

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Потёмкин Игорь Иванович

Москва – 2024

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Мицеллообразование сополимеров в селективном растворителе.....	11
1.1.1 Мицеллы диблок-сополимеров.....	12
1.1.2 Мицеллы градиентных сополимеров	15
1.2 Сополимеры на границе раздела двух сред	25
1.3 Методы компьютерного моделирования	30
1.3.1 Диссипативная динамика частиц.....	30
1.3.2 Молекулярная динамика.....	32
ГЛАВА 2. ИЗУЧЕНИЕ И СРАВНЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ МИЦЕЛЛ ИЗ ГРАДИЕНТНЫХ И ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ	36
2.1 Метод моделирования и модель	36
2.2 Сравнение мицелл из ЭГС с мицеллами из ДБС	38
2.3 Сравнение мицелл из ЛГС с мицеллами из ДБС	44
Выводы по главе 2.....	46
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ СОПОЛИМЕРОВ В СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРИТЕ.....	47
3.1 Модель и параметры моделирования	47
3.2 Чередующиеся сополимеры	49
3.3 Диблок-сополимеры	52
3.4 Линейные градиентные сополимеры.....	56
Выводы по главе 3.....	64

ГЛАВА 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛИНЕЙНЫХ ГОМОПОЛИМЕРОВ, ПРИШИТЫХ К ПОВЕРХНОСТИ, И МИЦЕЛЛ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ В СЕЛКТИВНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ	66
4.1 Метод моделирования и модели	66
4.2 Одиночная гомополимерная цепочка, закрепленная у подложки.....	71
4.3 Планарная физическая полимерная щетка	73
4.4 Диблок-сополимеры в селективном растворителе	77
Выводы по главе 4.....	84
ГЛАВА 5. МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ СОПОЛИМЕРОВ НА ТВЕРДУЮ ПОДЛОЖКУ	85
5.1 Модель и метод.....	85
5.2 Адсорбция сополимеров на поверхность.....	90
Выводы по главе 5.....	97
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	98
БЛАГОДАРНОСТИ	100
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	101
ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	102
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	103

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Амфифильные сополимеры, благодаря своей способности к самоорганизации в агрегаты различной структуры и формы, находят широкое применение в адресной доставке лекарств [1, 2], каталитических реакциях [3, 4], композитных материалах [5, 6], создании нанореакторов [7] и как стабилизаторы в дисперсионных системах [8, 9].

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 [10]. 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 [1, 2] или для использования в качестве нанореакторов [7]. 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 [11]. 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.

Цель и задачи исследования

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 обнаружались 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 работы

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 используемыми 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.

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.

Достоверность результатов

Воспроизводимость результатов компьютерных экспериментов и их согласованность с данными, полученными в ходе реальных экспериментов, а также с теоретическими расчетами обеспечивают достоверность результатов диссертационной работы.

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.

Апробация работы

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).

Публикации

Автором опубликованы 4 статьи в высокорейтинговых научных журналах, входящих в список Топ-25% по версии Thomson Reuters.

Структура и объем 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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Мицеллообразование сополимеров в селективном растворителе

Сополимеры – это макромолекулы, звенья которых состоят из двух или более химически различных видов мономеров. Физические свойства сополимеров в основном определяются природой, относительным количеством и расположением звеньев вдоль по цепи. Можно выделить следующие разновидности сополимеров:

- *Чередующиеся сополимеры.* В этих сополимерах звенья из разных мономеров регулярно чередуются вдоль по цепи.
- *Статистические сополимеры.* В этом случае звенья разных типов распределены по цепи в случайном порядке.
- *Блок-сополимеры.* Макромолекулы блок-сополимеров построены из чередующихся последовательностей, «блоков» однотипных звеньев.
- *Градиентные сополимеры.* У таких сополимеров вероятность встретить звено одного и того же типа плавно спадает вдоль по цепи.
- *Привитые сополимеры.* Эти сополимеры состоят из основной цепи и боковых ответвлений, различающихся по составу и/или строению.

Мицеллы из сополимеров привлекают интерес исследователей, т. к. они нашли свое применение в качестве стабилизаторов в дисперсионных системах [12], нанореакторов в каталитических реакциях [13, 14] и «контейнеров» для доставки лекарственных средств [1, 2]. Большинство полимерных мицелл состоит из блок-сополимеров, помещенных в растворитель, который селективен к одному из типов звеньев. Поэтому мицеллам из блок-сополимеров посвящено большое количество исследовательских работ [15, 16]. Не так давно градиентные сополимеры были получены в ходе работ по исследованию методов «живой» полимеризации [11, 17]. Ввиду того, что градиентные сополимеры могут быть экономично получены при помощи

синтеза «в одной колбе» (*англ.* one-pot), их заметно проще и дешевле, чем блок-сополимеры, синтезировать в больших масштабах. По этой причине мицеллообразование в растворах градиентных сополимеров привлекает все больше и больше внимания исследователей.

Настоящий раздел будет посвящен мицеллообразованию градиентных и диблок-сополимеров в селективном растворителе. Ключевым фактором, повлиявшим на выбор диблок- и градиентных сополимеров, является то, что первые в данный момент являются наиболее распространенными, а вторые могут стать одним из вариантов их замены в будущем.

1.1.1 Мицеллы диблок-сополимеров

Диблок-сополимеры – это блок-сополимеры, состоящие из двух разных блоков. Большинство диблок-сополимеров при помещении их в селективный растворитель способны в результате самоорганизации формировать мицеллы. Причем блоки в сополимерах при этом могут быть разного вида: клубок – клубок диблок-сополимеры [10, 18], полукристаллические блок-сополимеры [19, 20], клубок – стержень блок-сополимеры [12, 21, 22].

На рисунке 1.1 показаны модели сферических мицелл для двух разных режимов, которые определяются, исходя из соотношения размеров ядра и короны [23, 24]. В случае, когда корона значительно толще ядра, для описания мицеллы используется модель звезды, еще в этом случае мицеллы называют «волосатыми». Если ситуация противоположна, и ядро значительно больше короны, то реализуется режим «стриженных» мицелл. Чаще всего толщина (размер) ядра или короны зависит от длины сольвофобных или сольвофильных блоков соответственно. Диблок-сополимеры с длинными сольвофильными блоками ($N_{\text{корона}} > N_{\text{ядро}}$, где $N_{\text{корона}}$ и $N_{\text{ядро}}$ – степени полимеризации растворимых и нерастворимых блоков соответственно) самоорганизуются в волосатые мицеллы. А для стриженных мицелл

требуется, чтобы сольвофильные блоки были очень короткими ($N_{\text{корона}} \ll N_{\text{ядро}}$).

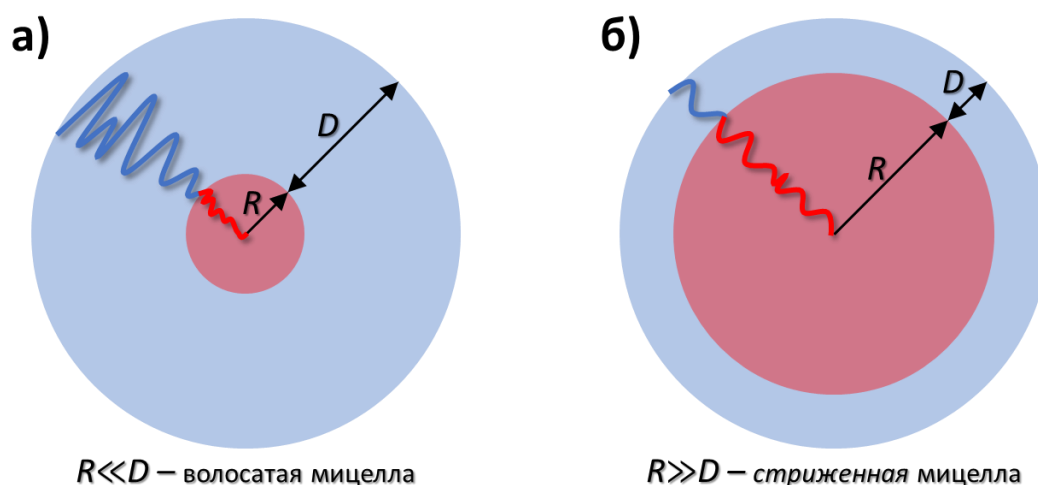


Рисунок 1.1 – Схематичное изображение моделей сферических мицелл для двух режимов.

На рисунке 1.2 показаны возможные структурные переходы для систем с волосатыми и стриженными мицеллами. Для систем с волосатыми мицеллами возможен только один вид перехода (рисунок 1.2а). Этот переход представляет собой мицеллообразование, при котором одиночные молекулы сополимера, находящиеся в растворителе, самоорганизуются в сферические волосатые мицеллы, когда температура, концентрация сополимера или качество растворителя для одного из блоков сополимера выходят за пределы критического значения. Модель закрытой ассоциации была использована для анализа мицеллообразования блок-сополимеров [25]:

$$\ln \text{ККМ} = \frac{\Delta H_m^\theta}{RT} + \text{constant}, \quad (1.1)$$

где ККМ – критическая концентрация мицеллообразования; ΔH_m^θ – изменение энтальпии при мицеллообразовании; T – температура.

Размер волосатых мицелл зависит от степени полимеризации двух блоков. При минимизации свободной энергии были получены следующие скейлинговые соотношения:

$$R \sim N_{\text{ядро}}^{3/5}; \quad (1.2)$$

$$R_M \sim D \sim N_{\text{корона}}^{3/5} N_{\text{ядро}}^{4/25}, \quad (1.3)$$

где R – радиус ядра мицеллы; D – толщина короны; R_M – общий размер мицеллы.

В стриженных мицеллах возможны два вида переходов (рисунок 1.2б). Таким образом, помимо самого мицелообразования, в системах со стриженными мицеллами активно изучаются и различные морфологические переходы [26]. К примеру, исследовательская группа Айзенберга сообщила о наличии множественных морфологических переходов, которые можно наблюдать у стриженных мицелл [18, 27, 28]. Для стриженных мицелл также были получены соотношения размеров:

$$R_M \sim R \sim N_{\text{ядро}}^{2/3}. \quad (1.4)$$

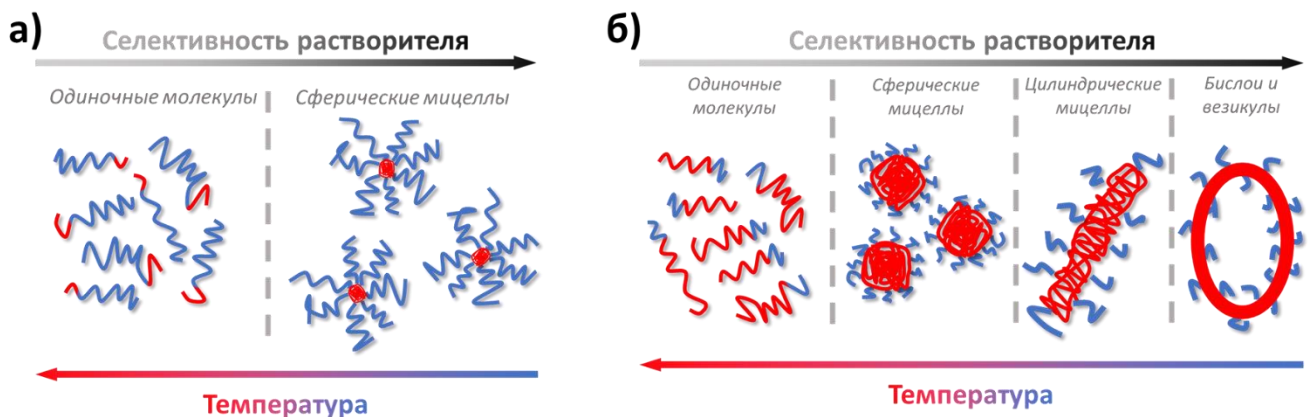


Рисунок 1.2 – Схематичное изображение структурных переходов для систем с волосатыми (а) и стриженными (б) мицеллами.

В отличие от волосатых мицелл, в системах со стриженными мицеллами было обнаружено большое количество различных морфологий, таких, как: сферические мицеллы, цилиндрические мицеллы, везикулы, тороидальные мицеллы, большие компаундные мицеллы и т. д. [18, 27 – 31]. В большинстве случаев среди этих морфологий встречаются сферические мицеллы, цилиндрические мицеллы (а именно червеобразные) и везикулы. Стоит сказать о том, что непосредственно происходили и переходы между различными морфологиями: из сферических мицелл – в цилиндрические (и

обратно) [32], из цилиндрических мицелл – в везикулы [33] и из сферических мицелл – в везикулы [26, 34]. В общем, большинство систем, которые содержат мицеллы из блок-сополимеров, можно описать в рамках модели волосатых и стриженных мицелл [35].

1.1.2 Мицеллы градиентных сополимеров

На сегодняшний день есть ряд экспериментальных работ по исследованию мицеллообразования различных градиентных сополимеров в воде [36–68], органических растворителях [51, 69–76] и диоксиде углерода в сверхкритическом состоянии [77–79]. Помимо этого, существует еще ряд исследований, в которых используются методы компьютерного моделирования [80–82].

Чаще всего в экспериментальных работах градиентные сополимеры синтезируются либо живой катионной полимеризацией [36–51], либо контролируемой живой радикальной полимеризацией, такой, как полимеризация, контролируемая нитроксильными радикалами [52–56, 69], полимеризация с переносом атома [57–61] или полимеризация с обратимым переносом цепи [62–67, 75–79]. Значительное количество структур градиентных сополимеров было получено в результате спонтанного дрейфа состава, обусловленного различиями в реакционной способности сомономеров. Несколько структур с принудительным градиентом были изготовлены полупериодическим способом, при котором контролируется подача сомономеров. Помимо этого, акриловые мономеры использовались для получения градиентных сополимеров в так называемом способе параллельной тандемной живой радикальной полимеризации [68, 73, 74], который сочетает в себе полимеризацию и переэтерификацию [83, 84]. Наиболее часто мицеллы образуются в результате непосредственного растворения градиентных сополимеров в селективном растворителе, однако такой способ подходит только в том случае, когда молекулярная масса мала, и мольная доля

сольвофобных сегментов невелика. Для получения мицелл при высокой молекулярной массе применяется метод с использованием сорастворителя. Тогда полимер сначала растворялся в хорошем растворителе, а затем в раствор добавлялся селективный растворитель. В процессе мицеллообразования градиентные сополимеры проявляют сходное с блок-сополимерами поведение, но при этом имеют отличные от блок-сополимеров структуры и переходы из-за своей особой цепной последовательности.

В мицеллах градиентных и блок-сополимеров можно выделить три элемента – ядро, корону и границу между ними. Наиболее заметное различие между мицеллами градиентных и блок-сополимеров как раз в последнем элементе [47, 48, 50]. Граница между ядром и короной у блок-сополимеров очень четкая и ярко выраженная. Это было показано Шибаямой и другими для градиентных сополимеров, состоящих из 2-метоксиэтилвинилового эфира и 2-этоксиэтилвинилового эфира, где граница раздела диффузная и похожа на границу раздела двухфазной жидкости [47]. Стоит отметить, что в данной диффузной границе есть две особенности. Во-первых, в отличие от бесконечно тонкого слоя у блок-сополимерных мицелл, она имеет определенную толщину. Во-вторых, данный слой одновременно содержит в себе компоненты ядра и короны, причем его состав меняется при продвижении от ядра к короне. Из-за этого у градиентных сополимеров трудно выделить точную границу между ядром и короной. Хэ и его коллеги получили такие мицеллы градиентного сополимера, состоящего из стирола и метилметакрилата, у которых диффузный слой под влиянием внешнего стимула на сегменты короны коллапсировал и сформировал новую границу раздела ядро – корона [76]. Данный процесс был обратимым, и при улучшении качества растворителя происходил деколлапс диффузного слоя. Таким образом, расположение границы раздела ядро – корона у мицелл из градиентных сополимеров может смещаться при изменении как селективности растворителя, так и температуры, что не реализуется у мицелл из блок-сополимеров.

Как уже говорилось выше, для случаев волосатых и стриженных мицелл диблок-сополимеров размеры ядер пропорциональны к $N_{\text{ядро}}$ в степени $3/5$ и $2/3$ соответственно. Это говорит о том, что в волосатых мицеллах блоки, составляющие ядра, более растянуты по сравнению с блоками в ядрах у стриженных мицелл. Получить аналогичные соотношения для мицелл градиентных сополимеров непросто, так как отсутствует четкая граница между ядром и короной. Однако было показано, что цепи в ядрах мицелл из градиентных сополимеров более растянуты, чем у соответствующих мицелл диблок-сополимеров (рисунок 1.3) [65]. По всей видимости, относительно более низкая плотность упаковки сольвофобных сегментов в ядрах мицелл градиентных сополимеров обусловлена включением в их ядра сольвофильных звеньев [81]. Кроме того, ядра мицелл градиентного сополимера обычно слегка набухают из-за того, что содержат некоторое количество растворителя [81].

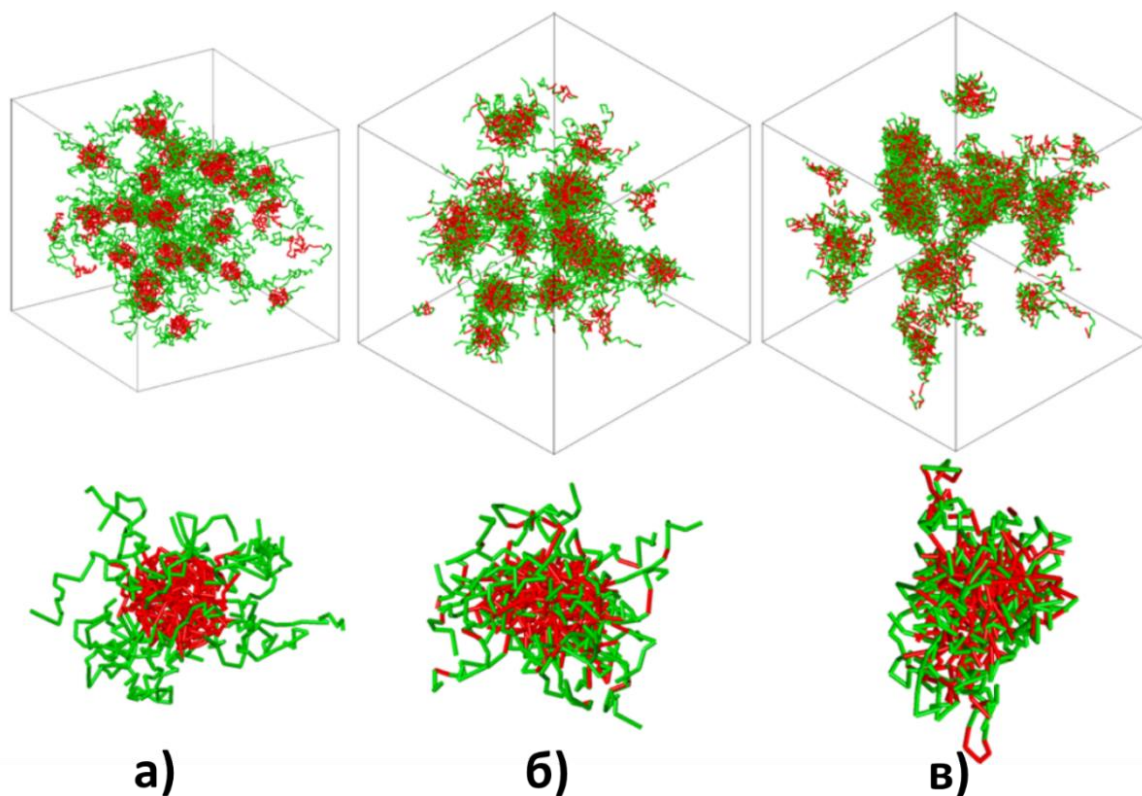


Рисунок 1.3 – Мгновенные снимки систем с диблок-сополимерами (а), градиентными сополимерами (б) и статистическими сополимерами (в) в состоянии динамического равновесия и одиночные мицеллы из них [65].

Еще один важный структурный параметр, изучаемый в мицеллах блок-сополимеров – форма агрегатов. Удивительно, но цилиндрические мицеллы и везикулы достаточно редко наблюдались в ранних работах, посвященных мицеллам градиентных сополимеров, несмотря на то, что подобные формы агрегатов часто встречаются в системах блок-сополимеров. Поэтому в экспериментальных работах получали в основном сферические мицеллы из градиентных сополимеров (рисунки 1.4а и 1.4б) [65, 67]. На тот момент не было еще известно, могут ли другие метастабильные стриженные мицеллы или коацерватные мицеллярные комплексы образовываться в системах с градиентными сополимерами [85]. После того как было проведено исследование большего количества систем, стало ясно, что цилиндрические мицеллы (рисунок 1.4в) все же могут образовываться в системах с градиентными сополимерами, например, такими, как метилокс-азолин с фенил-оксазолином [39] или стирол с метилметакрилатом [75, 76]. В системах с градиентными сополимерами, состоящими из стирола и метилметакрилата [75, 76], и со спиральными градиентными сополимерами [72] наблюдались также и везикулы (рисунки 1.4г–е). Надо отметить, что в системах с градиентными сополимерами, состоящими из метилокс-азолина и фенил-оксазолина, наблюдаются еще и тороидальные мицеллы, и ветвления у цилиндрических мицелл (рисунки 1.4ж и 1.4з), что является нетипичным для мицелл блок-сополимеров [39]. В большинстве экспериментов с градиентными сополимерами использовались низкомолекулярные сополимеры с низкой мольной долей сольвофобных звеньев, что препятствует образованию стриженных мицелл. Поэтому в целях более точной настройки качества растворителя применение смеси растворителей предпочтительнее использования одного селективного растворителя, что помогает в формировании сложных морфологий. Также для создания несферических морфологий использовались методы микрофлюидики. Например, для систем с градиентными сополимерами, состоящими из акриловой кислоты и 2,2,2-трифторэтилметакрилата [63]. Вследствие этого можно сделать вывод о том,

что сферические мицеллы могут быть получены с помощью традиционного способа, где мицеллообразование осуществляется селективным растворителем, а такие морфологии, как цилиндрические мицеллы или везикулы, можно получать из тех же градиентных сополимеров, используя трехмерное микрофлюидное устройство с прямоточной фокусировкой.

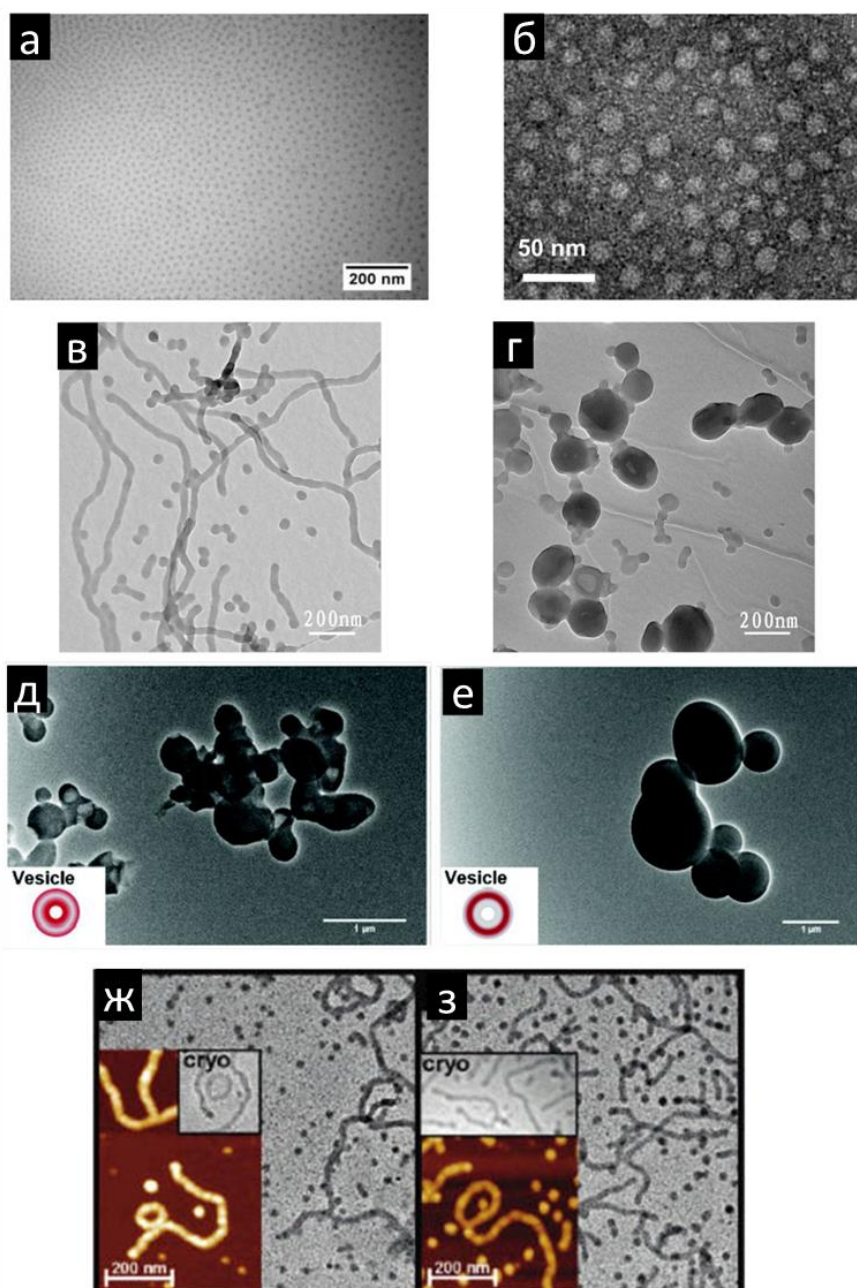


Рисунок 1.4 – Различные морфологии, получаемые в системах с градиентными сополимерами: а – сферические мицеллы из N-изопропилакриламида и винилацетата [67]; б – мицеллы из метакрилата гуанидина и 2,2,2-трифторэтилметакрилата [65]; в, г – цилиндрические мицеллы (в) и везикулы (г) из сополимеров со стиролом и метилметакрилатом [75]; д, е – везикулы [72]; ж, з – тороидальные мицеллы и ветвящиеся цилиндрические мицеллы из метилокс-азолина и фенил-оксазолина [39].

Изменение внешних факторов, в частности, состава растворителя или температуры, может приводить к изменению структуры мицелл или их формы. Эти изменения необходимы для того, чтобы сохранить баланс между энтальпией и энтропией в системе. Таким образом, разные структурные переходы представляют собой разные пути релаксации. В настоящее время выделяют три типа структурных переходов в мицеллярных системах градиентных сополимеров [75]. Первый – это переход между юнимерами (одиночные неагрегированные молекулы полимера) и мицеллами (мицеллообразование и разрушение мицелл), что представляет собой процесс фазового расслоения. Второй происходит за счет сжатия/набухания мицелл градиентного сополимера, что является следствием коллапса или деколлапса звеньев цепи вблизи границы раздела ядро – корона. Третий возникает в результате морфологических переходов при слиянии и разделении мицелл.

Мицеллообразование – наиболее изученный структурный переход в системах с градиентными сополимерами. Так же, как и в случае блок-сополимеров, оно может быть вызвано температурой [43, 44, 46–48, 50, 57, 58, 66, 67], pH [54–56, 61, 71] или изменениями состава растворителя [39, 46, 62, 76]. Энергетический выигрыш при мицеллообразовании у градиентных сополимеров меньше, чем у диблок-сополимеров того же состава [80, 81]. Это справедливо и для фазового расслоения в расплаве [86–88]. Для систем с диблок-сополимерами мицеллообразование зависит от длины сольвофобных блоков и от качества растворителя для этих блоков. Более низкий энергетический выигрыш от мицеллообразования у градиентных сополимеров объясняется меньшей эффективной длиной сольвофобных блоков, поскольку часть сольвофильных звеньев включена в сегменты, находящиеся в ядре мицеллы, а часть сольвофобных при этом распределена в короне. Все это ведет к трем отличительным особенностям мицелл градиентных сополимеров в сравнении с мицеллами блок-сополимеров. Градиентные сополимеры обычно лучше, чем соответствующие блок-сополимеры, растворяются в воде [64], органических растворителях [75] или диоксиде углерода в сверхкритическом

состоянии [78]. Пока есть только одно исключение – это состоящий из метилокс-азолина и фенил-оксазолина градиентный сополимер, который показал более худшую растворимость в воде, чем блок-сополимер того же состава [39]. Авторы работы объясняли это достаточно небольшой длиной сольвофильных блоков.

Вторая особенность связана с тем, что мицеллообразование у градиентных сополимеров «начинается» позже. Влияние на мицеллообразование вида градиента у распределения звеньев разных типов вдоль цепи (скорость спадания, форма кривой спадания и т. д.) изучалось как экспериментально [57, 58], так и теоретически [81]. Критическая температура мицеллообразования у сополимеров, содержащих мономеры НКТР-типа (нижняя критическая температура растворения), была выше при менее выраженном наклоне градиента (рисунок 1.5). По этой причине градиентная сополимеризация является эффективным средством для понижения точки помутнения и хорошим инструментом для управления мицеллообразованием [41, 43, 57, 58]. Исходя из этого, можно сказать, что мицеллообразование в системах градиентных сополимеров определяется не только общей композицией звеньев, но и профилем этой композиции вдоль цепи.

И, наконец, последняя особенность заключается в том, что среднее агрегационное число у мицелл (среднее количество макромолекул, входящих в одну мицеллу) градиентного сополимера меньше, чем у аналогичного по составу диблок-сополимера [80]. Что подтверждается экспериментальными данными, полученными методом динамического светорассеяния [40]. Меньшие значения средних агрегационных чисел мицелл градиентных сополимеров по сравнению с диблок-сополимерами связаны с более короткими сольвофобными блоками. Однако и здесь есть исключения. Исходя из данных динамического светорассеяния и просвечивающей электронной микроскопии в системах с гликополимерами, мицеллы градиентных сополимеров были больше, чем мицеллы соответствующих по составу диблок-

сополимеров [65]. Еще одно исключение наблюдалось для систем со спиральными градиентными сополимерами, где мицеллы градиентных сополимеров всегда имели больший размер [72]. И хотя изображения, полученные просвечивающей электронной микроскопией, показали, что это происходит из-за разницы в морфологиях у градиентных и диблок-сополимеров, все равно остается необъяснимым тот факт, что градиентные сополимеры формируют везикулы, тогда как аналогичные по составу диблок-сополимеры формируют сферические мицеллы. Поэтому авторы выдвинули предположение, что растворимыми могут быть только чистые по составу и достаточно длинные блоки, а любые сополимеры нерастворимы в исследуемой ими системе. В результате, градиентная структура увеличивала эффективную длину сольвофобных блоков.

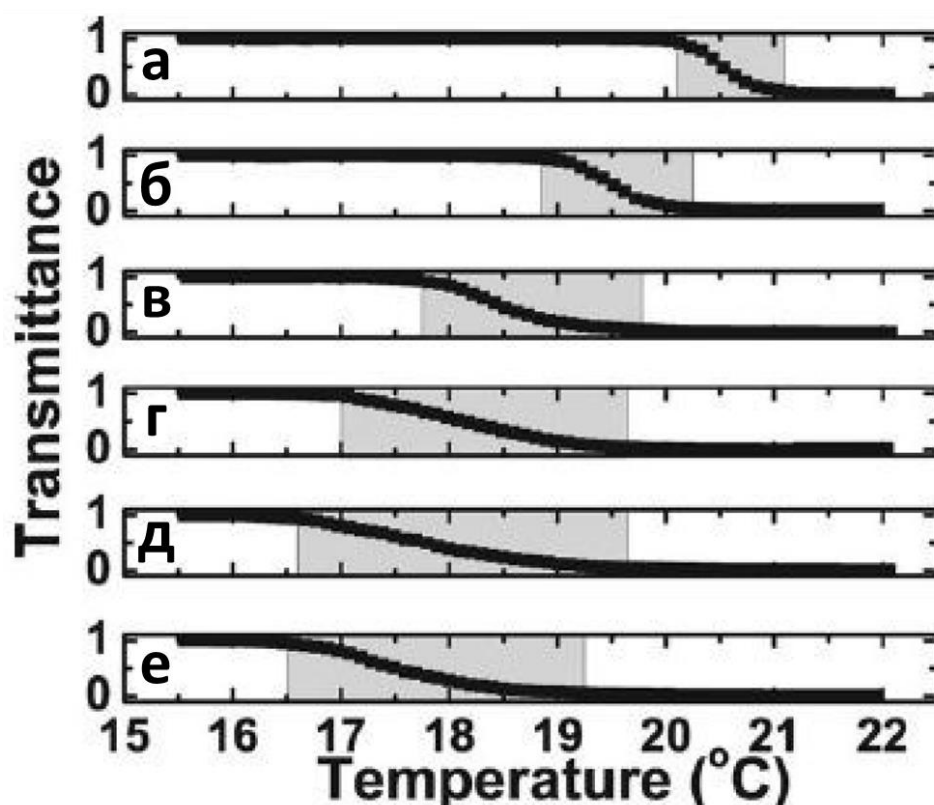


Рисунок 1.5 – Коэффициент пропускания для растворов градиентных сополимеров из 2-гидроксиэтилметакрилата и N,N-диметиламиноэтилметакрилата, имеющих одинаковый состав (общая доля звеньев N,N-диметиламиноэтилметакрилата около 0,65), но разный наклон градиента: а) $\Delta f_d = 0$; б) $\Delta f_d = 0,15$; в) $\Delta f_d = 0,31$; г) $\Delta f_d = 0,39$; д) $\Delta f_d = 0,49$; е) $\Delta f_d = 0,52$. Δf_d – определялась как максимум разницы в композиции между небольшими участками вдоль цепи [57].

Сжатие/набухание мицелл градиентных сополимеров, показанное на рисунке 1.6, впервые было обнаружено в системе с градиентным сополимером 2-этоксипропанолового эфира и 2-метоксиэтилвинилового эфира и отражено в работах Шибаямы и других [47, 50]. Эти сополимеры похожи на полимеры НКТР-типа, т. к. они демонстрируют лучшую растворимость при более низких температурах. При проведении сравнительного исследования с помощью методов динамического светорассеяния и малоуглового нейтронного рассеяния было обнаружено, что размер ядра увеличивается, в то время как общий размер и размер короны мицеллы из градиентных сополимеров уменьшается с ростом температуры. Хотя для систем с мицеллами из аналогичных по составу диблок-сополимеров изменений размеров и структур агрегатов не наблюдалось. Этот эффект авторы назвали «наматыванием» (*англ. reel-in*) и объясняли его тем, что в коронах мицелл градиентных сополимеров при увеличении температуры происходила агрегация находящихся там сольвофобных звеньев.

