

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Гумеров Рустам Анрикович

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕТЧАТЫХ И
РАЗВЕТВЛЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ
И НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ**

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 – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Микрогели.....	10
1.1.1 Основные физические свойства.....	10
1.1.2 Стабилизационные свойства.....	14
1.2 Древоподобные полимеры	20
1.2.1 Особенности молекулярной архитектуры	20
1.2.2 Поведение в растворе и на поверхности.....	23
1.2.3 Сравнение древоподобных полимеров с другими молекулярными объектами.....	27
1.3 Метод диссипативной динамики частиц	28
Выводы по главе 1	33
Глава 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ МИКРОГЕЛЯ В РАСТВОРЕ И НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ.....	35
2.1 Сопоставление параметров моделирования с физическими величинами.	35
2.2 Модели молекул микрогеля и параметры систем.....	38
2.3 Поведение в однокомпонентном растворителе	41
2.4 Адсорбция на межфазной границе	44
2.5 Экспериментальные данные	46
Выводы по главе 2.....	50
Глава 3. ИЗУЧЕНИЕ СМЕШИВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ ВНУТРИ МОЛЕКУЛ МИКРОГЕЛЯ НА ГРАНИЦАХ ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ	51
3.1 Модели молекул и параметры систем.....	51
3.2 Эффект смешиваемости жидкостей	53
3.3 Влияние совместимости жидкостей на размеры микрогелей	62
3.4 Сравнение результатов моделирования с теоретическими расчетами.....	68
Выводы по главе 3.....	70
Глава 4. ИЗУЧЕНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ ДРЕВОПОДОБНЫХ СОПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ И НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ	71
4.1 Модели молекул и параметры систем.....	71
4.2 Поведение в растворе.....	75

4.2.1	Одиночные молекулы	75
4.2.2	Агрегация в селективном растворителе.....	79
4.3	Поведение на межфазной границе	83
4.3.1	Одиночные молекулы	83
4.3.2	Кинетика адсорбции	88
4.3.3	Равновесные структуры.....	91
	Выводы по главе 4.....	97
	ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	98
	БЛАГОДАРНОСТИ	100
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	101
	СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	102
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	104

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Функциональные полимеры, высокочувствительные к внешним воздействиям, находят все большее применение в различных областях техники и медицины.

Значительным технологическим потенциалом обладают микрогели – макромолекулярные объекты размером от нескольких десятков нанометров до нескольких микрон, имеющие сетчатую структуру и содержащие в себе растворитель. Одним из важных свойств микрогелей является их способность существенно изменять свои размеры (набухать и коллапсировать) при незначительном изменении внешних условий (температуры, pH и др.). Благодаря этому мягкие, проницаемые и чувствительные к внешним воздействиям микрогели могут быть использованы для эффективной стабилизации микро- и наноэмульсий путем адсорбции на межфазных границах и являются «умной» альтернативой твердым коллоидным частицам. В получаемых эмульсиях межфазные границы оказываются проницаемыми для низкомолекулярных веществ, а размер капель эмульсии, их стабильность, а также возможность разрушения эмульсий могут контролироваться извне. В последнее время появилось большое количество экспериментальных работ, посвященных стабилизационным свойствам микрогелей. Однако теоретических исследований подобных систем практически не проводилось. В частности, не до конца остается понятным, как характеристики интересующих макромолекул, такие как плотность сшивки, молекулярный вес и растворимость в разных жидкостях, влияют на их адсорбцию на межфазные границы. Помимо этого, возникает вопрос: поскольку микрогели проницаемы, то возможно ли смешивание несовместимых жидкостей внутри микрогеля после его адсорбции на границе раздела сред?

Научный интерес представляют также сополимеры с древовидной структурой. Данный вид полимеров, относящийся к классу дендритных

макромолекул, отличаются высоким молекулярным весом (как у сверхразветвленных полимеров) и регулярностью ветвления (как у дендримеров). Размеры древовидных полимеров высоких генераций, ввиду их разветвленности, могут быть сравнимы с размерами микрогелей. При этом распределение точек ветвления древовидных полимеров характеризуется отсутствием циклов и радиальной перколяцией, в то время как для микрогелей характерны циклическая сетчатая структура и трехмерное распределение сшивок. Кроме того, благодаря амфифильности сополимеров древовидной структуры существует возможность создания систем с низкой агрегационной способностью макромолекул, которая подавляется в селективных растворителях за счет формирования мономолекулярных мицелл. Рассматриваемые системы могут также использоваться в качестве эффективных стабилизаторов мелкодисперсных эмульсий ввиду высокой скорости адсорбции макромолекул на межфазные границы. Однако, несмотря на обнаруживаемые в экспериментах адсорбционные свойства молекул древовидных сополимеров в растворе и на межфазных границах, количество экспериментальных работ остается небольшим, количество теоретических работ – исчезающе малым, а само явление – малоизученным и не вполне обоснованным.

Таким образом, на основании вышеизложенного, можно заключить, что изучение эффектов, связанных с поведением молекул микрогелей и древовидных сополимеров в растворе и на межфазных границах, является актуальной задачей.

Цель и задачи исследования

Целью работы является изучение стабилизационных свойств микрогелей и древовидных сополимеров методами компьютерного моделирования.

Цель диссертационной работы достигается решением следующих **задач**:

1. Изучение поведения одиночных молекул микрогелей с различной плотностью сшивки в однокомпонентном растворителе и при адсорбции на межфазных границах двух жидкостей.

2. Изучение смешиваемости жидкостей внутри микрогелей, адсорбированных на межфазной границе двух несмешивающихся жидкостей.

3. Исследование структуры одиночных макромолекул древовидных сополимеров с архитектурой «ядро-оболочка-корона» различной генерации в растворах и на межфазной границе.

4. Изучение агрегации макромолекул древовидных сополимеров в селективном растворителе и на межфазной границе, а также сравнительный анализ кинетики их адсорбции на межфазную границу.

Научная новизна

1. Методами компьютерного моделирования изучены подвижность одиночных молекул микрогеля в однокомпонентном растворителе и динамика их растекания на межфазной жидкой границе в зависимости от плотности сшивки. Показано, что скорость растекания молекул возрастает с уменьшением плотности сшивки. Определены равновесные размеры микрогелей после растекания.

2. Впервые методами компьютерного моделирования обнаружено, что внутри плотносшитых молекул микрогеля, расположенных на межфазной границе двух несмешивающихся жидкостей, возможно существование однородной смеси жидкостей. Показано, что по мере увеличения несовместимости между жидкостями внутри рассматриваемых макромолекул происходит локальное фазовое разделение, а распределение плотности звеньев микрогеля становится неоднородным.

3. Выявлена немонотонность набухания молекул микрогеля при ухудшении совместимости между жидкостями. Показано, что в случае слабой несовместимости между жидкостями молекулы микрогеля набухают изотропно. Далее, при умеренной несовместимости возникает анизотропия набухания, а сам размер частиц уменьшается. При сильной несовместимости

степень анизотропии непрерывно возрастает, что сопровождается растеканием микрогеля по межфазной границе.

4. Впервые методами компьютерного моделирования были изучены молекулы древовидных сополимеров с архитектурой «ядро-оболочка-корона» трех последовательных поколений в растворителе. Установлено, что в зависимости от первичной архитектуры одиночные разветвленные молекулы в селективном растворителе могут иметь как морфологию «ядро-корона», так и многоядерную структуру. Показано, что при агрегации в растворе возможно существование мономолекулярных мицелл в широком диапазоне концентраций.

5. Изучена адсорбция молекул древовидных сополимеров на межфазной границе. Обнаружено, что адсорбция одиночных макромолекул приводит не только к их растеканию по поверхности, но и к сегрегации амфифильных блоков. В зависимости от характера взаимодействия между мономерными звеньями на межфазной границе могут быть сформированы янусоподобные, неоднородные (доменные) или наносегрегированные структуры. Показано, что самоорганизация разветвленных молекул на границе раздела жидкостей может привести к образованию как рыхлых, так и плотных монослоев, которые могут быть однородными или наноструктурированными.

Теоретическая и практическая значимость работы

Значимость данной работы обусловлена тем, что полученные результаты объясняют физические причины поведения конкретных систем и могут быть применены для решения практических задач. Определение влияния характеристик молекул микрогеля на смешиваемость жидкостей важно для получения стабильных микроэмульсий, перспективных для межфазного катализа. Изучение древовидных сополимеров позволит более детально понять конформации амфифильных молекул для их потенциального применения в качестве наноконтейнеров для адресной доставки лекарств,

основ для создания наночастиц различной формы, а также в качестве стабилизаторов эмульсий.

Достоверность результатов

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

Личный вклад

Все результаты диссертационной работы были получены автором лично: выполнено компьютерное моделирование сложных полимерных систем, разработаны программные средства по инициализации моделей и по обработке результатов, сопоставление результатов с теоретическими и экспериментальными данными.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих международных и всероссийских научных конференциях: XXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2014» (г. Москва, 2014), Лекциях по интерактивным материалам 2014 (г. Ахен, Германия, 2014), Европейском полимерном конгрессе «EPF–2015» (г. Дрезден, Германия, 2015), 4-м Международном симпозиуме по теории компьютерному моделированию полимеров (г. Галле, Германия, 2015), Международном симпозиуме по амфифильным полимерам, сеткам, гелям и мембранам (г. Будапешт, Венгрия, 2015), Европейской полимерной конференции «EUPOS 2016» по блок-сополимерам для нанотехнологичных приложений (к. Гарньяно, Италия, 2016), XXII Братиславской международной конференции по макромолекулам «ВIMас 2016» (г. Братислава, Словакия, 2016), VII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры–2017» (г. Москва, 2017), 9-м Международном симпозиуме «Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах» (г. Санкт-Петербург, Петергоф, 2017).

Публикации

По теме диссертации автором опубликовано 13 научных трудов, в том числе 4 статьи в высокорейтинговых научных журналах, входящих в список Топ–25% по версии Thomson Reuters.

Структура и объем диссертации

Диссертация включает введение, четыре главы, основные выводы, благодарности, список опубликованных работ и библиографический список использованной литературы, состоящий из 110 наименований.

Работа изложена на 114 страницах, содержит 4 таблицы и 39 рисунков.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Микрогели

1.1.1 Основные физические свойства

Микрогели – класс макромолекул высокой молекулярной массы, представляющих собой трехмерную сетку, сшитую из набухших в растворителе линейных полимерных цепей [1]. В отличие от макроскопических гелей молекулы микрогеля обычно не превышают по размерам нескольких микрон и способны формировать стабильные суспензии в сплошной среде [2].

В рамках коллоидной химии микрогели рассматривают как переходное звено между молекулами полимера и твердыми коллоидными частицами [3]. С одной стороны, микрогели обладают внутренней объемной структурой, что накладывает ограничения на возможные конформации их субцепей и тем самым позволяет макромолекулам упруго взаимодействовать между собой [4]. С другой стороны, микрогели набухают в растворителе, то есть они являются лиофильными частицами – коллоидами, образующими стабильные растворы даже при высоких концентрациях. Твердые же частицы, напротив, лиофобны, поэтому для преодоления взаимного ван-дер-ваальсовского притяжения их поверхности должны быть электростатически или стерически стабилизированными. Кроме того, конформации субцепей микрогелей (следовательно, и размеры самих молекул) зависят от свойств фазы, потому гидродинамические взаимодействия со средой у твердых коллоидов и макромолекул будут также различны [5].

Большинство видов микрогелей (на основе полимеров различного химического состава) чувствительны к изменению температуры. Для дифференциации в научной литературе вводится понятие температуры объемного фазового перехода (ТФП), которая близка по значению к

критической температуре растворения (КТР) для соответствующего полимера. При температуре ниже этого значения (НКТР) молекулы полимеров будут сильно набухшими (объемная доля полимера в молекуле может быть меньше 10%), а выше – сколлапсированными вследствие возросших гидрофобных взаимодействий. Наиболее известным примером термочувствительного водорастворимого¹ микрогеля является макромолекулярная сетка на основе поли-N-изопропилакриламида (ПНИПА), впервые описанная в работе [6]. Такие частицы синтезируются методом так называемой осадительной полимеризации, где в качестве сшивателя применяется N,N'-метилен-бис-акриламид. При этом сами молекулы сшивателя реагируют быстрее основного мономера, в результате чего распределение сшивков в геле становится неоднородным, плавно спадая от центра молекулы к ее периферии (рисунок 1.1) [7, 8]. Высокая полидисперсность субцепей обуславливает различие между ТФП и НКТР. На рисунке 1.2 видно, что фазовый переход молекулы микрогеля в глобулярное состояние будет происходить постепенно и в более широком интервале температур [9]. В общем случае структура геля будет зависеть от выбора конкретного сшивателя, его концентрации и условий синтеза [10].

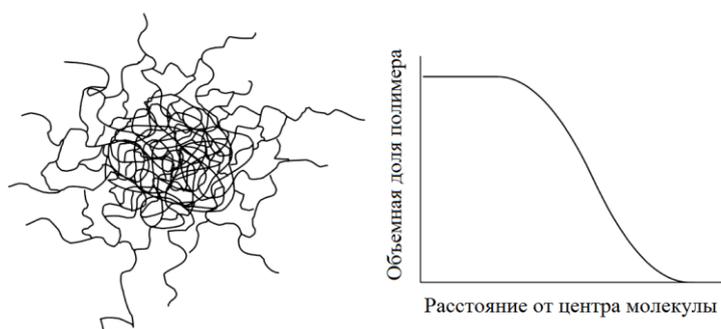


Рисунок 1.1 – Общий вид микрогелей типа «ядро-оболочка» (слева), приготовленных методом осадочной полимеризации, и их радиальное распределение плотности (справа) [8]

¹ В рамках диссертационной работы далее речь будет идти преимущественно о микрогелях на основе полимеров, растворимых в водной фазе.

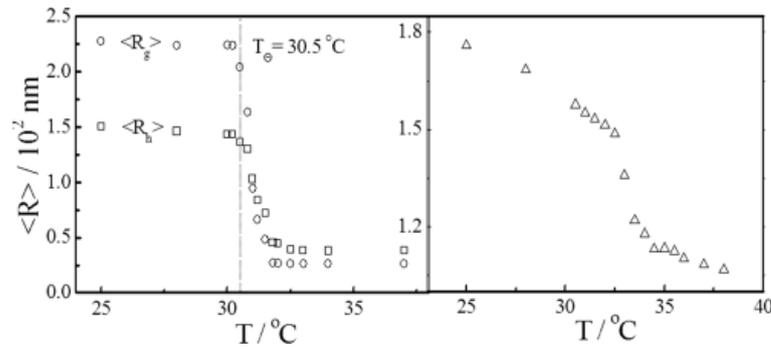


Рисунок 1.2 – Температурные зависимости гидродинамического радиуса, радиуса инерции линейных цепей ПНИПА (слева) и радиуса микрогелей из соответствующего полимера (справа) [9]

Набухание микрогелей можно описать с помощью теории Флори-Ренера, используемой для оценки плотности сшивки в полимерной системе [10]. Несмотря на то, что эта теория была разработана для макроскопических гелей, она может быть применена для всех видов полимерных сеток. Основные уравнения имеет следующий вид:

$$\ln(1-\chi) + \phi + \chi\phi^2 = \frac{\nu}{N_A} \frac{\hat{V}}{V_0} \left[\left(\frac{\phi}{2\phi_0} \right) - \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right], \quad (1.1)$$

$$\frac{\nu}{V_0} = \frac{\rho N_A}{M_C} \left(1 - \frac{2M_C}{M} \right), \quad (1.2)$$

где χ – параметр Флори-Хаггинса, характеризующий совместимость мономеров субцепей с молекулами растворителя; ϕ – объемная доля полимера в набухшей частице; ϕ_0 – объемная доля полимера в начальном состоянии (в условиях тета-растворителя) [12]; ν – число субцепей; N_A – число Авогадро; \hat{V} – молярный объем растворителя; V_0 – объем сетки в начальном состоянии; ρ – плотность полимера; M_C – средняя молярная масса субцепей; M – молярная масса цепей до сшивания.

Из уравнений (1.1) и (1.2) следует, что с увеличением M_C объемная доля полимера в геле снижается, значит слабосшитые гели набухают сильнее. Кроме того, для полимеров с НКТР параметр χ обратно

пропорционален температуре, то есть размеры микрогеля будут уменьшаться при ее возрастании. Подчеркнем, что описанная теория не учитывает гетерогенность распределения сшивок внутри молекул и электростатических взаимодействий в случае заряженных сеток. Впрочем, существуют и модифицированные варианты формулы (1.2) [13], в которых учитывается неравномерность сшивок, но при этом связь между размерами частиц и их объемной долей будет определяться через эмпирическую зависимость параметра χ от температуры T [14].

Физические свойства микрогелей могут быть изменены как путем изменения молекулярной архитектуры, так и путем присоединения различных функциональных групп в процессе полимеризации. Например, если при полимеризации использовать твердую наночастицу (кремнезем) в качестве ядра структуры, а затем удалить ее плавиковой кислотой или раствором гидроксида натрия на завершающей стадии синтеза, то конечная сетчатая молекула будет полый внутри (тип «полость-оболочка») [15, 16]. В случае микрогелей с двумя оболочками (типа «полость-оболочка-оболочка») на основе полимеров с различной КТР можно подобрать такой диапазон температур, что внутренняя оболочка будет сколлапсированной, выполняющей роль контейнера, а внешняя – набухшей, обеспечивающей коллоидную стабильность [16]. Если же в процессе синтеза к основным мономерам добавить сомомеры акриловой или метакриловой кислот, то полученный микрогель станет чувствительным к уровню pH растворителя. Вместе с тем, поверхностный заряд гелей и их стабильность в растворе будут существенно зависеть от расположения функциональных групп внутри сетки [17, 18]. Если группы будут сосредоточены на поверхности микрогеля, то pH-зависимая ионизация приведет к набуханию частиц преимущественно в этой области. Эффективный заряд микрогеля также повысится, поскольку часть противоионов покинет молекулу для достижения со средой доннановского равновесия. Если же заряженные группы будут сконцентрированы в ядре, то при увеличении осмотического давления

противоионы будут все равно оставаться внутри микрогеля, а эффективный заряд будет пренебрежимо малым [19]. Представляет интерес и обратная ситуация, когда гомогенное распределение зарядов приводит к неравномерному набуханию субцепей. Как показали недавние теоретические исследования [20, 21], в структурно однородных полиэлектролитных микрогелях с увеличением радиуса Дебая будет наблюдаться неоднородное распределение плотности полимера: субцепи оказываются вытянутыми в центре молекулы и сжатыми на периферии [21]. Такое внутримолекулярное фазовое разделение происходит в зависимости от конечных размеров геля и не реализуется в случае макроскопических сеток.

Таким образом, чувствительность к внешним факторам (изменению температуры, pH и т.д.), а также разнообразие архитектур позволяет говорить о микрогелях как о перспективных кандидатах для адресной доставки лекарств [22], а также биотехнологий [23].

1.1.2 Стабилизационные свойства

Несмотря на то, что микрогели впервые были получены еще в середине прошлого века [24], идеи об использовании их в качестве стабилизаторов эмульсий были предложены лишь в середине 2000-х годов [25, 26]. В большинстве работ [29–43] стабилизационные свойства микрогелей сравниваются с соответствующими свойствами ранее упомянутых твердых коллоидных частиц. Последний вид стабилизации хорошо изучен и является одним из наиболее распространенных способов получения долгоживущих эмульсий, известных как «Пикеринговские» [27]. Приведем основные свойства подобных систем, касающиеся поведения частиц на межфазных границах.

Как известно, нестабильность эмульсий обусловлена избыточной поверхностной энергией между дисперсионной средой и дисперсной фазой. Наиболее важными процессами, отвечающими за дестабилизацию, являются

коалесценция и Оствальдовское созревание. При добавлении коллоидов свободная энергия системы будет снижаться за счет адсорбции частиц на межфазных границах. Энергия, требуемая для удаления одной частицы с поверхности, может быть оценена по формуле

$$E = \pi R^2 \gamma (1 \pm \cos \theta), \quad (1.3)$$

где R – радиус частицы; γ – коэффициент поверхностного натяжения между фазами; θ – угол смачивания.

Положение частиц на границе раздела и радиус кривизны формирующихся капель определяются значением контактного угла θ . Общее поведение твердых коллоидов в межфазной области регулируется также их размерами, формой, шероховатостью, взаимодействием друг с другом и степенью смачивания той или иной жидкости (как правило, большая совместимость будет с дисперсной средой). Однако энергия «крепления» $k_B T$ каждой частицы к границе может быть чрезвычайно высокой по сравнению с тепловой энергией, поэтому зачастую коллоиды вообще не будут покидать межфазную область [28]. Это затрудняет контроль над поверхностным натяжением, и, в конечном счете, над размерами капель и стабильностью эмульсий при помощи внешних воздействий. Более того, будучи плотно упакованными на границе раздела, твердые частицы сильно снижают проницаемость поверхности капель другими растворенными веществами, что делает невозможным применение эмульсий Пикеринга в межфазном катализе.

Мягкие полимерные макромолекулы микрогелей, как было сказано выше, способны менять свои размеры в отличие от твердых коллоидных частиц [29]. В результате при адсорбции на межфазную границу микрогели сильно деформируются, принимая вид яичницы глазуньи (рисунок 1.3) [30, 31]. Площадь покрытия поверхности одной мягкой частицей оказывается значительно большей чем у твердого коллоида. С точки зрения термодинамики, это факт обусловлен балансом между упругой энергией субцепей и поверхностной энергией границы [32]. При этом степень

«погруженности» молекул микрогеля в ту или иную фазу будет обусловлена их растворимостью в таких жидкостях. Наличие же висячих цепей приводит к тому, что молекулы частично переплетаются между собой, придавая межфазной поверхности дополнительную стабильность и предотвращая коалесценцию капель эмульсий (рисунок 1.3, *a–в*). Более того, такое переплетение молекул приводит к формированию упорядоченной поверхностной структуры, подобной гексагональной ячейке Вигнеца-Зейтца (рисунок 1.3*з*).

