

## **Oponentský posudek disertační práce Mgr. Igora Alenicheva „Swelling and Mechanical Behavior of One- and Two-Components Polyelectrolyte Hydrogels“**

Předložená disertační práce se zabývá botnacími a mechanickými chováními jednosložkových a dvousložkových polyelektrolytových hydrogelů na vnější podněty reagujících polymerních systémů. Jedná se o problematiku, která je velice aktuální. Každoročně jsou ve světě publikovány desítky prací věnované fázovému přechodu polymerních hydrogelů způsobenému změnou vnějších parametrů jako je teplota, složení rozpouštědla, pH apod. Značná pozornost, která je na podněty reagujícím polymerním hydrogelům věnována evidentně souvisí se značným aplikačním potenciálem těchto systémů. Ocenit je nutno skutečnost, že disertační práce zachycuje moderní trend tím, že se soustřeďuje na studium vícesložkových systémů, kde polymerní složku tvoří např. kopolymer či dvousložková interpenetrující síť, přičemž i rozpouštědlo může být dvousložkové. Vzhledem k tomu, že v disertaci jsou studovány systémy, které zatím studovány nebyly, jeví se i výběr použitých metod (botnací a mechanická měření) jako velice vhodný. Botnací měření přitom navíc umožňují porovnání získaných experimentálních výsledků s existující teorií polyelektrolytových sítí, mechanická měření pak mají blízko k případným aplikacím studovaných systémů.

Autor člení disertační práci celkem do 8 částí (pomineme-li seznam literatury). První 4 části mají charakter úvodních částí. Jsou v nich definovány základní pojmy, prezentovány teoretické vztahy jakož i experimentální výsledky z literatury. Zdálo se mně však, že tyto úvodní části, které tvoří polovinu celkového textu disertace, mohly být v některých místech formulovány trochu stručněji. Na druhé straně, v kapitole 4 jsem postrádal alespoň stručnou zmínku o možnostech spektroskopických metod (např. vibrační spektroskopie) při studiu fázového přechodu v hydrogelech.

V páté části disertace autor vyjmenovává její cíle, šestá část je věnována použitým metodám a přípravě vzorků. Vlastní původní výsledky disertace jsou prezentovány v sedmé části, osmá závěrečná část pak vyčerpávajícím způsobem shrnuje nejdůležitější získané poznatky. Pokud jde o výsledkovou část, chtěl bych nejprve zdůraznit, že disertace obsahuje velké množství experimentálních výsledků. Již samotný výčet studovaných vzorků naznačuje značné množství práce, jež byla do disertace vložena. Pro ilustraci uvádím, že výsledky jsou obsaženy ve 4 tabulkách a 20 obrázcích, které jsou však většinou tvořeny několika podobrázky. Pokud by tyto podobrázky byly číslovány samostatně, disertace by obsahovala 150 obrázků. Za nejdůležitější nové poznatky přispívající k rozvoji daného vědního oboru považuji následující výsledky disertace: (a) U gelů PIPAAm a PIPMAm (včetně řetězců nesoucích záporné náboje) ve směsích voda/ethanol byl prokázán fázový přechod klubko-globule při jistém složení rozpouštědla (tzv. „cononsolvency effect“). (b) U gelů ionizovaných statistických kopolymerů P(AAm-co-DEAAm) studovaných ve směsích voda/acetone při pokojové teplotě bylo prokázáno, že roztoucí obsah DEAAm-složky či rostoucí obsah iontového komonomeru MNa posouvají přechodovou oblast klubko-globule směrem k větším hodnotám kritické koncentrace acetonu ve směsném rozpouštědle. U gelů těchto kopolymeru studovaných ve vodě při různých teplotách bylo dále zjištěno, že roztoucí obsah AAm-složky či roztoucí obsah iontového komonomeru posouvají přechodovou oblast klubko-globule směrem k vyšším teplotám. Druhé zjištění může být významné pro případné aplikace, protože umožňuje pomocí složení kopolymeru či obsahu iontového komonomeru vhodným způsobem nastavit přechodovou teplotu. (c) Pro interpenetrující síť PAAm/PIPMAm studované ve směsích voda/acetone při pokojové teplotě, či v samotné vodě v závislosti na teplotě, byly zjištěny dva fázové přechody: Jeden vykazuje PAAm-složka v závislosti na složení směsného rozpouštědla, druhý vykazuje PIPMAm složka v závislosti na teplotě. (d) Srovnání

experimentálních výsledků stupně nabotnění s teorií polyelektrolytových gelů ukazuje u všech studovaných systémů dobrou shodu za předpokladu zavedení efektivního stupně ionizace. (e) U všech studovaných systémů bylo zjištěno, že jejich mechanické chování (hodnoty smykového modulu) je převážně dáno příslušným stupněm nabotnění.

