

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

**Анахов Михаил Владимирович**

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАБУХАНИЯ  
ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОГЕЛЕЙ В СМЕСЯХ ДВУХ  
НЕСОВМЕСТИМЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

Специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель –  
доктор физико-математических  
наук, профессор  
Потёмкин Игорь Иванович

Москва – 2022

**СОДЕРЖАНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Основные свойства микрогелей .....	11
1.2 Архитектура микрогелей.....	14
1.3 Поведение на межфазных границах .....	18
1.4 Взаимодействие с «гостевыми молекулами» .....	20
1.5 Микрогели в различных приложениях .....	22
1.6 Метод диссипативной динамики частиц .....	25
Выводы по главе 1 .....	29
ГЛАВА 2. ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ МИКРОГЕЛЬ-КАТАЛИЗАТОР В МЕЖФАЗНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ .....	31
2.1 Модель системы и параметры моделирования .....	31
2.2 Результаты компьютерного моделирования .....	36
Выводы по главе 2.....	42
ГЛАВА 3. НАБУХАНИЕ МИКРОГЕЛЕЙ В АССИМЕТРИЧНОЙ СМЕСИ ДВУХ НЕСОВМЕСТИМЫХ ЖИДКОСТЕЙ.....	43
3.1 Модель системы и параметры моделирования .....	43
3.2 Влияние концентрации минорной жидкости и эффект селективного поглощения .....	46
3.3 Влияние плотности сшивки .....	49
3.4 Влияние степени несовместимости жидкостей .....	50
3.5 Эффект ассиметричного поглощения .....	51
3.6 Ансамбль микрогелей.....	53

3.7 Эффект селективного поглощения в каталитической реакции .....	58
Выводы по главе 3 .....	64
ГЛАВА 4. НАБУХАНИЕ ПОЛЫХ МИКРОГЕЛЕЙ В АССИМЕТРИЧНОЙ СМЕСИ ДВУХ НЕСОВМЕСТИМЫХ ЖИДКОСТЕЙ.....	66
4.1 Модель системы и параметры моделирования .....	66
4.2 Влияние концентрации минорной жидкости и режимы набухания .....	70
4.3 Влияние плотности сшивки и эффект деформации микрогеля.....	73
4.4 Влияние размера полости .....	75
4.5 Емкость микрогелей.....	78
4.6 Поглощение минорной жидкости ансамблем микрогелей .....	81
Выводы по главе 4.....	86
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ .....	87
БЛАГОДАРНОСТИ .....	89
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	90
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ НКР .....	91
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	92

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность работы**

Водорастворимые микрогели, представляющие собой полимерные сетки размером от нескольких десятков нанометров до нескольких микрон, известны на протяжении многих десятилетий. За это время они нашли свое применение в различных областях благодаря ряду уникальных свойств. В частности, такие макромолекулярные объекты способны набухать или коллапсировать в растворителе в зависимости от внешних условий (температура, уровень pH и др.). Кроме того, мягкие коллоидные частицы могут адсорбироваться на межфазных границах несовместимых жидкостей и выполнять роль стабилизаторов эмульсий, экранируя невыгодные контакты жидкостей. В отличие от традиционных эмульсий Пикеринга, в которых стабилизаторами служат твердые частицы, поверхность капель таких эмульсий является проницаемой, а их стабильность можно контролировать путем изменения внешних условий. Благодаря данным свойствам, стабилизированные микрогелями эмульсии являются перспективным инструментом для проведения межфазных каталитических реакций, где катализатор будет включен в состав сетки, которая, в свою очередь, локализует его на границе фаз, где происходит реакция с участием растворимого в органической фазе субстрата. После проведения реакции эмульсия может быть разрушена путем увеличения температуры, а содержащий катализатор микрогель может быть легко отделен и использован многократно. Результаты экспериментов показывают, что скорость такой каталитической реакции нелинейно растет с увеличением температуры, при которой она проводится. Таким образом, встает вопрос о причине такого влияния температуры на ход каталитической реакции.

В экспериментальных и теоретических работах, посвященных исследованию эмульсий, стабилизированных микрогелями, как правило, рассматриваются системы, формирующиеся в условиях, когда доли жидкостей

в системе сравнимы, а концентрация микрогелей невелика. Возникает вопрос: «что происходит в случае, когда композиция жидкостей ассиметрична (когда доля одной из жидкостей мала) или, когда концентрация микрогелей в системе велика и превышает концентрацию минорной жидкости?». Можно предположить, что в такой системе возможно поглощение минорной фазы отдельными молекулами микрогелей, что, в свою очередь, открывает перспективы использования сетчатых макромолекул для очистки воды от органических примесей. Также встает вопрос о том, какое влияние будут оказывать концентрация минорной жидкости, несовместимость жидкостей и плотность сшивки сетчатой макромолекулы на абсорбционное поведение микрогеля. Наконец, научный интерес заключается в изучении влияния архитектуры микрогелей на их поведение в ассиметричной смеси несовместимых жидкостей, т.е. на способность к селективному поглощению минорной фазы. В частности, интерес представляют микрогели, имеющие внутри своего объема полость, заполненную растворителем. Наличие такой полости может сильно изменить абсорбционное поведение сетчатой макромолекулы. Так, например, можно ожидать, что за счет полости повысится объем поглощаемой жидкости. Однако в настоящее время предложенные системы остаются малоизученными.

На основании сказанного, можно заключить, что изучение эффектов, связанных с поведением частиц микрогеля в смесях несовместимых жидкостей является актуальной задачей.

### **Цели и задачи исследования**

**Целью работы** является изучение набухания молекул микрогеля различной архитектуры в смесях несовместимых жидкостей методом компьютерного моделирования.

Достижение цели работы осуществляется путем решения следующих **задач**:

1. Изучение влияния зависящего от температуры положения одиночной макромолекулы термочувствительного микрогеля на границе жидкостей на скорость межфазной каталитической реакции.

2. Исследование влияния композиции смеси, степени сшивки сетки и несовместимости жидкостей на поведение одиночных макромолекул микрогелей в ассиметричной смеси двух несовместимых жидкостей, являющихся хорошими растворителями для микрогеля.

3. Изучение зависимости поведения ансамбля микрогелей в ассиметричной смеси двух несовместимых жидкостей от композиции смеси.

4. Исследование влияния композиции смеси, степени сшивки и размера полости в микрогеле на поведение одиночных макромолекул полых микрогелей в ассиметричной смеси двух несовместимых жидкостей, являющихся хорошими растворителями для микрогеля.

5. Сравнение емкости микрогелей с полой и регулярной архитектурой.

6. Изучение зависимости поведения ансамбля полых микрогелей в ассиметричной смеси двух несовместимых жидкостей от композиции смеси и сравнение этого поведения с поведением ансамбля частиц с регулярной архитектурой.

### **Методология и методы исследования**

Исследование проводилось с помощью компьютерного моделирования методом диссипативной динамики частиц с использованием открытого программного пакета LAMMPS. Анализ и обработка результатов компьютерного моделирования проводились с помощью оригинальных программ, разработанных автором на языке программирования Python. Расчёты производились с использованием суперкомпьютеров «Ломоносов» и «Ломоносов-2» суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова.

### **Научная новизна**

1. При помощи компьютерного моделирования продемонстрирован механизм влияния температуры на скорость каталитической реакции,

проходящей на межфазной границе с участием катализатора, встроенного в структуру термочувствительного микрогеля. Выдвинутый механизм позволил объяснить наблюдаемое в эксперименте нелинейное возрастание константы скорости каталитической реакции с ростом температуры.

2. Впервые продемонстрировано, что в ассиметричной смеси несовместимых жидкостей полимерный микрогель способен селективно поглощать минорную компоненту смеси. В отличие от хорошо известного явления поглощения «гостевых молекул», обусловленного их притяжением к группам микрогеля за счет электростатических, водородных, гидрофобных или Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, в данном случае причиной поглощения является несовместимость между жидкостями.

3. Показано, что эффект селективного поглощения может объяснить наблюдаемое в эксперименте различие в скорости протекания каталитических реакций, проходящих с участием катализатора, встроенного в структуру микрогеля, при локализации катализатора в центральной части сетчатой макромолекулы или на периферии.

4. Впервые продемонстрированы различия в явлении селективного поглощения для регулярных и полых микрогелей. В частности, обнаружено, что поглощение минорной жидкости полыми микрогелями, характеризующимися достаточно малой плотностью сшивки или большим размером полости, может сопровождаться сильной деформацией макромолекул. Кроме того, показано, что емкость полых микрогелей значительно превышает емкость аналогичных по размеру микрогелей с регулярной структурой, что, в свою очередь, ведет к большей устойчивости полых микрогелей к агрегации.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Исследования, проведенные в рамках работы, позволяют объяснить ряд экспериментальных результатов, а также предсказывают новые эффекты, представляющие интерес с точки зрения решения практических задач. Так, понимание физических причин, влияющих на каталитическую активность

термочувствительного микрогеля-катализатора на границе жидкостей, является важным шагом в разработке эффективных катализаторов для межфазного катализа. С другой стороны, обнаруженное в ходе исследований явление селективного поглощения микрогелями минорной компоненты в асимметричной смеси несовместимых жидкостей открывает перспективы использования микрогелей для очистки систем от остатков жидкостей, например, для очищения воды от нефти при нефтеразливах или нефти от воды при добыче нефти. Более того, продемонстрированный в работе факт большей емкости полых сетчатых макромолекул, по сравнению с регулярными, может свидетельствовать о большей эффективности полых микрогелей в качестве очистителей. Наконец, показанная в диссертационной работе способность «мягких» полых микрогелей к деформации в процессе абсорбции минорной жидкости открывает перспективы для синтеза несферических сетчатых макромолекул.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Нелинейное возрастание скорости каталитического процесса, проходящего на межфазной границе вода/реагенты, с температурой обусловлено ухудшением растворимости термочувствительного микрогеля в воде, которое приводит к смещению термочувствительных микрогелей в фазу субстратов реакции и росту вероятности контакта между катализатором и реагентами.

2. Полимерный микрогель, помещенный в асимметричную смесь несовместимых жидкостей, селективно поглощает минорную компоненту. При этом основной причиной поглощения является несовместимость между молекулами жидкостей, взаимодействие между которыми при поглощении экранируется сегментами микрогеля.

3. Поглотившие минорную жидкость микрогели способны сохранять коллоидную стабильность при достаточно малой концентрации минорной жидкости в системе.



4. Для полых микрогелей поглощение может реализовываться в одном из двух режимов – оболочкой или полостью – в зависимости от концентрации минорной компоненты. При поглощении минорной жидкости оболочкой «мягкие» полые микрогели, характеризующиеся достаточно малой плотностью сшивки или большим размером полости, способны к сильной деформации.

5. Емкость полых микрогелей значительно превышает емкость микрогелей с регулярной структурой, обладающих аналогичным размером в хорошем растворителе. Это, в свою очередь, ведет к большей устойчивости полых микрогелей к агрегации.

#### **Достоверность работы**

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

#### **Личный вклад**

Результаты, представленные в диссертации, получены лично автором под руководством д.ф.-м.н., проф. Потёмкина И.И.: разработаны модели, проведено компьютерное моделирование, разработаны компьютерные программы для обработки результатов моделирования, проведены анализ и интерпретация результатов.

#### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих международных и всероссийских научных конференциях: XIV Международная Санкт-Петербургская конференция молодых учёных «Современные проблемы науки о полимерах» (г. Санкт-Петербург, 2018), VIII Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2020» (г. Москва, 2020), XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» (г. Москва, 2021), Вторая виртуальная Европейская конференция по полимерам (2021), Зезинская школа-конференция для молодых ученых «Химия и физика полимеров» (г. Москва

2021), Узбекско-Российский микросимпозиум «Перспективы науки о полимерах» (г. Ташкент, Узбекистан, 2021).

### **Публикации**

По теме диссертационной работы автором опубликовано 5 статей в научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности. Три статьи опубликовано в журналах, входящих в Топ-25 в базах Scopus и Web of Science.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация содержит введение, четыре главы, основные выводы, благодарности, список опубликованных работ и библиографический список использованной литературы, состоящий из 135 наименований.

Работа изложена на 107 страницах, содержит 5 таблиц и 31 рисунок.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Основные свойства микрогелей

Микрогели представляют собой макромолекулы с сетчатой структурой размером от нескольких десятков нанометров до нескольких микрон [1,2]. Благодаря своей архитектуре микрогели сочетают в себе физические свойства как макромолекул, так и твердых коллоидных частиц. С одной стороны, сетчатые макромолекулы способны набухать в хорошем растворителе, становясь мягкими и пористыми. С другой стороны, в плохом растворителе микрогели коллапсируют, вытесняя растворитель, и приобретают свойства твердых коллоидов. Кроме того, коллоидное поведение микрогелей проявляется при увеличении их концентрации в растворе, которое приводит к кристаллизации [3]. В то же время, такие сетчатые макромолекулы способны адсорбироваться на жидких межфазных границах, уменьшая поверхностное натяжение, что позволяет также провести параллель между микрогелями и поверхностно активными веществами (ПАВ) [4].

Наибольший интерес представляют водорастворимые микрогели, обладающие восприимчивостью к изменению внешних условий (температура, pH и т.д.). Причина восприимчивости микрогелей к внешним условиям кроется в их химическом составе [5] (рисунок 1.1). Одни самых распространённых представителей таких частиц – микрогели на основе поли-N-изопропилакриламида (ПНИПА) [6–8], обладающие температурной чувствительностью: находясь в воде при температуре ниже температуры объемного фазового перехода (ТФП, около 33 °C), они набухают, поглощая растворитель, в то время как при температуре выше ТФП они коллапсируют. Величина ТФП микрогеля близка к значению нижней критической температуры растворения (НКТР) лежащего в основе сетчатой макромолекулы полимера. Чувствительность полимера к изменению температуры возникает за счет наличия в мономерном звене гидрофильной и

гидрофобной частей. Гидрофильная часть формирует водородные связи с молекулами воды, благодаря чему микрогель набухает в воде при низких температурах. Однако при увеличении температуры гидрофобные взаимодействия гидрофобных групп усиливаются, что, в конце концов, приводит к коллапсу макромолекулы. Среди других мономеров, формирующих термочувствительные макромолекулы, можно выделить N-винилкапролактамы (ВК) [9–11], образующий полимеры с НКТР близкой к НКТР ПНИПА и обладающие высокой биосовместимостью [11], N-изопропилметакриламид (НИПМА) с большим значением НКТР (45 °С) [12–14], а также N-п-пропилакриламид (ННПА), представляющий собой изомер НИПА с более низкой НКТР (23 °С) [15–17].

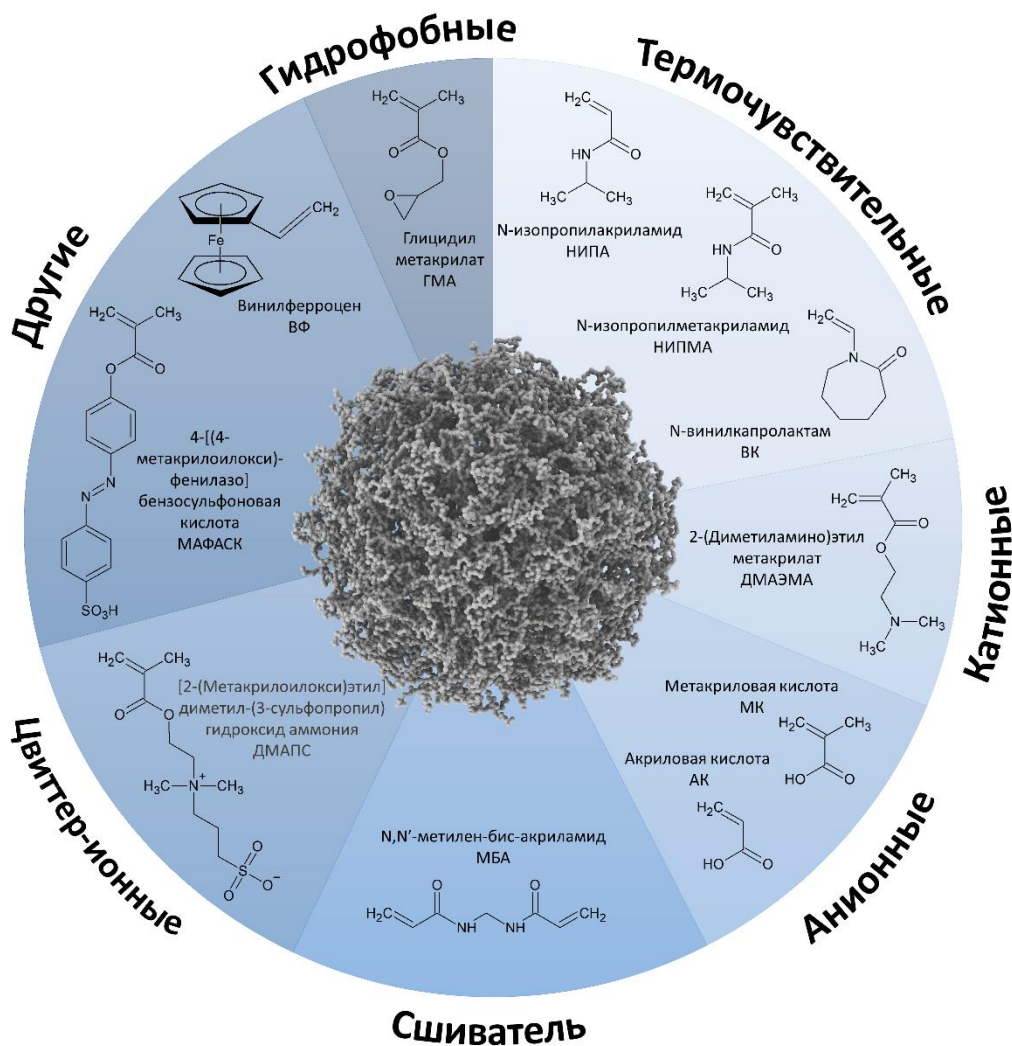


Рисунок 1.1 – Различные виды мономеров, используемых в синтезе микрогелей.

Термочувствительные микрогели, как правило, синтезируются при помощи относительно простого метода осадительной полимеризации, в котором формирование полимера происходит в водном растворе при температуре 60–80 °С, когда получаемый полимер не растворим в воде [5]. Сетчатая структура макромолекулы формируется благодаря сшивателю, в роли которого обычно выступает N,N'-метилден-бис-акриламид. Кроме того, для изменения свойств получаемого микрогеля в процессе синтеза в него могут быть внедрены и сомономеров. Некоторые виды мономеров, используемых в синтезе, представлены на рис. 1.1. Так, например, путем добавления сомономеров, образующих полимеры с НКТР отличной от НКТР основного полимера, возможно регулировать значение ТФП синтезируемой сетчатой макромолекулы. Так, например, ТФП микрогелей на основе ПНИПА [18] или ПВК [19] может быть уменьшена или увеличена путем добавления НИПМА или ННПА соответственно.

Включение в структуру микрогеля гидрофобных сомономеров, таких как N-трет-бутилакриламид (НТБА) [20,21], стирол [22,23], глицидилметакрилат (ГМА) [24,25], метилметакрилат (ММА) [26] или 4-трет-бутилциклогексилакрилат (ТБЦГА) [27] позволяет снизить ТФП микрогеля и наделять его амфифильными свойствами. При этом, чем больше гидрофобных мономеров внедряется в состав микрогеля, тем менее выраженной становится его температурная чувствительность. С другой стороны, ТФП может быть увеличена путем внедрения заряженных сомономеров (анионных [28–31] или катионных [32–34]). В этом случае электростатическое отталкивание звеньев и давление противоионов приводит к сильному набуханию микрогеля. Кроме того, при внедрении заряженных сомономеров возможна ситуация, при которой конкуренция электростатических и гидрофобных сил приведет к возникновению полости внутри сетки, которая будет окружена плотной оболочкой [35].

Включение заряженных групп в состав микрогеля позволяет не только изменить его степень набухания, но также сделать микрогель восприимчивым

к уровню pH и ионной силе раствора [36,37]. Более сложным поведением обладают полиамфолитные [38–40] и цвиттер-ионные [41,42] микрогели. В работе [38] было показано, что полиамфолитные сетки набухают в условиях, когда уровень pH достаточно низок (pH 2-3) или достаточно высок (pH 9-10), то есть, когда активируются только катионные или только анионные группы. В то же время, при промежуточном значении pH, противоположно заряженные группы образуют комплексы, что приводит к коллапсу сетки независимо от температуры, что было продемонстрировано в работе [40]. В свою очередь, цвиттер-ионные сетки интересны тем, что цвиттер-ионы в их составе приводят к появлению еще одной ТФП, при которой происходит образование физических сшивок за счет дипольных взаимодействий [42].

Наконец, стоит отметить, что микрогели могут проявлять чувствительность и к иного рода внешним воздействиям, если в их состав включены специальные функциональные группы. Так, например, можно добиться их восприимчивости к облучению ультрафиолетом [43] или к изменению электрохимического потенциала [44].

## 1.2 Архитектура микрогелей

Свойства микрогелей зависят не только от их химического состава, но и от архитектуры. Современные методы синтеза позволяют получать сетчатые макромолекулы различного строения (рисунок 1.2). Например, характерной особенностью микрогелей, полученных вышеупомянутым методом осадительной полимеризации, является падение плотности полимера от центра к периферии. Такое распределение обусловлено более высокой реакционной способностью сшивающего агента по сравнению с основным мономером [45]. Это приводит к возникновению сильно сшитой центральной области, образующейся на раннем этапе синтеза, и слабо сшитой периферийной области, формирующейся на поздних стадиях (структура ядро/корона) [46–49]. Более того, в случае амфифильных частиц

образующаяся сетчатая макромолекула будет иметь структуру типа ядро/оболочка, в которой ядро в основном гидрофобно, а оболочка гидрофильна [22,24].

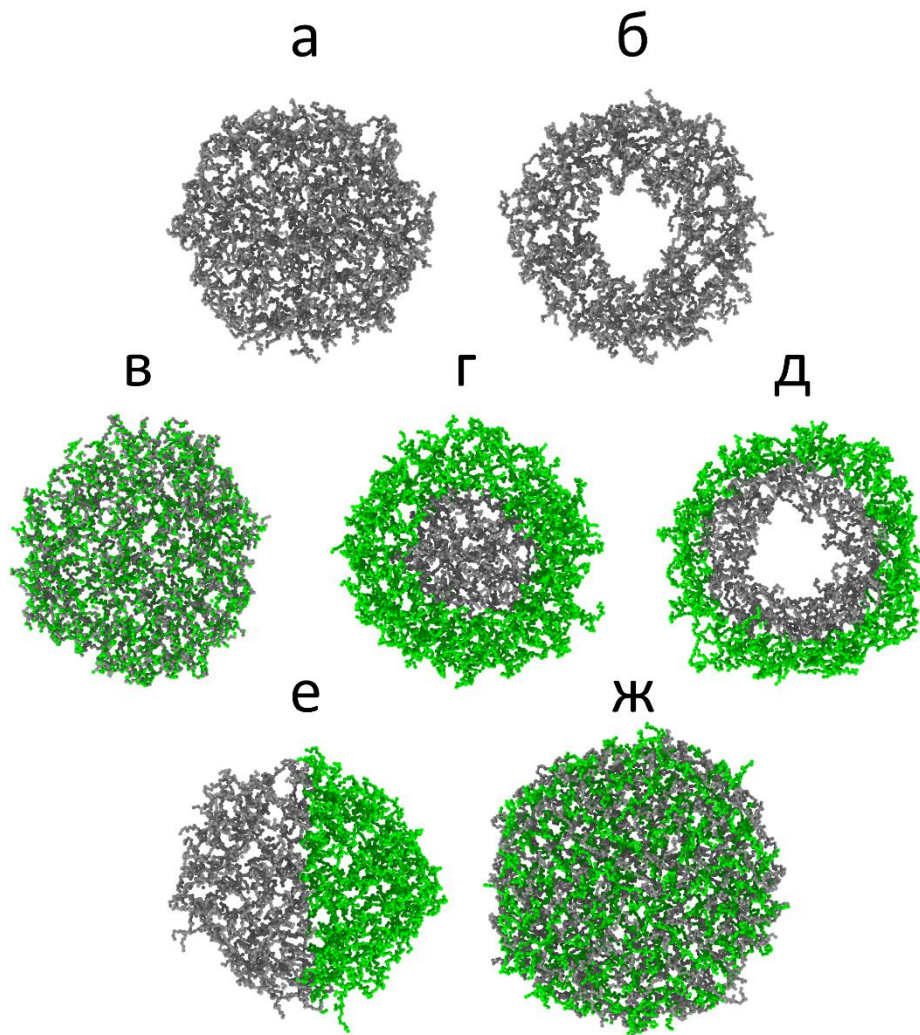


Рисунок 1.2 – Наиболее распространенные архитектуры микрогелей: (а) регулярная, (б) порая, (в) со случайным распределением сомономеров, (г) ядро/оболочка, (д) порая многооболочечная, (е) янусовая, (ж) взаимопроникающие сетки.

Однако модифицированные методы синтеза, например, синтез с непрерывной подачей мономеров [49–51] или с использованием пресинтезированных полимеров [52], позволяют получать микрогели с равномерным распределением плотности (рисунок 1.2а). Благодаря однородной структуре, объемный фазовый переход для такой сетчатой

макромолекулы становится более плавным [51]. Кроме того, в качестве альтернативы можно использовать другой метод, а именно, метод миниэмульсионной полимеризации [27,52,53], который позволяет синтезировать микрогели с равномерным распределением функциональных мономеров, независимо от их гидрофильности (рисунок 1.2в) [27,53].

Распространенной архитектурой микрогелей является также архитектура типа ядро/оболочка, у которой внутренняя и внешняя части макромолекулы отличаются по химическому составу и, следовательно, свойствам (рисунок 1.2г). Такое совмещение сеток с разными свойствами в одной частице позволяет создавать микрогели с уникальным поведением [12,39,54–57]. Например, в работе [54] было показано, что в случае, когда ТФП ядра ниже, чем ТФП оболочки, наблюдается двухступенчатый коллапс микрогеля при увеличении температуры. В обратном случае, когда ТФП оболочки превышает ТФП ядра [12,55,56], можно наблюдать линейный отклик микрогеля на изменение температуры [55]. Кроме того, при таком строении микрогеля сетки происходит инверсия ядра, т.е. выход внутренних сегментов за пределы оболочки [56]. Другим ярким примером микрогелей с архитектурой ядро/оболочка являются полиамфолитные частицы с разноименно заряженными ядром и оболочкой. Согласно работе [57], при правильно подобранном уровне рН, такие сетчатые макромолекулы могут принимать квази-полую морфологию за счет образования комплексов между заряженными группами.

Одним из наиболее перспективных видов микрогелей можно назвать микрогели с поллой архитектурой. Они синтезируются путем полимеризации на наночастице, которая затем растворяется, оставляя полость в структуре сетки. (рисунок 1.2б) [58–62]. При этом форма наночастицы может быть произвольной, благодаря чему могут быть получены анизотропные микрогели с несферической полостью [61]. Кроме того, как было показано в работах [59,60], размер полости будет зависеть от плотности сшивки: чем больше в сетке доля сшивателя, тем меньше она проникает в полость. В случае



полиэлектролитных сеток размер полости также можно контролировать за счет изменения уровня рН или ионной силы раствора [62]. Полые микрогели также могут иметь две разные по составу оболочки (рисунок 1.2д). Например, в работах [63,64] обсуждалась возможность применения микрогелей такой архитектуры для доставки лекарств: внутренняя оболочка, чувствительная к изменению температуры, позволяет регулировать проницаемость и контролировать поглощение и высвобождение молекул, а внешняя оболочка отвечает за коллоидную стабильность макромолекул.

Методы синтеза, основанные на микрофлюидике [65–67], позволяют синтезировать чувствительные к внешним воздействиям частицы микронных размеров ( $>10\text{мкм}$ ) различной формы (цилиндрической [66] и более сложной [67]). Кроме того, данные методы позволяют синтезировать так называемые янусовые частицы, состоящие из двух отличающихся по составу половин (рисунок 1.2е) [65]. Однако на нанометровом масштабе синтез микрогелей, обладающих сложной архитектурой, представляет собой сложную задачу. В качестве недавних достижений в этой области можно упомянуть синтез кубических микрогелей посредством электрохимически инициированной радикальной полимеризации с фотоэлектрическим элементом в качестве источника питания [68], а также синтез полиамфолитных янусовых микрогелей путем коацервации прекурсоров в осадительной полимеризации [69].

Наконец, необходимо упомянуть микрогели, состоящие из взаимопроникающих сеток (рисунок 1.2ж) [70–73]. Такие коллоидные частицы синтезируются путём полимеризации одной сетки (обычно на основе полиакриловой кислоты) [70,72,73] внутри другой термочувствительной сетки (обычно на основе ПНИПА). В результате ТФП итоговой частицы не изменяется, как в случае с сополимерными микрогелями [28,30], а степень набухания каждой сетки контролируется независимо. Кроме того, взаимопроникающие сетки могут обладать необычной морфологией, например, морфологией типа ядро/оболочка/корона [73].

### 1.3 Поведение на межфазных границах

Поведение микрогелей на поверхностях широко изучалось для разных типов межфазных границ: жидкость-жидкость (вода-воздух и вода-масло) или жидкость-твердое тело. Далее рассмотрение поведения микрогелей будет ограничено случаем жидких границ, так как основные физико-химические эффекты, проявляющиеся в этом случае, также имеют место и на твердой поверхности. Подобно твердым коллоидным частицам, микрогели адсорбируются на межфазной границе, уменьшая тем самым поверхностное натяжение. Однако, благодаря своей структуре, микрогели способны сильно деформироваться, принимая форму «яичницы глазуньи» (рисунок 1.3а) [74–76]. При этом их форма зависит от нескольких параметров. В первую очередь она определяется балансом между упругой энергией сетки и поверхностной энергией. А именно степень деформации сетки увеличивается: 1) с уменьшением степени сшивки [74,75,77–80] 2) с увеличением энергии адсорбции (увеличением поверхностного натяжения между фазами) [75,77,79] 3) с уменьшением молекулярной массы микрогеля [74,79,80] 4) при наличии полости в макромолекулярной сетке [78]. Более того, в предельном случае сверхнизкой степени сшивания микрогель принимает практически двумерную плоскую конформацию [81]. В поведении сетчатых макромолекул на границе вода-масло важную роль играет их совместимость с жидкостями: чем сильнее сетка набухает в жидкости, образующей фазу, тем больше она проникает в эту фазу [75,76,78,80,82]. В случае одинаковой совместимости с обоими фазами, когда жидкости являются хорошими растворителями для микрогеля, эти жидкости могут смешиваться внутри микрогеля, если степень их несовместимости не слишком велика (рисунок 1.3б) [79,82]. Однако, даже в случае сильной несовместимости, явление смешения обнаруживается для амфифильных микрогелей [83]. Необходимо отметить, что адсорбированные частицы сохраняют чувствительность к внешним условиям (например, к температуре [74,76,80]), но характер коллапса меняется. Первоначально, из-за

высокой поверхностной энергии, микрогели коллапсируют в основном перпендикулярно границе [80]. Коллапс приводит к снижению поверхностного натяжения благодаря увеличению локальной концентрации полимера на межфазной границе, ведущему к уменьшению числа невыгодных контактов между жидкостями. Последующее увеличение температуры ведет к уменьшению латеральных размеров частицы с сохранением асферической формы. Однако, стоит отметить, что наблюдение отдельной молекулы микрогеля редко представляется возможным.

