

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертацию
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук Кравченко
Виталия Сергеевича на тему: «Градиентные и блочные АВ сополимеры в
селективном растворителе. Особенности структуры мицелл и адсорбции цепей на
твердые поверхности»
по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения»

Диссертационная работа В. С. Кравченко посвящена компьютерному моделированию самоорганизации АВ сополимеров в селективном растворителе как в присутствии твёрдой подложки, так и без неё. Кроме того, для понимания процессов, происходящих с лиофильной короной в мицеллах диблок-сополимерах, дополнительно проводилось моделирование гомополимерных цепей, закрепленных у поверхности.

АВ сополимеры благодаря своей способности к самоорганизации в агрегаты различной структуры и формы при помещении в селективный растворитель, находят широкое применение в адресной доставке лекарств, при создании каталитических нанореакторов, для эффективной стабилизации дисперсионных систем и в других областях. Можно выделить два вида АВ сополимеров, которые на данный момент являются одними из самых хорошо изученных и часто используемых: случайные и диблок-сополимеры. Первые достаточно просто синтезировать, но из-за случайной последовательности такие сополимеры не могут похвастаться большим разнообразием видов агрегатов, получаемых в результате самоорганизации в селективном растворителе. Тогда как вторые имеют более сложный синтез, но лишены недостатков первых в многообразии видов агрегатов. Между этими видами можно условно поместить еще один вид АВ сополимеров, исследуемый в диссертационной работе – градиентные сополимеры. Эти сополимеры еще недостаточно хорошо изучены, но уже можно с уверенностью сказать, что они способны формировать агрегаты различной формы, и при этом синтез градиентных сополимеров несколько проще, чем синтез диблок-сополимеров. Что делает градиентные сополимеры перспективными кандидатами если не на замену случайным и диблок-сополимерам, то на еще большее расширение областей применения сополимеров. Учитывая эти обстоятельства, актуальность и практическая значимость диссертационной работы не вызывает сомнений. Также надо отметить, что в результате исследований было получено значительное количество диаграмм состояний для разных видов сополимеров, что представляет большую ценность как с фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения разработки практических приложений на основе АВ сополимеров.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и выводов, благодарностей, списка публикаций по теме диссертации (4 публикации), списка использованной литературы (139 наименований). Объем диссертации составляет 121 страницу и включает 39 рисунков и 1 таблицу.

Во **введении** обосновывается актуальность проводимых в рамках диссертационной работы исследований, формируется цель, ставятся задачи работы, излагается научная новизна и практическая значимость, представляются положения, выносимые на защиту.

Первая глава, включающая в себя три раздела, представляет собой литературный обзор по теме диссертации, а также описание используемых в работе методов компьютерного моделирования. Первый раздел этой главы посвящен мицеллообразованию сополимеров в селективном растворителе. Этот раздел разбит на два подраздела. В первом подразделе изложены особенности мицеллообразования диблок-сополимеров и приведена упрощенная модель для мицелл диблок-сополимеров, в которой выделены два режима: звездообразных (волосатых) мицелл и «стриженных» мицелл. Описаны возможные структурные переходы между агрегатами из диблок-сополимеров для каждого из режимов. Второй подраздел больше первого и посвящен самоорганизации в растворах градиентных сополимеров. На основе приведенных в подразделе исследовательских работ показано, что есть значительные отличия в поведении градиентных сополимеров в селективном растворителе от диблок-сополимеров. Причем эти отличия заключаются не только в размерах и формах агрегатов, но и в морфологических переходах между этими агрегатами, а также в характере и природе этих переходов. Второй раздел первой главы автор посвятил литературному обзору поведения сополимеров на границе раздела двух сред. Здесь рассмотрены два случая: в первом граница образуется между двумя несмешивающимися жидкостями, а во втором между жидкостью и твердой подложкой. Сополимеры в обоих случаях способны выступать как стабилизаторы в этих системах. В главе дополнительно описан случай, когда цепи полимеров фиксируются одним концом у твердой поверхности, формируя таким образом полимерную щетку. Если пришивки к поверхности физические, то поведение полимера в такой щетке будет напоминать поведение короны в агрегатах из диблок-сополимеров. Подложка в этом случае выступает в роли поверхности ядра. Третий раздел состоит из двух подразделов. Первый подраздел посвящен описанию метода диссипативной динамики частиц, а второй – броуновской динамики.

