

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Кравченко Виталия Сергеевича «Градиентные и блочные АВ сополимеры в селективном растворителе. Особенности структуры мицелл и адсорбции цепей на твердые поверхности», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

В диссертационной работе Кравченко В.С. изучен ряд вопросов самоорганизации амифильных градиентных и блочных АВ сополимеров в селективных растворителях и их адсорбции к твердым поверхностям. Такие макромолекулярные объекты представляют интерес в качестве нанореакторов, носителей биологически активных препаратов, стерических стабилизаторов эмульсий и пр. Поэтому исследование закономерностей формирования их структуры и физических свойств является актуальной научной задачей.

Основное внимание в диссертации было сосредоточено на изучении 1) структурных особенностей и профилей плотности мицелл экспоненциальных и линейных градиентных сополимеров (ЭГС и ЛГС); 2) самоорганизации дублок-сополимеров (ДБС), чередующихся сополимеров (ЧС) и ЛГС в селективном растворителе; 3) конформационных свойств щеток линейных гомополимеров на твердой подложке и мицелл дублок-сополимеров в селективном растворителе; 4) особенностей адсорбции различных типов сополимеров на твердую подложку и сравнение этих процессов с экспериментальными данными. Рассмотренные задачи решались путем компьютерного моделирования методами броуновской и диссипативной динамики частиц.

Большинство из полученных в диссертации результатов установлено впервые. Их оригинальность определяют научную и практическую значимость рецензируемой работы. В ней, в частности, показано, что ЭГС также, как и ДБС, проявляют тенденцию к формированию сферических мицелл. Однако, в отличие от ДБС, мицеллы ЭГС обладают более рыхлой сольвофильной короной и сольвофобным ядром, что благоприятствует их потенциальному использованию в качестве наноконтейнеров для функциональных молекул. Такие макроскопические свойства ЭГС сопровождаются заметным снижением агрегационного числа, а также образованием петель из сольвофильных звеньев в окрестности границы ядро-корона, которые не свойственны для ДБС.

Особенности самоорганизации ЧС, ДБС и ЛГС в селективном растворителе были подробно исследованы при помощи диаграмм состояний в плоскости параметров взаимодействия сольвофобных звеньев сополимера с сольвофильными звеньями и частицами растворителя. Показано, что при прочих равных условиях градиентные сополимеры проявляют большее разнообразие форм агрегатов при малой доле сольвофобных групп, чем ДБС. Помимо сферических мицелл, были также обнаружены цилиндрические и торообразные агрегаты и везикулы. Также установлено, что увеличение доли сольвофобных групп в ЛГС приводит к расширению областей, соответствующих данным структурам и возникновению ранее не известных многосоставных везикул. Как и в случае с ЭГС, их плотность меньше, чем у соответствующих агрегатов ДБС.

В диссертации решена задача о конформационном поведении щеток линейных гомополимеров на твердой подложке при разном сродстве растворителя a_{ls} и полимера a_{ps} со стенкой. Установлено, что при $a_{ls} \gg a_{ps}$ трехмерный полимерный клубок превращается в двумерный клубок адсорбированного полимера. Подобный эффект прослеживается также при адсорбции цепей короны на ядро сферической мицеллы ДБС, что ранее не наблюдалось.

Задачи об эффективности адсорбции различных типов сополимеров на твердой поверхности, была изучена в привязке к экспериментальным системам определенного химического состава. Методом диссипативной динамики частиц было обнаружено, что эффективность адсорбции повышается при снижении тенденции к мицеллообразованию,

которую, в отличие от ДБС, продемонстрировали градиентные сополимеры. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными, что указывает на их достоверность и практическую значимость применительно к использованию градиентных сополимеров для стабилизации коллоидных систем.

В качестве замечания следует отметить пропущенный знак минус в показателе экспоненты в выражении для вероятности распределения $g(n)$ нерастворимых звеньев вдоль цепочки экспоненциального градиентного сополимера. Это, однако, никоим образом не сказывается на положительном впечатлении от проделанной работы.

Таким образом, из автореферата можно заключить, что выполненные в диссертации Кравченко В.С. исследования имеют фундаментальный характер и вносят важный вклад в развитие теоретических представлений о закономерностях самоорганизации и адсорбции градиентных и блочных сополимеров на твердых поверхностях. По актуальности тематики, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Кравченко В.С. полностью соответствует критериям, установленным пунктах 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции, а её автор, Кравченко Виталий Сергеевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Патлажан Станислав Абрамович

06 мая 2024 г.

главный научный сотрудник ФГБУН
Федеральный исследовательский центр
химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН),
доктор физико-математических наук
(1.4.7. Высокомол.)

Почтовый адрес:
ФИЦ ХФ РАН,
Тел.: [REDACTED]
E-mail: sapat@chph.ru

Подпись г.н.с., д.ф.
Ученый секретарь

Ларичев М.Н.
07. 05. 2024