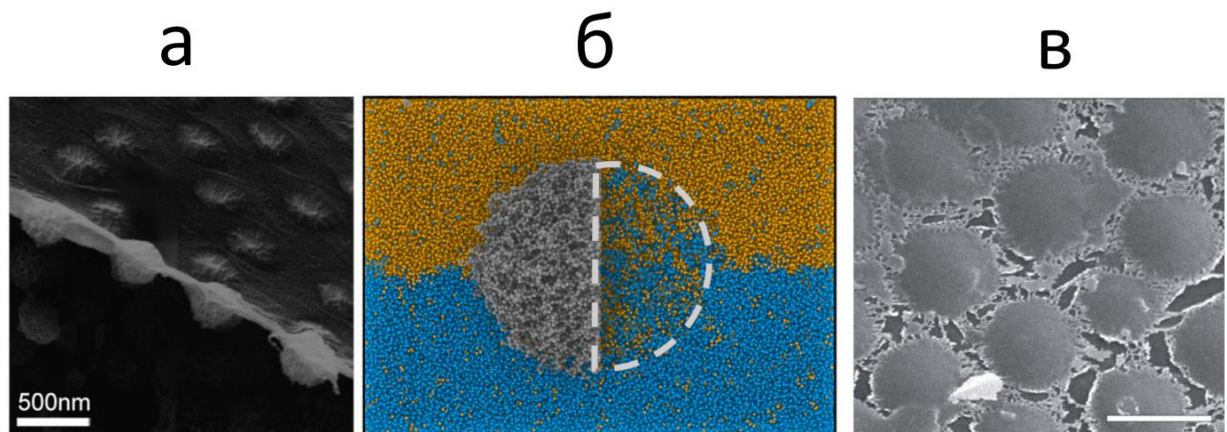


Рисунок 1.3 – (а) Вид сбоку на слой, образованный микрогелями на основе ПНИПА на границе вода-масло [74]; (б) Вид сбоку на одиночный микрогель (серый цвет) и его срез на границе двух несмешивающихся жидкостей (желтый и синий), полученный методом диссипативной динамики частиц; (в) Изображение микрогелей на основе ПНИПА на межфазной границе, полученное методом криоэлектронной сканирующей микроскопии [77].

При адсорбции на межфазной границе микрогели зачастую формируют гексагонально упорядоченный монослой, в котором форма частиц зависит от плотности упаковки (рисунок 1.3в). В случае жидких капель и эмульсий [77] контроль данного параметра является сложной задачей, ввиду спонтанного характера адсорбции [84]. Однако в случае плоской границы плотность упаковки можно контролировать, например, в Ленгмюровской ванне. Отметим, что в большинстве исследований изучаются монослои микрогелей на основе ПНИПА с архитектурой типа ядро/оболочка или ядро/корона

[76,78,85,86]. Сжатие монослоя приводит к уплотнению и деформации частиц. В зависимости от плотности упаковки различают несколько режимов: 1) «двумерный газ» слабо взаимодействующих частиц 2) упорядоченный монослой, в котором частицы взаимодействуют посредством оболочек 3) промежуточный режим, в котором присутствуют как взаимодействия типа оболочка-оболочка, так и ядро-ядро 4) монослой с контактами типа ядро-ядро и, наконец, 5) нарушение монослоя [76]. Возможность реализации режимов 2–4 зависит от характеристик микрогеля. В случае микрогелей малых размеров [86] или с низкой плотностью сшивки [85] промежуточный третий режим не наблюдается и сжатие приобретает непрерывный характер. В то же время, при увеличении температуры четвертый режим не наблюдается, ввиду вышеупомянутого квазиодномерного коллапса, приводящего к увеличению плотности ядра и делающего дальнейшее сжатие невозможным [76]. Кроме того, на структуру монослоя оказывает влияние форма микрогелей. К примеру, частицы кубической формы образуют монослои с менее упорядоченной структурой [87]. Наконец, в случае полиэлектролитных сеток дальнедействующие электростатические взаимодействия вызывают упорядочение даже без прямого физического контакта между частицами [88]. Однако при высоких степенях сжатия наличие данных взаимодействий не оказывает практически никакого влияния на поведение монослоя.

#### **1.4 Взаимодействие с «гостевыми молекулами»**

Благодаря проницаемости и восприимчивости к внешним условиям микрогели способны поглощать, хранить и контролируемо высвобождать так называемые «гостевые молекулы». В большинстве случаев движущей силой поглощения становятся электростатические взаимодействия, поскольку микрогели могут обладать зарядом, приобретаемым за счет функциональных групп или инициатора. Известно, что за счет электростатического притяжения происходит поглощение ионных ПАВ [89,90], ионов металлов и солей [91,92],

красителей [93–95], наночастиц [96], полиэлектролитов [97] и белков [98–100]. Как правило, при поглощении происходит уменьшение степени набухания микрогеля, вызванное образованием комплексов заряженными группами и противоположно заряженными поглощаемыми молекулами. Отметим, что при поглощении микрогель может приобрести новые свойства, например, восприимчивость к магнитному полю [96] или ультрафиолетовому излучению [90]. Кроме того, поглощение солей металлов может привести к формированию внутри сетки металлических наночастиц, которые будут служить центрами адсорбции при последующих циклах поглощения [92]. Подобная локализация низкомолекулярного вещества также может быть использована для получения композитных частиц, в которых гидрофобные центры стабилизированы поглощенным ПАВ [101]. Однако, движущая сила поглощения в этом случае имеет гидрофобную природу, что подводит нас к следующему механизму поглощения.

Гидрофобные взаимодействия лежат в основе механизма поглощения микрогелями лекарственных средств [102]. Молекулы лекарств зачастую нерастворимы в воде и потому могут поглощаться амфифильными сетками, локализуясь в гидрофобных областях [53]. Кроме того, такие молекулы могут быть заключены внутрь термочувствительного микрогеля при коллапсе [103,104]. Схожий механизм имеет место при поглощении микрогелями остатков воды из биодизеля [105]. Среди других механизмов поглощения можно выделить формирование водородных связей, благодаря которому происходит поглощение полярных полимеров [106], а также поглощение по механизму губки, когда гостевые молекулы поглощаются вместе с растворителем [107].

Важным моментом также является сохранение коллоидной стабильности микрогелей, содержащих поглощенное вещество. Здесь хорошо наибольшую эффективность демонстрируют частицы со структурой типа ядро/оболочка и многооболочечные микрогели [102]. Так, например, для полиамфолитных сеток типа ядро/оболочка было продемонстрировано, что

анионная оболочка экранирует катионное ядро и, таким образом, заключает поглощенный полиэлектролит внутри ядра сетки [97]. Аналогичный эффект был показан для микрогелей с обратной архитектурой (анионное ядро и катионная оболочка), которые оказались способны не только удерживать поглощенный глобулярный белок цитохром-с, но и быть устойчивыми к механической деформации [100]. В свою очередь, для полых микрогелей с многооболочечной архитектурой была продемонстрирована возможность удержания гостевых молекул при коллапсе внутренней оболочки, в то время как набухшая внешняя оболочка предотвращает агрегацию частиц [63,102]. Кроме того, наличие полости обеспечивало увеличение емкости сетки. Подобный механизм также может применяться для удерживания молекул внутри взаимопроникающих сеток, когда одна сетка обеспечивает коллоидную стабильность, а вторая формирует плотную инкапсулирующую оболочку [104].

### **1.5 Микрогели в различных приложениях**

Благодаря описанным выше свойствам, микрогели находят применение в самых различных областях. Одним из важнейших направлений практического применения микрогелей можно назвать доставку лекарственных препаратов [53,102–104,108–111]. Так, например, было показано, что сетчатые макромолекулы способны эффективно инкапсулировать и высвобождать изониазид [104], ибупрофен [53], доксорубин [109] и азсцин [111]. Более того, микрогели могут быть нагружены сразу несколькими лекарствами [108,110]. В настоящее время активно ведутся исследования, направленные на расширение спектра лекарств, которые могут быть доставлены с помощью микрогелей, и на решение вопроса вывода микрогелей из организма [2].

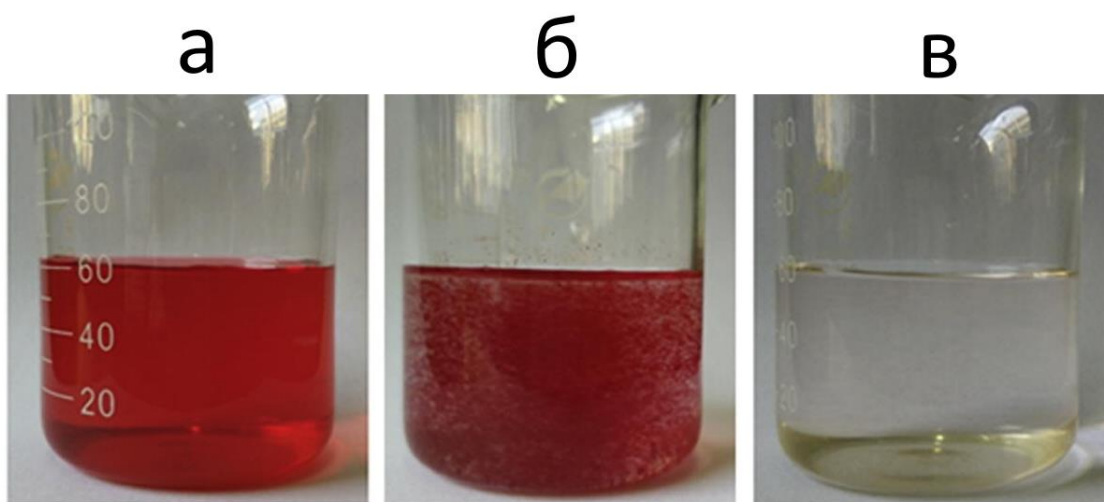


Рисунок 1.4 – Иллюстрация очищения жидкости от красителя с помощью микрогелей. Фотографии (а) раствора красителя в воде, (б) раствора через 120 мин. после добавления микрогелей, (в) раствора после удаления микрогелей [112].

Другим активно развивающимся направлением в применении микрогелей является их использование для очистки жидкостей, что возможно благодаря их способности к поглощению различных растворенных веществ. Сетчатые макромолекулы могут служить для очистки воды от загрязняющих веществ [143], таких как ионы тяжелых металлов [14,113] или органических соединений [94]. С другой стороны, микрогели могут применяться и для очистки нефти или топлива от остатков воды и водорастворимых молекул [105]. Рисунок 1.4 наглядно иллюстрирует использование микрогелей для очищения жидкости на примере раствора красителя [112]. Основное преимущество использования микрогелей в качестве очистителей жидкостей заключается в том, что поглощение молекул часто приводит к коллапсу и флокуляции, благодаря чему микрогели-очистители могут быть собраны и использованы вновь. Кроме того, флокуляция может быть индуцирована за счет изменения температуры [113].

Одним из важнейших направлений в применении микрогелей является их использование в каталитических системах. Как правило, микрогели выступают в роли носителей каталитически активных веществ, что позволяет

без труда отделять катализатор после проведения реакции путем изменения внешних условий [114,115]. Благодаря способности к адсорбции на межфазной границе, микрогели могут применяться в межфазном катализе [116,117]. Известно, что эмульсии, стабилизированные восприимчивыми к внешним условиям микрогелями, могут быть разрушены в нужный момент изменением температуры или уровня pH [118,119]. Таким образом, сетчатые макромолекулы способны локализовать катализатор на межфазной границе, а продукт реакции и катализатор могут быть с легкостью отделены. В тоже время, благодаря эффекту увеличения смешиваемости несовместимых жидкостей внутри микрогеля [79,82], скорость каталитической реакции с участием катализатора, встроенного в структуру сетчатой макромолекулы, может быть выше, чем в случае, когда катализатор встроен в линейную макромолекулу. Однако малоизученным остается вопрос влияния растворимости микрогеля в фазах на процесс катализа. Как было сказано выше, в зависимости от степени набухания в фазах, микрогель выступает в ту или иную фазу, что может повлиять на скорость каталитической реакции.

Отметим, что, хотя задачи доставки лекарств, очистки жидкости и улучшения эффективности каталитических реакций являются наиболее развивающимися направлениями приложений микрогелей, их применение не ограничивается этими задачами. Возможность контролировать расстояние между микрогелями в монослое на жидкой межфазной границе и «настраивать» упорядочение приложением внешней силы делает сетчатые макромолекулы перспективным инструментом для нанолитографии, а именно для создания массивов нанопроводов на частицах осажденных с межфазной границы на твердую подложку [86,120,121]. Кроме того, сетчатые макромолекулы могут служить основой для создания функциональных покрытий (биосенсорных [122,123] или антимикробных [124]) или покрытых микрогелями мембран с контролируемой пропускной способностью ([125,126]).



## 1.6 Метод диссипативной динамики частиц

Для компьютерного моделирования поведения микрогелей зачастую используют метод диссипативной динамики частиц (ДДЧ) [79,80,82]. Применение этого метода для подобных задач обусловлено тем, что он позволяет моделировать системы на мезоскопических масштабах (порядка размеров небольших микрогелей). Кроме того, в методе ДДЧ, полимер и растворители представляются в явном виде, что необходимо при изучении стабилизационных свойств и исследовании поведения в растворителях.

Метод ДДЧ был разработан в 90е годы XX века [127–129]. В рамках этого метода все вещества представляются в виде сферических виртуальных частиц («бусинок»), каждая из которых является огрублением группы молекул и характеризуется массой  $m$  и радиусом  $r_c$ , также именуемым радиусом обрезки. Также система характеризуется некоторой температурой  $T$ . Масса частицы  $m$ , радиус обрезки  $r_c$  и тепловая энергия  $k_B T$  ( $k_B$  – постоянная Больцмана) служат единицами измерения соответственно массы, расстояния и энергии в системе. Таким образом, в выбранной системе измерений  $m = r_c = k_B T = 1$ . Частицы взаимодействуют между собой посредством парных сил, и сила  $\vec{F}_i$ , действующая на частицу с индексом  $i$ , имеет следующий вид:

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i} (\vec{F}_{ij}^C + \vec{F}_{ij}^D + \vec{F}_{ij}^R + \vec{F}_{ij}^B) \quad (1.1)$$

где суммирование идет по всем частицам  $j$  и где  $\vec{F}_{ij}^C$  – консервативная сила, обеспечивающая отталкивание виртуальных частиц,  $\vec{F}_{ij}^D$  и  $\vec{F}_{ij}^R$  – диссипативная и случайная силы, отвечающие за создание термостата, а  $\vec{F}_{ij}^B$  – сила, связывающая соседние по цепи частицы.

Консервативная сила  $\vec{F}_{ij}^C$  задает «мягкое» отталкивание между частицами и имеет следующий вид:

$$\vec{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij}(1 - r_{ij})\vec{e}_{ij}, & r_{ij} < 1 \\ 0, & r_{ij} \geq 1 \end{cases} \quad (1.2)$$

где  $r_{ij}$  – расстояние между частицами  $i$  и  $j$ , вектор  $\vec{e}_{ij}$  – единичный вектор направленный от частицы  $j$  к частице  $i$  ( $\vec{e}_{ij} = (\vec{r}_i - \vec{r}_j)/r_{ij}$ ,  $\vec{r}_i$  и  $\vec{r}_j$  – радиус-векторы частиц  $i$  и  $j$ ). Параметр  $a_{ij}$  задает интенсивность взаимодействия: чем больше значение  $a_{ij}$ , тем сильнее отталкиваются частицы. Значение этого параметра для взаимодействия частиц одного сорта обычно подбирается таким образом, чтобы имитировать сжимаемость воды:  $a_{ii} = 75/\rho$ , где  $\rho$  – плотность частиц в системе [129]. Зачастую принимают  $\rho = 3$  и тогда  $a_{ii} = 25$ . В этом случае можно связать взаимодействия частиц разных сортов с параметром Флори-Хаггинса  $\chi_{ij}$  следующим образом:

$$\chi_{ij} = 0,306(a_{ij} - a_{ii}) \quad (1.3)$$

Благодаря диссипативной силе  $\vec{F}_{ij}^D$  между частицами возникает трение и происходит рассеяние энергии в системе. Выражение для нее имеет следующий вид:

$$\vec{F}_{ij}^D = \begin{cases} -\gamma\omega^D(r_{ij})(\vec{v}_{ij}\vec{e}_{ij})\vec{e}_{ij}, & r_{ij} < 1 \\ 0, & r_{ij} \geq 1 \end{cases} \quad (1.4)$$

где  $\gamma$  – коэффициент трения,  $\omega^D(r_{ij})$  – весовая функция,  $\vec{v}_{ij} = \vec{v}_i - \vec{v}_j$  – относительная скорость частицы  $i$  относительно частицы  $j$  ( $\vec{v}_i$  и  $\vec{v}_j$  – скорости частиц  $i$  и  $j$ ).

Случайная сила сообщается частицам при столкновении случайным образом и служит источником энергии, восполняющим энергию, рассеянную при трении. Эта сила выражается следующим образом:

$$\vec{F}_{ij}^R = \begin{cases} \sigma\omega^R(r_{ij})\Delta t^{-1/2}\xi_{ij}\vec{e}_{ij}, & r_{ij} < 1 \\ 0, & r_{ij} \geq 1 \end{cases} \quad (1.5)$$

где  $\sigma$  – коэффициент, определяющий интенсивность,  $\omega^R(r_{ij})$  – весовая функция,  $\Delta t$  – шаг по времени при моделировании,  $\xi_{ij}$  – гауссов шум такой, что  $\xi_{ij} = \xi_{ji}$ ,  $\langle \xi_{ij} \rangle = 0$  и  $\langle \xi_{ij}(t)\xi_{i'j'}(t') \rangle = (\delta_{ij}\delta_{i'j'} + \delta_{ij'}\delta_{i'j})\delta(t - t')$ . Для того, чтобы система приходила к тепловому равновесию, необходимо

выполнение флуктуационно-диссипативной теоремы, связывающей параметры диссипативной и случайной силы следующим образом:

$$\omega^D(r_{ij}) = \omega^R(r_{ij})^2 \quad (1.6)$$

$$\sigma^2 = 2\gamma k_B T \quad (1.7)$$

Коэффициент трения  $\gamma$  обычно принимают равным  $\gamma = 4,5$ .

Наконец, сила связи  $\vec{F}_{ij}^B$  действует между соседними по цепи частицами, обеспечивая целостность моделируемых макромолекул. Эта сила обычно имеет гармонический характер и задается выражением:

$$\vec{F}_{ij}^B = -C(r_{ij} - r_{eq})\vec{e}_{ij} \quad (1.8)$$

где  $C$  – коэффициент жесткости, а  $r_{eq}$  – равновесная длина связи.

Связывание масштабов моделирования и реальных систем производится следующим образом. Устанавливается степень огрубления и определяется, какое число молекул воды  $N_m$  соответствует одной виртуальной частице. Тогда соответствие пространственных реальных и модельных пространственных масштабов можно установить через условие  $\rho N_m v_m = \tilde{r}_c^3$ , где  $\tilde{r}_c$  – радиус обрезки в Ангстремах, а  $v_m = 30 \text{ \AA}^3$  – объем, занимаемый молекулой воды [130]. Характерное время  $\tau$ , которое в моделировании также принимается равным единице ( $\tau = 1$ ), выражается, как  $\tau = r_c(m/k_B T)^{1/2}$ .

В рамках ДДЧ возможно создание моделей реальных систем путем вычисления некоторых параметров, главным из которых является параметр консервативного взаимодействия  $a_{ij}$ . Параметр консервативного взаимодействия между модельными частицами  $a_{ij}$  можно связать с параметром Флори-Хаггинса  $\chi_{ij}$  для реальных молекул по формуле, обратной формуле 1.3:

$$a_{ij} = a_{ii} + 3,27\chi_{ij} \quad (1.9)$$

В свою очередь, параметр Флори-Хаггинса для веществ, состоящих из неполярных молекул, может быть вычислен с использованием параметров растворимости Хансена по следующей формуле [131]:

$$\chi_{ij} = \frac{\alpha v_{ref} ((\delta_i^d - \delta_j^d)^2 + 0,25(\delta_i^p - \delta_j^p)^2 + 0,25(\delta_i^h - \delta_j^h)^2)}{k_B T} \quad (1.10)$$

где  $\alpha$  – численный коэффициент, обычно принимаемый равным 0,6;  $v_{ref}$  – объем виртуальной частицы, а  $\delta^d$ ,  $\delta^p$  и  $\delta^h$  – параметры растворимости Хансена, отвечающие, соответственно, за дисперсионное взаимодействие, полярные взаимодействия и водородные связи. Значения параметров растворимости могут быть найдены в литературе [132].

Параметр Флори-Хаггинса для взаимодействия воды и сегментов полимерной сетки  $\chi_{PS}$  зависит от температуры  $T$  и объемной доли полимера  $\varphi$  и вычисляется следующим образом [133]:

$$\chi_{PS} = \chi_1(T) + \chi_2\varphi \quad (1.11)$$

$$\chi_1(T) = \frac{\delta h - T\delta s}{k_B T} \quad (1.12)$$

где  $\chi_2$  – коэффициент, определяющий степень влияния объемной доли полимера, а  $\delta h$  и  $\delta s$  – изменение энтальпии и энтропии при взаимодействии полимера и воды. В частности, для ПНИПА эти параметры:  $\delta h = -14,331 \times 10^{-14}$  эрг,  $\delta s = -5,452 \times 10^{-16}$  эрг  $\cdot K^{-1}$ ,  $\chi_2 = 0,596$ . Эта теория позволяет воспроизвести температурный коллапс термочувствительного микрогеля в моделировании следующим образом. Для этого необходимо провести моделирование микрогеля при различных значениях параметра консервативного взаимодействия полимер/растворитель и для каждого значения этого параметра вычислить объемную долю полимера в объеме микрогеля. После этого, с помощью формул 1.9, 1.11, 1.12, находится зависимость параметров взаимодействия  $a_{ij}$  от температуры.

## Выводы по главе 1

Анализ научных статей, посвященных изучению свойств микрогелей, показал, что сетчатые макромолекулы являются актуальным и перспективным объектом для исследования. Большое количество теоретических и экспериментальных работ посвящено исследованию способности микрогелей к стабилизации эмульсий. Эти эмульсии обладают уникальными свойствами, которыми не обладают системы, стабилизированные твердыми частицами, а именно: проницаемость капель эмульсии для низкомолекулярного вещества и возможность их разрушения в нужный момент путем изменения внешних условий. Эти свойства позволяют использовать микрогели для проведения реакции катализа на межфазной границе: частицы с включенными в них катализаторами позволяют создать стабильную эмульсию, имеющую большую проницаемую межфазную границу, а также локализуют катализатор на границе. Кроме того, после завершения реакции эмульсия может быть разрушена, что позволяет легко отделить микрогель-катализатор для повторного использования. Однако, этот аспект применения микрогелей изучен не полностью. Так, например, известно, что конформация термочувствительного микрогеля на границе водной и органической фаз зависит от температуры. Однако, остается нерешенным вопрос о влиянии конформации на скорость каталитической реакции и о возможности регулирования этой скорости путем изменения температуры.

В экспериментальных и теоретических работах, посвященных исследованию эмульсий, стабилизированных микрогелями, как правило, рассматриваются системы, формирующиеся в условиях, когда доли жидкостей в системе сравнимы, а концентрация микрогелей мала. Вместе с тем, остается неясным, что происходит, когда сетчатые макромолекулы помещены в систему с ассиметричной композицией жидкостей или, когда концентрация микрогелей в системе велика? Происходит ли в такой системе поглощение минорной компоненты? Если это так, то встает вопрос о том, как влияют

концентрация минорной жидкости, несовместимость жидкостей и плотность сшивки микрогеля на абсорбционное поведение микрогеля.

Наконец, если микрогели способны к селективному поглощению минорной фазы, то возникает также вопрос влияния архитектуры сетки на этот процесс. В этом отношении большой интерес представляют частицы, имеющие полость, которая может, в частности, увеличить емкость микрогеля.

Таким образом, по результатам анализа научной литературы были поставлены следующие задачи:

1. Изучить влияние зависящего от температуры положения одиночной макромолекулы термочувствительного микрогеля на границе жидкостей на скорость межфазной каталитической реакции.

2. Исследовать влияние композиции смеси, степени сшивки сетки и несовместимости жидкостей на поведение одиночных макромолекул микрогелей в ассиметричной смеси двух несовместимых жидкостей, являющихся хорошими растворителями для микрогеля.

3. Изучить зависимость поведения ансамбля микрогелей в ассиметричной смеси двух несовместимых жидкостей от композиции смеси.

4. Исследовать влияние композиции смеси, степени сшивки и размера полости в микрогеле на поведение одиночных молекул полых микрогелей в ассиметричной смеси двух несовместимых жидкостей, являющихся хорошими растворителями для микрогеля.

5. Сравнить емкости микрогелей с полой и регулярной архитектурой.

6. Исследовать зависимости поведения ансамбля полых микрогелей в ассиметричной смеси двух несовместимых жидкостей от композиции смеси и сравнить это поведение с поведением ансамбля частиц с регулярной архитектурой.

В качестве способа исследования было выбрано компьютерное моделирование методом диссипативной динамики частиц, который хорошо зарекомендовал себя в подобных задачах.

## ГЛАВА 2. ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ МИКРОГЕЛЬ-КАТАЛИЗАТОР В МЕЖФАЗНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Настоящая глава посвящена исследованию влияния зависящего от температуры положения одиночного термочувствительного микрогеля на границе жидкостей на скорость межфазной каталитической реакции. Методом компьютерного моделирования исследовано, как степень погружения микрогеля в ту или иную фазу влияет на количество контактов реагентов и катализаторов. Проведено сравнение результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными.

### 2.1 Модель системы и параметры моделирования

Исследование базируется на эксперименте, проведенном группой химиков в институте DWI (г. Ахен, Германия). В данном эксперименте исследовалось влияние температуры на скорость межфазного катализа на примере альдольной реакции между 4-нитробензальдегидом и циклогексаноном, в которой катализатором выступает L-пролин, встроенный в структуру термочувствительного микрогеля на основе ПНИПА. Схема реакции приведена на рисунке 2.1.

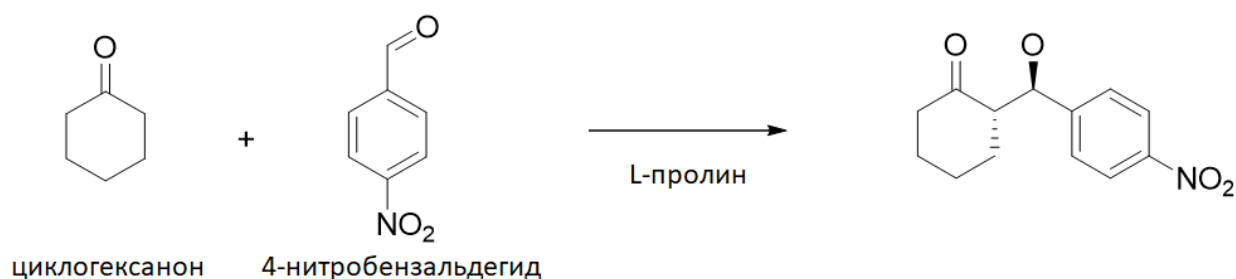


Рисунок 2.1 – Схема исследуемой каталитической реакции.

В экспериментальном исследовании реакция проводилась в водной среде. При смешении реагентов, микрогелей-катализаторов и воды возникает

эмульсия реагентов в воде, стабилизированная микрогелями. Иллюстрация систем приведена на рисунке 2.2. Группой химиков было обнаружено, что скорость такой межфазной каталитической реакции нелинейно возрастает с температурой. Чтобы объяснить такое поведение системы, в компьютерном моделировании достаточно изучить поведение единичного микрогеля на межфазной границе вода/реагенты (рисунок 2.2а,б). Предположительно увеличение скорости реакции может быть вызвано изменением положения микрогеля-катализатора на межфазной границе.

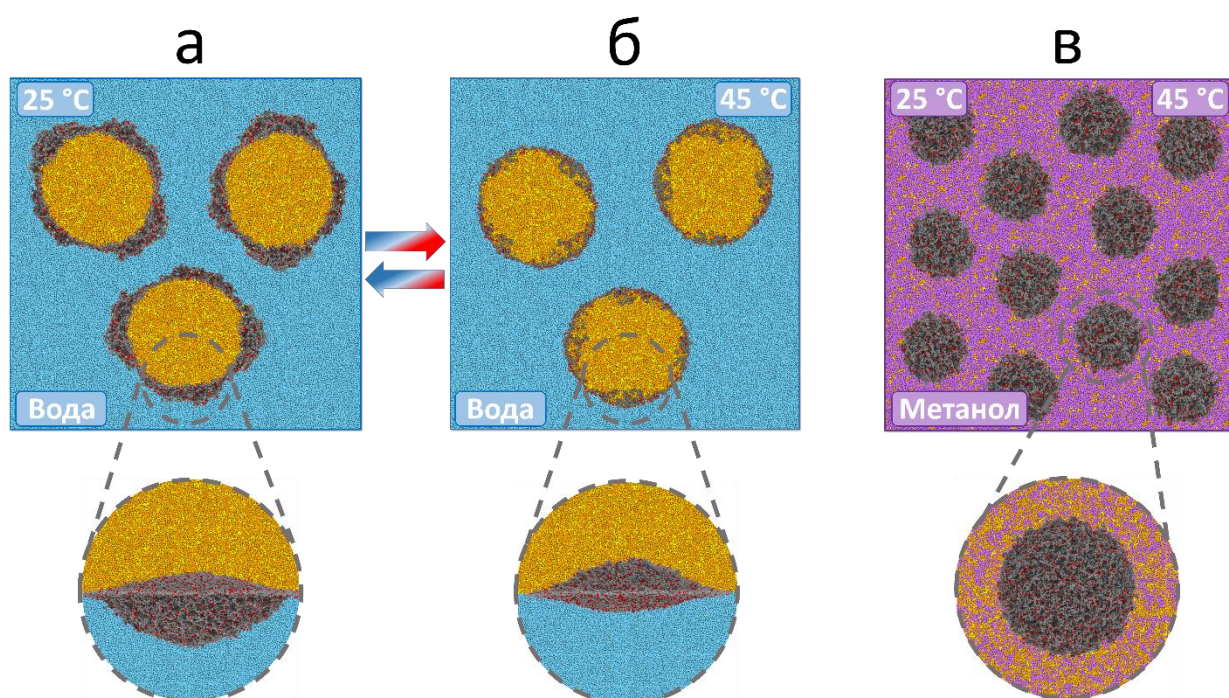


Рисунок 2.2 – Иллюстрация каталитических систем, изучаемых в эксперименте (верхний ряд) и в моделировании (нижний ряд): (а,б) эмульсии масла в воде, стабилизированные термочувствительными микрогелями, при 25 °С (а) и 45 °С (б); (в) раствор реагентов и микрогелей в метаноле.

