

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Буглакова Александра Игоревича

на тему: «Компьютерное моделирование самосборки супрамолекулярных структур амфифильных гомополимеров» по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения»

Одним из фундаментальных свойств полимеров является их способность образовывать сложные надмолекулярные структуры. Понимание механизмов, ответственных за возникновение той или иной пространственной структуры и определение ее области стабильности является важнейшей задачей науки о полимерах, имеющей также большое прикладное значение, например, когда речь заходит о создании новых функциональных материалов. Диссертационная работа Буглакова Александра Игоревича посвящена моделированию структур, формируемых регулярными амфифильными макромолекулами в различных растворителях. Предполагается, что амфифильность присутствует на уровне одного мономерного звена. В работе используются методы компьютерного моделирования, основанные на диссипативной динамике частиц. Автором получены интересные результаты по влиянию параметров взаимодействия и состава раствора на морфологию как изолированных агрегатов, так и непрерывных фаз. Результаты позволяют объяснить структуру агрегатов, наблюдаемых экспериментально в растворах амфифильных цепей. Проблематика работы находится в русле современного развития науки о полимерах и, безусловно, является *актуальной*.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы, содержащего 115 наименований. Во введении автор обосновывает актуальность темы диссертации, формулирует цели и задачи работы, а также полученные в ходе ее выполнения результаты и их научную новизну. Кроме того, кратко обсуждается возможность практического применения результатов. Первая глава посвящена обзору литературы, а в трех последующих главах представлены оригинальные результаты автора.

В начале первой главы автор обсуждает механизмы, приводящие к образованию надмолекулярных структур. Затем дается определение амфифильных макромолекул и выделяется важный класс амфифильных гомополимеров - макромолекул, у которых мономерные звенья содержат как гидрофобные, так и гидрофильные группы. Приводятся примеры таких полимеров и структуры, которые они образуют и которые наблюдаются в

эксперименте. Среди них выделяются различные типы мицелл и везикул, разветвленные агрегаты, а также более сложные структуры. Обсуждается их возможное практическое применение. Специальное внимание уделяется влиянию на структуру агрегатов смешанных растворителей. Далее описаны методы компьютерного моделирования, используемые при исследовании амфифильных гомополимеров и полученные на их основе результаты. В целом обзор написан ясно и дает общее представление о современных достижениях в области пространственной организации амфифильных макромолекул.

Во второй главе исследуется конформационное поведение одиночного амфифильного гомополимера, состоящего из $N=512$ мономерных звеньев, в различных растворителях. Мономерное звено моделируется связанными в гантель частицами А и В, между которыми существует отталкивание, при этом частицы А составляют остов цепи. Рассмотрены случаи, когда растворитель является селективным для основной цепи, для боковых привесок, а также смесь этих двух растворителей. Показано, что в растворителе, селективном по отношению к основной цепи, происходит образование компактной мультидоменной глобулы, в которой ядра доменов состоят из боковых привесок, а между ними находится гидрофильная основная цепь. Притяжение между доменами автор объясняет увеличением ориентационной энтропии за счет обмена соседних доменов боковыми группами. В случае растворителя, селективного для боковых групп, макромолекула формирует разветвленную структуру. Эта структура имеет форму ожерелья, в которой домены состоят из основной цепи и окружены боковыми привесками. Интересные результаты получены при изучении амфифильных гомополимеров в смешанном растворителе. Автор рассматривает отдельно случаи совместимых и несовместимых растворителей. Показано, что при увеличении доли одного из совместимых растворителей переход между мультидоменной глобулой и разветвленной структурой происходит через клубковую конформацию. В случае добавления небольшого количества несовместимого растворителя в раствор, содержащий мультидоменную глобулу или разветвленную структуру, этот растворитель начинает адсорбироваться доменами, что приводит к их набуханию и последующему слиянию с образованием новых морфологий.

В третьей главе изучаются равновесные структуры, образующиеся в разбавленных растворах амфифильных макромолекул, где полимерные цепи содержат $N=32$ мономера. Автор рассматривает два вида растворителя, а именно селективный для основной цепи и селективный для боковых привесок. Главный результат главы состоит в построении диаграмм морфологического состояния раствора, где в качестве координат использованы

параметры взаимодействия основной цепи с растворителем a_{AS} и боковой группы с растворителем a_{BS} . Были обнаружены и описаны разнообразные агрегаты, включая сферические и цилиндрические мицеллы и везикулы, многослойные везикулы, а также разветвленные агрегаты и гелеобразные частицы. Определены их характеристики и области стабильности.

