-100. Micelizace byla pozorována ve vodném prostředí a pomocí řady technik byla stanovena kritická micelární koncentrace. Dále bylo ukázáno, že micely jsou sférické a jaká je struktura jejich jádra a vnější slupky. Pomocí časově rozlišeného dohasínání anisotropie byl určen charakteristický čas rotační difúzí řízené depolarizace fluorescence a velikost micel.

Největší část práce se zabývá studiem termoresponzivního polymeru poly(N-isopropyl acrylamid)u – PNIPAmu a jeho kopolymeru s poly(n-butyl akrylát)em - PnBA. PNIPAm je charakteristický svojí dolní kritickou solubilizační teplotou (lower critical solution temperature –LCST), která je blízká teplotě lidského těla a lze ji různě modifikovat, čímž se PNIPAm stává potencionálním kandidátem pro řízené uvolňování léčiv. V dizertační práci je věnována pozornost vlivu koncových skupin. Ukazuje se, že terminální dodecylová skupina způsobuje micelizaci PNIPAmu. LCST micelárního PNIPAmu je pak díky druhé terminální skupině – karboxylu – citlivé na pH prostředí, což není pozorováno u PNIPAmu bez koncového dodecylu.

Dále je pozornost věnována PNIPAmu v blokovém kopolymeru s PnBA, který je zodpovědný za tvorbu micel pod LCST. Bylo ukázáno, že i tyto micely volně agregují díky koncovým dodecylovým skupinám. Při přechodu nad LCST dojde ke kolapsu micelárních koron, ale agregační číslo se nezvýší. Hydrofóbní domény uvnitř agregátů byly studovány pomocí fluorescence pyrenu a značky ANS, která je citlivá na mikropolaritu prostředí. Pozornost byla věnována i vlivu elektrolytů na teplotu přechodu a jejich srovnání s ohledem na Hofmeisterovu řadu.

Poslední část dizertace je věnována kondenzaci protiiontů na řetězcích polyelektrolytů, která byla studována pomocí zhášení fluorescence naftalenu. Zhášení fluorescence a tedy i kondenzace protiiontů je závislá na pH v důsledku různého disociačního stupně polyelektrolytu. Při vysokém pH a velké disociaci polyelektrolytu byl také studován vliv iontové síly na kondenzaci Cs^+ protiiontu.

Mgr. Juraj Škvarla se v rámci své práce stal autorem čtyř odborných článků, z nichž ve třech případech byl prvním autorem. Tímto Mgr. Juraj Škvarla splnil požadavky kladené na dizertační práci. Osobně považuji za přínosnou obzvláště studii PNIPAmu a jeho zakomponování do systému micel s dodecylovým jádrem a kopolymerních micel, které, zdá se, zprostředkovávají větší spektrum využití tohoto polymeru, jmenovitě větší citlivost bodu zakalení na vlastnosti okolí. V práci mi chybí komentář k pozorováním provedeným v rámci dosud neopublikovaného studia kondenzace protiiontů u řetězců polyelektrolytu. Je sice zřejmé, že hlubší náhled měly poskytnout počítačové simulace, nicméně prezentování kupříkladu relativně složitěho měření vlivu iontové síly bez alespoň stručné diskuze výsledku, považuji za nešťastné. Každopádně na základě publikačních výstupů této práce, jejího rozsahu a metodického zpracování bych ráda práci doporučila k obhajobě.

K práci bych měla několik doplňujících dotazů:

1) Objem fluorosurfaktantních micel byl stanoven pomocí analýzy časově rozlišeného dohasínání anisotropie. Anisotropní dohasínání bylo fitováno dvouexponenciálním modelem se dvěma charakteristickými časy. K výpočtu objemu byl použit amplitudou vážený střední rotační korelační čas. Ráda bych se zeptala, zda jednotlivé časy mohou být přiřazeny ke konkrétním dějům vedoucím k depolarizaci fluorescence a pokud ano, jaký význam má střední čas a objem z něj odvozený? Je možné, aby dohasínání anisotropie bylo ovlivněno přenosem energie mezi molekulami DPH na jedné micelě?

2) V publikaci o micelizačních vlastnostech fluorosurfaktantu Zonyl FSN-100 zmiňujete, že fluorescenční značka DPH je citlivá na mikropolaritu okolí v důsledku rozpouštědlem indukovaného přenosu energie na blízké excitované stavy. Mohl byste vysvětlit, jak tento přenos funguje a jakou roli v něm hraje rozpouštědlo? Může to mít nějaký vliv na měření anisotropie DPH ve Vašem systému?

3) Ukazujete, že micely tvořené Zonyl FSN-100 jsou sférické, ale zároveň ve své práci tvrdíte, že fluorinované surfaktaty mají tendenci vytvářet méně zakřivené povrchy. Bylo by možné očekávat například vznik vesikul namísto micel?

4) V případě micel tvořených kopolymerem PNIPAm-PnBA charakterizujete hydrofobní domény pomocí pyrenu a ANS. Předpokládáte, že obě značky se lokalizují do jádra tvořeného PnBA, nebo očekáváte přítomnost hydrofobních domén ve slupce tvořené PNIPAmem? Bylo by možné použít značku amfifilního charakteru, která by se lokalizovala na hydrofobně-hydrofilní rozhraní, a tak umožňovala sledovat, co se děje na tomto rozhraní s hydratací v průběhu změny teploty?

5) Jaká je vaše osobní interpretace vlivu elektrolytu na rozptylové vlastnosti kopolymeru PNIPAm-b-PnBA? Jak vnímáte úlohu jednotlivých iontů v kontextu jejich zařazení do Hofmeisterovy řady?

6) Mohl byste komentovat vliv iontové síly na kondenzaci cesných iontů v okolí plně disociovaného elektrolytu PMAA?

7) Jaký byl důvod, že jste si pro měření zhášení fluorescence zvolil časově náročné měření doby života namísto intenzity fluorescence? Bylo dohasívání fluorescence naftalenu vždy monoexponenciální? Pokud ne, jak jste získal dobu života pro S-V výnosy?