Кроме того, полезно исследовать ту же каталитическую реакцию, проходящую в гомогенной системе, т.е. когда микрогель и реагенты растворены в однокомпонентном растворителе (рисунок 2.2в). В качестве такого растворителя в данном исследовании выступает метанол. В этом случае в моделировании также достаточно рассмотреть одиночный микрогель.



Сравнение двух систем позволит выделить эффект, связанный непосредственно с положением микрогеля на межфазной границе.

Таким образом, в данной работе проводилось моделирование поведения микрогеля-катализатора методом диссипативной динамики частиц, описанным в главе 1. Все вещества моделируемой системы представляются в виде огрубленных частиц различных сортов: ПНИПА (P) и катализатор L-пролин (L), составляющие микрогель, 4-нитробензальдегид (N) и циклогексанон (C), являющиеся реагентами в каталитической реакции, а также частицы воды (W) в случае гетерофазной системы или метанола (M) в случае раствора. Размер одной частицы выбран таким образом, что она соответствует шести молекулам воды ( $N_m = 6$ ), трем молекулам метанола или одной молекуле сорта P, L, N или C. После определения соответствия между реальными молекулами и частицами моделирования, может быть найден радиус обрезки  $r_c$ , как описано в главе 1. В данном случае  $r_c = 0,81$  нм.

	P	L	N	C	W	M
P	25	26,63	30,9	25,16	25,6	25
L		25	28,37	26,7	25	28,52
N			25	29,72	57,73	37,95
C				25	56,35	32,49
W					25	x
M						25

Таблица 2.1 Параметры взаимодействия частиц  $a_{ij}$ , использованные в моделировании при  $T = 25$  °С. x – параметр не использовался.

Все параметры консервативного взаимодействия  $a_{ij}$  между частицами, кроме тех, которые будут указаны отдельно далее, были найдены с помощью параметра Флори-Хаггинса  $\chi_{ij}$  (формула 1.9), который в свою очередь был вычислен по формуле 1.10 с использованием данных о параметрах

растворимости Хансена, представленных в труде ван Кревелена [132]. Параметр взаимодействия вода-ПНИПА  $a_{PW}$  при различных температурах был вычислен с помощью подхода, описанного в главе 1. Таким образом, было вычислено, что параметр  $a_{PW}$  принимает значения от  $a_{PW} = 25,6$  при  $T = 25$  °С до  $a_{PW} = 28,7$  при  $T = 45$  °С, что соответствует переходу от хорошего растворителя к плохому с изменением значения  $\chi_{PW}$  от 0,18 до 1,13. Известно, что метанол является для ПНИПА хорошим растворителем, поэтому параметр взаимодействия между частицами типа Р и М был фиксирован:  $a_{PM} = 25$ . Параметр взаимодействия между L-пролином и водой также был фиксирован  $a_{LW} = 25$ , так как этот катализатор растворим в воде. Таким образом, каждому значению температуры соответствовал свой набор значений параметров взаимодействия  $a_{ij}$ . Значения всех параметров взаимодействия при  $T = 25$  °С представлены в таблице 2.1.

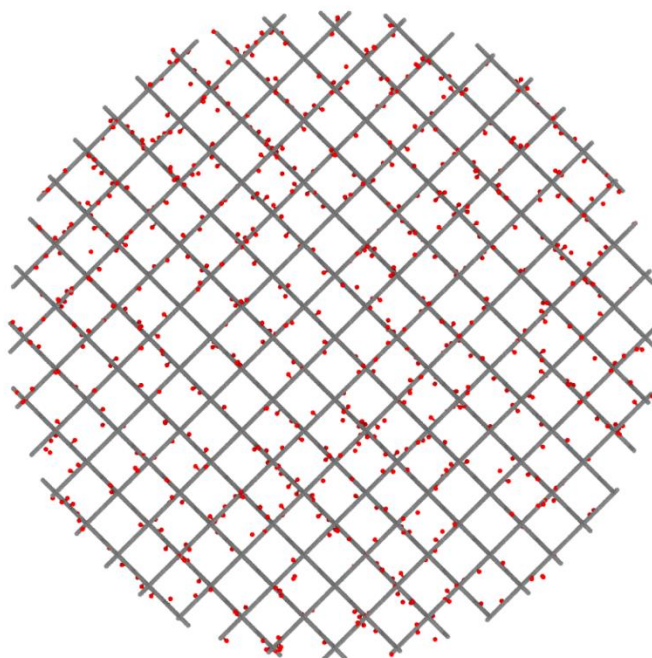


Рисунок 2.3 – Модель молекулы микрогеля-катализатора (частицы типа Р имеют серый цвет, типа L – красный).

Модель молекулы микрогеля была создана на основе алмазоподобной решетки: в узлах решетки располагаются тетрафункциональные частицы сшивателя, которые соединяются вытянутыми субцепями, состоящими из заранее заданного числа последовательно соединенных частиц. Длина субцепи  $N_{sub}$  (число составляющих ее частиц) определяет степень сшивки будущего микрогеля, как  $1/(2N_{sub} + 1)$ . Для получения микрогеля сферической формы внутрь такой структуры помещается сфера некоторого радиуса  $R_S$ , и все частицы, попадающие за пределы этой сферы, удаляются. Нужно отметить, что значение радиуса  $R_S$  определяет число частиц в микрогеле, получаемого из сетки с длиной субцепи  $N_{sub}$ . Таким методом была получена модель регулярного микрогеля, состоящая из 100 тысяч частиц полимера (тип Р) с длиной субцепи  $N_{sub} = 10$  (плотность сшивки 4,7%). Затем, для создания макромолекулы микрогеля, содержащего каталитические группы катализатора, к 10% частиц уже полученного микрогеля случайным образом было присоединено по одной частице типа L. Итоговая модель, состоящая из 110 тысяч частиц типа Р и L, представлена на рисунке 2.3.

Моделирование поведения микрогеля-катализатора на границе проводилось следующим образом. В центр ячейки моделирования, имеющей размеры  $L_x \times L_y \times L_z = 140 r_c \times 140 r_c \times 70 r_c$ , помещается макромолекула микрогеля. Для формирования двух фаз область  $z > 35$  заполнялась частицами типа С и N в соотношении 4:1, а область  $z \leq 35$  – частицами типа W. Общее число частиц составило около 4 миллионов. В направлениях осей  $x$  и  $y$  устанавливаются периодические граничные условия, в то время как на границы ячейки, перпендикулярные оси  $z$ , накладывается условие непроницаемости для исключения возможности адсорбции микрогеля на дополнительную межфазную границу.

Для моделирования микрогеля-катализатора в растворе была использована кубическая ячейка с ребром равным  $110 r_c$ , имеющая практически такой же объем, как и ячейка моделирования в случае микрогеля на межфазной границе. На все грани ячейки накладываются периодические

граничные условия. В центр системы помещается модель микрогеля, а остальное пространство случайным образом заполняется частицами, представляющими жидкости. Среди жидкостей доля метанола (тип М) составляла 50%, циклогексанона (С) — 40%, а 4-нитробензальдегида (N) — 10% (т.е. соотношение С к N — 4:1). Таким образом, типы двух систем отличаются (граница/раствор), но общее число частиц, концентрация микрогеля и число частиц реагентов совпадают.

Компьютерное моделирование проводилось с помощью открытого программного пакета LAMMPS. Исследовались температуры от 25 °С до 45 °С с шагом 5 °С, каждая из которых характеризовалась своим набором параметров взаимодействия  $a_{ij}$ . В начале моделирования проводилось уравнивание системы в течение  $10^6$  шагов, а затем на протяжении  $0,5 \times 10^6$  шагов собирались данные для дальнейшей обработки. Шаг моделирования составлял  $\Delta t = 0,03\tau$ .

## 2.2 Результаты компьютерного моделирования

На рисунке 2.4 приведены снимки, демонстрирующие макромолекулу микрогеля-катализатора, адсорбированную на межфазную границу, при различных температурах, а также соответствующие этим температурам профили плотности. Снимки демонстрируют деформацию микрогеля, вызванную стремлением к увеличению площади в плоскости границы для более эффективной экранировки невыгодных взаимодействий жидкостей. Степень деформации и положение молекулы определяются балансом поверхностной энергии, энергии упругости макромолекулярной сетки и ее взаимодействием с растворителями. Поскольку ПНИПА в водной среде обладает температурной чувствительностью, изменение температуры приводит к значительному изменению этого баланса, а значит и к изменению формы частицы и степени ее погружения в фазы.

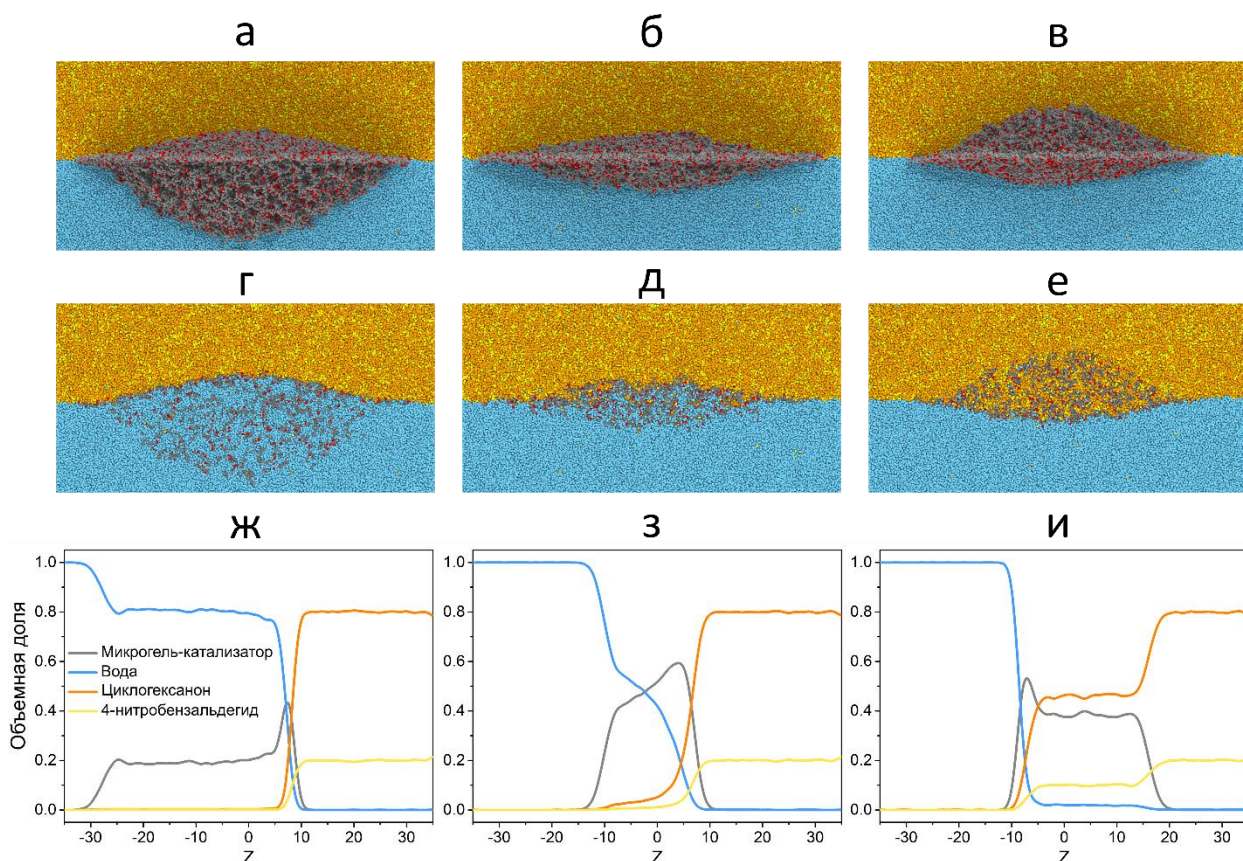


Рисунок 2.4 – (а–в) Вид сбоку на адсорбированные микрогели; (г–е) центральные срезы микрогелей (серые частицы – ПНИПА, красные – L-пролин, синие – вода, желтые – 4-нитробензальдегид, оранжевые – циклогексанон); (ж–и) профили объемных долей вдоль оси  $z$ , перпендикулярной к межфазной границе. Столбцы соответствуют различным значениям температуры:  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  (а, г, ж),  $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$  (б, д, з),  $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$  (в, е, и).

При комнатной температуре, когда ПНИПА хорошо растворяется в воде, микрогель большей частью погружен в водную фазу (рисунок 2.4а). При увеличении температуры до  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  (выше ТФП) происходит квазиодномерный коллапс сетчатой макромолекулы, что приводит к принятию ей более симметричной формы (рисунок 2.4б). Последующее увеличение температуры приводит к тому, что вода становится худшим растворителем для микрогеля, чем реагент, что приводит к перемещению значительной части микрогеля из водной фазы в фазу реагентов (рисунок 2.4в). Снимки срезов частиц

(рисунок 2.4г–е) демонстрируют тот факт, что частица остается проницаемой и для воды, и для реагентов, но соотношение жидкостей различается в зависимости от температуры. Можно видеть, что при 45 °С объем микрогеля в основном занят реагентами. Это поведение также отображают профили объемной доли вдоль оси перпендикулярной межфазной границе и проходящей через центр масс микрогеля (рисунок 2.4ж–и). Таким образом, можно предположить, что вероятность взаимодействия катализатора и реагентов увеличивается с температурой.

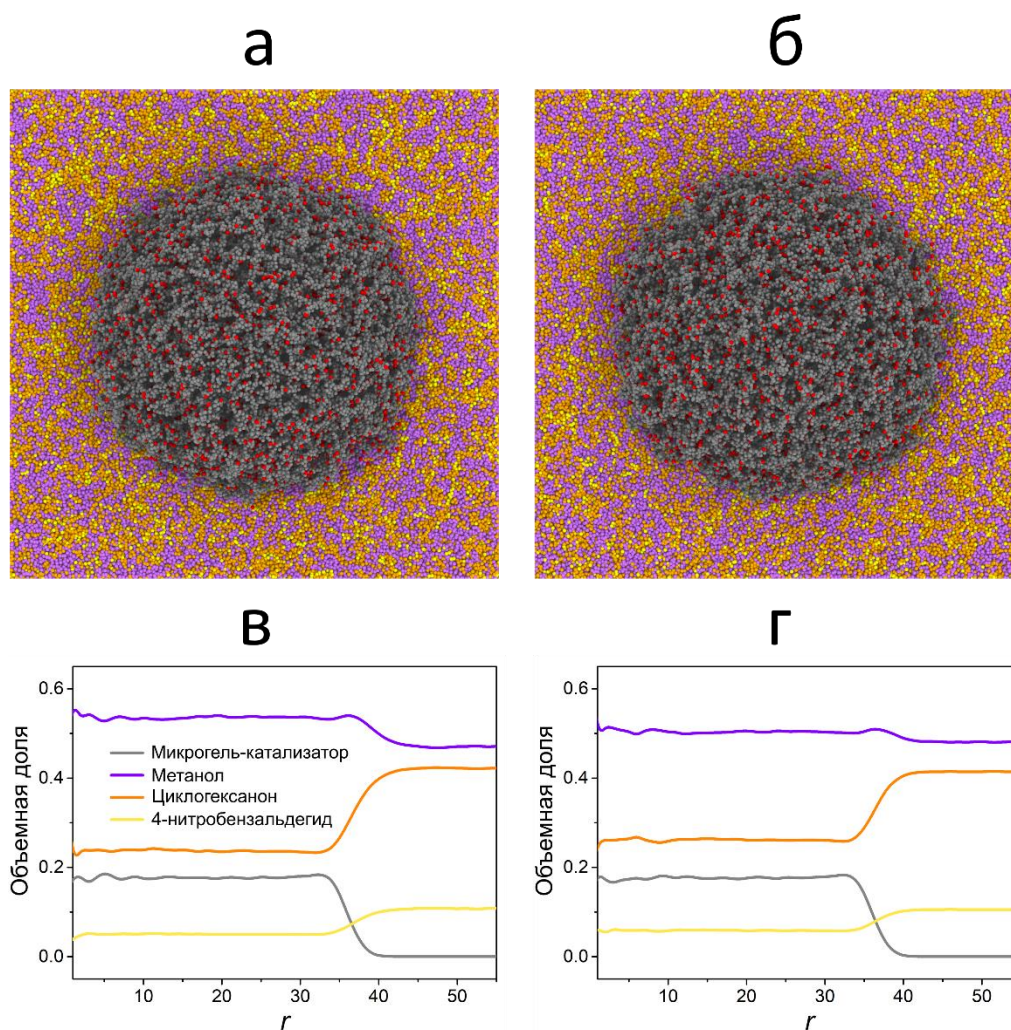


Рисунок 2.5 – (а,б) Вид сбоку на микрогели в растворе (г–е) (серые частицы – ПНИПА, красные – L-пролин, фиолетовые – метанол, желтые – 4-нитробензальдегид, оранжевые – циклогексанон) и (в,г) радиальные профили объемных долей при крайних, в исследуемом диапазоне, значениях температуры:  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  (а, в),  $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$  (б, г).

В свою очередь, моделирование микрогеля-катализатора в растворе демонстрирует иную картину. В растворе, состоящем из метанола и смешивающихся с ним реагентов, микрогель сохраняет сферическую форму, что демонстрируют снимки систем, представленные на рисунке 2.5. Кроме того, радиальные профили плотности (рисунок 2.5в.г) не показывают значительных изменений в распределении жидкостей при изменении температуры. В отличие от рассмотренного выше случая межфазной границы, где одним из растворителей выступала вода, в метаноле ПНИПА не проявляет температурной чувствительности, так как в основе этого поведения лежат гидрофобные взаимодействия. По этой причине изменение температуры практически не приводит к изменению конформации микрогеля или распределения жидкостей (рисунок 2.5). Таким образом, можно предположить, что в этом случае изменение температуры практически не влияет на вероятность взаимодействия реагентов и катализатора. Для более подробного исследования влияния температуры необходимо провести количественное сравнение данных, полученных с помощью моделирования и в эксперименте.

Для численного описания интенсивности взаимодействий катализатора и реагентов было вычислено среднее число контактов между этими частицами. Частицы считались контактирующими, если находились друг от друга на расстоянии меньше единицы ( $r_c$ ). Таким образом, был построен график зависимости усредненного по времени числа контактов частиц L-пролина с частицами циклогексанона и 4-нитробензальдегида от температуры, как на межфазной границе, так и в растворе. Для удобства число контактов в каждой точке было нормировано на число контактов при 25 °С (рисунок 2.6а–в). Графики показывают, что в случае микрогеля-катализатора на межфазной границе число контактов катализатора и реагентов нелинейно растет с температурой, и при 45 °С примерно в пять раз превышает значение, соответствующее 25 °С. В то же время, в случае, когда микрогель-катализатор

помещен в раствор, число контактов L-пролина и реагентов практически не меняется с температурой.

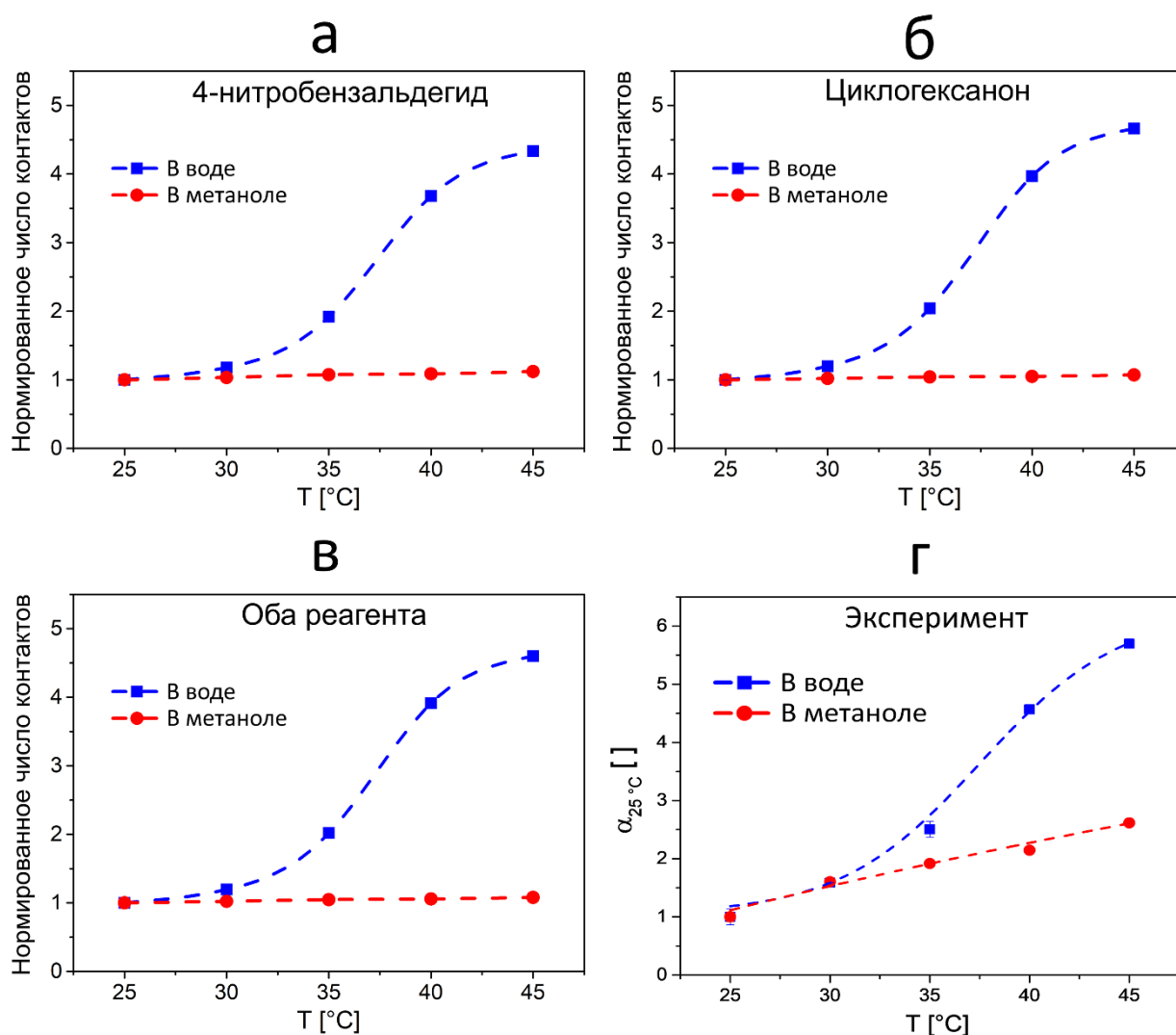


Рисунок 2.6 – Графики температурной зависимости числа контактов L-пролина с (а) 4-нитробензальдегидом, (б) циклогексаноном и (в) сразу с двумя реагентами. Значения нормированы на число контактов при 25 °С. (г) Экспериментальная температурная зависимость константы скорости каталитической реакции, нормированной на ее значение при 25 °С.

Полученные при помощи компьютерного моделирования данные о температурной зависимости числа контактов полезно сравнить с экспериментальными данными о температурной зависимости



нормализованной константы скорости реакции  $\alpha_{25\text{ }^\circ\text{C}}$  (рисунок 2.6г), вычисленной по следующей формуле:

$$\alpha_{25\text{ }^\circ\text{C}} = k_T/k_{25\text{ }^\circ\text{C}} \quad (2.1)$$

где  $k_T$  и  $k_{25\text{ }^\circ\text{C}}$  — константы скорости реакции при некоторой температуре  $T$  и при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  соответственно. Примечательно, что полученная в моделировании температурная зависимость числа контактов для микрогеля на межфазной границе коррелирует с экспериментально полученной температурной зависимостью скорости каталитической реакции: оба графика имеют S-образную форму и схожие значения (двукратный рост числа контактов при  $T = 35\text{ }^\circ\text{C}$  и почти пятикратное увеличение при  $T = 45\text{ }^\circ\text{C}$ ). Однако, в случае микрогеля в растворе двукратный рост скорости, наблюдаемый в эксперименте, не находит отражения в моделировании. Это расхождение объясняется тем, что экспериментально наблюдаемый рост скорости реакции вызван увеличением энергии теплового движения частиц и описывается уравнением Аррениуса. В описанном выше моделировании этот эффект не учитывался.

Таким образом, корреляция результатов, полученных в моделировании и эксперименте, позволяет утверждать, что нелинейный рост константы скорости реакции с температурой вызван термочувствительностью микрогелей. Увеличение температуры и вызванное им смещение микрогеля в органическую фазу приводит к росту числа контактов (вероятности взаимодействия) катализатора и реагентов. Рост числа контактов, в свою очередь, приводит к увеличению скорости реакции.

## Выводы по главе 2

С помощью компьютерного моделирования методом диссипативной динамики частиц изучено влияние определяемого температурой положения одиночной макромолекулы термочувствительного микрогеля-катализатора на границе жидкостей на скорость межфазной каталитической реакции. Исследование проведено на примере реакции между 4-нитробензальдегидом и циклогексаноном, в которой катализатором выступает L-пролин, встроенный в структуру микрогеля на основе ПНИПА. Проведено сравнение результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными.

Показано, что при увеличении температуры термочувствительный микрогель, находящийся на межфазной границе вода/реагенты, смещается в фазу реагентов и значительно в ней набухает. По результатам компьютерного моделирования было вычислено число контактов катализатора и реагентов и продемонстрировано, что вероятность этих контактов нелинейно растет с температурой. Обнаружена корреляция между температурной зависимостью числа контактов реагент/катализатор и температурной зависимостью константы скорости каталитической реакции. В то же время исследование микрогеля-катализатора в растворе не выявило значительных изменений в поведении системы при изменении температуры. Полученные результаты позволяют утверждать, что наблюдаемое в эксперименте нелинейное возрастание скорости каталитической реакции, проходящей на межфазной границе вода/реагенты, с температурой обусловлено смещением термочувствительных микрогелей в фазу реагентов и ростом вероятности контакта между катализатором и реагентами.

Таким образом, благодаря температурной чувствительности микрогелей на их основе могут быть созданы эффективные катализаторы, позволяющие регулировать скорость реакции.

### ГЛАВА 3. НАБУХАНИЕ МИКРОГЕЛЕЙ В АССИМЕТРИЧНОЙ СМЕСИ ДВУХ НЕСОВМЕСТИМЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Настоящая глава посвящена изучению набухания микрогелей в ассиметричной смеси двух несовместимых жидкостей. С помощью метода диссипативной динамики частиц исследуется влияние концентрации минорной жидкости, степени несовместимости жидкостей и плотности сшивки макромолекул на поведение одиночного микрогеля в такой смеси. Кроме того, изучается влияние концентрации минорной жидкости на поведение ансамбля микрогелей.

#### 3.1 Модель системы и параметры моделирования

Моделирование набухания микрогеля в ассиметричной смеси двух несовместимых жидкостей проводилось методом диссипативной динамики частиц. В моделируемой системе сосуществует три типа частиц: частицы полимера (P), составляющие микрогель, и частицы двух жидкостей, условно называемых вода (W) и масло (O). Несовместимость между жидкостями достигается заданием достаточно высокого значения параметра взаимодействия частиц воды и масла  $a_{OW}$ . Отметим, что параметр взаимодействия между частицами одного сорта равен 25. Для исследования влияния параметра  $a_{OW}$  на поведение системы было проведено моделирование при различных значениях  $a_{OW}$ :  $a_{OW} = 40; 60; 80$ , что соответствует  $\chi = 4,6; 10,7; 16,8$  (формула 1.9). Для изучения поведения ансамбля микрогелей было выбрано среднее значение  $a_{OW} = 60$ . Параметры взаимодействия полимер-вода  $a_{PW}$  и полимер-масло  $a_{PO}$  были выбраны так, чтобы жидкости были хорошими растворителями для полимера, составляющего микрогель:  $a_{PW} = a_{PO} = 25$ . Полный набор параметров взаимодействия представлен в таблице 3.1.

	P	W	O
P	25	25	25
W		25	$a_{OW} = 40, 60, 80$
O			25

Таблица 3.1 Параметры взаимодействия частиц  $a_{ij}$ , использованные в моделировании с одной молекулой микрогеля.

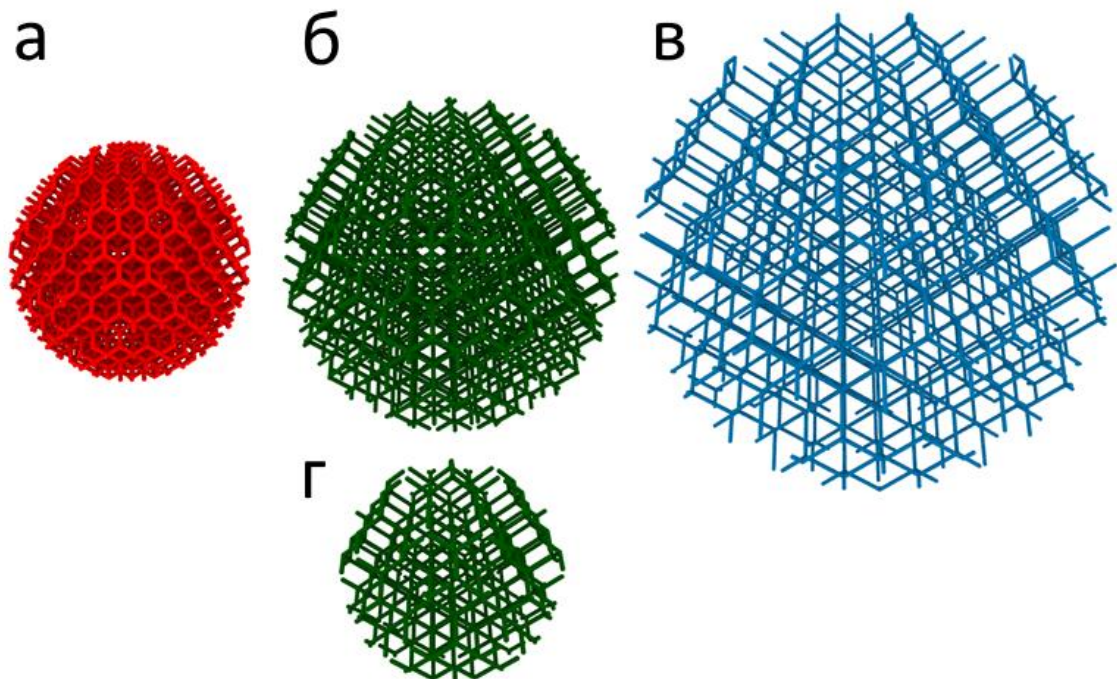


Рисунок 3.1 – Модели микрогелей, состоящие из 20 тысяч частиц (а–в), с различной длиной субцепи: (а)  $N_{sub} = 5$ , (б)  $N_{sub} = 10$ , (в)  $N_{sub} = 20$  и (г) модель микрогеля состоящего из 5 тысяч частиц с  $N_{sub} = 10$ .