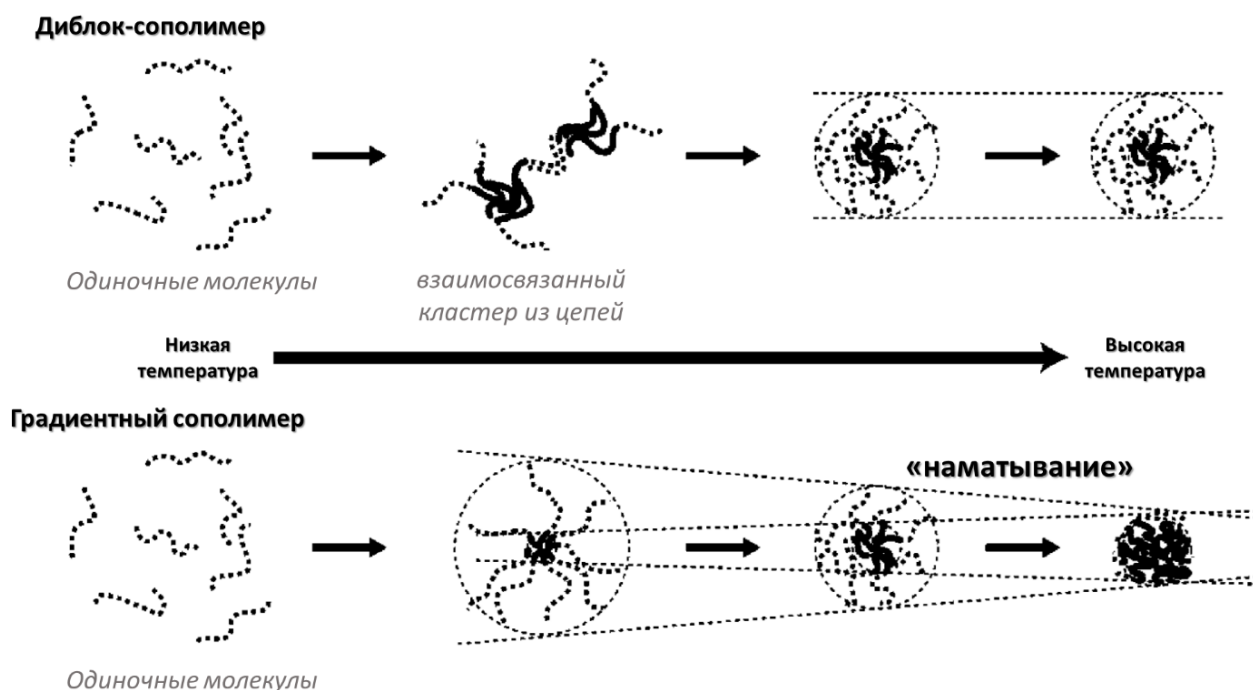


Рисунок 1.6 – Самоорганизация цепей градиентного и диблок-сополимеров в мицеллы и последующий эффект «наматывания», происходящие в водных растворах при температурных изменениях [47].

Сжатие мицелл также наблюдалось и в другой термочувствительной системе с мицеллами из градиентного сополимера – общий размер мицелл уменьшался (по мере увеличения интенсивности рассеяния) с увеличением температуры (рисунок 1.7) [66]. Причем этот эффект становился менее выраженным, когда структура градиентного сополимера смещалась от градиентной – к блочной.

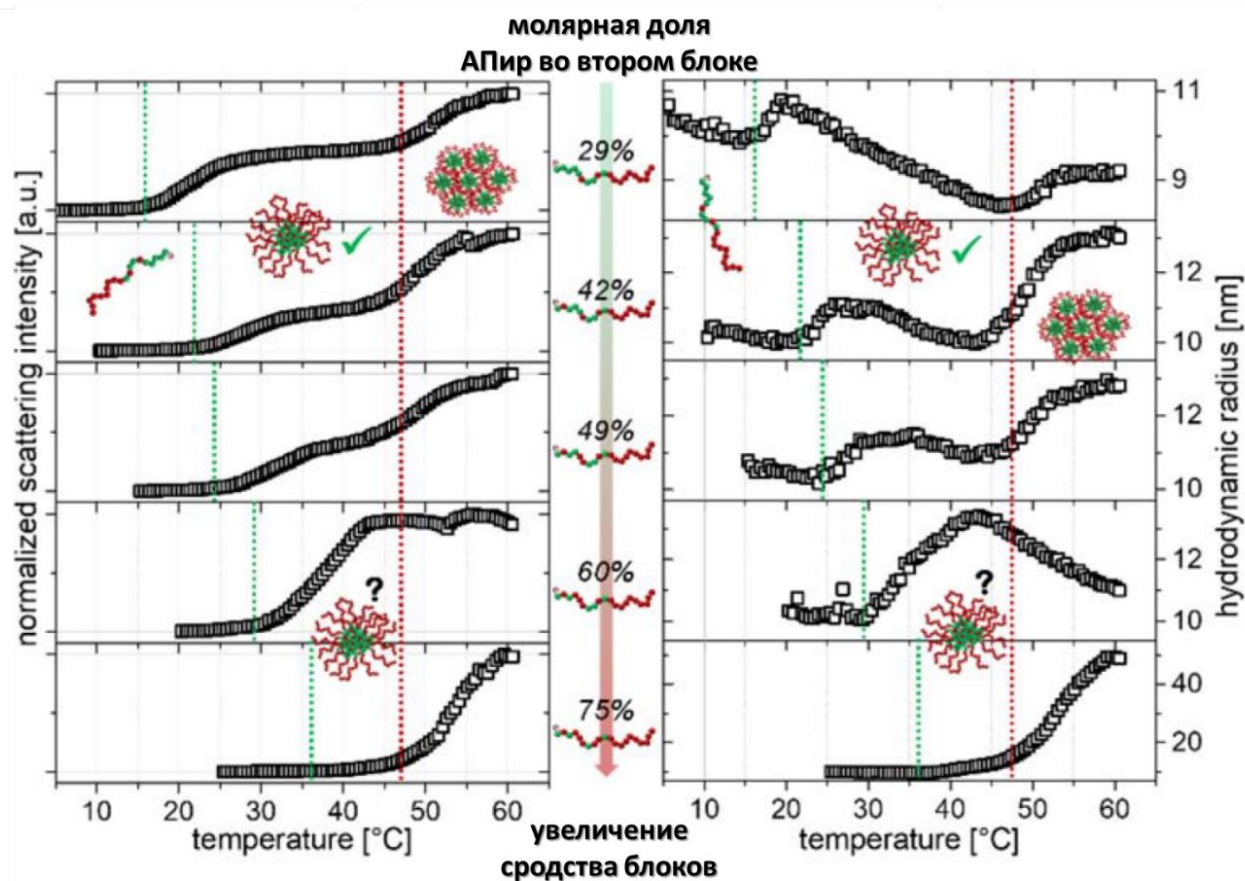


Рисунок 1.7 – Температурные зависимости интенсивности рассеяния (слева) и гидродинамического радиуса (справа) градиентных сополимерных мицелл N-акрилоилпиперидина/N-акрилоилпирролидина с увеличением доли N-акрилоилпирролидина и, как следствие, увеличение средства блоков [66].

В другой работе наблюдался эффект увеличения размера мицелл из градиентного сополимера с заряженной короной при увеличении pH [61]. Однако, исходя из данных ядерного магнитного резонанса (ЯМР), авторы не смогли найти прямых доказательств того, что сколлапсированные сегменты на границе ядра и короны начинают растворяться с увеличением pH. Поэтому в данной системе нет так называемого эффекта наматывания, а изменение

размера происходит за счет вытягивания участков цепей, формирующих корону. Зато методом ЯМР эффект наматывания был обнаружен в мицеллах градиентного сополимера из стирола и метилметакрилата в смесях ацетона и воды [75]. При снижении качества растворителя уменьшалась как мольная доля сольвофобных звеньев в спектрах ЯМР, так и общий размер мицелл, выявленный методом динамического светорассеяния. Обратимость эффекта наматывания показана в работе [76], часть сколлапсировавших звеньев ядра может набухать и переходить в корону. Из сказанного выше следует, что процессом сжатия/набухания можно управлять, изменяя температуру или качество растворителя. А т.к. подобные переходы могут вызывать значительные изменения в размерах набухшей короны, это открывает потенциальные возможности применения такого эффекта для контроля вязкости в неполярных растворителях [69].

1.2 Сополимеры на границе раздела двух сред

Способность блок-сополимеров адсорбироваться на границу раздела двух сред известна достаточно давно [89, 90–92]. Причем агрегатное состояние сред может быть разным. Основной интерес представляют два случая. В первом – граница, образованная двумя несмешивающимися жидкостями, например, микроэмульсия масла в воде [93]. Во втором – это граница между жидкостью и твердым телом. Здесь как пример можно привести всевозможные суспензии. При адсорбции на границу раздела в подобных системах сополимеры могут выполнять роль стабилизаторов, если это – дисперсионные системы, или же просто понижать поверхностное натяжение, если граница проходит между двумя макрофазами.

В первом случае механизм адсорбции блок-сополимера на границу раздела может быть следующим: один тип звеньев блок-сополимера хорошо растворим в первой жидкости и при этом плохо растворим во второй, а другой тип звеньев, наоборот, хорошо растворим во второй жидкости и плохо – в

первой. Благодаря чему блок-сополимеру выгодно располагаться на границе раздела двух жидкостей, т. к. это дает возможность блокам сополимера находиться в той жидкости, в которой они хорошо растворимы. Одновременно с этим блок-сополимер повышает стабильность данной дисперсионной системы, потому что экранирует собой невыгодные контакты между несмешивающимися жидкостями. Кроме того, растворимые блоки могут создавать корону, которая будет представлять собой механический барьер, препятствующий слипанию капель в эмульсии (рисунок 1.8).

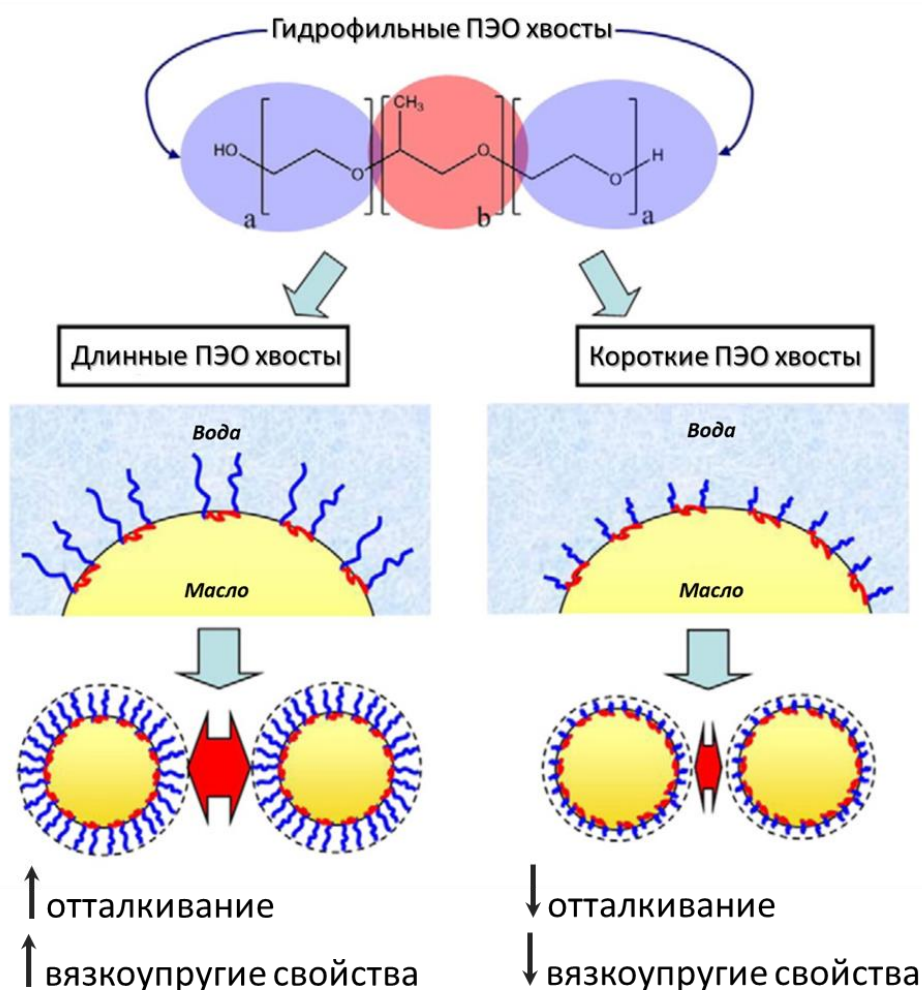


Рисунок 1.8 – Схематическая иллюстрация расположения блок-сополимеров на каплях масла в наноэмульсии и того, как длина блоков из полиэтиленоксида (ПЭО) может влиять на дисперсионную систему [93].

Во втором случае адсорбция блок-сополимеров выглядит немного иначе, т. к. блоки, которые имеют хорошее сродство с твердой поверхностью, адсорбируются на нее, но не проникают внутрь, как это было в варианте

эмульсии. Блоки, растворимые в жидкой среде, образуют набухший приповерхностный слой или корону, то есть здесь все, как в эмульсиях. Если между блоками, которые адсорбировались на поверхность, нет агрегации, то корону из растворимых блоков можно рассматривать как полимерную щетку. Причем пришивка полимерных цепей щетки может быть как химическая, так и физическая.

Начиная с основополагающих работ де Жена [94] и Александра [95], многие усилия исследователей были сосредоточены на конформациях пришитых полимеров [24]. Системы, в которых линейные цепи одним концом достаточно плотно пришиты ковалентными связями к плоским подложкам или коллоидным частицам различной геометрии (например, сферической или цилиндрической), традиционно относят к химическим щеткам [96]. И если цепи физически соединены с поверхностью, т. е. их концы имеют возможность свободно перемещаться по поверхности, то реализуется случай физических щеток. Примерами физических щеток являются: мицеллы и везикулы блок-сополимеров в селективных растворителях [97], нанодомены блок-сополимеров в режиме сильной сегрегации [98] или уже упомянутые системы, где блок-сополимеры адсорбируются на твердую поверхность. Если факт сильного растяжения цепей в щетках (по отношению к непришитым) не вызывал сомнений, то распределение свободных концов было одним из основных вопросов, детально изучавшихся на протяжении десятилетий для систем, где цепи находятся в расплаве [99], хорошем растворителе [100] или парах растворителя [101], включая различные морфологии [102]. Для изучения конформации цепей и их профилей плотности были разработаны подходы, использующие как приближение самосогласованного поля, так и методы скейлинга [100, 103]. Большая часть исследовательских работ, основанных на методе компьютерного моделирования, была направлена на проверку теоретических предсказаний [104–107]. При этом 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.

Это хорошо подтверждается недавними экспериментальными исследованиями водорастворимых поли(N-изопропилметакриламидных) микрогелей, адсорбированных на подложках различной гидрофобности [108, 109]. В частности, было показано, что более гидрофобная поверхность прочно адсорбирует микрогели, что приводит к их сплюснутой конформации. Значит, адсорбция сегментов/субцепей микрогеля на подложке экранирует неблагоприятные контакты вода – подложка. Менее гидрофобная поверхность привела к значительно меньшей деформации микрогеля, а это означает, что на подложку адсорбируется гораздо меньше субцепей [108, 109]. Поэтому при разработке теоретического подхода или компьютерной модели систем с щетками (и не только) необходимо учитывать эффект адсорбции цепи в зависимости от параметров взаимодействия трех компонентов (полимера, подложки и растворителя). Еще более важен этот эффект для физических щеток, т. е. мицелл блок-сополимера в селективном растворителе, особенно если иметь дело с системами, реагирующими на стимулы. Действительно, большинство традиционных теорий мицеллообразования в блок-сополимерных системах (а вероятно, все существующие теории) априори рассматривают радиальное (нормальное) растяжение коронообразующих сегментов и предполагают, что взаимодействия между тремя компонентами (ядром, короной и растворителем) могут быть сведены к единственному коэффициенту натяжения ядро – растворитель, который обычно считается постоянным (и, по сути, «не важным» компонентом теорий). Обоснование такой гипотезы основано на предположении о малой доле коронообразующих сегментов на границе раздела. Однако, как следует из экспериментальных наблюдений для твердых поверхностей [108, 109], повышение селективности растворителя (а точнее, ухудшение растворителя для блоков, образующих ядро) не исключает адсорбции коронообразующих сегментов на поверхность

ядра для минимизации неблагоприятных контактов ядро – растворитель. Кроме того, этот эффект может иметь решающее значение в режиме стриженных мицелл, когда формируются несферические морфологии. В этом случае большая часть коронообразующих сегментов может быть адсорбирована на границе раздела двух фаз, тем самым теоретические предсказания нарушаются. Этот эффект очень важен для всех экспериментальных систем (особенно для стимул-чувствительных), поскольку теоретическое упрощение «очень длинных» блоков не всегда работает в реальных системах, и даже частичная адсорбция растворимых блоков может существенно истощить корону.

Понимание процессов, происходящих в системе при адсорбции блок-сополимера из жидкой среды на твердую подложку, будет полезно при решении некоторых практических задач, например, задачи стабилизации твердых наночастиц в жидкой среде, где они нерастворимы [9, 110 – 112]. Данный способ имеет ряд преимуществ перед другими, в которых наночастицы модифицируются (на поверхность наночастиц помещают заряды или пришивают лиофильные полимеры). Даже сама модификация может оказаться либо слишком дорогой, либо невозможной. С другой стороны, недостатком допустимо считать то, что для реализации этого способа необходимо правильно выбрать химический состав мономеров и архитектуру полимера, а сделать это не всегда просто. Причем надо отметить, что выбор химического состава звеньев полимера и его первичной структуры – не отдельные друг от друга задачи. Для эффективной стабилизации наночастиц полимер должен обладать следующими характеристиками: хорошо прилипать к наночастицам, образовывать после прилипания лиофильную корону вокруг наночастицы [111, 113, 114] и желателно не формировать мицеллы. В соответствии с вышеизложенным, задачу поиска подходящего сополимера, состоящего из двух типов звеньев, можно разбить на два этапа. На первом этапе проводится поиск наиболее оптимальных химических составов звеньев.

А на втором этапе подбирается наиболее подходящая архитектура для сополимера, состоящего из выбранных звеньев.

Полноатомное моделирование хорошо подходит для решения первого этапа задачи, т. к. есть немало работ, в которых описаны методы оценки адсорбционных способностей разных веществ на различные поверхности [115–117]. Кроме того, в отличие от экспериментальных методов, пропадает необходимость в синтезе большого количества разных веществ, что значительно упрощает и ускоряет поиск подходящих для нашей задачи мономеров. Для того чтобы исследовать влияние архитектуры на процесс адсорбции сополимеров, нужно увеличить масштаб исследования, и здесь удобнее отойти от полноатомного моделирования, обратившись к огрубленному.

1.3 Методы компьютерного моделирования

1.3.1 Диссипативная динамика частиц

В настоящем разделе будут рассмотрены особенности моделирования методом диссипативной динамики частиц (ДДЧ). Хугербрюгге и Кельман в своей статье 1992 года [118] впервые предложили метод ДДЧ для использования в мезоскопическом моделировании. Все компоненты физической системы аппроксимируются частицами сферической формы. Причем каждая частица, в зависимости от степени огрубления модели, может представлять собой как группу атомов, так и группу молекул. Каждая такая частица обладает массой m и размером с характерным радиусом r_c . Движение частиц в методе ДДЧ подчиняется законам Ньютона. Результирующая сила, которая действует на частицу ДДЧ, представляет собой сумму четырех сил:

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i} (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R + \mathbf{F}_{ij}^B), \quad (1.5)$$

где \mathbf{F}_{ij}^C – консервативная сила, ответственная за отталкивание через мягкий потенциал, характеризуемый параметром a_{ij} [118]. Чем больше значение a_{ij} , тем сильнее отталкивание между i -ой и j -ой частицами. \mathbf{F}_{ij}^D и \mathbf{F}_{ij}^R представляют собой диссипативные и случайные силы, соответственно, они выполняют роль термостата. \mathbf{F}_{ij}^B – это сила, описывающая взаимодействие связанных звеньев, благодаря ей частицы удерживаются вместе в макромолекуле. Сумма рассчитывается по всему количеству частиц в системе. Первые три слагаемые в уравнении (1.5) действуют только в пределах определенного радиуса обрезки r_c . Эти слагаемые задаются следующими выражениями:

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij}(1 - r_{ij})\bar{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} < 1; \\ 0, & r_{ij} \geq 1, \end{cases} \quad (1.6)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\lambda[\omega(r_{ij})]^2(\mathbf{v}_{ij} \cdot \bar{\mathbf{r}}_{ij})\bar{\mathbf{r}}_{ij}, \quad (1.7)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \sigma\omega(r_{ij})\xi_{ij}\Delta t^{-\frac{1}{2}}\bar{\mathbf{r}}_{ij}, \quad (1.8)$$

где $\bar{\mathbf{r}}_{ij} = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)/r_{ij}$ – единичный вектор, направленный от j -ой к i -ой частице; $\omega(r_{ij}) = (1 - r_{ij})$ – представляет собой весовую функцию, которая обращается в ноль при $r_{ij} \geq 1$; $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$ – относительная скорость частиц i и j ; ξ_{ij} – гауссов белый шум, который удовлетворяет условиям $\langle \xi_{ij}(t) \rangle \geq 0$ и $\langle \xi_{ij}(t)\xi_{i'j'}(t') \rangle \geq (\delta_{ij}\delta_{i'j'} + \delta_{ij'}\delta_{i'j})\delta(t - t')$; Δt – временной шаг моделирования.

Сила \mathbf{F}_{ij}^B , ответственная за связи между частицами, описывается гармоническим потенциалом:

$$E_{ij}^B = \frac{1}{2}k_S(r_{ij} - r_0)^2, \quad (1.9)$$

где k_S – коэффициент жесткости; r_0 – равновесная длина связи.

При классическом подходе ДДЧ сохраняется импульс для каждой пары частиц. Поэтому для удовлетворения условий флуктуационно-

диссипационной теоремы должно выполняться соотношение $\sigma^2 = 2k_B T \lambda$ [119], в то время как значение λ устанавливается равным 4,5 для приемлемой скорости уравнивания температуры. Все величины измеряются в единицах массы частицы – m , тепловой энергии – $k_B T$ и радиуса обрезки потенциала взаимодействия – r_c . Для удобства величины фиксированы следующим образом: $m = k_B T = r_c = 1$, из-за чего характерный временной масштаб определяется как $\tau = r_c(m/k_B T)^{1/2}$ и также равен 1 [119]. При установке стандартного значения плотности частиц $\rho = 3$ параметры взаимодействия a_{ij} (в единицах $k_B T/r_c$) могут быть выражены через параметр Флори-Хаггинса χ_{ij} линейным соотношением [119]:

$$a_{ij} = a_{ii} + \text{const} \chi_{ij}, \quad (1.10)$$

где a_{ii} – параметр, отвечающий за взаимодействие между частицами одного типа. Значение константы может принимать разные значения: например, при взаимодействии между частицами полимера – 3,27, а при взаимодействии между частицами низкомолекулярных жидкостей – 3,5. В случае $a_{ij} = a_{ii}$ параметр Флори-Хаггинса χ_{ij} обращается в ноль, что соответствует равенству второго вириального коэффициента 0,5 в модели Флори-Хаггинса.

1.3.2 Молекулярная динамика

Помимо уже упомянутого в настоящей работе моделирования ДДЧ, в качестве инструмента исследования использовано компьютерное моделирование методом молекулярной динамики частиц. Причем, исходя из тематики поставленных задач, была выбрана наиболее подходящая версия молекулярной динамики – броуновская динамика (БД). Данная версия основывается на уравнении Ланжевена. В уравнении Ланжевена ускорение броуновской частицы зависит от трех слагаемых: систематической силы, силы вязкого трения и вклада от случайной силы. Два последних слагаемых позволяют «заменить» молекулы растворителя, в котором находится

исследуемый полимер. Благодаря чему при расчете динамики подобных систем не надо тратить вычислительные мощности на обсчет движения молекул растворителя. Что, несомненно, позволяет облегчить моделирование исследуемых систем. Кроме того, существует еще одно полезное преимущество, связанное с тем, что при достаточно большом коэффициенте трения можно использовать больший шаг интегрирования по времени, а это также ускоряет расчеты. Уравнение в броуновской динамике для каждой i -ой частицы в системе имеет следующий вид:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}^c + \mathbf{F}_i^f + \mathbf{F}_i^r, \quad (1.11)$$

где m – масса частицы; \mathbf{F}_{ij}^c – консервативная сила, представляющая собой силу взаимодействия между i -ой и j -ой частицами; \mathbf{F}_i^f – сила трения, которая пропорциональна скорости движения частицы; \mathbf{F}_i^r – случайная сила.

Благодаря описанным выше особенностям Броуновскую динамику достаточно часто используют в моделированиях огрубленных моделей. В таких моделях одной частице в системе, имеющей специально подобранный потенциал, может соответствовать несколько атомов или даже несколько звеньев полимерной цепи. Подобное огрубление позволяет значительно увеличить пространственные и временные масштабы моделируемой системы. Если еще принять во внимание упомянутый факт неявного учета молекул растворителя, то Броуновская динамика представляется достаточно эффективным и мощным инструментом в руках исследователя.

Для расчета консервативной силы между частицами в БД используются различного рода потенциалы. Наиболее распространенный из них – потенциал Леннард-Джонса [123]. Он позволяет описывать парные взаимодействия между атомами или группами атомов и имеет следующий вид:

$$U_{ij}^{LJ} = \begin{cases} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], & r_{ij} < r_{cut}; \\ 0, & r_{ij} > r_{cut}, \end{cases} \quad (1.12)$$

где r_{ij} – радиус-вектор между i -ой и j -ой частицами; σ – диаметр частицы; ε_{ij} – параметр, определяющий взаимодействие между частицами; r_{cut} – радиус обрезки потенциала. На расстоянии меньшем, чем диаметр частицы, потенциал Леннард-Джонса положительный, частицы в этом случае отталкиваются друг от друга, что соответствует наличию у них исключенного объема. На расстояниях, превышающих диаметр, потенциал отрицательный с минимумом в точке $r_{ij} = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$. Данная особенность, например, может описывать взаимодействия Ван-дер-Ваальса. Радиус обрезки потенциала является важным параметром, т. к. на больших расстояниях значение потенциала близко к нулю, и обрезка потенциала позволяет без значительной погрешности в расчетах сэкономить на вычислительных мощностях.

Кроме уже упомянутых видов взаимодействий, которые задаются потенциалом Леннард-Джонса, химические связи в настоящей работе будут описываться потенциалом конечно растяжимой нелинейной пружины (*англ.* FENE – Finite Extensible Nonlinear Elastic) [123]:

$$U_{ij}^{FENE} = -\frac{1}{2}kR_0^2 \ln\left(1 - \frac{r_{ij}^2}{R_0^2}\right) \quad (1.13)$$

где k – коэффициент жесткости пружины; R_0 – максимальная длина, на которую может растянуться пружина. Кроме того, в ряде случаев при моделировании жесткоцепных полимеров дополнительно могут использоваться потенциалы на углы между соседними связанными частицами. Однако в рамках диссертационной работы будет рассматриваться только случай гибких цепей.

Моделирование БД, так же, как и моделирование ДДЧ, проводилось с использованием программного обеспечения с открытым исходным кодом

LAMMPS [124]. Расчеты велись с использованием канонического ансамбля, в котором сохраняется количество частиц и средняя энергия. Программа OVITO (*англ.* Open Visualization Tool) [125] использовалась для расчета агрегационных чисел кластеров, полученных из полимеров, площади поверхности лиофобных ядер мицелл и отрисовки мгновенных снимков исследуемых систем.

ГЛАВА 2. ИЗУЧЕНИЕ И СРАВНЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ МИЦЕЛЛ ИЗ ГРАДИЕНТНЫХ И ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Эта глава открывает первый основной раздел изложенных в диссертации результатов, посвященный самоорганизации сополимеров. В главе рассмотрена самоорганизация в растворах градиентных и диблок-сополимеров. Продемонстрировано различие между мицеллообразованием этих видов сополимеров. Кроме того, проанализированы структурные особенности строения мицелл из разных сополимеров. Результаты моделирования градиентных сополимеров на качественном уровне повторили эффекты, наблюдаемые в экспериментах, описанных в литературе.

2.1 Метод моделирования и модель

Описанное в настоящей главе моделирование было выполнено методом БД. Выбор метода обусловлен тем, что для изучения различий в структурах сферических мицелл из сополимеров предпочтительнее анализировать мицеллы, сформированные из сравнительно длинных сополимерных цепочек. Ячейки моделирования для таких систем должны быть достаточно большими, т. к. сферические мицеллы, имеющие набухшую корону из длинных лиофильных блоков, будут занимать много пространства в ячейке моделирования. В методе ДДЧ молекулы растворителя представлены в явном виде, из-за чего эффективность метода снижается при моделировании сравнительно больших систем с малой долей растворенного вещества. Именно поэтому в текущей главе настоящей работы будет использоваться метод моделирования с неявным растворителем.

Были рассмотрены два типа первичных структур градиентного АВ сополимера. В первом вероятность встретить звено одного сорта экспоненциально спадала при продвижении вдоль 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, приходящееся на одну цепочку. В моделировании средняя доля нерастворимых звеньев в системе всегда была меньше доли растворимых, $f = 0,23; 0,3; 0,35$. Этот параметр определяется как отношение N_A к общему числу звеньев в одной цепи. Такой выбор первичной структуры позволяет моделировать достаточно длинные полимерные цепи, которые самоорганизуются в мицеллы с достаточно малым агрегационным числом (количеством полимерных цепей в одной мицелле). С другой стороны, агрегационное число для диблок-сополимеров (ДБС) в селективных растворителях зависит не только от доли звеньев, но и пропорционально контурной длине цепей [50]. Поэтому, чтобы иметь возможность сравнить два сорта мицелл, учитывалось «среднее» количество звеньев сорта А, приходящихся на одну цепочку, при общей длине цепи $N = 166$. Число макромолекул в ячейке моделирования линейных размеров $L_x = L_y = L_z = 100\sigma$ составляло $n = 80$.

Второй тип первичной структуры был так называемым линейным градиентным сополимером (ЛГС): доли звеньев сорта А и В линейно уменьшаются и увеличиваются вдоль цепи соответственно [126]. Средние доли звеньев сортов А и В в таком сополимере составляют $f = 0,5$, а агрегационное число мицелл ЛГС больше, чем в случае асимметричного ЭГС, если мицеллы образованы цепочками одинаковой длины, $N = 166$. Поэтому, чтобы получить удовлетворительное количество мицелл с равновесным агрегационным числом в ячейке моделирования, были рассмотрены более короткие полимерные цепи, $N = 56, 72, 90$ и 110 . Число цепей в ячейке моделирования с линейными размерами $L_x = L_y = L_z = 180\sigma$ составило $n = 150$. Агрегационная способность как ЭГС, так и ЛГС сравнивалась с

эквивалентными ДБС. Эквивалентность означает, что количество растворимых и нерастворимых звеньев в ДБС такое же, как в ЭГС и ЛГС [127].

Для определения сил между взаимодействующими звеньями сополимеров использовались потенциалы Леннард-Джонса (уравнение 1.12) и FENE (уравнение 1.13). Радиус обрезки потенциала Леннард-Джонса составлял $r_{cut} = 2,5$. Жесткость и максимальная длина потенциала FENE составляли $k = 10 \varepsilon / \sigma^2$ и $R_0 = 1,3\sigma$ соответственно. Параметры взаимодействия звеньев сорта В друг с другом и со звеньями сорта А не изменялись и составляли $\varepsilon_{VV} = \varepsilon_{AV} = 0,01\varepsilon$, что соответствовало отталкиванию за счет исключенного объема. Т. е. качество растворителя для звеньев сорта В всегда было хорошим. Системам давалось 10^8 шагов, чтобы достичь состояния равновесия.

2.2 Сравнение мицелл из ЭГС с мицеллами из ДБС

Мгновенные снимки систем для различных значений параметра взаимодействия селективных звеньев сорта А (ε_{AA}) показаны на рисунке 2.1. Этот параметр количественно определяет силу притяжения звеньев сорта А, которая приводит к образованию мицелл. Чем больше параметр, тем сильнее притяжение (тем хуже растворитель для звеньев сорта А). Мицеллы ДБС и ЭГС показаны в левом и правом столбцах рисунка 2.1 соответственно. Хорошо видно, что среднее агрегационное число мицелл Q зависит от первичной структуры сополимера и селективности растворителя (ε_{AA}). Агрегационное число растет с увеличением ε_{AA} для обоих типов сополимеров. Однако мицеллы ЭГС всегда меньше, чем мицеллы ДБС (при фиксированном значении ε_{AA}), и эта разница усиливается с увеличением ε_{AA} .

Более подробную информацию об изменении в агрегационных числах при изменении параметров системы можно получить из рисунка 2.2а. На этих рисунках показаны зависимости среднего агрегационного числа мицелл из

ДБС и ЭГС от параметра ε_{AA} . Из зависимостей виден очень быстрый рост Q с ростом ε_{AA} для ДБС. Например, увеличение агрегационного числа Q мицелл ДБС в 4 раза (с 9 до 40) достигается при изменении ε_{AA} от $0,6\varepsilon$ до $0,8\varepsilon$. С другой стороны, агрегационные числа мицелл ЭГС в этом диапазоне практически не изменяются (от 4 до 6), несмотря на одинаковое количество нерастворимых звеньев сорта А.

