

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

Диссертация В.С. Кравченко посвящена исследованию мицеллообразования в растворах градиентных и блочных АВ-сополимеров и особенностям адсорбции таких амфифильных макромолекул на твердых поверхностях. Благодаря своей способности к самоорганизации в растворах в агрегаты различной формы, а в расплавах – в упорядоченные суперкристаллические структуры различной геометрии, блок-сополимеры находят широкое применение в различных приложениях: при создании новых материалов (выступая как непосредственной основой таких материалов, так и в качестве добавок для улучшения совместимости между полимером-связующим и частицами наполнителя в полимерных композитах), в качестве наноконтейнеров для направленной доставки лекарств или стабилизаторов для коллоидных дисперсных систем. Блок-сополимеры уже несколько десятилетий являются предметом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований, раскрывая всё новые замечательные особенности и расширяя области своего практического применения. В отличие от блок-сополимеров со строго определенной блочной структурой, градиентные сополимеры были исследованы не столь всесторонне и интенсивно и получили пока что меньше внимания. В то же время, как показывает исследования последних лет, получение градиентных сополимеров может оказаться более простой задачей, чем синтез диблок-сополимеров, а потенциал их практического применения еще предстоит в полной мере оценить.

Градиентные сополимеры сочетают в себе черты и статистических сополимеров, и диблок-сополимеров. Наличие двух «полосов» у градиентных сополимеров, на которых преимущественно находятся звенья одного или другого типа способствует их самоорганизации в мицеллярные структуры, но вследствие случайности, особенно выраженной в средней части

макромолекулы, очевидно, что самоорганизация будет иметь свои особенности. Работ по теоретическому исследованию и предсказанию структур, формирующихся в результате самоорганизации градиентных сополимеров, пока что не так много. Важно отметить, по сравнению с диблок-сополимерами, у градиентных сополимеров появляется новый существенный «параметр» – характер зависимости вероятности появления звена того или иного типа от его позиции в полимерной цепи. Это усложняет «слепой» поиск методом проб и ошибок параметров градиентных сополимеров для получения требуемых структур и повышает значимость теоретических исследований и предсказаний, что в полной мере относится и к диссертационной работе В.С. Кравченко.

Автором были рассмотрены четыре связанные между собой задачи: изучение и сравнение сферических мицелл из градиентных и диблок-сополимеров, изучение самоорганизации сополимеров в селективном растворителе, исследование линейных гомополимеров, пришитых к поверхности, и мицелл диблок-сополимеров в селективном растворителе и, наконец, исследование адсорбции сополимеров на твердую подложку.

Для решения поставленных задач использовались методы крупнозернистого компьютерного моделирования – броуновская динамика (задача 1) и диссипативная динамика частиц (задачи 2-4). Для всех задач диссертанту удалось получить новые значимые результаты, которые не только вносят важный вклад в статистическую физику полимеров и самоорганизующихся полимерных систем, но и имеют большое практическое значение.

Таким образом, **актуальность и практическая значимость** работы В.С. Кравченко не вызывают у меня сомнений. Все выполненные диссертантом исследования проведены **впервые**, а все полученные им результаты являются **новыми**.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов, благодарностей, списка сокращений, списка публикаций по теме диссертации и списка литературы (139 наименований). Она изложена на 121 странице и содержит 39 рисунков.

Во **введении** сформулированы актуальность темы исследований, цели и задачи работы, её научная новизна, теоретическая и практическая значимость. **Первая глава** посвящена литературному обзору по теме исследований. Она состоит из трех разделов. В первом разделе в сжатом виде изложены основные представления о мицеллообразовании в растворах диблок-сополимеров и

градиентных сополимеров в условиях селективного растворителя и представлен обзор основных экспериментальных и теоретических работах по этим направлениям. Второй раздел посвящен адсорбции сополимеров на границах раздела фаз жидкость-жидкость и жидкость-твёрдое тело. В третьем разделе представлены теоретические основы методов крупнозернистого компьютерного моделирования, использованные в исследовании, а именно методы броуновской динамики и диссипативной динамики частиц

Оригинальная часть работы представлена в четырех последующих главах диссертации. **Вторая глава** посвящена исследованию и сравнительному анализу одиночных сферических мицелл диблок-сополимеров и градиентных сополимерами двух типов (экспоненциальных и линейных), полученных с помощью моделирования методом броуновской динамики. Показано, что при одинаковых значениях состава и энергий взаимодействия сомономеров между собой и с растворителем, диблок-сополимеры образуют мицеллы с большим агрегационным числом, чем градиентные сополимеры и демонстрируют существенный рост агрегационного числа с ухудшением качества растворителя для сольвофобных звеньев. Ядро мицелл градиентных блок-сополимеров более рыхлое, поскольку оно содержит наряду с нерастворимыми звеньями растворимые звенья и молекулы растворителя, а граница между ядром и короной размыта, на ней имеются петли из звеньев растворимого блока. Эти различия связаны с первичной структурой градиентного сополимера.