Модели молекул микрогеля были созданы методом, описанным в главе 1, с тем отличием, что последний шаг добавления боковых частиц катализатора был опущен. Были получены три модели, состоящие из 20 тысяч частиц и отличающиеся длиной субцепи ( $N_{sub} = 5, 10, 20$ ), что позволяет изучить влияние плотности сшивки сетки на поведение микрогеля. Напомним,

что плотность сшивки выражается через длину субцепи, как  $1/(2N_{sub} + 1)$ . Кроме того, для моделирования ансамбля макромолекул была создана модель, состоящая из 5 тысяч частиц и с длиной субцепи  $N_{sub} = 10$ . Используемые в моделировании модели изображены на рисунке 3.1.

Моделирование набухания единичного микрогеля проводилось в ячейке с размерами  $L_x \times L_y \times L_z = 80 r_c \times 80 r_c \times 80 r_c$ , в центр которой помещалась модель макромолекулы, а на границы накладывались периодические условия. Остальное пространство заполнялось частицами воды и масла. Без ограничения общности можно считать, что минорной жидкостью является масло. Для исследования влияния количества масла (минорной жидкости) на поведение микрогеля были рассмотрены системы с различной концентрацией масла  $n_{oil} = 0\%, 1\%, 5\%, 10\%$ . Таким образом, для каждой модели микрогеля ( $N_{sub} = 5, 10, 20$ ) были созданы системы с концентрацией масла  $n_{oil} = 0\%, 1\%, 5\%, 10\%$ , и изучено поведение этих систем при различных степенях несовместимости жидкостей ( $a_{OW} = 40, 60, 80$ ). Шаг моделирования во всех случаях составлял  $\Delta t = 0,03\tau$ . Системы уравнивались в течение  $3 \times 10^6$  шагов, а затем на протяжении  $3 \times 10^6$  шагов собирались данные для дальнейшего анализа. Компьютерное моделирование проводилось с помощью открытого программного пакета LAMMPS.

Моделирование ансамбля сетчатых макромолекул проводилось в ячейке, имеющей размеры  $L_x \times L_y \times L_z = 100 r_c \times 100 r_c \times 100 r_c$ , в которой случайным образом размещалось 20 моделей микрогелей, состоящих из 5 тысяч частиц, а на границы также накладывались периодические условия. Остальное пространство ячейки заполнялось частицами, представляющими жидкости. Рассматривались системы с концентрацией масла  $n_{oil} = 0-10\%$  и с параметром взаимодействия  $a_{OW} = 60$ . На протяжении  $4 \times 10^6$  шагов проводилось уравнивание, а затем на протяжении  $2 \times 10^6$  шагов собирались данные для дальнейшей обработки. Для каждого значения концентрации проводилось три независимых моделирования.

Для описания набухания микрогелей в компьютерном эксперименте по следующей формуле вычислялся радиус инерции макромолекулы:

$$R_g^2 = \frac{1}{2M^2} \sum_{i,j}^M \langle (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \rangle \quad 3.1$$

где  $M$  – число частиц в микрогеле, а  $x_i, y_i, z_i$  – координаты частицы с номером  $i$ , суммирование проводится по всем частицам микрогеля, а усреднение проводится по времени.

Отметим, что выбранные параметры моделирования выбраны без прямой привязки к реальным системам, в отличие от систем, рассмотренных в главе 2. Однако в реальности можно подобрать пару несовместимых между собой жидкостей и микрогели, для которых эти жидкости будут хорошими растворителями. Так, микрогели на основе ПНИПА или ПВК при комнатной температуре набухают и в воде, и во многих неполярных жидкостях, например, в толуоле, который, в свою очередь, обладает крайне низкой растворимостью в воде. Таким образом, моделируемые системы могут быть физически реализованы. Кроме того, нужно отметить, что в виду условности наименований жидкостей в моделировании, результаты исследования будут справедливы как для случая, когда в качестве минорной жидкости выступает некоторый неполярный растворитель, так и в обратном случае, когда в ее роли выступает вода.

### **3.2 Влияние концентрации минорной жидкости и эффект селективного поглощения**

Рассмотрим, поведение микрогеля в смеси несовместимых жидкостей при различных концентрациях минорной компоненты на примере системы с моделью микрогеля, состоящего из 20 тыс. частиц, с длиной субцепи  $N_{sub} = 5$  при параметре взаимодействия вода-масло  $a_{ow} = 60$ .

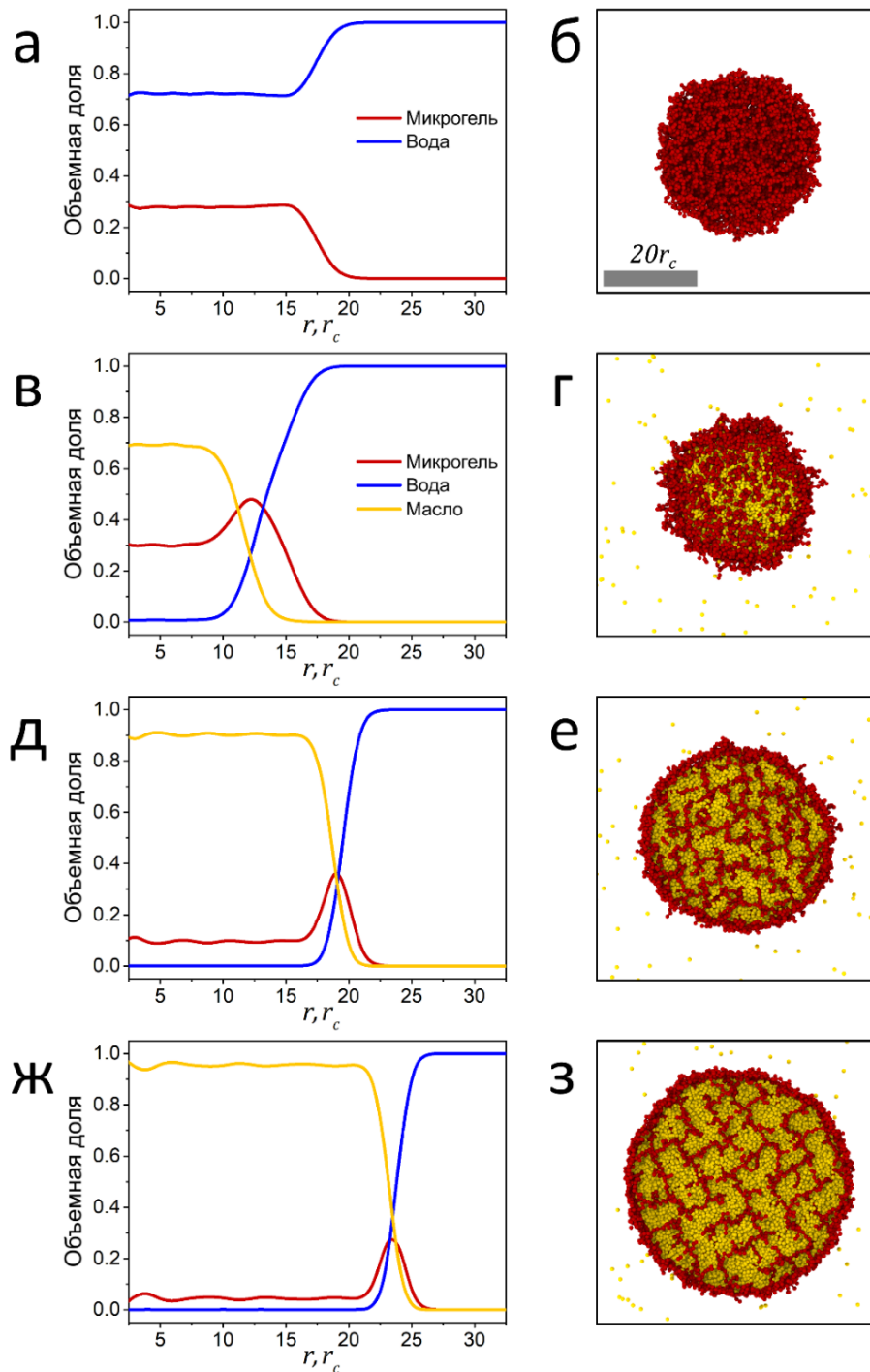


Рисунок 3.2 – Графики зависимости объемных долей веществ от расстояния до центра микрогеля (а, в, д, ж) и соответствующие им снимки центральных срезов микрогелей (б, г, е, з) при различных значениях концентрации масла в системе:  $n_{oil} = 0\%$  (а,б),  $1\%$  (в,г),  $5\%$  (д,е),  $10\%$  (ж,з). Частицы микрогеля изображены темно-красными, масла – желтыми, частицы воды не показаны. Длина субцепи микрогеля  $N_{sub} = 5$ , параметр взаимодействия вода-масло  $a_{ow} = 60$ .

Поведение микрогеля и распределение веществ было проанализировано с помощью снимков систем и радиальных профилей объемных долей, представленных на рисунке 3.2. В отсутствии масла микрогель ведет себя стандартным образом: он набухает, поглощая воду (внутри объема микрогеля доля воды составляет около 70% (рисунок 3.2а,б)). При этом доля сегментов микрогеля постоянна в центре микрогеля и плавно уменьшается до нуля на периферии, что продемонстрировано на графике зависимости объемной доли компонент от центра масс микрогеля (рисунок 3.2а). Добавление в систему всего 1% масла качественно меняет поведение системы (рисунок 3.2в,г). Почти вся вода вытесняется из объема микрогеля и ее место занимает масло, доля которого в центре составляет около 70%. Снимки системы и графики объемных долей показывают, что плотность сегментов микрогеля на периферии увеличивается – образуется оболочка, экранирующая невыгодные взаимодействия воды и масла. Кроме того, микрогель сжимается – его размер становится несколько меньше, чем размер в чистом растворителе. Таким образом, в системе наблюдается селективное поглощение масла (минорной жидкости) микрогелем, обусловленное именно несовместимостью жидкостей, а не притяжением частиц масла и сегментов микрогеля.

Увеличение доли масла ( $n_{oil} = 5\%, 10\%$  рисунок 3.2д–з) ведет к усилению набухания микрогеля при сохранении экранирующей оболочки. Размеры микрогеля были численно оценены с помощью радиуса инерции, изменение которого с концентрацией масла представлено на рисунке 3.3б. Кроме того, при увеличении количества масла в системе доля масла внутри микрогеля растет и достигает примерно 95% при средней концентрации в системе  $n_{oil} = 10\%$ , в то время как снаружи доля масла исчезающе мала (рисунок 3.2ж).



### 3.3 Влияние плотности сшивки

Известно, что размер микрогелей в хорошем растворителе зависит от длины субцепи (плотности сшивки): чем длиннее субцепь, тем сильнее микрогель набухает. Однако эта зависимость не наблюдается в случае набухания микрогелей в смеси воды и масла. Для демонстрации этого факта сравним поведение сетчатых макромолекул с длинами субцепи  $N_{sub} = 5, 10, 20$  при параметре консервативного взаимодействия вода/масло  $a_{OW} = 60$ .

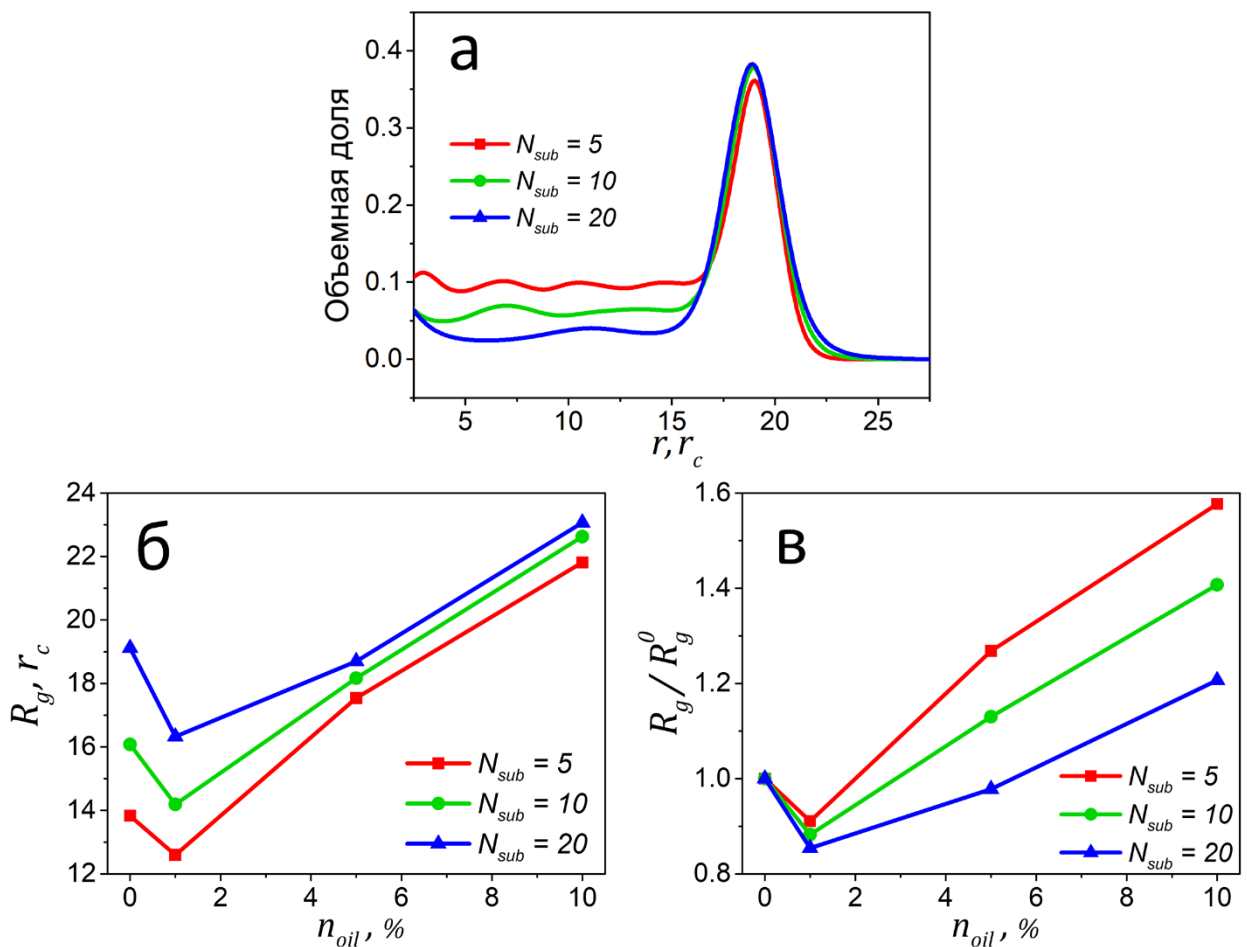


Рисунок 3.3 – (а) Графики зависимости объемной доли микрогеля от расстояния до центра масс при  $n_{oil} = 5\%$ , а также (б) графики зависимости радиуса инерции микрогеля и (б) степени набухания от концентрации масла в системе, полученные для микрогелей с различной длиной субцепи. Параметр взаимодействия вода-масло  $a_{OW} = 60$ .

Из рисунков 3.3а,б можно видеть, что размеры микрогелей одинаковой массы, но с разной длиной субцепи, слабо отличаются в условиях, когда концентрация масла достаточно велика. Несмотря на то, что микрогели с большей длиной субцепи характеризуются меньшей концентрацией сегментов в центре молекулы (рисунок 3.3а), их степень набухания (отношение радиуса инерции микрогеля  $R_g$  в смеси воды и масла к радиусу инерции  $R_g^0$  в однокомпонентном хорошем растворителе) оказывается наименьшей (рисунок 3.3в). Этот эффект объясняется адсорбцией субцепей микрогеля на межфазной границе, сопровождающей поглощение масла. В результате размер поглотившего масло микрогеля определяется главным образом размером капли масла, находящейся внутри, который в свою очередь зависит от средней концентрации масла в системе.

### 3.4 Влияние степени несовместимости жидкостей

В данной работе предполагается, что причиной эффекта селективного поглощения является несовместимость жидкостей. Для подтверждения этой гипотезы рассмотрим, как меняется поведение системы при изменении степени несовместимости. Рисунок 3.4, изображающий радиальные профили микрогеля (рисунок 3.4а) и степень набухания (рисунок 3.4б), демонстрирует влияние параметра  $a_{OW}$  на поведение системы в случае микрогеля с длиной субцепи  $N_{sub} = 5$ . Рост несовместимости усиливает эффект поглощения масла: доля масла в центре микрогеля увеличивается, о чем свидетельствует уменьшение доли сегментов микрогеля (рисунок 3.4а). В то же время концентрация сегментов полимера на периферии растет, то есть оболочка становится плотнее и экранирование невыгодных контактов жидкостей происходит более эффективно.

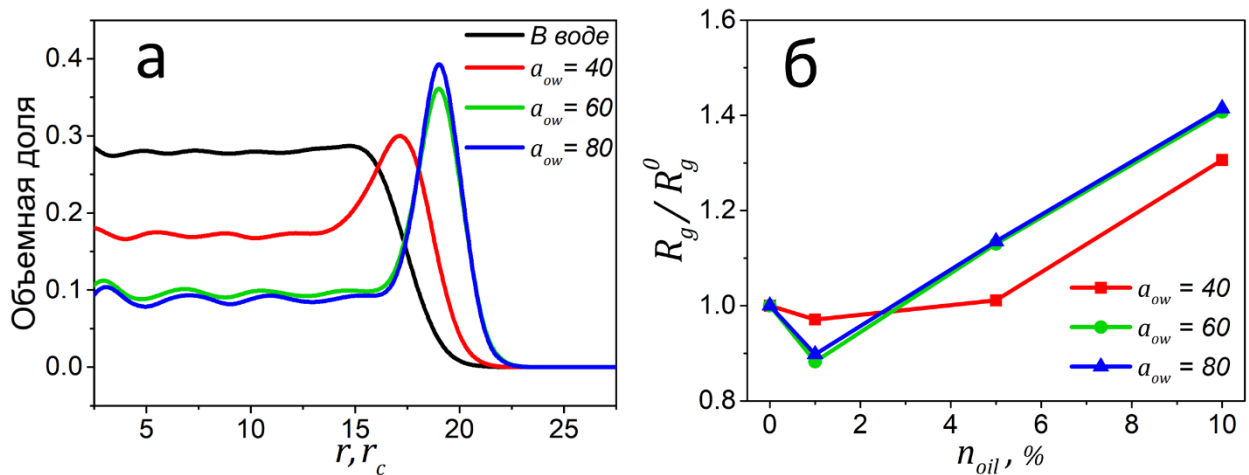


Рисунок 3.4 – Графики зависимости (а) объемной доли микрогеля от расстояния до центра масс при  $n_{oil} = 5\%$  и (б) степени набухания от концентрации масла в системе, полученные при различных параметрах взаимодействия  $a_{ow}$ . Длина субцепи микрогеля  $N_{sub} = 5$ .

Кроме того, при высокой степени несовместимости степень набухания значительно меняется уже при малой концентрации масла (рисунок 3.4б). Усиление эффекта поглощения масла с ростом несовместимости жидкостей дополнительно подтверждает гипотезу о том, что именно несовместимость жидкостей является физической причиной поглощения масла микрогелем. Отметим также, что при достаточно больших значениях параметра  $a_{ow}$  профиль плотности и степень набухания слабо зависят от  $a_{ow}$  (рисунок 3.4). Такое поведение системы объясняется тем, что при сильной несовместимости почти все масло в системе уже поглощено микрогелем и дальнейшее увеличение  $a_{ow}$  уже не может привести к сильному изменению профиля плотности или степени набухания.

### 3.5 Эффект ассиметричного поглощения

В случае, когда объем микрогеля в хорошем растворителе значительно превышает объем поглощаемого масла можно наблюдать необычное поведение: поглощенная капля сдвигается от центра микрогеля к периферии.

Это явление реализуется, например, для микрогеля с субцепью  $N_{sub} = 20$  в смеси жидкости с концентрацией масла  $n_{oil} = 1\%$  (рисунок 3.5). Более того, было проведено дополнительное исследование, которое показало, что смещение не зависит от способа построения сетки микрогеля (центр масс совпадает со сшивкой или с центром элементарной ячейки).

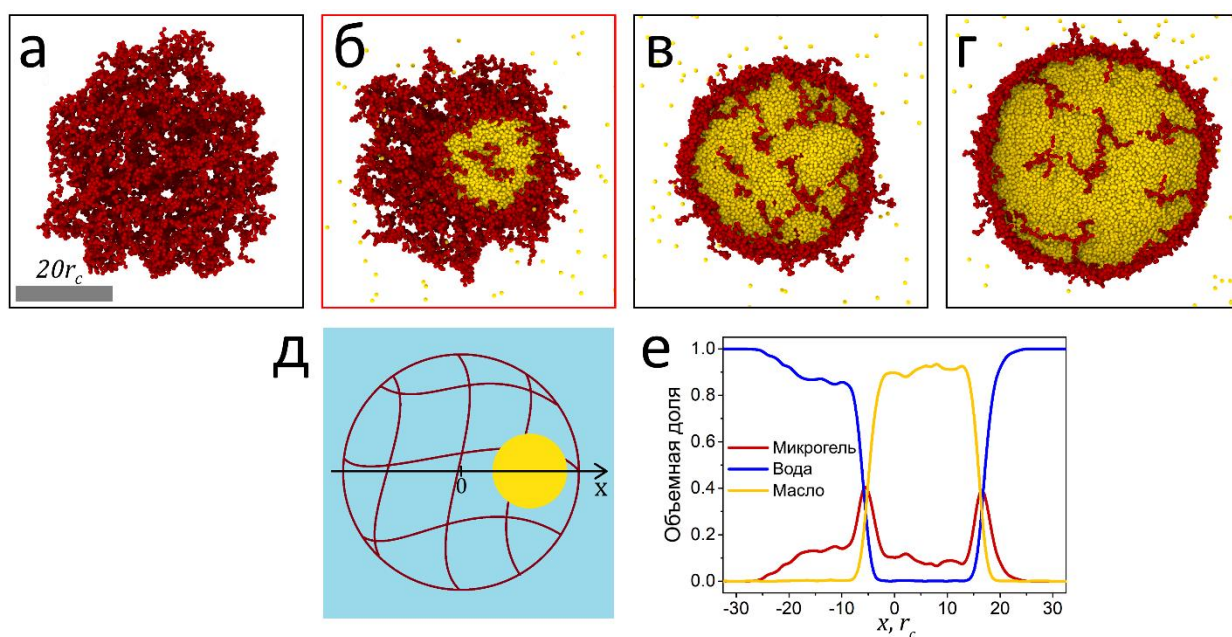


Рисунок 3.5 – (а–г) Снимки центральных срезов микрогелей при различных значениях концентрации масла в системе:  $n_{oil} = 0\%$  (а),  $1\%$  (б),  $5\%$  (в),  $10\%$  (г). (д) Схема, изображающая положение смещенной внутри микрогеля капли (точка  $x = 0$  соответствует центру масс. (е) Профиль концентрации веществ вдоль оси  $x$  для случая  $n_{oil} = 1\%$ . Длина субцепи микрогеля  $N_{sub} = 20$ . Параметр взаимодействия вода-масло  $a_{ow} = 60$ .

Смещение капли обусловлено различием конформационной энтропии у субцепей, находящихся в разных частях сетки. Изменение конформации периферийных субцепей и свободных концов связано с возникновением меньших упругих напряжений, чем при перестройке внутренних субцепей. Более наглядно это можно наблюдать на примере отдельной макромолекулярной цепи с одним или двумя фиксированными концами. Изменение конформации для цепи с двумя фиксированными концами

сопровождается большей потерей энтропии, чем для цепи с одним фиксированным концом, поскольку в последнем случае число возможных конформаций значительно выше. Таким образом, покрытие поверхности капли периферийными субцепями при ее смещенном от центра положении приводит к меньшему упругому напряжению, чем то, которое возникает при центральном положении капли. Профиль концентрации, представленный на рисунке 3.5е явно показывает наличие экранировки капли масла при ее смещении. Однако, увеличение количества масла в системе ( $n_{oil} = 5\%$ ,  $10\%$ , рисунок 3.5в,г) ведет к переходу капли в центральное положение и набуханию микрогеля. Следует отметить, что в отличие от моделей микрогелей, используемых в данной работе, распределение сшивок в реальных микрогелях не равномерно: плотность сшивки внутри больше, чем на периферии. Это может означать, что эффект асимметричного поглощения для реальных микрогелей будет даже более выражен, чем в моделировании.

### 3.6 Ансамбль микрогелей

Очевидно, что способность микрогелей к набуханию ограничена и зависит от их массы, плотности сшивки, доли масла и других факторов. Возникает закономерный вопрос: что произойдет с микрогелями, если они не могут захватить и удержать все масло, присутствующее в растворе? Другими словами, что будет происходить в системе, если общий объем масла в системе превышает объем, который способны поглотить микрогели? Можно ожидать, что избыток масла способен скрепить макромолекулы. Для ответа на этот вопрос было проведено моделирование ансамбля 20 макромолекул микрогеля небольшой массы (состоящих из 5000 частиц) с длиной субцепи  $N_{sub} = 10$  в смеси воды и масла при различной концентрации масла. Напомним, что для каждого значения концентрации масла проводилось три независимых моделирования.

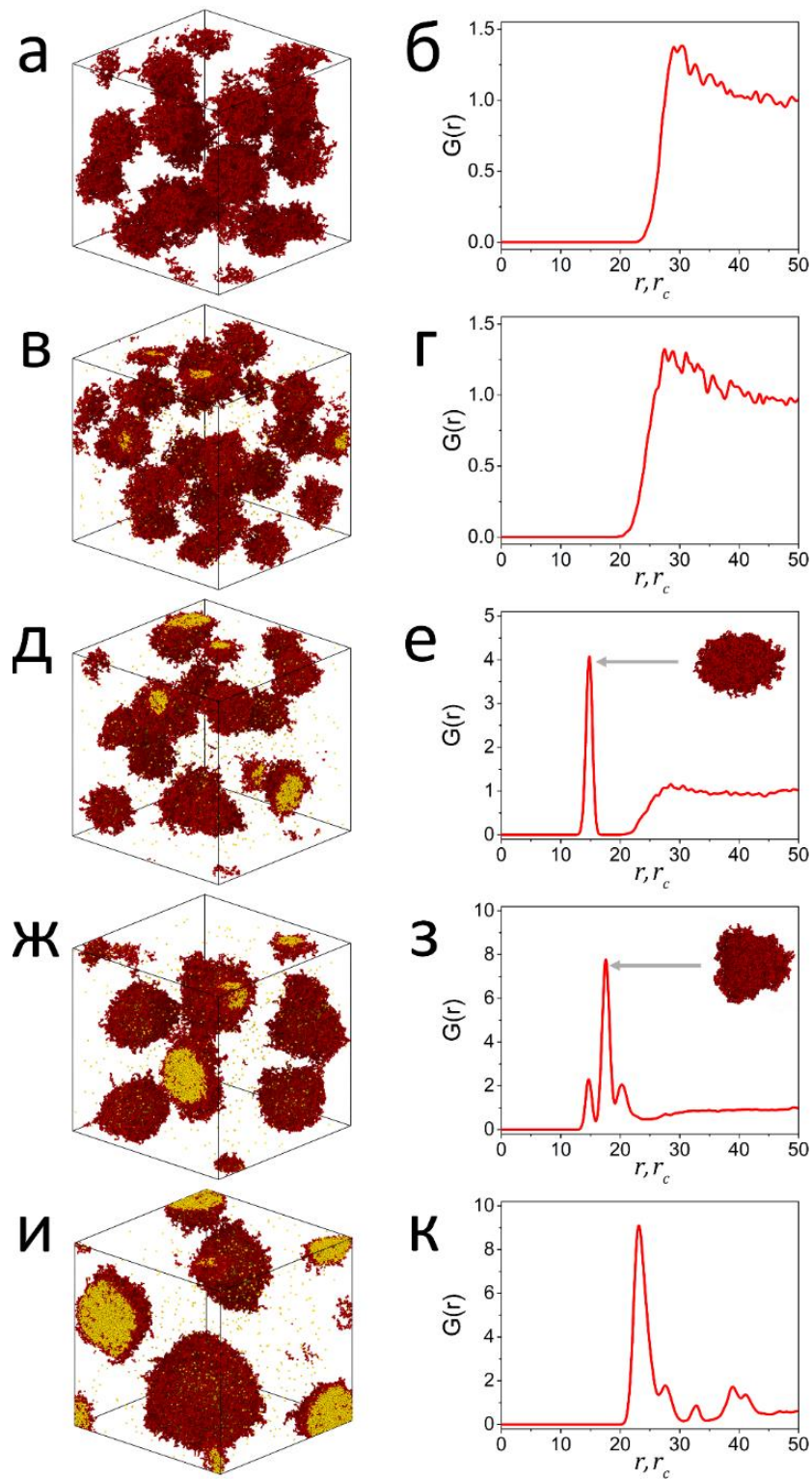


Рисунок 3.6 – Снимки ансамблей микрогелей (а,в,д,ж,и) и соответствующие им графики парной корреляционной функции  $G(r)$  (б,г,е,з,к) при различной концентрации масла в системе:  $n_{oil} = 0\%$  (а,б),  $1\%$  (в,г),  $3\%$  (д,е),  $5\%$  (ж,з),  $10\%$  (и,к). Небольшие изображения на графиках корреляционной функции показывают вид агрегата, соответствующего пику на графике (димеры (е) и тримеры (з)).

Результаты представлены на рисунке 3.6 в виде снимков систем и соответствующих им графиков парных корреляционных функций центров масс микрогелей  $G(r)$ , позволяющих судить об агрегации макромолекул.

В отсутствие масла микрогели не агрегируют, что демонстрируют снимки системы и парная корреляционная функций центров масс макромолекул (рисунок 3.6а,б). При добавлении в систему 1% масла происходит его полное поглощение микрогелями, которые, в свою очередь, сохраняют коллоидную стабильность, о чем свидетельствует практически неизменяющаяся парная корреляционная функция (рисунок 3.6в,г). Однако, когда концентрация масла в системе достигает 3%, поведение системы меняется: происходит агрегация микрогелей в димеры (агрегаты из двух макромолекул) (рисунок 3.6д). Образование димеров сопровождается появлением пика в корреляционной функции (рисунок 3.6е), соответствующего расстоянию между центрами макромолекул в димере. При увеличении концентрации масла до 5%, одновременно с димерами формируются также и тримеры, т.е. агрегаты из трех микрогелей (рисунок 3.6ж). График корреляционной функции в этом случае имеет несколько пиков, наибольший из которых соответствует тримерам (рисунок 3.6з). Возникающие агрегаты содержат в себе большую часть масла в системе. При дальнейшем увеличении концентрации масла до 10% в системе формируются мультимеры (рисунок 3.6и,к). Эти агрегаты состоят из капли масла, поверхность которой покрыта микрогелями, экранирующими невыгодные взаимодействия жидкостей. Можно говорить о том, что с увеличением концентрации масла произошел переход от режима поглощения масла к режиму стабилизации эмульсии.

Более подробно структура димеров и тримеров показана на рисунке 3.7. Димеры представляют собой агрегат вытянутой формы из двух микрогелей. Профиль концентрации и тепловая карта демонстрируют, что на периферии димера концентрируются сегменты микрогеля, экранирующие невыгодные

взаимодействия жидкостей, а внутри, достаточно равномерно, распределены частицы масла и остальные сегменты микрогеля (рисунок 3.7в,д).