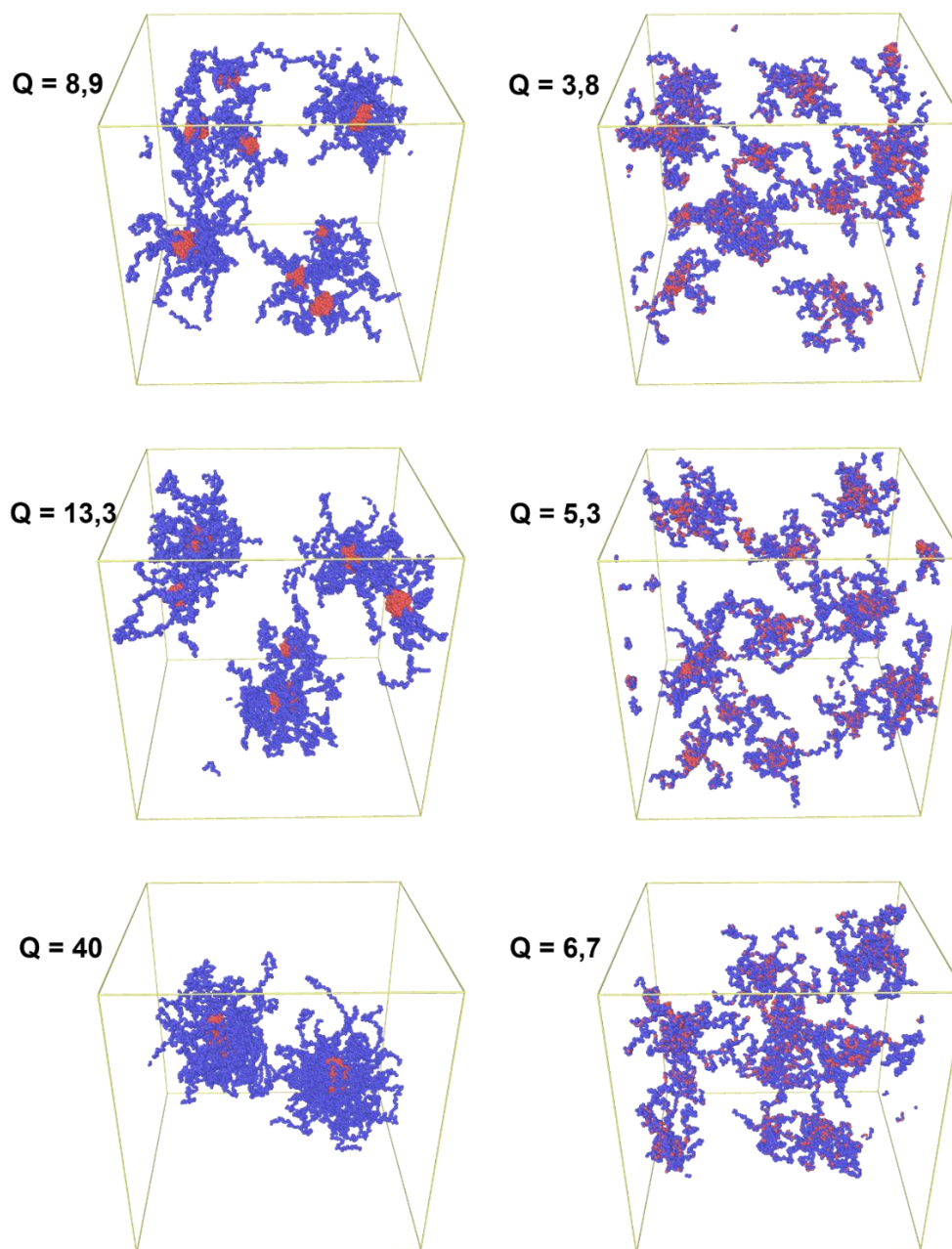


Рисунок 2.1 – Мгновенные снимки систем с ДБС (слева) и ЭГС (справа) после 10^8 шагов моделирования при различных значениях параметра взаимодействия $\varepsilon_{AA} = 0,6\varepsilon ; 0,7\varepsilon$ и $0,8\varepsilon$ (сверху – вниз). Средняя доля селективных (красных) звеньев составляет 0,3. Q – среднее агрегационное число мицелл.

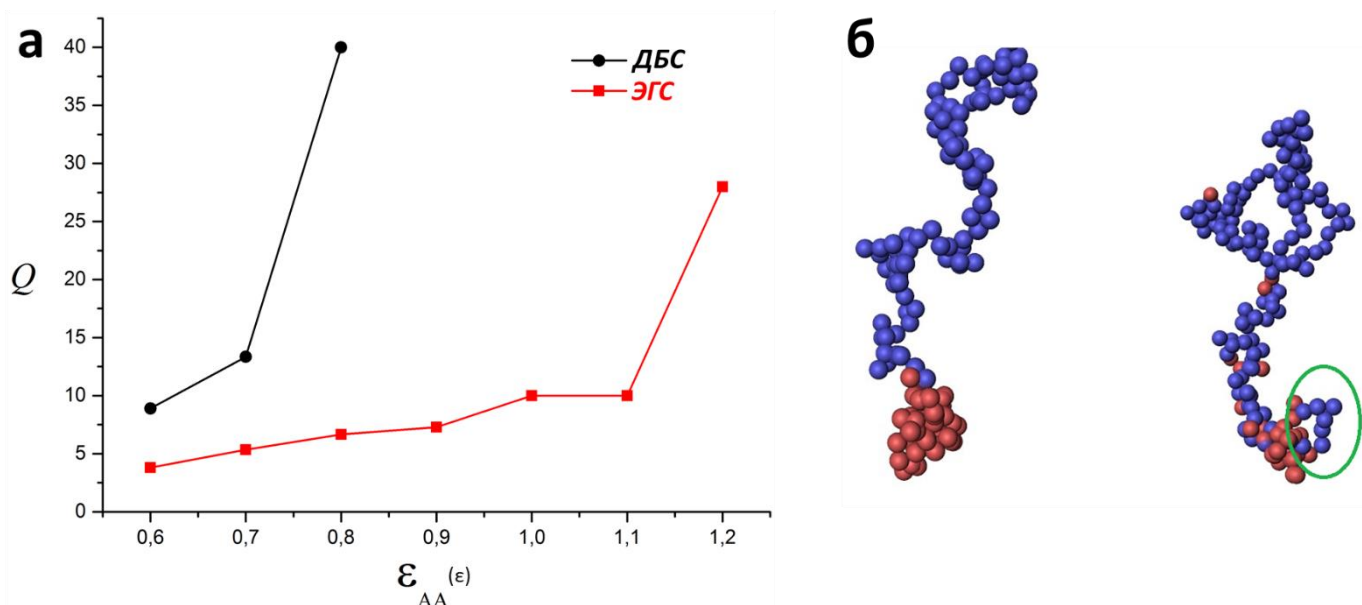


Рисунок 2.2 – (а) Зависимость среднего агрегационного числа мицелл из ДБС и ЭГС от параметра взаимодействия ε_{AA} . Доля нерастворимых звеньев сорта А составляет 0,3. (б) Типичные конформации диблок-сополимера (слева) и сополимера с экспоненциальным градиентом (справа) в соответствующих мицеллах. Зеленый овал отмечает петлю, образованную растворимым блоком вблизи границы ядро – корона.

Существуют как минимум две физические причины различия в агрегационных числах. Чтобы прояснить их, на рисунке 2.2б показаны типичные конформации одиночных цепей в мицеллах ДБС и ЭГС. Нерастворимые (красные) и растворимые (синие) звенья хорошо разделены внутри мицелл из ДБС. Напротив, цепь ЭГС может формировать петли вблизи границы раздела ядро – корона, и некоторые растворимые звенья присутствуют в ядре из-за особенностей первичной структуры градиентного сополимера. Таким образом, если сравнить площадь границы раздела ядро – корона для этих двух цепей, можно заметить, что площадь ЭГС больше, чем площадь ДБС из-за петли(ель). В результате чего среднее агрегационное число будет меньше. Увеличение притяжения между звеньями сорта А (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). Однако в случае градиентного сополимера существуют два конкурирующих эффекта, которые

замедляют увеличение Q с увеличением ε_{AA} . С одной стороны, усиление притяжения между звеньями сополимера приводит к уменьшению площади границы раздела ядро – корона (как в случае ДБС). С другой стороны, все больше и больше нерастворимых звеньев сорта А, находящихся в короне, «засасываются» в ядро с образованием дополнительных петель на границе раздела и увеличением межфазной площади поверхности. Эти два эффекта практически компенсируют друг друга, и агрегационное число слабо меняется, по крайней мере, в диапазоне $\varepsilon_{AA} = 0,6\varepsilon \leftrightarrow 1,1\varepsilon$ (рисунок 2.2а).

Вторая причина, из-за которой агрегационные числа мицелл ЭГС меньше, чем у мицелл ДБС, заключается в разнице длины блоков, образующих ядро. ДБС всегда имеет более длинный ядрообразующий блок, чем ЭГС (некоторые нерастворимые звенья расположены в короне). В результате агрегационное число, пропорциональное длине нерастворимого блока [128], становится меньше.

Влияние средней доли нерастворимых звеньев в одной цепочке (f) на агрегационное число показано на рисунке 2.3. В соответствии с теоретическими предсказаниями [128], Q мицелл из ДБС является возрастающей функцией f для всех значений ε_{AA} (рисунок 3.3 слева). С другой стороны, агрегационное число мицелл из ЭГС слабо зависит от f (0,23; 0,3 и 0,35), по крайней мере, в диапазоне $\varepsilon_{AA} = 0,6\varepsilon \leftrightarrow 0,9\varepsilon$, где мицеллы из ДБС демонстрируют значительный рост с увеличением f . Такое поведение мицелл ЭГС можно объяснить образованием петель на границе ядро – корона.

Внутреннюю структуру мицелл из ДБС и ЭГС можно количественно оценить по зависимости концентрации растворимых и нерастворимых звеньев от расстояния до центра масс мицеллы r (рисунок 2.4). Кривые были получены путем усреднения по полярным и азимутальным углам в сферических координатах, так что профили плотности сферически симметричны.

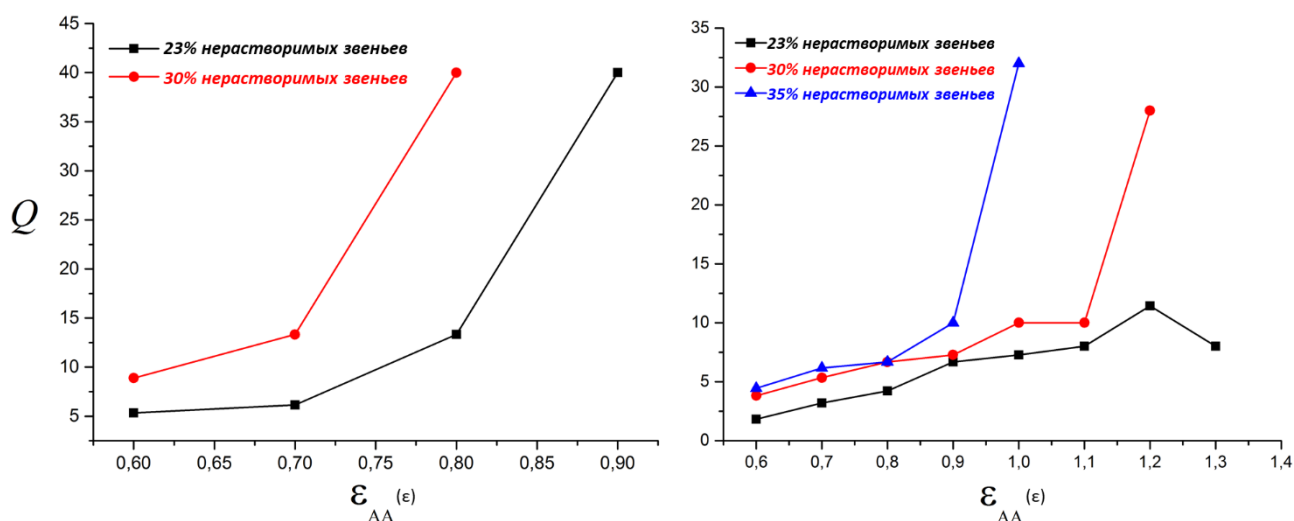


Рисунок 2.3 – Зависимости среднего агрегационного числа мицелл из ДБС (слева) и ЭГС (справа) от параметра взаимодействия ϵ_{AA} для разного содержания нерастворимых (А) и растворимых (Б) звеньев в одной цепи.

Пунктирные линии на рисунке 2.4 соответствуют постепенному спаду концентрации нерастворимых групп, образующих ядро (красные), и слабо изменяющейся концентрации коронообразующих блоков (синие) в мицеллах диблок-сополимера. Напротив, в мицеллах ЭГС наблюдается более быстрый концентрационный спад нерастворимых групп (ядро мицеллы меньше, чем в случае диблок-сополимера). Концентрация растворимых групп не равна нулю в ядре мицеллы ЭГС и имеет максимум.

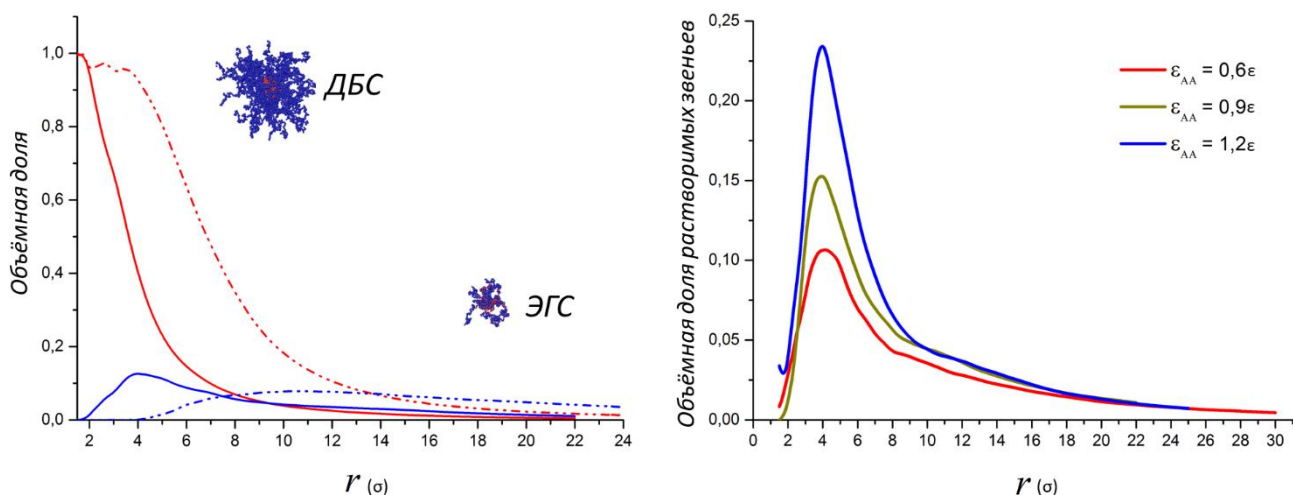


Рисунок 2.4 – (слева) Зависимости объемной доли нерастворимых (красный) и растворимых (синий) звеньев от расстояния r от центра масс мицелл: мицелл ЭГС (сплошная) и ДБС (пунктир). $f = 0,3$, $\epsilon_{AA} = 0,8\epsilon$. Моментальные снимки одиночных мицелл демонстрируют разницу в размерах. (справа) Зависимости объемной доли растворимых звеньев в ЭГС от r при разных значениях параметра взаимодействия ϵ_{AA} .

Этот максимум – результат образования петель на границе ядро – корона. Образующиеся петли обогащают интерфейс растворимыми звеньями. Высота пика чувствительна к притяжению между нерастворимыми звеньями: чем сильнее притяжение, тем выше пик (рисунок 2.4 слева). Это означает, что более сильное притяжение приводит к тому, что в ядро попадает все больше и больше звеньев сорта А, иногда образуя несколько петель на одну цепочку. Подобный пик был предсказан для планарных щеток с использованием метода самосогласованного поля [126]. Затягивание звеньев короны в ядро, которое может сопровождаться слабым увеличением числа агрегации, объясняет эффект наматывания [47], при котором происходило уменьшение размера мицелл градиентного сополимера из-за повышения температуры. На рисунке 2.5 показано одновременное уменьшение размера мицелл ЭГС с увеличением параметра взаимодействия ϵ_{AA} (ухудшение качества растворителя) и характерные моментальные снимки этих мицелл, демонстрирующие различие в структуре – увеличение притяжения между нерастворимыми звеньями ведет к более компактной короне.

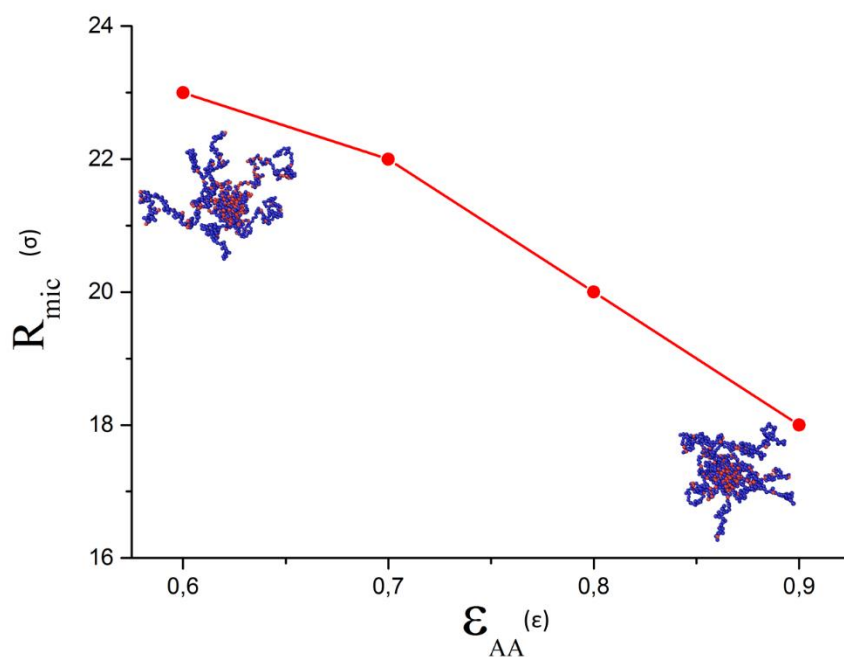


Рисунок 2.5 – Зависимость размера мицеллы из ЭГС от параметра взаимодействия ϵ_{AA} при $f = 0,3$.

2.3 Сравнение мицелл из ЛГС с мицеллами из ДБС

Поведение ЛГС в селективных растворителях качественно аналогично поведению ЭГС. Так, например, с ростом значения параметра взаимодействия ε_{AA} увеличивается разница в среднем агрегационном числе мицелл из ДБС и ЛГС (рисунок 2.6). Молекулы ЛГС не агрегируют до $\varepsilon_{AA} = 0,5\varepsilon$, поскольку они короче молекул ЭГС (56 против 166 звеньев), а количество сольвофобных звеньев в цепи ЛГС меньше. Дальнейшее увеличение ε_{AA} от $0,6\varepsilon$ до $0,8\varepsilon$ приводит к резким изменениям в Q : от 15 до 20 (ЛГС) против от 20 до 78 (ДБС).

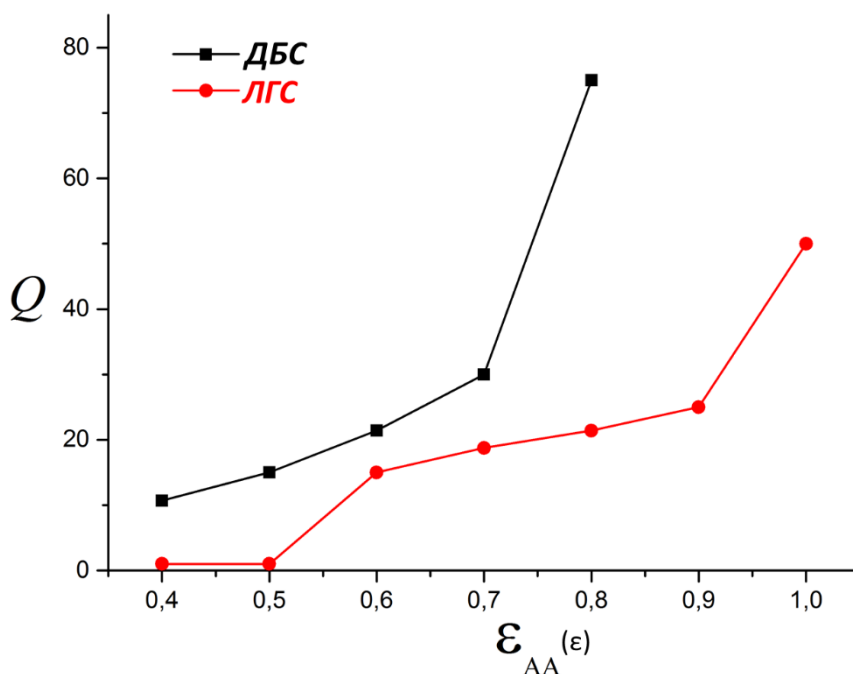


Рисунок 2.6 – Приведены зависимости среднего агрегационного числа мицелл, состоящих из ДБС (черные квадраты) и ЛГС (красные круги) от параметра взаимодействия ε_{AA} . Средняя доля нерастворимых звеньев в цепочке сополимера составляет 0,5, общее количество звеньев в цепи $N = 56$.

Мгновенные снимки наиболее типичных мицелл из ЛГС представлены на рисунке 2.7а. 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. Видно

отчетливое разделение между ядром и короной в мицеллах ДБС, 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 продемонстрирована на рисунке 2.7б 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) [127].

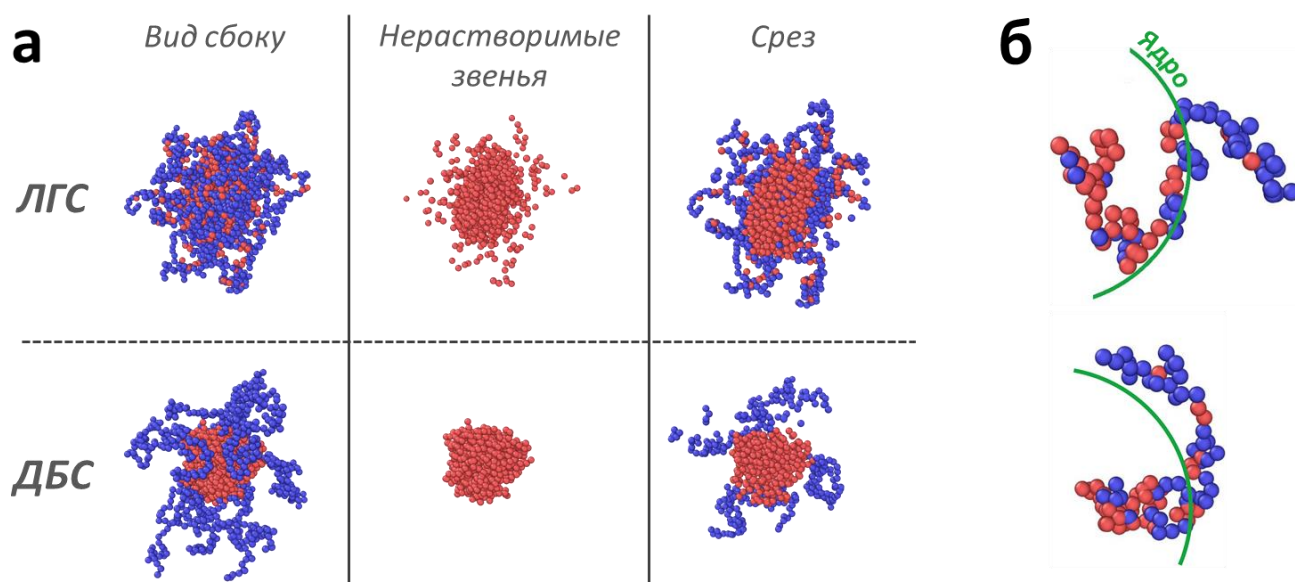


Рисунок 2.7 – (а) Типичные снимки мицелл ЛГС (верхний ряд) и ДБС (нижний ряд). Вид сбоку, распределение нерастворимых звеньев и поперечное сечение через центр масс показаны на левом, среднем и правом изображениях соответственно. ЛГС: $N = 90$; $\epsilon_{AA} = 0,7\epsilon$. ДБС: $N = 80$; $\epsilon_{AA} = 0,5\epsilon$. (б) Наиболее типичные конформации цепей ЛГС в мицеллах. $N = 90$; $\epsilon_{AA} = 0,7\epsilon$. Зеленая линия показывает воображаемую границу ядра.

Выводы по главе 2

Влияние распределения мономеров (градиент или блок) на структуру мицелл и самоорганизацию макромолекул в селективных растворителях было исследовано с использованием метода броуновской динамики. Показано, что размер и агрегационное число мицелл градиентного сополимера меньше, чем у эквивалентных мицелл диблок-сополимера. Эквивалентность означает, что количество сольвофобных и сольвофильных звеньев в обоих типах сополимеров одинаково. Разница в агрегационных числах обусловлена различной конформацией цепей в мицеллах. Оба блока диблок-сополимера сильно сегрегированы в мицелле и, как следствие, площадь границы раздела ядро – корона на цепь относительно невелика. Тогда как градиентные сополимеры образуют петли в межфазной области за счет широкого распределения сольвофобных групп вдоль цепи. В результате, площадь межфазной поверхности на цепь в мицеллах градиентного сополимера больше, и это приводит к тому, что количество цепей в одной мицелле меньше. В отличие от мицелл диблок-сополимера, сегрегация различных групп в мицеллах градиентного сополимера менее выражена даже в сильно селективном растворителе. Мицеллы градиентного сополимера более чувствительны к изменению качества растворителя, благодаря наличию нерастворимых звеньев в короне. Снижение качества растворителя приводит к тому, что некоторые сольвофобные звенья попадают в ядро мицеллы и вызывают агрегацию других нерастворимых групп в короне. В итоге корона становится менее набухшей, а общий размер мицеллы при этом уменьшается.

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ СОПОЛИМЕРОВ В СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРИТЕ

В настоящей главе методом ДДЧ была изучена самоорганизация чередующихся, градиентных и диблок-сополимеров в селективном растворителе. В результате самоорганизации в системах наблюдались агрегаты разной формы. Была исследована структура полученных агрегатов и то, как она зависит от параметров системы. На основании полученных данных построены диаграммы состояний для каждого типа сополимеров, что позволило сравнить особенности самоорганизации разных типов первичной структуры сополимеров.

3.1 Модель и параметры моделирования

Все системы в текущей главе моделировались методом ДДЧ. Было выбрано стандартное значение $a_{ij} = 25$ для уравнения 1.10 (при плотности $\rho = 3$). Также для уравнения 1.9, описывающего связь между звеньями, были выбраны следующие значения: $k_S = 20$; $r_0 = 0,7$.

Все исследуемые системы содержали три сорта частиц (рисунок 3.1а), два из которых – звенья сополимеров (сорта А и В) и последний – частицы растворителя (сорт S). Растворитель был селективен к сорту А. Это означает, что взаимодействия растворителя с сортом В фиксированы так же, как и взаимодействия между частицами одинакового типа $a_{SS} = a_{AA} = a_{BB} = a_{SB} = 25$. 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 $\varphi = 4\%$. Системе давалось около 1×10^7 шагов для достижения состояния динамического равновесия, после чего система моделировалась еще 5×10^6 шагов для набора статистики (это для случая $L_{box} = 50r_c$, а для $L_{box} = 63r_c$: 2×10^7 и 8×10^6 шагов соответственно), при этом шаг по времени $\Delta t = 0,02\tau$. Стартовая конформация представляла собой плотно упакованную полимерную глобулу, и примерно в половине случаев были проведены дополнительные моделирования, когда стартовая конформация представляла собой равномерное распределение сополимера по ячейке моделирования. Подобные проверки проводились для того, чтобы убедиться, что полученные структуры равновесны и не зависят от стартового состояния системы.

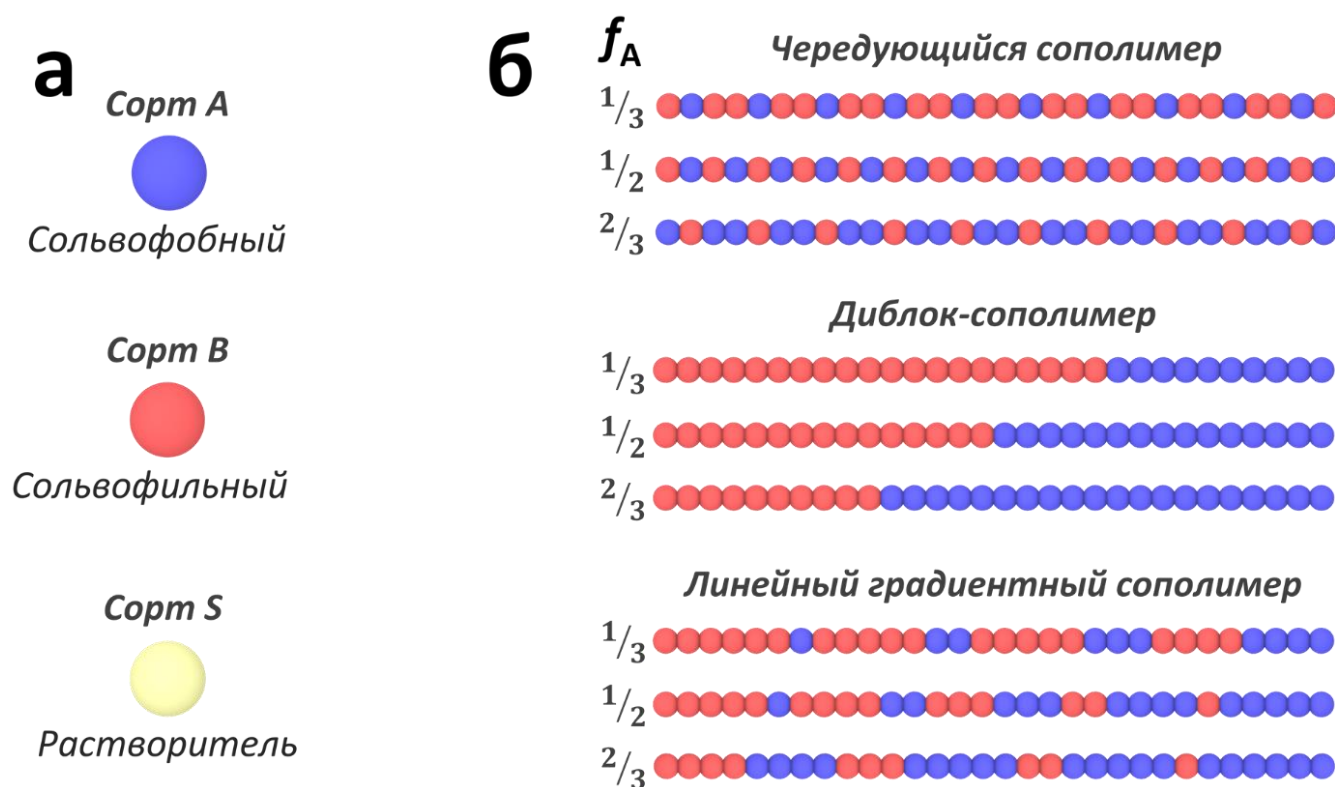


Рисунок 3.1 – (а) Разные сорта частиц, используемые в моделируемых системах. (б) Первичная структура цепей сополимера при разных значениях f_A (средняя доля сольвофобных звеньев, приходящаяся на одну цепочку).

На рисунке 3.1б показаны три типа первичной структуры сополимеров, изучаемых в настоящей главе. Длина сополимерных цепей не изменялась $N =$

30. Кроме изменения энергетических параметров, изменялась средняя доля сольвофобных звеньев, приходящаяся на одну цепочку: $f_A = \frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}$.

Для оценки формы нерастворимых ядер мицелл рассчитывался параметр асферичности по следующей формуле:

$$\delta = \frac{\langle (\lambda_x - \lambda_y)^2 + (\lambda_x - \lambda_z)^2 + (\lambda_y - \lambda_z)^2 \rangle}{2 \langle (\lambda_x + \lambda_y + \lambda_z)^2 \rangle} \quad (3.1)$$

где λ_x , λ_y , и λ_z являются тремя собственными значениями тензора инерции ядра агрегата. Типичное значение δ для сферического агрегата составляет менее 0,1, а δ для цилиндрических агрегатов больше 0,6 [133].

3.2 Чередующиеся сополимеры

Для начала рассмотрим, как ведут себя чередующиеся сополимеры (ЧС) при изменении качества растворителя для одного из сортов звеньев и при изменении сродства звеньев разных сортов. На рисунке 3.2а показана диаграмма состояний для случая $f_A = \frac{1}{3}$. При малых значениях a_{SA} сополимер равномерно распределен по ячейке моделирования и никакой агрегации нет, т. е. сополимер полностью растворен в растворителе (рисунок 3.2б). На высоких значениях a_{SA} образуется один большой агрегат сферической формы с параметром асферичности $\delta \sim 0,05$. Здесь условно можно выделить две зоны, в одной агрегат сосуществует с небольшим количеством одиночных молекул сополимера (разбавленная фаза) (рисунок 3.2в), в другой одиночных молекул нет (рисунок 3.2г). По сути, это одна и та же зона, и в реальности она соответствует фазовому разделению сополимера и растворителя, т. е. сополимер в данном случае выпал в осадок.