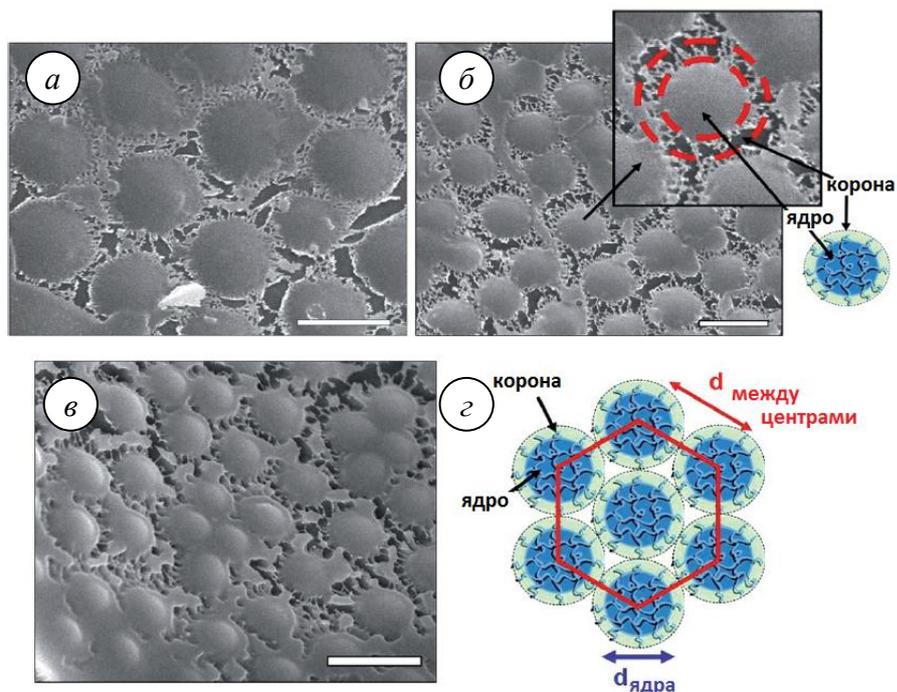


Рисунок 1.3 – Криоэлектронное изображение межфазной границы эмульсии гептана в воде, покрытой микрогелями ПНИПА, в случае доли сшивателя 2,5% моль (*a, б*) и 5% (*в*). Схематичное изображение структуры мягких частиц при упорядочении на границе (*г*). Масштаб 1 мкм [30]

Дуальность в физических свойствах (сочетание черт, присущих твердым коллоидным частицам и линейным полимерным цепям) микрогелей при адсорбции на межфазную границу было исследовано с позиции термодинамики [32, 33]. В работе [33] было показано, что энергия адсорбции молекул с радиусом в несколько сотен нанометров оказывается равной

примерно $10^6 k_B T$, что характерно для твердых частиц сходного размера. Такое большое значение энергии указывает на то, что сетчатые макромолекулы оказываются «заперты» на поверхности. При этом микрогели занимают границу самопроизвольно, то есть без значительного барьера свободной энергии, что в большей степени соответствует поведению полимеров, а не твердых частиц [33].

Чувствительность микрогелей к внешним воздействиям, таким как температура или pH, позволяет контролировать стабильность эмульсий посредством изменения этих параметров. Например, эмульсии, стабилизированные микрогелями на основе ПНИПА и метакриловой кислоты, могут сохранять стабильность на протяжении нескольких лет при низких температурах и высоком уровне pH. Нагрев такой эмульсии и добавление кислоты (понижение уровня pH) немедленно приводит к фазовому разделению дисперсионной среды и фазы (рисунок 1.4а) [34–37]. Одновременно с этим происходит флокуляция микрогелей, что позволяет легко утилизировать эмульгатор (рисунок 1.4б, в).

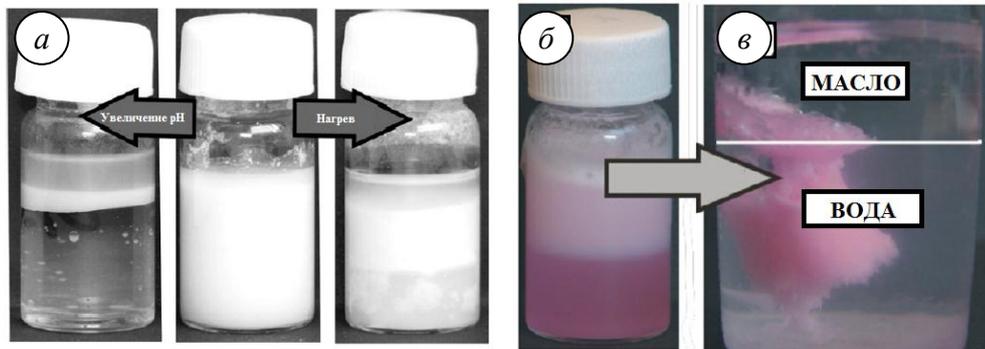


Рисунок 1.4 – Эмульсии на основе микрогелей, чувствительных к температуре и pH: эмульсия октанола в воде, в которой происходит фазовое расслоение при добавлении кислоты или при превышении ТФП (а); эмульсия гептана в воде, приготовленная при pH = 9,3 (б) и полностью распавшаяся на воду, масло и эмульгатор при уменьшении pH до 2,8 и последующем нагреве до 60 °C (в) [34]

В то же время, внутренняя структура молекулы также влияет на стабилизационные свойства микрогелей. В работе [30] было показано, что с увеличением доли сшивателя эффективность стабилизации уменьшается. Вместе с тем менее набухшие и более плотные микрогели более эффективно понижают поверхностное натяжение [35, 38]. Следовательно, стабильность эмульсий, зависящая преимущественно от температуры и/или pH системы, не будет коррелировать со значением поверхностного натяжения.

Большинство эмульсий с микрогелями в качестве стабилизатора, описываемых в научной литературе, относятся к случаю, когда в качестве дисперсной фазы выступает органический растворитель (прямая эмульсия). Интересны и обратные случаи. Обычно вещество, выступающее в роли эмульгатора, более растворимо в дисперсионной среде (правило Банкрофта). В работе [38] было установлено, что использование большого количества гидрофильных микрогелей для эмульгирования обратных эмульсий не приводило к их диспергированию в основной фазе: все молекулы оказывались внутри водяных капель. Полученная эмульсия по свойствам скорее соответствовала концентрированной суспензии микрогелей. Таким образом, для эмульсий на основе сетчатых макромолекул правило Банкрофта не выполняется [38].

Стабильность эмульсий может быть изменена за счет дополнительных взаимодействий. Добавление заряженных групп в состав микрогелей делает их более набухшими по сравнению с нейтральными аналогами за счет дополнительного осмотического давления противоионов, что повышает стабильность эмульсии [39]. Последнее обусловлено более сильным набуханием и меньшей деформируемостью полиэлектролитных субцепей. Тем не менее, главным энергетическим фактором, влияющими на стабильность эмульсий, является термодинамика. Так, в работе [34] показано, что стабилизированная микрогелями метакриловой кислоты эмульсия разрушалась при изменении pH, в то время как добавление соли (а, следовательно, изменение картины электростатических взаимодействий)

не снижало стабильности капель масла. Более того, в работе [40] было установлено, что смешивание эмульсий с противоположно заряженными эмульгаторами (анионными и катионными микрогелями) не приводило к коалесценции дисперсионной фазы (рисунок 1.5).

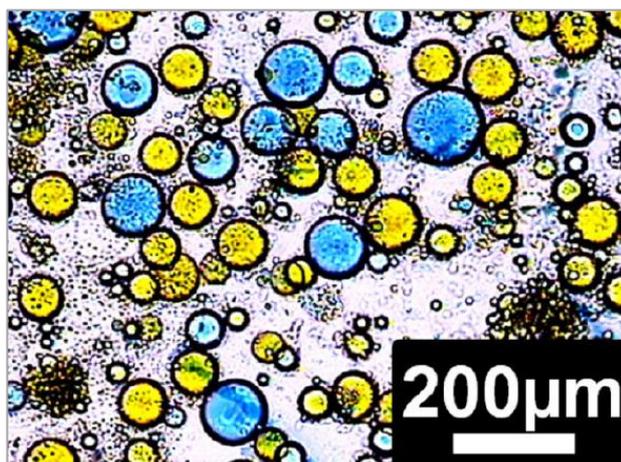


Рисунок 1.5 – Оптическая микрофотография эмульсии *n*-гептана в воде, полученной путем смешивания эмульсий, стабилизированных катионными (синяя фаза) и анионными (желтая фаза) микрогелями [40]

Стабилизационная способность микрогелей, помимо химического состава, также зависит от их архитектуры. В работе [41] изучались микрогели типа «ядро-оболочка» (с ядром из кремнезема) и «полость-оболочка» на границе «вода-масло». Было показано, что в случае сильной компрессии сжимаемость монослоя из рассматриваемых молекул была ниже у микрогелей с твердым ядром и большей плотностью сшивки, в то время как при слабой компрессии сжимаемость была примерно одинакова для всех типов мягких частиц. Данное поведение отличается от других нанокompозитных частиц, для которых стабилизация межфазной границы зависит как от размера твердого ядра, так и от плотности привитой полимерной оболочки [42].

Следует заметить, что микрогели, будучи адсорбированными на межфазной границе двух жидкостей, остаются проницаемыми как для

низкомолекулярных веществ, так и для небольших макромолекул. Данный факт может найти применение в биокатализе. Если субстрат и продукт плохо растворимы в воде, то реакции следует проводить в эмульсии, поскольку ферменты обладают лучшей растворимостью и каталитической активностью в водной среде. Данный аспект был изучен в работе [43]. В эксперименте субстрат и молекулы продукта легко проникали через микрогели, которые обеспечивали стабильность эмульсии при температуре ниже ТФП. Как только реакция катализа с ферментом была закончена, эмульсия была разрушена при умеренном нагревании, и полученный продукт легко извлекался из масляной фазы. После добавления нового субстрата и повторного приготовления эмульсии процесс мог быть осуществлен заново. Таким образом, использование в межфазном катализе микрогелей позволяло не только повысить скорость реакции за счет высокой проницаемости макромолекул, но также избежать денатурации фермента благодаря мягким условиям нарушения эмульсии [34].

1.2 Древоподобные полимеры

1.2.1 Особенности молекулярной архитектуры

Древоподобные полимеры (дендриграфты) относятся к семейству дендритных макромолекул. В отличие от сверхразветвленных полимеров и аналогично дендримерам древоподобные полимеры характеризуются хорошо заданной молекулярной структурой. Основными строительными элементами таких молекул являются монодисперсные линейные цепи, которые последовательно прививаются на полимерный остов посредством циклической генерационной схемы. Размеры таких макромолекул могут достигать нескольких сотен нанометров [44].

Впервые древоподобные полимеры были получены в 1991 году М. Гаутиром и М. Мёллером [45] и независимо Д.А. Томалиа с соавторами

[46]. С этого времени техника синтеза дендриграфтов непрерывно развивалась [47–58], что позволило получить многокомпонентные макромолекулы на основе регулярных полимеров [47–54], полиэлектролитов, [55, 56] а также биополимеров [57, 58]. С точки зрения топологии, дендриграфты можно разделить на три подкласса: непосредственно древовидные (или арборесцентные), дендримероподобные звездообразные и гибридные [59]. Различие между этими подтипами главным образом состоит в положении точек ветвления в молекулярном каркасе. В то время как в арборесцентных полимерах точки пришивки расположены на ветке в случайном порядке, а их функциональность всегда равна единице, то во втором типе пришивки располагаются строго на концах цепей, функциональность которых обычно больше единицы [59]. Последний подкласс древовидных макромолекул представляет собой полимеры со смешанной топологией, где положение точек пришивок может варьироваться между генерациями, а в качестве ядра молекулы выступают как линейные цепи, так и дендримеры и звездообразные полимеры.

Общая схема синтеза древовидных полимеров представлена на рисунке 1.6. Принцип получения заключается в следующем: линейная полимерная цепь-прекурсор функционализируется активными центрами, к которым прививаются боковые цепи. В дальнейшем боковые цепи также функционализируются и служат основой для новых полимерных ветвей, в результате чего формируется древовидный полимер первой генерации. Повторяя данный цикл химического прививания и тем самым увеличивая общую генерацию макромолекулы, можно получить сильноразветвленные полимеры с достаточно регулярной структурой, высоким молекулярным весом и низким коэффициентом полидисперсности ($M_w/M_n \approx 1,1-1,3$). Функциональность ветвления (число ветвей в одной генерации) при этом может варьироваться от десятков до десятков тысяч, а доля звеньев, являющихся точками ветвления в одной цепи субстрата, в ряде случаев может быть более 80% [50]. Кроме того, химический состав полимерных

цепей, равно как и их степень полимеризации, также могут меняться в каждой новой генерации.

Особенность молекулярной архитектуры древовидных полимеров (в том числе и гомополимерных) приводит к тому, что морфология одиночных молекул оказывается двухфазной. Это обусловлено наличием так называемого диффузионного слоя в процессе роста полимера посредством генерационной схемы (рисунок 1.6): субцепи предыдущей генерации макромолекулы будут менее мобильны по сравнению с цепями текущей генерации. В результате прививание цепей в новом цикле будет происходить преимущественно на ее периферии.

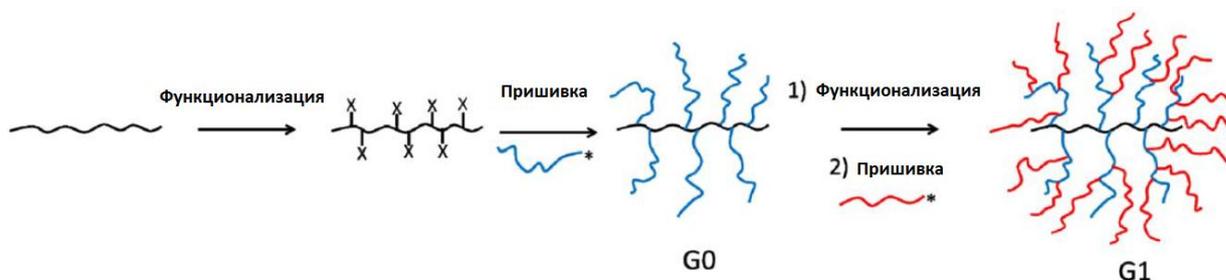


Рисунок 1.6 – Схема получения древовидных полимеров (цепи различных генераций изображены разными цветами) [56]

Если молекулярный вес боковых цепей M_b и число пришивок на цепь f , остаются постоянными для каждой генерации, то общий молекулярный вес древовидного полимера генерации G может быть вычислен по следующей формуле [45]:

$$M = M_b + M_b f + M_b f^2 + M_b f^3 + \dots = \sum_{x=0}^{G+1} M_b f^x. \quad (1.4)$$

Можно видеть, в этом случае молекулярный вес и общая функциональность ветвления с увеличением генерации будут расти в геометрической прогрессии. В реальности эффективность пришивки (доля прореагировавших активных центров) редко превышает 90%, заметно уменьшается с увеличением длины прививаемых цепей и ростом генерации,

что главным образом обусловлено стерическим отталкиванием между цепями разветвленного субстрата [60].

1.2.2 Поведение в растворе и на поверхности

Эксперименты по изучению физических свойств древовидных гомополимеров в растворе [48, 61–63] показали, что характер взаимодействия между разветвленными макромолекулами зависит от функциональности ветвления, генерации и длины прививаемых цепей. В частности, в работе [61] было выявлено, молекулы древовидного полистирола с высокой функциональностью ветвления ведут себя как твердые сферы, причем такое поведение было характерно для полимеров генераций $G > 1$. Компактность конформаций одиночных молекул была также подтверждена в работе [48] для древовидных полимеров на основе полибутадиена. Было установлено, что значение отношения радиуса инерции к гидродинамическому радиусу R_g/R_h для молекулы первой генерации в хорошем растворителе близко к значению, соответствующему линейному клубку, а при переходе к следующей генерации это значение падало почти в два раза.

Результаты по измерению вязкости растворов древовидных полимеров [62] показали, что молекулы с короткими цепями практически не менялись в размерах в различных растворителях, в то время как молекулы с длинными ветвями сильно набухали. При этом характеристическая вязкость раствора оказалась практически не зависящей от молекулярного веса полимера, что является схожим свойством с растворами дендримеров [64].

Наконец, в работе [63] на основе результатов малоуглового нейтронного рассеяния был сделан вывод, что распределение плотности внутри разветвленных гомополимеров не является однородным, а морфология макромолекул соответствует типу «ядро-оболочка», что объяснялось наличием диффузионного слоя между ветвями последней генерации и ветвями прекурсора.

Такая особенность морфологии в случае древовидных сополимеров может привести к тому, что даже небольшая несовместимость между полимерными ветвями разного сорта создаст внутримолекулярную доменную сегрегацию [47], причем чистота нанодоменов может регулироваться за счет вариации селективности растворителя (рисунок 1.7) [51]. Другими словами, начиная с определенной генерации, агрегационная способность древовидных сополимеров в растворе будет нивелироваться, что позволяет говорить о таких объектах как о мономолекулярных мицеллах [65].

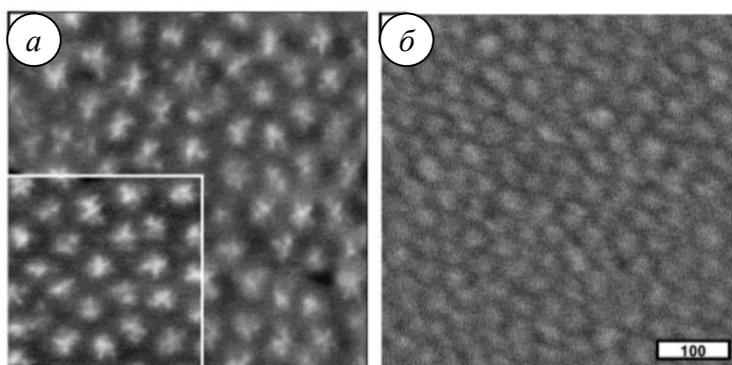


Рисунок 1.7 – Изображения пленок древовидного сополимера полистирола-полиизопрена второй генерации в гептане (*a*) и в хлороформе (*б*), полученные методом атомно-силовой микроскопии (шкала размеров для каждого изображения составляет 100 нм). На вкладке показана топология монослоя [51]

Данное свойство дает преимущество в использовании разветвленных сополимеров по сравнению с мицеллами линейных блок-сополимеров. Во-первых, мономолекулярные мицеллы могут существовать и при концентрациях полимера ниже критической концентрации мицеллообразования. Во-вторых, наличие ковалентных сшивок и разветвленной топологии обеспечивает стабильность мицелл древовидных сополимеров как в потоке, так и при адсорбции на твердую поверхность (рисунок 1.7). Кроме того, в случае термочувствительных полимеров с высокой функциональностью ветвления возможна ситуация, когда с

изменением температуры коллапс короны приведет не к инверсии структуры, а к формированию супрамолекулярных агрегатов [66], в которых ядра исходных мицелл будут отделены друг от друга слоем другого полимера. Таким образом, многокомпонентные древовидные макромолекулы могут быть использованы в целом ряде современных приложений, таких как шаблоны для формирования металлических наночастиц несферической формы [67, 68], микрокапсул для эффективной доставки лекарств [69, 70] или аддитивов при обработке полимеров [71].

При изучении адсорбции древовидных полимеров на твердые поверхности было показано, что такие макромолекулы могут образовывать однородную по толщине мономолекулярную пленку [51, 72]. При этом полимеры более высоких генераций не переплетались, а их конформация также зависела от длины полимерных ветвей: молекулы с короткими цепочками представляли собой почти недеформированные сферы, тогда как полимеры с длинными ветвями были сильно расплющены. В случае сополимеров важную роль также будет играть их химический состав (в частности, относительная доля различных компонент). В работах [73, 74] было показано, что амфифильные древовидные сополимеры полистирола-полиэтиленгликоля (ПС-ПЭГ) могут самоорганизовываться на границе раздела «вода-воздух» (рисунок 1.8), причем морфология полученных агрегатов главным образом зависела от доли водорастворимой компоненты. В частности, при малой доле полиэтиленгликоля (ПЭГ) молекулы формировали островки, а при увеличении доли ПЭГ наблюдались вытянутые полосчатые агрегаты. Наконец, когда доля ПЭГ в молекулах превышала 50%, агрегации не наблюдалось вовсе. Похожие наноструктуры были получены ранее для звездообразных сополимеров аналогичного состава [75].

На основе данных работ можно сделать вывод, что разветвленная структура древовидных сополимеров в сочетании подавленной агрегационной способностью в растворе будут способствовать быстрой адсорбции таких макромолекул на межфазных границах. Действительно, в

отличие от вышеупомянутых мицелл линейных блок-сополимеров, для которых адсорбция на поверхность или межфазную границу затруднена наличием плотной короны [76], кинетика адсорбции одиночных древовидных молекул, как ожидается, будет «быстрее».

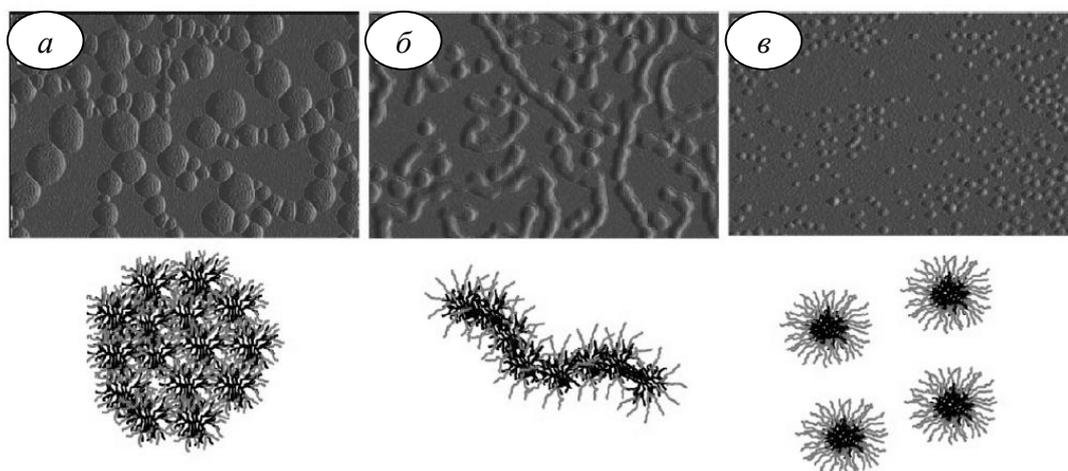


Рисунок 1.8 – Самоорганизация древовидных сополимеров второй генерации ПС-ПЭГ с архитектурой «ядро-оболочка» на границе «вода-воздух» при различной доле ПЭГ: 15% (а), 31% (б), 74% (в) (ширина каждого изображения 1,5 мкм) [73]

Таким образом, древовидные полимеры могут быть потенциально использованы в качестве стабилизаторов эмульсий. Несмотря на то, что на настоящий момент поведение в растворе и на межфазной границе, в отличие от дендримеров и сверхразветвленных полимеров, такого достаточно специфического типа макромолекул остается слабо изученным, оно может быть объяснено на основе сравнения с другими молекулярными объектами – полимерами с родственной молекулярной архитектурой.

1.2.3 Сравнение древовидных полимеров с другими молекулярными объектами

Если рассматривать внутреннюю структуру древовидных сополимеров и их свойства в сравнении с «каноническими» молекулярными объектами, то их можно представить как ряд сополимерных гомологов, начиная от линейных цепей и гребнеобразных молекул (щеток), переходя затем к сверхразветвленным и непосредственно древовидным полимерам и заканчивая нано- и микрогелями.

Действительно, древовидные полимеры малых генерации по размерам слабо отличаются от линейных блок-сополимеров: они принимают сильно флуктуирующие конформации в хорошем неселективном растворителе и организуются в мицеллы в селективном [47, 48]. В то же время древовидные сополимеры высоких генераций обладают вполне определенной формой в растворителях любой селективности. Этот эффект является результатом сильных внутримолекулярных взаимодействий мономерных звеньев ввиду их высокой концентрации. Подобное поведение известно для плотно привитых гребнеобразных полимеров [77], у которых сильное отталкивание мономерных звеньев боковых цепей обеспечивает локально цилиндрическую форму макромолекулы и повышенную персистентную длину [78, 79]. Тем не менее четко определенная форма цилиндрических щеток очень адаптивна. Например, адсорбция гребнеобразных полимеров на твердых и жидких поверхностях может приводить к спонтанному нарушению локальной цилиндрической симметрии: боковые цепи сильно адсорбируются, происходит уплощение молекул с одновременным увеличением персистентной длины [80, 81]. В результате в таких системах можно наблюдать как спонтанное искривление адсорбированных макромолекул, так и фазовый переход «стержень-клубок» при сжатии монослоя и даже разрыв основной цепи ввиду сильного отталкивания боковых цепей [82, 83, 84].