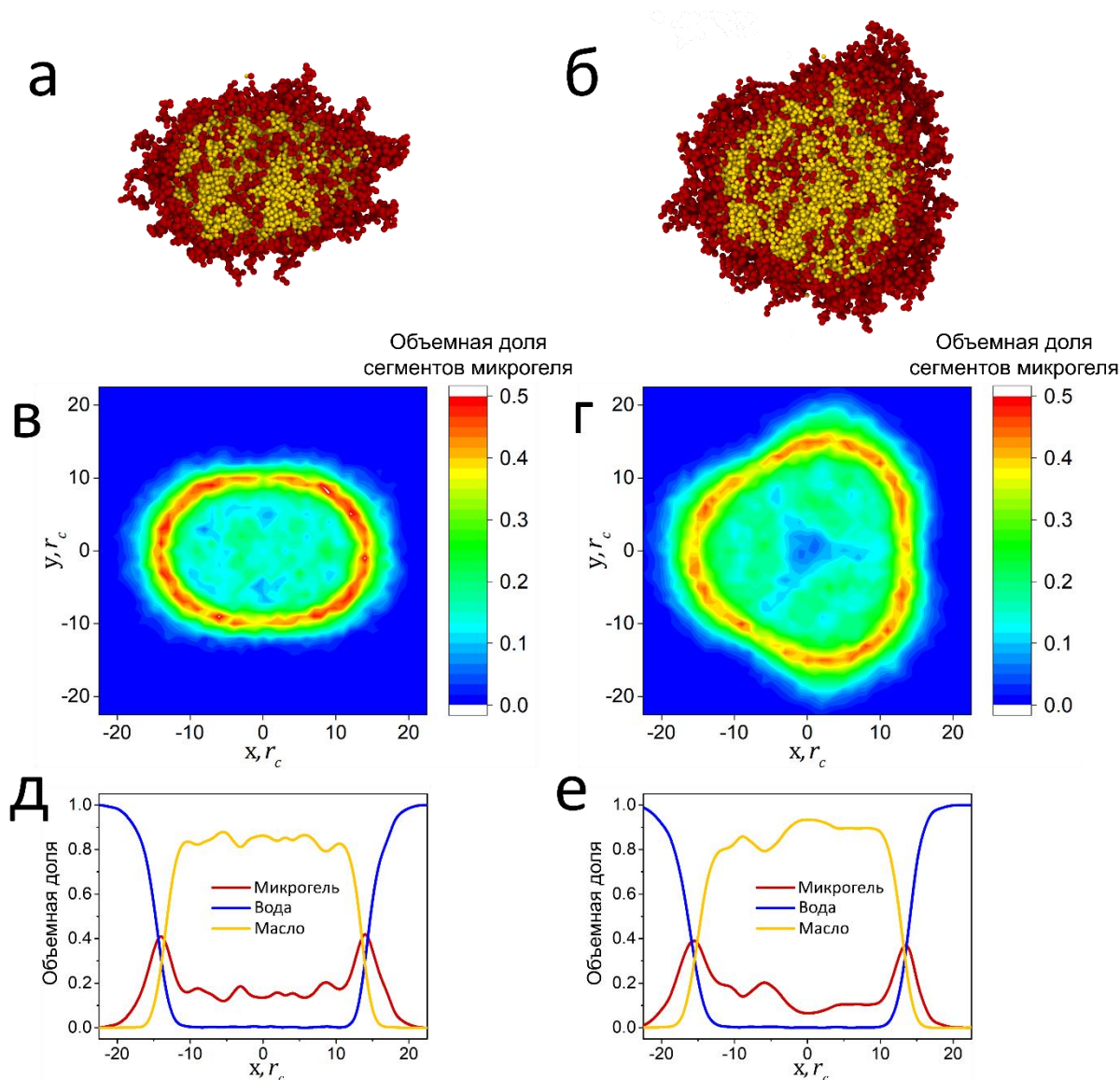


Рисунок 3.7 – (а,б) Снимки срезов (а) димера (плоскость среза проходит через ось симметрии) и (б) тримера (плоскость среза совпадает с плоскостью симметрии); (в,г) тепловые карты, показывающие распределение сегментов микрогелей в плоскости среза для (в) димера и (г) тримера; (д,е) Профили объемных долей вдоль оси  $x$  ( $y = 0$ ) (на тепловых картах) для (д) димера и (е) тримера. Концентрация масла  $n_{oil} = 5\%$ ,  $a_{ow} = 60$ .

Тримеры, в свою очередь, состоят из трех макромолекул и обладают менее однородной структурой (рисунок 3.7б). Микрогели в них располагаются



исключительно на периферии, а центральная часть заполнена только маслом (рисунок 3.7г,е). Эта центральная насыщенная маслом область разрастается с увеличением концентрации масла в системе и, в конце концов, трансформируется в каплю масла, стабилизированную микрогелями (капля эмульсии).

Для более подробного описания перехода между режимами поглощения и адсорбции была вычислена средняя асферичность микрогелей  $\delta$ , характеризующая их деформацию. Формула для определения  $\delta$  имеет следующий вид:

$$\delta = \left\langle \frac{1}{N_{mg}} \sum_{i=1}^{N_{mg}} \frac{((\lambda_2^i)^2 - (\lambda_1^i)^2)^2 + ((\lambda_3^i)^2 - (\lambda_2^i)^2)^2 + ((\lambda_3^i)^2 - (\lambda_1^i)^2)^2}{2(R_g^i)^4} \right\rangle \quad (3.1)$$

где  $N_{mg}$  — число микрогелей в ансамбле,  $(\lambda_1^i)^2$ ,  $(\lambda_2^i)^2$  и  $(\lambda_3^i)^2$  — собственные значения тензора гирации  $((\lambda_1^i)^2 < (\lambda_2^i)^2 < (\lambda_3^i)^2)$  микрогеля под номером  $i$ ,  $R_g^i$  — его радиус инерции, суммирование проводится по всем макромолекулам в ансамбле, а усреднение проводится по трем независимо промоделированным ансамблям. Результаты представлены в виде графика зависимости асферичности  $\delta$  от концентрации масла на рисунке 3.8.

Значения асферичности близкие к нулю соответствуют сферической форме, в то время как значение  $\delta = 0,25$  соответствует форме плоского диска. Как видно из графика на рисунке 3.8, при концентрации масла меньше 3% большинство микрогелей имеет сферическую форму, отвечающую режиму поглощения минорной жидкости. При увеличении концентрации масла до 5% происходит переход к промежуточному режиму, в котором микрогели слабо деформируются при формировании небольших агрегатов (димеров и тримеров, рисунок 3.7). Последующее увеличение доли масла в системе сопровождается возрастанием значения асферичности, свидетельствующем о переходе к режиму стабилизации эмульсии, в котором микрогели имеют асферическую форму.

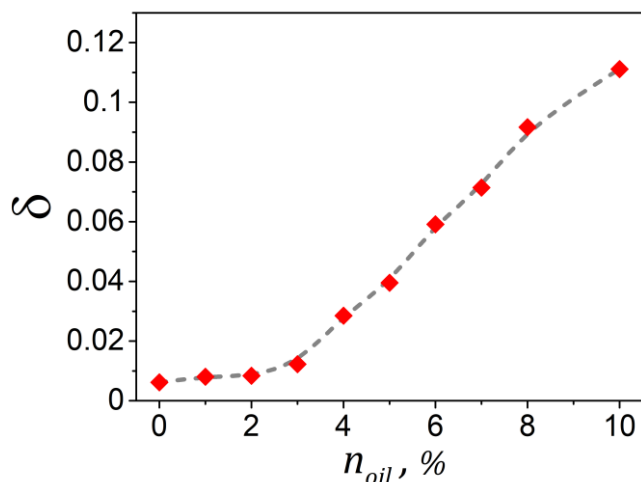


Рисунок 3.8 – График зависимости средней асферичности макромолекул от концентрации масла  $n_{oil}$  для ансамбля из 20 микрогелей.

### 3.7 Эффект селективного поглощения в каталитической реакции

Описанный выше эффект селективного поглощения микрогелем минорной компоненты из смеси двух несовместимых жидкостей может объяснить некоторые явления, наблюдаемые в экспериментах. Так, например, в институте DWI (г. Ахен, Германия) был поставлен эксперимент по изучению влияния положения катализатора в структуре микрогеля на эффективность микрогеля-катализатора. Группе экспериментаторов удалось синтезировать микрогели на основе ПНИПА, в которых катализатор L-пролин был локализован либо преимущественно внутри, либо на периферии сетчатой макромолекулы. Затем было проведено экспериментальное сравнение эффективности этих двух видов каталитически активных микрогелей в реакции описанной в Главе 2: каталитическая реакция между 4-нитробензальдегидом и циклогексаноном, в которой катализатором выступал L-пролин, встроенный в структуру микрогеля. Реакция проводилась в воде (в которой реагенты плохо растворимы) в течение 48 часов при 25 °С. В опытах использовались 0,1 ммоль 4-нитробензальдегида, 0,3 ммоль циклогексанона и 5,6 ммоль воды, то есть смесь была асимметричной. Эффективность

микрогеля-катализатора определялась значением константы скорости реакции, характеризующей быстроту ее прохождения. Экспериментальные значения константы скорости реакции представлены на рисунке 3.9 в виде гистограммы. Для сравнения также представлены случаи, когда L-пролин свободен или встроен в линейную молекулу ПНИПА. Гистограмма демонстрирует, что значение константы реакции в случае, когда катализатор встроен в ядро микрогеля, примерно в 1,5 раза превышает значение, полученное в опыте с микрогелями, в которых катализатор находится на их периферии. Таким образом, эксперимент показывает, что локализация катализатора в центре сетчатой макромолекулы позволяет наиболее эффективно проводить каталитическую реакцию. Возникает вопрос: в чем состоит причина этого явления?

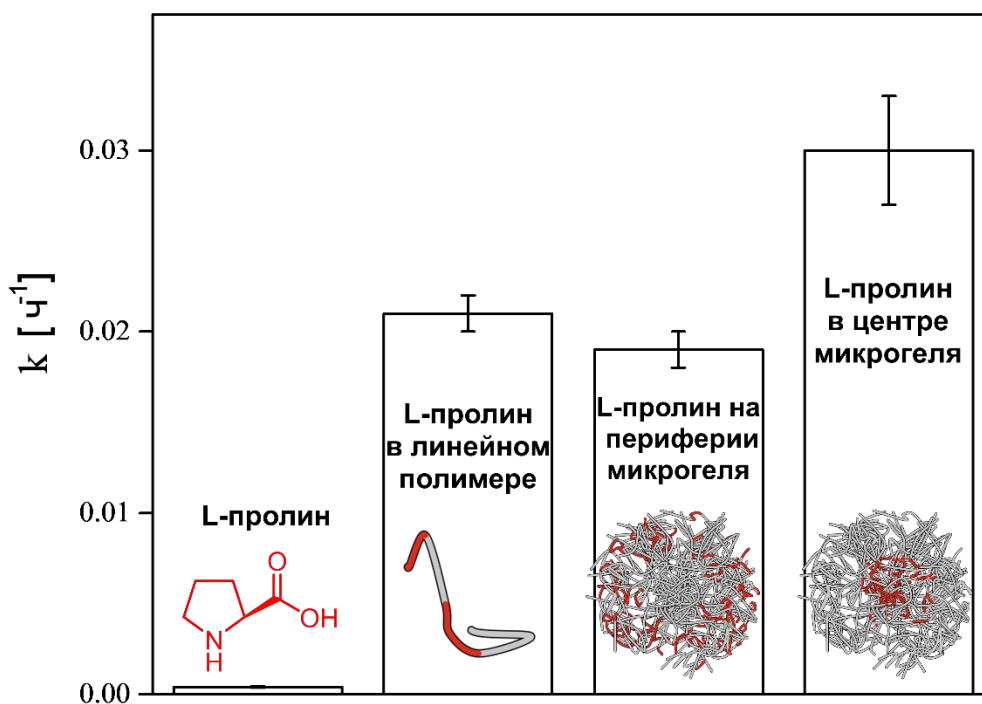


Рисунок 3.9 – Константа скорости реакции для случаев, когда катализатор свободен, встроен в линейный полимер, локализован на периферии микрогеля или в его центре.

Как известно из главы 2, вода и реагенты (4-нитробензальдегид и циклогексанон) несовместимы друг с другом. В смесях несовместимых

жидкостей поведение микрогелей может различаться. С одной стороны, микрогели могут служить стабилизаторами эмульсий, адсорбируясь на границах жидкостей. При этом часть микрогеля будет погружена в фазу реагентов, а связанный с ним катализатор будет участвовать в реакции. Однако степень погружения микрогеля в жидкости зависит от того, какими растворителями являются для него жидкости. В рассматриваемой системе реагенты являются худшим растворителем для микрогелей ( $a_{PW} = 25,6$ ,  $a_{PN} = 29$ ,  $a_{PC} = 25,3$  согласно таблице 2.1) и степень погруженности сетчатой макромолекулы в фазу реагентов будет невысокой. Таким образом, нельзя ожидать увеличения эффективности катализа при локализации катализатора в ядре микрогеля. С другой стороны, микрогели могут диспергироваться в воде, когда их концентрация велика (или мала концентрация реагентов) и межфазные границы насыщены. В этом случае можно предположить, что реагенты будут поглощаться внутрь объема микрогелей по механизму селективного поглощения, описанному выше, и тогда локализация катализатора в ядре микрогеля будет более выгодна с точки зрения эффективности каталитической реакции

Для детального исследования поведения системы, как и раньше, был использован метод диссипативной динамики частиц. Экспериментальная система была упрощена, и в моделировании были рассмотрены частицы трех типов: сегменты полимера (P), частицы воды (W) и масла (O), заменяющего оба реагента. Данное упрощение было сделано на основе анализа значений параметров Флори-Хаггинса и соответствующих им параметров консервативного взаимодействия, вычисленных в главе 2. Действительно, при степени огрубления  $N_m = 6$  (одна частица в моделировании соответствует 6 молекулам воды) параметры взаимодействия принимают следующие значения:  $a_{WN} = 57,7$  ( $\chi_{WN} = 10$ ),  $a_{WC} = 56,4$  ( $\chi_{WC} = 9,6$ ),  $a_{PN} = 30,9$  ( $\chi_{PN} = 1,8$ ),  $a_{PC} = 25,3$  ( $\chi_{PC} = 0,1$ ) (таблица 2.1). Можно заметить, что значения параметров для двух реагентов близки, и поэтому их представление в виде частиц одного типа со средним параметрам взаимодействия ( $a_{WO} = 57$ ,

$a_{PO} = 29$ ) качественно не изменит свойств системы. Значение параметра взаимодействия полимера и воды при 25 °С также было дано в главе 2 ( $a_{PW} = 25,6$ ). Используемые в моделировании параметры представлены в таблице 3.2.

	P	W	O
P	25	25,6	29
W		25	57
O			25

Таблица 3.2 Параметры взаимодействия частиц  $a_{ij}$ , использованные в моделировании.

С помощью метода, описанного в разделе 3.1, была сконструирована модель микрогеля, состоящая из 20 тысяч частиц. Молярная доля сшивателя в микрогелях, синтезированных для реального эксперимента, равнялась 2,7% (2% по массе), поэтому значение длины субцепи было выбрано, как  $N_{sub} = 20$ , что соответствует плотности сшивки 2,4%.

Исследование поведения микрогеля в смеси реагентов и воды проводилось в ячейке с размерами  $L_x \times L_y \times L_z = 80 r_c \times 80 r_c \times 80 r_c$ , в центр которой помещалась модель макромолекулы, а на границы накладывались периодические условия. Как и прежде, остальное пространство заполнялось частицами воды и масла. Концентрация масла в системе варьировалась:  $n_{oil} = 0-10\%$ .

На рисунке 3.10 продемонстрированы результаты моделирования одиночного микрогеля в смеси воды и масла. В чистом растворителе (воде) микрогель набухает, так как она является для него хорошим растворителем (рисунок 3.10а,б,в). При добавлении масла в систему, происходит его поглощение микрогелем, сопровождающееся вытяжкой внутренних субцепей и концентрированием полимерных сегментов, экранирующих невыгодные

взаимодействия жидкостей, на границе фаз поглощенного масла и окружающей микрогель воды (рисунок 3.10г,д,е).

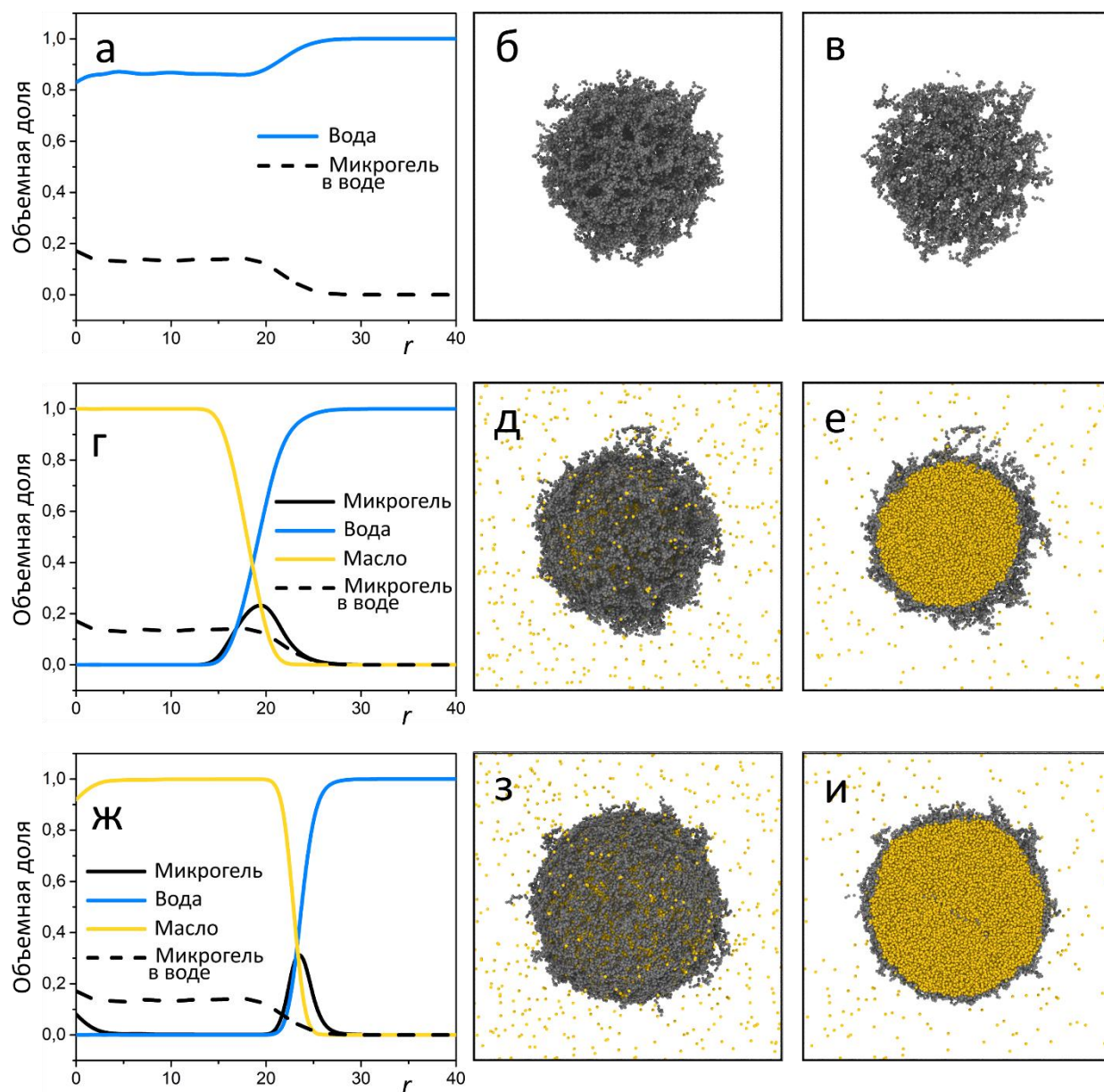


Рисунок 3.10 – Графики зависимости объемных долей веществ от расстояния до центра микрогеля (а,г,ж), соответствующие им снимки микрогелей (б,д,з) и их центральных срезов (в,е,и) при различных значениях концентрации масла в системе:  $n_{oil} = 0\%$  (а,б,в),  $5\%$  (г,д,е),  $10\%$  (ж,з,и). Частицы микрогеля изображены серыми, масла – желтыми, частицы воды не показаны.

С увеличением концентрации масла микрогель набухает, поглощая почти все присутствующее в системе масло и сохраняя экранирующий полимерный слой (рисунок 3.10ж,з,и). Таким образом, в данной системе можно наблюдать селективное поглощение минорной жидкости (реагентов), вызванное несовместимостью жидкостей. Важно отметить, что в данной ситуации реагенты являются худшим растворителем для микрогеля, чем вода. Этот факт еще раз подчеркивает, что физическая причина поглощения состоит не в притяжении, а в несовместимости жидкостей и уменьшении поверхностной энергии при абсорбции.

Наблюдаемая при поглощении структура микрогеля (заполненное реагентами набухшее ядро и сколлапсированная периферийная часть) может объяснить рост скорости реакции при локализации катализаторов в ядре. В случае, когда катализатор находится в ядре, которое набухает в процессе поглощения, высокая концентрация реагентов в центре и доступность для них каталитических групп способствуют быстрому прохождению реакции. В то же время, если катализатор локализован на периферии микрогеля, диффузия реагентов к месту нахождения катализаторов затруднена из-за плотного полимерного слоя. Таким образом, можно сделать вывод о том, что именно эффект селективного поглощения минорной компоненты может являться причиной продемонстрированного в эксперименте увеличения эффективности микрогеля-катализатора при локализации катализатора в ядре вместо периферии.

### Выводы по главе 3

При помощи компьютерного моделирования методом диссипативной динамики частиц было исследовано набухание одиночного микрогеля в ассиметричной смеси несовместимых жидкостей, а также поведение ансамбля микрогелей.

Было показано, что в ассиметричной смеси несовместимых жидкостей микрогель способен к селективному поглощению минорной компоненты при условии, что полимер, образующий сетку, хорошо растворим в этих жидкостях. В этом случае причиной поглощения является несовместимость между жидкостями, в отличие от хорошо известного явления поглощения «гостевых молекул», вызванного их притяжением к группам микрогеля, за счет электростатических, водородных, гидрофобных или Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. При проникновении минорной компоненты внутрь объема сетчатой макромолекулы полимерные сегменты адсорбируются на поверхности попавшей внутрь капли и образуют экранирующий слой, уменьшающий количество невыгодных контактов жидкостей. Концентрация минорной компоненты внутри микрогеля на порядки больше ее концентрации снаружи. Кроме того, продемонстрировано, что при увеличении плотности сшивки размеры поглотившего минорную компоненту микрогеля отличаются слабо, а при увеличении несовместимости жидкостей эффект образования экранирующего слоя становится более выраженным, что дополнительно подтверждает предложенный механизм поглощения. Также для ансамбля микрогелей показано, что при увеличении количества масла в системе происходит переход от режима селективного поглощения к режиму стабилизации эмульсии, когда микрогели адсорбируются на поверхности капель, формируемых минорной жидкостью. Наконец, было продемонстрировано, что эффект селективного поглощения ответственен за наблюдаемый в эксперименте рост скорости каталитической реакции при локализации катализатора в ядре микрогеля.



Продemonстрированное в работе явление селективного поглощения может быть использовано для очистки жидкостей от загрязняющих веществ. Так, например, в перспективе микрогели могут служить для очищения воды от остатков нефти при разливах нефти. Кроме того, этот эффект может быть полезен для нефтяной промышленности, где существует проблема загрязнения нефти остатками воды, которая приводит к коррозии нефтепроводов. Наконец, при селективном поглощении возникает проницаемая межфазная граница с большой площадью, что расширяет потенциал использования микрогелей в каталитических системах, в которых реагенты плохо совместимы с растворителями.

## ГЛАВА 4. НАБУХАНИЕ ПОЛЫХ МИКРОГЕЛЕЙ В АССИМЕТРИЧНОЙ СМЕСИ ДВУХ НЕСОВМЕСТИМЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Настоящая глава посвящена исследованию влияния архитектуры микрогеля на его поведение в ассиметричной смеси несовместимых жидкостей на примере полых сетчатых макромолекул. В ней методом диссипативной динамики частиц исследуется влияние концентрации минорной жидкости и степени сшивки сетки на абсорбционное поведение одиночного микрогеля. Проводится сравнение емкостей регулярных и полых микрогелей. Кроме того, сравнивается абсорбционное поведение ансамблей полых и регулярных микрогелей.

### 4.1 Модель системы и параметры моделирования

Исследование поведения полых микрогелей в ассиметричной смеси двух несовместимых жидкостей также осуществлялось при помощи компьютерного моделирования методом диссипативной динамики частиц. Аналогично исследованию, представленном в главе 3, частицы в моделируемой системе делятся на три типа: частицы полимера (P), составляющие микрогель, и две жидкости, условно называемые вода (W) и масло (O). Жидкости несовместимы между собой и параметр консервативного взаимодействия между частицами воды и масла устанавливается равным  $a_{OW} = 60$ . Выбор параметра обусловлен тем, что при данном значении, согласно результатам, представленным в главе 3, эффект селективного поглощения имеет ярко выраженный характер. В рамках исследования обе жидкости считаются хорошими растворителями для микрогеля и поэтому значения параметров взаимодействия полимер-вода  $a_{PW}$  и полимер-масло  $a_{PO}$ , аналогично исследованию в главе 3, устанавливаются равными:  $a_{PW} = a_{PO} = 25$ . Набор параметров взаимодействия представлен в таблице 4.1.

	P	W	O
P	25	25	25
W		25	60
O			25

Таблица 4.1 Параметры взаимодействия частиц  $a_{ij}$ , использованные в моделировании абсорбционного поведения полых микрогелей.

Создание моделей полых микрогелей проходило в несколько этапов. На первом этапе, аналогично главам 2 и 3, на основе трехмерной алмазоподобной решетки, состоящей из частиц шивателя и полностью вытянутых субцепей длиной  $N_{sub}$ , создавалась модель сферического регулярного микрогеля путем помещения в сетку сферы определенного радиуса  $R_S$  и последующего удаления частиц, оказавшихся снаружи сферы. На втором этапе для получения полости в центре модели сплошного микрогеля с полностью вытянутыми субцепями помещалась сфера с радиусом  $R_C$  ( $R_C < R_S$ ), и все частицы, оказавшиеся внутри сферы, удалялись. Таким образом, были сгенерированы 3 модели микрогелей с регулярной архитектурой, состоящие из 80 тысяч частиц с длиной субцепи  $N_{sub} = 10, 15, 20$ . Затем на их основе были получены три модели полых микрогелей с радиусом полости  $R_C = 0,5R_S$ , состоящие уже из 70 тысяч частиц. Кроме того, на основе регулярной модели с длиной субцепи  $N_{sub} = 10$  были получены макромолекулы с различными радиусами полости:  $R_C = 0,4R_S$  и  $R_C = 0,6R_S$ , состоящие 75 тысяч и 63 тысяч частиц соответственно. Для сравнения емкости регулярных и полых микрогелей были созданы две модели: модель с регулярной архитектурой, состоящая из 50 тысяч частиц, с длиной субцепи  $N_{sub} = 5$ , на основе которой, в свою очередь, описанным выше способом была получена модель полый сетчатой макромолекулы с радиусом полости  $R_C = 0,5R_S$ , состоящая из 44 тысяч частиц. Кроме того, для изучения ансамблей микрогелей были созданы модели

регулярного и, на ее основе, полого микрогеля ( $R_c = 0,5R_s$ ) с длиной субцепи  $N_{sub} = 5$ , состоящие из 23,5 тысяч и 20,5 тысяч частиц соответственно. Задействованные в исследовании модели перечислены в таблице 4.2.

Моделирование, в котором была задействована модель	Длина субцепи $N_{sub}$	Размер полости $R_c/R_s$	Число частиц $M$	Доля сшивок %
Набухание одиночных микрогелей	20	0,5	69492	2,4
	15	0,5	70092	3,2
	10	0,4	74690	4,8
		0,5	70184	4,8
		0,6	62900	4,8
Сравнение емкости микрогелей с полый и регулярной архитектурой	5	0,5	43646	9,1
		0 (регулярный)	50063	9,1
Поведение ансамблей микрогелей	5	0,5	20498	9,1
		0 (регулярный)	23489	9,1

Таблица 4.2 Характеристика моделей микрогелей, использовавшихся для исследования поведения полых сетчатых макромолекул.

Моделирование поведения одиночных полых микрогелей проводилось в ячейке с размером  $L_x \times L_y \times L_z = 90 r_c \times 90 r_c \times 90 r_c$  с периодическими граничными условиями. Сначала макромолекулярные сетки уравнивались в хорошем растворителе (воде) на протяжении  $1 \times 10^6$  шагов. Радиальные профили объемных долей микрогелей с различной длиной

субцепей и с разным размером полости представлены на рисунке 4.1а,б. Затем, случайным образом, определенная доля частиц воды  $n_{oil}$  заменялась на частицы масла, представляющего минорную жидкость. Были рассмотрены системы с различной концентрацией масла:  $n_{oil} = 0\%, 1\%, 2\%, 5\%$ .