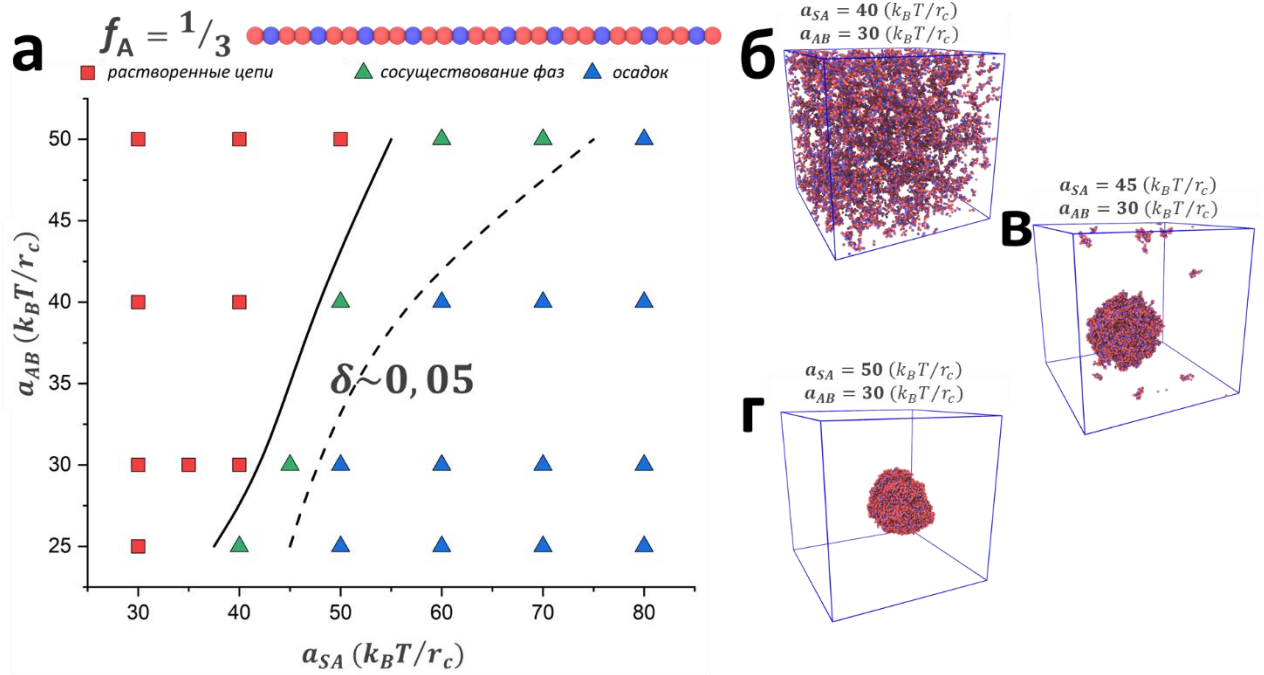


Рисунок 3.2 – (а) Диаграмма состояний раствора ЧС в переменных селективности растворителя (a_{SA}) и несовместимости звеньев сортов А и В (a_{AB}). Средняя доля чувствительных звеньев в одной цепи $f_A = \frac{1}{3}$. (б – г) Мгновенные снимки равновесных состояний растворов ЧС: (б) полностью растворенные цепи, (в) сосуществование плотной и разбавленной фаз и (г) плотная фаза (осадок). Размер ячейки моделирования $L_{box} = 50r_c$.

При увеличении доли звеньев сорта А новых зон на диаграммах состояний не появляется (рисунки 3.3а, б). Хорошо видно, что происходит смещение зоны агрегации в сторону меньших значений параметра a_{SA} , т. е. фазовое разделение происходит раньше, и причина этому проста – произошло увеличение доли нерастворимых звеньев в сополимере. Отличие между фазой осадка из зоны, где есть сосуществование фаз, от фазы осадка из зоны только с двумя фазами становится наглядным, если построить профили плотности. В зоне, где нет сосуществования фаз, полимерная сфера плотная и практически не содержит в себе растворитель (рисунок 3.3в). Тогда как в другой зоне полимерная сфера несколько набухает за счет поглощения растворителя (рисунок 3.3г).

Профили плотности для состояний системы, которые показаны на рисунках 3.3в и 3.3г, отличаются только значением параметра сродства разных сортов звеньев сополимера a_{AB} . Т. е. при ухудшении сродства между этими звеньями сополимера сополимерная сфера набухает, впитывая в себя растворитель. Это происходит, потому что при увеличении параметра a_{AB} контакты между звеньями сорта А и В становятся менее выгодными, вследствие этого происходит деколлапс, а в образовавшееся пространство начинает проникать растворитель. Отсюда можно сделать вывод, что при ухудшении сродства между звеньями ЧС разных сортов ЧС начинает растворяться лучше.

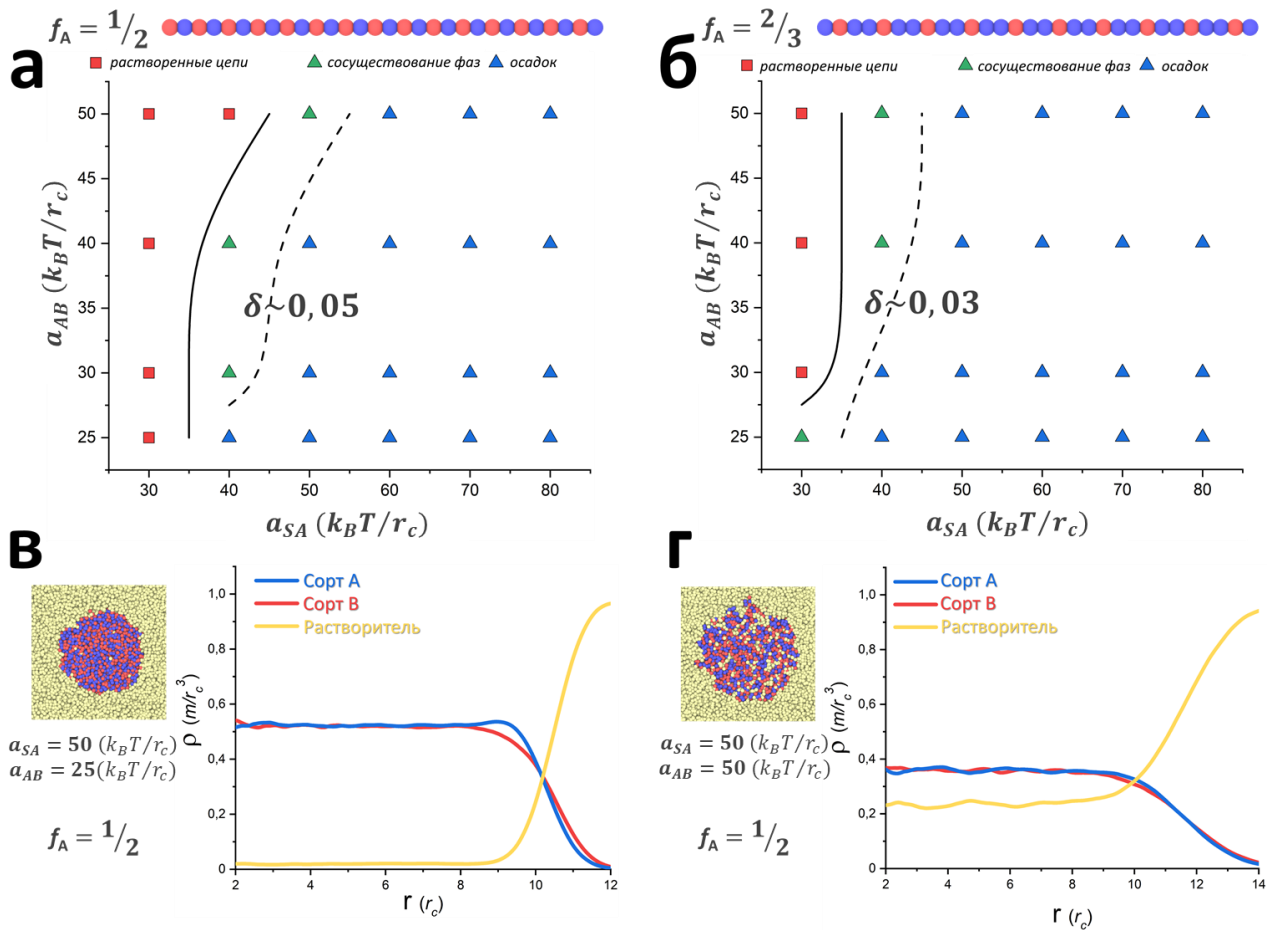


Рисунок 3.3 – (а,б) Диаграммы состояний раствора ЧС в переменных селективности растворителя (a_{SA}) и несовместимости звеньев сорта А и В (a_{AB}). Средняя доля сольвофобных частиц на одну цепь принята равной $f_A = \frac{1}{2}$ (а) и $\frac{2}{3}$ (б). (с, г) Зависимости объемных долей частиц сорта А (синие), Б (красные) и растворителя (желтые) в агрегате от расстояния r от центра масс. Мгновенные снимки представляют собой срезы агрегата, проходящие через его центр масс.

3.3 Диблок-сополимеры

Так же, как и в случае ЧС для диблок-сополимеров (ДБС), сначала будет рассмотрен случай при $f_A = \frac{1}{3}$. На диаграмме состояний, представленной на рисунке 3.4а, можно увидеть только две зоны: зону, где отсутствуют сополимерные агрегаты (рисунок 3.4б) и зону, в которой присутствуют сферические мицеллы (рисунок 3.4в). В текущей главе не будут обсуждаться изменения в структуре и в средних агрегационных числах для сферических мицелл сополимеров, затронутые выше. Речь пойдет о форме агрегатов и несферических мицелл. Каждая точка в зоне с мицеллами имеет свои усредненные (по времени и по агрегатам) значения параметра асферичности, которые указаны на диаграмме состояний. Все значения этого параметра лежат в области меньше 0,1, что соответствует сферической форме. Данная диаграмма нужна больше для сравнения с другими сополимерами и в целом практически полностью соответствует уже известному поведению ДБС.

При увеличении в сополимере средней доли звеньев сорта А до $f_A = \frac{1}{2}$, на диаграмме состояний появляются две зоны с новыми агрегатами (рисунок 3.5а). Помимо сферических мицелл, ДБС самоорганизуются в цилиндрические (рисунок 3.5б) и тороидальные мицеллы (рисунок 3.5в). Значения асферичности для цилиндрических мицелл указаны на диаграмме со знаком «>» из-за того, что зачастую в этих точках весь сополимер в ячейке моделирования формирует один большой агрегат. И даже при увеличении ячейки моделирования со стандартного $L_{box} = 50r_c$ до $L_{box} = 63r_c$ ДБС все равно формируют только один агрегат. Поэтому рассчитанная асферичность может быть больше, т. к. при возрастании масштаба моделирования длина цилиндра будет увеличиваться до определенного значения, а затем начнут образовываться новые цилиндрические агрегаты приблизительно с той же длиной. К сожалению, из-за технических ограничений расчеты для таких

больших систем на данный момент невозможны, и поэтому точные значения асферичности для этих случаев не определены.

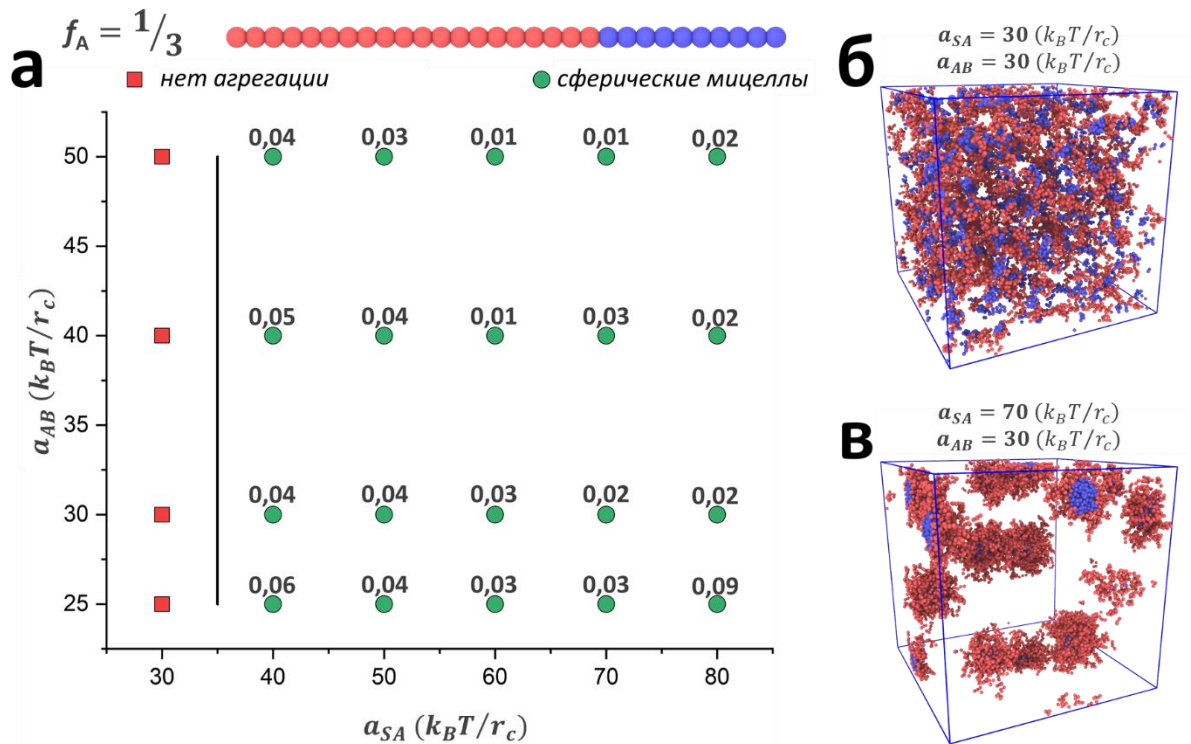


Рисунок 3.4 – (а) Диаграмма состояний раствора ДБС в переменных: селективность растворителя (a_{SA}) и несовместимость звеньев сорта А и В (a_{AB}). Доля нерастворимых (А) звеньев в одной цепи $f_A = \frac{1}{3}$. (б, в) Мгновенные снимки равновесных состояний растворов ДБС: (б) пространственно однородные (растворенные цепочки) и (в) сферические мицеллы. Размер ячейки моделирования $L_{box} = 50r_c$.

Значение асферичности для цилиндрических мицелл уменьшается с ухудшением качества растворителя для звеньев сорта А. Это происходит из-за того, что при фиксированном количестве сополимера в системе лиофобные звенья с ростом a_{SA} стараются уменьшить площадь контакта с растворителем, и сферическая форма агрегата в этом случае более выгодна. Также можно видеть, что значения асферичности уменьшаются с ростом несовместимости между разными сортами звеньев ДБС. Кроме того, средние агрегационные числа уменьшаются с увеличением параметра a_{AB} и, как следствие, происходит рост суммарной площади поверхности нерастворимых ядер мицелл. Данное поведение неожиданно, т. к. при ухудшении средства звеньев

короны со звеньями ядра можно предположить, что суммарная площадь поверхности ядра будет уменьшаться, в то время как происходит обратное. Следующая глава посвящена объяснению причин такого поведения системы. В ней будут показаны результаты моделирования упрощенных моделей ядра и короны.

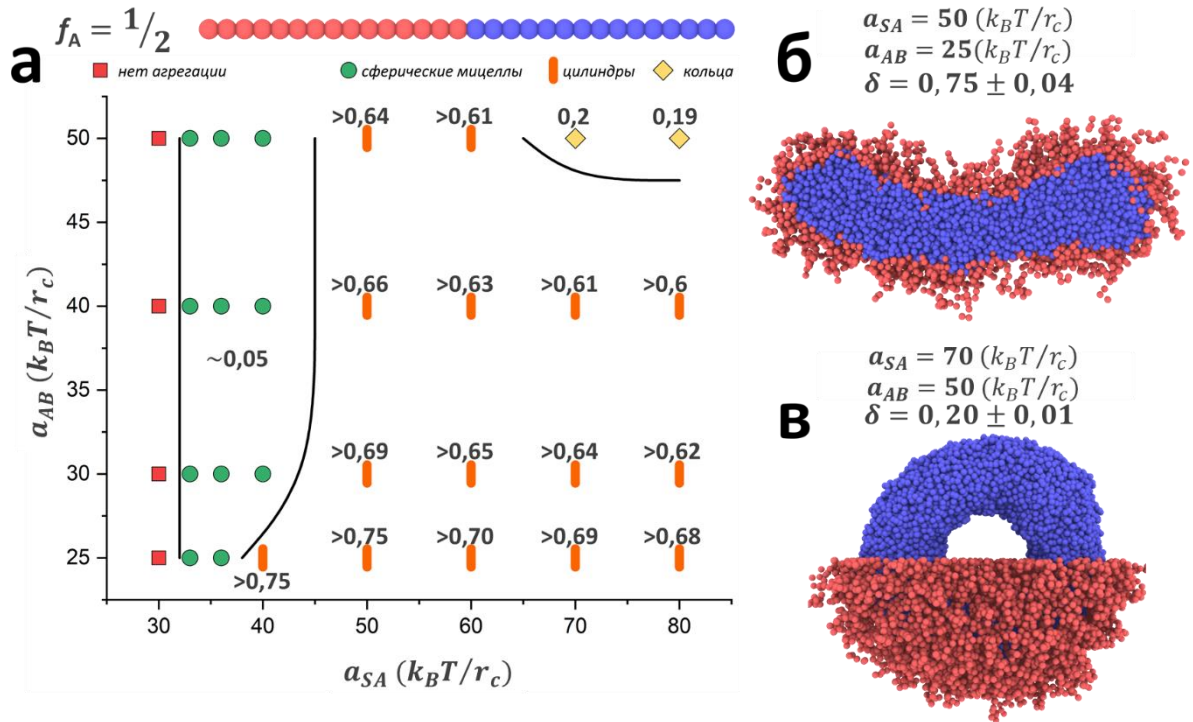


Рисунок 3.5 – (а) Диаграмма состояний раствора ДБС в переменных: селективность растворителя (a_{SA}) и несовместимость звеньев сорта А и В (a_{AB}). Доля нерастворимых (А) звеньев на одну цепь $f_A = \frac{1}{2}$. (б, в) Мгновенные снимки цилиндрической мицеллы (тонкий срез вокруг оси) (б) и кольца (вид сбоку, растворимые блоки в верхней части кольца не показаны) (в). Мгновенные снимки были получены в ячейке моделирования с $L_{box} = 63r_c$.

Последняя из оставшихся диаграмм состояний для ДБС показана на рисунке 3.6а. Лиофобная часть ДБС значительно длиннее лиофильной, и это – случай стриженных мицелл. На этой диаграмме появляются две новые зоны: зона с везикулами и зона с одним большим сферическим агрегатом. Зона с везикулами следует за зоной с тороидальными мицеллами. При указанных выше параметрах модели в ячейке моделирования всегда формировалась только одна везикула (как в ячейке с $L_{box} = 50r_c$, так и в ячейке с $L_{box} = 63r_c$),

для везикул в принципе достаточно сложно найти среднее агрегационное число.

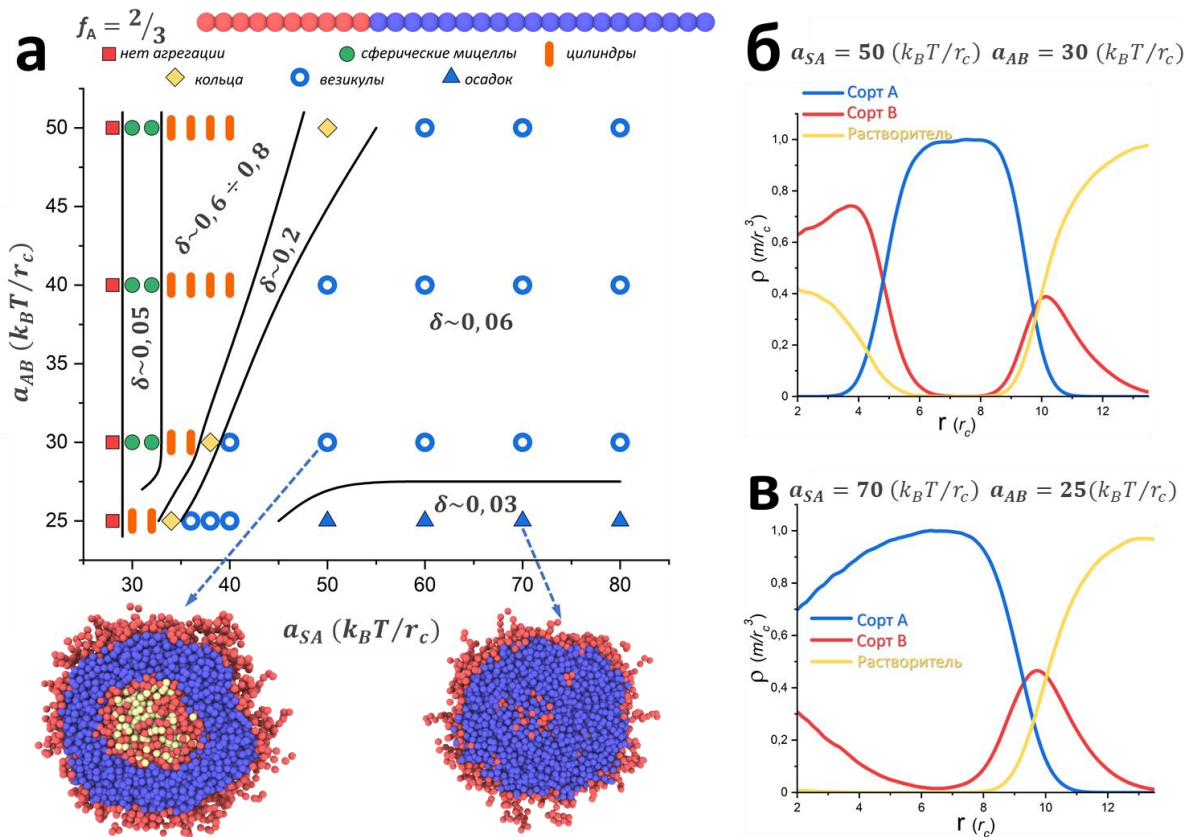


Рисунок 3.6 – (а) Диаграмма состояний раствора ДБС в переменных: селективность растворителя (a_{SA}) и несовместимость звеньев сорта А и В (a_{AB}). Доля нерастворимых (А) звеньев на одну цепь $f_A = \frac{2}{3}$. (б, в) Радиальные профили концентрации везикулы (б) и агрегата, представляющего собой осадок (в). Распределение нерастворимых полимерных звеньев (А), растворимых (В) и растворителя (S) показано синим, красным и желтым цветом соответственно.

В дополнение к изображению мгновенного снимка среза везикулы, который находится под диаграммой состояний, показан радиальный профиль плотности данной везикулы (рисунок 3.6б). Профиль плотности рассчитывался путем усреднения по времени для одной и той же точки диаграммы после прихода системы в состояние равновесия. На профиле плотности хорошо прослеживаются два пика лиофильных звеньев, соответствующих короне на внутренней и внешней сторонах везикулы, а также пик лиофобных звеньев, соответствующий лиофобной прослойке в бислой везикулы. Чуть ниже показан профиль плотности для случая осадка

(рисунок 3.6в), хорошо видно, что внутри отсутствует кластер из частиц растворителя. Подобные структуры возникают только в случае очень хорошей совместимости звеньев ДБС $a_{AB} = 25$, т. к. благодаря этому заметная часть лиофильных звеньев находится в агрегате, что в свою очередь ведет к уменьшению количества блоков короны и, как следствие, к уменьшению площади контакта лиофобных звеньев с растворителем. Эти агрегаты сохраняют свою структуру и при увеличении размеров системы.

3.4 Линейные градиентные сополимеры

Диаграмма состояний для линейных градиентных сополимеров при $f_A = \frac{1}{3}$ (рисунок 3.7а) наиболее «богатая» на разные 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 в прошлой главе. Также, помимо сферических мицелл, есть еще три вида агрегатов: цилиндрические мицеллы, торы/листы и везикулы. Все три вида агрегатов имеют некоторые отличия от агрегатов из ДБС для режима стриженных мицелл. Если посмотреть на мгновенные снимки цилиндрических мицелл, показанные под диаграммой состояний (рисунок 3.7а), можно увидеть, что у мицеллы нет единого общего ядра. Ядро этих агрегатов 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 не постоянно относительно друг друга и относительно общего центра масс. Периодически можно видеть, как один из строительных блоков отрывается от общего агрегата, проводит какое-то время, плавая в растворителе, и затем опять «прилипает» к общему агрегату. Размер этих строительных блоков очень близок к размеру сферических мицелл ЛГС. Из этого следует, что 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.

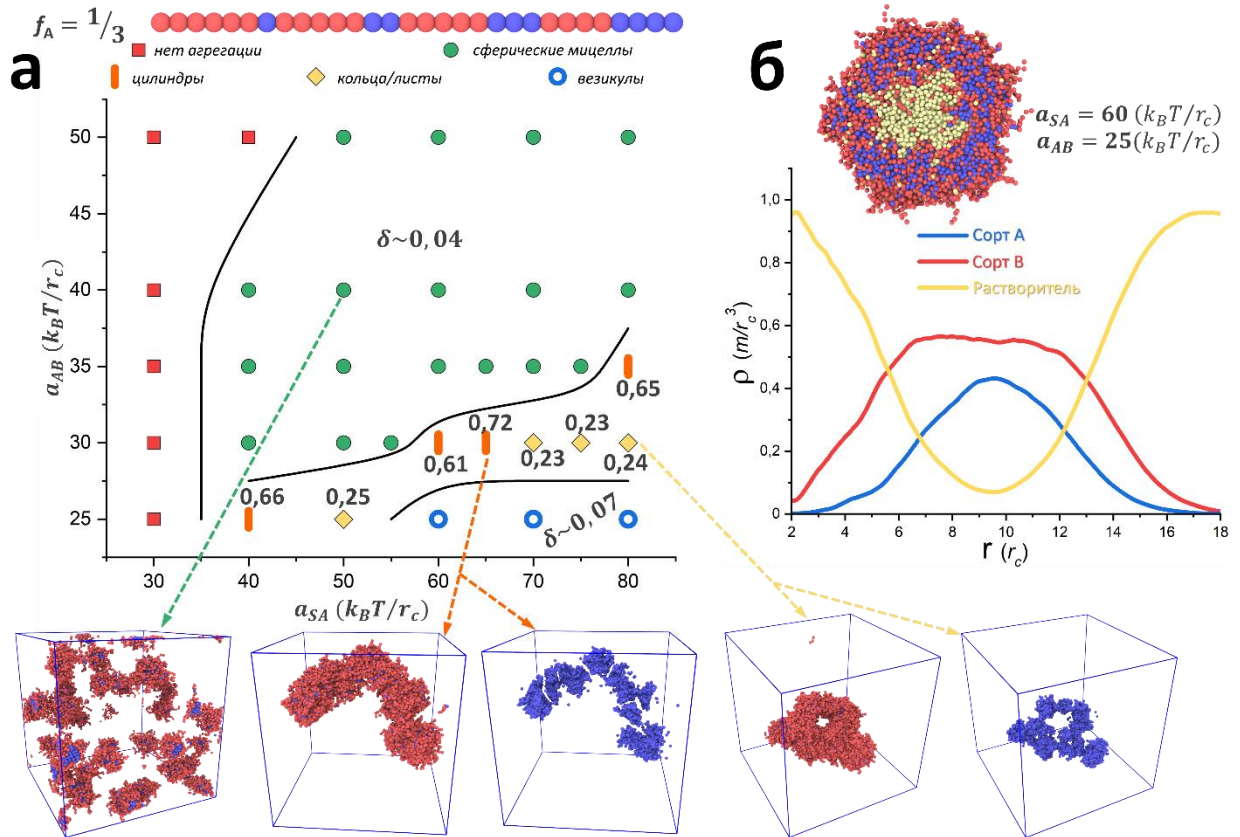


Рисунок 3.7 – (а) Диаграмма состояний раствора ЛГС в переменных: селективность растворителя (a_{SA}) и несовместимость звеньев сорта А и В (a_{AB}). Доля нерастворимых (А) звеньев в одной цепи $f_A = \frac{1}{3}$. Мгновенные снимки систем приведены для демонстрации структуры агрегатов и распределения сольвофобных доменов (синие частицы). (б) Мгновенный снимок везикулы (поперечное сечение через центр масс) и радиальные профили концентрации. Распределение нерастворимых полимерных звеньев (А), растворимых (В) и растворителя (S) показано синим, красным и желтым цветом соответственно.

Везикулы из ЛГС имеют менее плотную структуру (рисунок 3.7б) по сравнению с везикулами из ДБС для режима стриженных мицелл. Профиль плотности ЛГС при $f_A = \frac{1}{3}$ сильно отличается от профиля плотности для ДБС, представленного на рисунке 3.6б. 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. Отсюда можно сделать вывод, что подобные «рыхлые» везикулы способны быть ощутимо более проницаемыми для гостевых молекул, чем везикулы из ДБС.

Теперь вернемся к блочной структуре агрегатов из ЛГС при $f_A = \frac{1}{3}$. Размеры строительных блоков, которые входят в состав агрегатов, очень близки к сферическим мицеллам. Т. е. в зонах с цилиндрами, торами и везикулами мицеллы начинают липнуть друг к другу и образуют большие агрегаты, при этом не сливаясь ядрами. Липнут так мицеллы из ЛГС, потому что, в отличие от мицелл ДБС, в короне у них есть определенная доля лиофобных звеньев. Для наглядности этого эффекта была промоделирована система, содержащая сконструированный «диблок»-сополимер (СДС), близкий по структуре к ЛГС при $f_A = \frac{1}{3}$ и равный ему по числу звеньев разного сорта, и построена диаграмма состояний для СДС (рисунок 3.8а). Помимо зоны, где нет агрегации, на диаграмме СДС хорошо видны еще две зоны: зона, содержащая сферические мицеллы, и зона с одним большим агрегатом сферической формы.

Сферические мицеллы из СДС ничем не примечательны, они имеют четко выделенное ядро и корону с лиофобными звеньями. А вот большой сферический агрегат имеет внутреннюю структуру (рисунок 3.8б), и при срезе хорошо заметно, что, по сути, данный агрегат представляет собой слипшиеся мицеллы. По профилю плотности видно: никакой внутренней полости у данного агрегата не наблюдается, т. е. это – просто комок слипшихся в беспорядке сферических мицелл, и, скорее всего, данная зона соответствует зоне фазового разделения растворителя и сополимера (сополимер здесь выпадает в осадок). На основании этого можно сделать вывод, что мицеллы из

сополимеров могут слипаться друг с другом и формировать большие агрегаты, если в коронах этих мицелл есть лиофобные звенья. Однако тут надо отметить тот факт, что неравномерность распределения звеньев по цепи в ЛГС привела к неравномерности распределения этих звеньев в короне мицеллы, что в свою очередь приводит к анизотропии формы результирующего агрегата, сформированного из мицелл ЛГС.

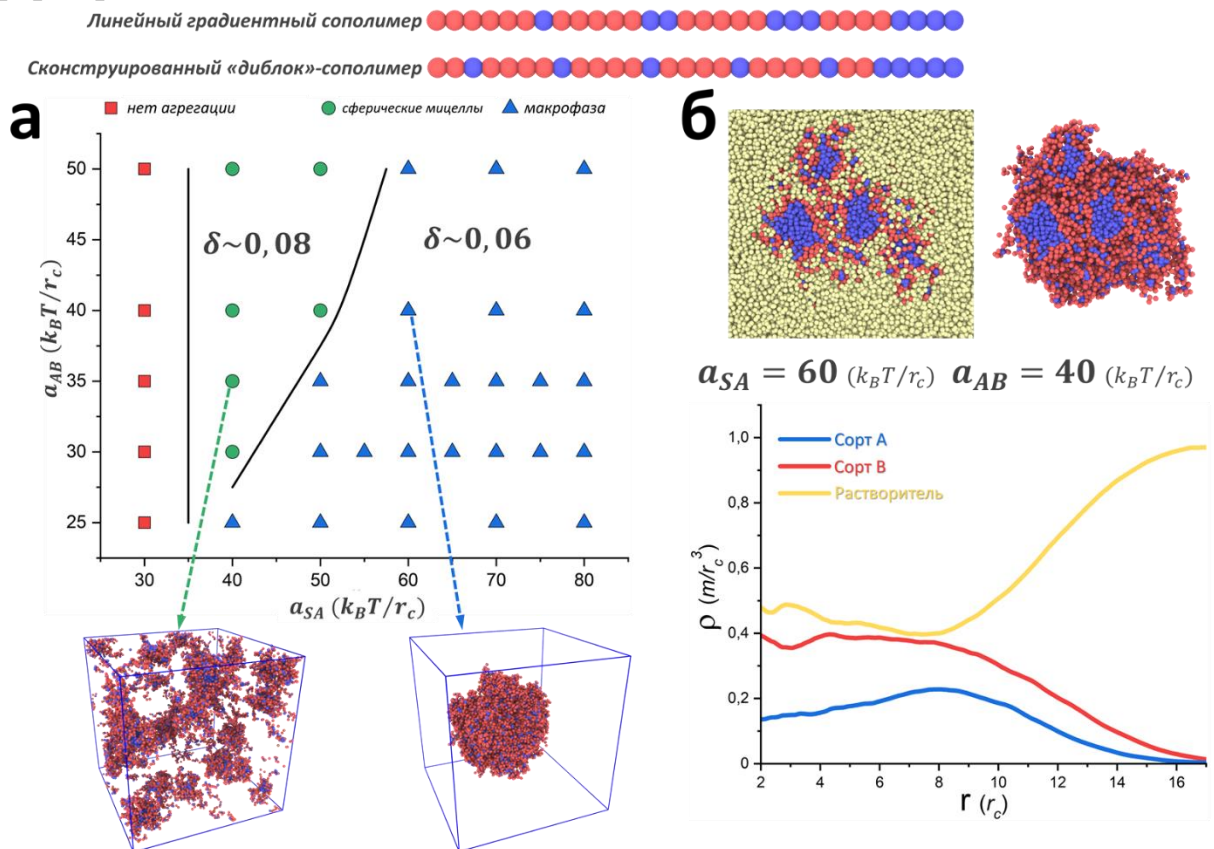


Рисунок 3.8 – (а) Диаграмма состояний раствора СДС в переменных: селективность растворителя (a_{SA}) и несовместимость звеньев сорта А и В (a_{AB}). Доля нерастворимых (А) звеньев в одной цепи $f_A = \frac{1}{3}$. Показана первичная структура сополимера в сравнении со структурой градиентного сополимера. б) Усредненные радиальные профили концентрации. Распределение нерастворимых полимерных звеньев (А), растворимых (В) и растворителя (S) показано синим, красным и желтым цветом соответственно.

Для мицелл ЛГС имеет место описанный в прошлой главе эффект наматывания. Эффект проявляется, например, при ухудшении качества растворителя для лиофобных звеньев a_{SA} , в этом случае лиофобные звенья из короны втягиваются в ядро мицеллы (ядро как бы наматывает корону на себя). Вследствие чего увеличивается размер ядра и уменьшается корона, плюс

замедляется рост среднего агрегационного числа при ухудшении качества растворителя для селективного блока. Однако для ЛГС при $f_A = \frac{1}{3}$ важен и параметр a_{AB} , т. к. зоны цилиндров, колец/листов и везикул появляются только при хорошем средстве звеньев сополимера разных сортов. Эффект наматывания, судя по всему, отсутствует на низких значениях параметра a_{AB} , потому что из-за хорошего средства звеньев сополимера разных сортов лиофобным звеньям в короне не надо заходить в ядро мицеллы, чтобы избежать контакта с растворителем, их хорошо экранируют лиофильные звенья короны (внутри самой короны). По этой причине в короне мицелл ЛГС остаются лиофобные звенья, и они способны слипаться между собой в агрегаты с формой цилиндров, торов/листов и везикул. На высоких же значениях параметра a_{AB} экранирование лиофобных звеньев в короне невыгодно, т. к. средство между звеньями разных сортов плохое, и контакты между ними энергетически затратны, поэтому возникает эффект наматывания, и лиофобные звенья заходят в ядра мицелл. В результате происходит «сегрегация» в масштабах одной мицеллы в связи с тем, что часть лиофобных звеньев уходит в ядро, делая корону более лиофильной и плотной, но при этом менее «липкой».

