

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Кравченко Виталий Сергеевич

**Градиентные и блочные АВ сополимеры в селективном
растворителе. Особенности структуры мицелл и адсорбции цепей на
твердые поверхности**

Специальность 1.4.7 –
«Высокомолекулярные соединения»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2024

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

Научный руководитель: **Потемкин Игорь Иванович**, доктор физико-математических наук, профессор РАН

Официальные оппоненты: **Полоцкий Алексей Александрович**, доктор физико-математических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник Лаборатории №7 теории и моделирования полимерных систем Института высокомолекулярных соединений РАН

Будков Юрий Алексеевич, доктор физико-математических наук, заведующий научно-исследовательским отделом 6 Института химии растворов им. Г.А. Крестова

Иванов Дмитрий Анатольевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Защита диссертации состоится «16» мая 2024 г. в 17.00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.013.3 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, физический факультет, ауд. СФА.

Email: malyshkinaia@my.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/2977>

Автореферат разослан «___» _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физ.-мат. наук

И.А. Малышкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Амфифильные сополимеры, благодаря своей способности к самоорганизации в агрегаты различной структуры и формы, находят широкое применение в адресной доставке лекарств, каталитических реакциях, композитных материалах, создании нанореакторов и как стабилизаторы в дисперсионных системах.

На данный момент одним из самых популярных и часто используемых амфифильных сополимеров является диблок-сополимер. Ввиду амфифильной структуры, данный вид сополимеров может стабилизировать дисперсионные системы. Кроме того, диблок-сополимеры, помещенные в селективный растворитель, способны к самоорганизации в агрегаты различной формы. Такие агрегаты чаще всего представляют собой мицеллы со структурой ядро – оболочка. Благодаря тому, что нерастворимое ядро мицелл из диблок-сополимеров окружено растворимой короной, эти мицеллы крайне привлекательны для адресной доставки лекарств или для использования в качестве нанореакторов. Однако из-за того, что корона зачастую слишком большая, а ядро слишком плотное, гостевым молекулам бывает сложно проникать в ядра таких агрегатов. Данную проблему можно решить, если использовать вместо диблок-сополимеров другие виды сополимеров, например, статистические или градиентные.

Статистические или случайные сополимеры, так же, как и диблок-сополимеры, известны достаточно давно и активно используются, при этом их проще синтезировать, чем диблок-сополимеры. Но, в то же время, агрегаты, состоящие из статистических сополимеров, не имеют четко выраженного ядра и оболочки. Для данных агрегатов такой факт может быть и плюсом, и минусом. Отсутствие у агрегата плотной лиофильной короны способствует более легкому проникновению в него гостевых молекул, что представляется несомненным преимуществом. Но, с другой стороны, плотная лиофильная корона создает хороший стерический барьер, который препятствует слипанию агрегатов из сополимеров, за счет чего повышается общая стабильность дисперсионной системы. Также стоит отметить, что в отличие от

диблок-сополимеров, статистические сополимеры способны при определенных условиях формировать физические гели, которые имеют широкий спектр применения.

Градиентные сополимеры, в свою очередь, можно условно расположить где-то между статистическими и диблок-сополимерами. Из-за особенностей молекулярной структуры градиентные сополимеры могут сочетать в себе достоинства первых двух описанных выше сополимеров и при этом быть избавлены от их недостатков. Корона у агрегатов, которые состоят из градиентных сополимеров, имеет более рыхлую структуру по сравнению с диблок-сополимерами, что облегчает проникновение гостевых молекул в агрегат. Но, в то же время, само наличие в структуре агрегата ядра и короны значительно повышает стабильность дисперсионной системы, содержащей градиентные сополимеры. Кроме того, в отличие от диблок-сополимеров, градиентные сополимеры проще синтезировать. Этот факт позволяет снизить затраты на их производство. В дополнение ко всему, градиентные сополимеры имеют более богатые диаграммы состояний по сравнению с диблок- и статистическими сополимерами. А это говорит о том, что из всех, описанных выше, градиентные сополимеры наиболее перспективны для создания «умных» материалов, т. к. зачастую более чувствительны к параметрам внешней среды.

С учетом всего вышесказанного, можно сделать вывод о том, что градиентные сополимеры являются перспективными и актуальными объектами для исследования.

Цели и задачи диссертационной работы

Целью работы является изучение и последующее сравнение самоорганизации в системах, содержащих чередующиеся, градиентные и диблок-сополимеры методами компьютерного моделирования.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Изучение самоорганизации чередующихся, градиентных и диблок-сополимеров в селективном растворителе при разных параметрах системы.

2. Исследование полученных в результате самоорганизации мицелл и других агрегатов из чередующихся, градиентных и диблок-сополимеров.

3. Изучение сходства и различий в структуре агрегатов из разных сополимеров, а также того, как происходят изменения в структуре агрегатов при изменении параметров системы.

4. Исследование адсорбции чередующихся, градиентных и диблок-сополимеров на твердую поверхность с последующей оценкой эффективности адсорбционных свойств разных сополимеров и того, как эти свойства зависят от параметров среды и сополимеров.

Научная новизна

Впервые показаны различия между коронами мицелл градиентных и диблок-сополимеров. В частности, в коронах градиентных сополимеров присутствуют петли из лиофильных звеньев, тогда как в мицеллах из диблок-сополимеров их нет. Наличие подобных петель объясняют ранее обнаруженные в экспериментальных работах различия в размерах и структурах мицелл из этих сополимеров. Кроме того, впервые в моделировании был продемонстрирован эффект «наматывания» (когда корона мицеллы «наматывается» на ядро), который наблюдался до этого только в экспериментальных работах.

Построены диаграммы состояний для чередующихся, градиентных и диблок-сополимеров при разных параметрах системы. Для градиентных сополимеров это было сделано впервые. За счет чего было продемонстрировано, что, в отличие от чередующихся и диблок-сополимеров, градиентные сополимеры имеют большее количество различных форм агрегатов. Помимо этого, благодаря данным диаграммам удалось показать ранее не известные области с тороидальными агрегатами из градиентных сополимеров, которые в дальнейшем обнаружили экспериментально. Кроме того, для градиентных сополимеров впервые был найден режим, при котором агрегаты разной формы (цилиндры, листы и везикулы) состоят из небольших сферических мицелл.

Методами компьютерного моделирования впервые показано, как при изменении сродства блоков будет происходить адсорбция/десорбция лиофильной короны на ядро в мицеллах из диблок-сополимеров. Что, в свою очередь, приводит к морфологическим переходам между формами мицелл из диблок-сополимеров. Подобные переходы не могут быть объяснены в рамках общепринятых теорий мицеллообразования диблок-сополимеров.

С помощью методов компьютерного моделирования создана система для изучения адсорбции амфифильных сополимеров из раствора на твердую подложку. В системе проведено исследование адсорбции цепей из чередующихся, градиентных и диблок-сополимеров на твердых подложках при разных параметрах. Было продемонстрировано, как адсорбция сополимеров зависит от их архитектуры. Такое сопоставительное моделирование проводилось впервые. На самом деле для градиентных сополимеров моделирование адсорбции не проводилось вовсе. Результаты моделирования впоследствии были подтверждены экспериментально: экспериментальная система представляла собой дисперсионную систему, в которой сополимеры адсорбируются на наночастицы.

Теоретическая и практическая значимость

Благодаря полученным результатам объяснены физические причины поведения систем, содержащих чередующиеся, градиентные и диблок-сополимеры, что впоследствии может быть применено для решения практических задач. Изученные мицеллярные агрегаты из градиентных сополимеров перспективны в адресной доставке лекарств, в создании нанореакторов и как стабилизаторы в дисперсионных системах. При сравнении с уже использующимися в этих областях статистическими и диблок-сополимерами у градиентных сополимеров обнаружился ряд преимуществ, что позволит расширить область применения сополимеров, а также снизить стоимость и упростить процессы их производства.

Для случая мицеллообразования в растворах диблок-сополимеров получены результаты, возникающие ввиду ряда эффектов, которые не учитываются в общепринятых теоретических моделях для мицеллообразования диблок-

сополимеров. Эти результаты полезны тем, что могут улучшить существующие теории. К тому же, большинство компьютерных моделей в настоящей работе не имеют привязки к какой-либо конкретной экспериментальной системе, и полученные таким образом результаты описывают поведение систем на фундаментальном уровне, что также имеет определенную теоретическую ценность.

Методология и методы исследования

Все молекулярные объекты в исследуемых системах моделировались при помощи методами броуновской динамики и диссипативной динамики частиц с использованием открытого программного пакета LAMMPS. Анализ и обработка данных производились с использованием оригинальных алгоритмов, которые были написаны на языках программирования Python, C++. Расчёты производились с использованием суперкомпьютеров «Чебышёв», «Ломоносов» и «Ломоносов-2» суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. При ухудшении качества растворителя для нерастворимых звеньев сферические мицеллы градиентных сополимеров способны уменьшаться в размерах в отличие от мицелл диблок-сополимеров. Уменьшение связано с формированием петель, состоящих из растворимых звеньев и преимущественно располагающихся на границе раздела ядро-корона. Наличие петель не способствует росту агрегационного числа с ухудшением качества растворителя.

2. Градиентные сополимеры в селективном растворителе способны самоорганизовываться в мицеллы разной формы и везикулы при изменении соотношения нерастворимых и растворимых звеньев.