Если рассматривать следующий молекулярный объект в своеобразном гомологическом ряду – микрогель, то можно сказать, что связность линейных цепей в трехмерную сетку также обеспечивает их четкую форму в растворе и на поверхности. В то же время аналогично гребнеобразным полимерам, форма микрогелей очень адаптивна к внешнему воздействию из-за мягкости, которая контролируется длиной субцепей (см. п. 1.1).

Сравнивая топологию древовидных сополимеров с другими молекулами в приведенном гомологическом ряду, можно ввести различия на основе распределения точек ветвления. Несмотря на трехмерные конформации, в гребнеобразных полимерах распределение точек ветвления будет одномерным: боковые цепи всегда следуют за основной, то есть их положение описывается одной переменной (длиной контура). С другой стороны, микрогели могут быть определены как молекулярные объекты с трехмерным распределением точек разветвления (сшивок), которые имеют циклы, образованные субцепями, а, следовательно, такие макромолекулы обладают трехмерной перколяцией структуры. В древовидных же сополимерах такие циклы отсутствуют: перколяция будет радиальной (через центральную точку ветвления), но не полярной и азимутальной. Несмотря на объемные конформации древовидных макромолекул, распределение точек ветвления является двумерным, то есть они могут быть размещены на плоскости без пересечений ветвей (по крайней мере, вплоть до третьей генерации при умеренной функциональности ветвления). Таким образом, древовидные сополимеры должны обладать особенностями свойств, которые могут отличаться как от молекулярных щеток и линейных сополимеров, так и от микрогелей.

1.3 Метод диссипативной динамики частиц

В данном разделе будет рассмотрен метод компьютерного моделирования, наиболее подходящий для выбранной тематики

исследований. Главным требованием, выдвигаемым к методам компьютерного моделирования, является адекватное отображение физической картины на масштабах межфазных границ и одиночных микрогелей, то есть на масштабах, превышающих размеры одного полимерного звена. Для таких целей применяются подходы мезоскопического моделирования. Данные методы можно разделить на две категории: методы, основанные на взаимодействии частиц как набора атомов, и полевые методы, в которых степенями свободы являются поля локальной плотности частиц.

Для решения задач, связанных с взаимодействиями полимеров с низкомолекулярными веществами, методы второй категории не подходят, так как частицы в них описываются неявно. Кроме того, для изучения стабилизационных свойств сетчатых и разветвленных макромолекул нужен также учет жидкостей в явном виде, потому из первой категории подойдут не все методы, а только те, с использованием которых можно воспроизвести гидродинамику рассматриваемых систем.

В данной ситуации оптимальным выбором будет метод диссипативной динамики частиц (*англ.* DPD), впервые предложенный в 1992 году [85, 86]. DPD-метод хорошо зарекомендовал себя при изучении сложных жидкостей [87, 88] и полимерных расплавов [89, 90]. Его безусловным преимуществом является учет гидродинамических взаимодействий. К тому же, в отличие от аналогичного мезоскопического метода – броуновской динамики – в процессе моделирования система не остается в метастабильном состоянии, а приходит к глобальному минимуму энергии.

В DPD-методе компоненты физической системы аппроксимируются сферическими частицами (шариками), репрезентирующими группы молекул жидкости, молекул твердого вещества или полимерных звеньев. Каждая из таких частиц обладает характерным радиусом r_c и массой m . Взаимодействие частиц друг с другом осуществляется посредством силы, которая имеет три составляющие – консервативную, диссипативную и случайную:

$$\vec{f}_i = \sum_{j \neq i} (\vec{F}_{ij}^C + \vec{F}_{ij}^D + \vec{F}_{ij}^R). \quad (1.5)$$

Консервативная сила \vec{F}_{ij}^C описывает отталкивание между парой шариков i и j посредством так называемого «мягкого» потенциала:

$$\vec{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c}\right) \vec{e}_{ij}, & r_{ij} < r_c; \\ 0, & r_{ij} \geq r_c, \end{cases} \quad (1.6)$$

где a_{ij} – энергетический параметр, характеризующий максимальное отталкивание между частицами i и j и зависящий от плотности системы ρ (для водоподобной среды $\rho = 3$, $a_{ij} = 25k_B T / r_c^4$ [88]); r_{ij} – расстояние между частицами i и j ; \vec{e}_{ij} – единичный вектор, направленный вдоль оси, соединяющей центры масс DPD-частиц; r_c – радиус обрезки потенциала.

Наличие диссипативной составляющей \vec{F}_{ij}^D обеспечивает трение между частицами, что приводит к рассеянию энергии в системе [85]. Такая сила зависит как от положения взаимодействующих частиц, так и от их относительных скоростей:

$$\vec{F}_{ij}^D = \begin{cases} -\gamma \omega^D(r_{ij}) (\vec{v}_{ij} \cdot \vec{e}_{ij}) \vec{e}_{ij}, & r_{ij} < r_c; \\ 0, & r_{ij} \geq r_c, \end{cases} \quad (1.7)$$

где γ – коэффициент трения, регулирующий величину силы; $\omega^D(r_{ij})$ – весовая функция, описывающая изменение коэффициента трения с расстоянием; $\vec{v}_{ij} = \vec{v}_i - \vec{v}_j$ – относительная скорость частиц i и j ; \vec{v}_i , \vec{v}_j – абсолютные скорости частиц i и j соответственно.

Случайная сила \vec{F}_{ij}^R , возникающая вследствие теплового движения частиц, компенсирует потери кинетической энергии, рассеянной диссипативной силой [87]:

$$\vec{F}_{ij}^R = \begin{cases} \sigma \omega^R(r_{ij}) \Delta t^{-1/2} \xi_{ij} \vec{e}_{ij}, & r_{ij} < r_c; \\ 0, & r_{ij} \geq r_c, \end{cases} \quad (1.8)$$

где σ – интенсивность теплового шума; $\omega^R(r_{ij})$ – весовая функция, описывающая изменение случайной силы с расстоянием; Δt – временной шаг моделирования; ξ_{ij} – гауссов белый шум, удовлетворяющий условиям $\langle \xi_{ij}(t) \rangle = 0$ и $\langle \xi_{ij}(t) \xi_{i'j'}(t') \rangle = (\delta_{ij} \delta_{i'j'} + \delta_{ij'} \delta_{i'j}) \delta(t - t')$.

Выбор весовых функций $\omega^D(r_{ij})$ и $\omega^R(r_{ij})$ не должен быть произвольным. Это можно доказать из следующих соображений: рассмотрим ансамбль из N частиц. Обозначим за $\tilde{\rho}(q^N, p^N)$ вероятность пребывания системы в состоянии с определенным набором координат q и импульсов p . Эволюция такой системы во времени может быть выражена через уравнение Фоккера–Планка [88]:

$$\frac{\partial \tilde{\rho}(q^N, p^N)}{\partial t} = L \tilde{\rho}(q^N, p^N), \quad (1.9)$$

где $L = L^C + L^D$ – оператор Лиувилля, состоящий из консервативной L^C и диссипативной L^D частей.

Если система находится в равновесии, то функция распределения $\tilde{\rho}(q^N, p^N)$ становится инвариантной по времени, значит левая часть уравнения (1.9) обратится в нуль. Следовательно, правая часть также должна быть нулевой. Равенство $L_C \tilde{\rho}(q^N, p^N) = 0$ всегда справедливо для консервативных взаимодействий.

Для диссипативной части равенство нулю возможно лишь при наличии компенсирующих сил. В диссипативной динамике это условие достигается только при следующих соотношениях [86, 87]:

$$\omega^D(r_{ij}) = \omega^R(r_{ij})^2; \quad (1.10)$$

$$\sigma^2 = 2 \gamma k_B T. \quad (1.11)$$

Конфигурация системы будет соответствовать каноническому (NVT) ансамблю и описываться статистикой Больцмана. Помимо этого, в системе будет выполняться третий закон Ньютона.

При моделировании полимеров параметр взаимодействия a_{ij} при $\rho=3$ может быть связан с параметром Флори-Хаггинса следующим образом [88]:

$$\chi_{ij} = (\text{const} \pm 0,002)(a_{ij} - a_{ii}), \quad (1.12)$$

где a_{ii} – параметр, характеризующий взаимодействие между частицами одного типа. Значение константы принимается равным 0,286 при взаимодействии между низкомолекулярными жидкостями и 0,306 при взаимодействии полимер-полимер и полимер-растворитель.

Параметр Флори-Хаггинса χ_{ij} обращается в нуль при $a_{ij} = a_{ii}$, что эквивалентно равенству второго вириального коэффициента 0,5 в модели Флори-Хаггинса. При этом связь между частицами в общем случае может быть представлена как гармоническая [89]

$$F_{ij}^S = -C_s(r_{ij} - r_{eq}), \quad (1.13)$$

где C_s – коэффициент жесткости; r_{eq} – равновесная длина пружины.

В случае жесткоцепных полимеров в качестве дополнительной силы также вводится производная от углового потенциала. В рамках диссертационной работы будет рассматриваться только случай гибких цепей.

Выводы по главе 1

Проведенный анализ научной литературы по микрогелям показал, что такие макромолекулы, будучи сильно восприимчивыми к внешним условиям, имеют огромный технологический потенциал в качестве стабилизаторов эмульсий и основ для нанореакторов. Современные методы синтеза позволяют получать большое разнообразие сеточных макромолекул с широкими опциями по архитектуре и функциональности. Как следствие, в настоящий момент стабилизационные свойства микрогелей интенсивно изучаются. При этом количество теоретических работ, посвященных данной тематике, оказывается значительно меньше экспериментальных. Некоторые общие вопросы по-прежнему нуждаются в ответе. Например, не понятно, как скорость растекания микрогелей на межфазных жидких границах зависит от характеристик молекул, таких как степень сшитости или совместимость с окружающей сплошной средой. Вместе с тем, не выяснено, какова будет равновесная конформация микрогелей на границе двух жидкостей при изменении данных характеристик. Наконец, не решен вопрос, может ли внутри таких молекул наблюдаться смешиваемость двух несовместимых по объему жидкостей?

Анализ работ, посвященным древовидным полимерам показал, что на данный момент степень изученности данного класса макромолекул остается на начальном уровне. Ряд эффектов, таких как способность к формированию мономолекулярных мицелл в объеме растворителя и сложных агрегатов на межфазной границе, свидетельствует о том, что древовидные полимеры нуждаются в детальном исследовании в целях последующего выявления особенностей их структуры (топологии) при самоорганизации в растворе и на границах раздела в зависимости от селективности растворителя.

Таким образом, на основе проведенного анализа в работе поставлены и решены следующие задачи.

1. Исследовать поведение одиночных молекул микрогелей различной плотности сшивок в однокомпонентном растворителе, а также при растекании на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей.

2. Изучить смешиваемость жидкостей внутри молекул микрогелей на жидкой межфазной границе.

3. Исследовать одиночные молекулы древовидных сополимеров различной генерации в растворе и на межфазных границах. Выявить влияние селективности растворителя и генерации на самоорганизацию и агрегацию разветвленных молекул.

4. Оценить влияние первичной структуры древовидных сополимеров на их адсорбционную способность и провести сравнение с линейными молекулами диблок-сополимера.

Поскольку во всех выбранных для исследований системах фигурируют несколько низкомолекулярных жидкостей, то в качестве метода моделирования был выбран метод диссипативной динамики частиц.

Глава 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ МИКРОГЕЛЯ В РАСТВОРЕ И НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

Настоящая глава открывает первый основной раздел изложенных в диссертации результатов, посвященный микрогелям. В ней рассматриваются одиночные сеточные макромолекулы эквивалентного молекулярного веса, движущиеся в однокомпонентном растворителе и впоследствии растекающиеся на межфазной границе двух жидкостей.

Методами компьютерного моделирования изучено поведение таких молекул и установлено влияние плотности сшивки на динамику движения при различной совместимости с окружающим растворителем. Проведено сравнение полученных данных с результатами эксперимента.

2.1 Сопоставление параметров моделирования с физическими величинами

Прежде чем перейти к описанию компьютерного эксперимента, установим фиксированные значения для ряда DPD-параметров, которые будут впоследствии использоваться во всех моделируемых системах, представленных в диссертационной работе. Примем для удобства $m = 1$, $r_c = 1$ и $k_B T = 1$ (здесь m – масса частицы; r_c – характерный радиус; k_B – константа Больцмана, T – температура). Данные равенства не противоречат Больцмановской статистике и позволят описывать взаимодействия между компонентами системы через энергетические параметры a_{ij} . Полную плотность системы $\rho = N/V$ положим равной 3 (здесь N – полное число частиц в системе, V – объем моделируемой ячейки), что позволит связать параметры взаимодействия различных частиц с параметром Флори-Хаггинса χ по формуле (1.12).

Заметим, что при таких допущениях можно описывать взаимодействия в паре «полимер-растворитель» для полимеров как с НКТР (НТФП для

микроделей), так и с ВКТР (ВТФП) при различных температурах. Это возможно из следующих соображений. Как известно, параметр Флори-Хаггинса для описания взаимодействия между частицами сорта A и B определяется следующим образом:

$$\chi_{AB} = \frac{1}{k_B T} \left(\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \right), \quad (2.1)$$

где ε_{AA} , ε_{BB} , ε_{AB} – энергии контактов звеньев типа A / звеньев типа A , звеньев B / звеньев B и звеньев A / звеньев B соответственно.

Для NVT-ансамбля, который обычно реализуется в классической диссипативной динамике частиц, формула 2.1 может быть записана в виде

$$\chi_{AB} = \frac{\delta f}{2k_B T} = \frac{\delta h - T \delta s}{2k_B T}, \quad (2.2)$$

где δf – изменение свободной энергии при взаимодействии между полимером и растворителем; δh , δs – соответствующие значения энтальпийного и энтропийного вкладов.

Для воды и полимеров, содержащих гидрофобные группы (например, ПНИПА), изменения в энтальпии и энтропии будут отрицательными, поскольку молекулы в воде будут формировать клатратную клетку, и параметр Флори-Хаггинса будет расти вместе с температурой. В противоположном случае (например, если между звеньями полимера имеются водородные связи), совместимость между полимером и растворителем с понижением температуры будет уменьшаться.

Для того, чтобы перейти от теоретических χ -зависимостей к T -зависимостям, которые можно наблюдать экспериментально, следует определить функцию $\chi_{AP}(T)$, являющуюся частной для каждой пары полимер-растворитель [91]. Кроме того, для макро- и микроделей взаимодействие полимер-растворитель также еще зависит и от концентрации полимера.

При моделировании геля ПНИПА методом диссипативной динамики частиц можно использовать следующее соотношение между параметрами моделирования и реальной системой [92]:

$$\chi_{AP} = \chi_1(T) + \chi_2\varphi = \frac{\delta h - T\delta s}{k_B T} + \chi_2\varphi, \quad (2.3)$$

где φ – объемная доля полимера в геле.

Таким образом, при изменении параметров взаимодействия между частицами разных видов, можно воспроизвести реальную зависимость размером геля от температуры при определении соответствующих параметров из экспериментов.

Далее поясним, как связать между собой пространственные и временные масштабы. Поскольку во всех системах плотность соответствует плотности воды, то если предположить, что в одной частице содержится, к примеру, 10 молекул воды, то одна частица будет занимать объем в 300 кубических ангстрем [92]. С учетом того, что $\rho = 3r_c^{-3}$, получаем, что размер частицы r_c будет равен 0,97 нм, а масса $m = 180$ Да. Поскольку данные параметры плотности воды справедливы для комнатной температуры, то $T = 20$ °С. Вводя характерную шкалу времени $\tau = \sqrt{mr_c^2/k_B T}$, получаем, что $\tau = 8,3$ пс. Выбирая шаг по времени $\Delta t = 0,04 \tau$, можно считать, что, к примеру, 10^6 шагов моделирования будут соответствовать реальному времени порядка микросекунды, что вполне достаточно для описания движения макромолекул на мезоскопических масштабах [93].

Проведенное сопоставление¹ между параметрами моделирования и физическими величинами удобно для интерпретации результатов, представленных в данной диссертационной работе.

Зададим оставшиеся фиксированные параметры систем. Значение параметра σ примем равным 3, что обеспечит достаточно быстрое уравнивание моделируемых систем. Интегрирование уравнений движения частиц будет проводиться с помощью самосогласованной схемы [94] с временным шагом. Моделирование систем будет проведено в

¹ Далее никаких количественных сопоставлений с реальными системами производиться не будет.

программе, разработанной сотрудниками университета города Ульм, Германия.

2.2 Модели молекул микрогеля и параметры систем

Для получения молекул микрогеля с пространственной структурой, можно воспользоваться «рецептом», примененным в работах [20, 41]: полностью вытянутые субцепи идентичной длины соединяются частицами сшивателя с функциональностью 4, расположенными в узлах элементарной ячейки алмазоподобной кристаллической решетки. Затем строится трехмерная сетка, состоящая из $9 \times 9 \times 9$ продублированных вдоль осей координат исходных ячеек. Далее, для достижения сферической формы, в центре структуры помещается сфера заданного радиуса, вне которой все частицы «обрезаются». В результате такой процедуры были получены гели, представленные на рисунке 2.1. Для каждой молекулы была взята своя длина субцепи, но при этом их конечный «вес» (число частиц) был одинаков. Слабосшитый микрогель содержал 100 полных субцепей длиной в 20 сегментов и висячие цепи суммарной длиной в 819 частиц, общий вес составлял 3019 частиц. Микрогель со средней плотностью сшивки состоял из 3003 шариков, включая 244 полных субцепи по 10 сегментов и неполные цепи общим весом в 75 частиц. Наконец, сильносшитая молекула содержала в себе 3032 частицы, часть которых приходилась на 428 субцепей длиной из 5 сегментов, а остальная часть (36 частиц) – на висячие цепи. Следует напомнить, что каждый шарик является отображением нескольких мономерных звеньев, а потому в реальных микрогелях длина субцепей будет значительно выше.

Силы, удерживающие частицы полимеров в цепи, будут описываться законом Гука (1.13) при значениях $C_s = 4$ и $r_{eq} = 0$, что соответствует случаю свободно-сочлененных цепей.

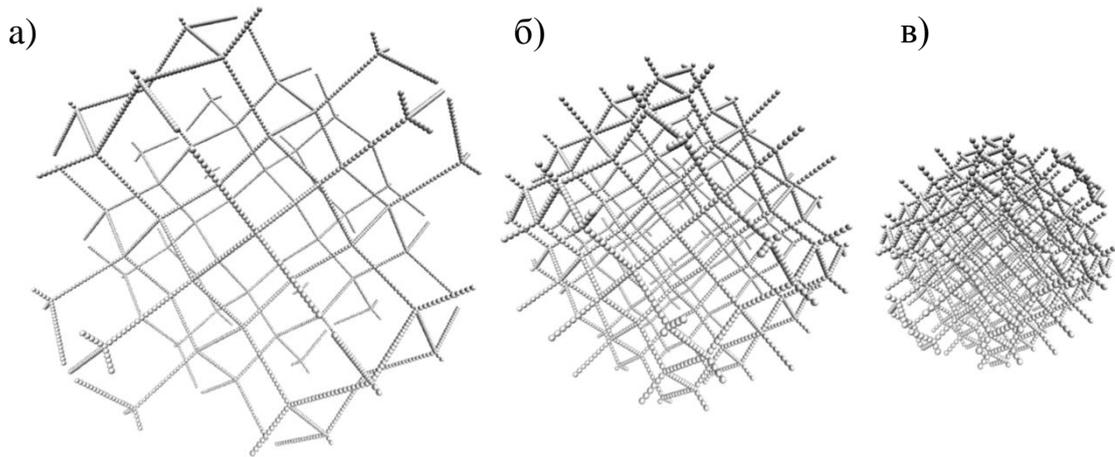


Рисунок 2.1 – Топологические структуры моделей микрогелей: *a* – слабосшитая молекула (длина субцепей = 20); *б* – молекула со средней плотностью сшивки (длина субцепей = 10); *в* – сильносшитая молекула (длина субцепей = 5)

Исследуемые молекулы помещались в квадратную ячейку с размерами $V = L_x \times L_y \times L_z = 60 \times 60 \times 60$ и периодическими граничными условиями по осям X , Y , Z . Общее число частиц в системе, состоящей из однокомпонентного растворителя A и одиночного микрогеля P , равно $N = 3 \cdot 60^3$. Взаимодействия между частицами выражались через энергетические параметры a_{ij} , связанные с параметром Флори-Хаггинса формулой (1.12). Молекулы уравнивались в ячейке при различных степенях совместимости со средой (начиная с хорошего растворителя и заканчивая плохим) в течение $2,0 \cdot 10^5$ шагов, после чего в течение аналогичного периода времени изучалось движение одиночных молекул.

Для моделирования процесса растекания, доля растворителя (30%) в верхней части ячейки заменялась частицами сорта B путем «перекрашивания» исходных атомов. Новая компонента системы являлась плохим растворителем для молекулы геля ($a_{BP} = 35$), и была полностью несовместимой с исходной средой ($a_{AB} = 60$). Последнее условие является достаточным для формирования в системе плоской жидкой межфазной поверхности [41, 95]. Во избежание дополнительных потоков на границах

ячейки в плоскости XU ставились непроницаемые стенки из неподвижных частиц сорта W . Полный набор параметров взаимодействий для всех частиц системы и для всех этапов моделирования приведен в таблице 2.1.

Предварительно положение микрогелей (с учетом граничных условий) центрировалось по осям X и Y , а по оси Z фиксировалось так, чтобы на образовавшейся межфазной границе находился лишь один или два полимерных сегмента (рисунок 2.2). Такого контакта было достаточно для удержания макромолекул на границе раздела и для инициации процесса растекания. Моделирование производилось в течение $1 \cdot 10^5$ шагов.

Таблица 2.1 – Параметры взаимодействия DPD-частиц для моделирования динамики молекул микрогелей в растворе и при растекании на межфазной границе (в единицах $k_B T/r_c$)

a_{ij}	A	B	M	$W_{\text{ниж}}$	$W_{\text{верх}}$
A	25	60	25–40	25	50
B		25	35	50	25
P			25	50	50
$W_{\text{ниж}}$				25	25
$W_{\text{верх}}$					25

Примечание: $A, B, M, W_{\text{ниж}}, W_{\text{верх}}$ – сорта DPD-частиц.

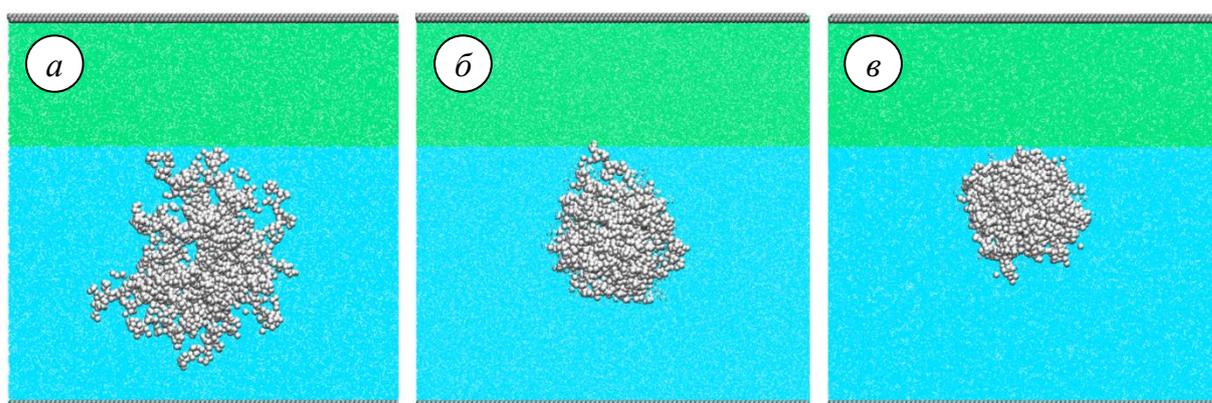


Рисунок 2.2 – Начальные конфигурации систем при моделировании процесса растекания. Частицы несовместимых жидкостей сорта A (показаны голубым) и B (показаны зеленым) формируют межфазную границу. Слева направо: гели с длиной субцепи $M = 20$ (a), 10 (b) и 5 (c) частиц

2.3 Поведение в однокомпонентном растворителе

Изучим, как длина субцепей и совместимость микрогелей со средой влияют на их размеры. В условиях однородного окружения (растворителя) размеры молекул могут быть оценены с помощью радиуса инерции

$$R_g = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_i - r_m)^2}, \quad (2.4)$$

где N – полное число частиц геля; r_i – координата i -й частицы сетки, r_m – координата центра масс молекулы.