Зона со сферическими мицеллами на диаграмме состояний ЛГС уменьшается в размерах при увеличении доли лиофобных звеньев в системе (рисунок 3.9а). Также происходит смещение зон с цилиндрами, торами/листами и везикулами направо и вверх. Смещение ожидаемое, потому что при повышении доли лиофобных звеньев в сополимерах средние агрегационные числа увеличиваются, и агрегация происходит раньше. Кроме уже описанных зон на диаграмме появляется новая зона, в которой ЛГС выпадает в осадок, структура агрегата осадка напоминает аналогичную структуру агрегата для ДБС и будет рассмотрена чуть позже. Для агрегатов (цилиндров, торов/листов и везикул) у ЛГС при $f_A = \frac{1}{2}$ есть одно существенное отличие от агрегатов ЛГС при $f_A = \frac{1}{3}$, а именно то, что теперь

первые состоят из монолитного ядра, а не из отдельных ядер липких мицелл (мгновенные снимки систем под диаграммой на рисунке 3.9а). Это, скорее всего, происходит потому, что увеличился размер лиофобного блока у сополимера, из-за чего формировать монолитное ядро теперь стало гораздо проще.

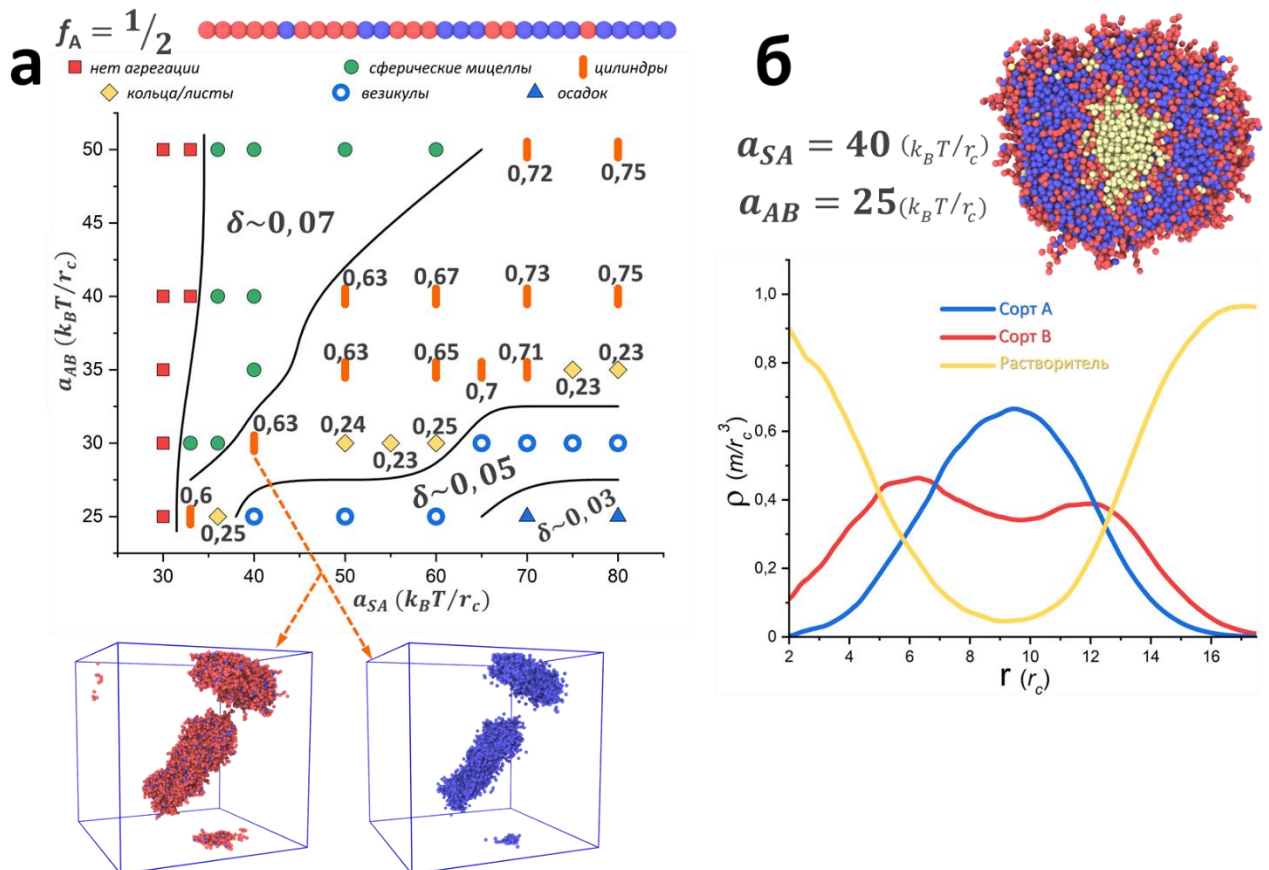


Рисунок 3.9 – (а) Диаграмма состояний раствора ЛГС в переменных: селективность растворителя (a_{SA}) и несовместимость звеньев сорта А и В (a_{AB}). Доля нерастворимых (А) звеньев в одной цепи $f_A = \frac{1}{2}$. На мгновенных снимках систем показаны структуры цилиндрических мицелл (вид сбоку и распределение нерастворимых групп). (б) Мгновенный снимок везикулы (поперечное сечение через центр масс) и радиальные профили концентрации. Распределение нерастворимых полимерных звеньев (А), растворимых (В) и растворителя (S) показано синим, красным и желтым цветом соответственно.

В строении везикул также есть небольшие изменения относительно $f_A = \frac{1}{3}$ (рисунок 3.9б), слой лиофобных звеньев теперь более толстый и плотный. Однако, как и в прошлом случае, есть некоторое количество частиц

растворителя, которое присутствует в этом слое. В итоге, 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.

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 существует и отличие. На диаграмме ЛГС есть зона с новыми агрегатами – везикулами с внутренними перегородками (многокомпонентные везикулы). Везикулы для ЛГС при $f_A = \frac{2}{3}$ очень похожи на везикулы из ДБС. Прослойка из лиофобных звеньев очень тонкая и плотная, в ней мало лиофильных звеньев и практически нет частиц растворителя (рисунок 3.10б). Осадок ЛГС представляет собой плотную сферическую глобулу со случайным распределением звеньев (рисунок 3.10в). Данная зона существует только в случае хорошего сродства между собой звеньев сополимера разного сорта, как это было в случае ДБС при $f_A = \frac{2}{3}$. Многокомпонентные везикулы (рисунок 3.10г) существуют только при плохом сродстве звеньев сополимера разного сорта и при достаточно плохом качестве растворителя для лиофобного блока. Образование подобных агрегатов можно объяснить эффектом наматывания, т. е. при ухудшении качества растворителя лиофобные звенья втягиваются в лиофобный слой везикулы, и на поверхности бислоя везикулы образуются петли из лиофильных звеньев. В результате для данных петель требуется больше площади, что ведет к образованию новых поверхностей, которым проще всего располагаться внутри везикулы, образуя перегородки, потому что в этом случае образуется меньше всего незэкранированных от растворителя краев бислоя.

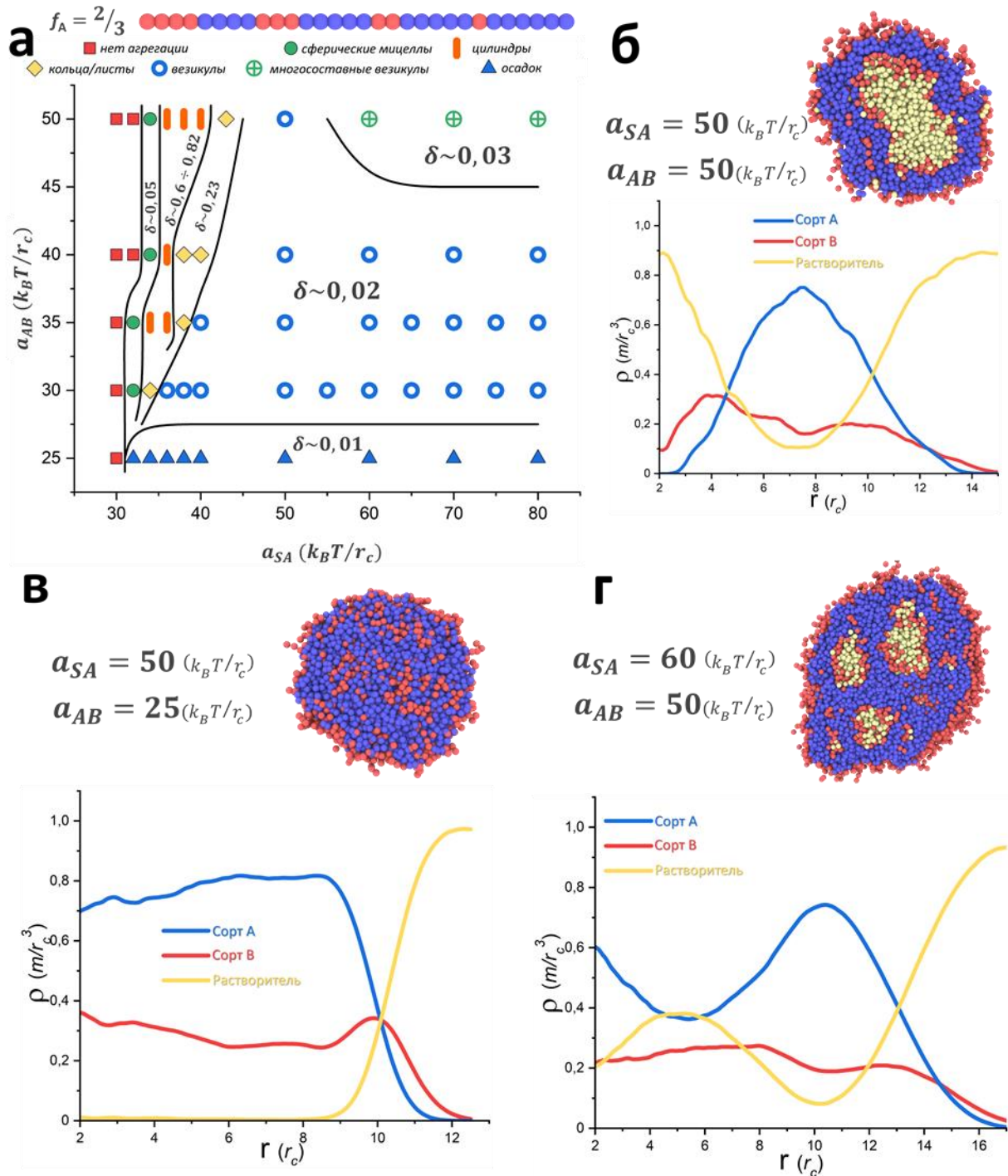


Рисунок 3.10 – (а) Диаграмма состояний раствора ЛГС в переменных: селективность растворителя (a_{SA}) и несовместимость звеньев сорта А и В (a_{AB}). Доля нерастворимых (А) звеньев в одной цепи $f_A = \frac{2}{3}$. (б) Мгновенный снимок везикулы (поперечное сечение через центр масс) и радиальные профили концентрации. Распределение нерастворимых полимерных звеньев (А), растворимых (В) и растворителя (S) показано синим, красным и желтым цветом соответственно. (в) Мгновенный снимок (поперечное сечение через центр масс) и профили концентрации осадка. (г) Мгновенный снимок (поперечное сечение через центр масс) и характерные (усредненные) профили концентрации многосоставной везикулы.

Выводы по главе 3

С целью выявить влияние последовательности мономерных звеньев вдоль цепи на самоорганизующиеся структуры было проведено компьютерное моделирование амфифильных АВ сополимеров в селективном растворителе. Изучены чередующиеся, диблок- и градиентные сополимеры. Построены диаграммы состояний. Моделированием предсказаны следующие особенности в поведении:

Чередующийся сополимер. В среднем однородное распределение растворимых и нерастворимых групп вдоль цепей не приводит к образованию агрегатов конечного размера. Цепи агрегируют за счет нерастворимых групп в плотную фазу (осадок), также возможно сосуществование фаз (одиночные цепи и осадок). Осадок может содержать растворитель (физический гель), если растворимые и нерастворимые мономерные звенья цепей сильно несовместимы друг с другом. В этом случае молекулы растворителя в осадке экранируют неблагоприятные контакты между группами А и В.

Диблок-сополимеры. Асимметричный диблок-сополимер с короткими нерастворимыми блоками $f_A = \frac{1}{3}$ всегда образует сферические мицеллы, независимо от степени несовместимости звеньев сорта А и В, если параметр селективности превышает некоторое пороговое значение. В случае симметричного диблок-сополимера $f_A = \frac{1}{2}$ и диблок-сополимера с избытком нерастворимых групп $f_A = \frac{2}{3}$ помимо сферических мицелл получены цилиндрические мицеллы, торы, везикулы и осадок.

Градиентные сополимеры. Механизм их самоорганизации разнообразен и контролируется как количеством нерастворимых звеньев, так и несовместимостью звеньев сорта А и В. Был обнаружен так называемый режим липких мицелл, когда сферические мицеллы могут агрегировать друг с другом за счет агрегации нерастворимых звеньев в коронах и образовывать цилиндрические агрегаты и везикулы. В результате ядро сформированных

структур не является сплошным и состоит из сегрегированных нанодоменов. Итоговые структуры более динамичны по сравнению со структурами на основе диблок-сополимеров, т. к. кроме одноцепочечного обмена равновесие поддерживается за счет обмена сферическими мицеллами между различными агрегатами. Можно ожидать и то, что такие структуры будут лучше проницаемы для растворителя за счет включения растворимых блоков/звеньев. При избытке нерастворимых звеньев в цепи сополимера сформированные структуры становятся более похожими на структуры, образуемые диблок-сополимерами. Также были найдены условия, когда усиление несовместимости звеньев сорта А и В ответственно за образование многосоставных везикул.

ГЛАВА 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛИНЕЙНЫХ ГОМОПОЛИМЕРОВ, ПРИШИТЫХ К ПОВЕРХНОСТИ, И МИЦЕЛЛ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ В СЕЛКТИВНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

В данной главе рассмотрены щетки из линейных гомополимеров на твердой подложке и мицеллы из диблок-сополимеров в селективном растворителе. Методом диссипативной динамики частиц исследована адсорбция пришитых гомополимеров и блоков короны мицелл на границу раздела растворитель – подложка/ядро.

4.1 Метод моделирования и модели

Чтобы продемонстрировать, как самоорганизация в растворах диблок-сополимеров зависит от сродства звеньев, из которых состоят их блоки, вначале будут рассмотрены две упрощенные модели (рисунок 4.1). Первая – одиночная цепочка из гомополимера, химически пришитого к центру плоской поверхности. Пространство над поверхностью занимает жидкость. Гомополимер будет играть 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, при этом конец может свободно перемещаться в плоскости поверхности. И, наконец, в четвертой части главы будет описана самоорганизация диблок-сополимеров в селективном растворителе.

Параметр взаимодействия двух одинаковых типов частиц (уравнение 1.10) во всех моделях выбран $a_{ii} = 100$ [129, 130]. Параметры для уравнения 1.9, 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 [131, 132]. Шаг интегрирования по времени составлял $\Delta t = 0,02\tau$.

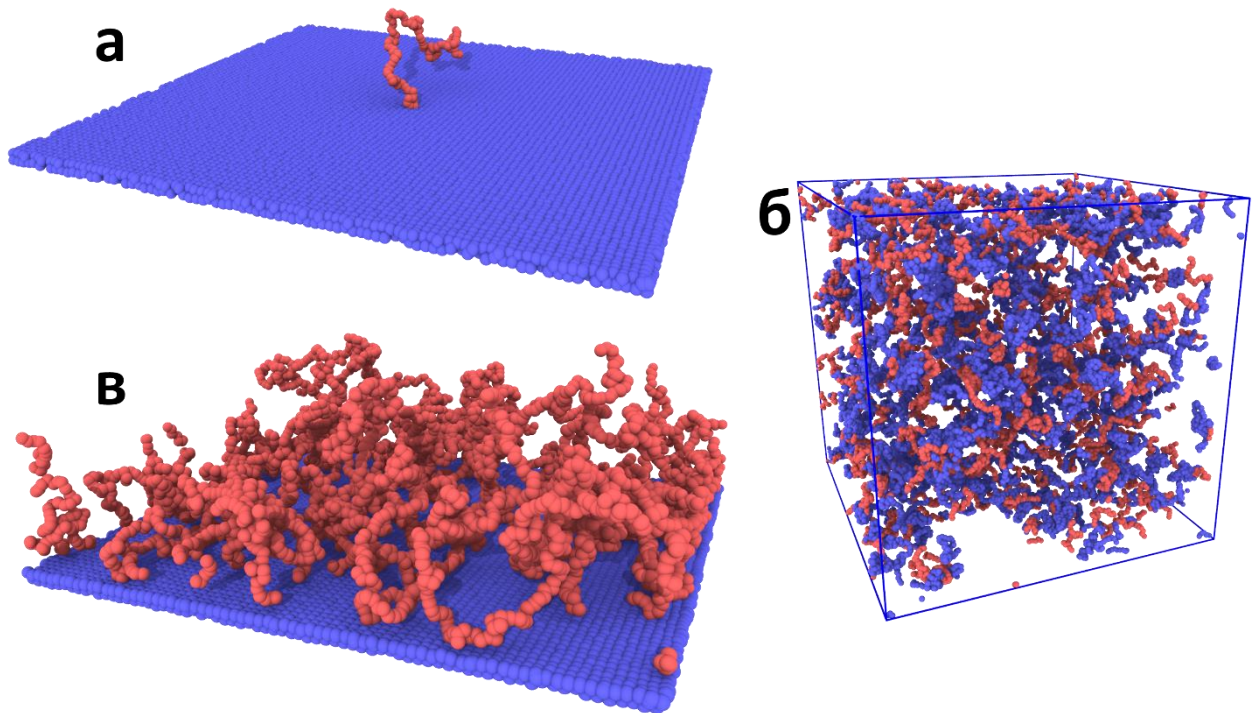


Рисунок 4.1 – Мгновенные снимки систем, исследуемых в настоящей главе, для наглядности частицы растворителя не показаны. (а) Одиночная гомополимерная цепочка, химически пришитая к поверхности, $N = 100$. (б) Начальная конформация молекул диблок-сополимеров в ящике моделирования. (в) Щетка из гомополимерных цепей, физически прикрепленных к поверхности, $N = 100$ и $n = 50$.

Пример первой модели показан на рисунке 4.1а. Поверхность представляет собой два плоских слоя закрепленных частиц, размещенных внизу ячейки моделирования (на минимальных значениях оси z) с установленными периодическими граничными условиями по осям x и y . Всего в системе три типа частиц: звенья гомополимера, частицы жидкости и поверхности. Для всех частиц всегда выполняется условие $a_{ss} = a_{ll} = a_{pp} = 100$. Параметр взаимодействия звеньев гомополимерной цепочки и частиц жидкости зафиксирован в режиме хорошего растворителя и не меняется $a_{pl} = 100$. Остальные два параметра взаимодействия полимер – поверхность a_{ps} и жидкость – поверхность a_{ls} изменяются. Количество звеньев в полимерной цепочке изменялось, причем при изменении длины цепи изменялся и размер

ячейки моделирования: $20r_c \times 20r_c \times 20r_c$ при $N = 10$, $30r_c \times 30r_c \times 30r_c$ при $N = 30$, $50r_c \times 50r_c \times 50r_c$ при $N = 50$ и, наконец, $100r_c \times 100r_c \times 100r_c$ при $N = 100$. Размеры ячейки выбирались исходя из того, что если бы цепь полностью вытянулась по одной из осей, то она не могла бы задеть саму себя через периодические граничные условия или коснуться «верхней» границы ячейки моделирования. Каждой системе давалось 2×10^5 шагов для достижения состояния равновесия, после чего моделирование длилось еще 6×10^7 шагов для набора статистики.

Физическая щетка была выбрана для второй модели (рисунок 4.1в) умышленно, т. к. случай физического, а не химического закрепления цепей гомополимера у поверхности больше похож на лиофильную корону у мицелл диблок-сополимеров. Как и в прошлом варианте, фиксировались те же параметры взаимодействия и менялись только параметры a_{ps} и a_{ls} . Менялось также количество звеньев в полимерных цепях и размеры ячейки моделирования: $50r_c \times 50r_c \times 27r_c$ при $N = 25$, $50r_c \times 50r_c \times 40r_c$ при $N = 50$ и, наконец, $50r_c \times 50r_c \times 70r_c$ при $N = 100$. Размеры ячейки по осям x и y не изменялись, чтобы сохранить одну и ту же площадь поверхности. У второй модели появляется новый параметр, это – количество полимерных цепочек, закрепленных у поверхности $n = 50; 100; 250$. Время для достижения системой состояния равновесия было увеличено до 5×10^5 шагов, а время для набора статистики – до 8×10^7 шагов.

На рисунке 4.1б представлена система, используемая для исследования мицеллообразования диблок-сополимеров в селективном растворителе. Это – ячейка с периодическими граничными условиями и ребром длины $L_{box} = 63r_c$, в которой находятся растворитель и диблок-сополимер с массовой долей $\varphi = 4\%$. Общее число звеньев диблок-сополимера в одной цепи неизменно и составляет $N = 75$. Причем 25 звеньев приходится на растворимый блок сорта А (красные), для которого качество растворителя не изменяется $a_{AS} = 100$, и 50 звеньев сорта В (синие) на чувствительный блок, для которого изменяется

параметр взаимодействия с растворителем a_{BS} . Взаимодействия между частицами одинакового типа фиксированы $a_{AA} = a_{BB} = a_{SS} = 100$. Тогда как параметр взаимодействия между звеньями разного сорта в диблок-сополимерах a_{AB} варьируется. Системам с диблок-сополимерами давалось 2×10^7 шагов для достижения состояния равновесия, и еще 1×10^7 дополнительных шагов выделялось для набора статистики. Описанное количество шагов использовалось для систем со стартовой конформацией, у которых был плотно упакованный сферический агрегат из сополимерных цепей. В дополнение к этому для каждой системы были проведены дополнительные моделирования из стартовой конформации случайного распределения цепей диблок-сополимера по ящику моделирования. В этом случае время прихода системы к состоянию равновесия увеличилось примерно в полтора раза. Это было сделано для того, чтобы показать, что в рассматриваемом случае системы с диблок-сополимерами не зависят от стартовой конформации. Результаты сравнения систем показаны на рисунке 4.2, где заметно количественное совпадение в пределах ошибок между системами с различными начальными состояниями.

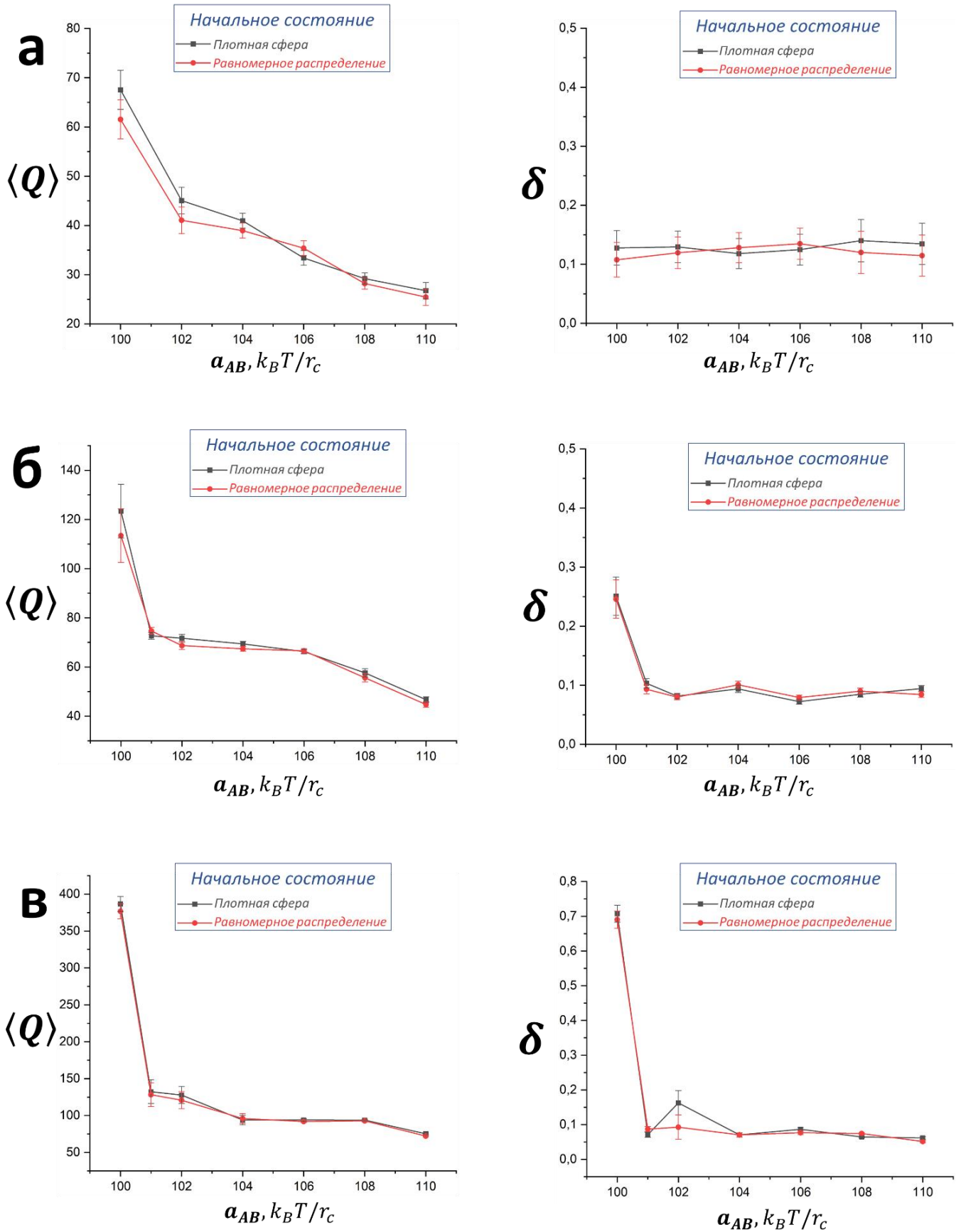


Рисунок 4.2 – Зависимости среднего агрегационного числа $\langle Q \rangle$ и параметра асферичности δ от сродства сортов А и В сополимера a_{AB} : (а) $a_{AB} = 104,5$; (б) $a_{AB} = 104,75$; (в) $a_{AB} = 105$.

4.2 Одиночная гомополимерная цепочка, закрепленная у подложки

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 (чем выше данный параметр, тем несовместимее поверхность с жидкостью) и сродство звеньев гомополимерной цепи с поверхностью от $a_{ps} = 100$ и выше. На рисунке 4.3а 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. Ведь, подойдя ближе к поверхности, полимер уменьшит возможное число своих микросостояний и, как следствие, уменьшит свою трансляционную энтропию. Но совсем отойти от поверхности полимерный клубок не может, потому что жестко закреплен к ней одним концом. Если поверхность станет несовместимой с жидкостью (второй случай на рисунке 4.3а справа), то полимерная цепочка будет вынуждена адсорбироваться на границу раздела подложка – жидкость, чтобы минимизировать контакты жидкости с поверхностью и тем самым снизить энтальпию системы. В то же время у полимера из-за этого уменьшается энтропия. Хотя даже и в этом случае полимер не коллапсирует, а остается в набухшем состоянии, только в двумерии на доступной ему плоскости поверхности.

С учетом всего вышесказанного, вполне ожидаемо видеть увеличение радиуса инерции цепи при ее адсорбции на поверхность из-за увеличения несовместимости поверхности и жидкости (рисунок 4.3б). Данный факт объясняется тем, что в трехмерном пространстве радиус инерции для гомополимерной цепочки ($\sim N^{3/5}$) будет меньше, чем в двухмерном ($\sim N^{3/4}$). Также стоит отметить, что данная тенденция в увеличении радиуса инерции

при адсорбции полимера на поверхность прослеживается для всех значений параметра взаимодействия полимер – поверхность a_{ps} и длины полимерных цепей. Полимер всегда адсорбируется на поверхность, если параметр взаимодействия жидкость – поверхность a_{ls} значительно больше, чем параметр взаимодействия полимер – поверхность a_{ps} . Это хорошо видно на рисунке 4.3в, где усредненное значение высоты гомополимерной цепочки (для случая $N = 100$) спадает при росте параметра a_{ls} , причем чем хуже сродство полимера и поверхности, тем медленнее спадает величина $\langle z_{max} \rangle$. Подобный эффект сохраняется и для других длин гомополимера.

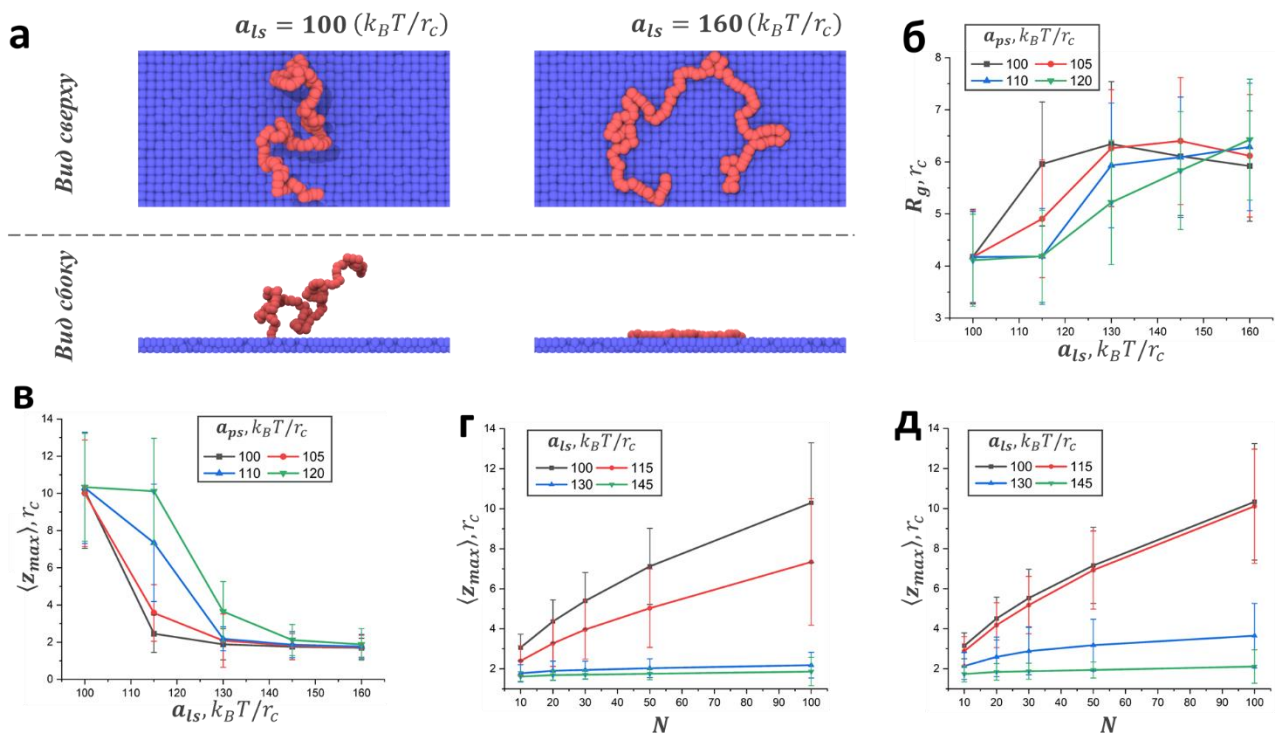


Рисунок 4.3 – (а) Мгновенные снимки систем с одиночной цепочкой гомополимера, которая пришта одна концом к поверхности, (для наглядности частицы жидкости не показаны). Для обоих случаев $N = 100$ и $a_{ps} = 100$. (б) Зависимость радиуса инерции от параметра взаимодействия жидкость – поверхность a_{ls} при $N = 100$. (в) Зависимость усредненного значения максимальной высоты гомополимерной цепи от параметра взаимодействия жидкость – поверхность a_{ls} при $N = 100$. (г, д) Зависимость усредненного значения максимальной высоты гомополимерной цепи от количества звеньев в цепи N при: (г) $a_{ps} = 110$, (д) $a_{ps} = 120$.

На рисунках 4.3г и 4.3д можно увидеть, как изменяется усредненное значение высоты гомополимерной цепочки $\langle z_{max} \rangle$ с изменением длины этой цепочки N . Чем длиннее цепочка, тем, ожидаемо, выше $\langle z_{max} \rangle$, при этом зависимость почти линейная. При изменении параметра взаимодействия жидкость – поверхность a_{ls} изменяется наклон линий, чем выше a_{ls} , тем ниже наклон. Параметр a_{ps} также влияет на наклон, но зависимость несколько иная: чем он выше, тем больше и наклон.

4.3 Планарная физическая полимерная щетка

Теперь, когда было показано поведение одиночной гомополимерной цепи у твердой поверхности, можно перейти к гомополимерным щеткам у такой же поверхности. В этом случае цепи химически не пришиты к поверхности, как это было в предыдущей модели. Значение координаты по оси z у одного из концов каждой цепи в щетке зафиксировано и выбрано таким образом, чтобы этот конец всегда касался поверхности, при этом он может свободно перемещаться по всей площади поверхности. В данной системе появляется дополнительный параметр: количество цепей, закрепленных у поверхности n . Принимая во внимание, что площадь поверхности не изменяется (латеральные размеры ящика по x и y координате одинаковы для всех систем $L_x = L_y = 50r_c$, разница только в высоте ящика), при изменении количества цепей в ящике происходит изменение плотности пришивки.

