Oponentský posudek dizertační práce

Autor: Zhansaya Sadakbaeva
Název práce: Microstructure, swelling and deformation behavior of methacrylate hydrogels with interpenetrating network structure

Oponent: Doc. RNDr. Lenka Hanyková, Dr.

Doktorská dizertační práce Zhansaye Sadakbaevy se zabývá velmi aktuálním tématem z oblasti polymerních hydrogelů, a to přípravou a charakterizací hydrogelů se strukturou interpentrujících polymerních sítí (IPNs) na bázi metakrylátu. Hydrogely se strukturou IPNs jsou v současnosti často zkoumány s ohledem na jejich strukturální rozmanitost, která umožňuje ladit vlastnosti takto připravených hydrogelů. Jako základní polymer pro přípravu IPNs byl vybrán polyhydroxyethylmetakrylát s potenciálně širokým využitím především v biomedicíně. V rámci práce byly použity různé postupy při přípravě IPNs, které vedly k výsledné rozmanité heterogenní struktuře, a u připravených hydrogelů pak byly zkoumány především jejich botnací a mechanické vlastnosti.

Poměrně rozsáhlá dizertační práce je logicky rozčleněna na teoretickou a experimentální část, popis výsledků a jejich diskuzi a závěrečné shrnutí celé práce. Teoretická část popisuje aktuální stav problematiky IPNs hydrogelů na základě prostudované literatury. Použitých 213 literárních odkazů svědčí o širokém záběru, s jakým doktorandka odbornou literaturu nastudovala. Autorka zde přehledně a velmi detailně uvádí do problematiky hydrogelů se strukturou IPNs, popisuje kinetiku jejich tvorby, různé strategie při jejich přípravě. Dále jsou podrobně popsány dosud zkoumané botnací a mechanické vlastnosti IPNs hydrogelů. V experimentální části je pak popsán postup při syntéze studovaných polymerních hydrogelů a jsou charakterizovány použité experimentální metody.

Obsahově nejhodnotnější je zřejmě kapitola 4 Results and discussion obsahující původní výsledky získané doktorandkou. Zde je potřeba se zmínit o poměrné rozsáhlosti této kapitoly, která celkem obsahuje 90 stran textu, což je dáno velkým množstvím získaných výsledků pro několik setů připravených hydrogelů. Proto jsem ocenila, že autorka přiřadila k výsledkům názorné schematické náčrty symbolizující hydrogel s určitou strukturou IPN, a tím velmi zpřehlednila výsledkovou část. Sítě IPNs s první složkou polyhydroxyethylmetakrylátem byly připraveny několika způsoby s proměnnými parametry jako je složení reakční směsi nebo síťová hustota a získané hydrogely tak vykazovaly rozmanitou mikrostrukturou od homogenních systémů až po heterogenní hydrogely s různě velkými a tvarovanými póry. Velmi zajímavým výsledkem v této části je vývoj nových kryogelů s dvojitými póry s možným využitím při kultivaci buněk. Studium rychlosti polymerační reakce ukázalo významný vliv reakční kinetiky na mikrostrukturní heterogenitu. Následně bylo provedeno detailní studium botnacího chování v závislosti na parametrech přípravy hydrogelů a na jejich mikrostruktuře, z tohoto pohledu byly zkoumány nejen IPNs, ale také jednosložkové jednoduché sítě. Významné výsledky byly získány z deformačních experimentů. Zde bych chtěla ocenit pečlivost a důkladnost, s jakou doktorandka prováděla nastavení viskoelastických experimentů, které nejsou pro měkké nabotnalé hydrogely často prováděny. Ukázalo se, že hydrogely se strukturou IPNs vykazují významně lepší mechanické vlastnosti a při vhodné kombinaci obou složek při přípravě IPNs lze získat mechanicky odolný hydrogel s relativně vysokým stupněm nabotnání, a proto je navrženo využití v očním lékařství. Experimentálně určené hodnoty Youngova modulu byly porovnány s teoretickými hodnotami spočítanými na základě modelu elasticity polymerních sítí. Práce je

zakončena kapitolou Conclusions, kde lze najít srozumitelné a názorně popisující závěrečné shrnutí celé práce.

Doktorandka ve své práci dokázala logicky projít od syntézy hydrogelů přes charakterizaci mikrostruktury a makroskopické chování až po návrh na možné aplikace studovaných hydrogelů a z tohoto pohledu považuji práci za velmi zdařilou. Samotná dizertační práce je psaná srozumitelnou angličtinou. V práci jsem našla velmi málo formálních chyb, které uvádím pro další možné využití práce:

- reference (132) a (206) jsou totožné
- v rovnici 1.10 chybí rovnítko
- na str. 61 jsou uvedeny struktury monomerů, mezi nimi i síťovadlo DEGDMA, které ale není v příslušném textu u obr. 17 zmíněno
- v obr. 56 v grafu napětí vs. deformace je y-ová osa označena symbolem α místo σ

K práci mám několik doplňujících a upřesňujících otázek:

1. V obr. 40 znázorňujícím časový vývoj rozptylových křivek SWAXS během polymerace hydrogelu H40/1 je pro čas polymerace 1 h viditelné maximum pro $q = 0.075$ Å^{-1}. Jaká je jeho interpretace? Rozptylové křivky jsou dále analyzovány a je stanovena časová závislost mocninného exponentu p (obr. 41). Jak byl tento parameter určován a jaká je přesnost jeho stanovení, především pro křivky měřené při vyšších polymeračních časech, kdy se při nízkých hodnotách q objevuje oblast maxima?
2. Ve výsledkové části, kapitola 3.4.4 jsou studovány vlastnosti monomerů s ohledem na jejich agregaci ve vodě, tyto vlastnosti pak ovlivňují charakter připravených hydrogelů. Bylo studováno (v literatuře nebo vámi) toto chování monomerů v závislosti na teplotě?
3. Jak je v práci konstatováno, mechanické chování hydrogelů je ovlivněno mnoha faktory. Je možné na základě získaných experimentálních a teoretických výsledků stanovit, který parametr je klíčový pro významně vyšší hodnotu Youngova modulu E u sítí IPNs s první složkou H40/1 v porovnání s jednoduchými sítěmi, jak je ukázáno v tabulce 12?
4. Experimentální hodnoty Youngova modulu byly korelovány s teoreticky spočítanými hodnotami; odchylky jsou pak vysvětleny jako důsledek heterogenní struktury sítě a také neúplné konverze síťovadla. Může být tato odchylka způsobená také tím, že se reálná polymerní koncentrace v obou složkách IPNs liší od ideální, tedy od té odpovídající navážce při přípravě? Máte odhad, jaká je chyba veličin $[EANC]_{experim}$ a $[EANC]_{calc}$ resp. $E_{experim}$ a E_{calc} v grafech na obr. 60 resp. 62?

Výsledky předkládané práce byly publikovány ve čtyřech recenzovaných článcích a další dva jsou připravovány. Jedná se tedy o hodnotnou vědeckou studii přinášející nové poznatky o polymerních hydrogelech. Použité přístupy jsou adekvátní řešenému problému, práce splnila stanovené cíle. Doktorandka jednoznačně prokázala předpoklady k samostatné tvůrčí vědecké práci.

Doporučuji proto předkládanou dizertační práci k obhajobě.

V Praze, 26.2.2018 Doc. RNDr. Lenka Hanyková, Dr.