На рисунке 2.3 приведены зависимости данной величины от совместимости полимера с растворителем. Видно, что в набухшем состоянии ($\chi_{AP} \leq 0,5$) размеры микрогелей будут сильно отличаться ввиду вытяжки субцепей. При этом резкость перехода в сколлапсированное состояние будет расти с увеличением длины субцепи, что аналогично случаю макроскопических гелей [96, 97]. В то же время, ввиду схожести молекулярных масс, размеры молекул в плохом растворителе будут одинаковыми, и для анализа их динамики при таких условиях можно выбрать любую плотность сшивки.

Оценить динамику движения сетчатых молекул можно через среднюю скорость центра масс $v(t)$, которая определяется как производная от координаты $R(t)$ по времени: $v(t) = dR/dt \approx \Delta R/\Delta t$, то есть приближенно равна смещению центра масс ΔR за короткий интервал Δt (чем меньше интервал, тем лучше аппроксимация). Измеряя таким способом значение ΔR каждые $\Delta t = 5000$ шагов, можно построить графическую зависимость контурной длины пути $D = |\Delta R_1| + |\Delta R_2| + \dots$ от времени $t = \Delta t + \Delta t + \dots$ (рисунок 2.4). Поскольку размеры микрогелей намного больше размеров частиц окружающего растворителя, то такой анализ движения на малых временах (порядка 10^{-8} – 10^{-7} с) будет достаточным.

На рисунке 2.4 приведены результаты для одиночных микрогелей, движущихся в хорошем ($a_{AP} = 26$, $\chi_{AP} = 0,306$, цветные кривые) и плохом ($a_{AP} = 40$, $\chi_{AP} = 4,59$, черная кривая) растворителях.

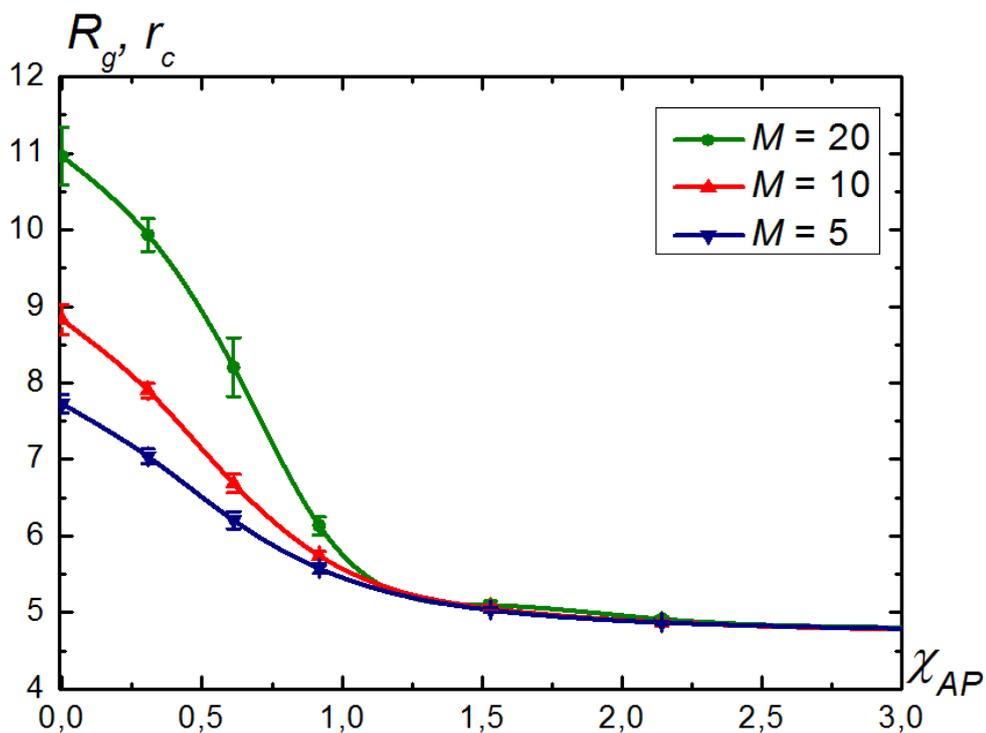


Рисунок 2.3 – Зависимость радиуса инерции микроделей от качества растворителя

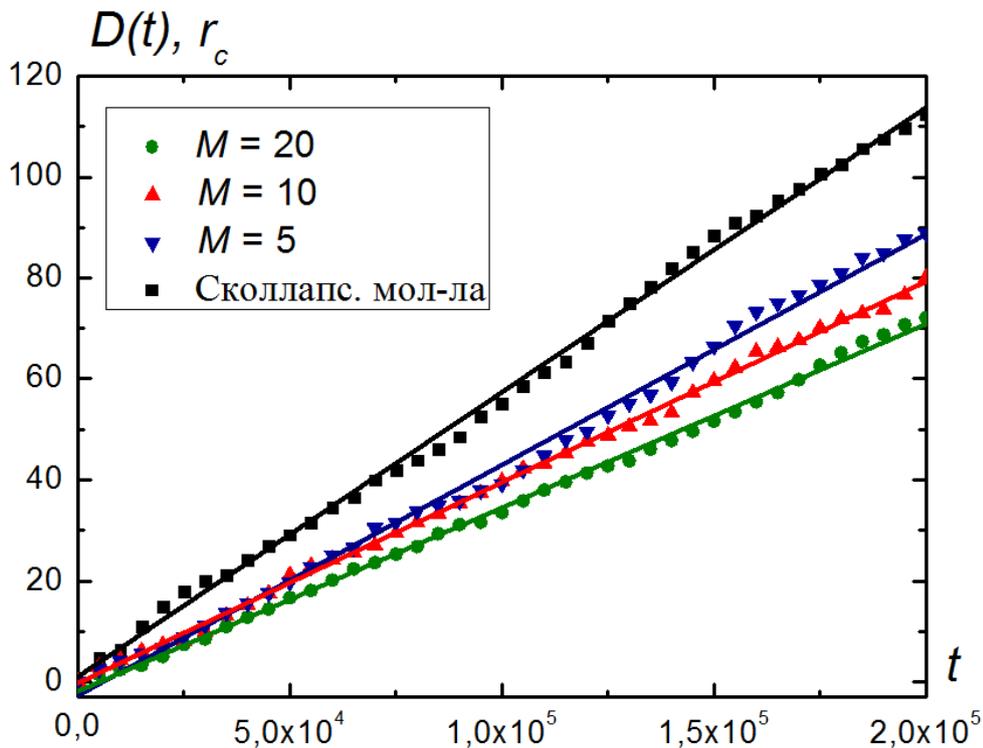


Рисунок 2.4 – Зависимость контурной длины пути D набухших (цветные линии) и сколлапсированных (черная линия) микроделей различной плотности от числа шагов (времени) моделирования системы

Как видно, линейная аппроксимация $D(t)$ оказалась удовлетворительной (рисунок 2.4). При этом наклон каждого графика будет равен модулю средней скорости соответствующего микрогеля по траектории.

Из графиков следует, что скорость движения микрогелей возрастает с увеличением плотности сшивки в сетке: скорость слабосшитых гелей ($M = 20$) будет примерно на 25% ниже, чем у плотносшитых ($M = 5$), и почти в полтора раза ниже, чем в сколлапсированном состоянии. Данный эффект может быть объяснен из условия непротекания: трение макромолекулы о жидкость будет пропорционально ее размерам.

Как было показано на рисунке 2.3, в условиях хорошего растворителя микрогели сильно набухают. В подтверждение этому для каждого случая, представленного на рисунке 2.4, были построены радиальные профили плотности, имеющие начало в центрах масс молекул (рисунок 2.5). Доля полимера рассчитывалась с шагом, равным r_c , в пределах сферической оболочки единичной толщины. Из профилей видно, что в предельном случае (плохой растворитель) микрогели будут представлять собой почти непроницаемые сферы (рисунок 2.5, черная линия): взаимодействие между частицами жидкости и полимера будет минимальным и происходить на периферии молекул, а скорость будет максимальной. При этом условие непротекания будет выполняться, несмотря на то, что содержание жидкости в набухших слабосшитых гелях будет достигать 80% (рисунок 2.5, зеленая линия).

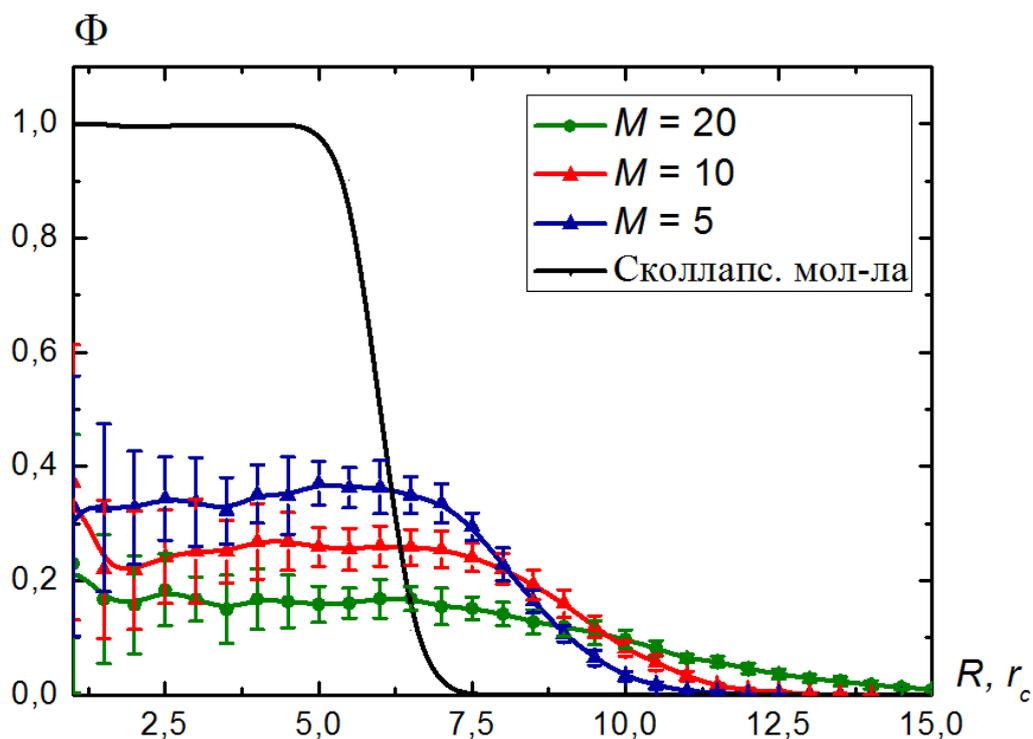


Рисунок 2.5 – Радиальные профили плотности набухших (цветные линии) и сколлапсированных (черная линия) микрогелей (погрешности в случае плотных глобул опущены ввиду малых флуктуаций).

2.4 Адсорбция на межфазной границе

Динамика адсорбции микрогелей может быть оценена как скорость изменения их размеров. Поскольку в экспериментальных работах (см. п. 1.1) было показано, что сетчатые молекулы деформируются вдоль межфазной поверхности, то для удобства вместо определения полного радиуса инерции следует брать его латеральную R_r и нормальную R_z (относительно границы) компоненты, которые вычисляются по следующим формулам:

$$R_r^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{i,j}^n \langle (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 \rangle; \quad (2.5)$$

$$R_z^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{i,j}^n \langle (z_i - z_j)^2 \rangle. \quad (2.6)$$

На рисунке 2.6 изображены графики изменения латерального радиуса R_r инерции микрогелей относительно начального значения R_0 . Совместимость

полимера с жидкостью сорта A взята такой же, что и в предыдущих расчетах (пункт 2.3). Если оценить наклон интерполяционных кривых на начальных этапах растекания, то окажется, что скорость растекания молекул будет возрастать с увеличением длины субцепи. Анизотропия в размерах будет также расти, поэтому менее сшитый микрогель будет сильнее растекаться вдоль межфазной границы и принимать плоскую форму. Это подтверждается снимками системы в конечный момент времени (рисунок 2.7).

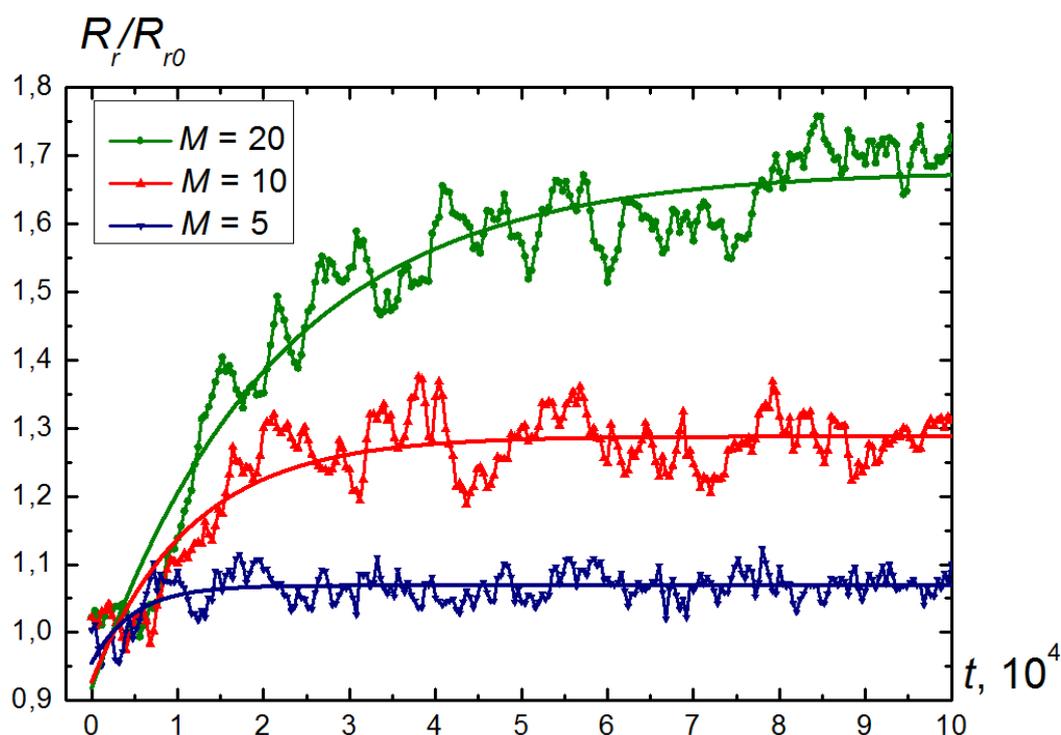


Рисунок 2.6 – Относительное изменение латерального радиуса инерции микрогелей с различной плотностью сшивки в процессе растекания на межфазной границе (линиями показаны интерполяционные кривые)

Оценка равновесных размеров микрогелей показала, что $R_r^{M=20} / R_r^{M=10} / R_r^{M=5} \approx 2,2 / 1,4 / 1$ и $R_z^{M=20} / R_z^{M=10} / R_z^{M=5} \approx 0,37 / 0,68 / 1$. Таким образом, площадь покрытия у слабосшитого геля будет более чем в 4 раза больше, чем у плотносшитого, то есть для насыщения межфазной границы потребуется меньшее число молекул. Здесь можно сделать следующий вывод: эффективность стабилизации микрогелями межфазных границ растет

с уменьшением плотности сшивки. При этом недостаток мобильности в растворе (перед растеканием) будет компенсироваться большими размерами молекул (гель с длиной субцепи $M = 20$ будет почти в 3 больше чем гель с субцепью $M = 5$, рисунок 2.2), и, соответственно, большей вероятностью достижения молекулой межфазной границы.

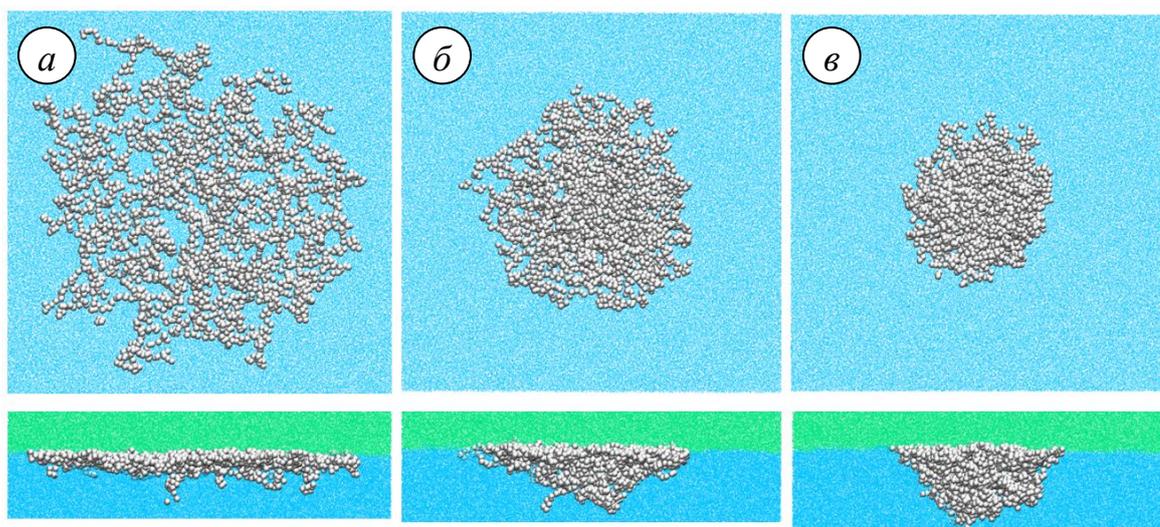


Рисунок 2.7 – Изображения равновесных конформаций растекшихся микрогелей на межфазной границе, вид сверху (*верхний ряд*) и сбоку (*нижний ряд*). Слева направо: гели с длиной субцепи $M = 20$ (*a*), 10 (*b*) и 5 (*в*) частиц

Для верификации данных выводов перейдем к результатам реального эксперимента.

2.5 Экспериментальные данные

А. Мурраном и Я. Ву из Рейн-Вестфальского технического университета (г. Ахен, Германия) был проведен эксперимент по изучению скорости адсорбции микрогелей на межфазных границах. В качестве исследуемых молекул ими были синтезированы гели сополимера винилкапролактама-изопропилакриламида (ПВК-ПНИПА) с различной долей

сшивателя и идентичным молекулярным весом. Данные молекулы имеют НТФП. Температурная зависимость приведенных размеров молекул, представлена на рисунке 2.8. Видно, что температура фазового перехода (коллапс микрогеля) практически не зависит от длины субцепей ($\sim 35^\circ\text{C}$), но в то же время коллапс для слабосшитых гелей оказывается более резким. Размеры молекул в коллапсированном состоянии (при температуре $\sim 50^\circ\text{C}$), были практически одинаковыми, хотя содержали до 20% растворителя в своем объеме.

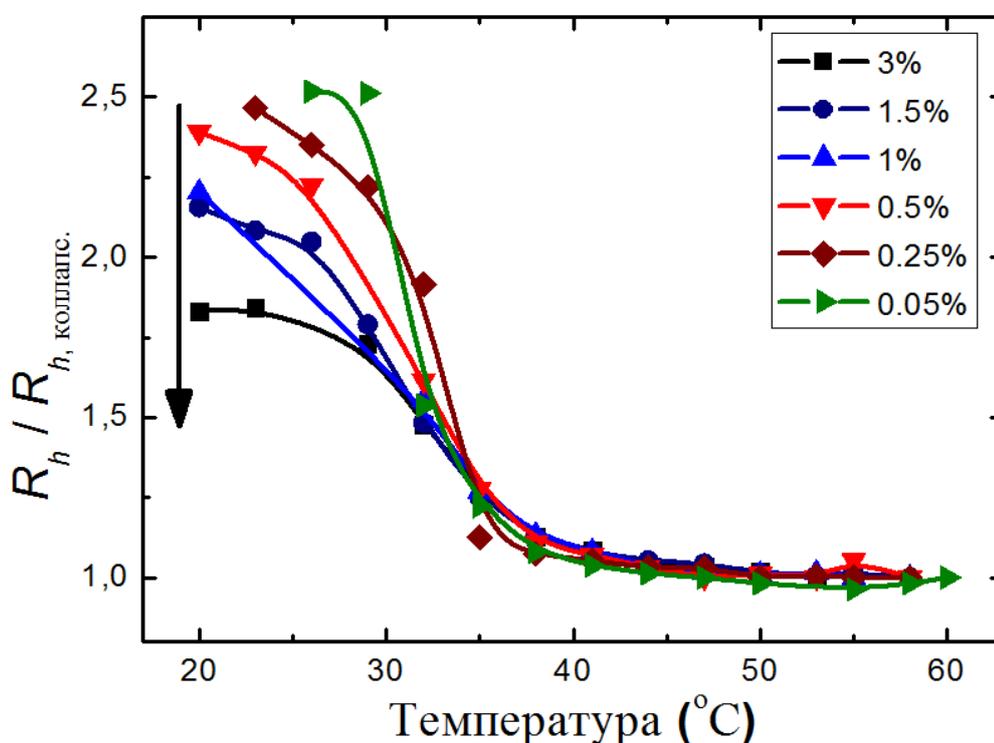


Рисунок 2.8 – Температурная зависимость приведенного (относительно сколлапсированного состояния) гидродинамического радиуса гелей ПВК-ПНИПА в зависимости от концентрации сшивателя (доля сшивателя приведена в молях)

Оценка процессов, происходящих вблизи межфазной границы, была проведена путем измерения поверхностного натяжения между водным раствором и воздухом методом висячей капли (рисунок 2.9).