3. Сферические мицеллы из градиентных сополимеров способны объединяться друг с другом из-за притяжения корон (за счет присутствия нерастворимых звеньев в короне) и формировать агрегаты цилиндрической и тороидальной формы, а также везикулы. При этом ядра сформированных агрегатов не являются монолитными.

4. Полимерные цепи в щётке могут находиться как в трёхмерной набухшей конформации, так и частично или полностью адсорбироваться на поверхность в зависимости от соотношения параметров взаимодействия: полимер-поверхность, растворитель-поверхность и полимер-растворитель.

5. Размер и форма мицелл на основе диблок-сополимеров зависит не только от качества растворителя для нерастворимых блоков и композиции сополимера, но также и от сродства звеньев короны и ядра, которое контролирует адсорбцию/десорбцию лиофильной короны на ядро в мицеллах.

6. Градиентные сополимеры могут быть использованы в качестве стерических стабилизаторов коллоидных систем, и в ряде случаев могут иметь преимущества перед аналогичными по составу диблок-сополимерами.

Публикации и апробация работы.

Автором опубликованы 4 статьи в высокорейтинговых научных журналах, входящих в список Топ–25% по версии Thomson Reuters. Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих международных и всероссийских научных конференциях: Научной конференции грантодержателей РНФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века» (г. Москва, 2016), 9-м Международном симпозиуме «Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах» (г. Санкт-Петербург, Петергоф, 2017), VIII Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры — 2020» (г. Москва, 2020).

Личный вклад.

Научно-квалификационная работа (диссертация) «Градиентные и блочные АВ сополимеры в селективном растворителе. Особенности структуры мицелл и адсорбции цепей на твердые поверхности» выполнена Кравченко В.С. лично, под руководством д.ф.-м.н., проф. Потёмкина И.И. по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения, физико-математические науки. Работа выполнена в лаборатории теории полимерных систем и "мягких" сред кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Объем и структура диссертации.

Диссертация включает введение, пять глав, основные выводы, благодарности, список опубликованных работ, список сокращений и библиографический список использованной литературы, состоящий из 139 наименований.

Работа изложена на 121 странице, содержит одну таблицу и 39 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, аргументирована научная новизна исследований, показана теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе диссертации представлен литературный обзор научных работ, посвященных исследованию поведения сополимеров, помещенных в селективный растворитель, а также обоснован выбор методов исследования. **В первом разделе** обсуждается мицеллообразование сополимеров в селективном растворителе. Основной акцент сделан на мицеллы из диблок-сополимеров и градиентных сополимеров. Для диблок-сополимеров описаны режимы волосатых и стриженных мицелл. Приведены оценки размеров мицелл для обоих режимов. Для каждого режима рассмотрены морфологии агрегатов и то, как эти морфологии зависят от внешних параметров. Описаны основные способы получения градиентных сополимеров. Изучены структурные особенности мицелл из градиентных сополимеров в сравнении с мицеллами из диблок-сополимеров. На примере ряда экспериментальных работ продемонстрировано, что градиентные сополимеры способны к самоорганизации в агрегаты той же формы, что и диблок-сополимеры. Также были отмечены преимущества градиентных сополимеров по сравнению с диблок-сополимерами: более легкий процесс синтеза, менее плотная структура мицелл и повышенная чувствительность к внешним воздействиям. **Второй раздел** знакомит читателя с тем, как ведут себя сополимеры на границе раздела двух сред. Для случая, когда граница раздела сформирована двумя несмешивающимися жидкостями, приведены примеры использования блок-сополимеров в качестве

стабилизаторов эмульсий. В случае границы раздела, образованной между твердым телом и жидкостью, рассмотрены особенности поведения систем как для пришитых к поверхности полимерных щеток, так и для адсорбированных на поверхность сополимеров. *Третий раздел* посвящен описанию методов огрубленного моделирования – диссипативной динамики частиц (ДДЧ) и броуновской динамики (БД).

Вторая глава посвящена исследованию структурных различий в сферических мицеллах диблок-сополимеров и градиентных сополимеров. *В первом разделе* описана модель системы, используемая в работе. Моделирование выполнялось методом БД. Рассмотрены два типа первичных структур градиентного АВ сополимера. В первом вероятность встретить звено одного сорта экспоненциально спадала при продвижении вдоль по цепи (экспоненциальный градиентный сополимер, ЭГС). Вероятность $g(n)$ того, что n -ое звено в цепочке принадлежит сорту А (нерастворимое), определялась следующей функцией: $g(n) = e^{(n/N_A)}$, где N_A – среднее количество звеньев сорта А, приходящихся на одну цепочку. Общая длина цепи как для ЭГС, так и для эквивалентного ему диблок-сополимера (ДБС) в этом случае составляла $N = 166$. Число макромолекул в ячейке моделирования линейных размеров $Lx = Ly = Lz = 100\sigma$ составляло $n = 80$. Второй тип первичной структуры – линейный градиентный сополимер (ЛГС): доли звеньев сортов А и В линейно уменьшаются и увеличиваются при движении вдоль по цепи соответственно. Для этого типа рассматривались более короткие цепи, $N = 56, 72, 90$ и 110. Число цепей в ячейке моделирования с линейными размерами $Lx = Ly = Lz = 180\sigma$ составило $n = 150$.

Во втором разделе изложены результаты компьютерного моделирования ЭГС и эквивалентных им ДБС. После помещения сополимеров в селективный растворитель и прихода системы в состояние равновесия производился расчет средних агрегационных чисел для сферических мицелл как из ДБС, так и из ЭГС. ДБС показали достаточно быстрый рост средних агрегационных чисел с ухудшением качества растворителя для нерастворимых звеньев (рост параметра ε_{AA}). Например,

увеличение агрегационного числа Q мицелл из ДБС в 4 раза (с 9 до 40) достигается при изменении ϵ_{AA} от $0,6\epsilon$ до $0,8\epsilon$ (рисунок 1 слева, для случая 23% нерастворимых звеньев в одной цепи), тогда как агрегационные числа мицелл из ЭГС в этом диапазоне практически не изменяются (от 4 до 6), несмотря на одинаковое количество нерастворимых звеньев одной цепи в среднем (рисунок 1 справа). Кроме того, ЭГС имеют меньшие значения средних агрегационных чисел по сравнению с эквивалентными им ДБС для одних и тех же значений параметра ϵ_{AA} .

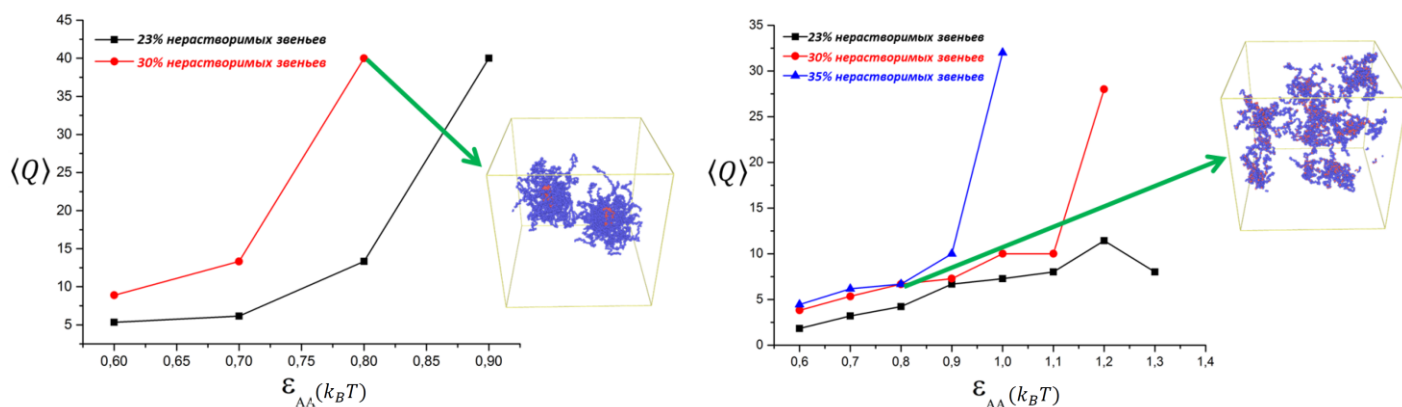


Рисунок 1 – Зависимость средних агрегационных чисел от параметра ϵ_{AA} , определяющего качество растворителя для сферических мицелл из ДБС (слева) и мицелл из ЭГС (справа).

Кроме разницы в размерах и средних агрегационных числах сферические мицеллы из ЭГС продемонстрировали существенные отличия во внутренней структуре от сферических мицелл из ДБС. Как показывает профиль плотности (рисунок 2 слева), ядра сферических мицелл ЭГС меньше в размерах и имеют менее плотную структуру. Утверждение о менее плотном ядре ЭГС базируется на профиле плотности для растворимых звеньев сополимера. В отличие от мицелл ДБС растворимые звенья у мицелл ЭГС можно встретить в любой точке агрегата. На профиле плотности у мицелл из ЭГС присутствует пик, высота которого увеличивается при ухудшении качества растворителя для чувствительных звеньев (рисунок 2 справа). На мгновенных снимках типичных конформаций отдельных цепей в сферических мицеллах (рисунок 2) показаны петли из лиофильных звеньев у цепей ЭГС. Эти петли отсутствуют у цепей ДБС. Петли из лиофильных звеньев находятся рядом с условной границей ядро-корона у мицелл ЭГС, что соответствует пику плотности на профиле плотности растворимых звеньев. Рост высоты пика

плотности при ухудшении качества растворителя для чувствительных звеньев соответствует увеличению количества петель в мицеллах ЭГС.