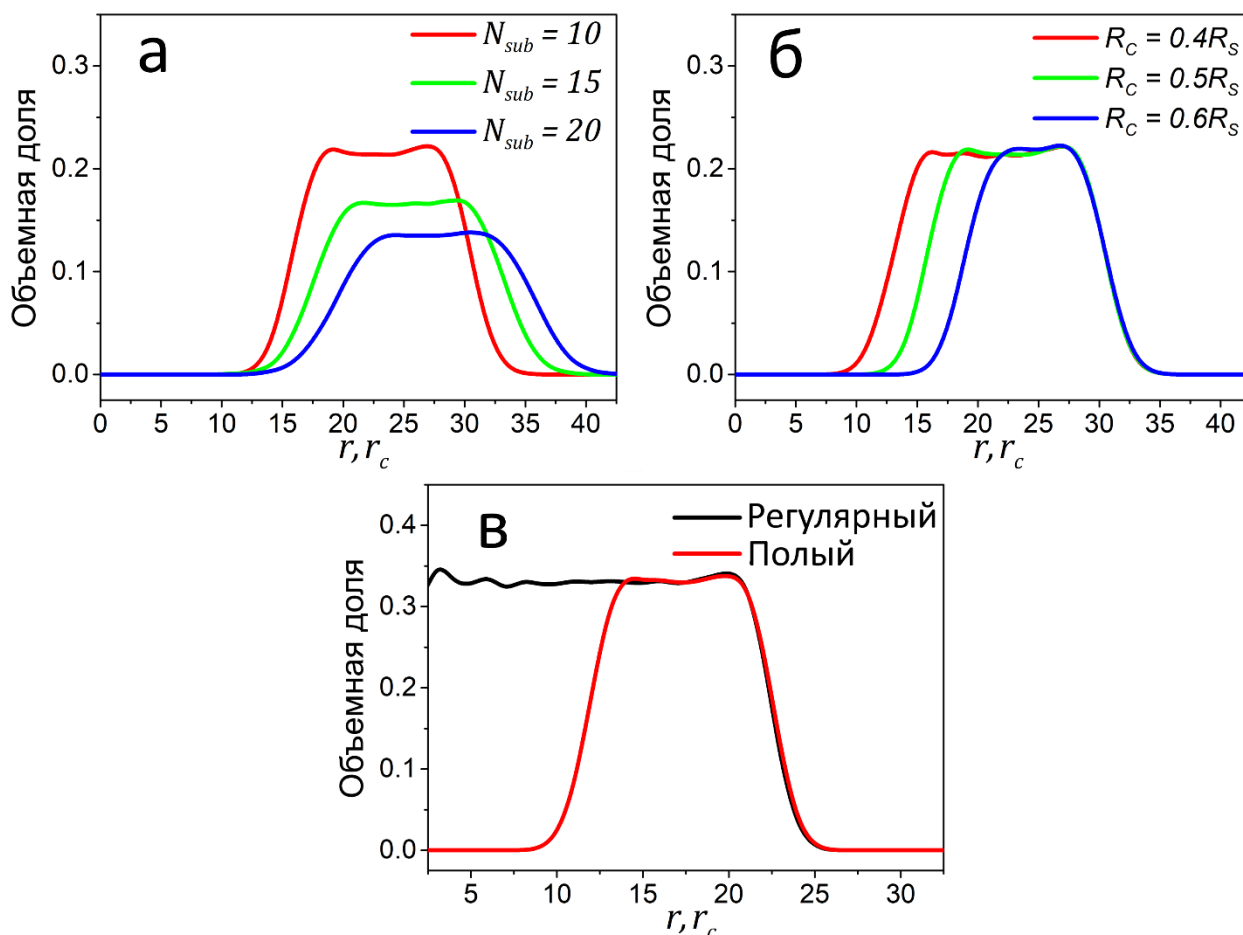


Рисунок 4.1 – Радиальные профили объемных долей сегментов микрогелей для макромолекул с (а) различной длиной субцепи ( $R_c/R_s = 0,5$ ), (б) различными размерами полости ( $N_{sub} = 10$ ) и (в) различной архитектурой ( $N_{sub} = 5$ ). Модели микрогелей основаны на моделях регулярных микрогелей, состоящих из 80 тысяч частиц (а,б) и из 50 тысяч частиц (в).

Моделирование для сравнения емкостей микрогелей с различной архитектурой проводилось следующим образом. В ячейку размером  $L_x \times L_y \times L_z = 90 r_c \times 90 r_c \times 90 r_c$  с периодическими граничными условиями помещалась модель полого или регулярного микрогеля с  $N_{sub} = 5$ ,

состоящая из 44 или 50 тысяч частиц соответственно, и проводилось моделирование систем со все увеличивающейся долей масла ( $n_{oil} = 5\text{--}20\%$  с шагом 2,5%). Последняя концентрация масла, при которой капля масла находилась внутри микрогеля, характеризовала его емкость. Необходимо отметить, что размеры микрогелей в хорошем растворителе совпадают (рисунок 4.1в).

Поведение ансамбля из десяти микрогелей изучалось с помощью ячейки большего размера:  $L_x \times L_y \times L_z = 120r_c \times 120r_c \times 120r_c$ . Сначала 10 моделей регулярных (23,5 тысячи частиц) или полых (20,5 тысяч частиц) сеток с длиной субцепи  $N_{sub} = 5$  были случайным образом расположены в ячейке, уравновешены в хорошем растворителе на протяжении  $1 \times 10^6$  шагов, а затем, случайным образом, частицы воды были заменены на частицы масла. Доля масла в системе  $n_{oil}$  менялась от 0% до 10%. Для каждой концентрации проводилось три независимых моделирования.

Моделирование проводилось с помощью открытого программного пакета LAMMPS. Шаг моделирования во всех случаях составлял  $\Delta t = 0,03\tau$ . Все системы уравновешивались в течение  $3 \times 10^6$  шагов, а затем на протяжении  $3 \times 10^6$  шагов собирались данные для дальнейшего анализа.

## **4.2 Влияние концентрации минорной жидкости и режимы набухания**

Набухание микрогеля в смеси несовместимых жидкостей при различной концентрации масла продемонстрировано на рисунке 4.2 на примере микрогеля, состоящего из 70 тыс. частиц, с длиной субцепи  $N_{sub} = 10$  и полостью  $R_c/R_s = 0,5$ . Так же, как и в случае микрогелей с регулярной архитектурой, полые коллоидные сетки поглощают молекулы масла, что обусловлено экранированием сегментами микрогеля невыгодных контактов несовместимых жидкостей и, как следствие, уменьшением поверхностной энергии. В то же время, благодаря нерегулярному строению микрогеля, возникают эффекты, нехарактерные для сплошной архитектуры.

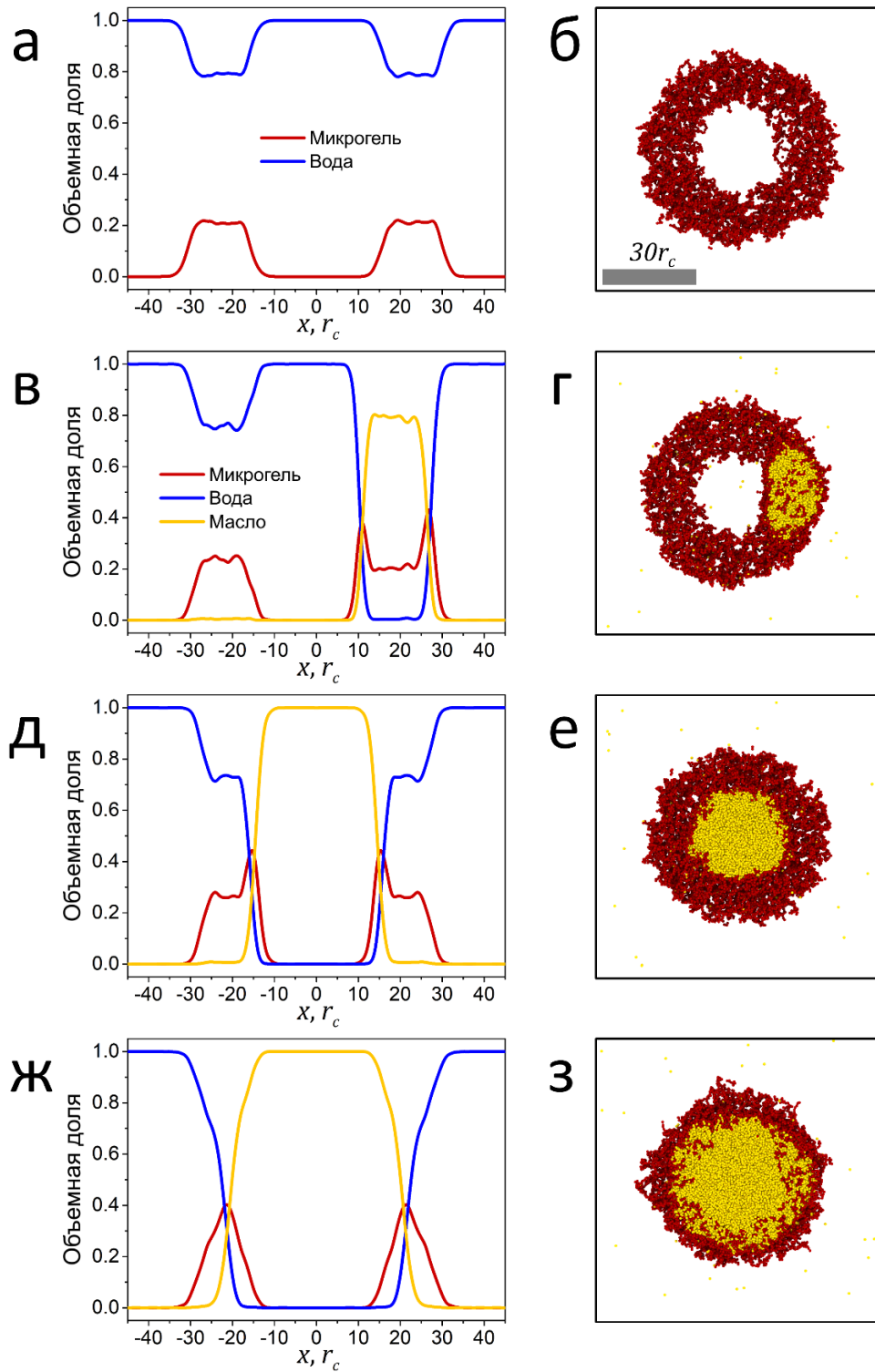


Рисунок 4.2 – (а,в,д,ж) Профили концентрации веществ вдоль оси, проходящей через центры масс микрогеля и масла и (б,г,е,з) соответствующие им снимки центральных срезов микрогелей при различных значениях концентрации масла в системе:  $n_{oil} = 0\%$  (а,б),  $1\%$  (в,г),  $2\%$  (д,е),  $5\%$  (ж,з). Частицы микрогеля изображены темно-красными, масла – желтыми, вода не показана. Длина субцепи  $N_{sub} = 10$ . Размер полости  $R_c/R_s = 0,5$ .

Наличие полости в микрогеле приводит к существованию двух режимов поглощения – поглощение оболочкой и полостью (рисунок 4.2). Реализация того или иного режима напрямую зависит от концентраций жидкостей. Как можно видеть из рисунка 4.2г, при низкой концентрации масла ( $n_{oil} = 1\%$ ) полость микрогеля занята водой, а масло поглощается оболочкой микрогеля, где его доля достигает 80%. В таком режиме сегменты микрогеля экранируют невыгодные взаимодействия масла с водой, находящейся внутри и снаружи сетчатой макромолекулы: как со стороны полости, так и с внешней стороны доля частиц микрогеля имеет выраженные пики (рисунок 4.2в). При увеличении количества масла, начиная с концентрации масла равной 2%, происходит переход ко второму режиму, когда вода вытесняется маслом из полости (рисунок 4.2д,е). Масло полностью занимает полость, а внутренние сегменты микрогеля экранируют контакты с водой, находящейся в оболочке. При дальнейшем увеличении концентрации происходит распространение масла в оболочку с сохранением центрального положения капли в макромолекуле. С увеличением концентрации масла меняется также размер микрогеля (рисунок 4.3а). В первом режиме добавление масла в систему приводит к уменьшению размера сетчатой макромолекулы. Сжатие продолжается, пока концентрация масла не достигнет значения, соответствующего переходу к режиму поглощения масла в полость. При такой концентрации объем капли масла соответствует наименьшему возможному объему полости. После перехода ко второму режиму поглощения увеличение концентрации масла ведет уже к увеличению размеров микрогеля. Отметим, что концентрация перехода определяется балансом упругой энергии и энергии взаимодействия воды и масла (поверхностной энергией). В режиме поглощения масла в полость микрогель сжимается настолько, чтобы масло заполнило полость и сегменты микрогеля могли бы экранировать взаимодействия воды и масла. Однако это сжатие вызывает увеличение упругой энергии сетки. Таким образом, при малых концентрациях масла для реализации режима поглощения в полость необходимо такое уменьшение



микроделя, что проигрыш в упругой энергии становится больше, чем выигрыш в энергии взаимодействия вода-масло, вследствие чего поглощение масла полостью становится невыгодным. В то же время упругость сетки, а значит и концентрация перехода, зависит от степени сшивки. Этот вопрос будет подробно обсуждаться в следующем разделе.

### 4.3 Влияние плотности сшивки и эффект деформации микроделя

Для исследования влияния степени сшивки на абсорбционное поведение микроделя прежде всего обратимся к графику зависимости радиуса инерции макромолекул  $R_g$  с различной плотностью сшивки от концентрации масла, который представлен на рисунке 4.3.

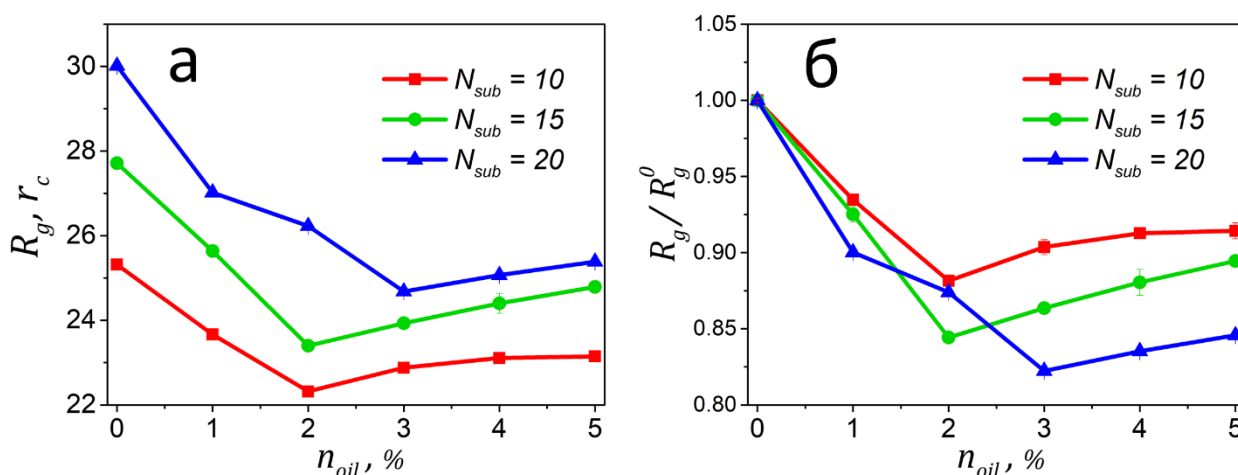


Рисунок 4.3 – Графики зависимости (а) радиуса инерции микроделя и (б) степени набухания от концентрации масла в системе, полученные для полых микроделей с различной длиной субцепи. Размер полости  $R_c/R_s = 0,5$ .

Как было описано выше, в режиме поглощения в оболочку рост концентрации масла приводит к сжатию микроделя, а в режиме поглощения в полость – к набуханию. Таким образом, минимум кривой зависимости радиуса инерции  $R_g$  от концентрации масла  $n_{oil}$  соответствует переходу между режимами. График, представленный на рисунке 4.3а, показывает, что при

увеличении длины субцепи граница режимов сдвигается в сторону большей концентрации масла. В рассмотренной модели микрогелей, при увеличении длины субцепи и при неизменном числе частиц, увеличиваются и размер оболочки, и размер его полости (рисунок 4.1а). Смещение границы режимов свидетельствует о том, что именно размер полости определяет границу режимов: чем больше полость, тем большее количество масла необходимо для ее заполнения. Кроме того, сравнение степени набухания микрогелей  $R_g/R_g^0$  (отношение радиуса инерции макромолекулы при определенной концентрации масла к радиусу инерции в чистом растворителе, рисунок 4.3б) с различной длиной субцепи показывает, что более мягкие сетчатые макромолекулы с большей длиной субцепи при поглощении масла способны к более сильному относительному сжатию, чем «жесткие» микрогели с меньшей длиной субцепи.

Также в ходе исследования было обнаружено необычное поведение микрогеля с наибольшей в данном исследовании длиной субцепи ( $N_{sub} = 20$ ). Такая «мягкая» сетчатая макромолекула деформируется при поглощении масла в оболочку. Снимки микрогеля и профили плотности, представленные на рисунке 4.4, демонстрируют, что при концентрации масла  $n_{oil} = 2\%$  микрогель принимает сплюснутую дискообразную форму, в то время как его полость заполнена водой, а масло находится в оболочке, экранирующей невыгодные контакты жидкостей. Другими словами, мягкий микрогель легко деформируется, и способен принимать анизотропную конформацию при поглощении небольшого количества масла. Важно отметить, что деформация полых микрогелей является прямым следствием их архитектуры, так как исследование микрогелей с регулярной архитектурой не выявило такого поведения. Это поведение полых частиц согласуется с уже известными результатами, представленными в научной литературе. Так, в работе [134] было показано, что полые микрогели способны перераспределять внутренние субцепи. Кроме того, в работах [78,135] было показано, что полость не

исчезает даже при сильных деформациях, сопровождающих адсорбцию микрогелей на поверхность.

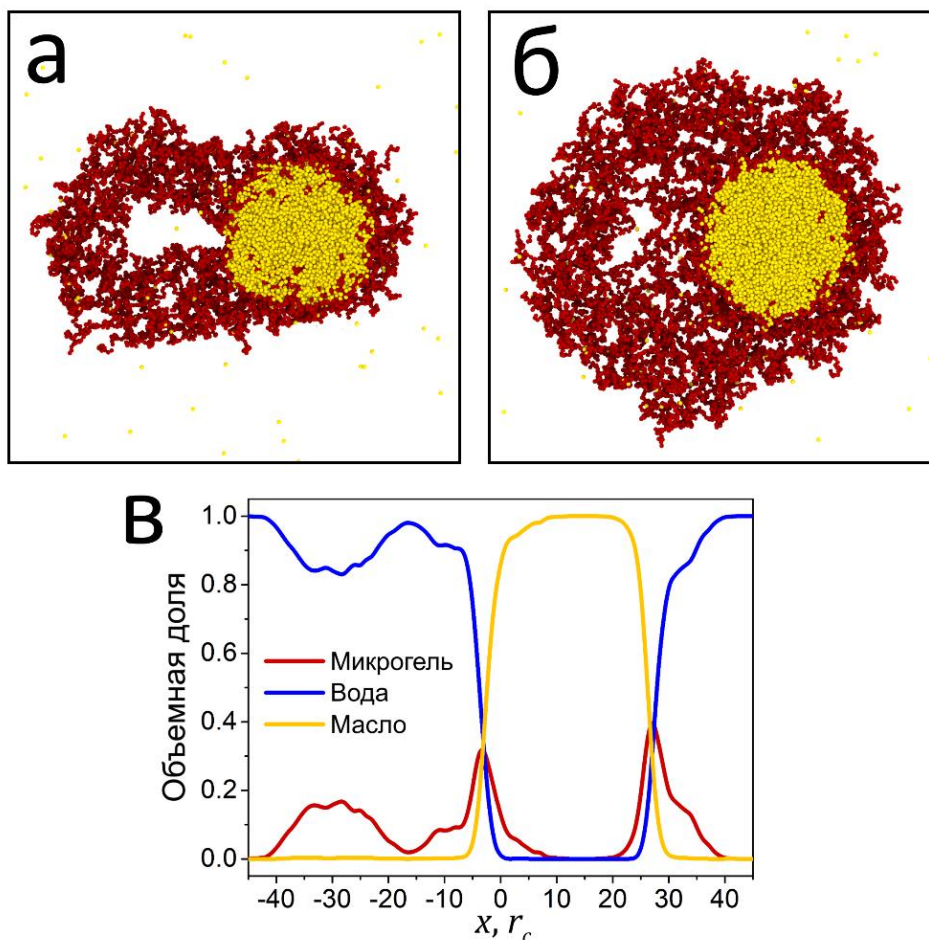


Рисунок 4.4 – (а,б) Снимки центральных срезов микрогеля, принявшего дискообразную форму, в плоскости (а) перпендикулярной плоскости «диска» и (б) параллельной плоскости «диска». (в) Профиль концентрации веществ вдоль оси, проходящей через центры масс микрогеля и масла. Длина субцепи  $N_{sub} = 20$ . Размер полости  $R_c/R_s = 0,5$ . Концентрация масла  $n_{oil} = 2\%$ .

#### 4.4 Влияние размера полости

Как известно, плотность шивки в реальных микрогелях можно контролировать, регулируя количество сшивателя, используемого при синтезе. В случае полых микрогелей, можно также регулировать размер полости. Как правило, в эксперименте полые микрогели получают путем

полимеризации сетки на твердой наночастице, которую затем растворяют, а в сетчатой макромолекуле остается полость, заполняющаяся растворителем [78]. Таким образом, используя в синтезе наночастицы нужных размеров, можно задать определенный размер полости получаемых сетчатых макромолекул. Поэтому в данном исследовании было также изучено поведение полых микрогелей с разными размерами полости и одинаковой длиной субцепи ( $N_{sub} = 10$ ). Отметим, что, хотя в хорошем растворителе размер полости набухших сеток отличается, общие размеры макромолекул совпадают (рисунок 4.1б).

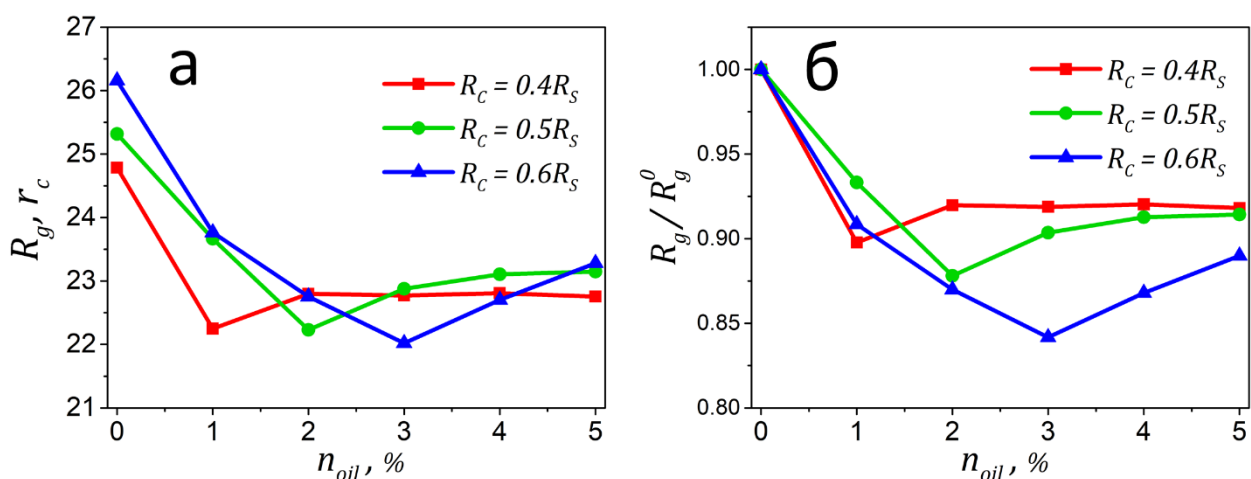


Рисунок 4.5 – Графики зависимости (а) радиуса инерции микрогеля и (б) степени набухания от концентрации масла в системе, полученные для микрогелей с различными размерами полости. Длина субцепи  $N_{sub} = 10$ .

На рисунке 4.5 представлены графики зависимости радиуса инерции  $R_g$  и степени набухания  $R_g/R_g^0$  микрогелей с различными размерами полости от концентрации масла в системе. Сразу нужно отметить больший радиус инерции  $R_g$  сеток с большим размером полости, что объясняется большим средним расстоянием от частиц, составляющих макромолекулу, до центра макромолекулы с большей полостью. Однако, все кривые на графиках, изображенных на рисунке 4.5 качественно ведут себя одинаково: при малых концентрациях масла в режиме поглощения оболочкой микрогель сжимается

с увеличением концентрации, а при больших концентрациях в режиме поглощения полостью – набухает. С увеличением размера полости минимум кривых, соответствующий переходу между режимами поглощения, сдвигается в сторону больших концентраций масла (рисунок 4.5а), а относительное сжатие усиливается (рисунок 4.5б). Такое изменение границы режимов с изменением диаметра полости может показаться необычным, так как увеличение полости в нашей модели сопровождается уменьшением объема сетки, доступного для заполнения его маслом, что, теоретически, может приводить к сдвигу границу перехода между режимами в сторону меньших концентраций масла.

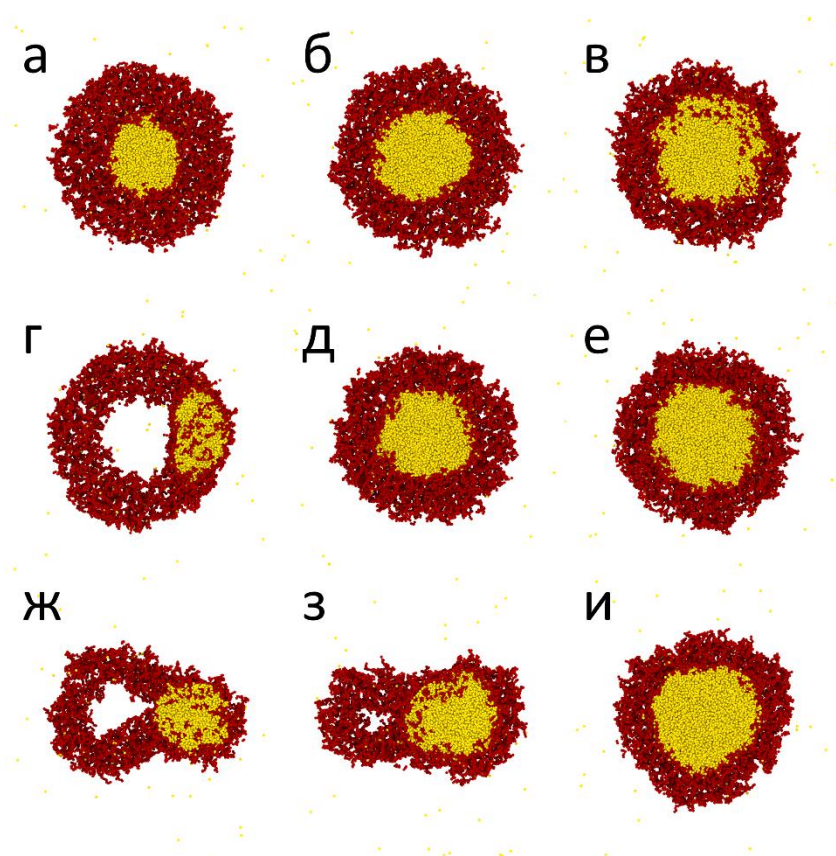


Рисунок 4.6 – Снимки центральных срезов микрогелей с различным размером полости при различной концентрации масла: (а–в)  $R_c/R_s = 0,4$ ,  $n_{oil} = 1\%$  (а),  $2\%$  (б),  $3\%$  (в); (г–е)  $R_c/R_s = 0,5$ ,  $n_{oil} = 1\%$  (г),  $2\%$  (д),  $3\%$  (е); (ж–и)  $R_c/R_s = 0,6$ ,  $n_{oil} = 1\%$  (ж),  $2\%$  (з),  $3\%$  (и). Длина субцепи  $N_{sub} = 10$ .

В действительности, как и предполагалось в предыдущем разделе, главным фактором, определяющим границу перехода между режимами, оказывается именно объем полости: чем он больше, тем большее количество масла необходимо для заполнения полости и перехода ко второму режиму. При малой концентрации масла для поглощения масла в полость и экранировки невыгодных контактов между жидкостями потребовалось бы принятие микрогелем конформации с сильно вытянутыми субцепями, что привело бы к чрезмерному увеличению упругой энергии. Вместо этого макромолекула деформируется, а область концентраций масла, в которой микрогель принимает анизотропную форму, расширяется с увеличением размера полости (рисунок 4.6). Таким образом, изменяя размер полости микрогеля, можно не только менять границу режимов, но и контролировать форму макромолекулы, поглощающей минорную жидкость.

#### 4.5 Емкость микрогелей

Перейдем к сравнению емкости полого микрогеля и микрогеля с регулярной архитектурой. В данном исследовании полые сетчатые макромолекулы создавались на основе сеток с регулярной структурой, благодаря чему размеры сеток с разной архитектурой в хорошем растворителе совпадают (рисунок 4.1в). Значение длины субцепи было выбрано равным  $N_{sub} = 5$ , что подразумевает достаточно слабое набухание сетки и позволяет сохранить прежний размер ящика моделирования ( $90 r_c \times 90 r_c \times 90 r_c$ ), а значит сэкономить вычислительные ресурсы.

В данной работе емкость определяется путем увеличения концентрации масла в системе и нахождения той концентрации, при которой происходит переход от поглощения масла микрогелем к адсорбции микрогеля на капле.

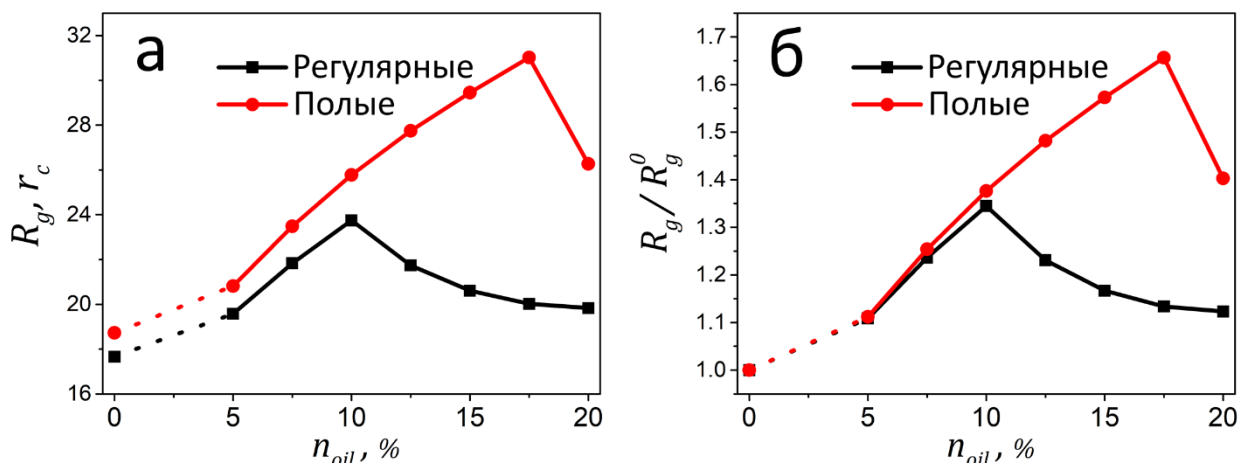


Рисунок 4.7 – Графики зависимости (а) радиуса инерции и (б) степени набухания микрогеля от концентрации масла в системе, полученные для микрогелей с различной архитектурой (регулярной и полый  $R_c/R_s = 0,5$ ). Длина субцепи  $N_{sub} = 5$ .

Графики, изображённые на рисунке 4.7, демонстрируют изменение радиуса инерции и степени набухания микрогелей при увеличении концентрации масла в системе. Отметим, что для изучения емкости, необходимо моделирование систем с достаточно большой концентрацией масла, при которых происходит поглощение в полость, а область концентраций, соответствующих поглощению в оболочку, не исследуется. Поскольку в неисследованной области концентраций размеры микрогелей должны уменьшаться, кривые на рисунке 4.7 при концентрациях  $n_{oil} < 5\%$  изображены пунктиром.

Таким образом, графики показывают, что радиус инерции микрогелей с полый и регулярной архитектурой растет до достижения некоторой концентрации масла, после которой радиус инерции начинает уменьшаться. Эта концентрация соответствует переходу от поглощения масла микрогелем к его адсорбции на капле. Схема перехода изображена на рисунке 4.8.