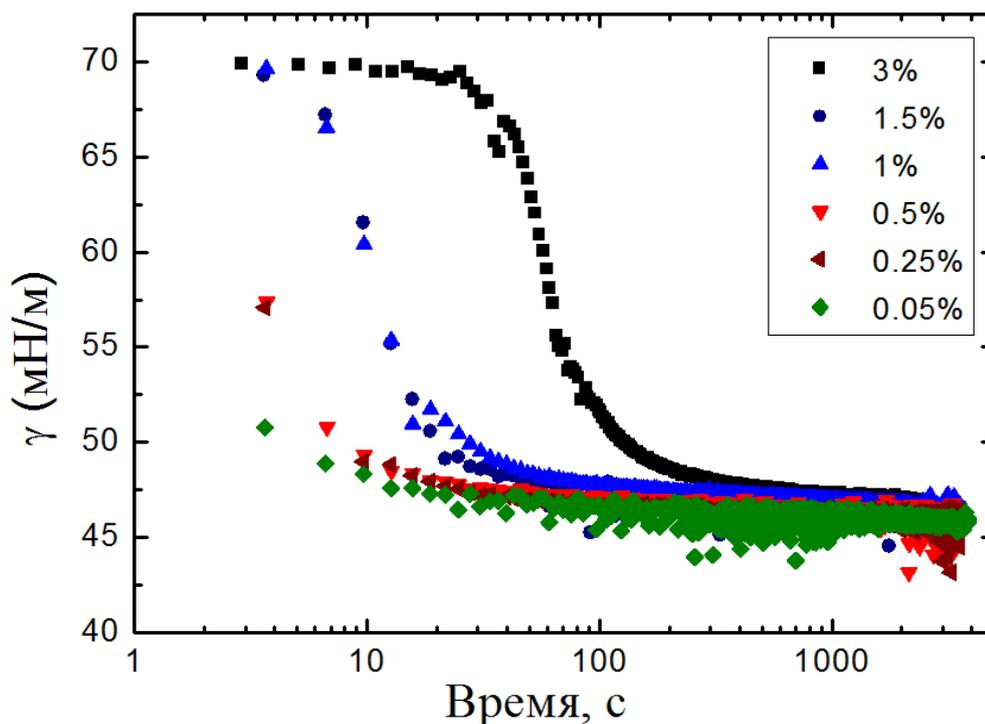


Рисунок 2.9 – Зависимость поверхностного натяжения на границе «вода-воздух» от времени для микрогелей ПВК-ПНИПА с различной концентрацией сшивателя (концентрация микрогелей 0,2 г/л)

Как следует из рисунка 2.9, со временем поверхностное натяжение уменьшается: молекулы гелей адсорбировались на межфазной границе. Однако время, требуемое для достижения постоянного натяжения, увеличивалось вместе с плотностью сшивки.

Для более явного сравнения была построена зависимость характерного времени t^* от плотности сшивки (рисунок 2.10). Значение t^* определялось как точка перегиба на графиках, представленных на рисунке 2.9, и соответствовало времени, требуемому для достижения величиной $\gamma(t)$ значения $(\gamma_0 - \gamma_{eq})/2$ [98]. Здесь $\gamma(t)$ – значение поверхностного натяжения в момент времени t ; γ_0 – начальное натяжение водной капли, полагаемое равной натяжению воды (72 мН/м^2 при $23 \text{ }^\circ\text{C}$); γ_{eq} – равновесное значение натяжения.

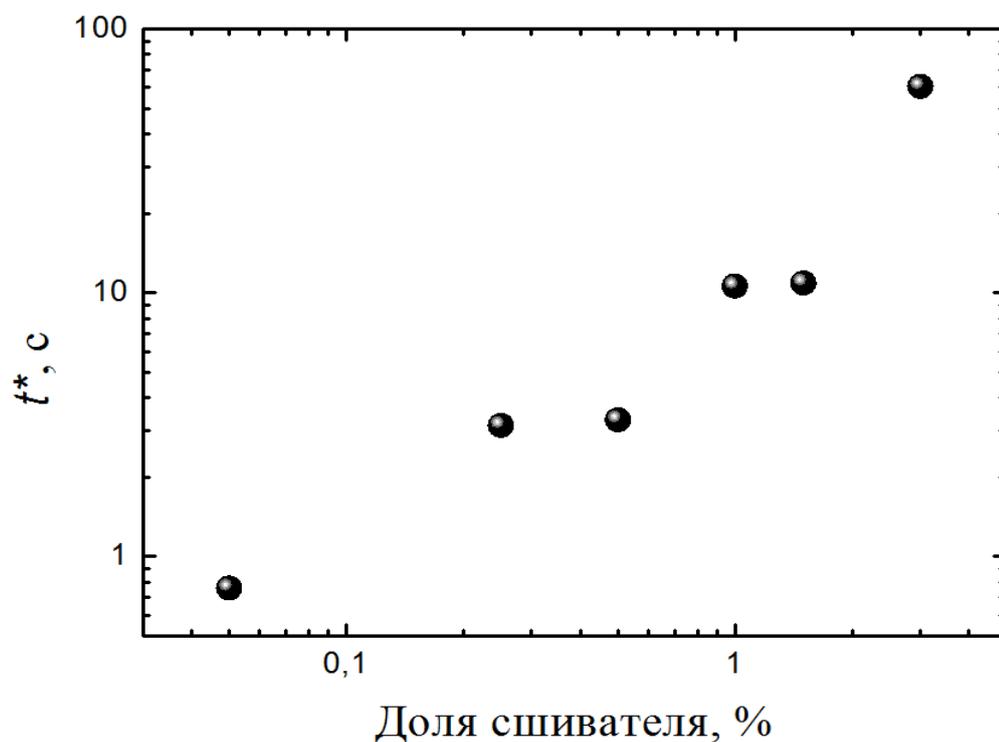


Рисунок 2.10 – Характерное время t^* , соответствующее точке перегиба на кривых поверхностного натяжения (концентрация микрогелей 0,2 г/л)

Результаты измерений демонстрируют тот факт, что менее сшитые молекулы микрогеля адсорбируются быстрее по сравнению с более сшитыми.

В общем случае скорость адсорбции зависит от концентрации эмульгатора, скорости диффузии, а в случае «мягких» микрогелей – от конформационной гибкости молекул. В конечном итоге это позволяет говорить о комплексном влиянии данных параметров на растекание молекул на межфазной границе. Данные по измерению поверхностного натяжения не позволяют различить вклад от того или иного эффекта, но в то же время четко показывают, что более гибкие микрогели адсорбируются на границе «вода-воздух» и насыщают ее за меньшее время. Иными словами, данные, полученные методами компьютерного моделирования, согласуются с результатами эксперимента.

Выводы по главе 2

Методом диссипативной динамики частиц было изучено влияние плотности сшивки микрогелей на их динамику в растворителе и при адсорбции на межфазную границу.

Показано, что слабо сшитые микрогели сильнее «растекаются» (деформируются) по поверхности и занимают в равновесии большую площадь, чем плотно сшитые. Следовательно, для насыщения межфазной границы (уменьшения поверхностного натяжения) необходимо меньшее число микрогелей с большей длиной субцепи. Кроме того, скорость растекания (адсорбции с деформацией) таких микрогелей, несмотря на пониженную мобильность в однокомпонентном растворителе, будет наибольшей, и насыщение межфазной поверхности происходит гораздо быстрее.

Результаты моделирования коррелируют с экспериментальными данными.

Глава 3. ИЗУЧЕНИЕ СМЕШИВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ ВНУТРИ МОЛЕКУЛ МИКРОГЕЛЯ НА ГРАНИЦАХ ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ

В текущей главе рассмотрены молекулы микрогеля, растекшиеся на межфазной границе двух несовместимых жидкостей. Главным образом изучена смешиваемость двух фаз и их распределение внутри геля. Проведено сопоставление полученных результатов с теоретическими оценками.

3.1 Модели молекул и параметры систем

В качестве молекул микрогелей рассматривались модели, разработанные аналогично моделям молекул, представленным в главе 2.

Для изучения смешиваемости жидкостей была выбрана большая молекула, состоящая более чем из 12000 частиц и с длиной субцепи M , равной 5 сегментам (рисунок 3.1), что соответствует случаю высокой плотности сшивки. Данный выбор был сделан на основе следующих выводов. Как было показано в главе 2, степень деформации микрогеля на межфазной границе уменьшается вместе с длиной субцепи, потому толщина плотного геля будет значительно больше как толщины слабо сшитой молекулы, так и толщины самой границы. В то же время в условиях хорошего растворителя объемная доля полимера в микрогеле с такой длиной субцепи будет меньше 40% (рисунок 2.5), то есть в одной сетчатой макромолекуле жидкость будет занимать больше половины объема. Поэтому при наличии перемешивания жидкостей внутри геля данный эффект будет наблюдаться на больших масштабах. Кроме того, для увеличения упругости сетки коэффициент жесткости пружины, связывающей полимерные частицы между собой (1.13), принимался равным $C_s = 5$. Как показали предварительные результаты моделирования микрогелей в одиночном растворителе, такое небольшое увеличение жесткости не влияет на степень набухания макромолекул.

В дополнение к этому необходимо изучить, как совместимость жидкостей будет влиять на размеры микрогелей на границе в зависимости как от длины субцепи (см. гл. 2), так и от их массы (общего числа частиц N). В связи с этим был создан ряд моделей молекул на основе алмазоподобной решетки, представленный на рисунке 3.1. Параметры гелей приведены в таблице 3.1.

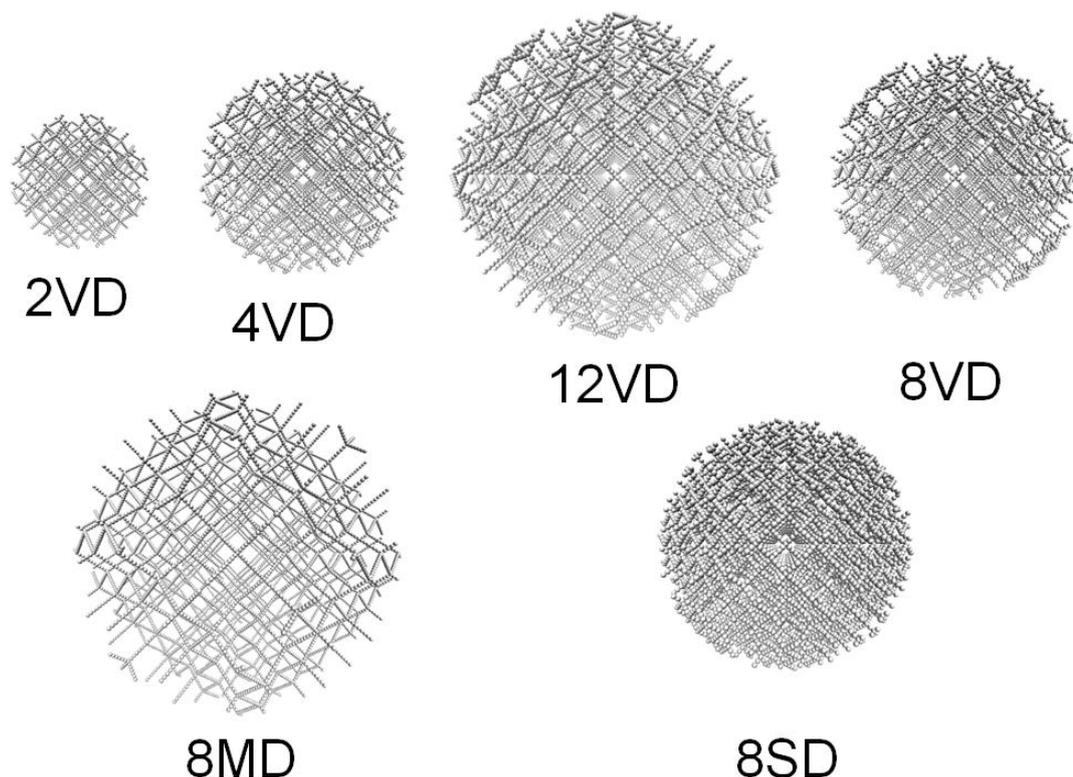


Рисунок 3.1 – Начальные структуры моделей микрогелей. Числами обозначено приблизительное количество полимерных частиц в молекуле (в тыс.). Буквами обозначены молекулы с соответствующей плотностью сшивки: MD – средняя плотность ($M = 10$); VD – высокая плотность ($M = 5$); SD – очень высокая плотность ($M = 3$)

Молекулы помещались в кубическую ячейку с размером грани $L = 60$ (см. гл. 2). Оставшееся пространство заполнялось частицами жидкости сортов A и B (условными водой и маслом) в равных пропорциях. Совместимость между жидкостями задавалось энергетическим параметром χ_{AB} через параметры консервативной силы DPD по формуле (1.12), были

рассмотрены случаи от полной макроскопической смешиваемости ($\chi_{AB} = 0$) до полной несовместимости ($\chi_{AB} = 10,01$). Совместимость же между молекулами полимера и обеими жидкостями бралась от хороших ($\chi_{AP} \leq 0,5$) до относительно плохих ($\chi_{AP} = 1,53$) растворителей.

Полный набор параметров моделирования приведен в таблице 3.2. Моделирование все рассматриваемых систем проводилось в течение $5 \cdot 10^5$ шагов, причем первая половина времени отводилась на уравнивание.

Таблица 3.1 – Структурные характеристики моделей микрогелей

Обозначение	Длина субцепей M	Число субцепей	Число частиц висячих цепей	Общее число частиц N
2VD	5	380	103	2003
4VD	5	756	237	4017
8MD	10	708	969	8049
8VD	5	1560	225	8025
8SD	3	2032	234	8039
12VD	5	2428	2112	12066

Таблица 3.2 – Параметры взаимодействия DPD-частиц для моделирования смешиваемости жидкостей внутри микрогелей на межфазной границе (в единицах $k_B T/r_c$)

a_{ij}	A	B	P
A	25	25–60	25; 30
B		25	25–27; 30
P			25

Примечание: A, B – сорт DPD-частиц жидкостей; P – полимер.

3.2 Эффект смешиваемости жидкостей

Оценим, насколько асимметрия во взаимодействии между микрогелем и жидкостями сортов A и B влияет на распределение последних внутри полимерной сетки.

На рисунке 3.2 приведены изображения плотно сшитого микрогеля 12VD на границе несовместимых жидкостей ($a_{AB} = 40$; $\chi_{AB} = 4,29$). Здесь сродство между полимером и частицами сорта A (на рисунке показаны зеленым) фиксировано $a_{AP} = 25$, а совместимость с частицами сорта B (показаны красным) изменяется от $a_{BP} = 25$ (рисунок 3.2а) до $a_{BP} = 27$ (рисунок 3.2в, случай тета-растворителя). Изображения в левой и правой колонках соответствуют визуализации частиц только одного типа (A или B).

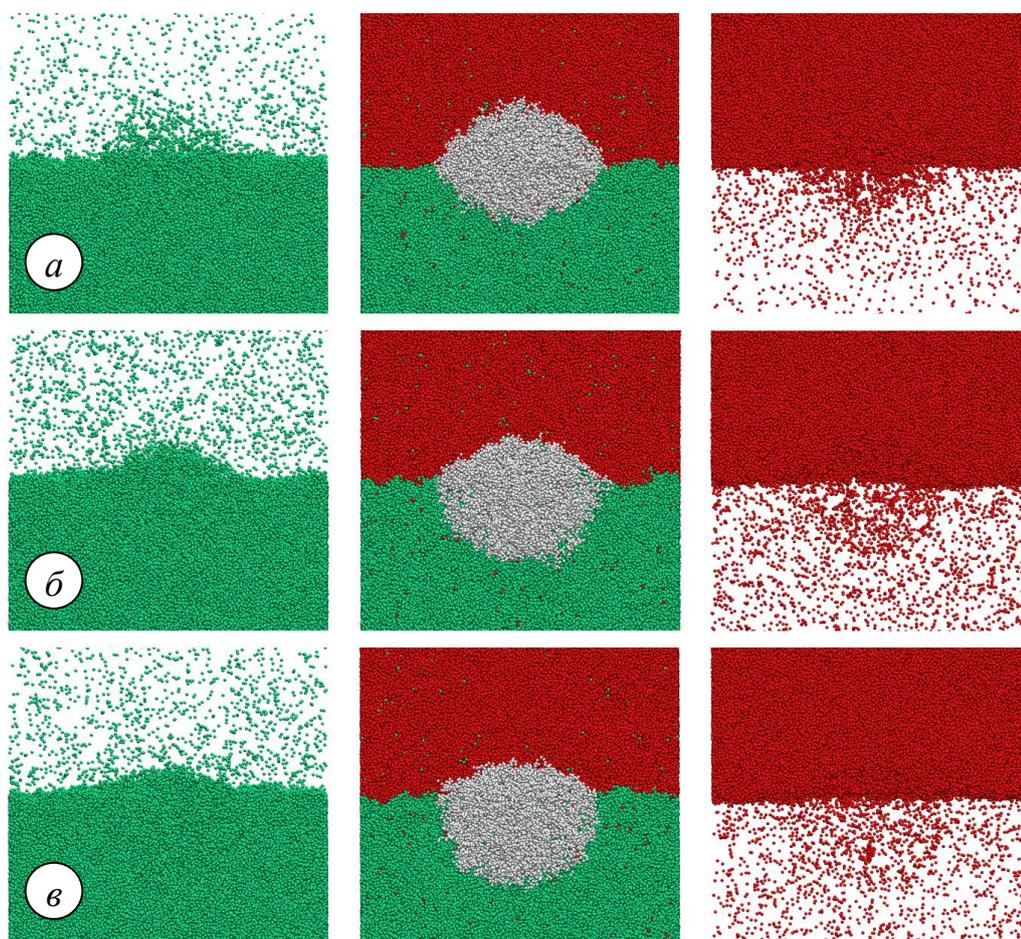


Рисунок 3.2 – Изображения молекулы микрогеля 12VD ($N = 12066$, $M = 5$) на межфазной границе двух жидкостей при $\chi_{AB} = 4,29$. Совместимость полимера с жидкостями варьируется от симметричного ($a_{AP} = a_{BP} = 25$) (а) до слегка ассиметричного ($a_{AP} = 25$; $a_{BP} = 26, 27$) (б, в) случаев. Крайние колонки отображают только одну из фаз

Как можно видеть из рисунка 3.2, в каждой из фаз присутствует небольшая (минорная) фракция другой жидкости, что справедливо по энтропийным соображениям: чем выше несовместимость, тем чище фазы. С другой стороны, на месте микрогеля наблюдается отчетливое присутствие обоих сортов низкомолекулярных веществ, а концентрация соответствующей жидкости внутри геля превышает ее среднюю концентрацию в минорной фракции. Это означает, что смешиваемость двух жидкостей внутри молекулы будет лучше, чем снаружи. Кроме того, с увеличением симметрии взаимодействий растет и деформация самого геля, что обусловлено минимизацией поверхностной энергии межфазной границы. Для простоты эффект смешиваемости будет в дальнейшем рассматриваться только в симметричном случае ($\chi_{AP} = \chi_{BP}$). Однако следует помнить, что в реальности подобрать такую пару жидкостей, в которых полимер был бы одинаково растворим, достаточно проблематично. Тем не менее такие системы существуют. Например, вода и толуол являются хорошими растворителями для поли-N-винилкапролактама (ПВК) при комнатной температуре, в то время как растворимость толуола в воде при той же температуре очень мала – порядка 0,52 г/л [99, 100]. Таким образом, исследуемые системы являются физически реализуемыми.

Изображения геля для случаев $\chi_{AB} > 2$ ($a_{AB} > 32$) представлены на рисунке 3.3. Можно видеть, что с ухудшением совместимости между жидкостями гель сильнее деформируется («растекается»). При этом наибольшая упругость молекулы будет сосредоточена в ее центральной части – здесь толщина достигает максимума и будет слабо зависеть от радиальной координаты.

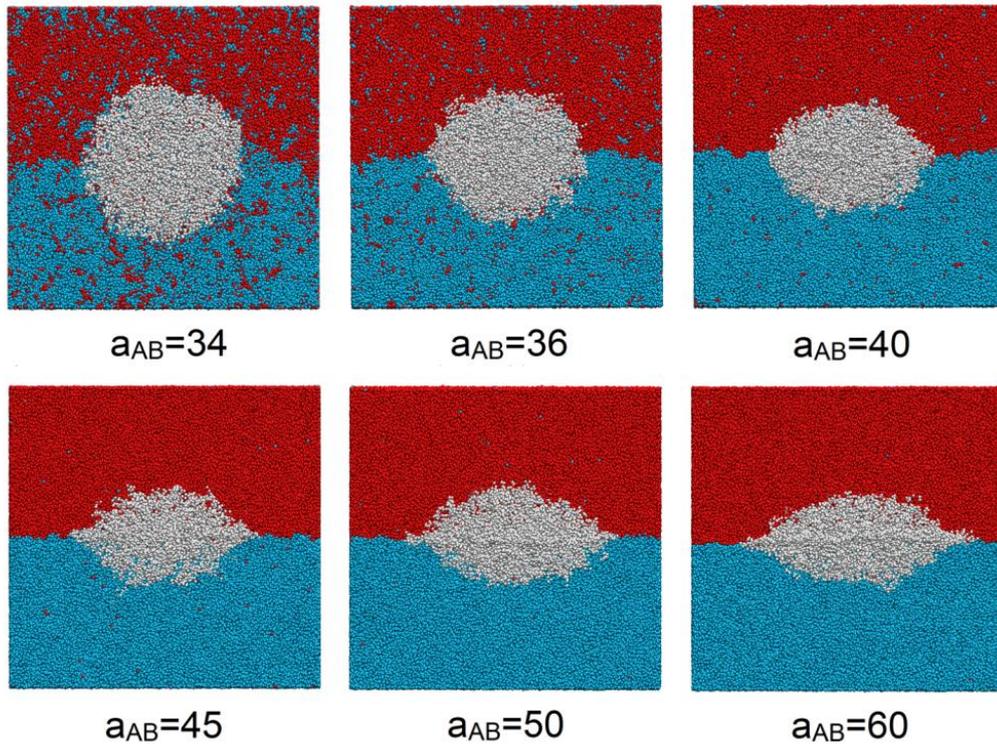


Рисунок 3.3 – Визуализация изменения формы молекулы микрогеля 12VD ($N = 12066$, $M = 5$) при ухудшении совместимости между жидкостями

Для оценки распределения жидкостей в пределах данной области и вне геля были построены безразмерные профили концентраций (объемных долей) вдоль оси Z , нормальной к границе раздела (рисунок 3.4). Размеры центральной части выбирались в пределах одной трети от латерального радиуса инерции, вычисляемого по формуле (2.5). Усреднение профилей было сделано на основе 50 снимков (конфигураций) системы, взятых с разницей во времени в 5000 шагов.

При умеренной несовместимости жидкости оказываются равномерно распределенными в пределах микрогеля в равных пропорциях (рисунок 3.4, сплошные цветные линии, первый ряд). Следует заметить, что смешиваемость жидкостей будет наблюдаться также и в плоскости межфазной границы, что можно видеть на профилях, представленных на рисунке 3.5. Данные профили были получены независимо для нижней (погруженной в фазу A) и верхней (погруженной в фазу B) половин микрогеля (рисунок 3.5, левая и правая колонки соответственно).