В **третьей главе** представлены результаты моделирования методом диссипативной динамики частиц самоорганизации чередующихся сополимеров, диблок-сополимеров и линейных градиентных сополимеров в селективном растворителе. Для всех случаев проведен подробный анализ в широком диапазоне параметров системы, для разных составов сополимеров построены диаграммы состояния в координатах: качество растворителя для сольвофобного блока – степень несовместимости между блоками. Чередующиеся сополимеры могут формировать однородную фазу, когда индивидуальные макромолекулы равномерно распределены по ячейке моделирования или фазу осадка, когда формируется плотная частица сферической формы без каких-либо признаков микрофазового разделения; на диаграмме также имеется и область сосуществования этих двух фаз. В случае диблок-сополимеров могут формироваться агрегаты, имеющие выраженную доменную структуру, морфология которых зависит от состава и параметров, задающих селективность

растворителя и несовместимость между блоками: наблюдались агрегаты сферической, цилиндрической и тороидальной формы; диблок-сополимеры с преимущественным содержанием нерастворимого блока могут также формировать везикулы и фазу осадка. При низкой селективности растворителя самоорганизации в системе не происходит и наиболее выгодным её состоянием системы однородный раствор.

Наибольшее разнообразие морфологий агрегатов было установлено у линейных градиентных сополимеров. По сравнению с диблок-сополимерами здесь появились новые морфологии: везикулы с несколькими полостями (многосоставные везикулы) и торы/листы. При этом морфология цилиндра отличается по своей структуре от «традиционной» цилиндрической отсутствием единого цилиндрического ядра – вместо этого оно представляет собой соединение нескольких ядер разной формы, соединенных друг с другом своими коронами, то есть, имеет блочную структуру.

Четвертая глава посвящена исследованию роли адсорбции цепей короны на ядро мицеллы при самоорганизации диблок-сополимеров. С этой целью вначале были рассмотрены две модельные системы: одиночная цепь, привитая к непроницаемой плоской поверхности и система многих привитых цепей, или плоская полимерная щётка. Варьируя значений энергии взаимодействия между звеньями цепи, поверхностью и молекулами растворителя, можно создавать условия, при которых цепь будет эффективно адсорбироваться на поверхности. В качестве основного управляющего параметра в этой части работы была выбрана степень несовместимости между растворителем и поверхностью – тогда, адсорбируясь на поверхности, полимерная цепь экранирует невыгодные взаимодействия поверхности с растворителем. Показано, что именно это и происходит при увеличении несовместимости растворителя с поверхностью – как в случае одиночной цепи, так и в случае щётки. Далее было показано, как адсорбция цепей короны на ядро влияет на структуру мицелл диблок-сополимера: изменяя степень несовместимости между блоками, можно способствовать адсорбции цепей короны на ядро мицеллы (или десорбции цепей короны с ядра) и тем самым контролировать агрегационное число и форму мицелл. Этот вывод представляется мне достаточно важным, и он означает, что при построении теорий мицеллообразования в растворах блок-сополимеров следует принимать

во внимание эффект адсорбции цепей короны на ядро; в существующих теориях этот момент до сих пор не учитывался.

В заключительной **пятой главе** диссертации рассматривается адсорбция сополимеров с разной первичной структурой на твердую подложку. Постановка задачи имела конкретную практическую цель – поиск подходящего сополимера для стабилизации углеродных наночастиц в жидкостях двух типов, в которых они нерастворимы. В связи с этим параметры для крупнозернистого моделирования были получены из данных полноатомного компьютерного моделирования для конкретных систем. По результатам моделирования методом диссипативной динамики частиц растворов сополимеров разного типа (диблок-сополимер, чередующийся сополимер, линейный градиентный сополимер и блок-градиентный сополимер) и состава, заключенных между двумя параллельными плоскими поверхностями, было рассчитано число цепей, адсорбированных на поверхность. Важно отметить, что в этой системе «конкурентом» адсорбции выступала агрегация макромолекул в мицеллы (притягивающийся к поверхности блок был нерастворим). Было показано, что лучшей способностью адсорбироваться на поверхности и, следовательно, стабилизировать наночастицы, обладают диблок-сополимеры, если у них отсутствует тенденция к самоорганизации в мицеллы.

Выводы диссертационной работы являются обоснованными и научно значимыми.

К диссертационной работе имеются следующие **замечания**:

1. На стр. 27-28, говоря о работах по теоретическому изучению полимерных щеток, автор отмечает, что *«большинство теоретических подходов и компьютерных моделей рассматривали подложку щетки (ядро мицеллы) только в качестве отталкивающей стенки для сегментов полимера. Тогда как структура полимерной цепи вблизи подложки зависит не только от характера взаимодействия подложки с полимером, но и от взаимодействий полимер – растворитель и растворитель – подложка.»*, но не указывает исследования, в которых этот эффект все же рассматривался. Такие работы есть: L.I. Klushin, A.M. Skvortsov, A.A. Polotsky, A.S. Ivanova, F. Schmid. Polymer brushes with reversibly tunable grafting density. J. Chem. Phys. 2021, 154, №7, 074904. A.S. Ivanova, A.A. Polotsky, A.M. Skvortsov, L.I. Klushin, F. Schmid. Adsorption-active polydisperse brush with tunable molecular mass distribution. J. Chem. Phys. 2022, 156, №4, 044902. В них щетки из «адсорбционно-активных»

полимерных цепей были исследованы с помощью численного метода самосогласованного поля и метода скейлинга.