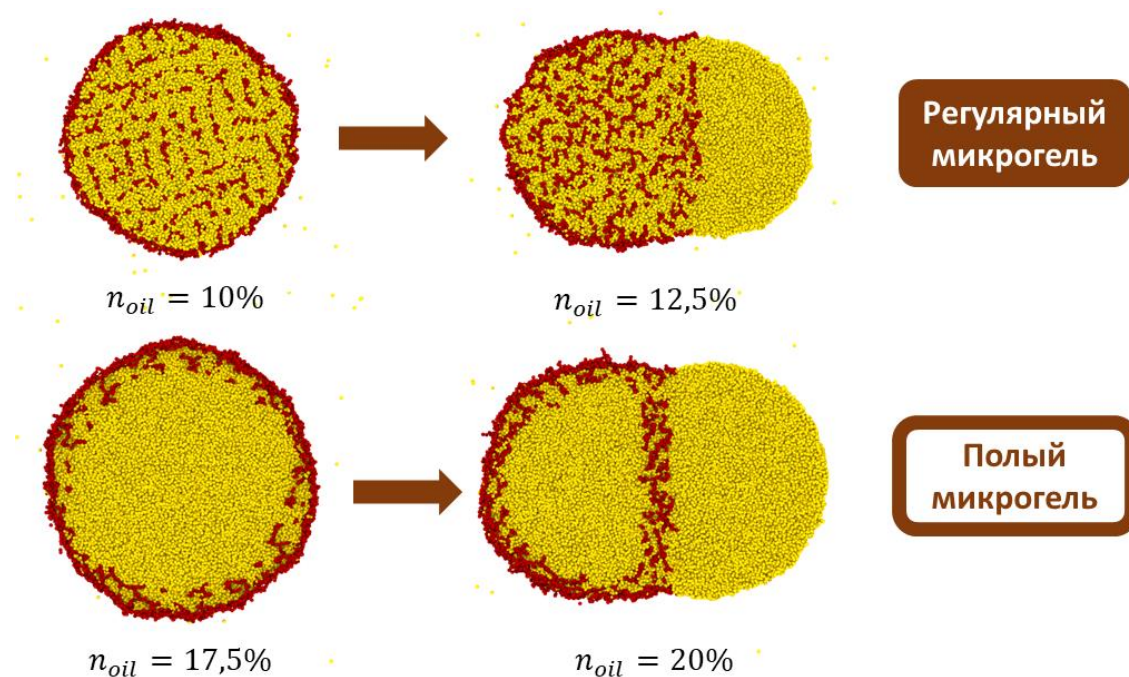


Рисунок 4.8 – Схема перехода от режима поглощения масла микродельем к адсорбции микроделья на межфазной границе для макромолекул с регулярной (вверху) и полый (внизу) архитектурой. Показаны снимки центральных срезов микродельей и указаны концентрации, которым соответствует каждый снимок.

Переход для микроделья с регулярной архитектурой происходит в области концентраций 10–12,5%, а для полого в области 17,5–20%. Таким образом, несмотря на то, что в хорошем растворителе микродельи имеют одинаковые размеры, емкость полого микроделья может на 40–100% превышать емкость микроделья с регулярной архитектурой. Можно было бы предположить, что полый микродель способен поглотить большее количество масла благодаря тому, что свободный объем, доступный для растворителя, увеличен из-за отсутствия субцепей в центральной части микроделья. Однако в модели, используемой в данном исследовании, число частиц в полой сетке на 12,5% меньше, чем в регулярной, что приводит к снижению средней концентрации сегментов микроделья в системе лишь на 0,3%. Столь малый дополнительный объем не объясняет столь значительного увеличения емкости. В действительности, основной причиной увеличенной емкости является сниженная упругость полого микроделья. В процессе поглощения



масла субцепи растягиваются, что сопровождается ростом упругой энергии. Как было показано в предыдущей главе, в случае поглощения масла регулярными микрогелями центральные субцепи подвергаются особенно сильному растяжению. Однако у полых сеток эти субцепи просто отсутствуют. Таким образом, наличие полости сдерживает рост упругой энергии, сопровождающий поглощение масла, и тем самым смягчает ограничения на набухание микрогеля.

#### **4.6 Поглощение минорной жидкости ансамблем микрогелей**

В предыдущих разделах было рассмотрено поглощение масла микрогелями в режиме бесконечно разбавленного раствора, где подразумевалось, что микрогели не взаимодействуют друг с другом. В результате, увеличение концентрации масла в этих модельных системах может приводить только к адсорбции микрогелей на поверхности капель, что не характерно для систем, содержащих множество частиц. В главе 3 было продемонстрировано, что регулярные микрогели образуют агрегаты разных размеров, когда они не способны поглотить все масло в системе по отдельности. В этом случае масло скрепляет между собой сетчатые макромолекулы, не агрегирующие в отсутствие масла. В конечном итоге, увеличение концентрации масла приводило к переходу к режиму стабилизации эмульсии, когда микрогели адсорбируются на поверхности больших капель масла. Для изучения перехода от режима поглощения к режиму адсорбции в случае полых микрогелей был рассмотрен ансамбль из 10 микрогелей с длиной субцепи  $N_{sub} = 5$ . Для сравнения было также рассмотрено абсорбционное поведение ансамбля регулярных микрогелей, обладающих аналогичным объемом в хорошем растворителе, что и исследуемые полые сетки. На рисунке 4.9 представлены снимки систем с полыми сетчатыми макромолекулами при различных концентрациях масла (аналогичные снимки для регулярных сеток показаны на рисунке 4.10). Для

удобства все одиночные микрогели и агрегаты микрогелей обозначены различными цветами.

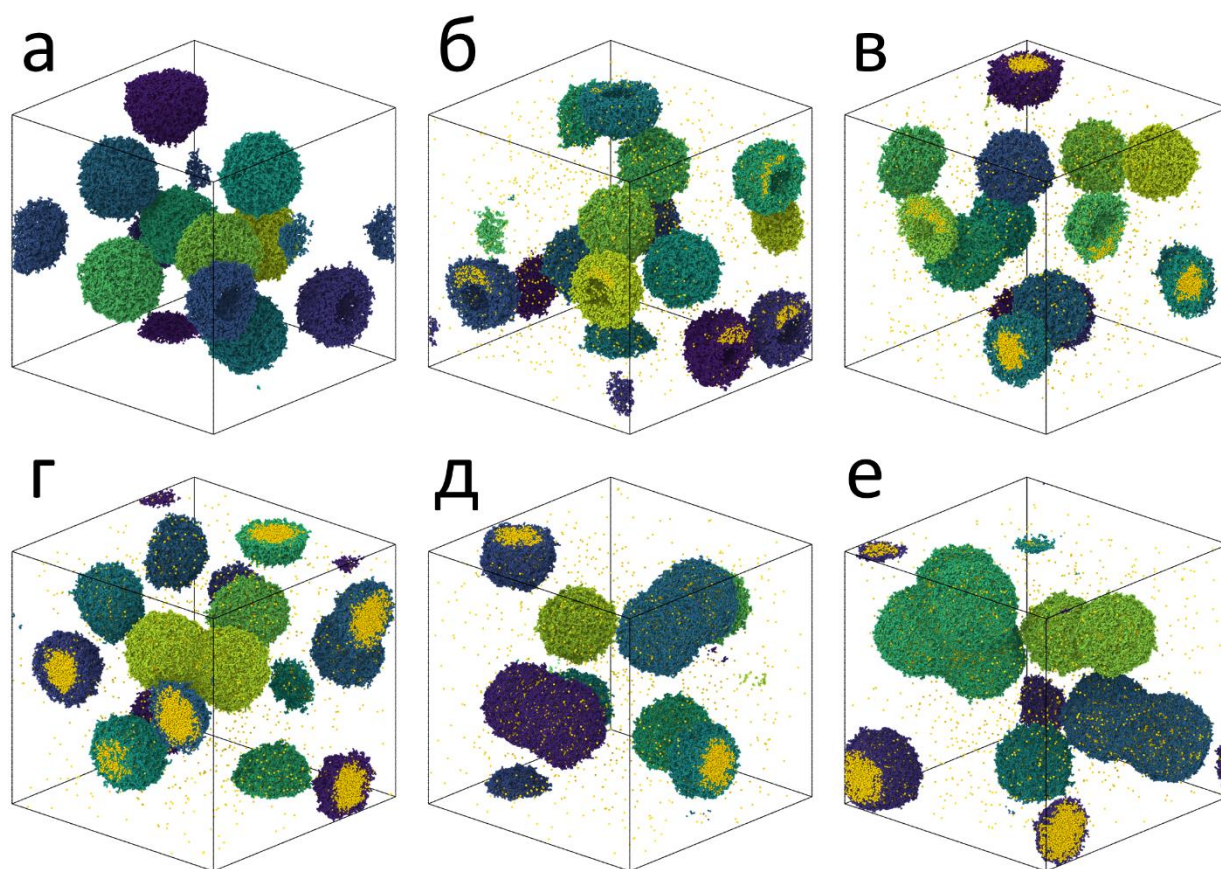


Рисунок 4.9 – Снимки ансамблей из 10 полых микрогелей с длиной субцепи  $N_{sub} = 5$  в смеси воды и масла при разных концентрациях масла:  $n_{oil} = 0\%$  (а), 1% (б), 2% (в), 5% (г), 7% (д), и 10% (е). Для наглядности каждый микрогель или кластер микрогелей изображен своим цветом.

Результаты моделирования, представленные на рисунке 4.9, позволяют сделать следующие выводы. Во-первых, при низких концентрациях масла ( $n_{oil} = 1\%$ ), в ансамбле полых микрогелей поглощение масла осуществляется оболочками, как и в системе с одиночной макромолекулой (рисунок 4.9б). Во-вторых, увеличение концентрации масла сопровождается непрерывным переходом между двумя режимами поглощения, когда все большее число микрогелей в ансамбле начинают абсорбировать масло в полость (оба режима поглощения можно обнаружить на рисунке 4.9в для  $n_{oil} = 2\%$ ). Этот переход продолжается до концентрации  $n_{oil} = 5\%$ , при которой микрогели начинают

агрегировать (на рисунке 4.9г можно наблюдать один димер). В-третьих, дальнейшее увеличение  $n_{oil}$  приводит к преобладанию в системе агрегатов над отдельными сетками ( $n_{oil} = 7$ , рисунок 4.9д), причем размер агрегатов растет с увеличением концентрации масла ( $n_{oil} = 10$ , рисунок 4.9е).

Аналогичная закономерность справедлива и для ансамбля регулярных микрогелей: при  $n_{oil} < 5\%$  масло поглощается отдельными частицами, а при более высоких концентрациях формируются агрегаты (рисунок 4.10). Кроме того, очевидно, что в случае регулярных микрогелей присутствует только режим поглощения сеткой. Следует отметить, что общая масса сравниваемых ансамблей отличается на 12,5% (Таблица 4.2). Это означает, что фактическое соотношение микрогель/масло в случае полых сеток ниже.

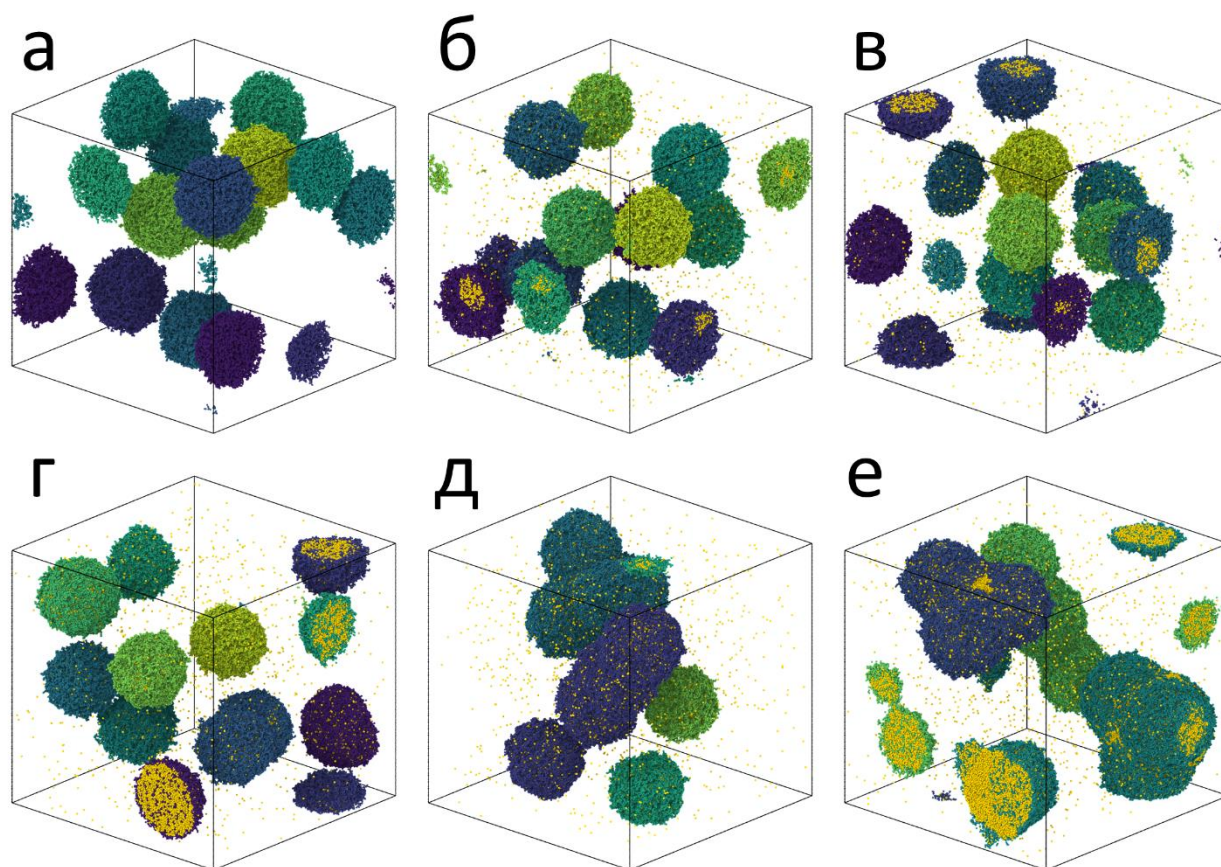


Рисунок 4.10 – Снимки ансамблей регулярных микрогелей с длиной субцепи  $N_{sub} = 5$  в смеси воды и масла при разных концентрациях масла:  $n_{oil} = 0\%$  (а), 1% (б), 2% (в), 5% (г), 7% (д), и 10% (е). Для наглядности каждый микрогель или кластер микрогелей изображен своим цветом.

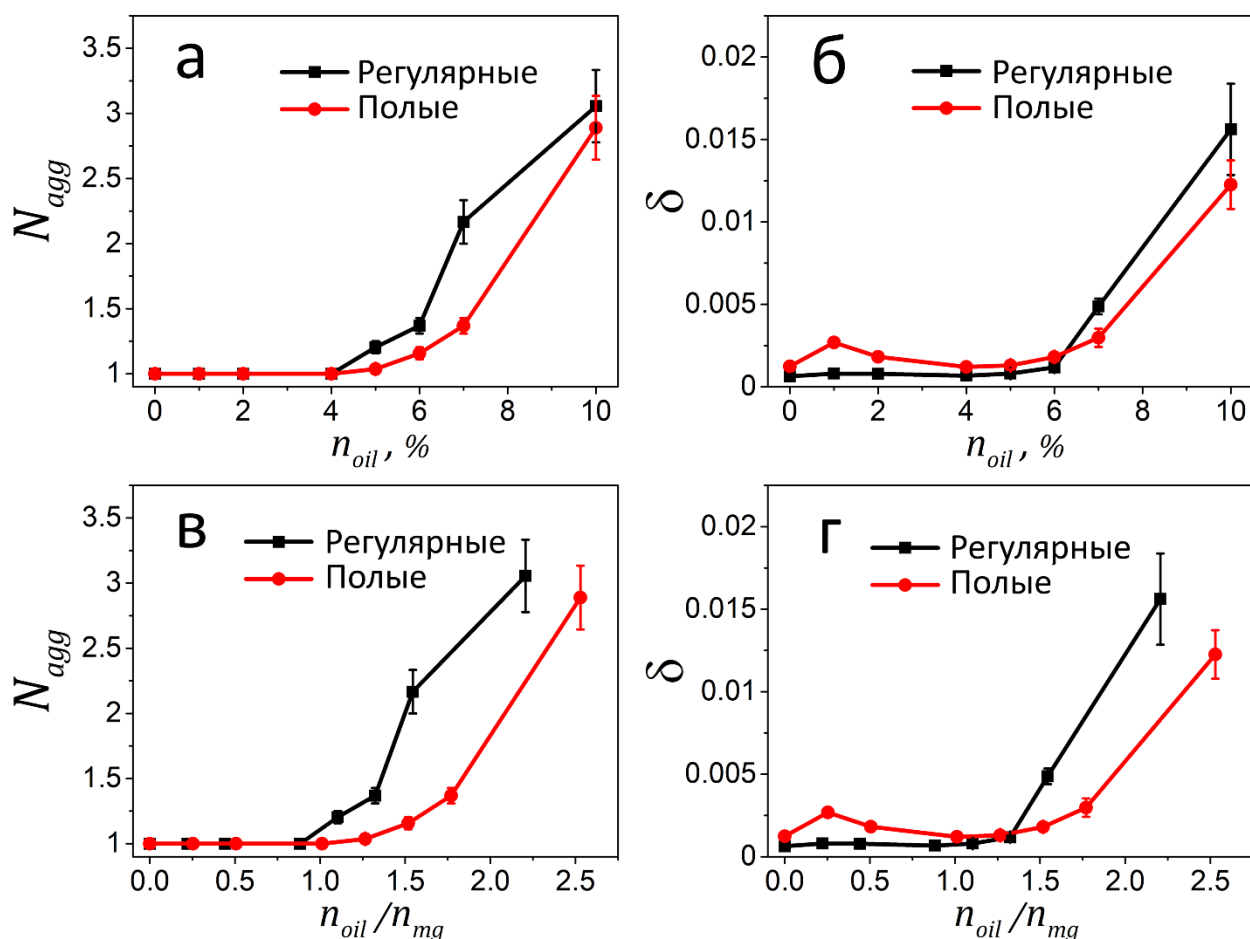


Рисунок 4.11 – (а,б) Графики зависимости (а) среднего агрегационного числа  $N_{agg}$ , и (б) средней по ансамблям асферичности  $\delta$  от концентрации масла для ансамблей микрогелей с полый и регулярной архитектурой. (в,г) Графики зависимости (в)  $N_{agg}$  и (г)  $\delta$  от концентрации масла, отнесенной к концентрации микрогелей, для ансамблей микрогелей с полый и регулярной архитектурой.

Для количественного сравнения агрегации в ансамблях микрогелей с различной архитектурой были вычислены их среднее агрегационное число  $N_{agg}$  и средняя асферичность  $\delta$  (формула 3.1) при различных концентрациях масла. Среднее агрегационное число было рассчитано по следующей формуле:

$$N_{agg} = \left\langle \frac{1}{A} \sum_{i=1}^A N_i \right\rangle \quad (4.1)$$

где суммирование идет по агрегатам,  $A$  — число агрегатов,  $N_i$  — число макромолекул в агрегате под номером  $i$ , суммирование проводится по всем агрегатам в ансамбле, а усреднение проводится по трем независимо промоделированным ансамблям.

Результаты представлены на рисунке 4.11. Можно видеть, что в случае полых микрогелей агрегационное число растет медленнее, чем в случае регулярных (рисунок 4.11а), что указывает на большую устойчивость полых сеток к агрегации. Что касается зависимости асферичности от концентрации, то для полых частиц, сначала, наблюдается небольшое увеличение этого параметра при  $n_{oil} = 1\%$  с последующим уменьшением при увеличении концентрации масла до  $n_{oil} = 5\%$ , что является отражением перехода от режима поглощения оболочкой к режиму поглощения полостью (рисунок 4.11б). В то же время, в случае регулярных микрогелей асферичность практически не изменяется в этом диапазоне концентраций. При дальнейшем увеличении концентрации масла асферичность снова растет для всех ансамблей, причем рост оказывается менее резким для полых частиц, что также свидетельствует о большей устойчивости полых сеток к агрегации.

Так как ансамбли микрогелей с различной архитектурой отличаются по массе (общая масса полых сеток меньше массы регулярных из-за наличия полости), то будет более корректным оценивать агрегационное поведение сетчатых макромолекул по графикам зависимости рассчитанных параметров от соотношения масло/микрогель (рисунок 4.11в,г). Полученные графики свидетельствуют о том, что при одинаковой концентрации микрогелей полые сетчатые макромолекулы значительно более устойчивы к агрегации, чем их регулярные аналоги. Таким образом, большая емкость полых микрогелей, в сочетании с меньшей молекулярной массой, позволяет реализовать режим поглощения в более широком диапазоне концентраций масла при одной и той же концентрации микрогелей.

#### **Выводы по главе 4**

Методом диссипативной динамики частиц было изучено поведение одиночных полых микрогелей и их ансамблей в асимметричной смеси несовместимых жидкостей при различных концентрациях минорной компоненты.

Показано, что для полого микрогеля возможны два режима поглощения: оболочкой и полостью. Режим поглощения оболочкой реализуется при малой концентрации минорной компоненты, а при увеличении концентрации происходит переход к режиму поглощения полостью. Продемонстрировано, что при уменьшении плотности сшивки или при увеличении размера полости граница режимов сдвигается в область больших концентраций. Такое изменение границы режимов свидетельствует о том, что главным фактором, определяющим концентрацию перехода между режимами, является размер полости. Кроме того, исследование влияния плотности сшивки и размера полости микрогеля на процесс абсорбции показало, что «мягкие» микрогели, характеризующиеся малой плотностью сшивки или большим размером полости, способны деформироваться в процессе абсорбции. Также было обнаружено, что емкость полых микрогелей значительно превышает емкость микрогелей с регулярной структурой, обладающих аналогичным объемом в хорошем растворителе, что, в свою очередь, ведет к большей устойчивости полых микрогелей к агрегации.

Таким образом, показаны отличия в явлении селективного поглощения для полых и регулярных микрогелей. Большая емкость полых микрогелей по сравнению с регулярными, может свидетельствовать о большей эффективности полых микрогелей в качестве «очистителей» систем от остатков растворителя. Кроме того, возможность реализации деформированного состояния открывает перспективы для синтеза несферических микрогелей.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Методом компьютерного моделирования изучено влияние температуры на локализацию одиночного термочувствительного микрогеля-катализатора на границе вода/реагенты. Установлено, что рост температуры увеличивает проникновение микрогеля в органическую фазу и ведет к нелинейному росту числа контактов катализатора и реагентов, что, в свою очередь, приводит к увеличению скорости реакции, наблюдаемому в эксперименте.

2. Моделирование набухания одиночных полимерных микрогелей в ассиметричной смеси несовместимых жидкостей позволило выявить возможность селективного поглощения минорной компоненты смеси сетчатыми макромолекулами. Результаты исследования позволяют утверждать, что основной причиной поглощения является несовместимость между молекулами разных жидкостей, взаимодействие между которыми при поглощении экранируется сегментами микрогеля.

3. Исследовано поведение ансамбля регулярных полимерных микрогелей в ассиметричных смесях несовместимых жидкостей. Установлено, что при достаточно низкой концентрации минорной жидкости поглотившие ее микрогели способны сохранять коллоидную стабильность. При этом увеличение концентрации минорной компоненты в смеси ведет к переходу от режима селективного поглощения к режиму стабилизации эмульсии.

4. Изучено влияние полости на набухание одиночных микрогелей в ассиметричных смесях несовместимых жидкостей. Показана возможность реализации двух режимов поглощения (поглощение оболочкой и поглощение полостью) в зависимости от концентраций минорной компоненты. Продемонстрировано, что микрогели, характеризующиеся малой плотностью сшивки или большим размером полости, способны деформироваться в процессе абсорбции минорной жидкости, принимая асферичную дискообразную форму. Кроме того, показано, что емкость полых микрогелей значительно превышает емкость микрогелей с регулярной структурой, обладающих аналогичным объемом в хорошем растворителе

5. Исследовано поведение ансамбля полых микрогелей в ассиметричной смеси несовместимых жидкостей. Установлено, что благодаря большей емкости полые микрогели более устойчивы к агрегации, вызываемой увеличением концентрации минорной жидкости, чем регулярные сетчатые макромолекулы.



## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, д.ф.-м.н. профессору РАН Потемкину Игорю Ивановичу за постановку научных задач, обсуждение полученных результатов и поддержку на всех этапах выполнения работы. Также автор благодарит коллег из лаборатории теории полимерных систем и физики мягких сред за продуктивное обсуждение результатов и, в частности, Р.А. Гумерова 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 диссертационной работы.

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

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

ПАВ	– поверхностно активные вещества
ТФП	– температура фазового перехода
НКТР	– нижняя критическая температура растворения
ПНИПА	– поли-N-изопропилакриламид
ПВК	– поли-N-винилкапролактам
НИПМА	– N-изопропилметакриламид
ННПА	– N-n-пропилакриламид
НТБА	– N-трет-бутилакриламид
ГМА	– глицидилметакрилат
ММА	– метилметарилат
ТБЦГА	– 4-трет-бутилциклогексилакрилат
ДДЧ	– диссипативная динамика частица

**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ НКР**

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:

1. Kleinschmidt D., Nothdurft K., **Anakhov M.V.**, Meyer A.A., Mork M., Gumerov R.A., Potemkin I.I., Richtering W., Pich A. Microgel organocatalysts: modulation of reaction rates at liquid–liquid interfaces // Mater. Adv. 2020. Vol. 1, № 8. P. 2983–2993. Импакт-фактора нет.
2. **Anakhov M.V.**, Gumerov R.A., Richtering W., Pich A., Potemkin I.I. Scavenging One of the Liquids versus Emulsion Stabilization by Microgels in a Mixture of Two Immiscible Liquids // ACS Macro Lett. 2020. Vol. 9, № 5. P. 736–742. Импакт-фактор WoS **6.903**.
3. Kleinschmidt D., Fernandes M.S., Mork M., Meyer A.A., Krischel J., **Anakhov M.V.**, Gumerov R.A., Potemkin I.I., Rueping M., Pich A. Enhanced catalyst performance through compartmentalization exemplified by colloidal L-proline modified microgel catalysts // J. Colloid Interface Sci. 2020. Vol. 559. P. 76–87. Импакт-фактор WoS **8.128**.
4. **Anakhov M.V.**, Gumerov R.A., Potemkin I.I. Stimuli-responsive aqueous microgels: properties and applications // Mendeleev Commun. 2020. Vol. 30, № 5. P. 555–562. Импакт-фактор WoS **1.786**.
5. **Anakhov M.V.**, Gumerov R.A., Potemkin I.I. Enhanced scavenging of a minor component from mixtures of two immiscible liquids by hollow polymer microgels // Mol. Syst. Des. Eng. 2022. Vol. 7, № 3. P. 285–293. Импакт-фактор WoS **4.935**.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Plamper F.A., Richtering W. Functional Microgels and Microgel Systems // *Acc. Chem. Res.* 2017. Vol. 50, № 2. P. 131–140.
2. Karg M., Pich A., Hellweg T., Hoare T., Lyon L.A., Crassous J.J., Suzuki D., Gumerov R.A., Schneider S., Potemkin I.I., Richtering W. Nanogels and Microgels: From Model Colloids to Applications, Recent Developments, and Future Trends // *Langmuir.* 2019. Vol. 35, № 19. P. 6231–6255.
3. Lyon L.A., Fernandez-Nieves A. The polymer/colloid duality of microgel suspensions // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2012. Vol. 63, № 1. P. 25–43.
4. Richtering W. Responsive emulsions stabilized by stimuli-sensitive microgels: Emulsions with special non-pickering properties // *Langmuir.* 2012. Vol. 28, № 50. P. 17218–17229.
5. Pich A., Richtering W. Microgels by Precipitation Polymerization: Synthesis, Characterization, and Functionalization // *Chemical Design of Responsive Microgels, Advances in Polymer Science, Volume 234.* ISBN 978-3-642-16378-4. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011, p. 1. 2010. Vol. 234. P. 1–37.
6. Pelton R.H., Chibante P. Preparation of aqueous latices with N-isopropylacrylamide // *Colloids and Surfaces.* 1986. Vol. 20, № 3. P. 247–256.
7. Pelton R. Temperature-sensitive aqueous microgels // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2000. Vol. 85, № 1. P. 1–33.
8. Sierra-Martin B., Retama J.R., Laurenti M., Fernández Barbero A., López Cabarcos E. Structure and polymer dynamics within PNIPAM-based microgel particles // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2014. Vol. 205. P. 113–123.
9. Laukkanen A., Hietala S., Maunu S.L., Tenhu H. Poly(N-vinylcaprolactam) microgel particles grafted with amphiphilic chains // *Macromolecules.* 2000. Vol. 33, № 23. P. 8703–8708.
10. Pich A., Tessier A., Boyko V., Lu Y., Adler H.J.P. Synthesis and characterization of poly(vinylcaprolactam)-based microgels exhibiting

- temperature and pH-sensitive properties // *Macromolecules*. 2006. Vol. 39, № 22. P. 7701–7707.
11. Cortez-Lemus N.A., Licea-Claverie A. Poly(N-vinylcaprolactam), a comprehensive review on a thermoresponsive polymer becoming popular // *Prog. Polym. Sci.* 2016. Vol. 53. P. 1–51.
  12. Berndt I., Pedersen J.S., Richtering W. Temperature-sensitive core-shell microgel particles with dense shell // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2006. Vol. 45, № 11. P. 1737–1741.
  13. Von Nessen K., Karg M., Hellweg T. Thermoresponsive poly-(N-isopropylmethacrylamide) microgels: Tailoring particle size by interfacial tension control // *Polymer (Guildf)*. 2013. Vol. 54, № 21. P. 5499–5510.
  14. Hoppe Alvarez L., Eisold S., Gumerov R.A., Strauch M., Rudov A.A., Lenssen P., Merhof D., Potemkin I.I., Simon U., Wöll D. Deformation of Microgels at Solid-Liquid Interfaces Visualized in Three-Dimension // *Nano Lett.* 2019. Vol. 19, № 12. P. 8862–8867.
  15. Wedel B., Zeiser M., Hellweg T. Non NIPAM based smart microgels: Systematic variation of the volume phase transition temperature by copolymerization // *Zeitschrift fur Phys. Chemie.* 2012. Vol. 226, № 7–8. P. 737–748.
  16. Wedel B., Hertle Y., Wrede O., Bookhold J., Hellweg T. Smart homopolymer microgels: Influence of the monomer structure on the particle properties // *Polymers (Basel)*. 2016. Vol. 8, № 4.
  17. Wrede O., Reimann Y., Lülldorf S., Emmrich D., Schneider K., Schmid A.J., Zauser D., Hannappel Y., Beyer A., Schweins R., Gölzhäuser A., Hellweg T., Sottmann T. Volume phase transition kinetics of smart N-n-propylacrylamide microgels studied by time-resolved pressure jump small angle neutron scattering // *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8, № 1. P. 13781.
  18. Iwai K., Matsumura Y., Uchiyama S., De Silva A.P. Development of fluorescent microgel thermometers based on thermo-responsive polymers and their modulation of sensitivity range // *J. Mater. Chem.* 2005. Vol. 15, № 27–