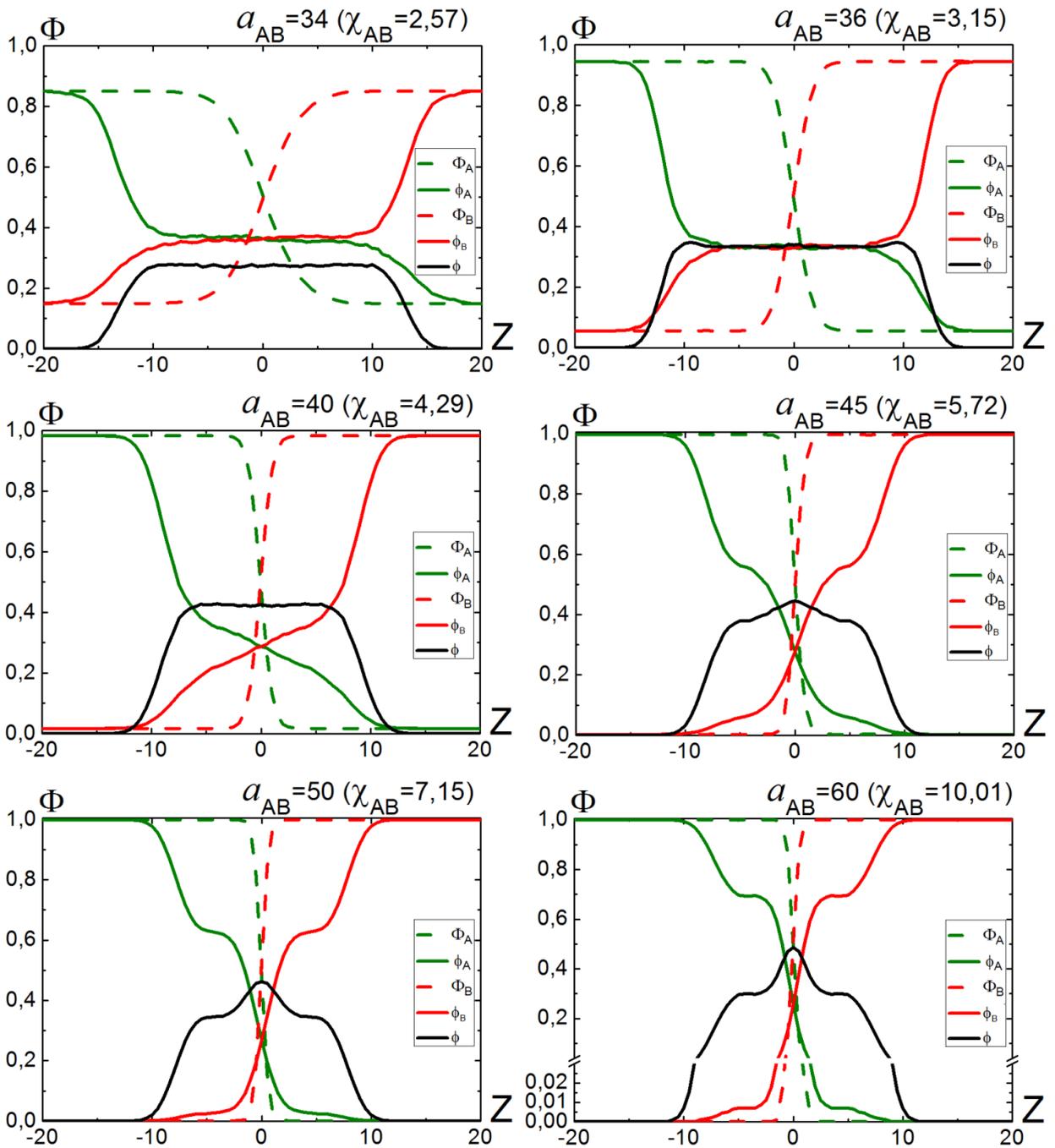


Рисунок 3.4 – Профили концентраций вдоль нормали к границе раздела сред (ось Z) для жидкостей сорта A (зеленый цвет) и B (красный цвет) вне (пунктирные линии Φ_A , Φ_B) и внутри (сплошные линии ϕ_A , ϕ_B) микрогеля 12VD при их различной несовместимости. Черными линиями показана объемная доля полимера ϕ . Обе жидкости являются хорошими растворителями для полимера ($\chi_{AP} = 0$)

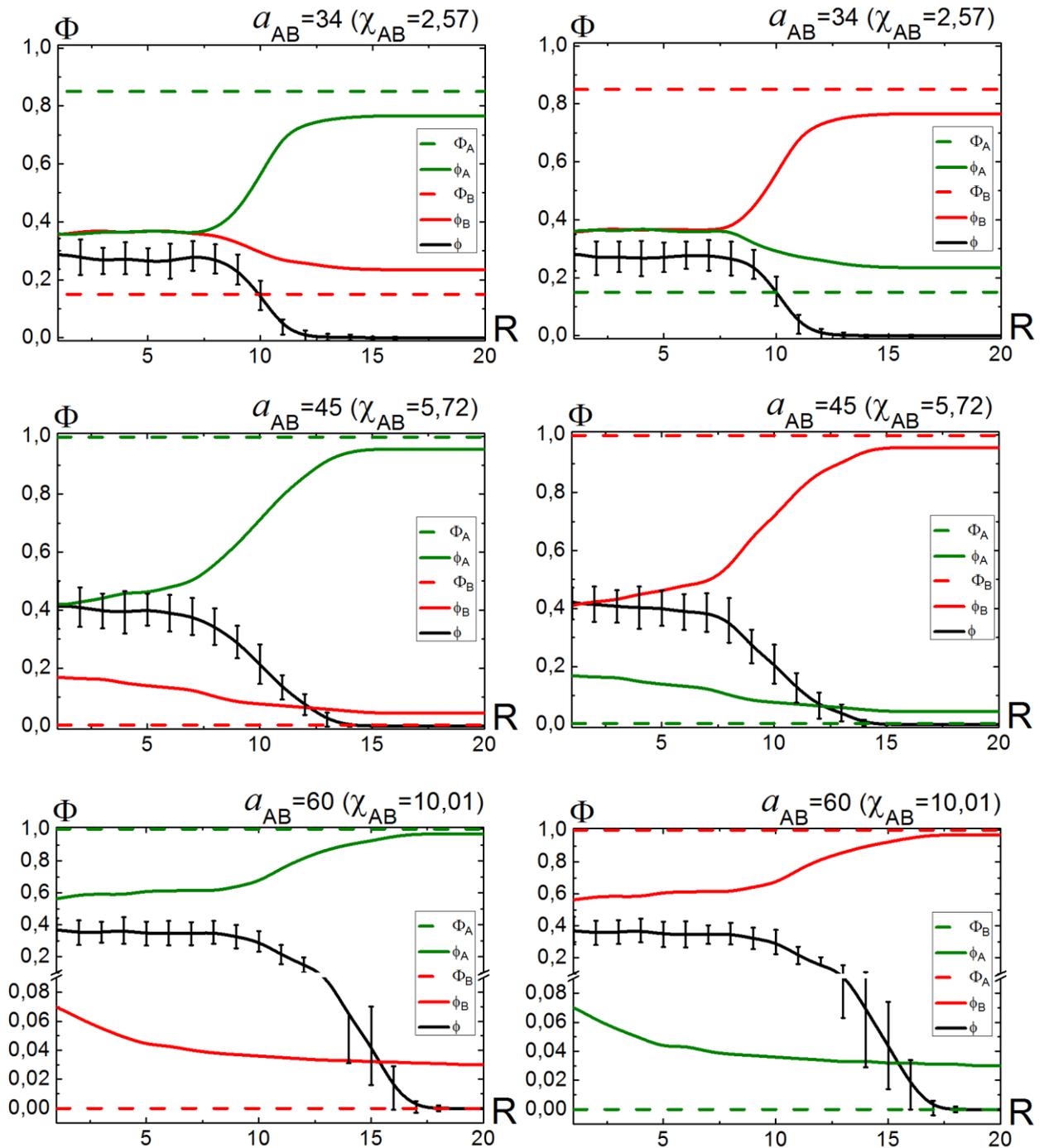


Рисунок 3.5 – Радиальные профили концентраций для жидкостей сорта A (зеленый цвет) и B (красный цвет) вне (пунктирные линии Φ_A , Φ_B) и внутри (сплошные линии ϕ_A , ϕ_B) микрогеля 12VD при их различной несовместимости. Черными линиями показана объемная доля полимера ϕ . Профили в левой колонке построены для нижней части (погруженной в фазу A) макромолекулы, профили в правой – для верхней (в фазу B). Обе жидкости являются хорошими растворителями для полимера ($\chi_{AP} = 0$)

При сильной несовместимости жидкостей (рисунок 3.4, последний ряд) в пределах геля будут наблюдаться две различные (микро)фазы. В этом случае профили плотности имеют плато внутри молекулы, что соответствует концентрации сосуществующих (микро)фаз. Из-за присутствия частиц полимера средняя концентрация (микро)фаз будет меньше, чем снаружи (рисунок 3.4, пунктирные линии), вкупе с уменьшенным градиентом спадания концентрации. Кроме того, можно наблюдать увеличение концентрации мономерных звеньев с максимумом в точке $Z = 0$. Это происходит ввиду экранирования частицами полимера невыгодных контактов между частицами A и B , сопровождающегося потерями в энтропии. Данная ситуация схожа с набухшими в неселективном растворителе пленками симметричного диблок-сополимера, когда концентрация низкомолекулярного вещества будет иметь максимумы на границах нанодоменов [101, 102].

Наконец, при промежуточных значениях A – B взаимодействий (рисунки 3.4, 3.5, второй ряд) толщина межфазной границы будет порядка размера самого микрогеля, и выявление различных (микро)фаз в данной ситуации оказывается затруднительным: градиент концентраций внутри геля будет достаточно плавным.

Улучшение смешиваемости жидкостей внутри полимера микрогеля можно качественно объяснить в рамках решеточной теории Флори-Хаггинса. Пусть ϕ_A , ϕ_B и ϕ – объемные доли соответствующих жидкостей и полимера внутри микрогеля, причем из условия заполнения пространства следует, что $\phi_A + \phi_B + \phi = 1$. Тогда плотность свободной энергии в пределах геля будет определяться по формуле

$$\frac{f_{in}}{k_B T} = \phi_A \ln \phi_A + (1 - \phi_A - \phi) \ln(1 - \phi_A - \phi) + \chi_{AB} \phi_A (1 - \phi_A - \phi) + \chi_{AP} (1 - \phi)^2, \quad (3.1)$$

Заметим, что в (3.1) учтена эквивалентность взаимодействий между молекулами жидкости и мономерами геля $\chi_{AP} = \chi_{BP}$.

Для анализа стабильности однородной смеси внутри макромолекулы, необходимо определить критическую точку $(\phi_A^{cr}; \chi^{cr})$ путем решения уравнений $\partial^2 f_{in} / \partial \phi_A^2 = 0$ и $\partial^3 f_{in} / \partial \phi_A^3 = 0$:

$$\phi_A^{cr} = \frac{1-\phi}{2}; \quad \chi^{cr} = \frac{2}{1-\phi}. \quad (3.2)$$

В случае чистых жидкостей $\phi = 0$ уравнение (3.2) воспроизводит хорошо известный результат: $\phi_A^{cr} = 1/2$ и $\chi^{cr} = 2$. При наличии микрогеля ($\phi > 0$) совместимость между жидкостями улучшается: они равномерно перемешиваются внутри сетчатой молекулы в равных пропорциях в диапазоне $2 < \chi_{AB} < \chi^{cr}$ (ниже спинодали чистых жидкостей), в то время как вне геля они подвергаются фазовому разделению (выше спинодали). При этом ширина диапазона увеличивается вместе с долей полимера. Следовательно, более сшитые микрогели, обеспечивающие более высокие значения ϕ (рисунок 2.5) будут обеспечивать лучшую смешиваемость жидкостей по сравнению со слабо сшитыми молекулами.

Из уравнений (3.2) следует, что ϕ не зависит от качества растворителей χ_{AP} . Можно полагать, что внутри микрогеля будет наблюдаться перемешивание, даже если между гелем и жидкостями будет меньшая совместимость. На рисунке 3.6 приведены профили концентраций, полученные аналогичным образом, что и профили на рисунке 3.4, но при этом обе жидкости были выбраны как достаточно плохие растворители ($\chi_{AP} = 1,53$). Видно, что в этом случае доля жидкостей внутри молекулы будет незначительной (порядка 20%), но в то же время их однородная смешиваемость будет сохраняться и для очень высокой несовместимости, при которой в набухшем геле наблюдалось внутримолекулярное фазовое расслоение (рисунок 3.6, третий ряд). При умеренной несовместимости ($a_{AB} = 34$, рисунок 3.6, верхний левый профиль) можно наблюдать интересный эффект: вблизи поверхности геля концентраций минорных фракций будут

иметь локальные максимумы, что также имеет аналогию с распределением растворителя в доменах пленок блок-сополимеров [101, 102].

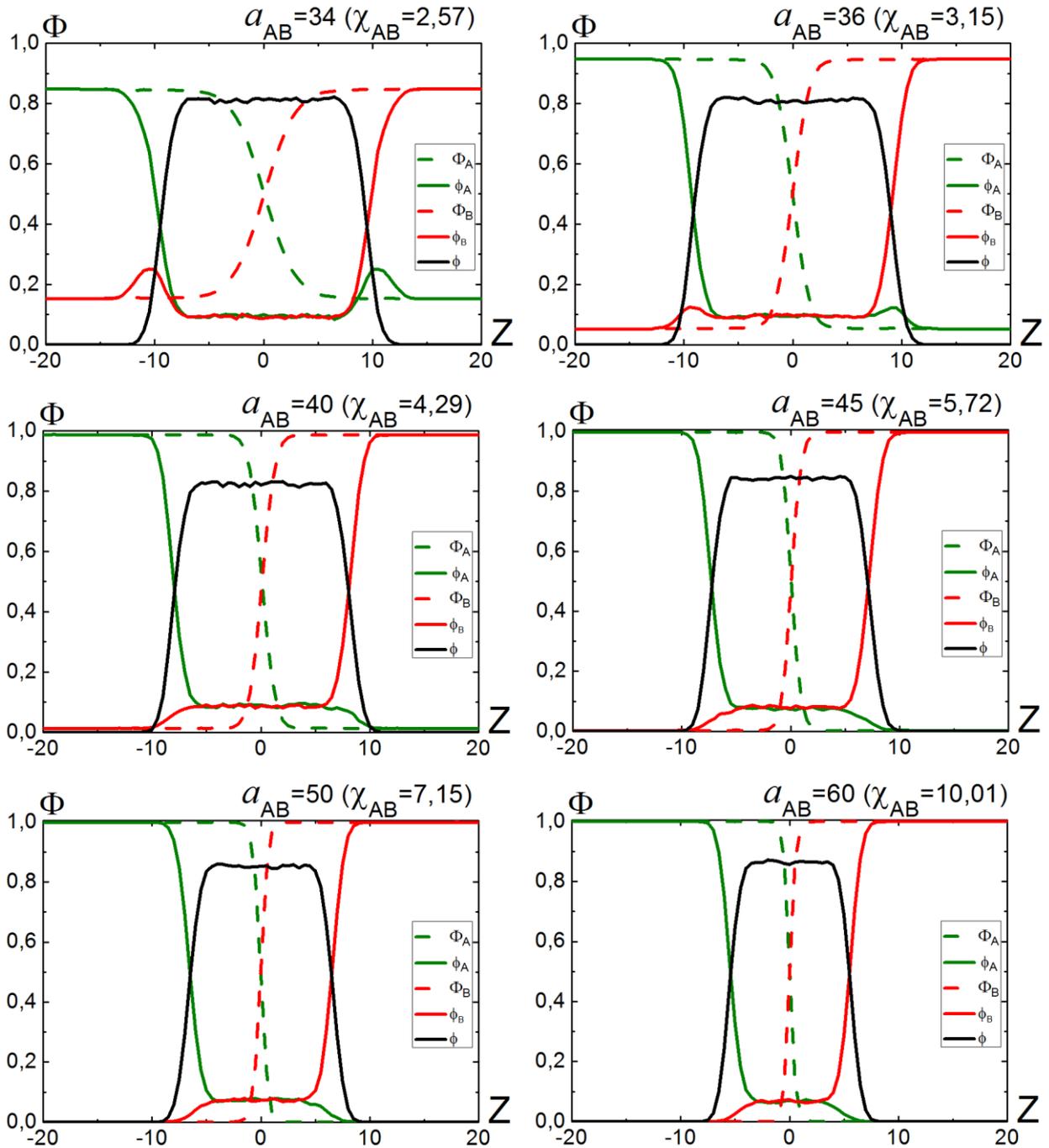


Рисунок 3.6 – Профили концентраций вдоль нормали к границе раздела сред (ось Z) для жидкостей сорта A (зеленый цвет) и B (красный цвет) вне (пунктирные линии Φ_A , Φ_B) и внутри (сплошные линии ϕ_A , ϕ_B) микрогеля 12VD при их различной несовместимости. Черными линиями показана объемная доля полимера ϕ . Обе жидкости являются плохими растворителями для полимера ($\chi_{AP} = 1,53$)

В заключение заметим, что доля полимера ϕ во многом будет зависеть от того, смешиваются ли жидкости на макроскопических масштабах или демонстрируют разделение фаз. В свою очередь, это будет влиять как на размеры, так и на объем сетчатой молекулы. Более того, как можно видеть по профилям на рисунках 3.4, 3.5, поверхностными эффектами также нельзя пренебрегать. Таким образом, вышеуказанные оценки (уравнение (3.2)) были сделаны лишь для наглядной демонстрации эффекта смешиваемости, в то время как более детальный анализ набухания и деформации микрогелей будет проведен в следующем пункте.

3.3 Влияние совместимости жидкостей на размеры микрогелей

Для того чтобы продемонстрировать, что микрогели различной массы (при фиксированной длине субцепи) набухают анизотропно, компоненты радиуса инерции R_r и R_z , определяемые по формулам (2.5) и (2.6), были построены как функции от χ_{AB} (рисунок 3.7). Для удобства величины были взяты в безразмерной форме – нормированными относительно начальных значений R_{r0} и R_{z0} , соответствующих случаю набухания в хорошем растворителе ($\chi_{AP} = 0$). В таком виде данные соотношения можно приближенно трактовать как коэффициенты набухания в соответствующих измерениях (a_r и a_z).

Из рисунка 3.7 видно, что при $\chi_{AB} < 2$ ($a_{AB} < 32$) микрогели, находясь в однородной смеси из молекул A и B , изотропно набухают ($a_r = a_z$), причем степень набухания будет несколько выше, чем в однокомпонентном растворителе. Это объясняется тем, что с ухудшением совместимости жидкости пытаются минимизировать число контактов между собой. Это достигается путем увеличения числа контактов с частицами полимера, играющими роль «арбитра» во взаимодействии между низкомолекулярными веществами, что и приводит к увеличению степени набухания сетчатых молекул.

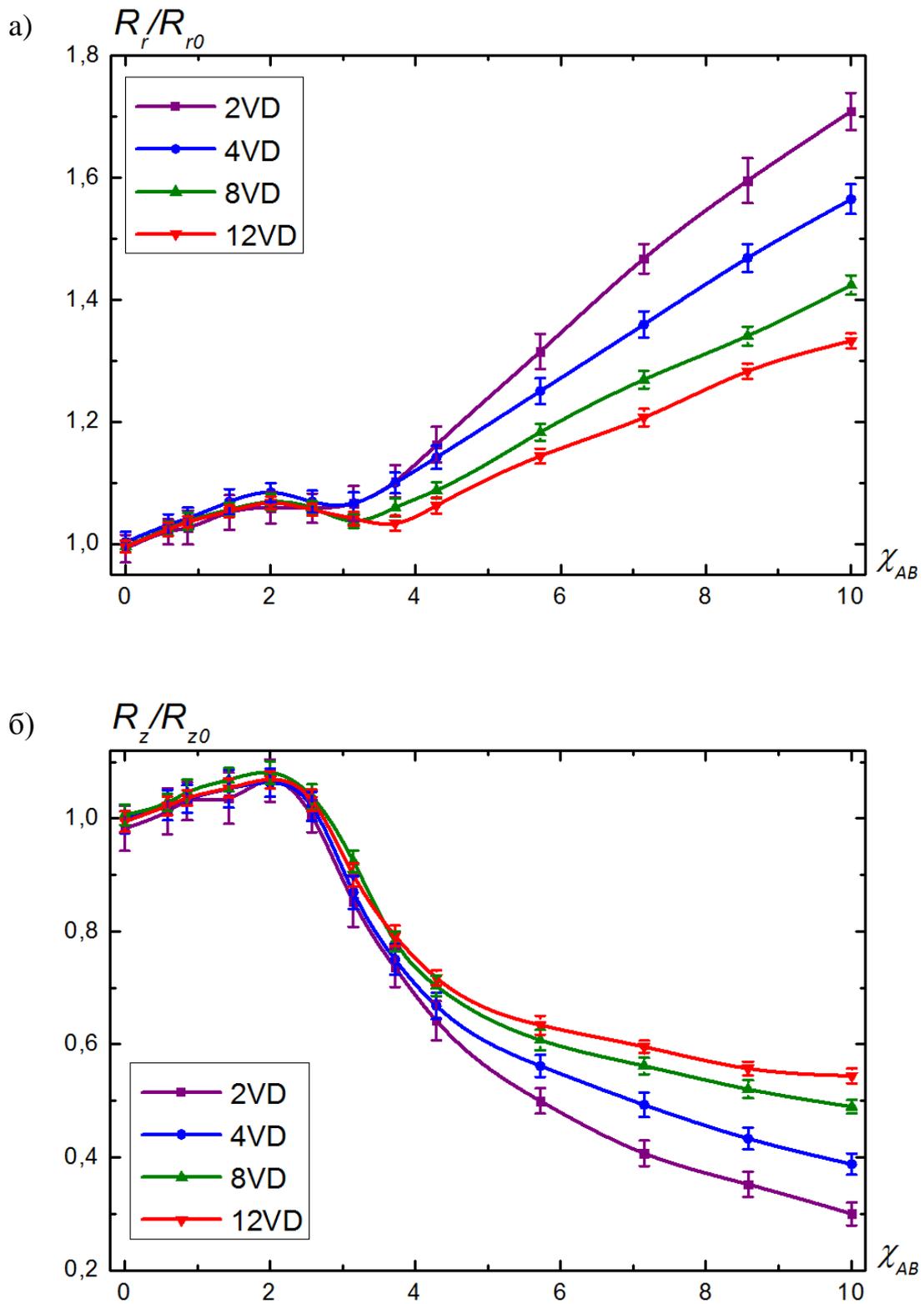


Рисунок 3.7 – Зависимость приведенных латеральной (а) и нормальной (б) компонент радиуса инерции микрогеля от степени совместимости жидкостей χ_{AB} для молекул различной молекулярной массы, но с одинаковой длиной субцепей ($M = 5$)

При $\chi_{AB} > 2$ происходит формирование межфазной границы, и адсорбированный микрогель растекается ($a_r > a_z$). При этом чем меньше молекула, тем большей будет анизотропия набухания (отношение a_r/a_z). В то же время, радиальные размеры для гелей всех масс изменяются немонотонно: в диапазоне значений $2 < \chi_{AB} < \chi^{cr}$ происходит сжатие микрогеля (рисунок 3.7а). Именно в этом диапазоне и будет наблюдаться равномерное перемешивание жидкостей (рисунок 3.4). Физически это обусловлено оптимизацией энергии системы. Несмотря на частичное экранирование мономерными звеньями невыгодных контактов между молекулами сортов A и B , общее число контактов остается большим, что приводит к увеличению энергии с ростом χ_{AB} . С другой стороны, вне геля число A – B контактов будет минимальным ввиду фазового разделения. Следовательно, энергетически выгодным решением будет уход части молекул жидкостей из сетчатой молекулы, что и приведет к уменьшению микрогеля в размерах [103]. Данные выводы подтверждаются профилями плотности, представленными на рисунке 3.4. При этом значение χ^{cr} и, следовательно, область существования однородной смеси внутри геля будут расти с увеличением массы молекулы.

Как показали результаты главы 2, плотность сшивки является одним из решающих факторов, контролирующих поведение микрогелей на межфазной границе. Для более детального изучения влияния данной характеристики на форму молекул были построены аналогичные теоретические кривые для гелей и практически идентичной массы N , но с различной длиной субцепи M (рисунок 3.8).