2. На стр. 37 вводится функция распределения для экспоненциального градиентного сополимера следующими словами: «Вероятность $g(n)$ того, что n -ое звено в цепочке принадлежит сорту A (нерастворимое), определялась следующей функцией: $g(n) = \exp(n/N_A)$, где N_A – среднее количество звеньев сорта A , приходящееся на одну цепочку.» Однако, эта функция не нормирована должным образом, поэтому $g(n)$ нельзя назвать вероятностью. Как должна быть нормирована эта функция?

3. Стр. 40, автор пишет: «Увеличение притяжения между звеньями сорта A (параметр ε_{AA}) приводит к дальнейшему уменьшению границы раздела ядро – корона в случае диблок-сополимера за счет вытяжки блоков, образующих ядро и корону, и, как следствие, к увеличению Q (рисунок 2.2а).» Судя по всему, речь здесь идёт о уменьшении площади границы в расчете на одну молекулу диблок-сополимера, и этот момент следовало бы уточнить. Увеличение Q приведет, очевидно, к увеличению размера ядра мицеллы в целом и, соответственно, площади всей поверхности раздела ядро-корона.

4. Почему при моделировании методом ДДЧ систем, описанных в главе были использованы существенно более высокие значения параметров взаимодействия a_{ii} , чем в главах 3 и 5 ?

5. Полимерную щётку, рассмотренную в разделе 4.3 было бы уместнее назвать не «планарной», а плоской, как это принято в русскоязычной литературе.

6. Почему в качестве характеристики конформаций привитых к плоскости полимерных было выбрано «усредненное значение максимальной высоты гомополимерной цепи», зависимости для которого представлены на Рис 4.3 в–д и Рис. 4.5, а не средняя высота не привитого к поверхности конца цепи и ее флуктуация? Эта величина традиционно используется при изучении конформационных и фазовых переходов в привитых полимерных цепях и привитых слоях и представляется более информативной. Более того, не менее важно и распределение концевых звеньев, о котором автор упоминает в обзоре литературы на стр. 27; из этого распределения, собственно, и получают среднюю высоту свободных концов цепей.

7. На стр. 74-75 автор утверждает, что «Как и в случае одиночной цепи, пришитой к поверхности, максимальная высота цепей в щетке уменьшается с

ухудшением сродства жидкости и поверхности или же при ухудшении сродства гомополимера и поверхности (рисунок 4.5).», однако в последующих двух предложениях на стр. 74 тут же опровергает вторую часть своего утверждения: «Тут надо отметить, что при ухудшении сродства полимера и поверхности полимеру становится невыгодно контактировать с поверхностью не только по энтропийным причинам, но и из-за энтальпии. В итоге цепи стараются еще реже соприкасаться с поверхностью и из-за этого вытягиваются. Вследствие увеличения количества звеньев в полимерной цепи щетка ожидаемо становится выше.» О справедливости последнего свидетельствуют рисунки 4.4. и 4.5.

8. На стр. 83 автор пишет, что «при адсорбции или десорбции цепи короны изменяют свою длину (так же, как это было в первых двух моделях, описанных в настоящей главе), и, как следствие, изменяется размер короны.» Что подразумевается здесь под изменением длины цепей короны? Следуя выводам работ, указанных мной в замечании 1, в щётках из цепей, способных адсорбироваться на подложке часть цепей адсорбируется на ней практически полностью, тогда как остальные цепи формируют остаточную щётку с пониженной эффективной плотностью прививки. То есть, длина цепей щётки не уменьшается, но уменьшается плотность прививки и это приводит к уменьшению толщины щётки (или – в случае мицеллы – короны).

Перечисленные вопросы и замечания, впрочем, никак не снижают общей очень высокой оценки рассматриваемого диссертационного исследования. Полученные в работе результаты интересны, актуальны и имеют большое фундаментальное и прикладное значение, а выводы работы достоверны и хорошо обоснованы. Это подтверждается четырьмя публикациями в ведущих научных журналах (The Journal of Physical Chemistry B, The Journal of Physical Chemistry Letters, Polymer и Macromolecules). По материалам диссертации В.С. Кравченко представил доклад на семинаре лаборатории теории и моделирования полимерных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук 17 апреля 2024 года.

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. Диссертация В.С. Кравченко оформлена согласно требованиям п. 3.1 этого Положения. Автореферат диссертации полностью отражает её содержание.

Таким образом, соискатель Кравченко Виталий Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник лаборатории теории и моделирования полимерных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук, профессор РАН, доктор физико-математических наук

Полоцкий Алексей Александрович

06.05.2024

Контактные данные:

тел.: +7 (812) 328-8542, e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Адрес места работы:

199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. 31, Россия

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт высокомолекулярных соединений РАН (ИВС РАН),

Лаборатория теории и моделирования полимерных систем

тел.: +7 (812) 323-7407, e-mail: imc@hq.macro.ru

<http://macro.ru/>