Во **второй главе** представлены результаты моделирования самоорганизации градиентных и диблок-сополимеров в сферические мицеллы, а также анализ этих

результатов. С помощью компьютерного моделирования методом ланжевеновской динамики автору удалось показать ряд ключевых различий между сферическими мицеллами градиентных и диблок-сополимеров. Сферические мицеллы из градиентных сополимеров всегда меньше как по средним агрегационным числам, так и по размерам, чем сферические мицеллы из аналогичных по составу диблок-сополимеров при одинаковых параметрах системы. Также показаны отличия в зависимостях средних агрегационных чисел сферических мицелл из диблок-сополимеров при ухудшении качества растворителя для чувствительных звеньев сополимера от зависимостей, полученных в системах, содержащих аналогичные по составу градиентные сополимеры. Анализируя внутреннюю структуру сферических мицелл из градиентных и диблок-сополимеров, автору удалось объяснить отличия в зависимостях различиями в конформациях цепей внутри мицелл у разных сополимеров. У сферических мицелл из градиентных сополимеров могут формироваться петли на границе раздела ядро – корона, причем количество этих петель увеличивается с ухудшением качества растворителя для чувствительных звеньев. Автор приходит к заключению, что формирование петель обусловлено «всасыванием» чувствительных звеньев, находящихся в короне, в ядро, что ведет к значительному уменьшению короны. Данный эффект раньше наблюдался только в экспериментах и впервые получен методами компьютерного моделирования.

Третья глава посвящена исследованию самоорганизации различных АВ сополимеров в селективном растворителе при помощи метода ланжевеновской динамики частиц. В главе были рассмотрены три вида сополимеров: чередующиеся, градиентные и диблок-сополимеры. Для каждого вида сополимеров приведены по три диаграммы состояния, в случае градиентных сополимеров это было сделано впервые. Для чередующихся сополимеров автор показал, что в среднем однородное распределение растворимых и нерастворимых групп вдоль цепей не приводит к образованию агрегатов конечного размера. Цепи агрегируют за счет нерастворимых групп в конденсированную фазу, также возможно сосуществование фаз (одиночные цепи и осадок). Диаграммы состояний для диблок-сополимеров, в целом, согласуются с известными данными по самоорганизации диблок-сополимеров в селективном растворителе. В асимметричном случае, когда растворимый блок заметно короче нерастворимого, наблюдались только сферические мицеллы. В симметричном случае и в случае избытка нерастворимых звеньев, кроме сферических мицелл, были получены цилиндрические мицеллы, мицеллярные агрегаты тороидальной формы и везикулы. Для градиентных сополимеров в главе было показано, что механизм их самоорганизации разнообразен и контролируется как количеством нерастворимых звеньев, так и несовместимостью звеньев сорта А и В.

Автором 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. На основании чего было сделано заключение, что в этом случае структуры из градиентных сополимеров более динамичны, по сравнению со структурами из диблок-сополимеров, т. к. кроме одноцепочечного обмена равновесие поддерживается за счет обмена сферическими мицеллами между различными агрегатами. При увеличении количества нерастворимых звеньев в молекулах градиентных сополимеров сформированные ими структуры становятся более похожими на структуры, образуемые диблок-сополимерами.