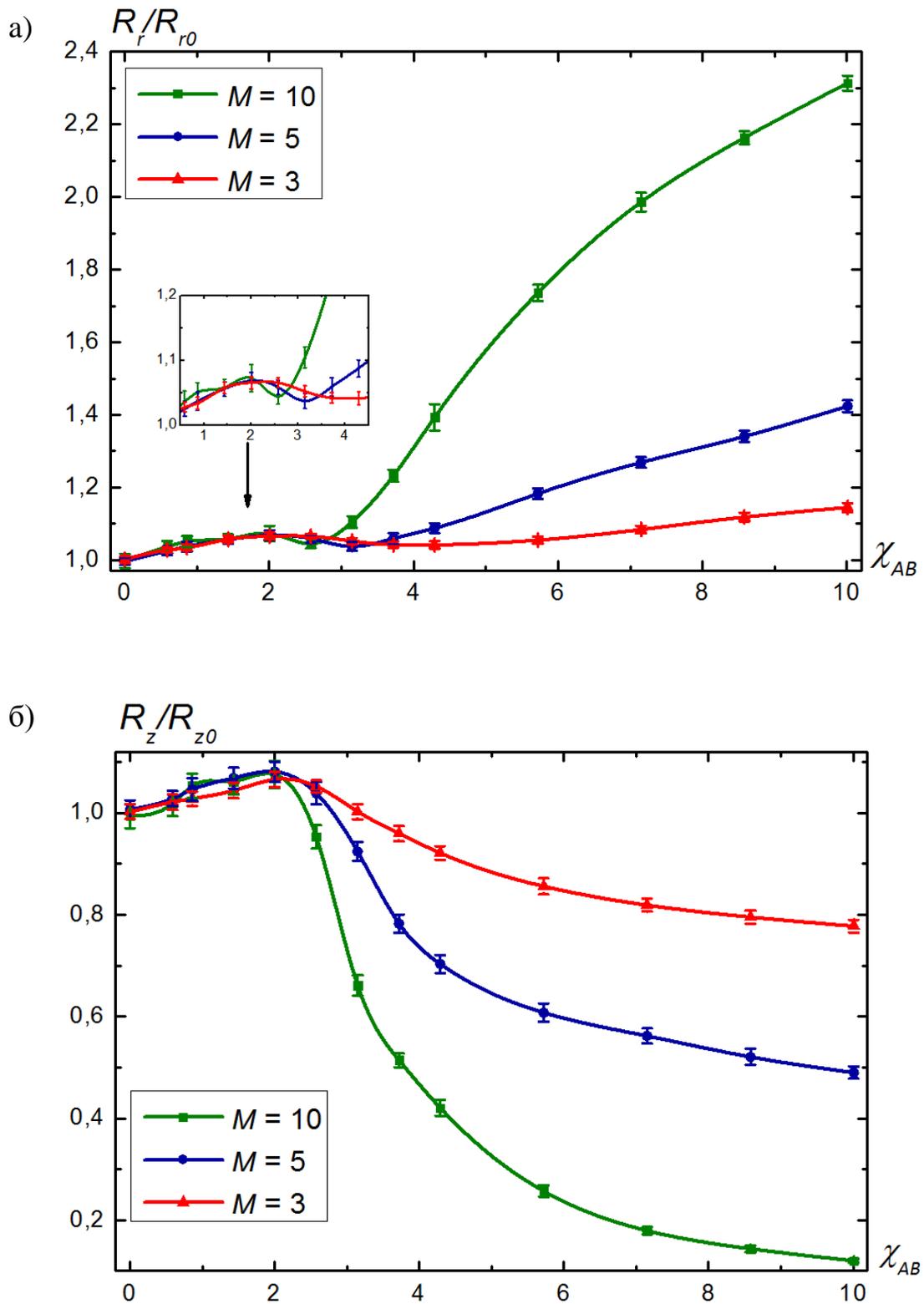


Рисунок 3.8 – Зависимость приведенных латеральной (а) и нормальной (б) компонент радиуса инерции микрогеля от степени совместимости жидкостей χ_{AB} для молекул с различной плотностью сшивки ($M = 3, 5, 10$), но с одинаковой массой ($N \sim 8000$)

Как можно видеть на рисунке 3.8, при $\chi_{AB} > 2$ набухание становится анизотропным независимо от длины субцепи: толщина молекул будет непрерывно уменьшаться, причем резкость спада растет вместе с M . Данный результат вполне очевиден, поскольку упругость полимерной сетки зависит от плотности сшивки [2]. Радиальные размеры же, как и в случае вариации массы, будут меняться немонотонно: уменьшаться в диапазоне $2 < \chi_{AB} < \chi^{cr}$ (рисунок 3.8a, вставка), а затем снова расти при превышении χ^{cr} , значение которого растет вместе с плотностью сшивки (долей полимера). Это согласуется с оценками, полученными в п. 3.2 (формула (3.2)). Заметим, что поскольку совместимость между полимером и обеими жидкостями одинакова, то степень деформации микрогелей будет больше по сравнению с асимметричным взаимодействием, о чем уже говорилось выше (рисунок 3.2).

Наконец, при $\chi_{AB} < 2$ набухание микрогелей, как и ожидалось, будет равномерным ($a_r = a_z$).

Ухудшение качества растворителя приведет к уменьшению степени набухания микрогеля и увеличению доли полимера в молекуле (рисунок 3.6). Для определения разницы в поведении между набухшими и сколлапсированными молекулами на межфазной границе были построены схожие зависимости компонент радиуса инерции от χ_{AB} (рисунок 3.9). Для наглядности, компоненты были взяты в абсолютных величинах. Здесь можно сделать следующие выводы: во-первых, при $\chi_{AB} < 2$ компоненты радиуса инерции удовлетворяют условию $R_r < \sqrt{2}R_z$, что говорит о наличии у сетчатых макромолекул сферической формы независимо от качества растворителя. Во-вторых, при $\chi_{AB} > 2$ микрогель растекается по межфазной границе в обоих случаях (и при плохом, и при хорошем растворителе). Интересно заметить, что с увеличением несовместимости жидкостей для гелей в плохом растворителе немонотонность изменения поперечных размеров отсутствует.

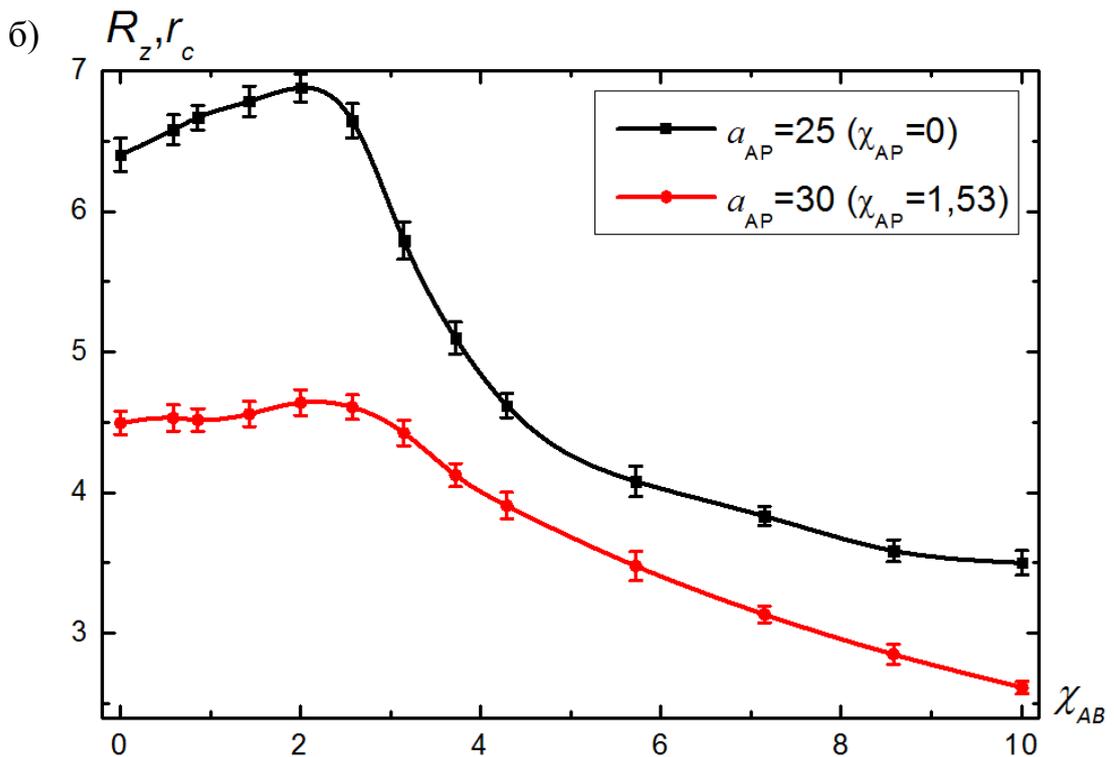
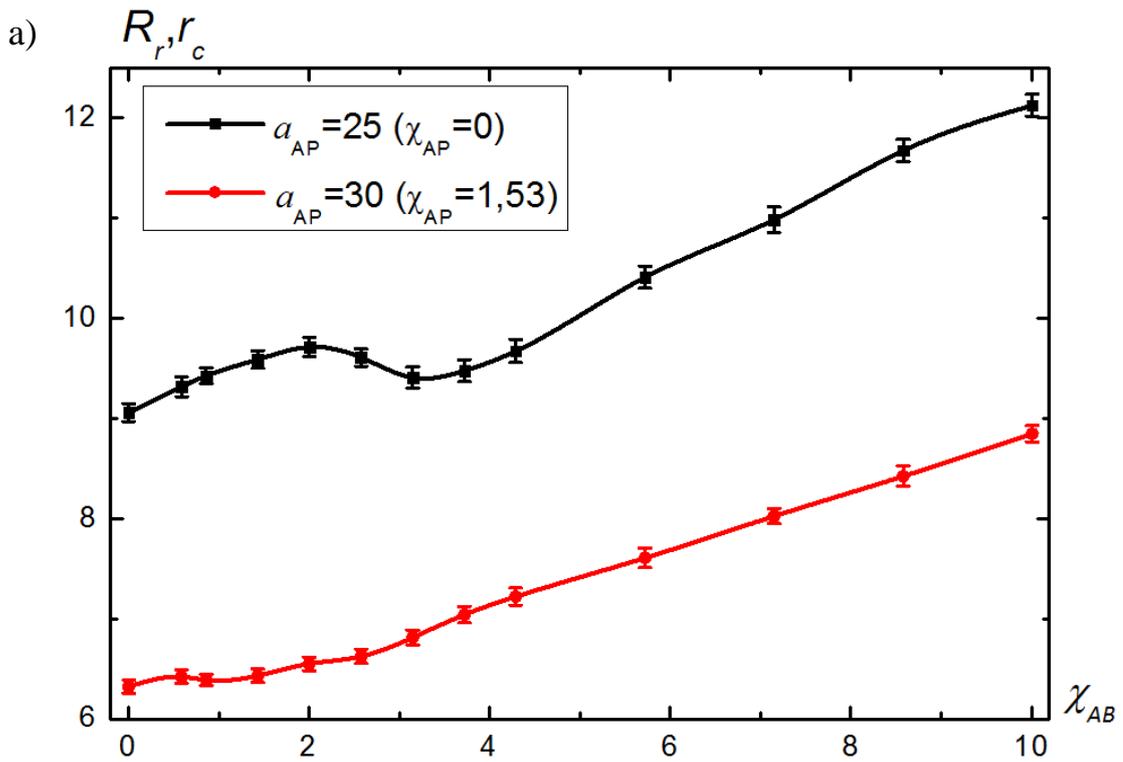


Рисунок 3.9 – Зависимость приведенных латеральной (а) и нормальной (б) компонент радиуса инерции микрогеля от степени совместимости жидкостей для молекулы 12VD ($N = 12066$, $M = 5$), но с разной совместимостью с жидкостями χ_{AP}

3.4 Сравнение результатов моделирования с теоретическими расчетами

А.М. Румянцевым была разработана теоретическая модель набухания молекулы микрогеля на межфазной границе на основе решеточной теории Флори. Теоретические профили концентраций жидкостей и полимера внутри геля сопоставлялись с результатами моделирования. Длины субцепей, а также общее число частиц выбиралось одинаковым. Результаты расчетов изображены на рисунке 3.10.

Из профилей видно, что в случае умеренной несовместимости результаты теоретических расчетов и моделирования хорошо сходятся и предсказывают равномерное смешивание жидкостей внутри сетчатой макромолекулы. Несмотря на то, что теоретические расчеты имеют среднеполевой характер и не учитывают тепловые флуктуации, в то время как в моделировании, напротив, воспроизводится динамика сильнофлуктуирующей системы, профили плотности количественно совпадают. Это возможно благодаря тому, что параметры моделирования были взяты гораздо выше критического значения $\chi_{AB} > 2$ (явное фазовое расслоение), в то время как флуктуации более важны для значений $\chi_{AB} \sim 2$.

Расхождение в результатах будет наблюдаться при сильной несовместимости между жидкостями. Это обусловлено рядом ограничений, принимаемых в теоретической модели. Во-первых, полагалось, что объемная доля полимера внутри геля остается постоянной и равномерна в пределах всего объема молекулы. Во-вторых, форма геля принималась эквивалентной эллипсу, в то время как в моделировании при высоких χ_{AB} конформация микрогеля будет далека от эллипсоидной даже в случае одинаковой растворимости в обеих фазах ввиду баланса энергии между упругостью субцепей и поверхностной энергией границы раздела (рисунок 3.3).

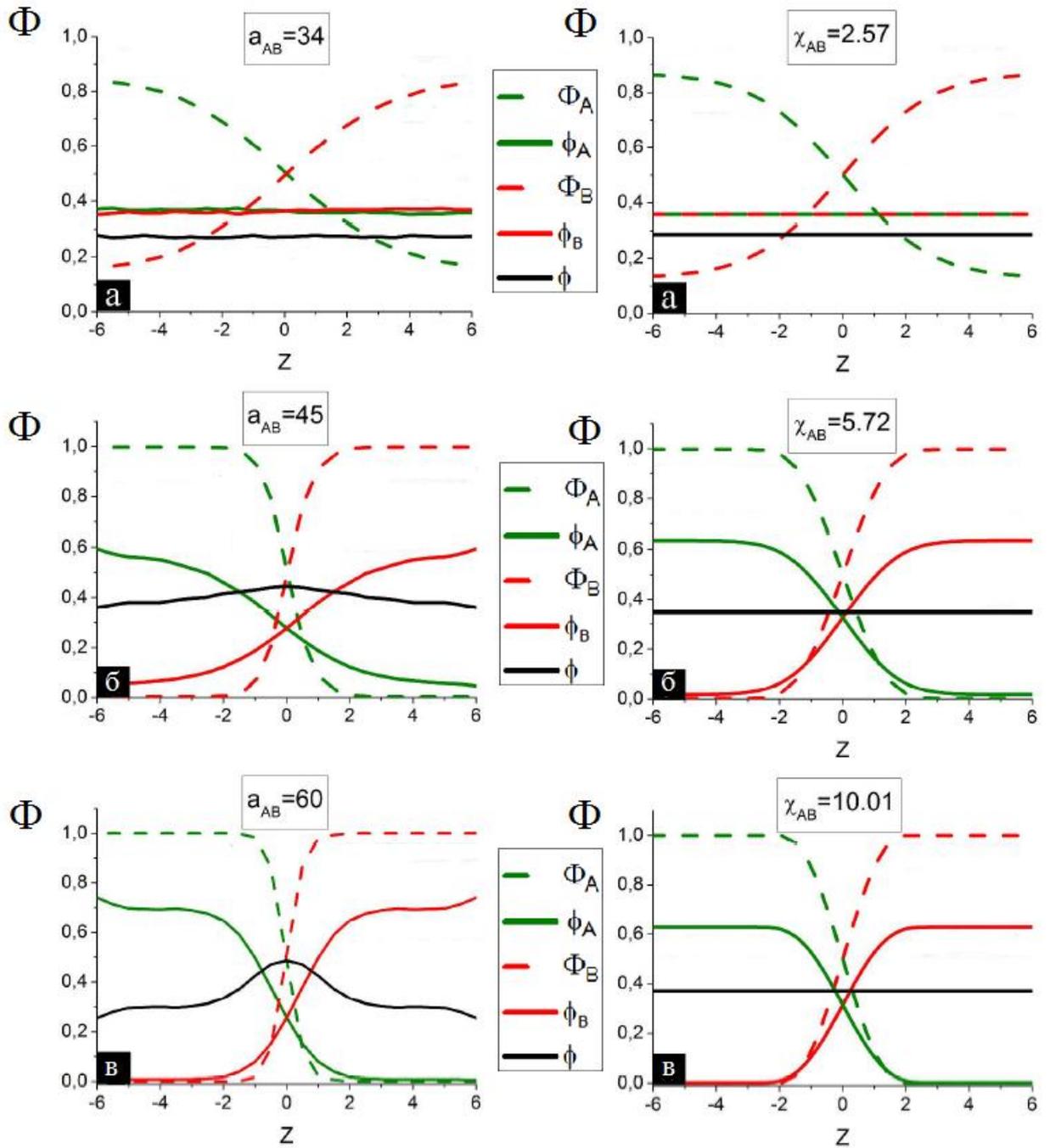


Рисунок 3.10 – Профили концентраций вдоль нормали к границе раздела сред (ось Z) для жидкостей сорта А (зеленый цвет) и В (красный цвет) вне (пунктирные линии Φ_A , Φ_B) и внутри (сплошные линии ϕ_A , ϕ_B) микрогеля при их различной несовместимости: $a_{AB} = 34$ (а); $a_{AB} = 45$ (б); $a_{AB} = 60$ (в). Черными линиями показана объемная доля полимера ϕ ($\chi_{AP} = 0$). Слева показаны результаты моделирования, справа – теоретические результаты. Масса гелей N и длина субцепей M одинаковы в теории и моделировании

Выводы по главе 3

Методами диссипативной динамики частиц был продемонстрирован эффект смешиваемости двух несовместимых жидкостей внутри молекул плотно сшитого микрогеля на межфазной границе. Установлено, что при умеренной несовместимости доля жидкостей обоих типов будет одинаковой в пределах всего микрогеля. При дальнейшем ухудшении смешиваемости в объеме в сетчатых макромолекулах будет наблюдаться локальное фазовое разделение, а сам профиль концентрации микрогеля станет неоднородным.

Выявлена немонотонная зависимость степени набухания микрогелей от степени смешиваемости жидкостей. Показано, что в случае слабой несовместимости между жидкостями молекулы микрогеля набухают изотропно; при умеренной несовместимости будет наблюдаться анизотропия набухания, а сам размер частиц уменьшаться; наконец, при сильной несовместимости степень анизотропии будет непрерывно расти, и микрогель будет растекаться по межфазной границе. При этом форма кривой такой немонотонной зависимости будет различной как при вариации как степени сшитости, так и при изменении молекулярной массы микрогеля. Результаты моделирования подтверждены теоретическими расчетами.

Глава 4. ИЗУЧЕНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ ДРЕВОВИДНЫХ СОПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ И НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

В заключительной главе диссертационной работы рассмотрены молекулы древовидных сополимеров различных поколений в однокомпонентном растворе различной селективности и на границе раздела двух жидкостей. Изучены равновесные конформации одиночных молекул, а также их агрегация при данных условиях. Проведено сравнение кинетики адсорбции молекул разной генерации на межфазную границу.

4.1 Модели молекул и параметры систем

Следуя подходу к синтезу реальных молекул, описанному в работах [54, 67], модели древовидных молекул были разработаны следующим образом. Три линейные полимерные цепи сорта *A* прививались к аналогичной цепи играющей роль субстрата (рисунок 4.1), в результате чего получался древовидный полимер нулевого поколения G_0 . Далее, используя G_0 в качестве прекурсора, на каждую из боковых цепей прививалось по три цепи аналогичного полимера, и таким образом получался древовидный полимер первого поколения G_1 . Если рассматривать молекулу G_1 в качестве прекурсора, то путем аналогичной процедуры можно получить полимер второй генерации G_2 .

Модели более высоких поколений конструируются аналогичным образом. Если же в качестве ветвей последней генерации взять амфифильный *A-B* диблок-сополимер, то можно получить древовидные сополимеры, первичные структуры которых изображены на рисунке 4.2.

Ориентация блоков сорта *B* «вовнутрь» макромолекулы позволяет отнести основную структуру древовидного сополимера к типу «ядро-оболочка-корона» (ЯОК). Такой выбор молекулярной архитектуры был

сделан с целью получения в моделировании мономолекулярных мицелл, вероятность формирования которых будет выше по сравнению со случаем расположения нерастворимых блоков на периферии молекулы [54, 67]. При этом фактическое пространственное распределение блоков будет зависеть от селективности и качества растворителя.

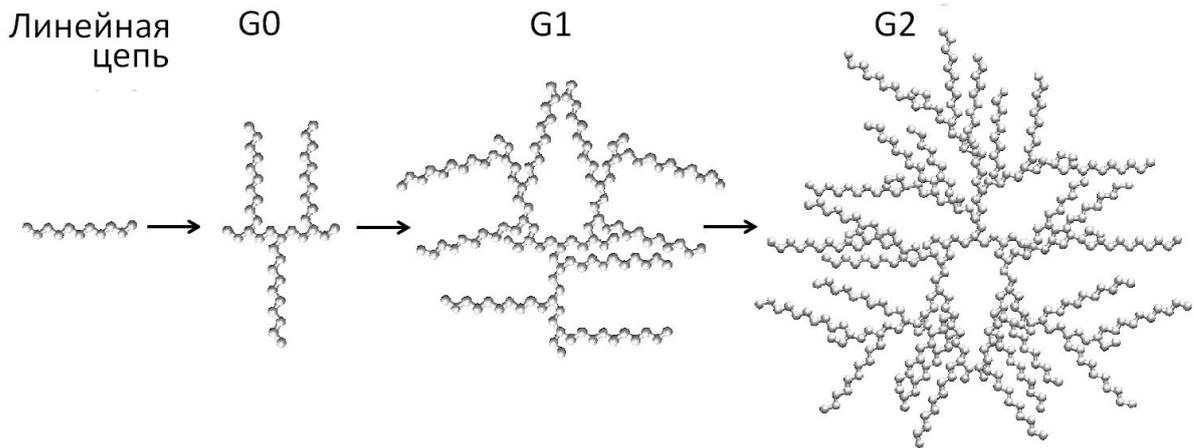


Рисунок 4.1 – Условная схема получения древовидных полимеров от линейной цепи до полимера второй генерации G2

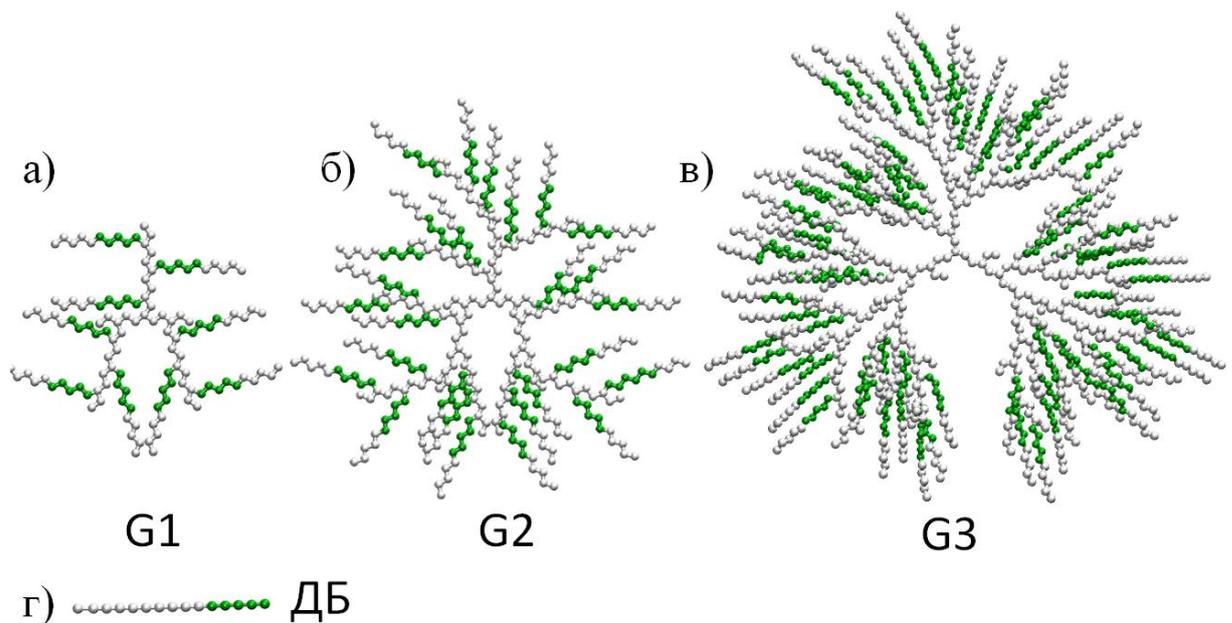


Рисунок 4.2 – Первичные структуры молекул древовидных сополимеров первой (а), второй (б) и третьей генераций (в) и молекулы линейного диблок-сополимера (г)

Длина каждой привитой цепи равнялась 10 DPD-частицам за исключением исходной (центральной) цепи каркаса, которая имеет в составе 11 частиц для обеспечения своеобразной центральной симметрии. Общее количество частиц в молекулах G1, G2 и G3 будет соответственно равно 131, 401 и 1211 по формуле (1.4) (рисунок 4.2). Композиция привитых диблоков (доля блока *B*) для G3 варьировалась от 20 до 80%, в то время как для G1 и G2 она ограничена симметричным случаем. Точки ветвления в молекулах распределены эквидистантно, то есть длина субцепей между ними одинакова. Заметим, что такие модели будут идеализированными, поскольку, как уже говорилось в главе 1, распределение сшивок в пределах одной цепи-субстрата будет скорее случайным. В то же время в реальных макромолекулах средняя доля пришивок обычно равна 25–30% [44], что позволяет говорить об адекватности выбранных моделей.