28. P. 2796–2800.
19. Balaceanu A., Mayorga V., Lin W., Schürings M.P., Demco D.E., Böker A., Winnik M.A., Pich A. Copolymer microgels by precipitation polymerisation of N-vinylcaprolactam and N-isopropylacrylamides in aqueous medium // *Colloid Polym. Sci.* 2013. Vol. 291, № 1. P. 21–31.
  20. Debord J.D., Lyon L.A. Synthesis and characterization of pH-responsive copolymer microgels with tunable volume phase transition temperatures // *Langmuir*. 2003. Vol. 19, № 18. P. 7662–7664.
  21. Hertle Y., Zeiser M., Hasenöhr C., Busch P., Hellweg T. Responsive P(NIPAM-co-NtBAM) microgels: Flory-Rehner description of the swelling behaviour // *Colloid Polym. Sci.* 2010. Vol. 288, № 10–11. P. 1047–1059.
  22. Hellweg T., Dewhurst C.D., Eimer W., Kratz K. PNIPAM-co-polystyrene core-shell microgels: Structure, swelling behavior, and crystallization // *Langmuir*. 2004. Vol. 20, № 11. P. 4330–4335.
  23. Crassous J.J., Mihut A.M., Månsson L.K., Schurtenberger P. Anisotropic responsive microgels with tuneable shape and interactions // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7, № 38. P. 15971–15982.
  24. Häntzschel N., Zhang F., Eckert F., Pich A., Winnik M.A. Poly(N-vinylcaprolactam-co-glycidyl methacrylate) aqueous microgels labeled with fluorescent LaF<sub>3</sub>:Eu nanoparticles // *Langmuir*. 2007. Vol. 23, № 21. P. 10793–10800.
  25. Gau E., Mate D.M., Zou Z., Oppermann A., Töpel A., Jakob F., Wöll D., Schwaneberg U., Pich A. Sortase-Mediated Surface Functionalization of Stimuli-Responsive Microgels // *Biomacromolecules*. 2017. Vol. 18, № 9. P. 2789–2798.
  26. Shah S., Pal A., Gude R., Devi S. Synthesis and characterization of thermo-responsive copolymeric nanoparticles of poly(methyl methacrylate-co-N-vinylcaprolactam) // *Eur. Polym. J.* 2010. Vol. 46, № 5. P. 958–967.
  27. Gumerov R.A., Gau E., Xu W., Melle A., Filippov S.A., Sorokina A.S., Wolter N.A., Pich A., Potemkin I.I. Amphiphilic PVCL/TBCHA microgels: From

- synthesis to characterization in a highly selective solvent // *J. Colloid Interface Sci.* 2020. Vol. 564. P. 344–356.
28. Snowden M.J., Chowdhry B.Z., Vincent B., Morris G.E. Colloidal copolymer microgels of N-isopropylacrylamide and acrylic acid: pH, ionic strength and temperature effects // *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.* 1996. Vol. 92, № 24. P. 5013–5016.
  29. Karg M., Pastoriza-Santos I., Rodriguez-González B., Von Klitzing R., Wellert S., Hellweg T. Temperature, pH, and ionic strength induced changes of the swelling behavior of PNIPAM-poly(allylacetic acid) copolymer microgels // *Langmuir*. 2008. Vol. 24, № 12. P. 6300–6306.
  30. Burmistrova A., Richter M., Uzum C., Klitzing R. V. Effect of cross-linker density of P(NIPAM-co-AAc) microgels at solid surfaces on the swelling/shrinking behaviour and the Young's modulus // *Colloid Polym. Sci.* 2011. Vol. 289, № 5–6. P. 613–624.
  31. Gao X., Cao Y., Song X., Zhang Z., Xiao C., He C., Chen X. PH- and thermo-responsive poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid derivative) copolymers and hydrogels with LCST dependent on pH and alkyl side groups // *J. Mater. Chem. B*. 2013. Vol. 1, № 41. P. 5578–5587.
  32. Zha L., Hu J., Wang C., Fu S., Elaissari A., Zhang Y. Preparation and characterization of poly (N-isopropylacrylamide-co-dimethylamino-ethyl methacrylate) microgel latexes // *Colloid Polym. Sci.* 2002. Vol. 280, № 1. P. 1–6.
  33. Pinkrah V.T., Snowden M.J., Mitchell J.C., Seidel J., Chowdhry B.Z., Fern G.R. Physicochemical properties of poly(N-isopropylacrylamide-co-4-vinylpyridine) cationic polyelectrolyte colloidal microgels // *Langmuir*. 2003. Vol. 19, № 3. P. 585–590.
  34. Hu X., Tong Z., Lyon L.A. Synthesis and physicochemical properties of cationic microgels based on poly(N-isopropylmethacrylamide) // *Colloid Polym. Sci.* 2011. Vol. 289, № 3. P. 333–339.
  35. Rumyantsev A.M., Rudov A.A., Potemkin I.I. Communication: Intraparticle

- segregation of structurally homogeneous polyelectrolyte microgels caused by long-range Coulomb repulsion // *J. Chem. Phys.* 2015. Vol. 142, № 17.
36. Rasmusson M., Vincent B. Flocculation of microgel particles // *React. Funct. Polym.* 2004. Vol. 58, № 3. P. 203–211.
  37. Kobayashi H., Winkler R.G. Universal conformational properties of polymers in ionic nanogels // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6, № 1. P. 19836.
  38. Ni H., Kawaguchi H., Endo T. Preparation of amphoteric microgels of poly(acrylamide/methacrylic acid/dimethylamino ethylene methacrylate) with a novel pH-volume transition // *Macromolecules.* 2007. Vol. 40, № 17. P. 6370–6376.
  39. Schachschal S., Balaceanu A., Melian C., Demco D.E., Eckert T., Richtering W., Pich A. Polyampholyte microgels with anionic core and cationic shell // *Macromolecules.* 2010. Vol. 43, № 9. P. 4331–4339.
  40. Schroeder R., Rudov A.A., Lyon L.A., Richtering W., Pich A., Potemkin I.I. Electrostatic Interactions and Osmotic Pressure of Counterions Control the pH-Dependent Swelling and Collapse of Polyampholyte Microgels with Random Distribution of Ionizable Groups // *Macromolecules.* 2015. Vol. 48, № 16. P. 5914–5927.
  41. Das M., Sanson N., Kumacheva E. Zwitterionic poly(betaine-N-isopropylacrylamide) microgels: Properties and applications // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20, № 22. P. 7157–7163.
  42. Schroeder R., Richtering W., Potemkin I.I., Pich A. Stimuli-Responsive Zwitterionic Microgels with Covalent and Ionic Cross-Links // *Macromolecules.* 2018. Vol. 51, № 17. P. 6707–6716.
  43. Phua D.I., Herman K., Balaceanu A., Zakrevski J., Pich A. Reversible Size Modulation of Aqueous Microgels via Orthogonal or Combined Application of Thermo- and Phototriggers // *Langmuir.* 2016. Vol. 32, № 16. P. 3867–3879.
  44. Mergel O., Wünnemann P., Simon U., Böker A., Plamper F.A. Microgel Size Modulation by Electrochemical Switching // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27, №



21. P. 7306–7312.
45. Kröger L.C., Kopp W.A., Leonhard K. Prediction of Chain Propagation Rate Constants of Polymerization Reactions in Aqueous NIPAM/BIS and VCL/BIS Systems // *J. Phys. Chem. B*. 2017. Vol. 121, № 13. P. 2887–2895.
46. Wu X., Pelton R.H., Hamielec A.E., Woods D.R., McPhee W. The kinetics of poly(N-isopropylacrylamide) microgel latex formation // *Colloid Polym. Sci.* 1994. Vol. 272, № 4. P. 467–477.
47. Stieger M., Richtering W., Pedersen J.S., Lindner P. Small-angle neutron scattering study of structural changes in temperature sensitive microgel colloids // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 120, № 13. P. 6197–6206.
48. Balaceanu A., Demco D.E., Möller M., Pich A. Microgel heterogeneous morphology reflected in temperature-induced volume transition and <sup>1</sup>H high-resolution transverse relaxation NMR. the case of poly(N-vinylcaprolactam) microgel // *Macromolecules*. 2011. Vol. 44, № 7. P. 2161–2169.
49. Imaz A., Forcada J. N-vinylcaprolactam-based microgels: Synthesis and characterization // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2008. Vol. 46, № 7. P. 2510–2524.
50. Acciaro R., Gilanyi T., Varga I. Preparation of monodisperse poly(N-isopropylacrylamide) microgel particles with homogenous cross-link density distribution // *Langmuir*. 2011. Vol. 27, № 12. P. 7917–7925.
51. Witte J., Kyrey T., Lutzki J., Dahl A.M., Houston J., Radulescu A., Pipich V., Stingaciu L., Kühnhammer M., Witt M.U., Von Klitzing R., Holderer O., Wellert S. A comparison of the network structure and inner dynamics of homogeneously and heterogeneously crosslinked PNIPAM microgels with high crosslinker content // *Soft Matter*. 2019. Vol. 15, № 5. P. 1053–1064.
52. Mueller E., Alsop R.J., Scotti A., Bleuel M., Rheinstädter M.C., Richtering W., Hoare T. Dynamically Cross-Linked Self-Assembled Thermoresponsive Microgels with Homogeneous Internal Structures // *Langmuir*. 2018. Vol. 34, № 4. P. 1601–1612.
53. Kehren D., Lopez C.M., Theiler S., Keul H., Möller M., Pich A.

- Multicompartment aqueous microgels with degradable hydrophobic domains // *Polymer (Guildf)*. 2019. Vol. 172, № February. P. 283–293.
54. Berndt I., Richtering W. Doubly temperature sensitive core-shell microgels // *Macromolecules*. 2003. Vol. 36, № 23. P. 8780–8785.
55. Cors M., Wrede O., Genix A.C., Anselmetti D., Oberdisse J., Hellweg T. Core-Shell Microgel-Based Surface Coatings with Linear Thermoresponse // *Langmuir*. 2017. Vol. 33, № 27. P. 6804–6811.
56. Ghavami A., Winkler R.G. Solvent Induced Inversion of Core-Shell Microgels // *ACS Macro Lett*. 2017. Vol. 6, № 7. P. 721–725.
57. Rudov A.A., Gelissen A.P.H., Lotze G., Schmid A., Eckert T., Pich A., Richtering W., Potemkin I.I. Intramicrogel Complexation of Oppositely Charged Compartments As a Route to Quasi-Hollow Structures // *Macromolecules*. 2017. Vol. 50, № 11. P. 4435–4445.
58. Nayak S., Gan D., Serpe M.J., Lyon L.A. Hollow thermoresponsive microgels // *Small*. 2005. Vol. 1, № 4. P. 416–421.
59. Dubbert J., Honold T., Pedersen J.S., Radulescu A., Drechsler M., Karg M., Richtering W. How hollow are thermoresponsive hollow nanogels? // *Macromolecules*. 2014. Vol. 47, № 24. P. 8700–8708.
60. Song X., Bao B., Tao J., Zhao S., Han X., Liu H. Deswelling Dynamics of Thermoresponsive Microgel Capsules and Their Ultrasensitive Sensing Applications: A Mesoscopic Simulation Study // *J. Phys. Chem. C*. 2019. Vol. 123, № 3. P. 1828–1838.
61. Nickel A.C., Scotti A., Houston J.E., Ito T., Crassous J., Pedersen J.S., Richtering W. Anisotropic Hollow Microgels That Can Adapt Their Size, Shape, and Softness // *Nano Lett*. 2019. Vol. 19, № 11. P. 8161–8170.
62. Wypysek S.K., Scotti A., Alziyadi M.O., Potemkin I.I., Denton A.R., Richtering W. Tailoring the Cavity of Hollow Polyelectrolyte Microgels // *Macromol. Rapid Commun*. 2020. Vol. 41, № 1. P. 1900422.
63. Schmid A.J., Dubbert J., Rudov A.A., Pedersen J.S., Lindner P., Karg M., Potemkin I.I., Richtering W. Multi-shell hollow nanogels with responsive shell

- permeability // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6, № 1. P. 22736.
64. Brugnoli M., Scotti A., Rudov A.A., Gelissen A.P.H., Caumanns T., Radulescu A., Eckert T., Pich A., Potemkin I.I., Richtering W. Swelling of a Responsive Network within Different Constraints in Multi-Thermosensitive Microgels // *Macromolecules*. 2018. Vol. 51, № 7. P. 2662–2671.
  65. Lone S., Cheong I.W. Fabrication of polymeric Janus particles by droplet microfluidics // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4, № 26. P. 13322–13333.
  66. Krüger A.J.D., Bakirman O., Guerzoni L.P.B., Jans A., Gehlen D.B., Rommel D., Haraszti T., Kuehne A.J.C., De Laporte L. Compartmentalized Jet Polymerization as a High-Resolution Process to Continuously Produce Anisometric Microgel Rods with Adjustable Size and Stiffness // *Adv. Mater.* 2019. Vol. 31, № 49. P. 1903668.
  67. Wolff H.J.M., Linkhorst J., Göttlich T., Savinsky J., Krüger A.J.D., De Laporte L., Wessling M. Soft temperature-responsive microgels of complex shape in stop-flow lithography // *Lab Chip*. 2020. Vol. 20, № 2. P. 285–295.
  68. Lu F., Lin X., Wu Q., Zhou B., Lan R., Zhou S., Wu W. Observation of Unusual Thermoresponsive Volume Phase Transition Behavior of Cubic Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels // *ACS Macro Lett.* 2020. Vol. 9, № 2. P. 266–271.
  69. Xu W., Rudov A., Oppermann A., Wypysek S., Kather M., Schroeder R., Richtering W., Potemkin I.I., Wöll D., Pich A. Synthesis of Polyampholyte Janus-like Microgels by Coacervation of Reactive Precursors in Precipitation Polymerization // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2020. Vol. 59, № 3. P. 1248–1255.
  70. Xia X., Hu Z. Synthesis and Light Scattering Study of Microgels with Interpenetrating Polymer Networks // *Langmuir*. 2004. Vol. 20, № 6. P. 2094–2098.
  71. Zhang B., Tang H., Wu P. The unusual volume phase transition behavior of the poly(N-isopropylacrylamide)-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) interpenetrating polymer network microgel: Different roles in different stages // *Polym. Chem.* 2014. Vol. 5, № 20. P. 5967–5977.

72. Nigro V., Angelini R., Bertoldo M., Bruni F., Ricci M.A., Ruzicka B. Dynamical behavior of microgels of interpenetrated polymer networks // *Soft Matter*. 2017. Vol. 13, № 30. P. 5185–5193.
73. Rudyak V.Y., Gavrilov A.A., Kozhunova E.Y., Chertovich A. V. Shell-corona microgels from double interpenetrating networks // *Soft Matter*. 2018. Vol. 14, № 15. P. 2777–2781.
74. Style R.W., Isa L., Dufresne E.R. Adsorption of soft particles at fluid interfaces // *Soft Matter*. 2015. Vol. 11, № 37. P. 7412–7419.
75. Camerin F., Fernández-Rodríguez M.Á., Rovigatti L., Antonopoulou M.N., Gnan N., Ninarello A., Isa L., Zaccarelli E. Microgels Adsorbed at Liquid-Liquid Interfaces: A Joint Numerical and Experimental Study // *ACS Nano*. 2019. Vol. 13, № 4. P. 4548–4559.
76. Bochenek S., Scotti A., Ogieglo W., Fernández-Rodríguez M.Á., Schulte M.F., Gumerov R.A., Bushuev N. V., Potemkin I.I., Wessling M., Isa L., Richtering W. Effect of the 3D Swelling of Microgels on Their 2D Phase Behavior at the Liquid-Liquid Interface // *Langmuir*. 2019. Vol. 35, № 51. P. 16780–16792.
77. Destribats M., Lapeyre V., Wolfs M., Sellier E., Leal-Calderon F., Ravaine V., Schmitt V. Soft microgels as Pickering emulsion stabilisers: Role of particle deformability // *Soft Matter*. 2011. Vol. 7, № 17. P. 7689–7698.
78. Geisel K., Rudov A.A., Potemkin I.I., Richtering W. Hollow and Core-Shell Microgels at Oil-Water Interfaces: Spreading of Soft Particles Reduces the Compressibility of the Monolayer // *Langmuir*. 2015. Vol. 31, № 48. P. 13145–13154.
79. Romyantsev A.M., Gumerov R.A., Potemkin I.I. A polymer microgel at a liquid-liquid interface: Theory: vs. computer simulations // *Soft Matter*. 2016. Vol. 12, № 32. P. 6799–6811.
80. Bushuev N. V., Gumerov R.A., Bochenek S., Pich A., Richtering W., Potemkin I.I. Compression and Ordering of Microgels in Monolayers Formed at Liquid-Liquid Interfaces: Computer Simulation Studies // *ACS Appl. Mater.*

- Interfaces. 2020. Vol. 12, № 17. P. 19903–19915.
81. Scotti A., Bochenek S., Brugnoli M., Fernandez-Rodriguez M.A., Schulte M.F., Houston J.E., Gelissen A.P.H., Potemkin I.I., Isa L., Richtering W. Exploring the colloid-to-polymer transition for ultra-low crosslinked microgels from three to two dimensions // *Nat. Commun.* 2019. Vol. 10, № 1. P. 1–8.
  82. Gumerov R.A., Romyantsev A.M., Rudov A.A., Pich A., Richtering W., Möller M., Potemkin I.I. Mixing of Two Immiscible Liquids within the Polymer Microgel Adsorbed at Their Interface // *ACS Macro Lett.* 2016. Vol. 5, № 5. P. 612–616.
  83. Gumerov R.A., Filippov S.A., Richtering W., Pich A., Potemkin I.I. Amphiphilic microgels adsorbed at oil-water interfaces as mixers of two immiscible liquids // *Soft Matter.* 2019. Vol. 15, № 19. P. 3978–3986.
  84. Monteux C., Marlière C., Paris P., Pantoustier N., Sanson N., Perrin P. Poly(N-isopropylacrylamide) microgels at the oil-water interface: Interfacial properties as a function of temperature // *Langmuir.* 2010. Vol. 26, № 17. P. 13839–13846.
  85. Pinaud F., Geisel K., Massé P., Catargi B., Isa L., Richtering W., Ravaine V., Schmitt V. Adsorption of microgels at an oil-water interface: Correlation between packing and 2D elasticity // *Soft Matter.* 2014. Vol. 10, № 36. P. 6963–6974.
  86. Scheidegger L., Fernández-Rodríguez M.Á., Geisel K., Zanini M., Elnathan R., Richtering W., Isa L. Compression and deposition of microgel monolayers from fluid interfaces: Particle size effects on interface microstructure and nanolithography // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19, № 13. P. 8671–8680.
  87. Choudhury C.K., Palkar V., Kuksenok O. Computational Design of Nanostructured Soft Interfaces: Focus on Shape Changes and Spreading of Cubic Nanogels // *Langmuir.* 2020. Vol. 36, № 25. P. 7109–7123.
  88. Gavrilov A.A., Richtering W., Potemkin I.I. Polyelectrolyte Microgels at a

- Liquid-Liquid Interface: Swelling and Long-Range Ordering // *J. Phys. Chem. B*. 2019. Vol. 123, № 40. P. 8590–8598.
89. Nerapusri V., Keddie J.L., Vincent B., Bushnak I.A. Absorption of cetylpyridinium chloride into poly(N-isopropylacrylamide)- based microgel particles, in dispersion and as surface-deposited monolayers // *Langmuir*. 2007. Vol. 23, № 19. P. 9572–9577.
90. Schimka S., Lomadze N., Rabe M., Kopyshv A., Lehmann M., Von Klitzing R., Romyantsev A.M., Kramarenko E.Y., Santer S. Photosensitive microgels containing azobenzene surfactants of different charges // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19, № 1. P. 108–117.
91. Morris G.E., Vincent B., Snowden M.J. The interaction of thermosensitive, anionic microgels with metal ion solution species // *Prog. Colloid Polym. Sci.* 1997. Vol. 105. P. 16–22.
92. Thies S., Simon P., Zelenina I., Mertens L., Pich A. In Situ Growth and Size Regulation of Single Gold Nanoparticles in Composite Microgels // *Small*. 2018. Vol. 14, № 51. P. 1803589.
93. Berger S., Singh R., Sudha J.D., Adler H.J., Pich A. Microgel/clay nanohybrids as responsive scavenger systems // *Polymer (Guildf)*. 2010. Vol. 51, № 17. P. 3829–3835.
94. Parasuraman D., Serpe M.J. Poly (N-isopropylacrylamide) microgels for organic dye removal from water // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2011. Vol. 3, № 7. P. 2732–2737.
95. Kureha T., Sato T., Suzuki D. Relationship between temperature-induced changes in internal microscopic structures of poly(N -isopropylacrylamide) microgels and organic dye uptake behavior // *Langmuir*. 2014. Vol. 30, № 29. P. 8717–8725.
96. Backes S., Witt M.U., Roeben E., Kuhrts L., Aleed S., Schmidt A.M., Von Klitzing R. Loading of PNIPAM Based Microgels with CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles and Their Magnetic Response in Bulk and at Surfaces // *J. Phys. Chem. B*. 2015. Vol. 119, № 36. P. 12129–12137.

97. Gelissen A.P.H., Scotti A., Turnhoff S.K., Janssen C., Radulescu A., Pich A., Rudov A.A., Potemkin I.I., Richtering W. An anionic shell shields a cationic core allowing for uptake and release of polyelectrolytes within core-shell responsive microgels // *Soft Matter*. 2018. Vol. 14, № 21. P. 4287–4299.
98. Johansson C., Gernandt J., Bradley M., Vincent B., Hansson P. Interaction between lysozyme and colloidal poly(NIPAM-co-acrylic acid) microgels // *J. Colloid Interface Sci.* 2010. Vol. 347, № 2. P. 241–251.
99. Sandzhieva A. V., Sybachin A. V., Zaborova O. V., Ballauff M., Yaroslavov A.A. Cationic colloid–anionic liposome–protein ternary complex: formation, properties, and biomedical importance // *Mendeleev Commun.* 2018. Vol. 28, № 3. P. 326–328.
100. Xu W., Rudov A.A., Schroeder R., Portnov I. V., Richtering W., Potemkin I.I., Pich A. Distribution of Ionizable Groups in Polyampholyte Microgels Controls Interactions with Captured Proteins: From Blockade and “levitation” to Accelerated Release // *Biomacromolecules*. 2019. Vol. 20, № 4. P. 1578–1591.
101. Watanabe T., Nishizawa Y., Minato H., Song C., Murata K., Suzuki D. Hydrophobic Monomers Recognize Microenvironments in Hydrogel Microspheres during Free-Radical-Seeded Emulsion Polymerization // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2020. Vol. 59, № 23. P. 8849–8853.
102. Richtering W., Potemkin I.I., Rudov A.A., Sellge G., Trautwein C. Could multiresponsive hollow shell-shell nanocontainers offer an improved strategy for drug delivery? // *Nanomedicine*. 2016. Vol. 11, № 22. P. 2879–2883.
103. Smeets N.M.B., Hoare T. Designing responsive microgels for drug delivery applications // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2013. Vol. 51, № 14. P. 3027–3043.
104. Xing Z., Wang C., Yan J., Zhang L., Li L., Zha L. Dual stimuli responsive hollow nanogels with IPN structure for temperature controlling drug loading and pH triggering drug release // *Soft Matter*. 2011. Vol. 7, № 18. P. 7992–7997.
105. Nur H., Snowden M.J., Cornelius V.J., Mitchell J.C., Harvey P.J., Benée L.S.

- Colloidal microgel in removal of water from biodiesel // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2009. Vol. 335, № 1–3. P. 133–137.
106. Bradley M., Ramos J., Vincent B. Equilibrium and kinetic aspects of the uptake of poly(ethylene oxide) by copolymer microgel particles of N-isopropylacrylamide and acrylic acid // *Langmuir*. 2005. Vol. 21, № 4. P. 1209–1215.
107. Sigolaeva L. V., Gladyr S.Y., Gelissen A.P.H., Mergel O., Pergushov D. V., Kurochkin I.N., Plamper F.A., Richtering W. Dual-stimuli-sensitive microgels as a tool for stimulated spongelike adsorption of biomaterials for biosensor applications // *Biomacromolecules*. 2014. Vol. 15, № 10. P. 3735–3745.
108. Lai W.F., Susha A.S., Rogach A.L. Multicompartment Microgel Beads for Co-Delivery of Multiple Drugs at Individual Release Rates // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. Vol. 8, № 1. P. 871–880.
109. Tian Y., Grishkewich N., Bromberg L., Hatton T.A., Tam K.C. Cross-linked Pluronic-g-Polyacrylic acid microgel system for the controlled release of doxorubicin in pharmaceutical formulations // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2017. Vol. 114. P. 230–238.
110. Mihalko E.P., Huang K., Sproul E.P., Cheng K., Brown A.C. Targeted treatment of ischemic and fibrotic complications of myocardial infarction using a dual-delivery microgel therapeutic // *Trans. Annu. Meet. Soc. Biomater. Annu. Int. Biomater. Symp.* 2019. Vol. 40, № 8. P. 440.
111. Dirksen M., Dargel C., Meier L., Brändel T., Hellweg T. Smart microgels as drug delivery vehicles for the natural drug aescin: uptake, release and interactions // *Colloid Polym. Sci.* 2020. Vol. 298, № 6. P. 505–518.
112. Jin L., Sun Q., Xu Q., Xu Y. Adsorptive removal of anionic dyes from aqueous solutions using microgel based on nanocellulose and polyvinylamine // *Bioresour. Technol.* 2015. Vol. 197. P. 348–355.
113. Naseem K., Hussain Farooqi Z., Zia Ur Rehman M., Atiq Ur Rehman M., Ghufuran M. Microgels as efficient adsorbents for the removal of pollutants from aqueous medium // *Rev. Chem. Eng.* 2019. Vol. 35, № 2. P. 285–309.



114. Borrmann R., Palchyk V., Pich A., Rueping M. Reversible Switching and Recycling of Adaptable Organic Microgel Catalysts (Microgelzymes) for Asymmetric Organocatalytic Desymmetrization // *ACS Catal.* 2018. Vol. 8, № 9. P. 7991–7996.
115. Tan K.H., Xu W., Stefka S., Demco D.E., Kharandiuk T., Ivasiv V., Nebesnyi R., Petrovskii V.S., Potemkin I.I., Pich A. Selenium-Modified Microgels as Bio-Inspired Oxidation Catalysts // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2019. Vol. 58, № 29. P. 9791–9796.
116. Wiese S., Spiess A.C., Richtering W. Microgel-stabilized smart emulsions for biocatalysis // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2013. Vol. 52, № 2. P. 576–579.
117. Jiang H., Liu L., Li Y., Yin S., Ngai T. Inverse Pickering Emulsion Stabilized by Binary Particles with Contrasting Characteristics and Functionality for Interfacial Biocatalysis // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. Vol. 12, № 4. P. 4989–4997.
118. Brugger B., Rosen B.A., Richtering W. Microgels as stimuli-responsive stabilizers for emulsions // *Langmuir.* 2008. Vol. 24, № 21. P. 12202–12208.
119. Wiese S., Tsvetkova Y., Daleiden N.J.E., Spieß A.C., Richtering W. Microgel stabilized emulsions: Breaking on demand // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2016. Vol. 495. P. 193–199.
120. Rey B.M., Elnathan R., Ditcovski R., Geisel K., Zanini M., Fernandez-Rodriguez M.A., Naik V. V., Frutiger A., Richtering W., Ellenbogen T., Voelcker N.H., Isa L. Fully Tunable Silicon Nanowire Arrays Fabricated by Soft Nanoparticle Templating // *Nano Lett.* 2016. Vol. 16, № 1. P. 157–163.
121. Volk K., Deißbeck F., Mandal S., Löwen H., Karg M. Moiré and honeycomb lattices through self-assembly of hard-core/soft-shell microgels: Experiment and simulation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. Vol. 21, № 35. P. 19153–19162.
122. Sigolaeva L. V., Mergel O., Evtushenko E.G., Gladyr S.Y., Gelissen A.P.H., Pergushov D. V., Kurochkin I.N., Plamper F.A., Richtering W. Engineering Systems with Spatially Separated Enzymes via Dual-Stimuli-Sensitive

- Properties of Microgels // *Langmuir*. 2015. Vol. 31, № 47. P. 13029–13039.
123. Sigolaeva L. V., Gladyr S.Y., Mergel O., Gelissen A.P.H., Noyong M., Simon U., Pergushov D. V., Kurochkin I.N., Plamper F.A., Richtering W. Easy-Preparable Butyrylcholinesterase/Microgel Construct for Facilitated Organophosphate Biosensing // *Anal. Chem.* 2017. Vol. 89, № 11. P. 6091–6098.
124. Keskin D., Mergel O., Van Der Mei H.C., Busscher H.J., Van Rijn P. Inhibiting Bacterial Adhesion by Mechanically Modulated Microgel Coatings // *Biomacromolecules*. 2019. Vol. 20, № 1. P. 243–253.
125. Menne D., Pitsch F., Wong J.E., Pich A., Wessling M. Temperature-modulated water filtration using microgel-functionalized hollow-fiber membranes // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2014. Vol. 53, № 22. P. 5706–5710.
126. Lohaus T., de Wit P., Kather M., Menne D., Benes N.E., Pich A., Wessling M. Tunable permeability and selectivity: Heatable inorganic porous hollow fiber membrane with a thermo-responsive microgel coating // *J. Memb. Sci.* 2017. Vol. 539. P. 451–457.
127. Hoogerbrugge P.J., Koelman J.M.V.A. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics // *Epl.* 1992. Vol. 19, № 3. P. 155–160.
128. Espanol P., Warren P. Statistical mechanics of dissipative particle dynamics. // *Epl.* 1995. Vol. 30, № 4. P. 191–196.
129. Groot R.D., Warren P.B. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 107, № 11. P. 4423–4435.
130. Groot R.D., Rabone K.L. Mesoscopic simulation of cell membrane damage, morphology change and rupture by nonionic surfactants // *Biophys. J.* 2001. Vol. 81, № 2. P. 725–736.
131. Lindvig T., Michelsen M.L., Kontogeorgis G.M. A Flory-Huggins model based on the Hansen solubility parameters // *Fluid Phase Equilib.* 2002. Vol. 203, № 1–2. P. 247–260.

132. Van Krevelen D.W., Te Nijenhuis K. Properties of Polymers. 4th ed. 2009.
133. Yong X., Kuksenok O., Matyjaszewski K., Balazs A.C. Harnessing interfacially-active nanorods to regenerate severed polymer gels // Nano Lett. 2013. Vol. 13, № 12. P. 6269–6274.
134. Scotti A., Brugnoli M., Rudov A.A., Houston J.E., Potemkin I.I., Richtering W. Hollow microgels squeezed in overcrowded environments // J. Chem. Phys. 2018. Vol. 148, № 17. P. 174903.
135. Schulte M.F., Scotti A., Gelissen A.P.H., Richtering W., Mourran A. Probing the Internal Heterogeneity of Responsive Microgels Adsorbed to an Interface by a Sharp SFM Tip: Comparing Core-Shell and Hollow Microgels // Langmuir. 2018. Vol. 34, № 14. P. 4150–4158.