

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук Кравченко Виталия Сергеевича
на тему: «Градиентные и блочные АВ сополимеры в селективном растворителе.
Особенности структуры мицелл и адсорбции цепей на твердые поверхности»
по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа Кравченко Виталия Сергеевича посвящена изучению надмолекулярной организации чередующихся, градиентных и диблок-сополимеров при разных параметрах системы методами компьютерного моделирования. Отметим, что данные системы представляют большой фундаментальный и практический интерес. В частности, они находят применение для создания векторов направленной доставки лекарств, наноконтейнеров для катализа, а также как стабилизаторы фазово-разделенных систем. Сложность надмолекулярной структуры и процессов структурообразования подобных сополимеров в селективных растворителях, безусловно, требует для своего описания использование современных вычислительных методов.

В настоящей диссертационной работе помимо рассмотрения классических диблок-сополимерных систем (ДБС) акцент сделан на статистических сополимерах, включающих, например, градиент концентрации одного из мономеров вдоль цепи. Химическая структура таких сополимеров достаточно вариативна; она, очевидно, допускает намного больше разнообразия, чем структура ДБС. Информации о самоорганизации градиентных сополимеров в научной литературе намного меньше, чем о таковой для ДБС, поэтому представленные в диссертации исследования, несомненно, обладают научной новизной. Отметим, что в работе продемонстрирована возможность образования петель на границе ядро-корона мицелл градиентных сополимеров, что принципиально отличает их от мицелл ДБС. Кроме того, приведенные диаграммы состояний впервые детально показывают разнообразие морфологий, включающее агрегаты несферической формы. В том, что касается изучения адсорбции

сополимеров на поверхность, диссертант проводит корреляцию этого процесса с их архитектурой.

В первой главе диссертации представлен литературный обзор, посвященный поведению сополимеров в присутствии селективного растворителя, классическим моделям сополимерных мицелл, а также методам численного моделирования для изучения данных систем.

Во второй главе рассмотрены процессы структурообразования в градиентных сополимерах с различным характером градиента (линейный и экспоненциальный). Автор, в частности, показывает как изменяется агрегационное число в зависимости от качества селективного растворителя. Радиальные распределения концентраций растворимых мономеров выявляют образование петель на границе раздела ядра и короны мицелл, концентрация которых в структуре связана с качеством растворителя.

Третья глава работы посвящена построению диаграмм состояния для сополимерных систем в селективном растворителе с использованием метода диссипативной динамики частиц. Автор показывает, что морфологии сополимеров с линейным градиентом (ЛГС) отличаются наибольшим разнообразием по сравнению с системами на основе ДБС и чередующихся сополимеров. Так, надмолекулярные структуры ЛГС включают в себя цилиндры, листы и везикулы.

В четвертой главе автор исследует конформацию и поведение гомополимерных и диблок-сополимерных цепей вблизи твердой поверхности. Автор выявляет случаи, когда полимерная цепь может оставаться в набухшем состоянии вблизи поверхности без полного коллапса на поверхность. Кроме того, в главе описано образование агрегатов ДБС в селективном растворителе для режима стриженных мицелл.

В пятой главе диссертации исследуются процессы адсорбции сополимеров различной архитектуры на твердую поверхность. Автор сравнивает результаты моделирования с реальным экспериментом по адсорбции сополимера акрилатной природы из двух селективных растворителей на углеродную подложку.

Компьютерные вычисления в большом количестве случаев неплохо воспроизводят данные эксперимента.

Автореферат диссертации Кравченко В.С. производит благоприятное впечатление систематическим подходом к решению поставленных задач, логической последовательностью и структурированностью, данная работа является полноценным, законченным научным исследованием, обладающим всеми признаками актуальности, новизны и практической значимости, все выводы достоверны и хорошо обоснованы.

В качестве замечаний к тексту автореферата можно выделить следующее:

1. В определении экспоненциальной градиентной структуры сополимера (стр. 10 автореферата) допущена ошибка в формуле, показывающей зависимость вероятности того, что n -ое звено цепи относится к мономеру А: показатель экспоненты не может быть положительным. Такая же ошибка присутствует и в тексте диссертации.
2. В обсуждении хотелось бы увидеть больше примеров сопоставления результатов компьютерного моделирования с экспериментальными результатами структурных исследований. В частности, было бы желательно напрямую сравнить полученные в диссертационной работе данные по определению агрегационного числа, размеров мицеллярных ядра и короны со структурными параметрами, определенными на основе данных малоуглового рентгеновского или нейтронного рассеяния.
3. При чтении диссертационной работы возникает вопрос- возможно ли на основе полученных результатов определить скейлинговые соотношения для структурных параметров мицелл, как это было сделано для систем на основе ДБС. Представляется, что подобные соотношения были бы очень полезны экспериментаторам, работающим над созданием функциональных систем на основе градиентных сополимеров.
4. Термин «слипание», используемый диссертантом для описания морфологии сополимеров в селективном растворителе, по-видимому,

соответствует началу процесса гелеобразования. Следует отметить, что физические гели на основе сополимерных систем со сложной архитектурой могут иметь целый ряд важных практических применений. Рецензент хотел бы знать- возможно ли применить использованные в работе подходы для описания структуры и механических свойств таких состояний сополимера. Какие максимальные концентрации сополимера еще могут использоваться в описанных компьютерных экспериментах.

5. Диссертационная работа ясно демонстрирует отличие ДБС от градиентных сополимерных систем в плане структурообразования в селективном растворителе. Возможно ли проследить более детально корреляции надмолекулярной структуры и характер распределения мономеров в цепи. Например, с точки зрения химического синтеза было бы интересно узнать как именно блочность в распределении мономеров может повлиять на самоорганизацию. Поскольку градиентные системы являются переходными от блок-сополимеров к статистическим системам здесь, возможно, требуется несколько большая детализация по средней длине и распределению блоков для оценки их влияния на надмолекулярную структуру.

Указанные замечания несколько не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.7. высокомолекулярные соединения (по физико-математическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного

университета имени М.В.Ломоносова. Таким образом, соискатель Кравченко В.С. заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7. высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Кандидат физико-математических наук (специальность 1.4.4 –физическая химия), старший научный сотрудник кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

ИВАНОВ Дмитрий Анатольевич

Дата: 7 мая 2024 г.

Контактные данные:

Тел.:

Email:

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 40

МГУ им. М.В.Ломоносова, химический факультет

Тел.: +7 (495) 939-16-71; Email: dekanat@chem.msu.ru

Подпись сотрудника химического факультета МГУ Иванова Д.А.
удостоверяю:

руководитель/кадровый работник

Дата: 7 мая 2024 г.