Výsledky disertace týkající se studia sítí ionizovaného PIPMAm a PIPAAm ve směsích voda/ethanol (odstavec 7.1) a studia gelů ionizovaných statistických kopolymerů P(AAm-co-DEAAm) ve směsích voda/acetone při pokojové teplotě či ve vodě při různých teplotách (odstavec 7.2) jsou obsahem dvou nedávných publikací v odborném časopise dobré úrovně (Polymer Bulletin) a prošly tedy příslušným recenzním řízením. Předpokládám, že publikovány budou též výsledky studia interpenetrujících sítí PAAm/PIPMAm (odstavec 7.3). Autor disertace by mohl při obhajobě zmínit, zda se takováto publikace skutečně připravuje a v kladném případě, v jakém stadiu je její příprava.

K výsledkové části disertace mám následující připomínky a dotazy:

(i) Na několika místech disertace (str. 64, 6.-8. řádek; str. 74, 3.ř.; str. 87, 5.-6. ř.) autor vysvětluje pozorovaný posun minima či přechodové oblasti stupně nabotnění tím, že náboje stabilizují vodíkové vazby mezi polymerními řetězci a molekulami vody. Domnívám se však, že část výsledného efektu může být způsobena již chemickou strukturou (hydrofilností) metakrylátových jednotek.

(ii) str. 65 a 66, Obr. 7.1 a 7.2: Závislost redukovaného modulu  $G_r$  na složení směsného rozpouštědla (Obr. 7.2) vykazuje maximum, jež však pro nenabítný PIPAAm nastává při 20 obj.% ethanolu, zatímco minimum stupně nabotnění se u stejného systému objevuje při 33 obj.% ethanolu. Naproti tomu u PIPMAm obsahujícího 2,5 a 5,0 mol% MNa se maximum  $G_r$  objevuje asi u 50 obj.% ethanolu, zatímco minimum stupně nabotnění se objevuje při 35-40 obj.% ethanolu. Je možné vysvětlit, čím jsou způsobeny rozdíly v poloze minima stupně nabotnění a maxima redukovaného modulu  $G_r$ ?

(iii) str. 68, 2. a 3. ř., Tab. 7.1: Není pravda, že hodnoty faktoru  $\phi$  jsou vždy větší pro gely kde polymerní řetězce nesou kladné náboje, protože mají větší hodnoty  $Q_w$ . Toto platí jen pro PIPAAm, pro PIPMAm je tomu přesně opačně. Proč tomu tak je?

(iv) str. 85-87, Obr. 7.13 a 7.14: Při měření stupně nabotnění hydrogelů interpenetrujících sítí PAAm/PIPMAm při postupném zahřívání a ochlazování autor pozoroval hysterezi. Nikde jsem však nenašel informaci, jak rychle byla měněna teplota, což může být při takovémto měření důležitý faktor.

Další drobné připomínky k celé disertační práci:

str. 13: Polovina strany je věnována výsledkům získaných při studiu IPN J. Millarem, aniž by tuto pasáž doprovázely příslušné citace.

str. 14, 7.ř. a text k Obr. 2.1: Chybí mně tu slovo „chemical“; i u polymerních směsí může docházet k fyzikálním interakcím (vazbám).

str. 19, poslední věta dole: Chybí citace.

str. 30, 5.ř.: Má být... low-molecular-weight...

str. 42, 14.ř.: Správný termín je „lower critical solution temperature“, jak je uvedeno o několik řádků výše.

str. 43, Obr. 4.4: Rozměr (g) u váhového podílu je nesprávný. Kromě toho jméno autora citace 82 je Cerankowski.

str. 51, ř. 13-19: Opakuje se několik vět, které byly řečeny již na str. 46.

str. 58-61: V části věnované přípravě sítí jsou některé strukturní vzorce (AAm, MNa, MBAAm) zbytečně uvedeny dvakrát.

str. 67, 1.ř.: V rovnici (3.38) je pět členů, nikoliv čtyři. Podobně na 6.ř. má být...only three..

str. 72, 2.ř. textu: Má být:...in Fig. 7.5...

str. 85, 3.ř. zdola: Má být: ( $x_{AAm} = 0.75$ )

str. 101-103: Citace 51 a 118 jsou identické: Citace 33, 82 a 138 jsou neúplné, v prvních dvou

případech chybí přesnější specifikace časopisu, ve třetím případě pak číslo publikace. Správné jméno autora u citace 82 je Cerankowski.

Výše uvedené připomínky nic nemění na skutečnosti, že předložená disertační práce má jako celek dobrou úroveň. V disertaci je vloženo velké množství experimentální práce jejího autora. Disertace, zabývající se řešením aktuálního tématu, přináší nové poznatky, na které budou moci případně navázat další pracovníci zabývající se touto problematikou. Autor v ní prokázal schopnost k samostatné tvůrčí vědecké práci. Doporučuji proto disertační práci I. Alenicheva k obhajobě pro získání titulu Ph.D.

V Praze 26.10.2007

RNDř. Jiří Spěváček, DrSc.