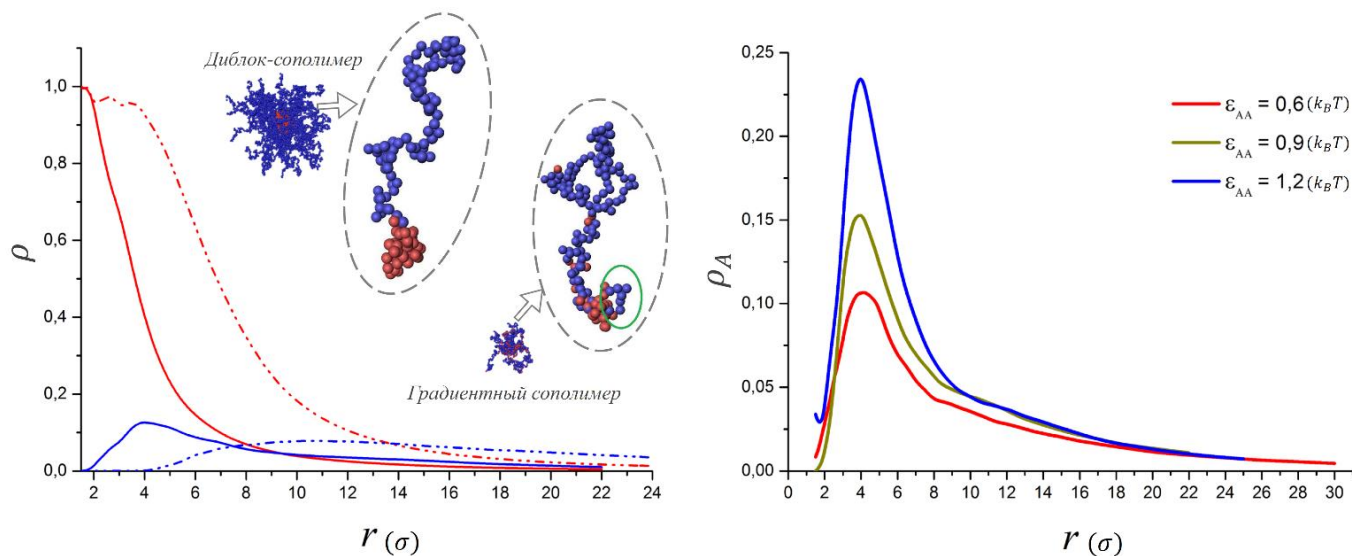


Рисунок 2 – (слева) Радиальные профили плотности нерастворимых (красный) и растворимых (синий) звеньев: мицелл градиентных (сплошная) и диблок-сополимеров (штрихпунктирная); $f = 30\%$, $\epsilon_{AA} = 0,8 (k_B T)$. (справа) Радиальные профили плотности растворимых звеньев в градиентных сополимерах при разных значениях параметра взаимодействия ϵ_{AA} .

В третьем разделе исследовались различия между сферическими мицеллами из ЛГС и мицеллами из ДБС. Мгновенные снимки наиболее типичных мицелл из ЛГС и ДБС представлены на рисунке 3а. Чтобы было проще визуально установить разницу в мицеллярных структурах, показаны мицеллы из ЛГС и ДБС схожих размеров. В связи с этим число звеньев в одной цепи и параметр взаимодействия между нерастворимыми звеньями в системе, из которой показана мицелла диблок-сополимера, меньше, чем аналогичные параметры в системе с ЛГС. Продемонстрировано отчетливое разделение между ядром и короной в мицеллах ДБС и наличие растворимых звеньев в ядре и нерастворимых звеньев в короне мицелл ЛГС. Вместе с тем на границе ядро-корона наблюдается повышенная концентрация растворимых групп. Физическая причина снижения числа агрегации мицелл ЛГС по сравнению с мицеллами ДБС показана на рисунке 3б путем визуализации типичных конформаций цепей. Некоторые из них адсорбируются на поверхность ядра средними сегментами звеньев (цепочка сверху), а некоторые образуют петли (цепочка снизу).

Оба эффекта приводят к увеличению площади межфазной поверхности на цепь (уменьшению среднего агрегационного числа).

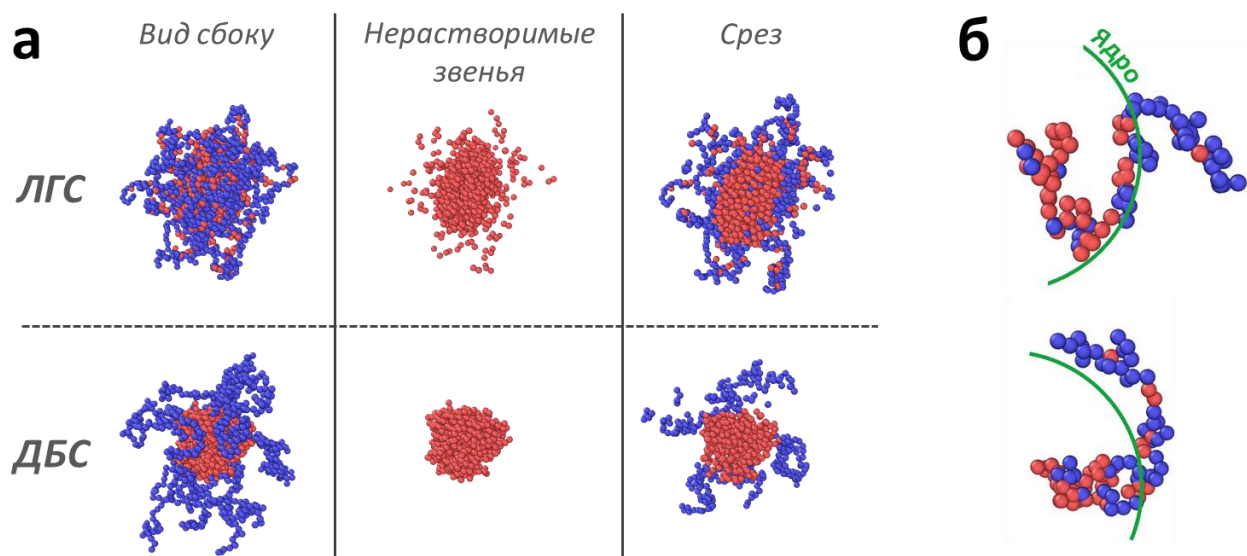


Рисунок 3 – (а) Типичные снимки мицелл ЛГС (верхний ряд) и ДБС (нижний ряд). Вид сбоку, распределение нерастворимых звеньев и поперечное сечение через центр масс показаны на левом, среднем и правом изображениях соответственно. ЛГС: $N = 90$; $\varepsilon_{AA} = 0,7\varepsilon$. ДБС: $N = 80$; $\varepsilon_{AA} = 0,5\varepsilon$. (б) Наиболее типичные конформации цепей ЛГС в мицеллах. $N = 90$; $\varepsilon_{AA} = 0,7\varepsilon$. Зеленая линия показывает воображаемую границу ядра.

Третья глава диссертации посвящена исследованию самоорганизации сополимеров в селективном растворителе методом ДДЧ. **В первом разделе** описываются используемые в исследовании модели систем. Все системы содержали три сорта частиц, два из которых – звенья сополимеров (сорта А и В) и последний – частицы растворителя (сорт S). Растворитель был селективен к сорту А. Из параметров взаимодействия изменялись только a_{SA} и a_{AB} , первый отвечает за качество растворителя для сорта А (чем он больше, тем хуже растворимость звеньев сорта А в растворителе S), а второй – за сродство звеньев разных сортов в сополимере. Ячейка моделирования представляла собой куб с периодическими граничными условиями и гранью $L_{box} = 50r_c$, для некоторых случаев ячейка увеличивалась до $L_{box} = 63r_c$. Объемная доля сополимера в системе не изменялась, $\varphi = 4\%$. Длина сополимерных цепей не изменялась, $N = 30$. Кроме энергетических параметров изменялась и средняя доля сольвофобных звеньев (сорт А), приходящаяся на одну цепочку: $f_A = \frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}$.

Второй раздел посвящен самоорганизации чередующихся сополимеров (ЧС) в селективном растворителе. Для каждого значения средней доли сольвофобных звеньев f_A построены диаграммы состояний в переменных a_{SA} и a_{AB} . На каждой из диаграмм состояний ЧС присутствовало три области: область, где нет агрегации, область, где произошло фазовое разделение и сополимер локализован в фазе осадка, и область сосуществования фаз (т.е. в ячейке моделирования присутствовали и фаза с осадком, и растворитель, в котором находились отдельные растворенные цепи сополимера). ЧС для всех значений параметров системы, в силу своей архитектуры, не формировал агрегатов с хорошо выраженным ядром и короной.

