

ОТЗЫВ НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

о диссертационной работе Ю.Д. Гордиевской «Роль исключённого объёма и гидрофобных взаимодействий в конформационном поведении ион-содержащих полимеров», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Гордиевская Ю.Д. начала активно работать под моим руководством со второго курса, сначала над курсовой работой, потом над дипломной, которую она защитила на отлично по окончании физического факультета. Поступив в аспирантуру физического факультета МГУ, она продолжила свои научные исследования в области ион-содержащих полимерных систем.

Диссертационная работа Гордиевской Ю.Д. посвящена важной и актуальной теме, связанной с изучением конформационного поведения ион-содержащих полимерных систем, к которым относится как широкий спектр синтетических полимеров, так и биополимеры, такие как ДНК и белки. Наличие ион-содержащих групп в составе макромолекул существенно расширяет круг явлений, наблюдаемых в таких системах, по сравнению с нейтральными полимерами, приносит целый ряд дополнительных факторов, способных повлиять на поведение системы, в частности, полярность и кислотность среды, наличие низкомолекулярной соли и т.д. С одной стороны, это расширяет возможности управления поведением ион-содержащих систем путем варьирования внешних условий, с другой стороны, сильно осложняет понимание происходящих физических процессов и их теоретическое описание. Работа Гордиевской Ю.Д., которая направлена на теоретическое изучение конкуренции дальнедействующих электростатических и короткодействующих ван-дер-ваальсовых и гидрофобных взаимодействий в ион-содержащих системах, тем самым закладывая основы адекватного учета этих двух конкурирующих факторов. При этом в работе делается акцент на возможность реализации двух различных режимов в полимерах с полярными группами, а именно, полиэлектролитного, в котором происходит диссоциация ион-содержащих групп с образованием зарядов на цепях и высвобождением низкомолекулярных противоионов, и иономерного, который реализуется в малополярных средах и в котором существенным оказывается электростатическое притяжение корреляционной природы.

Первые две главы работы посвящены изучению поведения полимерных гелей в растворах поверхностно-активного вещества. За последние годы был накоплен большой экспериментальный материал по этой теме, который в данной работе получил полное теоретическое осмысление. Гордиевской Ю.Д. была разработана новая теоретическая модель, которая позволила найти зависимость коэффициента набухания микро- и макрогеля от степени его заряженности и гидрофобной модификации, а также описать структуру комплексов гидрофобно модифицированных (ГМ) гелей с ПАВ. С помощью предложенного подхода удалось объяснить эффективную сорбцию ПАВ гелем, последовательные коллапс и

деколлапс геля при увеличении концентрации ПАВ в растворе. Описаны два возможных процесса агрегации ПАВ в геле – кооперативный и некооперативный – в зависимости от степени гидрофобной модификации геля. С помощью разработанного подхода впервые удалось объяснить существование двух режимов конформационного поведения полиэлектролитного микрогеля в растворе ионного светочувствительного ПАВ при облучении ультрафиолетовым и синим светом в зависимости от концентрации ПАВ.

В третьей главе Гордиевской Ю.Д. впервые последовательно изучено влияние конкуренции электростатических и объемных взаимодействий в ион-содержащих полимерах методом компьютерного моделирования одиночной цепи в разбавленном растворе. Основное внимание уделяется малополярным средам, в которых электростатическое притяжение может превалировать над объемным и приводить к коллапсу цепи. Интересный результат в этой части работы связан с обнаружением структур типа «ядро-оболочка», формируемых полимерной цепью при наличии в растворе противоионов разного размера.

Наконец, в четвертой главе рассмотрено конформационное поведение цепи с полярными группами и построены диаграммы состояний цепи в зависимости от жесткости, размера полярных групп и силы электростатических взаимодействий в среде растворителя. Обнаруженные торообразные конформации макромолекулы и возможность формирования цепочки диполей – одни из значимых результатов этой части работы, дающие фундаментальные представления о поведении систем с конкурирующими электростатическими и объемными взаимодействиями.

Следует особо отметить, что для изучения поведения ион-содержащих систем в работе применяются различные методы: среднеполевой теоретический подход и компьютерное моделирование методом молекулярной динамики. Гордиевская Ю.Д. продемонстрировала в своей работе прекрасное владение этими методами, правильный выбор теоретических подходов позволил провести комплексное исследование и описать как макроскопические изменения в конформациях полимерных гелей, так и структуру ионных ассоциатов на наноуровне. Результаты работы Гордиевской Ю.Д., положенные в основу диссертации, опубликованы в семи статьях в высокорейтинговых журналах, многократно докладывались на международных конференциях высокого уровня.

В процессе работы над диссертацией Ю.Д. Гордиевской был изучен и осмыслен большой объем литературы, самостоятельно освоены методы компьютерного моделирования полимерных систем. За прошедшее время Ю.Д. Гордиевская проявила себя как сложившийся исследователь, способный самостоятельно решать поставленные теоретические задачи, разрабатывать теоретические модели и модели для компьютерного моделирования, проводить сопоставление результатов с данными экспериментальных исследований. Ю.Д. Гордиевскую отличает очень высокая работоспособность и физическая интуиция, широкий научный кругозор, высокий уровень проведения аналитических и численных расчетов. За время работы в аспирантуре она активно выполняла работу в рамках нескольких грантов Российского научного фонда и Российского фонда

фундаментальных исследований. Ее доклады на международных и российских конференциях были неоднократно отмечены призами и грамотами.

Диссертационная работа Ю.Д. Гордиевской выполнена на высоком научном уровне и удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Считаю, что ее автор безусловно заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Научный руководитель,
профессор кафедры
физики полимеров и кристаллов
Физического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова
д.ф.-м. н., профессор РАН

Е.Ю.Крамаренко

Подпись профессора Е.Ю.Крамаренко заверяю.

Ученый секретарь Ученого Совета
Физического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова
профессор

В.А. Карavaев