Четвертая глава посвящена изучению фибриллярных гелей, формируемых амфифильными цепями в однокомпонентном и двухкомпонентном растворителе. Рассматриваются случаи как линейных, так и кольцевых макромолекул. Глава содержит два раздела. В первом разделе рассматриваются концентрированные растворы амфифильных полимеров в растворителе, селективным для боковых цепей. Показано, что при хорошей совместимости боковых групп с растворителем в растворе образуется большое количество изолированных мицелл сферической и цилиндрической формы. По мере ухудшения качества растворителя для боковых групп (увеличения параметра a_{BS}) происходит рост длины мицелл, которые затем собираются в единый фибриллярный гель. При этом формирование геля в растворе линейных цепей происходит при меньшем значении параметра взаимодействия a_{BS} , чем для кольцевых цепей. Последующее ухудшение качества растворителя приводит к формированию бислоев, так что фибриллярный гель существует в очень ограниченной области. Показано, что качество растворителя и тип цепи сильно влияют на размер пор в геле и практически не влияют на диаметр фибрилл. Размер пор также зависит от концентрации полимера. Во втором разделе рассматривается поведение амфифильных полимеров в смеси хорошего и селективного растворителей. Здесь представлена диаграмма морфологического состояния разбавленного раствора, где в качестве координат выступает параметр взаимодействия между растворителями и параметр состава растворителя. Определены области стабильности сферических и цилиндрических мицелл, а также неразветвленных и разветвленных червеобразных структур. Далее рассмотрено образование фибриллярного геля в смеси растворителей при большой концентрации полимера. Подробно проанализировано влияние параметров взаимодействия между растворителями на структуру геля.

В целом работа производит хорошее впечатление, в изложении материала прослеживается логическая связь, получено и описано множество структур, формируемых амфифильными гомополимерами, подробно проанализирована роль растворителя. Буглаков А.И. продемонстрировал хороший уровень понимания физики исследуемых систем, эффективно используя при этом современные компьютерные методы. В работе демонстрируется соответствие между структурами, полученными в результате

компьютерных расчетов и наблюдаемых в эксперименте. Это обеспечивает **достоверность** полученных результатов и **обоснованность** основных выводов диссертации. Результаты работы опубликованы в престижных журналах и докладывались на научных конференциях. Автор работы показал хорошее владение современными методами и представлениями физики и химии высокомолекулярных соединений, умение формулировать и решать задачи, анализировать полученные результаты.

В представленной к защите диссертации Буглаков А.И. решил ряд важных и интересных задач, и к ней нет претензий по существу, однако по работе имеются некоторые замечания и вопросы:

1. При обсуждении ориентации гантелей относительно центра масс доменов, возникающих в пространственных структурах одиночных цепей, необходимо указать направление оси, относительно которой отсчитывается угол ориентации.
2. При обсуждении стабильности мультидоменной рыхлой глобулы, которая формируется в селективном для основной цепи растворителе, следовало бы более подробно остановиться на механизме притяжения между доменами, а не ограничиваться только ссылкой на соответствующую статью.
3. В обзоре литературы отсутствует ссылка на важную с моей точки зрения работу: Maresov E.A., Semenov A.N. // *Mesoglobule Morphologies of Amphiphilic Polymers*, *Macromolecules*. 2008. V. 41. P. 9439, DOI: 10.1021/ma801260g, в которой анализируется аналогичная модель амфифильных макромолекул с использованием аналитических методов. Было бы интересно и полезно сравнить полученные в этой работе результаты с результатами компьютерных расчетов, а также использовать при анализе найденных пространственных структур такие феноменологические параметры, как поверхностное натяжение и упругие модули, связанные с кривизной поверхности.
4. По результатам главы 4 встает закономерный вопрос о симметрии фибриллярных гелей. Можно ли на основе полученных в диссертации данных определить, являются ли они поверхностями постоянной кривизны? Для более глубокого понимания пространственной структуры объектов, формируемых амфифильными цепями, следовало бы также вычислить и проанализировать структурный фактор.

Отмеченные недостатки, однако, не влияют на общую положительную оценку работы. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» (по физико-математическим наукам), удовлетворяет критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова, а также оформлена согласно п. 3.1 этого Положения. Автореферат правильно отражает содержание

диссертации. Соискатель Буглаков Александр Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории реологии полимеров № 11
ИНХС РАН

Субботин Андрей Валентинович

Контактные данные:

тел.: 7(495) 9554320, e-mail: subbotin@ips.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.06 – «высокомолекулярные соединения»

Адрес места работы:

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской
Академии Наук, лаборатория реологии полимеров № 11
Тел.: (495)9554201; e-mail: director@ips.ac.ru

Подпись сотрудника ИНХС РАН

А.В. Субботина удостоверяю:

Ученый секретарь ИНХС РАН

д.х.н., доцент

И. Костина

2012