В **четвертой главе** подробно исследуется эффект, отмеченный автором в третьей главе для систем, содержащих диблок-сополимеры. При анализе диаграмм состояний для диблок-сополимеров, автор пришел к выводу, что морфологические переходы между агрегатами могут быть вызваны не только изменением качества растворителя для чувствительных звеньев, но и сродством разных блоков диблок-сополимера. Для того чтобы выяснить природу эффекта, в четвертой главе сначала были промоделированы две упрощенные системы. Первая представляла собой одиночную гомополимерную цепочку, закрепленную у плоской подложки, а вторая – полимерную щетку с физическим закреплением гомополимерных цепей у подложки. Обе системы помогли ответить на вопрос, что происходит с короной в агрегатах из диблок-сополимеров. Был продемонстрирован режим, при котором полимерные цепи, имеющие хорошее сродство с окружающей жидкостью и закрепленные у подложки, способны адсорбироваться на поверхность подложки. Адсорбция происходит, когда сродство жидкости и подложки значительно хуже, чем сродство жидкости и полимера. Как показал автор, полимер адсорбируется на подложку для экранировки невыгодных контактов жидкость – подложка. При этом полимер адсорбируется только до того момента, пока подложка не будет покрыта ровным слоем толщиной в одно звено полимера. Описав этот эффект, автор продемонстрировал аналогичный эффект адсорбции растворимой короны на ядро у мицелл из диблок-сополимеров. Как было показано, корона в мицеллах из диблок-сополимеров, способна адсорбироваться или десорбироваться с поверхности нерастворимого ядра при изменении сродства разных блоков диблок-сополимера. Автор приходит к выводу, что благодаря этому происходит изменение размера короны, которое может приводить к изменению размеров или формы мицелл из диблок-сополимеров. Хочется отметить, что этот эффект выходит за рамки существующих теоретических моделей мицелообразования диблок-сополимеров, т.к. в этих моделях не рассматривается

возможность адсорбции блоков, образующих корону, на ядро. Данный эффект описан и обнаружен впервые.

Пятая глава носит прикладной характер и показывает, как можно использовать АВ сополимеры для стабилизации дисперсионной системы. Дисперсионная система в главе представляла собой углеродные частицы, помещенные в жидкость, в которой они не растворимы. Исходя из приведенных данных огрубленного моделирования, выполненного ланжевенновской динамикой частиц, было показано, что мицеллообразование может негативно сказываться на эффективности адсорбции сополимеров на поверхность. Из-за чего, в одном из случаев, диблок-сополимеры продемонстрировали показатели адсорбции хуже, чем градиентные сополимеры. Результаты компьютерного моделирования имели согласие с проведенным позже экспериментом на качественном уровне.

Выводы диссертационной работы являются обоснованными и научно значимыми. Работа выполнена на высоком научном уровне. Результаты опубликованы в высоко рейтинговых профильных журналах.

Несмотря на высокий уровень диссертационной работы, по ней имеется ряд небольших ЗАМЕЧАНИЙ:

1. Все результаты диссертационной работы основаны на данных, полученных из ланжевенновской динамики в крупнозернистом представлении молекул. В работе представлены данные других авторов полноатомного моделирования только для растворов гомополимеров, из которых проводится оценка параметров взаимодействия крупнозернистой модели для моделирования самосборки в растворах сополимеров. Однако хотелось бы видеть сравнение хотя бы для одного рассмотренного в работе случая с данными МД моделирования в полноатомном представлении макромолекул с использованием высокопроизводительных вычислений на GPU. Это позволило бы провести более глубокий анализ природы исследуемых фазовых переходов и самосборки с точки зрения природы межмолекулярных взаимодействий. В рамках же грубозернистого представления доступно лишь феноменологическое описание взаимодействий мономерных звеньев в терминах плохой-хороший растворитель. Кроме того, изучаемые эффекты тесно связаны с термодинамикой фазовых переходов, так что хотелось бы видеть более глубокий анализ изучаемых процессов самосборки с этой точки зрения.

2. В диссертационной работе используется термин «молекулярная динамика», подразумевающий, на самом деле, динамику Ланжевена. Обычно термин «молекулярная динамика» используется, когда подразумевают классическую молекулярную динамику, основанную на решении уравнений Ньютона, а не уравнений Ланжевена.
3. Автор на протяжении всей диссертации использует термин «мономер», имея в виду мономерное звено полимерной цепи.

Указанные замечания не снижают общую высокую оценку работы и сделанные в ходе нее выводы. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» (по физико-математическим наукам), удовлетворяет критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно п. 3.1 этого Положения. Автореферат правильно отражает содержание диссертации. Соискатель Кравченко Виталий Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,

заведующий научно-исследовательским отделом 6 Федерального государственного бюджетного учреждения науки [ИИХР] им. Крестова Российской академии наук

Будков Юрий Алексеевич

03.05.2024

Контактные данные:

Тел.: +7 (4932) 35-18-69; e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом была защищена диссертация:
01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Адрес места работы:

153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института химии растворов им. Г.А. Кре

Официальн

ел.: +7 (4932) 33-62-59; e-mail: adm@isc-ras.ru

Подпись сот

Ю.А. Будков