В третьем разделе исследовалась самоорганизация диблок-сополимеров в селективном растворителе. Сферические мицеллы были единственными агрегатами, которые формировали молекулы ДБС для случая волосатых мицелл. У симметричных ДБС (длина блоков одинаковая) мицеллы имели не только сферическую, но и цилиндрическую и тороидальную форму. В случае стриженных мицелл ДБС продемонстрировали самую «богатую» на области диаграмму состояния. В ячейках моделирования в зависимости от параметров взаимодействия могли формироваться сферические, цилиндрические, червеобразные и тороидальные мицеллы, а также везикулы.

Четвертый раздел является самым большим в третьей главе и посвящен линейным градиентным сополимерам. Диаграмма состояний для ЛГС при $f_A = \frac{1}{3}$ (рисунок 4а) наиболее разнообразная на формы агрегатов по сравнению с аналогичными диаграммами для ЧС и ДБС. Значительную часть диаграммы занимает зона со сферическими мицеллами, структура мицелл ЛГС повторяет структуру мицелл, описанных во второй главе. Также помимо сферических мицелл, присутствует еще три вида агрегатов: цилиндрические мицеллы, торы/листы и везикулы. Все три вида имеют некоторые отличия от агрегатов из ДБС для режима стриженных мицелл. Исходя из мгновенных снимков цилиндрических мицелл, показанных под диаграммой состояний (рисунок 4а), был сделан вывод, что у агрегатов нет единого общего ядра. Оно состоит из кластеров разной формы (чаще

сферической), и соединение между ними происходит за счет корон этих «строительных блоков». Причем после того, как система приходит в состояние равновесия, расположение этих строительных блоков непостоянно относительно друг друга и относительно общего центра масс. Один из строительных блоков может оторваться от агрегата, провести какое-то время, плаывая в растворителе, и затем опять «прилипнуть» к агрегату. Система с ЛГС является наиболее динамичной из представленных в этой главе, т.к. у ДБС и ЧС обмен цепями между агрегатами происходит или за счет слипания самих агрегатов, или за счет диффузии единичных цепей сополимера, тогда как у ЛГС при $f_A = \frac{1}{3}$ появляется еще обмен благодаря диффузии строительных блоков. Аналогичная блочная структура агрегатов наблюдается, хоть и в меньшей мере, и у торов/листов с везикулами.

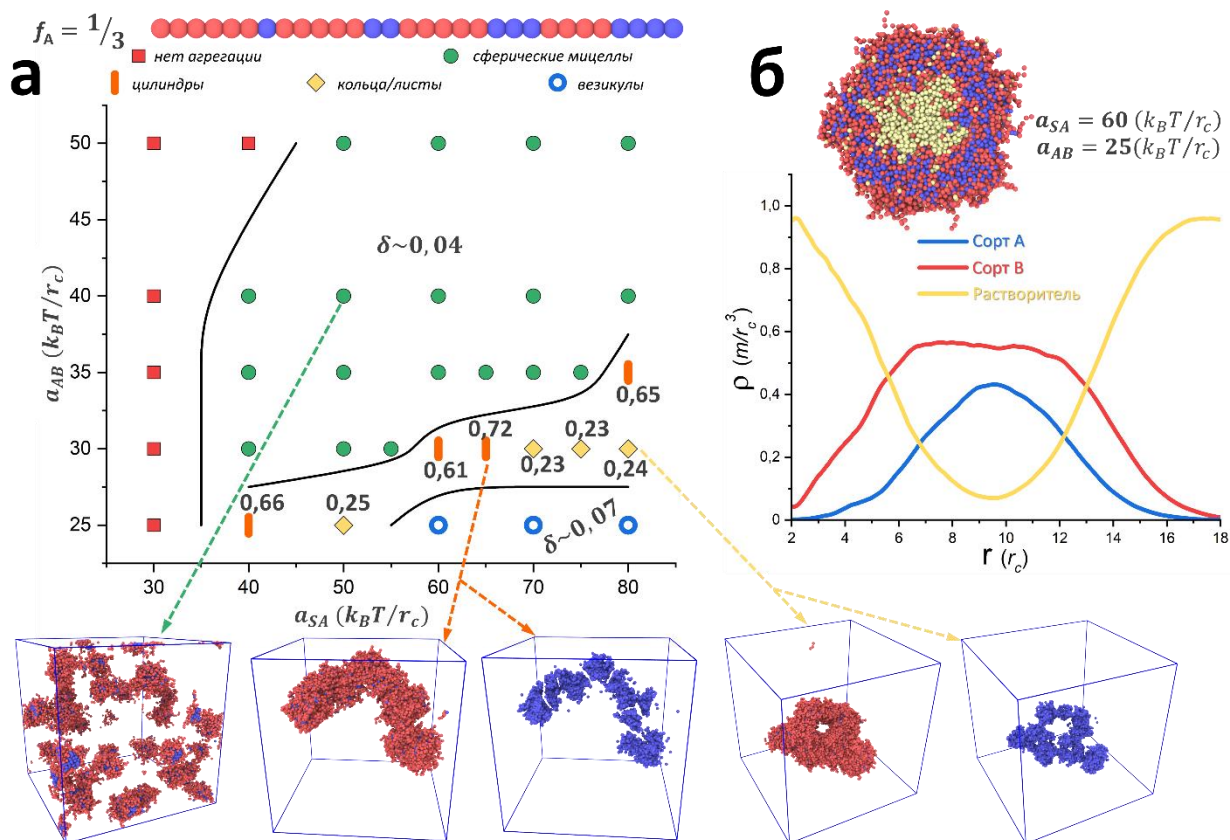


Рисунок 4 – (а) Диаграмма состояний раствора ЛГС в переменных: селективность растворителя (a_{SA}) и несовместимость звеньев сортов А и В (a_{AB}). Доля нерастворимых (А) звеньев в одной цепи $f_A = \frac{1}{3}$. Мгновенные снимки систем приведены для демонстрации структуры агрегатов и распределения сольвофобных доменов (синие частицы). (б) Мгновенный снимок везикулы (поперечное сечение через центр масс) и радиальные профили концентрации.

Везикулы из ЛГС имеют менее плотную структуру (рисунок 4б) по сравнению с везикулами из ДБС для режима стриженных мицелл. Профиль плотности ЛГС при $f_A = \frac{1}{3}$ сильно отличается от профиля плотности ДБС. Если у везикулы из ДБС есть зона, где находятся только лиофобные звенья и отсутствуют лиофильные звенья и растворитель, то у ЛГС при $f_A = \frac{1}{3}$ растворитель можно встретить в любой части везикулы, тогда как концентрация лиофильных звеньев во всех точках превышает концентрацию лиофобных.

Зона со сферическими мицеллами на диаграмме состояний ЛГС уменьшается в размерах при увеличении доли лиофобных звеньев в системе (рисунок 5а). Также происходит смещение зон с цилиндрами, торами/листами и везикулами направо и вверх. Кроме уже описанных зон на диаграмме появляется новая зона, в которой ЛГС выпадает в осадок, структура агрегата осадка напоминает аналогичную структуру агрегата для ДБС. Для агрегатов (цилиндров, торов/листов и везикул) у ЛГС при $f_A = \frac{1}{2}$ есть одно существенное отличие от агрегатов ЛГС при $f_A = \frac{1}{3}$: теперь первые состоят из монолитного ядра, а не из отдельных ядер липких мицелл (мгновенные снимки систем под диаграммой на рисунке 5а).

В строении везикул также наблюдаются небольшие изменения относительно $f_A = \frac{1}{3}$ (рисунок 5б) – слой лиофобных звеньев теперь более толстый и плотный. Однако, как и в прошлом случае, имеется некоторое количество частиц растворителя, которые присутствуют в этом слое. В общем и целом, везикула ЛГС при $f_A = \frac{1}{2}$ уже больше напоминает везикулу из ДБС для режима стриженных мицелл, если судить, исходя из мгновенного снимка среза или же опираясь на профиль плотности.