На рисунке 4.4 представлены мгновенные снимки двух систем для $N = 100$, $n = 50$ и $a_{ps} = 100$ при двух разных значениях сродства жидкости и подложки. Когда параметр взаимодействия жидкость – подложка $a_{ls} = 100$, частицы жидкости совместимы с частицами подложки, и для полимерных цепей нет необходимости экранировать контакты жидкости с подложкой, поэтому цепи в щетке находятся в набухом состоянии. Однако при достаточно сильном ухудшении сродства жидкости и подложки $a_{ls} = 160$

хорошо видно, что реализуется совершенно другой режим. Вся щетка адсорбируется на поверхность, стараясь образовать тонкий слой на границе раздела жидкость – подложка, из-за чего гомополимер экранирует контакты жидкости с твердой поверхностью.

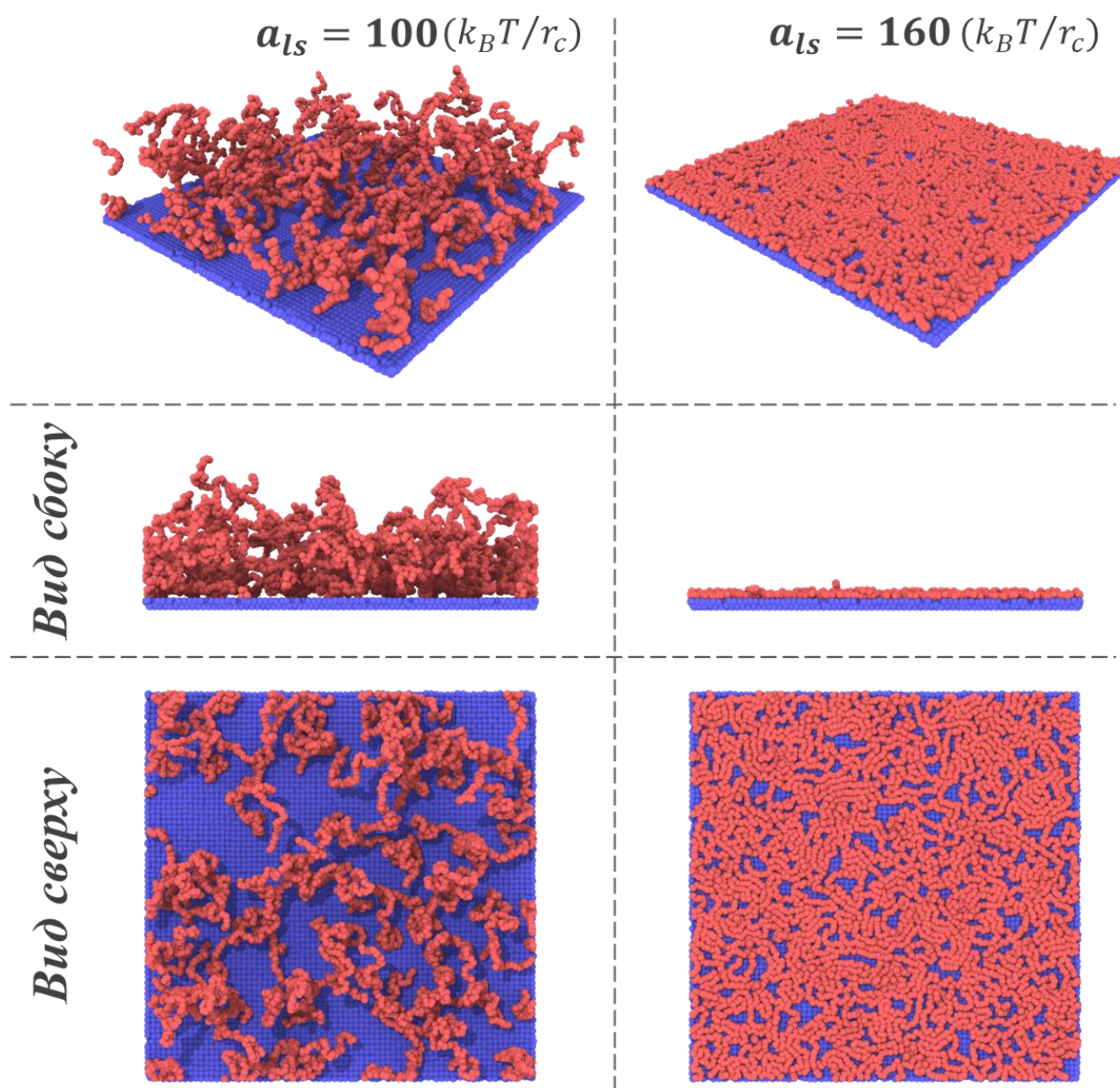


Рисунок 4.4 – Мгновенные снимки с разных точек обзора цепей гомополимера, которые закреплены одним концом у поверхности. Для наглядности частицы жидкости не показаны. Для всех случаев $N = 100$, $n = 50$ и $a_{ps} = 100$.

Системы с физическими щетками исследовались при трех разных длинах гомополимера и трех разных количествах цепей в ящике моделирования при варьировании параметров взаимодействия a_{ps} и a_{ls} . 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). 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 соприкоснуться с поверхностью и из-за этого вытягиваются. Вследствие увеличения количества звеньев в полимерной цепи щетка ожидаемо становится выше. Увеличение числа полимерных цепей в щетке тоже влияет на рост ее высоты, ведь на одну цепь теперь приходится все меньше и меньше пространства, и цепи вынуждены вытягиваться. Помимо этого, стоит отметить, что на высоких значениях N и n полимера в ячейке моделирования становится много, и на этих значениях изменения в высоте щетки очень малы, например, для случая $N = 100$ и $n = 250$ – всего несколько процентов. Т. е. щетка не полностью адсорбируется на поверхность, а есть некоторое значение числа адсорбированных звеньев, после достижения которого дальше адсорбция не идет.

На рисунке 4.6 показано, как изменяется количество звеньев полимера, контактирующих с поверхностью при изменении параметров системы. С увеличением длины цепей возрастает чувствительность щетки к изменениям параметров взаимодействия, что «упрощает» ее выход на границу раздела при изменении энергетических характеристик (увеличении a_{ls} или уменьшении a_{ps}). Этот эффект находится в согласии с тем фактом, что критическая температура адсорбции тем меньше, чем меньше длина пришитой гомополимерной цепочки при условии того, что сравниваемые щетки находятся в одном и том же режиме плотности пришивки [134].

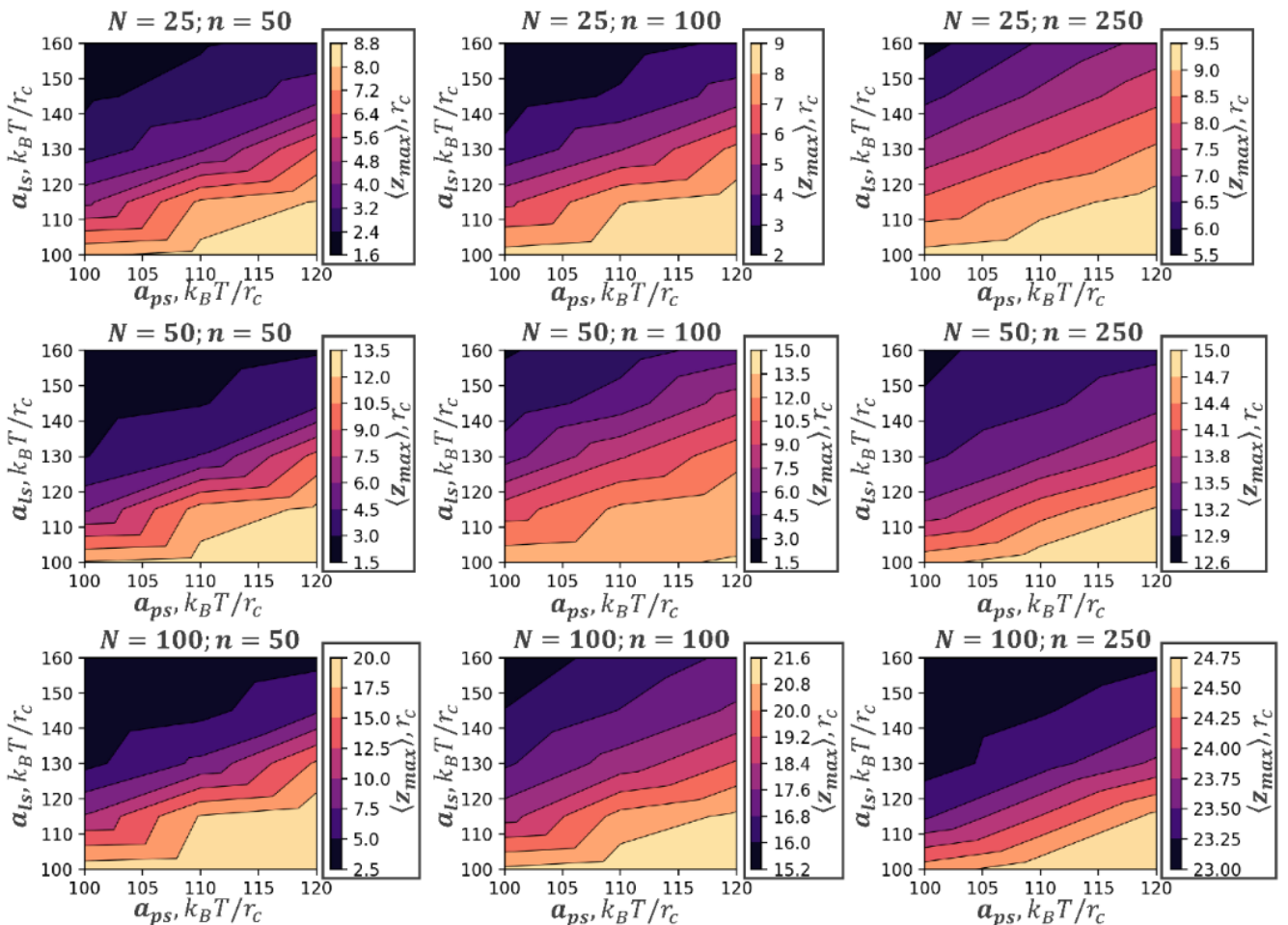


Рисунок 4.5 – Цветовые карты среднего значения максимальной высоты щетки $\langle z_{max} \rangle$ в каждой точке пространства параметров (a_{ls}, a_{ps}) , при разных длинах цепочек N и количествах цепочек в ячейке n .

При увеличении количества полимерных цепей в щетке, при сохранении площади доступной поверхности, система может быстрее достичь значения, при котором адсорбция полимера из щетки на поверхность практически прекращается, что приводит и к прекращению уменьшения высоты щетки. Для того чтобы это произошло, в системе должно присутствовать необходимое количество полимера для покрытия всей поверхности слоем толщиной в одну частицу. Если посмотреть системы с $n = 250$ и случай $N = 100$ с $n = 100$, то будет видно, что практически во всех этих вариантах системы выходят на насыщение где-то на значении в 6500 адсорбированных частиц. На рисунке 4.4 у системы с $a_{ls} = 160$ (вид сверху) еще есть свободные места для адсорбции, при этом количество адсорбированных звеньев полимера около 5600. Отсюда и следует, что значение насыщения по частицам – это слой толщиной

примерно в одну частицу. Именно по этой причине после образования слоя на границе раздела щетка перестает уменьшаться в высоте, т. к. адсорбироваться дальше некуда – все места заняты.

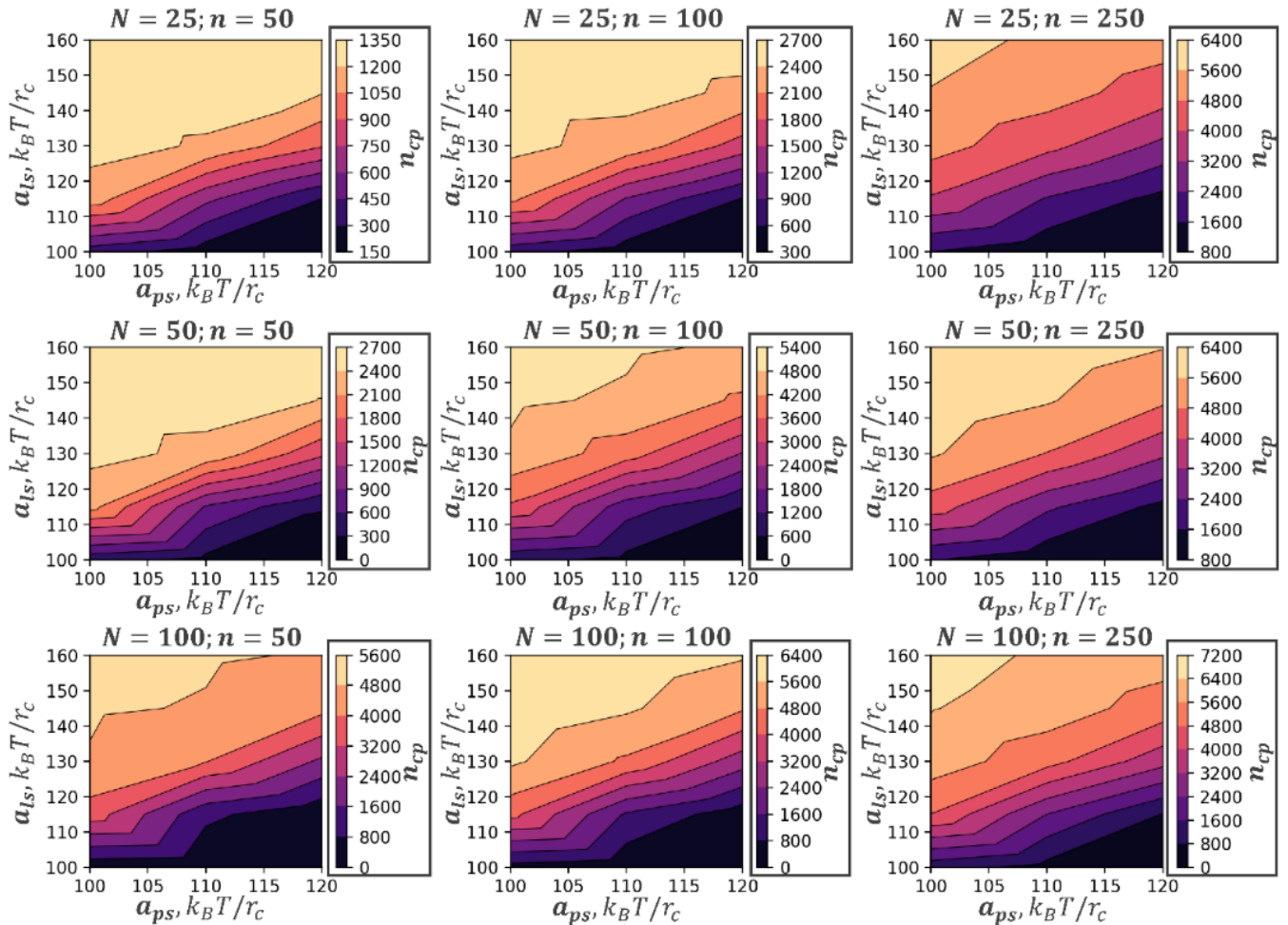


Рисунок 4.6 – Цветовые карты количества контактов полимерных звеньев с поверхностью n_{cp} в каждой точке пространства параметров (a_{ls}, a_{ps}) при разных длинах цепочек N и количествах цепочек в ячейке n .

4.4 Диблок-сополимеры в селективном растворителе

После того как было описано поведение гомополимерных цепей, пришитых к подложке, можно перейти к рассмотрению самоорганизации в системах диблок-сополимеров в зависимости от параметров взаимодействия. Каждая цепочка диблок-сополимера 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,

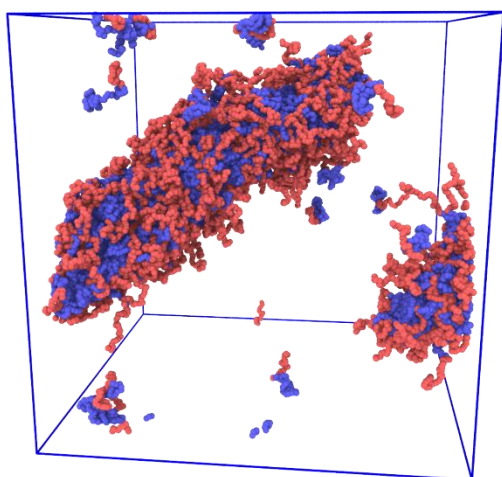
изменяется еще и сродство звеньев сорта А и В с помощью параметра a_{AB} . Тем самым частично повторяется ситуация с полимерной щеткой у поверхности, где звенья сорта А – это звенья полимерной щетки, а звенья сорта В – это частицы поверхности.

Если зафиксировать качество растворителя для селективных звеньев на значении, где уже формируются мицеллы, и при этом изменять сродство звеньев диблок-сополимера, можно добиться изменения не только агрегационного числа у мицелл, но и изменения формы мицелл (рисунок 4.7). Для значения $a_{AB} = 100$ в системе находится один длинный цилиндрический агрегат, тогда как для значения $a_{AB} = 102$ в системе сосуществуют три сферические мицеллы. При дальнейшем ухудшении сродства звеньев сорта А и В (т. е. увеличении параметра a_{AB}) количество мицелл в ящике моделирования возрастает. В моделировании ДДЧ уже наблюдалось изменение агрегационного числа при снижении сродства между двумя сортами звеньев диблок-сополимера [135]. Однако в данной работе были рассмотрены достаточно короткие цепочки, из-за чего авторы не смогли объяснить причины возникновения эффекта и наглядно показать, как изменяются конформации цепей в короне.

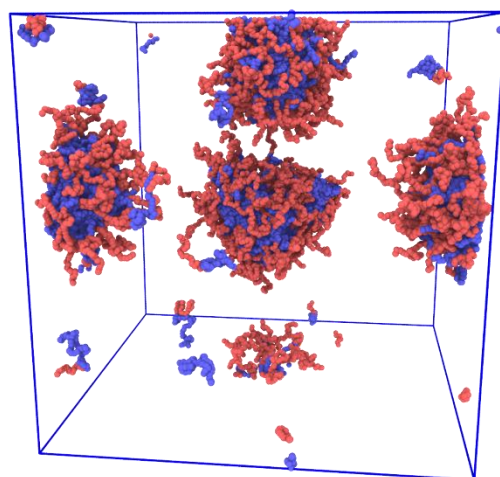
Как уже упоминалось в деталях моделирования, для каждого случая проводилось два независимых моделирования из разных стартовых состояний (равномерного и сферического кластера), и после определенного времени системы с одними и теми же параметрами взаимодействия приходили к одному и тому же состоянию. Т. е. в данном случае с достаточно большой долей уверенности можно утверждать, что показанные в настоящей главе системы с мицеллами находятся в состоянии динамического равновесия. Как можно видеть на мгновенных снимках систем, кроме больших мицеллярных агрегатов, в ячейке моделирования присутствует небольшое количество отдельных молекул диблок-сополимера. Как итог, после достижения системой состояния равновесия это количество сильно не изменяется, часть заходит в

мицеллы, а часть отрывается от мицелл назад в растворитель. Такое поведение системы говорит о том, что молекулы в ядрах мицелл кинетически не заморожены (положительный фактор в данном случае), так как система быстрее приходит в состояние равновесия. Одиночные молекулы в растворителе не учитывались при расчете среднего агрегационного числа, т. е. они не считались кластерами.

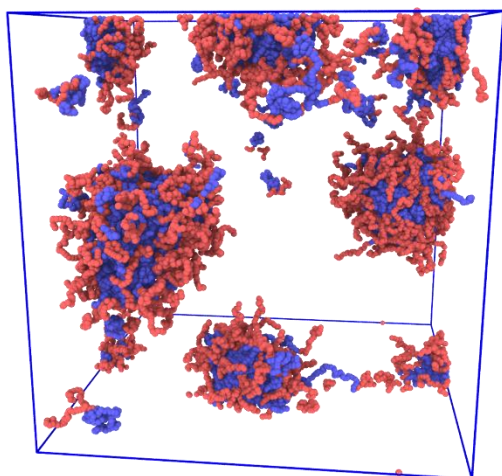
$$a_{AB} = 100 (k_B T / r_c) \langle Q \rangle = 386 \pm 10$$



$$a_{AB} = 102 (k_B T / r_c) \langle Q \rangle = 127 \pm 11$$



$$a_{AB} = 104 (k_B T / r_c) \langle Q \rangle = 94 \pm 7$$



$$a_{AB} = 110 (k_B T / r_c) \langle Q \rangle = 75 \pm 1$$

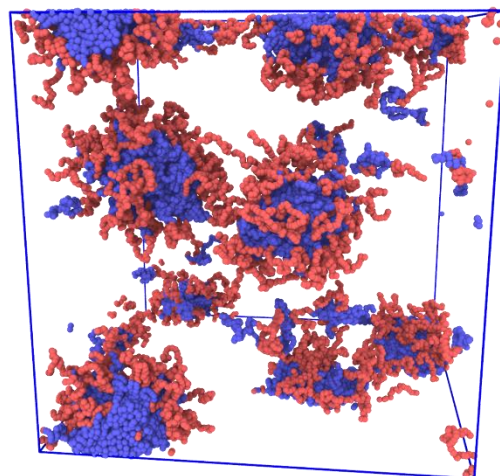


Рисунок 4.7 – Мгновенные снимки систем с мицеллами из диблок-сополимеров при разных значениях параметра взаимодействия двух разных сортов сополимерных звеньев a_{AB} для всех случаев $a_{BS} = 105$.

На рисунках 4.8а – в хорошо видно, что при уменьшении агрегационного числа из-за увеличения параметра a_{AB} происходит рост суммарной площади поверхности ядер мицелл S_{area} , состоящих из звеньев сорта В. 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. Только в одной области для случая $a_{BS} = 105$ (рисунок 4.8в) рост параметра a_{AB} ведет к уменьшению суммарной площади поверхности ядер мицелл, при этом агрегационное число практически не изменяется. Слабые изменения агрегационных чисел для этого случая, судя по всему, – результат того, что параметр взаимодействия a_{BS} уже достаточно большой, и гидрофобность ядра слишком «доминирует» над другими вкладками, из-за чего мицеллы с трудом распадаются на несколько. Тем не менее, параметр взаимодействия между двумя разными типами звеньев диблок-сополимера увеличивается, и поверхностная энергия на границе ядра растет, поэтому система, не изменяя агрегационные числа, по-видимому, сглаживает поверхность ядер, тем самым понижая параметр S_{area} . Также стоит отметить еще один момент для случая $a_{BS} = 105$ (рисунок 4.8в), можно увидеть, что разница в агрегационных числах между точками $a_{AB} = 100$ и $a_{AB} = 101$ не приводит к такому же сильному скачку в значении S_{area} , хотя происходит и значительное изменение в агрегационном числе (одна мицелла разваливается на три или четыре), что ожидаемо должно сильно изменить S_{area} , но в этих точках происходит переход от одного цилиндра к нескольким сферам, а цилиндр сам по себе имеет большую площадь поверхности, чем сфера при равном объеме, и в данном случае второе частично компенсирует эффект от первого. Переход от цилиндрических мицелл к сферическим хорошо виден, если посмотреть, как изменяется параметр асферичности в зависимости от изменения параметра взаимодействия a_{AB} (рисунок 4.8г). В общем, цилиндры формируются только в одной точке исследуемой системы, т. к. для случая $a_{AB} = 100$ и $a_{BS} = 104,75$ наблюдаются скорее эллипсоиды, нежели цилиндры, т. е. это – переходная точка между сферами и цилиндрами.

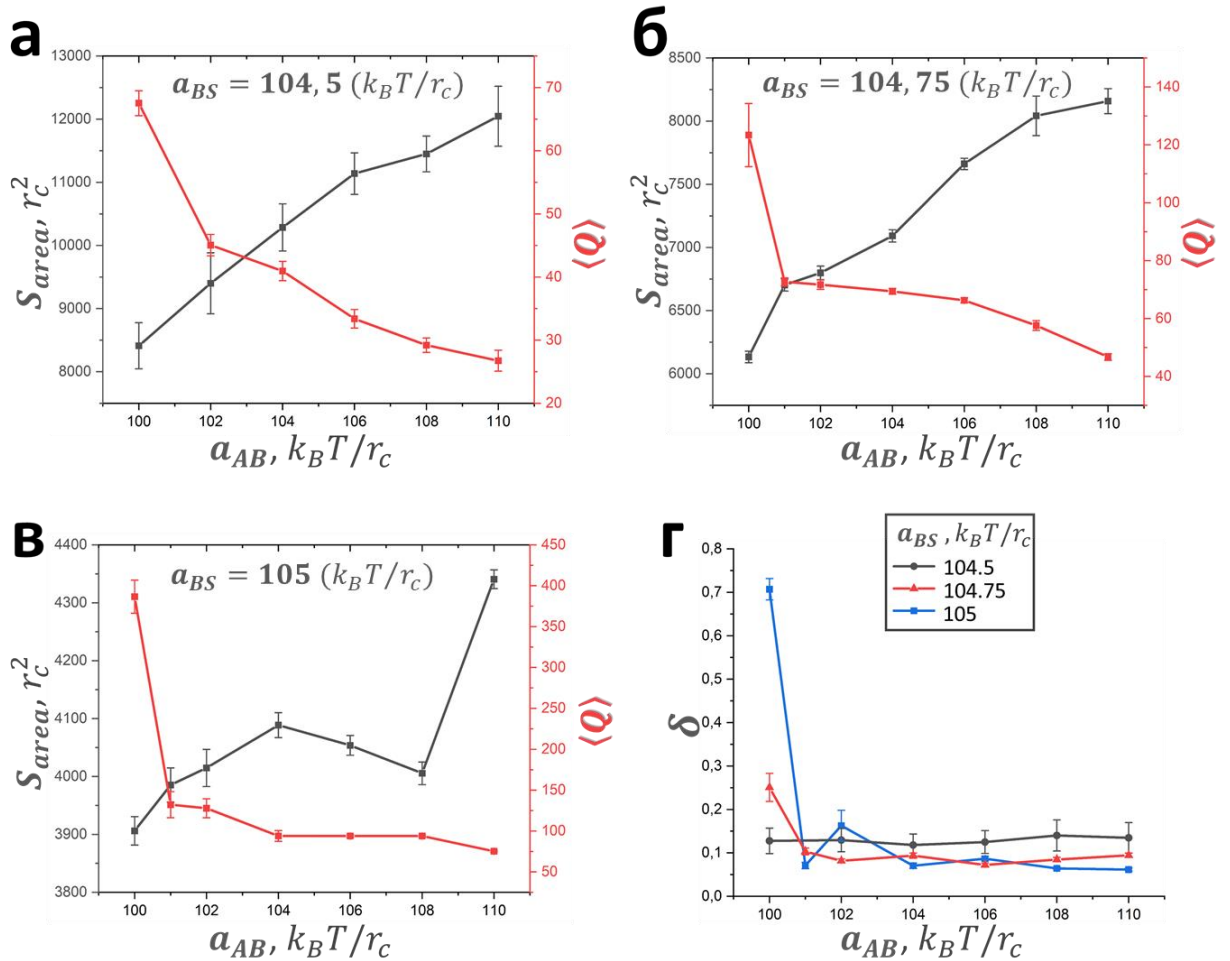


Рисунок 4.8 – Зависимость общей площади поверхности ядер мицелл со средним агрегационным числом (а – в) и параметра асферичности ядер мицелл (г) от совместимости звеньев диблок-сополимера при разном качестве растворителя для селективных звеньев сорта В.

Все вышеописанные эффекты объясняются тем, что при изменении сродства звеньев сортов А и В в диблок-сополимерах изменяется количество контактов между этими звеньями (рисунок 4.9а). Хорошо видно, как 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 при увеличении параметра взаимодействия a_{AB} . Данное явление характерно для всех значений параметра взаимодействия a_{BS} . Это говорит о том, что 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, и здесь роль поверхности играет поверхность ядра мицеллы. Звенья диблок-сополимера, составляющие ядро, нерастворимы (именно поэтому они и формируют ядро), и, если цепи короны совместимы с ядром лучше, чем ядро с растворителем, они адсорбируются на поверхность ядра, чтобы лучше экранировать его контакты с растворителем. Это хорошо видно на мгновенных снимках мицелл, представленных на рисунке 4.9б: сверху показана мицелла и типичная конформация отдельной цепочки в этой мицелле для случая, когда $a_{AB} = 101$ и $a_{BS} = 105$, а снизу показана мицелла и конформация цепи при $a_{AB} = 110$ и $a_{BS} = 105$. У мицеллы снизу появляются большие синие проплешины, потому что цепи короны вытягиваются и уже не облепляют ядро мицеллы. Типичные конформации (рисунок 4.9б справа) цепи также явно об этом свидетельствуют.

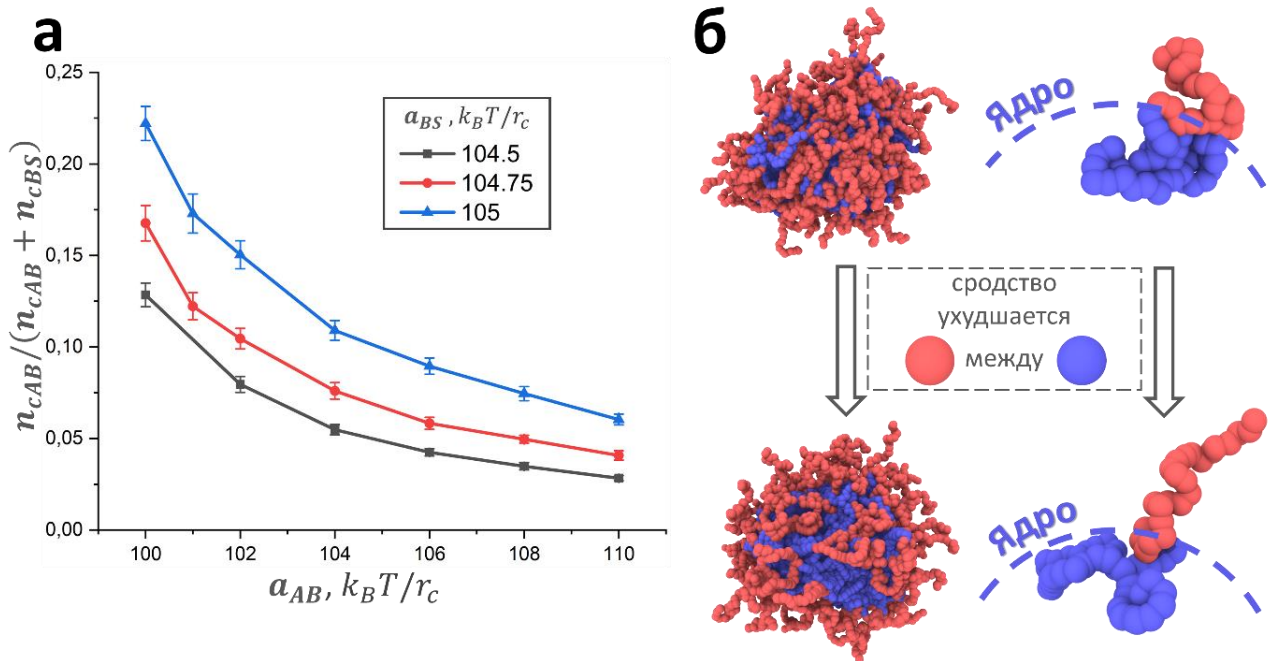


Рисунок 4.9 – (а) Зависимость отношения доли контактов звеньев ядра со звеньями короны (n_{cAB}) ко всем контактам звеньев ядра с другими сортами частиц ($n_{cAB} + n_{cBS}$) от сродства разных типов звеньев диблок-сополимера. (б) Мгновенные снимки отдельных мицелл из диблок-сополимеров и типичных конформаций одиночных цепей в этих мицеллах при двух разных сродствах звеньев сорта А и В: сверху $a_{AB} = 101$; снизу $a_{AB} = 110$. Для всех случаев $a_{BS} = 105$.

Этот эффект оказывается важным для самоорганизации в подобных системах, т. к. 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. Это ведет к изменению агрегационного числа в системе, ведь большой и густой короне требуется большая площадь и кривизна поверхности ядра. Эффект оказывается контриндуктивным, потому что при ухудшении сродства разных сортов звеньев диблок-сополимера увеличивается поверхностная энергия ядер мицелл из этих сополимеров, и кажется, что площадь поверхности ядра должна уменьшаться, чтобы компенсировать это увеличение. Но такого не происходит, более того, происходит обратное, т. к. в этот же момент происходит десорбция цепей короны с поверхности ядра, корона становится больше, и энтропия цепей короны заставляет систему увеличить площадь поверхности ядер мицелл. Увеличение площади происходит за счет увеличения количества мицелл в системе, ведь увеличенной короне также выгодна большая кривизна поверхности ядра.

Отчасти адсорбция части короны на ядро чем-то напоминает эффект наматывания в градиентных сополимерах [47]. Отличие здесь только в том, что для адсорбции короны на ядро в диблок-сополимерах должно быть энергетически выгодно экранировать контакты ядра с растворителем при помощи короны. Т. е. сродство короны и ядра должно быть лучше, чем сродство растворителя и ядра. Изменение формы мицелл связано и с изменением размера короны. При значительной адсорбции короны, когда корона сильно уменьшается в размерах, реализуется более ярко выраженный режим стриженных мицелл, для которого можно наблюдать цилиндры, торы и везикулы [136].

Выводы по главе 4

В настоящей главе методом ДДЧ было изучено влияние на конформацию связанных полимеров комбинации (i) взаимодействий полимер – поверхность, (ii) полимер – растворитель и (iii) взаимодействий растворитель – поверхность.

Показано, что эти параметры взаимодействия могут приводить как к трехмерной набухшей конформации цепи, так и к частичной или полной адсорбции на поверхность. Общепринятые теории, описывающие полимерные щетки и мицеллы блок-сополимеров, рассматривают только отталкивание полимерных цепей от поверхности (границы), что приводит к их нормальному растяжению при условии достаточно высокой плотности пришивки. В случае щеток такие модели применимы для гидро(сольво)фильных подложек. В случае мицелл блок-сополимеров нормальное растяжение оправдано при сильной несовместимости блоков А и В с одновременно невысокой селективностью растворителя. В настоящей главе было продемонстрировано, что полимерные цепи в плоской щетке могут частично или полностью адсорбироваться на подложке, если подложка гидро(сольво)фобна. В этом случае нельзя использовать предположение о нормальном растяжении цепей.

Также показано, что в мицеллах диблок-сополимера, которые образуются из смешивающихся блоков в сильно селективном растворителе, часть блоков, образующих корону, адсорбируется на поверхности ядра, чтобы (частично) экранировать неблагоприятные контакты ядро – растворитель. Благодаря этому коронообразующие блоки меньше растягиваются в направлении по нормали к поверхности ядра. Однако увеличение несовместимости блоков может вызвать десорбцию сегмента с удлинением растворимого блока. Эффект адсорбции-десорбции очень важен в режиме стриженных мицелл, когда даже слабое изменение удлинения блоков может быть ответственным за морфологическую трансформацию.

ГЛАВА 5. МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ СОПОЛИМЕРОВ НА ТВЕРДУЮ ПОДЛОЖКУ

В заключительной 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, а именно – стабилизации углеродных наночастиц в жидкости, в которой они нерастворимы. В отличие от моделей, описанных в прошлых главах, огрубленная модель в текущей главе создавалась на основании определенных (заранее выбранных) химических соединений, которые впоследствии использовались в эксперименте. При создании модели для огрубленного моделирования использовались данные, полученные в результате полноатомного моделирования. Показано, как влияет первичная структура сополимера на его адсорбционные способности. Было проведено сравнение полученных данных с результатами эксперимента.

5.1 Модель и метод

В настоящей главе в роли поверхности выступают наночастицы Raven 5000 III P, произведенные компанией Birla Carbon. Как известно, на поверхности углеродных наночастиц могут быть различные группы [137]. В случае упомянутых выше наночастиц, общая доля групп на поверхности составляет 8.1 %. Причем 53 % из этих групп являются группами C=O, а остальные 47 % – C-OH. Поэтому полноатомная модель поверхности углеродной наночастицы в текущей главе содержала C-OH и C=O группы с таким же процентным соотношением.

На рисунке 5.1a показаны звенья сополимера, который будет адсорбироваться на углеродные наночастицы. 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 (A1, A2, A3). Для систем с водой гидрофильные звенья сополимера – это метоксиполиэтиленгликоль метакрилат (МПЭГМА), а для растворителя ПМА – N-бутилметакрилат (НБМА). Здесь надо отметить, что МПЭГМА и НБМА выбраны не только за то, что они хорошо растворимы в соответствующем им растворителе, но и за то, что плохо адсорбируются на углеродную поверхность. Поскольку именно эти звенья сополимера после его адсорбции должны создавать лиофильную корону вокруг наночастиц.

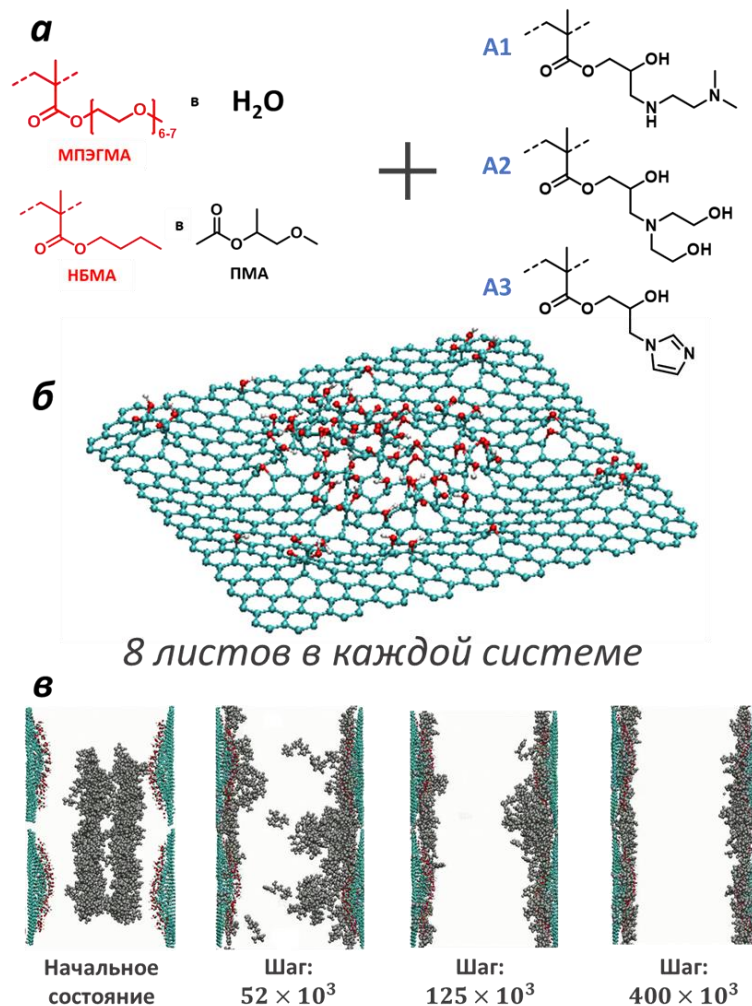


Рисунок 5.1 – (а) Химическая структура звеньев сополимера. (б) Один лист поверхности с кислородсодержащими группами, используемый в полноатомном моделировании. (в) Временная эволюция системы полноатомного моделирования для системы, содержащей A1. Под мгновенными снимками указано количество шагов от старта моделирования.

Чтобы создать огрубленную модель, которая будет соответствовать определенной системе, необходимо сначала провести полноатомное моделирование гомополимеров для каждого типа звеньев по отдельности и определить энергетические параметры, которые впоследствии будут использованы для расчета коэффициентов в моделировании ДДЧ.

Модель поверхности углеродной наночастицы представляла собой лист графена с кислородосодержащими группами (рисунок 5.1б). В ячейке моделирования были зафиксированы восемь таких листов, по четыре на каждой из двух плоскостей. Исходя из мгновенных снимков системы, видно, что адсорбция может происходить достаточно быстро (рисунок 5.1в). Полная энергия системы в этом случае будет иметь вид [138]:

$$E_{total} = E_{solvent} + E_{surface} + E_{poly} + E_{sol-poly} + E_{sol-surf} + E_{surf-poly}, \quad (5.1)$$

где $E_{solvent}$, $E_{surface}$, E_{poly} – энергии растворителя, поверхности и полимера соответственно, а другие три слагаемые представляют собой энергию попарного взаимодействия между тремя компонентами системы. Расчет $E_{sol-poly}$ производился в системе, где есть только полимер и растворитель, а $E_{sol-surf}$ – в системе с растворителем и поверхностью, но без полимера. В итоге можно получить необходимую для моделирования ДДЧ $E_{surf-poly}$ энергию взаимодействия полимер – поверхность. Кроме нее еще понадобятся параметры растворимости по Гильденбранту δ . Данный параметр связан с энергией когезии E_{coh} следующим образом [139]:

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V_{mol}}}, \quad (5.2)$$

где V_{mol} – молярный объем.

Расчет энергий когезии для гомополимеров производился в расплаве. Тогда как в случае расчета энергий попарных взаимодействий в ячейке моделирования уже присутствовали сразу два необходимых компонента.

Расчет параметров с использованием полноатомного моделирования выполнил Петровский Владислав Сергеевич, ФИЦ ХФ РАН. После расчета параметров взаимодействия a_{ij} для уравнения 1.6 на основе данных, полученных из полноатомного моделирования, была составлена Таблица 5.1.

Таблица 5.1 – Параметры взаимодействия частиц ДДЧ для моделирования адсорбции сополимеров с разной первичной структурой на углеродную подложку (в единицах $k_B T/r_c$).

a_{ij}	A1	A2	A3	МПЭГМА	НБМА	ПМА	H ₂ O	CB
A1	25	-	-	29,6	44,5	38,1	32,1	30,5
A2	-	25	-	36,2	34	29,5	30,9	26,7
A3	-	-	25	29,4	25,6	25,2	27,3	25,6
МПЭГМА	29,6	36,2	29,4	25	-	-	26,1	58,9
НБМА	44,5	34	25,6	-	25	26,5	-	57,4
ПМА	38,1	29,5	25,2	-	26,5	25	-	81,1
H ₂ O	32,1	30,9	27,3	26,1	-	-	25	84,8
CB	30,5	26,7	25,6	58,9	57,4	81,1	84,8	25

Примечание: CB – частицы поверхности.

Для линейных сополимеров, которые состоят из двух сортов звеньев, одни из наиболее «простых» типов первичных структур – это структуры чередующегося (ЧС) и диблок-сополимера (ДБС). В настоящей главе рассмотрены еще два типа первичных структур сополимеров, которые условно можно расположить между ними (рисунок 5.2а). Один из них – линейный градиентный сополимер (ЛГС), этот тип можно поместить точно посередине между ЧС и ДБС. Четвертым типом первичной структуры был выбран блок-градиентный сополимер (БГС). БГС находится между ЛГС и ДБС, в отличие от ЛГС вероятность встретить звено какого-то из сортов изменяется не по всей длине цепи, а только на ее участке. 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. Связи между звеньями моделировались с помощью гармонического потенциала (уравнение 1.9) со следующими параметрами: $k_S = 20$; $r_0 = 0,7$.

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 5.2б). Эти частицы в течение всего времени моделирования удерживались на местах с помощью гармонического потенциала (уравнения 1.9). По остальным осям в ячейке действовали периодические граничные условия.

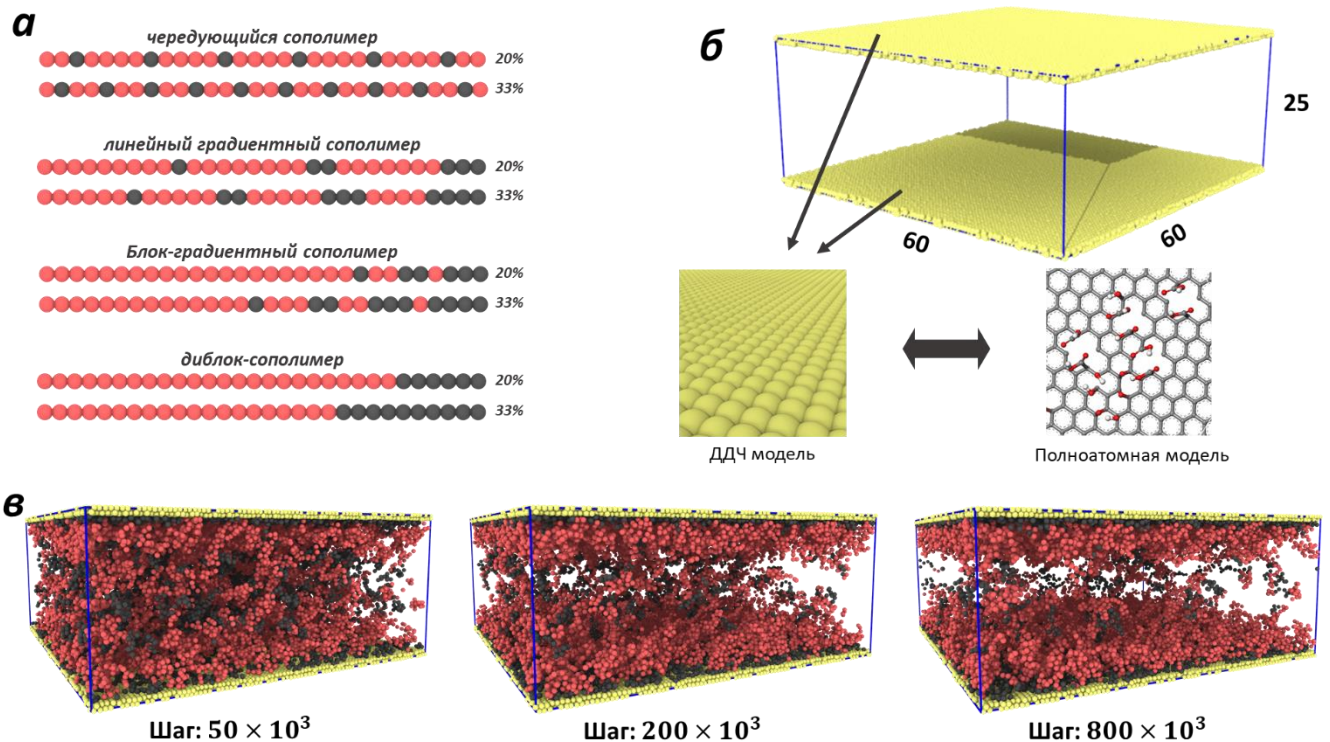


Рисунок 5.2 – (а) Типы первичных структур сополимеров. (б) Пример ячейки моделирования с частицами, формирующими поверхность. (в) Мгновенные снимки эволюции системы, приходящей в состояние равновесия. Концентрация ДБС в системе 12,5 %, в каждой цепочке сополимера содержится 33 % звеньев сорта А3, растворитель – ПМА.

Начальное состояние представляло собой случайное распределение сополимера по ячейке моделирования. Системы достаточно быстро приходили в состояние равновесия, в среднем за 10^6 шагов. На рисунке 5.2в показаны мгновенные снимки системы, взятые в разные моменты времени (пока система приходит в состояние равновесия) для сополимера ДБС, находившегося в растворителе ПМА. При этом массовая доля сополимера в системе 12,5 %, и на каждую цепь приходилось по 33 % звеньев сорта А3. Сополимер в этом случае адсорбируется на поверхность, причем чаще всего с поверхностью контактируют А3 звенья (черные), а звенья НБМА (красные) создают подобие щетки, что в случае сферических наночастиц будет напоминать лиофильную корону мицелл, создавая стерический барьер, препятствующий слипанию наночастиц.

Шаг интегрирования по времени во всех системах – $\Delta t = 0,02\tau$. Каждой системе давалось 2×10^6 шагов для достижения состояния динамического равновесия, а затем системы анализировались на основе мгновенных снимков, сделанных с промежутком 1×10^5 шагов в течение дополнительных 9×10^6 шагов.

5.2 Адсорбция сополимеров на поверхность

После достижения системой равновесия производился подсчет количества сополимерных цепочек, адсорбированных на поверхности. Сополимерная цепочка считалась адсорбированной на поверхность, если хотя бы одно ее звено сорта А1, А2 или А3 контактирует с поверхностью. Процент адсорбированных сополимерных цепей от общего числа для систем с ячейкой моделирования $60 \times 60 \times 25$ (рисунок 5.2в) показаны на рисунках 5.3а и 5.3б. При использовании ПМА в качестве растворителя лучший результат по адсорбции показывают сополимеры со звеньями сорта А3, причем хуже всех адсорбируются ЧС, а ДБС показывают наилучшие результаты (~90 %

сополимерных цепей адсорбировалось на поверхность). Сополимеры с 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. После идет ЧС при 33 % звеньев сорта А1 в одной цепи, за ним – БГС и на последнем месте – ДБС. Эти результаты демонстрируют, что для адсорбции нет какой-то однозначно лучшей архитектуры сополимера. Именно поэтому выбор типа первичной структуры должен происходить с учетом особенностей звеньев сополимера. Теперь перейдем к адсорбции сополимеров в воде (рисунок 5.3б). Для А2 и А3 ситуация схожа с ПМА, только значения чуть ниже. А вот сополимеры с 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. Т. е. по соотношениям между разными архитектурами А1 в воде стал таким же, как сорта А2 и А3.

На рисунках 5.3в и 5.3г показаны значения процента адсорбированных цепей сополимера для ячейки моделирования $60 \times 60 \times 50$. Количество сополимерных цепей и площадь углеродной поверхности не изменились по сравнению со случаем, описанным выше. Изменилось только количество растворителя в системе. В итоге, система в ячейке $60 \times 60 \times 50$ ведет себя практически так же, как и в ячейке $60 \times 60 \times 25$, единственная разница заключается в чуть меньших значениях числа адсорбированных цепей сополимера.

В том случае, когда количество растворителя и сополимера в системе не изменяется, а изменяется только площадь доступной для адсорбции углеродной поверхности (рисунки 5.3д и 5.3е), количество адсорбированных цепочек сополимера в общем сильно снижается. При этом в растворителе ПМА разница между ЛГС и ДБС у сополимера со звеньями сорта А1

увеличивается. В воде же, наоборот, ДБС с А1 показывает наилучшее значение адсорбции.

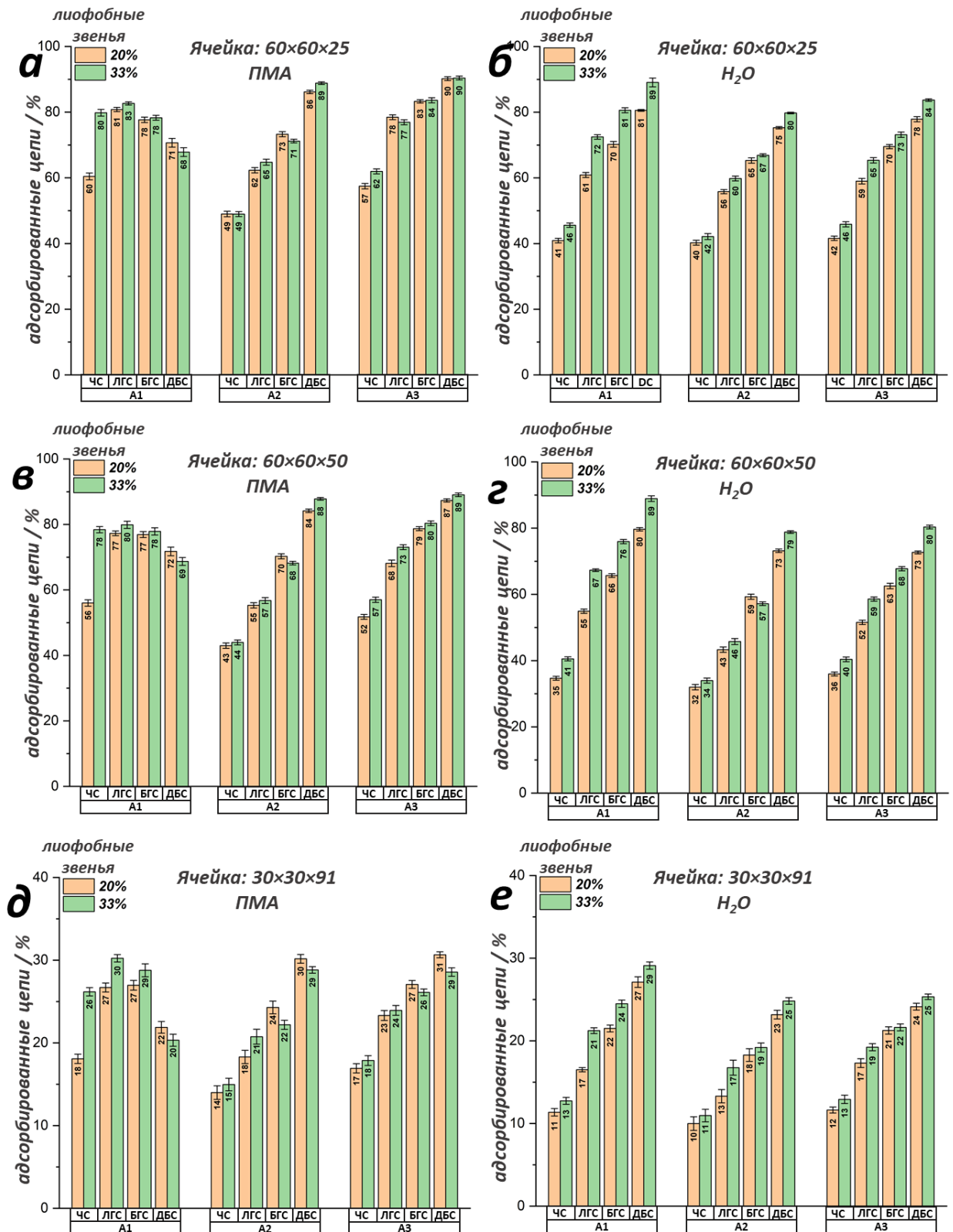


Рисунок 5.3 – Проценты адсорбированных на поверхность цепей с разными типами первичных структур сополимеров для двух растворителей и трех ячеек моделирования.

Низкие значения числа адсорбированных цепей сополимера в случае ДБС с А1 в ПМА объясняются тем, что звенья сорта А1 не так хорошо растворяются в ПМА, как А2 и А3. В таком варианте ДБС формируются мицеллы. Это хорошо видно, если сравнить мгновенные снимки для систем в ячейке $30 \times 30 \times 91$ с сортами А1 и А3 в двух случаях: ДБС и БГС (рисунки 5.4а и 5.4б). В ячейке моделирования с цепями ДБС, которые содержат звенья сорта А1, присутствует значительное количество мицелл. Также надо отметить, что мицеллы из этого же сополимера в ПМА формируются и в ячейках других размеров, но их общее количество меньше, хотя средние агрегационные числа схожи. Мицеллы из ДБС имеют большую и густую лиофильную корону (и тогда реализуется режим волосатых мицелл), которая затрудняет адсорбцию лиофобных звеньев из ядра мицеллы на поверхность. Поэтому образование данных мицелл негативно влияет на значение адсорбированных цепей. Мицеллы для систем с А1 формируются и для других архитектур, но агрегационные числа в разы меньше, чем для ДБС (рисунок 5.4в). Более того, мицеллы из сополимеров других типов первичных структур не имеют четко выраженного ядра и короны [127], что заметно упрощает адсорбцию этих мицелл на поверхность. Поэтому ЛГС и БГС с растворителем ПМА в случае А1 показывают неплохие значения адсорбции. В воде же ситуация иная: ни один из этих сополимеров не формирует мицеллы в воде, из-за чего для сополимеров с А1 архитектура ДБС становится лучшей по показателям адсорбции, т. к. все гидрофобные звенья находятся в одном блоке, которому проще адсорбироваться на поверхность.

Кроме хорошей адсорбции на поверхность, для стабилизирующего наночастицы сополимера необходимо еще создать слой из лиофильных звеньев рядом с поверхностью. Причем чем гуще и толще будет этот слой, тем более стабильной и устойчивой будет дисперсионная система. То, каким образом адсорбируется сополимерная цепочка на поверхность, сильно зависит от типа первичной структуры (рисунки 5.4г–ж). Хорошо видно, что в случае ДБС и БГС слой, препятствующий коагуляции, будет наиболее толстым. Это

означает, что если сополимер не формирует мицеллы при архитектурах ДБС и БГС, то эти архитектуры являются самыми выгодными. Также надо отметить, что ЧС требует много свободной поверхности для адсорбции, и именно поэтому в случае ячейки моделирования $30 \times 30 \times 91$ ЧС показывает самые плохие результаты.

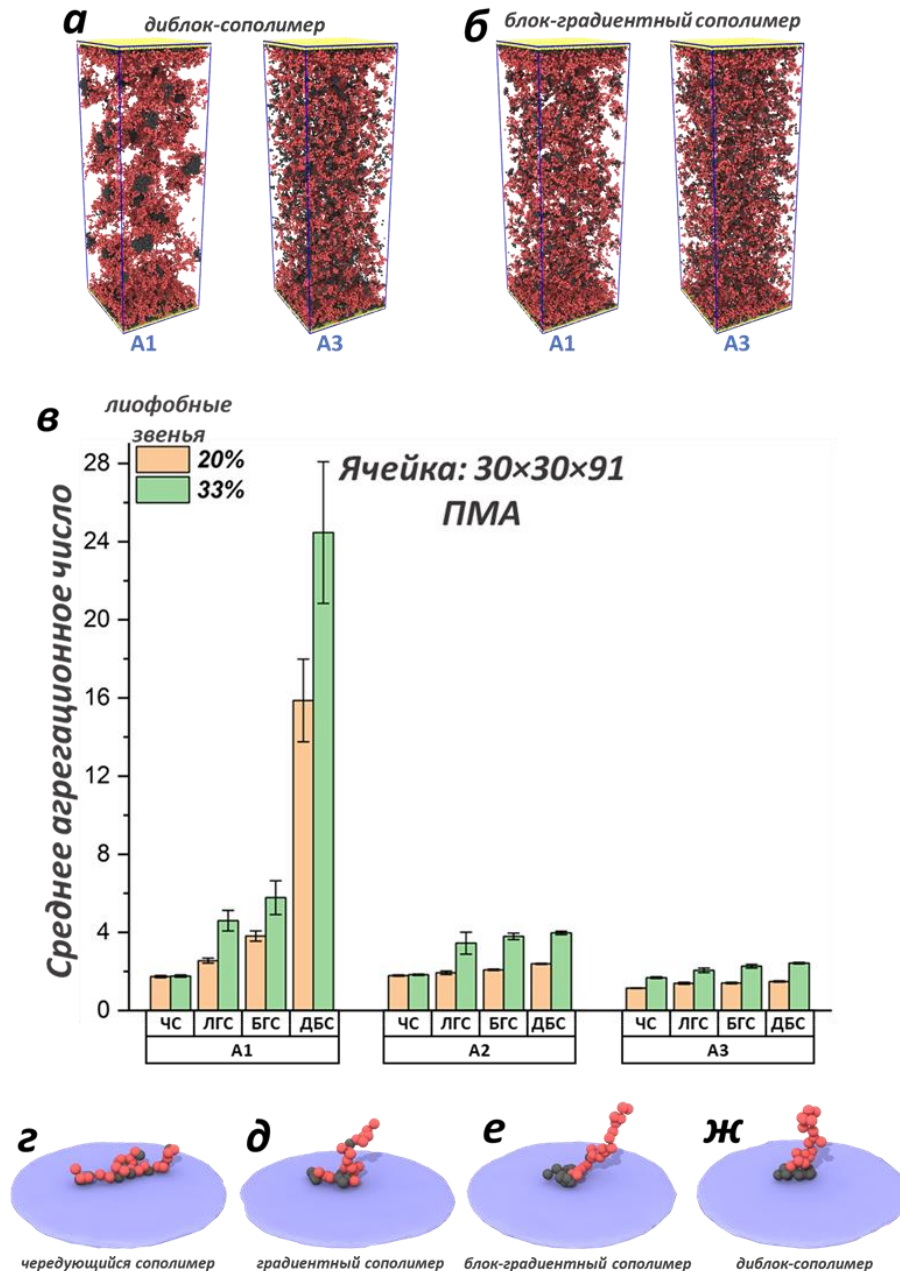


Рисунок 5.4 – (а, б) Мгновенные снимки равновесного состояния систем для ячейки $30 \times 30 \times 91$, сополимеры имеют по 33 % звеньев сорта А1 и А3. (в) Средние агрегационные числа для разных типов первичных структур. (г – ж) Типичные конформации сополимерных цепочек со звеньями сорта А2 при адсорбции на поверхность. Мгновенные снимки взяты из системы $60 \times 60 \times 25$ с растворителем ПМА. Для наглядности другие сополимерные цепи и частицы поверхности не показаны.

Все описанные выше сополимеры были успешно синтезированы Паскалем Ещенко под руководством Мартина Мёллера, DWI (г. Ахен, Германия). И для сравнения с результатами моделирования ими же была проведена спектроскопия ядерного магнитного резонанса с вращением образца под магическим углом. Рецепт приготовления дисперсионной системы для эксперимента условно показан на рисунке 5.5. 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. Для сополимеров с сортом А1 адсорбция ЧС и ЛГС находится примерно на одном уровне, а для ДБС заметно уступает первым двум (рисунок 5.5а). 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.

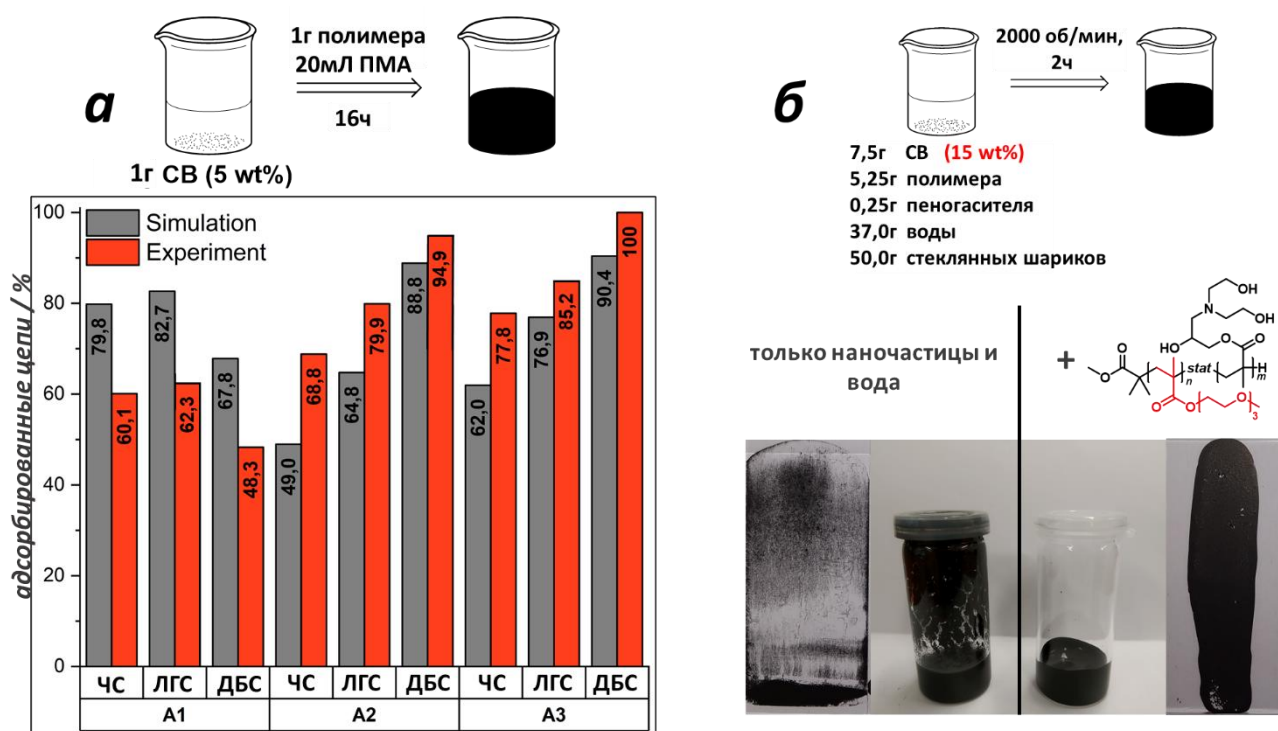


Рисунок 5.5 – (а) Сравнение процента адсорбированных на поверхность цепей, полученных экспериментальным путем и моделированием для системы с ПМА растворителем. (б) Рецепт приготовления и фотографии дисперсионных систем с водой в качестве дисперсионной среды.

Кроме сополимеров для растворителя ПМА, также были синтезированы и сополимеры с МПЭГМА для воды. На рисунке 5.5б показана рецептура приготовления дисперсионной системы и приведены фотографии системы без сополимера и с сополимером. В представленных фотографиях помимо дисперсионных систем присутствуют также мазки на поверхности, которые нанесены различными растворами.

Выводы по главе 5

Представленные в настоящей главе результаты компьютерного моделирования адсорбции на твердую подложку сополимеров с разными типами первичной структуры показали, как архитектура и растворимость звеньев сополимера влияет на поведение макромолекул на межфазной границе жидкость – твердое тело. Была обнаружена существенная разница между адсорбционными способностями разных типов первичных структур сополимеров. В случае диблок-сополимеров было также показано, что самоорганизация в мицеллы может негативно сказываться на эффективности адсорбции этих сополимеров на поверхность.

Сравнение результатов компьютерного моделирования и эксперимента продемонстрировало, что компьютерное моделирование может успешно предсказывать наиболее подходящие для адсорбции архитектуры сополимеров друг относительно друга при условии неизменности химической природы и процентного состава звеньев в одной цепочке.

ОСНОВНЫЕ 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.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю профессору РАН, д.ф.-м.н. Потемкину Игорю Ивановичу за постановку научных задач, обсуждение полученных результатов и поддержку на всех этапах выполнения работы. Кроме того, автор благодарит своих коллег по лаборатории теории полимерных систем и физики мягких сред за дружественную атмосферу и, в частности, Портнова Ивана Владимировича и Петровского Владислава Сергеевича за плодотворную совместную работу. Также автор выражает благодарность сотрудникам кафедры физики полимеров и кристаллов за организацию полезных научных курсов и за ценные замечания при подготовке диссертации.

Результаты моделирования были получены с использованием ресурсов суперкомпьютеров «Чебышёв», «Ломоносов» и «Ломоносов-2» суперкомпьютерного комплекса МГУ им М.В. Ломоносова.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

НКТР	– нижняя критическая температура растворения
ЯМР	– ядерный магнитный резонанс
ДДЧ	– диссипативная динамика частиц
FENE	– конечно растяжимая нелинейная пружина (<i>англ.</i> finite extensible nonlinear elastic)
БД	– Броуновская динамика
ЭГС	– экспоненциальный градиентный сополимер
ДБС	– диблок-сополимер
ЛГС	– линейный градиентный сополимер
ЧС	– чередующийся сополимер
СДС	– сконструированный «диблок»-сополимер
ПМА	– 2-метоксипропилацетат
МПЭГМА	– метоксиполиэтиленгликоль метакрилат
НБМА	– N-бутилметакрилат
БГС	– блок-градиентный сополимер

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] M.-C. Jones and J.-C. Leroux, "Polymeric micelles – a new generation of colloidal drug carriers," *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 48, no. 2, pp. 101-111, 1999.
- [2] K. Kataoka, A. Harada and Y. Nagasaki, "Block copolymer micelles for drug delivery: Design, characterization and biological significance," *Adv. Drug Delivery Rev.*, vol. 64, pp. 37-48, 2012.
- [3] J. F. Rathman, "Micellar catalysis," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 1, no. 4, pp. 514-518, 1996.
- [4] G. L. Sorella, G. Strukul and A. Scarso, "Recent advances in catalysis in micellar media," *Green Chem.*, vol. 17, no. 2, p. 644–683, 2015.
- [5] R. F. Gibson, «A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures,» *Composite Structures*, т. 92, № 12, pp. 2793-2810, 2010.
- [6] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi и R. Kumar, «Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review,» *Progress in Polymer Science*, т. 38, № 8, pp. 1232-1261, 2013.
- [7] L. Bronstein, E. Krämer, B. Berton, C. Burger, S. Förster and M. Antonietti, "Successive Use of Amphiphilic Block Copolymers as Nanoreactors and Templates: Preparation of Porous Silica with Metal Nanoparticles," *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 6, p. 1402–1405, 1999.
- [8] M. Antonietti, S. Förster, J. Hartmann and S. Oestreich, "Novel Amphiphilic Block Copolymers by Polymer Reactions and Their Use for Solubilization of Metal Salts and Metal Colloids," *Macromolecules*, vol. 29, no. 11, p. 3800–3806, 1996.