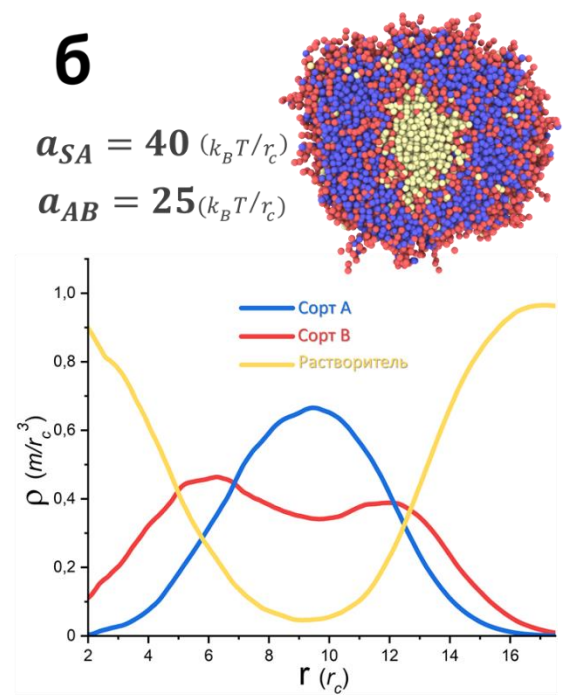
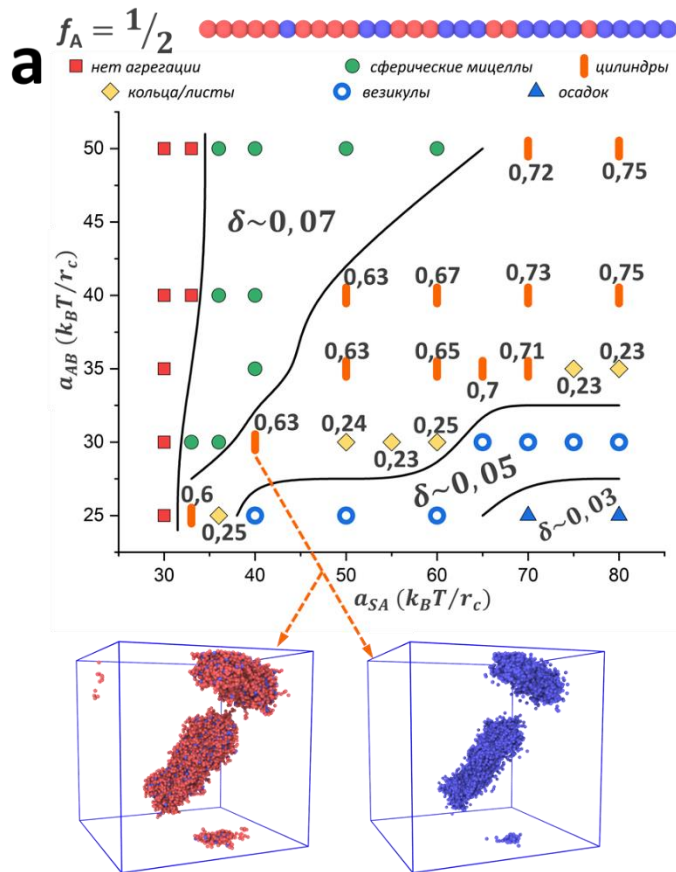
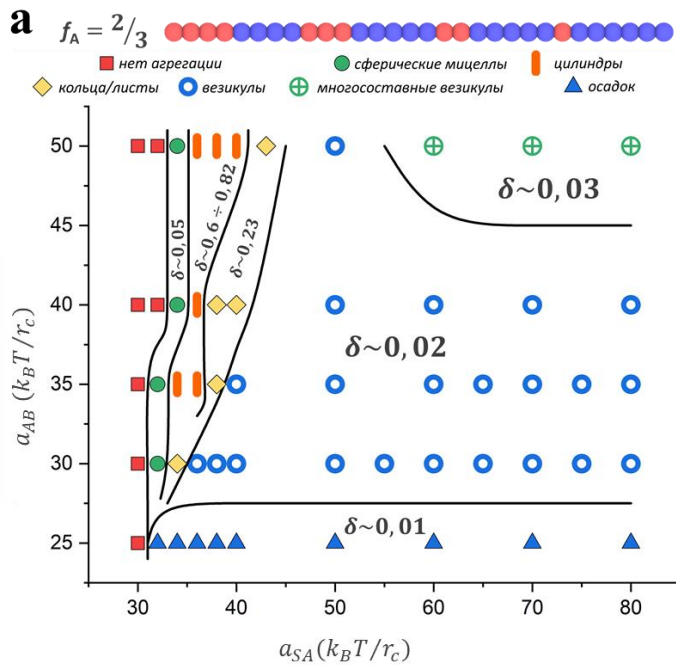


Рисунок 5 – (а) Диаграмма состояний раствора ЛГС в переменных: селективность растворителя (a_{SA}) и несовместимость звеньев сортов А и В (a_{AB}). Доля нерастворимых (А) звеньев в одной цепи $f_A = \frac{1}{2}$. На мгновенных снимках систем показаны структуры цилиндрических мицелл (вид сбоку и распределение нерастворимых групп). (б) Мгновенный снимок везикулы (поперечное сечение через центр масс) и радиальные профили концентрации.

Диаграмма состояний для ЛГС при $f_A = \frac{2}{3}$ в целом похожа на аналогичную для ДБС: зона с везикулами занимает наибольшее пространство; зоны со сферическими мицеллами, цилиндрическими мицеллами и кольцами/листами сужены; снизу расположена зона, где сополимер выпадает в осадок. Но есть и отличие. На диаграмме ЛГС присутствует зона с новыми агрегатами – везикулами с внутренними перегородками (многокомпонентные везикулы). Они (рисунок 6б) существуют только при плохом средстве звеньев сополимера разного сорта и при достаточно плохом качестве растворителя для лиофобного блока. «Обычные» везикулы для ЛГС при $f_A = \frac{2}{3}$ похожи на везикулы из ДБС, прослойка из лиофобных звеньев очень тонкая и плотная, в ней мало лиофильных звеньев и практически нет частиц растворителя.



б

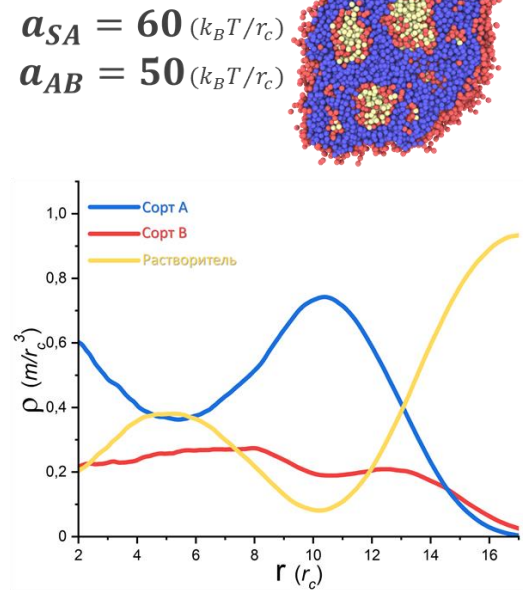


Рисунок 6 – (а) Диаграмма состояний раствора ЛГС в переменных: селективность растворителя (a_{SA}) и несовместимость звеньев сортов А и В (a_{AB}). Доля нерастворимых (А) звеньев в одной цепи $f_A = \frac{2}{3}$. (б) Мгновенный снимок (поперечное сечение через центр масс) и характерные (усредненные) профили концентрации многосоставной везикулы.

В четвертой главе с помощью метода ДДЧ исследуются системы, содержащие щетки из линейных гомополимеров на твердой подложке и мицеллы из диблок-сополимеров в селективном растворителе. **В первом разделе** описываются моделируемые системы. Для того, чтобы продемонстрировать, как самоорганизация в растворах диблок-сополимеров зависит от сродства звеньев этих сополимеров, из которых состоят блоки, вначале рассмотрены две упрощенные модели. Первая – одиночная цепочка из гомополимера, химически пришитого к центру плоской поверхности, пространство над поверхностью занимает жидкость. Гомополимер играет роль короны у мицеллы из диблок-сополимера, а поверхность – роль ядра. Вторая модель чуть сложнее, чем первая, и представляет собой щетку из гомополимеров, закрепленных одним из концов к поверхности, но при этом конец может свободно перемещаться в плоскости поверхности. Параметр взаимодействия двух одинаковых типов частиц во всех моделях выбран $a_{ii} = 100$. Параметры для гармонического потенциала, описывающего связь между звеньями полимера,

выбраны следующим образом: $k_s = 100$, $r_0 = 0.3r_c$. Такой выбор параметров позволил избежать фантомного поведения связей в исследуемых моделях.

Во втором разделе подробно описано поведение одиночной гомополимерной цепи, закрепленной у поверхности. Сродство гомополимерной цепочки к жидкости зафиксировано на $a_{pl} = 100$ и соответствует режиму хорошего растворителя. Изменялось только сродство жидкости к поверхности от $a_{ls} = 100$ и выше и сродство звеньев гомополимерной цепи с поверхностью от $a_{ps} = 100$ и выше. На рисунке 7а показаны мгновенные снимки систем для двух предельных случаев по параметру a_{ls} , при этом параметр взаимодействия полимер – поверхность не изменяется, $a_{ps} = 100$. В первом случае, когда $a_{ls} = 100$, жидкость совместима с поверхностью и полимером, цепочка находится в набухшем состоянии и почти не контактирует с поверхностью, т.к. стремится максимизировать свою энтропию. Когда поверхность становится несовместимой с жидкостью (второй случай на рисунке 7а справа), то полимерная цепочка адсорбируется на границу раздела подложка – жидкость для того, чтобы минимизировать контакты жидкости с поверхностью и тем самым снизить энтальпию системы. В этом случае полимерная цепь не коллапсирует, а остается в набухшем состоянии, но только в двумерии на доступной для нее плоскости поверхности. При этом происходит увеличение радиуса инерции цепи из-за ее адсорбции на поверхность, вызванной ухудшением совместимости поверхности и жидкости (рисунок 7б). Полимер всегда адсорбируется на поверхность, если параметр взаимодействия жидкость – поверхность a_{ls} значительно больше, чем параметр взаимодействия полимер – поверхность a_{ps} . Это показано на примере уменьшения усредненного значения высоты гомополимерной цепочки при росте параметра a_{ls} , причем чем хуже сродство полимера и поверхности, тем медленнее спадает величина $\langle z_{max} \rangle$ (рисунок 7в). Подобный эффект сохраняется и для других длин гомополимера.

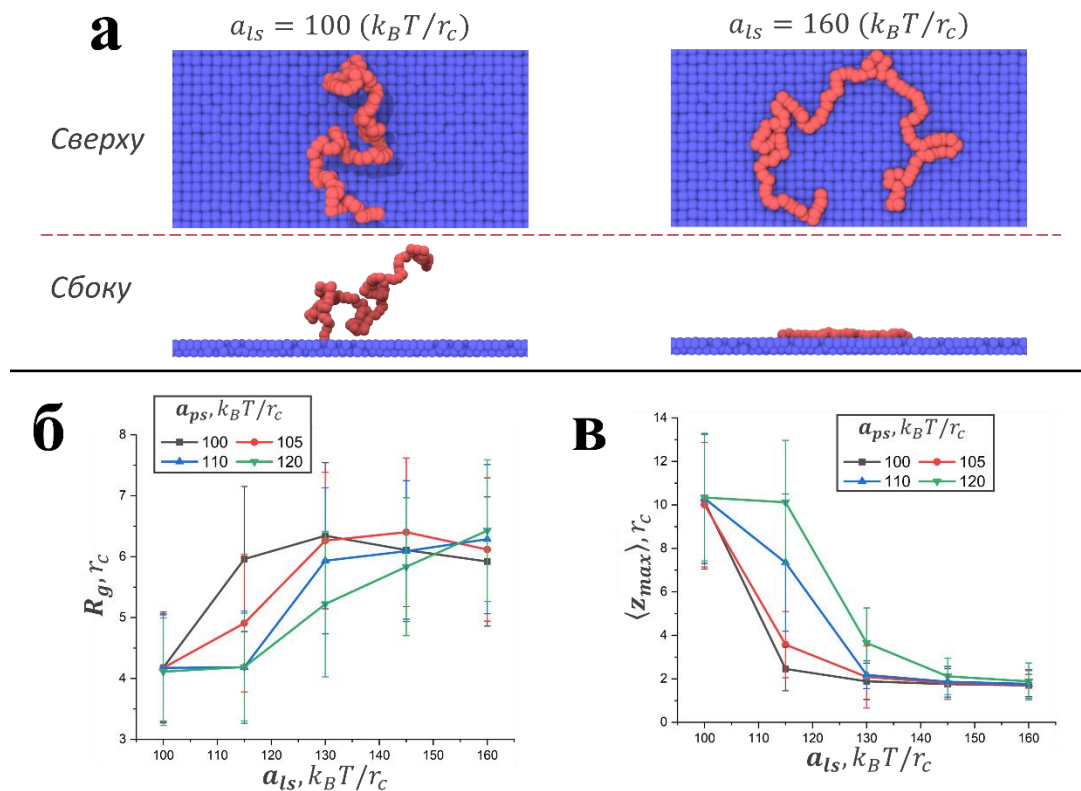


Рисунок 7 – (а) Мгновенные снимки системы с одиночной цепочкой гомополимера, которая пришта одним концом к поверхности; для наглядности частицы жидкости не показаны. Для обоих случаев $N = 100$ и $a_{ps} = 100$. (б,в) Зависимости (б) радиуса инерции и (в) усредненного значения максимальной высоты гомополимерной цепи от параметра взаимодействия жидкость – поверхность a_{ls} при $N = 100$.

В третьем разделе приведены результаты моделирования систем, содержащих планарные щетки, физически закрепленные у твердой подложки. Гомополимерные цепи, из которых состоят щетки, так же как и в прошлом разделе, продемонстрировали адсорбцию на подложку в случае, когда параметр взаимодействия жидкость – поверхность значительно больше, чем параметр взаимодействия полимер – поверхность (при условии того, что цепи щетки хорошо растворимы в жидкости). Исходя из построенных цветовых карт среднего значения максимальной высоты щетки при разных параметрах системы, удалось показать, что при достаточно большом количестве полимера в ячейке моделирования полимер адсорбируется на поверхность не полностью. Полимерные цепи, составляющие щетку, адсорбируются до того момента, пока поверхность подложки не будет покрыта ровным слоем полимера толщиной в одно звено. Неадсорбированные звенья

щетки остаются в трехмерном набухшем состоянии. В связи с этим был сделан вывод, что данный эффект адсорбции будет наиболее заметен для случая коротких и редко привитых полимерных цепей.

Наконец, *четвертый раздел* посвящен исследованию агрегатов, полученных в результате самоорганизации ДБС в селективном растворителе в режиме стриженных мицелл. Каждая цепочка ДБС содержит 25 звеньев сорта А, для которых качество растворителя никогда не меняется (растворитель хороший $a_{AS} = 100$), и 50 звеньев сорта В, для которых растворитель селективен. Кроме того, изменяется еще и сродство звеньев сортов А и В с помощью параметра a_{AB} . Тем самым частично повторяется ситуация с полимерной щеткой у поверхности, где звенья сорта А – это звенья полимерной щетки, а звенья сорта В – это частицы поверхности. При фиксации качества растворителя для селективных звеньев на значении, где уже формируются мицеллы, изменение сродства звеньев диблок-сополимера ведет не только к изменению агрегационного числа у мицелл, но и к изменению формы мицелл (рисунок 8а). Для значения $a_{AB} = 100$ в системе находится один длинный цилиндрический агрегат, тогда как для значения $a_{AB} = 102$ в системе сосуществуют три сферических мицеллы. При дальнейшем ухудшении сродства звеньев сортов А и В (т.е. увеличении параметра a_{AB}) количество мицелл в ящике моделирования возрастает. Кроме того, при уменьшении агрегационного числа происходит рост суммарной площади поверхности ядер мицелл S_{area} , состоящих из звеньев сорта В (рисунок 8б). Увеличение S_{area} ожидаемо происходит при увеличении числа сферических мицелл в ячейке моделирования, т.к. площадь поверхности нескольких сфер больше, чем площадь поверхности одной сферы при том же общем объеме. Переход от цилиндрических мицелл к сферическим показан на зависимостях параметра асферичности от параметра взаимодействия a_{AB} (рисунок 8в). Цилиндрические мицеллы формировались только в одной точке исследуемой системы, т.к. для случая $a_{AB} = 100$ и $a_{BS} = 104,75$ наблюдались скорее эллипсоиды, нежели цилиндры, т.е. это переходная точка между сферами и цилиндрами.

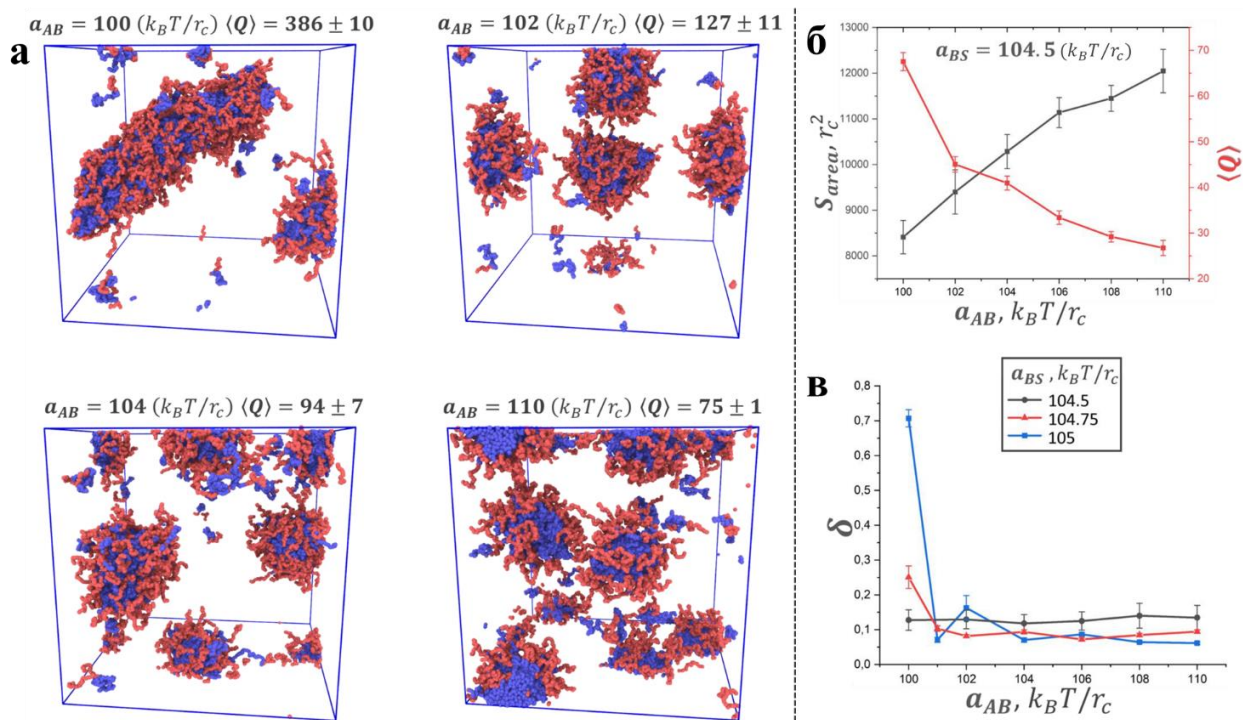


Рисунок 8 – (а) Мгновенные снимки систем с мицеллами из диблок-сополимеров при разных значениях параметра взаимодействия двух разных сортов сополимерных звеньев a_{AB} ; для всех случаев $a_{BS} = 105$. (б,в) Зависимость общей площади поверхности ядер мицелл со средним агрегационным числом (б) и параметра асферичности ядер мицелл (в) от совместимости блоков диблок-сополимера.