- [9] A. B. R. Mayer, J. E. Mark and R. E. Morris, "Palladium and Platinum Nanocatalysts Protected by Amphiphilic Block Copolymers," *Polym J*, vol. 30, p. 197–205, 1998.
- [10] S. Jain and F. S. Bates, "On the Origins of Morphological Complexity in Block Copolymer Surfactants," *Science*, vol. 300, no. 5618, pp. 460-464, 2003.
- [11] K. Matyjaszewski, "Architecturally Complex Polymers with Controlled Heterogeneity," *Science*, vol. 333, no. 6046, pp. 1104-1105, 2011.
- [12] S. A. Jenekhe and X. L. Chen, "Self-Assembled Aggregates of Rod-Coil Block Copolymers and Their Solubilization and Encapsulation of Fullerenes," *Science*, vol. 279, pp. 1903-1907, 1998.
- [13] D. Astruc, F. Lu и J. R. Aranzaes, «Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis,» *Angewandte Chemie-International Edition*, т. 44, pp. 7852-7872, 2005.
- [14] D. M. Vriezema, M. C. Aragonès, J. A. A. W. Elemans, J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan и R. J. M. Nolte, «Self-Assembled Nanoreactors,» *Chemical Reviews*, т. 105, pp. 1445-1489, 2005.
- [15] G. Riess, «Micellization of block copolymers,» *Progress in Polymer Science*, т. 28, № 7, pp. 1107-1170, 2003.
- [16] J. F. Gohy, в *Block Copolymers II*, т. 190, V. Abetz, Ред., 2002, pp. 65-136.
- [17] M. Kryszewski, «Gradient Polymers and Copolymers,» *Polymers for Advanced Technologies*, т. 9, pp. 244-259, 1998.
- [18] L. F. Zhang, K. Yu and A. Eisenberg, "Ion-Induced Morphological Changes in "Crew-Cut" Aggregates of Amphiphilic Block Copolymers," *Science*, vol. 272, no. 5269, pp. 1777-1779, 1996.

- [19] Z.-X. Du, J.-T. Xu and Z.-Q. Fan, "Micellar Morphologies of Poly(ϵ -caprolactone)-*b*-poly(ethylene oxide) Block Copolymers in Water with a Crystalline Core," *Macromolecules*, vol. 40, no. 21, p. 7633–7637, 2007.
- [20] X. Wang, G. Guerin, H. Wang, Y. Wang, I. Manners and M. A. Winnik, "Cylindrical Block Copolymer Micelles and Co-Micelles of Controlled Length and Architecture," *Science*, vol. 317, no. 5838, pp. 644-647, 2007.
- [21] J. T. Chen, E. L. Thomas, C. K. Ober and G. P. Mao, "Self-Assembled Smectic Phases in Rod-Coil Block Copolymers," *Science*, vol. 273, no. 5273, pp. 343-346, 1996.
- [22] M. Lee, B.-K. Cho and W.-C. Zin, "Supramolecular Structures from Rod–Coil Block Copolymers," *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 12, p. 3869–3892, 2001.
- [23] A. Halperin, "Polymeric micelles: a star model," *Macromolecules*, vol. 20, no. 11, p. 2943–2946, 1987.
- [24] A. Halperin, M. Tirrell and T. P. Lodge, "Tethered Chains in Polymer Microstructures," *Advances in Polymer Science*, vol. 100, no. 1, pp. 31-71, 1992.
- [25] D. F. Evans and H. Wennerström, *The colloidal domain : where physics, chemistry, biology, and technology meet*, VCH Publishers : Wiley-VCH, 1999.
- [26] H. Oh, V. Javvaji, N. A. Yaraghi, L. Abezgauz, D. Danino and S. R. Raghavan, "Light-induced Transformation of Vesicles to Micelles and Vesicle-Gels to Sols," *Soft Matter*, vol. 9, no. 48, pp. 11576-11584, 2013.
- [27] L. Zhang and A. Eisenberg, "Multiple Morphologies and Characteristics of “Crew-Cut” Micelle-like Aggregates of Polystyrene-*b*-poly(acrylic acid)

- Diblock Copolymers in Aqueous Solutions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 13, p. 3168–3181, 1996.
- [28] Y. Yu and A. Eisenberg, "Control of Morphology through Polymer–Solvent Interactions in Crew-Cut Aggregates of Amphiphilic Block Copolymers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, no. 35, p. 8383–8384, 1997.
- [29] H. Huang, B. Chung, J. Jung, H.-W. Park and T. Chang, "Toroidal Micelles of Uniform Size from Diblock Copolymers," *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 121, no. 25, pp. 4664–4667, 2009.
- [30] K. L. Metera and H. Sleiman, "Luminescent Vesicles, Tubules, Bowls, and Star Micelles from Ruthenium–Bipyridine Block Copolymers," *Macromolecules*, vol. 40, no. 10, p. 3733–3738, 2007.
- [31] C. Liu, G. Chen, H. Sun, J. Xu, Y. Feng, Z. Zhang, T. Wu and H. Chen, "Toroidal Micelles of Polystyrene-block-Poly(acrylic acid)," *Small*, vol. 7, no. 19, pp. 2721–2726, 2011.
- [32] Q. Chen, H. Zhao, T. Ming, J. Wang and C. Wu, "Nanopore Extrusion-Induced Transition from Spherical to Cylindrical Block Copolymer Micelles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 46, p. 16650–16651, 2009.
- [33] L. Chen, H. Shen and A. Eisenberg, "Kinetics and Mechanism of the Rod-to-Vesicle Transition of Block Copolymer Aggregates in Dilute Solution," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 44, p. 9488–9497, 1999.
- [34] S. Y. Kim, K. E. Lee, S. S. Han and B. Jeong, "Vesicle-to-Spherical Micelle-to-Tubular Nanostructure Transition of Monomethoxy-poly(ethylene glycol)–poly(trimethylene carbonate) Diblock Copolymer," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 25, p. 7420–7423, 2008.

- [35] I. Lebedeva, E. Zhulina and O. Borisov, "Self-Assembly of Bottlebrush Block Copolymers in Selective Solvent: Micellar Structures," *Polymers*, vol. 13, no. 9, p. 1351, 2021.
- [36] Y. Milonaki, E. Kaditi, S. Pispas and C. Demetzos, "Amphiphilic Gradient Copolymers of 2-methyl- and 2-phenyl-2-oxazoline: Self-Organization in Aqueous Media and Drug Encapsulation," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 50, no. 6, pp. 1226-1237, 2011.
- [37] N. Oleszko-Torbus, A. Utrata-Wesołek, W. Wałach and A. Dworak, "Solution Behavior of Thermoresponsive Random and Gradient Copolymers of 2-n-propyl-2-oxazoline," *European Polymer Journal*, vol. 88, pp. 613-622, 2017.
- [38] H. M. L. Lambermont-Thijs, J. P. A. Heuts, S. Hoepfener, R. Hoogenboom and U. S. Schubert, "Selective Partial Hydrolysis of Amphiphilic Copoly(2-oxazoline)s as Basis for Temperature and pH Responsive Micelles," *Polym. Chem.*, vol. 2, pp. 313-322, 2011.
- [39] R. Hoogenboom, H. M. L. Thijs, D. Wouters, S. Hoepfener and U. S. Schubert, "Solvent Responsive Micelles Based on Block and Gradient Copoly(2-oxazoline)s," *Macromolecules*, vol. 41, no. 5, p. 1581–1583, 2008.
- [40] T. B. Bonn , K. L dtke, R. Jordan and C. M. Papadakis, "Effect of Polymer Architecture of Amphiphilic Poly(2-oxazoline) Copolymers on the Aggregation and Aggregate Structure," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 208, no. 13, pp. 1402-1408, 2007.
- [41] S. Huber and R. Jordan, "Modulation of the Lower Critical Solution Temperature of 2-Alkyl-2-oxazoline Copolymers," *Colloid and Polymer Science*, vol. 286, pp. 395-402, 2008.

- [42] M. Uchman, J. Hajduová, E. Vlassi, S. Pispas, M.-S. Appavou and M. Štěpánek, "Self- and Co-assembly of Amphiphilic Gradient Polyelectrolyte in Aqueous Solution: Interaction with Oppositely Charged Ionic Surfactant," *European Polymer Journal*, vol. 73, pp. 212-221, 2015.
- [43] J.-S. Park and K. Kataoka, "Precise Control of Lower Critical Solution Temperature of Thermosensitive Poly(2-isopropyl-2-oxazoline) via Gradient Copolymerization with 2-Ethyl-2-oxazoline as a Hydrophilic Comonomer," *Macromolecules*, vol. 39, no. 19, p. 6622–6630, 2006.
- [44] J.-S. Park and K. Kataoka, "Comprehensive and Accurate Control of Thermosensitivity of Poly(2-alkyl-2-oxazoline)s via Well-Defined Gradient or Random Copolymerization," *Macromolecules*, vol. 40, no. 10, p. 3599–3609, 2007.
- [45] M. M. Bloksma, S. Hoepfener, C. D'Haese, K. Kempe, U. Mansfeld, R. M. Paulus, J.-F. Gohy, U. S. Schubert and R. Hoogenboom, "Self-assembly of Chiral Block and Gradient Copolymers," *Soft Matter*, vol. 8, pp. 165-172, 2012.
- [46] R. Hoogenboom, H. M. L. Lambermont-Thijs, M. J. H. C. Jochems, S. Hoepfener, C. Guerlain, C.-A. Fustin, J.-F. Gohy and U. S. Schubert, "A Schizophrenic Gradient Copolymer: Switching and Reversing Poly(2-oxazoline) Micelles Based on UCST and Subtle Solvent Changes," *Soft Matter*, vol. 5, no. 19, pp. 3590-3592, 2009.
- [47] S. Okabe, K.-i. Seno, S. Kanaoka, S. Aoshima and M. Shibayama, "Micellization Study on Block and Gradient Copolymer Aqueous Solutions by DLS and SANS," *Macromolecules*, vol. 39, no. 4, p. 1592–1597, 2006.

- [48] S. Okabe, K.-i. Seno, S. Kanaoka, S. Aoshima and M. Shibayama, "Small-angle Neutron Scattering Study on Block and Gradient Copolymer Aqueous Solutions," *Polymer*, vol. 47, no. 21, pp. 7572-7579, 2006.
- [49] K.-I. Seno, I. Tsujimoto, T. Kikuchi, S. Kanaoka and S. Aoshima, "Thermosensitive Gradient Copolymers by Living Cationic Polymerization: Semibatch Precision Synthesis and Stepwise Dehydration-Induced Micellization and Physical Gelation," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46, 6151-6164., vol. 46, no. 18, pp. 6151-6164, 2008.
- [50] S. Okabe, C. Fuse, S. Sugihara, S. Aoshima and M. Shibayama, "Structural Transition in Block and Gradient Copolymer Aqueous Solutions," *Physica B: Condensed Matter*, Vols. 385-386, no. 1, pp. 756-758, 2006.
- [51] K.-I. Seno, I. Tsujimoto, S. Kanaoka and S. Aoshima, "Synthesis of Various Stimuli-Responsive Gradient Copolymers by Living Cationic Polymerization and Their Thermally or Solvent Induced Association Behavior," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 46, no. 19, pp. 6444-6454, 2008.
- [52] Z. Černochová, A. Bogomolova, O. V. Borisova, S. K. Filippov, P. Černoch, L. Billon, O. V. Borisov and P. Štěpánek, "Thermodynamics of the Multi-stage Self-assembly of pH-Sensitive Gradient Copolymers in Aqueous Solutions," *Soft Matter*, vol. 12, no. 32, pp. 6788-6798, 2016.
- [53] C. Lefay, B. Charleux, M. Save, C. Chassenieux, O. Guerret and S. Magnet, "Amphiphilic Gradient poly(Styrene-co-acrylic Acid) Copolymer Prepared via Nitroxide-mediated Solution Polymerization. Synthesis, Characterization in Aqueous Solution and Evaluation as Emulsion Polymerization Stabilizer," *Polymer*, vol. 47, no. 6, pp. 1935-1945, 2006.

- [54] O. Borisova, L. Billon, M. Zaremski, B. Grassl, Z. Bakaeva, A. Lapp, P. Stepanek and O. Borisov, "Synthesis and pH- and Salinity-controlled Self-assembly of Novel Amphiphilic Block-gradient Copolymers of Styrene and Acrylic Acid," *Soft Matter*, vol. 8, no. 29, pp. 7649-7659, 2012.
- [55] O. Borisova, L. Billon, M. Zaremski, B. Grassl, Z. Bakaeva, A. Lapp, P. Stepanek and O. Borisov, "pH-triggered Reversible Sol–gel Transition in Aqueous Solutions of Amphiphilic Gradient Copolymers," *Soft Matter*, vol. 7, no. 22, pp. 10824-10833, 2011.
- [56] M. Rabyk, A. Destephen, A. Lapp, S. King, L. Noirez, L. Billon, M. Hruby, O. Borisov, P. Stepanek and E. Deniau, "Interplay of Thermosensitivity and pH Sensitivity of Amphiphilic Block–Gradient Copolymers of Dimethylaminoethyl Acrylate and Styrene," *Macromolecules*, vol. 51, no. 14, p. 5219–5233, 2018.
- [57] K. C. Gallow, Y. K. Jhon, W. Tang, J. Genzer and Y.-L. Loo, "Cloud Point Suppression in Dilute Solutions of Model Gradient Copolymers with Prespecified Composition Profiles," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 49, no. 9, pp. 629-637, 2011.
- [58] K. C. Gallow, Y. K. Jhon, J. Genzer and Y.-L. Loo, "Influence of Gradient Strength and Composition Profile on the Onset of the Cloud Point Transition in Hydroxyethyl Methacrylate/Dimethylaminoethyl Methacrylate Gradient Copolymers," *Polymer*, vol. 53, no. 5, pp. 1131-1137, 2012.
- [59] Q. Zhang, G. Vancoillie, M. A. Mees and R. Hoogenboom, "Thermoresponsive Polymeric Temperature Sensors with Broad Sensing Regimes," *Polym. Chem.*, vol. 6, no. 13, pp. 2396-2400, 2015.
- [60] B.-S. Kim, H.-K. Lee, S. Jeong, J.-O. Lee and H.-j. Paik, "Amphiphilic Gradient Copolymer of [poly(ethylene glycol) methyl ether] Methacrylate

and Styrene via Atom Transfer Radical Polymerization," *Macromolecular Research*, vol. 19, pp. 1257-1263, 2011.

- [61] Y. Zhao, Y.-W. Luo, B.-G. Li and S. Zhu, "pH Responsivity and Micelle Formation of Gradient Copolymers of Methacrylic Acid and Methyl Methacrylate in Aqueous Solution," *Langmuir*, vol. 27, no. 18, p. 11306–11315, 2011.
- [62] Y. Chen, W. Luo, Y. Wang, C. Sun, M. Han and C. Zhang, "Synthesis and Self-assembly of Amphiphilic Gradient Copolymer via RAFT Emulsifier-free Emulsion Polymerization," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 369, no. 1, pp. 46-51, 2012.
- [63] C. Zhu, R. Yao, Y. Chen, M. Feng, S. Ma and C. Zhang, "Self-assembly of Fluorinated Gradient Copolymer in Three-dimensional Co-flow Focusing Microfluidic," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 526, pp. 75-82, 2018.
- [64] W. Steinhauer, R. Hoogenboom, H. Keul and M. Moeller, "Block and Gradient Copolymers of 2-Hydroxyethyl Acrylate and 2-Methoxyethyl Acrylate via RAFT: Polymerization Kinetics, Thermoresponsive Properties, and Micellization," *Macromolecules*, vol. 46, no. 4, p. 1447–1460, 2013.
- [65] J. Lu, C. Fu, S. Wang, L. Tao, L. Yan, D. M. Haddleton, G. Chen and Y. Wei, "From Polymer Sequence Control to Protein Recognition: Synthesis, Self-Assembly and Lectin Binding," *Macromolecules*, vol. 47, no. 14, p. 4676–4683, 2014.
- [66] S. Eggers, T. Eckert and V. Abetz, "Double Thermoresponsive Block–random Copolymers with Adjustable Phase Transition Temperatures: From Block-like to Gradient-like Behavior," *Journal of Polymer Science Part a - Polymer Chemistry*, vol. 56, no. 4, pp. 399-411, 2018.

- [67] R. Yañez-Macias, I. Kulai, J. Ulbrich, T. Yildirim, P. Sungur, S. Hoepfner, R. Guerrero-Santos, U. S. Schubert, M. Destarac, C. Guerrero-Sanchez and S. Harisson, "Thermosensitive Spontaneous Gradient Copolymers with Block- and Gradient-like Features," *Polymer Chemistry*, vol. 8, no. 34, pp. 5023-5032, 2017.
- [68] G. Hattori, Y. Hirai, M. Sawamoto and T. Terashima, "Self-assembly of PEG/dodecyl-graft Amphiphilic Copolymers in Water: Consequences of the Monomer Sequence and Chain Flexibility on Uniform Micelles," *Polymer Chemistry*, vol. 8, no. 46, pp. 7248-7259, 2017.
- [69] N. Merlet-Lacroix, E. D. Cola and M. Cloitre, "Swelling and Rheology of Thermoresponsive Gradient Copolymer Micelles," *Soft Matter*, vol. 6, no. 5, pp. 984-993, 2010.
- [70] J. Chen, J.-J. Li and Z.-H. Luo, "Synthesis, Surface Property, Micellization and pH Responsivity of Fluorinated Gradient Copolymers," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 10, no. 5, pp. 1107-1117, 2013.
- [71] J.-J. Li, Y.-N. Zhou and Z.-H. Luo, "Synthesis and pH-responsive Micellization of Brush Copolymers poly(Methyl Methacrylate-co-2-(2-bromoisobutyryloxy)ethyl Methacrylate-graft-acrylic Acid): Role of Composition Profile," *Soft Matter*, vol. 8, no. 43, pp. 11051-11061, 2012.
- [72] J. Chen, B. Li, X. Li, J. Zhang and X. Wan, "Gradient Helical Copolymers: Synthesis, Chiroptical Properties, Thermotropic Liquid Crystallinity, and Self-assembly in Selective Organic Solvents," *Polym. Chem.*, vol. 9, no. 15, pp. 2002-2010, 2018.
- [73] Y. Ogura, T. Terashima and M. Sawamoto, "Amphiphilic PEG-Functionalized Gradient Copolymers via Tandem Catalysis of Living Radical

Polymerization and Transesterification," *Macromolecules*, vol. 50, no. 3, p. 822–831, 2017.

- [74] Y. Ogura, M. A. A. R. A. Palmans, M. Sawamoto, E. W. Meijer and T. Terashima, "Self-Assembly of Hydrogen-Bonding Gradient Copolymers: Sequence Control via Tandem Living Radical Polymerization with Transesterification," *Macromolecules*, vol. 50, no. 8, p. 3215–3223, 2017.
- [75] C. Zheng, H. Huang and T. He, "Micellization of St/MMA Gradient Copolymers: A General Picture of Structural Transitions in Gradient Copolymer Micelles," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 34, no. 20, pp. 1654-1661, 2013.
- [76] C. Zheng, H. Huang and T. He, "Gradient Structure-Induced Temperature Responsiveness in Styrene/Methyl Methacrylate Gradient Copolymers Micelles," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 35, no. 3, pp. 309-316, 2014.
- [77] F. Gasc, B. Corso, J. Causse and P. Lacroix-Desmazes, "Study of Self-association of Gradient Copolymers in Supercritical CO₂ Thanks to Synchrotron and In-house Small-angle X-rays Scattering Measurements," *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 114, pp. 26-31, 2016.
- [78] T. Ribaut, J. Oberdisse, B. A. B. Fournel, S. Sarrade, H. Haller and P. Lacroix-Desmazes, "Solubility and Self-Assembly of Amphiphilic Gradient and Block Copolymers in Supercritical CO₂," *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, no. 5, p. 836–843, 2011.
- [79] T. Ribaut, J. Oberdisse, B. Annighofer, I. Stoychev, B. Fournel, S. Sarrade и P. Lacroix-Desmazes, «SANS Study of the Self-organization of Gradient Copolymers with Ligand Groups in Supercritical CO₂,» *Soft Matter*, т. 5, № 24, pp. 4962-4970, 2009.

- [80] J. Kuldová, P. Košovan, Z. Limpouchová and K. Procházka, "Computer Study of the Association Behavior of Gradient Copolymers: Analysis of Simulation Results Based on a New Algorithm for Recognition and Classification of Aggregates," *Macromolecular Theory and Simulations*, vol. 22, no. 1, pp. 61-70, 2013.
- [81] G. Pandav, V. Pryamitsyn, K. C. Gallow, Y.-L. Loo, J. Genzer and V. Ganesan, "Phase Behavior of Gradient Copolymer Solutions: a Monte Carlo Simulation Study," *Soft Matter*, vol. 8, no. 24, pp. 6471-6482, 2012.
- [82] V. Hugouvioux, M. A. V. Axelos and M. Kolb, "Micelle Formation, Gelation and Phase Separation of Amphiphilic Multiblock Copolymers," *Soft Matter*, vol. 7, no. 6, pp. 2580-2591, 2011.
- [83] K. Nakatani, Y. Ogura, Y. Koda, T. Terashima and M. Sawamoto, "Sequence-Regulated Copolymers via Tandem Catalysis of Living Radical Polymerization and In Situ Transesterification," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 9, p. 4373–4383, 2012.
- [84] K. Nakatani, T. Terashima and M. Sawamoto, "Concurrent Tandem Living Radical Polymerization: Gradient Copolymers via In Situ Monomer Transformation with Alcohols," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 38, p. 13600–13601, 2009.
- [85] U. Beginn, "Gradient Copolymers," *Colloid and Polymer Science*, vol. 286, pp. 1465-1474, 2008.
- [86] M. D. Lefebvre, M. O. d. I. Cruz and K. R. Shull, "Phase Segregation in Gradient Copolymer Melts," *Macromolecules*, vol. 37, no. 3, p. 1118–1123, 2004.

- [87] R. Jiang, Q. Jin, B. Li, D. Ding, R. A. Wickham and A.-C. Shi, "Phase Behavior of Gradient Copolymers," *Macromolecules*, vol. 41, no. 14, p. 5457–5465, 2008.
- [88] F. Annighöfer and W. Gronski, "Block Copolymers with Broad Interphase. Determination of Morphological Parameters and Interphase Width by Electron Microscopy and Small Angle X-ray Scattering," *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 185, no. 10, pp. 2213-2231, 1984.
- [89] H. R. Brown, "A Molecular Interpretation of the Toughness of Glassy Polymers," *Macromolecules*, vol. 24, no. 10, p. 2752–2756, 1991.
- [90] D.-B. Xu, C.-Y. Hui, E. Kramer and C. Creton, "A Micromechanical Model of Crack Growth Along Polymer Interfaces," *Mech. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 257-268, 1991.
- [91] J. Washiyama, C. Creton and E. J. Kramer, "Transmission Electron Microscopic Fracture Studies of Polymer Interfaces," *Macromolecules*, vol. 25, no. 18, p. 4751–4758, 1992.
- [92] K. Char, H. R. Brown and V. R. Deline, "Effects of a Diblock Copolymer on Adhesion Between Immiscible Polymers. 2. Polystyrene (PS)-PMMA Copolymer Between Poly(phenylene oxide) (PPO) and PMMA," *Macromolecules*, vol. 26, no. 16, p. 4164–4171, 1993.
- [93] A. Torcello-Gómez, M. Wulff-Pérez, M. J. Gálvez-Ruiz, A. Martín-Rodríguez, M. Cabrerizo-Vílchez and J. Maldonado-Valderrama, "Block copolymers at interfaces: Interactions with physiological media," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 206, pp. 414-427, 2014.
- [94] P. D. Gennes, "Scaling Theory of Polymer Adsorption," *J. Phys. France*, vol. 37, no. 12, pp. 1445-1452, 1976.

- [95] S. Alexander, "Adsorption of Chain Molecules with a Polar Head a Scaling Description," *J. Phys. France*, vol. 38, no. 8, pp. 983-987, 1977.
- [96] C. Feng and X. Huang, "Polymer Brushes: Efficient Synthesis and Applications," *Acc. Chem. Res.*, vol. 51, no. 9, p. 2314–2323, 2018.
- [97] M. Karayianni and S. Pispas, "Block Copolymer Solution Self-assembly: Recent Advances, Emerging Trends, and Applications," *J. Polym. Sci.*, vol. 59, no. 17, pp. 1874-1898, 2021.
- [98] A. N. Semenov, "Theory of Block Copolymer Interfaces in the Strong Segregation Limit," *Macromolecules*, vol. 26, no. 24, p. 6617–6621, 1993.
- [99] A. N. Semenov, "Contribution to the Theory of Microphase Layering in Block-Copolymer Melts," *Zh. Eksp. Teor. Fiz*, vol. 88, no. 4, p. 1242–1256, 1985.
- [100] S. T. Milner, T. A. Witten and M. E. Cates, "Theory of the Grafted Polymer Brush," *Macromolecules*, vol. 21, no. 8, p. 2610–2619, 1988.
- [101] R. A. Gumerov and I. I. Potemkin, "Swelling of Planar Polymer Brushes in Solvent Vapors," *Polym. Sci. Ser. C*, vol. 60, no. S1, p. 66–75, 2018.
- [102] K. Binder and A. Milchev, "Polymer Brushes on Flat and Curved Surfaces: How Computer Simulations can Help to Test Theories and to Interpret Experiments," *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, vol. 50, no. 22, pp. 1515-1555, 2012.
- [103] C. M. Wijmans and E. B. Zhulina, "Polymer Brushes at Curved Surfaces," *Macromolecules*, vol. 26, no. 26, p. 7214–7224, 1993.
- [104] G. S. Grest and M. Murat, "Structure of Grafted Polymeric Brushes in Solvents of Varying Quality: a Molecular Dynamics Study," *Macromolecules*, vol. 26, no. 12, p. 3108–3117, 1993.

- [105] G. S. Grest, "Grafted Polymer Brushes: a Constant Surface Pressure Molecular Dynamics Simulation," *Macromolecules*, vol. 27, no. 2, p. 418–426, 1994.
- [106] D. I. Dimitrov, A. Milchev and K. Binder, "Polymer Brushes in Solvents of Variable Quality: Molecular Dynamics Simulations Using Explicit Solvent," *J. Chem. Phys.*, vol. 127, no. 8, p. 084905, 2007.
- [107] P. Malfreyt and D. J. Tildesley, "Dissipative Particle Dynamics Simulations of Grafted Polymer Chains between Two Walls," *Langmuir*, vol. 16, no. 10, p. 4732–4740, 2000.
- [108] L. Hoppe Alvarez, S. Eisold, R. A. Gumerov, M. Strauch, A. A. Rudov, P. Lensen, D. Merhof, I. I. Potemkin, U. Simon and D. Wöll, "Deformation of Microgels at Solid–Liquid Interfaces Visualized in Three-Dimension," *Nano Lett.*, vol. 19, no. 12, p. 8862–8867, 2019.
- [109] L. Hoppe Alvarez, A. A. Rudov, R. A. Gumerov, P. Lensen, U. Simon, I. I. Potemkin and D. Wöll, "Controlling Microgel Deformation via Deposition Method and Surface Functionalization of Solid Supports," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 23, no. 8, p. 4927–4934, 2021.
- [110] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang and T. Kajiyama, "Polymer-Stabilized Liquid Crystal Blue Phases," *Nature Materials*, vol. 1, pp. 64-68, 2002.
- [111] M. Mahmoudi, N. Bertrand, H. Zope and O. C. Farokhzad, "Emerging Understanding of the Protein Corona at the Nano-Bio Interfaces," *nanotoday*, vol. 11, no. 6, pp. 817-832, 2016.
- [112] H. Heinz, C. Pramanik, O. Heinz, Y. Ding, R. K. Mishra, D. Marchon, R. J. Flatt, I. Estrela-Lopis, J. Llop and S. Moya, "Nanoparticle Decoration with

Surfactants: Molecular Interactions, Assembly, and Applications," *Surface ScienceReports*, vol. 72, no. 1, pp. 1-58, 2017.

- [113] F. Yu, Y. Chen, X. Liang, J. Xu, C. Lee, Q. Liang, P. Tao and T. Deng, "Dispersion Stability of Thermal Nanofluids," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 27, no. 5, pp. 531-542, 2017.
- [114] H. Kang, J. T. Buchman, R. S. Rodriguez, H. L. Ring, J. He, K. C. Bantz and C. L. Haynes, "Stabilization of Silver and Gold Nanoparticles: Preservation and Improvement of Plasmonic Functionalities," *Chemical Reviews*, vol. 119, no. 1, p. 664–699, 2018.
- [115] T. G. Cooper and N. H. d. Leeuw, "A Computer Modeling Study of the Competitive Adsorption of Water and Organic Surfactants at Surfaces of the Mineral Scheelite," *Langmuir*, vol. 20, no. 10, p. 3984–3994, 2004.
- [116] I. Efremenko and M. Sheintuch, "Predicting Solute Adsorption on Activated Carbon: Phenol," *Langmuir*, vol. 22, no. 8, p. 3614–3621, 2006.
- [117] A. Michalkova, L. Gorb, F. Hill and J. Leszczynski, "Can the Gibbs Free Energy of Adsorption Be Predicted Efficiently and Accurately: An M05-2X DFT Study," *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, no. 11, p. 2423–2430, 2011.
- [118] P. J. Hoogerbrugge and J. M. V. A. Koelman, "Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics," *Europhys. Lett.*, vol. 19, pp. 155-160, 1992.
- [119] R. D. Groot and P. B. Warren, "Dissipative Particle Dynamics: Bridging the Gap Between Atomistic and Mesoscopic Simulation," *J. Chem. Phys.*, vol. 107, p. 4423–4435, 1997.
- [120] Z. Posel, P. Posocco, M. Fermeglia, M. Lísal and S. Pricl, "Modeling Hierarchically Structured Nanoparticle/Diblock Copolymer Systems," *Soft Matter*, vol. 9, pp. 2936-2946, 2013.

- [121] Z. Posel, P. Posocco, M. Lísal, M. Fermeglia and S. Pricl, "Highly Grafted Polystyrene/Polyvinylpyridine Polymer Gold Nanoparticles in a Good Solvent: Effects of Chain Length and Composition," *Soft Matter*, vol. 12, pp. 3600-3611, 2016.
- [122] A. Jarray, V. Gerbaud and M. Hemati, "Polymer-Plasticizer Compatibility During Coating Formulation: A Multi-Scale Investigation," *Progress in Organic Coatings*, vol. 101, pp. 195-206, 2016.
- [123] K. Kremer and G. S. Grest, "Dynamics of Entangled Linear Polymer Melts: A Molecular-Dynamics Simulation," *J. Chem. Phys.*, vol. 92, no. 8, p. 5057–5086, 1990.
- [124] P. S., "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics," *Journal of Computational Physics*, vol. 117, no. 1, pp. 1-19, 1995.
- [125] A. Stukowski, "Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool," *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 18, p. 015012, 2010.
- [126] S. V. Venev and I. I. Potemkin, "Swelling of Chemical and Physical Planar Brushes of Gradient Copolymers in a Selective Solvent," *Soft Matter* , vol. 10, no. 34, pp. 6442 - 6450, 2014.
- [127] O. E. Perelstein, V. A. Ivanov, M. Möller and I. I. Potemkin, "Designed AB Copolymers as Efficient Stabilizers of Colloidal Particles," *Macromolecules* , vol. 43, pp. 5442-5449, 2010.
- [128] T. M. Birshtein and E. B. Zhulina, "Scaling Theory of Supermolecular Structures in Block Copolymer-Solvent Systems: 1. Model of Micellar Structures," *Polymer* , vol. 30, pp. 170-177, 1989.

- [129] A. A. Gavrilov, P. I. Kos and A. V. Chertovich, "Simulation of phase behavior and mechanical properties of ideal interpenetrating networks," *Polym. Sci., Ser. A*, vol. 58, no. 6, pp. 916-924, 2016.
- [130] A. A. Gavrilov, W. Richtering and I. I. Potemkin, "Polyelectrolyte Microgels at a Liquid–Liquid Interface: Swelling and Long-Range Ordering," *J. Phys. Chem. B*, vol. 123, no. 40, p. 8590–8598, 2019.
- [131] A. A. Gavrilov, A. V. Chertovich, P. G. Khalatur and A. R. Khokhlov, "Study of the Mechanisms of Filler Reinforcement in Elastomer Nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 47, no. 15, p. 5400–5408, 2014.
- [132] V. Y. Rudyak, A. A. Gavrilov, E. Y. Kozhunova and A. V. Chertovicha, "Shell–corona microgels from double interpenetrating networks," *Soft Matter*, vol. 14, no. 15, pp. 2777-2781, 2018.
- [133] H. Noguchi and K. Yoshikawa, "Morphological variation in a collapsed single homopolymer chain," *J. Chem. Phys.*, vol. 109, no. 12, p. 5070, 1998.
- [134] H.-K. Qi, X. Yang, Q.-H. Yang and M.-B. Luo, "Effect of Grafting Density on the Adsorption of End-grafted Polymer Chains," *Polymer*, vol. 259, p. 125330, 2022.
- [135] Y.-J. Sheng, T.-Y. Wang, W. M. Chen and H.-K. Tsao, "A–B Diblock Copolymer Micelles: Effects of Soluble-Block Length and Component Compatibility," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 37, p. 10938–10945, 2007.
- [136] A. Blanazs, S. P. Armes and A. J. Ryan, "Self-Assembled Block Copolymer Aggregates: From Micelles to Vesicles and their Biological Applications," *Macromol. Rapid Commun*, vol. 30, no. 4-5, pp. 267-277, 2009.
- [137] H. P. Boehm, "Chemical Identification of Surface Groups," *Advances in Catalysis*, vol. 16, pp. 179-274, 1966.

- [138] G. Scocchi, P. Posocco, M. Fermeglia and S. Pricl, "Polymer–Clay Nanocomposites: A Multiscale Molecular Modeling Approach," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 9, p. 2143–2151, 2007.
- [139] B. Prathab, V. Subramanian and T. Aminabhavi, "Molecular Dynamics Simulations to Investigate Polymer–Polymer and Polymer–Metal Oxide Interactions," *Polymer*, vol. 48, no. 1, pp. 409-416, 2007.