При увеличении параметра взаимодействия a_{AB} доля контактов звеньев сорта А со звеньями сорта В (n_{CAB}) по отношению ко всем контактам звеньев ядра со звеньями другого типа ($n_{CAB} + n_{CBS}$) уменьшается (рисунок 9а). Данное явление характерно для всех значений параметра взаимодействия a_{BS} . Благодаря этому цепи короны чаще контактируют с поверхностью ядра мицеллы при улучшении сродства между разными сортами звеньев диблок-сополимера, а значит, как и в случае закрепленных у поверхности цепей гомополимера, цепи короны могут адсорбироваться на поверхность. В этом случае роль поверхности играет поверхность ядра мицеллы. Звенья диблок-сополимера, составляющие ядро, нерастворимы, и если цепи короны совместимы с ядром лучше, чем ядро с растворителем, они адсорбируются на поверхность ядра, чтобы экранировать его контакты с растворителем. Это продемонстрировано на мгновенных снимках мицелл, представленных на рисунке 9б: сверху показаны мицелла и типичная конформация отдельной цепочки в этой мицелле для случая, когда $a_{AB} = 101$ и $a_{BS} = 105$, а снизу – мицелла и конформация

цепи при $a_{AB} = 110$ и $a_{BS} = 105$. У мицеллы снизу появляются большие синие проплешины, т.к. цепи короны вытягиваются и уже не облепляют ядро мицеллы. Типичные конформации цепи также явно об этом свидетельствуют. Десорбция короны с поверхности ядра приводит к изменению агрегационного числа в системе, ведь более большой и густой короне требуются большая площадь и кривизна поверхности ядра.

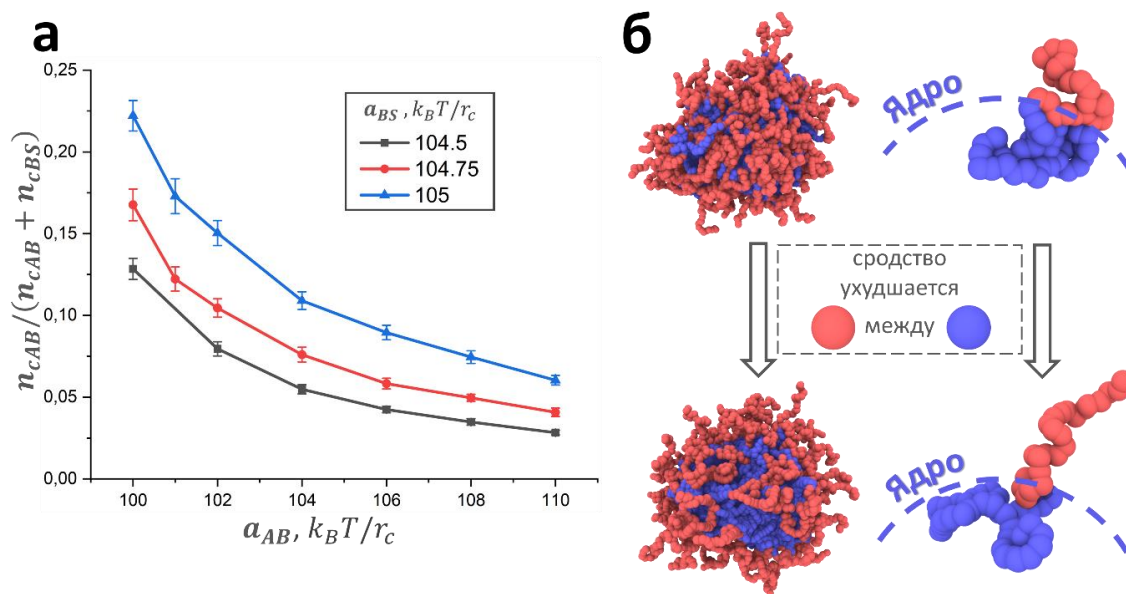


Рисунок 9 – (а) Зависимость отношения доли контактов звеньев ядра со звеньями короны (n_{cAB}) ко всем контактам звеньев ядра с другими сортами частиц ($n_{cAB} + n_{cBS}$) от сродства разных типов звеньев ДБС. (б) Мгновенные снимки отдельных мицелл из ДБС и типичных конформаций одиночных цепей в этих мицеллах при двух разных сродствах звеньев сортов А и В: сверху $a_{AB} = 101$, снизу $a_{AB} = 110$. Для всех случаев $a_{BS} = 105$.

В пятой главе диссертационной работы рассмотрены процессы, происходящие при адсорбции сополимеров с разной первичной структурой на твердую подложку. Причем эти процессы исследовались во время решения практической задачи – стабилизации углеродных наночастиц в жидкости, в которой они нерастворимы. **Первый раздел** посвящен описанию огрубленной модели ДДЧ и ее параметров. Указанная модель создавалась на основе определенных (заранее выбранных) химических соединений, которые впоследствии использовались в эксперименте (в отличие от моделей, описанных в прошлых главах), а также исходя из данных, полученных в результате полноатомного моделирования. Расчет параметров с использованием полноатомного моделирования выполнил Петровский Владислав

Сергеевич, ФИЦ ХФ РАН. Исследуемая система содержит в себе углеродную поверхность, сополимер и один из двух растворителей. В качестве растворителей были выбраны вода и 2-метоксипропилацетат (ПМА). Сополимер состоит из двух сортов звеньев, причем один из этих сортов растворим, а другой аффилен к поверхности (сорта А1, А2 и А3). Для систем с водой гидрофильные звенья сополимера – это метоксиполиэтиленгликоль метакрилат (МПЭГМА), а для растворителя ПМА – N-бутилметакрилат (НБМА). Исследовалась адсорбция следующих типов первичных структур: чередующийся сополимер (ЧС), линейный градиентный сополимер (ЛГС), блок-градиентный сополимер (БГС) и диблок-сополимер (ДБС). Каждая первичная структура рассмотрена в двух вариантах. Один из вариантов содержит 20% звеньев, имеющих хорошее сродство к подложке, а другой – 33%. Общая длина сополимеров не изменялась и составляла 30 звеньев. В ячейке моделирования были расположены две поверхности (в точке наибольшей z координаты и в точке наименьшей), в каждой из которых содержалось два слоя частиц, выполняющих роль поверхности углеродной наночастицы (рисунок 10а). Эти частицы удерживались на месте в течение всего моделирования с помощью гармонического потенциала. По остальным осям в ячейке действовали периодические граничные условия.

Во втором разделе изложены результаты компьютерного моделирования и проведено их сравнение с экспериментальными данными. Для того, чтобы оценить адсорбционные способности разных сополимеров в каждой системе, после достижения ею состояния равновесия производился подсчет количества адсорбированных цепей сополимера. При использовании ПМА в качестве растворителя для ячейки с размерами $60 \times 60 \times 25$ лучший результат по адсорбции показывают сополимеры со звеньями сорта А3, причем хуже всех адсорбируются ЧС, а ДБС показывают наилучшие результаты (рисунок 10б). Сополимеры со звеньями сорта А2 показывают схожие результаты, только разница между ЧС и ДБС больше. А вот для случая А1 наблюдается несколько иная зависимость при смене одного типа первичной структуры на другой. Лучшие результаты здесь не у ДБС, а у ЛГС. Затем идет ЧС при содержании 33% звеньев сорта А1 в одной цепи, за ним БГС и на

последнем месте – ДБС. Эти результаты демонстрируют, что однозначно лучшей архитектуры сополимера для адсорбции не существует. Именно поэтому выбор типа первичной структуры должен происходить с учетом особенностей звеньев сополимера. При смене растворителя на воду для звеньев сортов А2 и А3 ситуация схожая с ПМА, только значения чуть ниже (рисунок 10в). А вот сополимеры со звеньями сорта А1 демонстрируют существенные отличия, причем не только в том, что значения в общем выше, но и в том, что лидером теперь выступает первичная структура ДБС. ЧС же имеет наихудшие показатели. Иными словами, по соотношениям между разными архитектурами сорт А1 в воде стал таким же, как сорта А2 и А3.

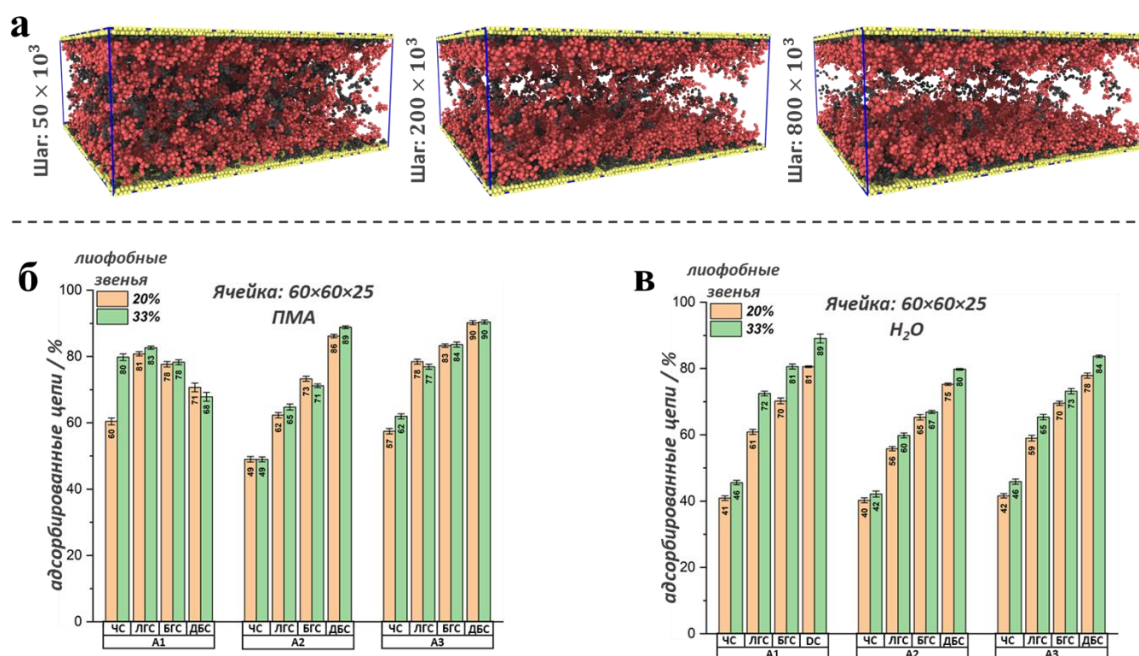


Рисунок 10 – (а) Мгновенные снимки эволюции системы, приходящей в состояние равновесия. (б,в) Проценты адсорбированных на поверхность цепей с разными типами первичных структур сополимеров для (б) ПМА и (в) воды.

Все сополимеры были успешно синтезированы сотрудниками института DWI (г. Ахен, Германия). И для сравнения с результатами моделирования ими же была проведена спектроскопия ядерного магнитного резонанса с вращением образца под магическим углом. Результаты эксперимента и компьютерного моделирования совпадают друг с другом относительно того, как соотносятся адсорбционные способности разных типов первичных структур сополимеров для одного и того же сорта аффинных звеньев (рисунок 11 слева). Для сополимеров с сортом А1 адсорбция

ЧС и ЛГС находится примерно на одном уровне, а для ДБС заметно уступает первым двум. Аналогичные совпадения есть и между результатами эксперимента и предсказаниями от моделирования для сортов А2 и А3. В случае А2 и А3 ранжирование первичных структур одно и то же – ЧС < ЛГС < ДБС. Для случая, когда вода являлась растворителем, были продемонстрированы фотографии успешно стабилизированных дисперсионных систем (рисунок 11 справа).

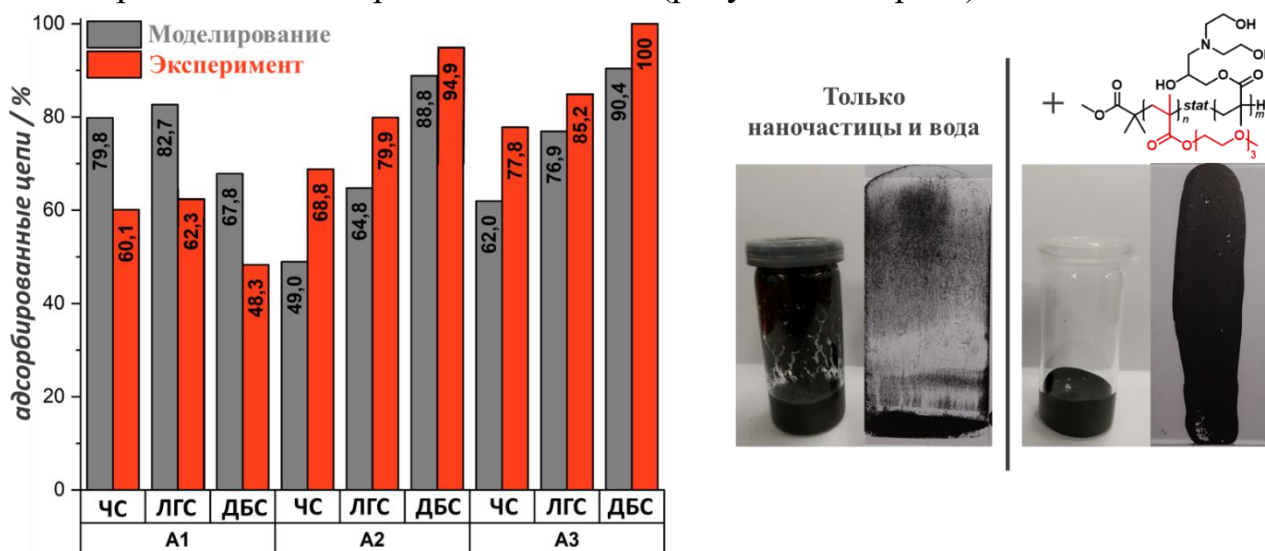


Рисунок 11 – (слева) Сравнение процента адсорбированных на поверхность цепей, полученных экспериментальным путем и моделированием для системы с ПМА растворителем. (справа) Фотографии дисперсионных систем с водой в качестве дисперсионной среды.

ВЫВОДЫ

1. На примере градиентных и диблок-сополимеров определено влияние распределения растворимых и нерастворимых звеньев вдоль по цепи на самоорганизацию макромолекул в сферические мицеллы в селективном растворителе. Установлено, что между эквивалентными по составу градиентными и диблок-сополимерами имеется разница как в средних агрегационных числах, так и в размерах сферических мицелл. Были найдены ключевые различия между конформациями полимерных цепей в мицеллах из сополимеров разных архитектур, благодаря которым сферические мицеллы из градиентных сополимеров оказались более чувствительны к изменению параметров системы. При изучении влияния качества растворителя для нерастворимых звеньев на структуру мицелл из градиентных сополимеров был обнаружен эффект «наматывания» лиофильной короны на ядро, который ранее наблюдался в эксперименте.

2. При изучении самоорганизации в растворах чередующихся, градиентных и диблок-сополимеров продемонстрированы существенные отличия в морфологиях между разными типами их первичных структур. В случае градиентных сополимеров был обнаружен режим «липких» мицелл, при котором из-за агрегации нерастворимых звеньев в коронах сферические мицеллы оказались способными агрегировать друг с другом с образованием цилиндрических агрегатов и везикул. Этот режим не наблюдался в системах с другими архитектурами сополимеров. Благодаря этому режиму агрегаты из градиентных сополимеров оказались более динамичными по сравнению со структурами на основе диблок-сополимеров, т.к. помимо одноцепочечного обмена равновесие поддерживается путем обмена сферическими мицеллами между различными агрегатами.

3. В результате анализа самоорганизации градиентных сополимеров в селективном растворителе предсказаны новые морфологии агрегатов. А именно: многосоставные везикулы и тороидальные мицеллы.

4. При изучении структуры пришитых к поверхности полимерных цепей было обнаружено, что полимерные цепи в планарной щётке могут находиться как в трёхмерной набухшей конформации, так и частично или полностью адсорбироваться на поверхность в зависимости от значений ряда параметров взаимодействия, таких как полимер-поверхность и растворитель-поверхность.

5. Обнаружено явление, при котором растворимые блоки короны адсорбируются на нерастворимое ядро в мицеллах на основе диблок-сополимеров. Показано, что адсорбция-десорбция блоков короны может приводить к необычным эффектам изменения средних агрегационных чисел и морфологии мицелл, которые не могут быть объяснены существующими теориями. При этом степень адсорбции короны зависит от сродства звеньев, составляющих корону и ядро мицеллы диблок-сополимера.

6. Изучено влияние параметров системы на адсорбцию сополимеров с разным типом первичной структуры на твёрдую подложку. Выявлен «негативный» эффект мицеллообразования, существенно замедляющий адсорбцию сополимеров из селективного растворителя на подложку и поверхность твердых наночастиц.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

[A1] Kravchenko V.S. Micelles of Gradient vs Diblock Copolymers: Difference in the Internal Structure and Properties / Kravchenko V.S., Potemkin I.I. // *J. Phys. Chem. B.* — 2016. — Vol. 120. — P. 12211–12217. IF=3,0 (WoS), вклад автора – 0,8

[A2] Kravchenko V.S. Block and Gradient Copoly(2-oxazoline) Micelles: Strikingly Different on the Inside / Filippov S.K., Verbraeken B., Konarev P.V., Svergun D.I., Angelov B., Vishnevetskaya N.S., Papadakis C.M, Rogers S., Radulescu A., Courtin T., Martins J.C., Starovoytova L., Hruby M., Stepanek P., Kravchenko V.S., Potemkin I.I., Hoogenboom R. // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2017. — Vol. 8. — P. 3800–3804. IF=6,0 (WoS), вклад автора – 0,1

[A3] Kravchenko V.S. Self-assembly of Gradient Copolymers in a Selective Solvent. New Structures and Comparison with Diblock and Statistical Copolymers / Kravchenko V.S., Abetz V., Potemkin I.I. // *Polymer* — 2021. — Vol. 235. — P. 124288. IF=4,2 (WoS), вклад автора – 0,8

[A4] Kravchenko V.S. Beyond the Conventional Paradigm of Radial (Normal) Stretching of Tethered Chains. Do Theories of Micellization in Solutions of Block Copolymers Need to Be Revised? / Kravchenko V.S., Portnov I.V., Potemkin I.I. // *Macromolecules* — 2023. — Vol. 56. — P. 7626–7635. IF=5,7 (WoS), вклад автора – 0,7