Самоорганизация макромолекул в селективном растворителе сорта *W* рассматривается только для случая нерастворимых блоков *B* и растворимых блоков *A* ($a_{AW} = 25, a_{BW} = 50$), в то время как сами частицы разных сортов полимера несовместимы ($a_{AB} = 35$). Коэффициент жесткости для силы, удерживающих мономеры в цепи, был принят равным $C_s = 10$ при $r_{eq} = 0,7$ (1.13). Для оценки влияния первичной структуры поведение древовидных молекул будет рассмотрено в сравнении с поведением эквивалентных молекул линейного диблок-сополимера. Здесь и далее под эквивалентностью будет подразумеваться равенство между средним химическим составом обоих молекулярных объектов и их средней долей полимера сорта *B*. Таким образом, была взята молекула диблок-сополимера из 15 частиц, имеющая композицию $A_{10}B_5$ (рисунок 4.2z). Как известно, такие сополимеры с асимметрией в композиции образуют в растворе сферические мицеллы [76].

Конформация одиночных молекул в однокомпонентном растворителе моделировались в ящике объемом $V = L_x \times L_y \times L_z = 40^3$. Качество растворителя варьировалось. Моделирование самоорганизации производилось

в ящике больших размеров с длиной грани $L = 60$. В начальном состоянии молекулы были равномерно распределены по ячейке моделирования. Во избежание пересечений в начальный момент времени молекулы находились в сколлапсированном состоянии. Системы уравнивались в течение $2,5 \cdot 10^6$ шагов, затем в течение последующего 1 млн шагов производилась оценка размеров (агрегационных чисел) гидрофобных кластеров.

Формирование межфазной границы осуществлялось аналогично системам, представленным в главах 2 и 3, частицами несовместимых сортов W и O , соответствующих молекулам полностью несовместимых ($a_{wo} = 60$) фаз номинальных «воды» и «масла». Моделирование конформаций отдельных молекул проводилось в ячейке размеров $L_x \times L_y = 50$, $L_z = 30$ (оси X и Y соответствовали плоскости границы раздела) в течение $5 \cdot 10^5$ шагов.

Полный набор параметров взаимодействия приведен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Параметры взаимодействия DPD-частиц для моделирования древовидных сополимеров различной генерации (в единицах $k_B T/r_c$)

a_{ij}	A	B	W	O
A	25	35	25–50	40
B	35	25	25–50	25–40
W	25–50	25–50	25	60
O	40	25–40	60	25

Примечание: A , B – растворимые и нерастворимые блоки; W , O – частицы воды и масла соответственно.

Кинетика адсорбции ансамбля различных макромолекул моделировалась в ячейке с размерами $L_x \times L_y \times L_z = 50 \times 50 \times 70$, содержащей фазы воды и масла в объемном соотношении 5:2. Периодические граничные условия накладывались по осям X и Y . Перед началом адсорбции молекулы случайным образом распределялись в водной фазе. Средняя объемная доля полимеров по отношению к водной фазе принималась равной $\sim 2,6\%$, что

соответствовало 74, 24 или 8 молекулам генераций G1, G2 и G3 соответственно. При такой концентрации полимера макромолекулы могли свободно перемещаться к межфазной границе. Помимо выигрыша в энергии на границе раздела фаз (уменьшения площади неблагоприятных контактов воды и масла) движущей силой адсорбции молекул также является амфифильность. Во избежание адсорбции на дополнительную межфазную поверхность в верхней и нижней части ячейки ставились непроницаемые стенки (см. гл. 2). Процесс адсорбции изучался как путем анализа снимков систем в разные моменты времени, так и с помощью построения профилей плотности для полимерных компонент вдоль оси Z. Моделирование проводилось в течение $2 \cdot 10^6$ шагов для всех типов макромолекул.

Наконец, самосборка адсорбированных макромолекул в равновесные структуры на границе раздела моделировалась в ячейке больших латеральных размеров ($L_x \times L_y = 70$ и $L_z = 40$) чтобы избежать эффектов конечного размера (упругого взаимодействия молекул самих с собой через периодические граничные условия) в случае высоких генераций. Время моделирования составило $2 \cdot 10^6$ шагов.

4.2 Поведение в растворе

4.2.1 Одиночные молекулы

Для начала продемонстрируем поведение одиночных макромолекул в *неселективном растворителе*.

В условиях хорошего растворителя ($a_{AW} = a_{BW} = 25$) все молекулы оказываются сильно набухшими (рисунок 4.3a). Несмотря на несовместимость между мономерными звеньями A и B, пространственное разделение блоков отсутствует ввиду малой концентрации полимера в набухших молекулах и, как следствие, малого числа контактов A–B. Это можно видеть по профилям концентрации, полученным аналогично

профилям, представленным на рисунке 2.5: радиальное распределение зеленых (B) блоков будет очень широким для всех генераций.

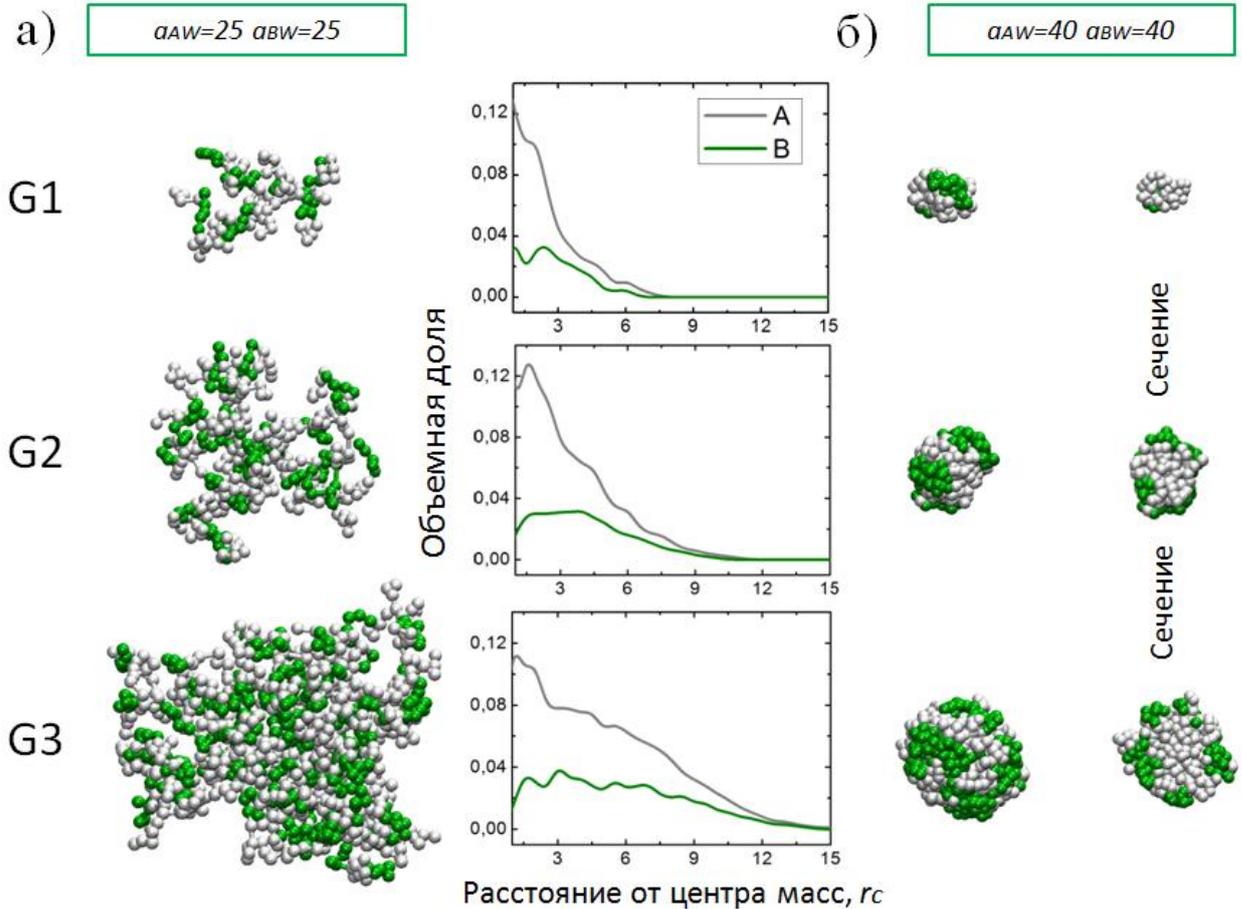


Рисунок 4.3 – Равновесные конформации одиночных молекул древовидных сополимеров с симметричным составом диблочных ветвей A_5B_5 в неселективном хорошем (а) и плохом (б) растворителях. Поперечные разрезы через центр масс показаны для случая слабого растворителя. Радиальные профили концентраций соответствуют случаю хорошего растворителя

При сравнении профилей концентрации блоков A (рисунок 4.3а) можно заметить, что с ростом генерации спад концентрации от центра молекул становится более плавным. Это обусловлено тем, что при увеличении генерации растет и концентрация полимера на периферии, что и делает распределение блоков более однородным. В случае плохого растворителя

($a_{AW} = a_{BW} = 40$) оба блока коллапсируют и происходит формирование плотных, слабо флуктуирующих и почти сферических глобул (рисунок 4.3б), сопровождающееся внутримолекулярной сегрегацией блоков A и B . При этом для всех типов молекул (G1–G3) зеленые блоки будут самоорганизовываться в нанодомены в основном на периферии и не коррелировать с первичной структурой типа ЯОК. Это означает, что концы наружных ветвей диблоков (сорта A) будут проникать в ядро, а петли из блоков сорта B образовывать «пятнистые» (от англ. patchy) домены.

Более разнообразное поведение одиночных молекул можно наблюдать, если взять *селективный растворитель*.

На рисунке 4.4 изображены конформации разветвленных сополимеров при различной селективности среды. Изображения, приведенные на рисунке 4.4а, соответствуют случаю растворимых блоков B (минорной компоненты) и полностью нерастворимых блоков A . Визуализация молекул в сечении показывает, что для всех генераций образуется сферическая структура типа «ядро-корона», где однородное плотное ядро из блоков A окружено более-менее однородной короной из блоков B . Инверсия селективности растворителя происходит слева направо (рисунок 4.4): серые частицы (сорта A) становятся все более и более растворимыми, в то время как для зеленых частиц (сорта B), напротив, совместимость со средой понижается. Ухудшение качества растворителя для зеленых частиц сорта B приводит к потере регулярности корон, и они становятся более перфорированным (рисунок 4.4б). Данное изменение конформаций древовидных молекул схоже с поведением мицелл диблок-сополимера в случае уменьшения растворимости короны [104].

Если же зеленые звенья будут еще менее растворимы ($a_{AW} = 30$, $a_{BW} = 40$, рисунок 4.4в), то они образуют ядро. В то время как для генераций G1 и G2 инверсия морфологии оказываются возможной ввиду малой плотности ветвления, наиболее интересный случай будет наблюдаться для G3, где топология начинает играть ключевую роль. Из-за высокой

разветвленности, зеленые блоки не могут образовать сферическое ядро, что приводит к образованию тороидальной глобулы, окруженной гидрофильными блоками.

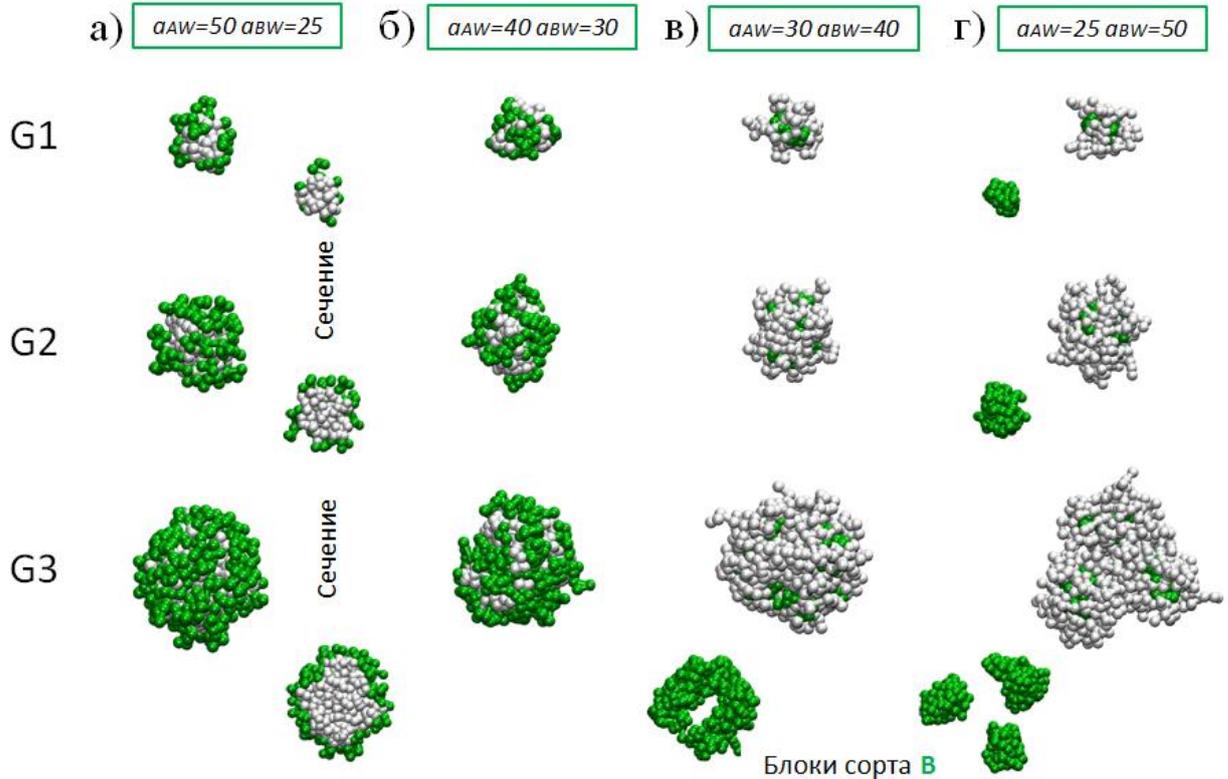


Рисунок 4.4 – Равновесные конформации одиночных молекул древовидных сополимеров с симметричной композицией ветвей диблоков при различной селективности растворителя: *a* – высокая растворимость зеленых блоков и полная нерастворимость серых; *б* – слабая растворимость зеленых блоков и нерастворимость серых; *в* – случай, обратный случаю (*б*); *г* – случай, обратный случаю (*a*)

В случае растворителя более высокой селективности (рисунок 4.4г), организация зеленых блоков из разных ветвей в одно ядро становится энтропийно невыгодной, и ядро-тор распадется на три сферические части (кластеры) вследствие симметрии молекулы G3. Несмотря на проигрыш в поверхностной энергии распавшегося ядра, выигрыш в энтропии минимизирует общую свободную энергию молекулы. Подобная мономолекулярная многоядерная структура была предсказана ранее в

работе [105] для гребнеобразных сополимеров и наблюдалась в недавней работе [106] по моделированию дендритных линейных сополимеров. Интересно отметить, что средний размер (агрегационное число) таких ядер оказывается равным размерам одного ядра древовидного сополимера G2 и мицеллы из 3 молекул G1, для которых малая функциональность ветвления не позволяет сформировать многоядерную конформацию. Такая кратность в размерах обусловлена регулярностью первичной структуры.

4.2.2 Агрегация в селективном растворителе

Сравним агрегационную способность линейных диблок-сополимеров и древовидных сополимеров (G1–G3) в растворах с 5%-ной объемной долей полимера.

Поскольку растворитель был выбран сильно селективным ($a_{AW} = 25$, $a_{BW} = 50$), блоки сорта *B* будут агрегировать (рисунок 4.5а). Для анализа размеров образовавшихся гидрофобных кластеров для каждого типа молекул были построены функции (диаграммы) распределения агрегационных чисел путем подсчета количества нерастворимых звеньев в каждом агрегате и последующего усреднения на основе 40 различных состояний системы, взятых через каждые $25 \cdot 10^3$ шагов моделирования.

Полученные диаграммы, представленные как зависимости относительного числа агрегатов от числа входящего в их состав частиц, вместе с соответствующими снимками систем изображены на рисунке 4.5б. Относительное число определялось как доля кластеров с определенным агрегационным числом, деленное на общее число всех агрегатов. Видно, что в случае асимметричных диблоков макромолекулы формируют в сферические мицеллы. Несмотря на довольно широкий разброс в диапазоне от 65 до 285 звеньев на кластер (мицеллу), функция распределения имеет несколько максимумов при 85, 125, 145, 155 и 170 звеньях: их относительное число больше чем 0,05. Это означает, что агрегационное число находится в диапазоне от 13 до 57, а наибольшее число мицелл содержит 17, 25, 29, 31 и

34 полимерных цепочки. Следует помнить, что функция распределения мицелл диблок-сополимера главным образом зависит от длины нерастворимого блока, общей длины цепи и совместимости блоков.

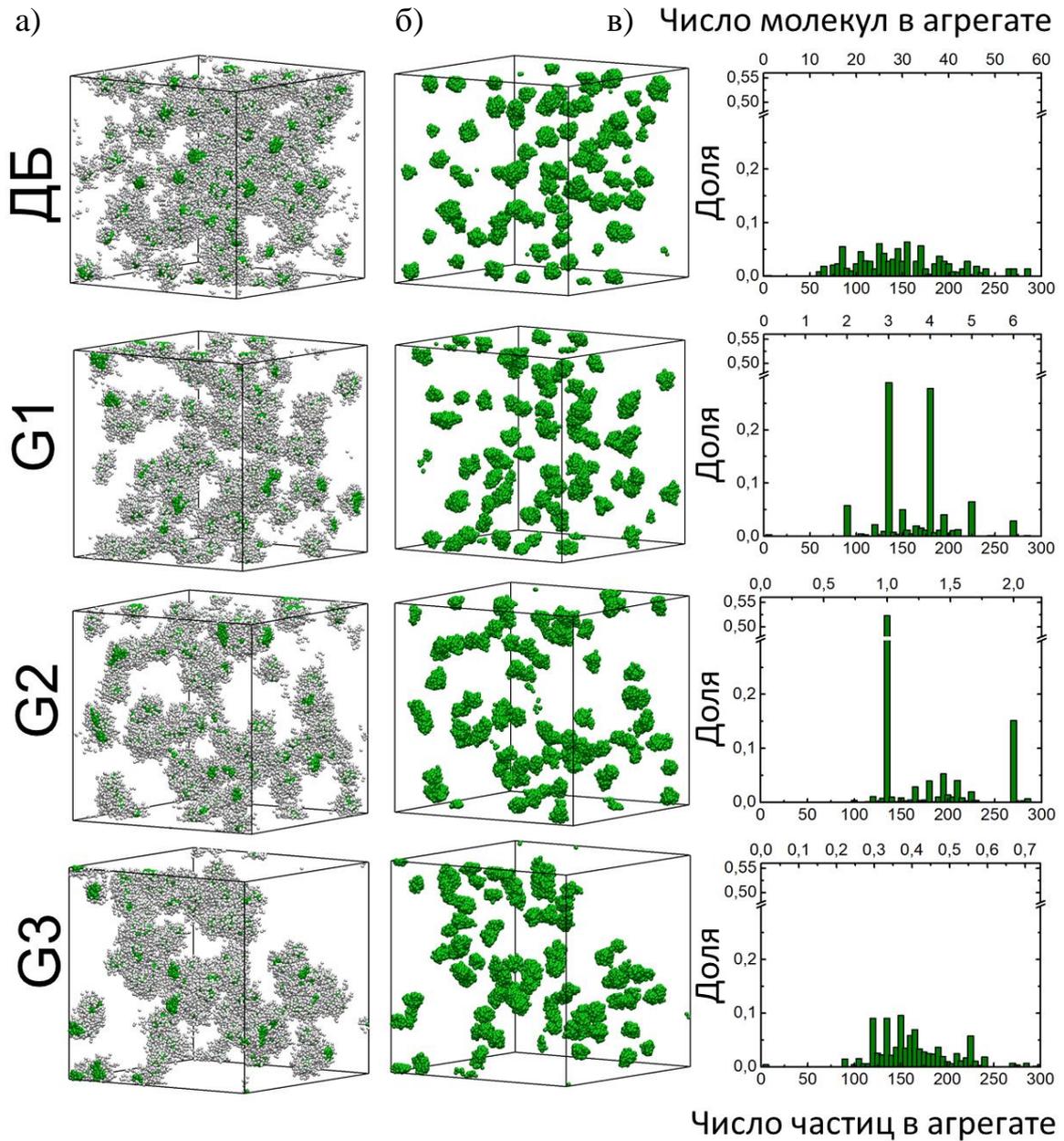


Рисунок 4.5 – а – изображения 5%-ных растворов древовидных сополимеров (G1–G3) и линейных диблок-сополимеров (ДБ). Растворитель является хорошим для серых блоков (сорта А) и плохим для зеленых блоков (сорта В) ($a_{AW} = 25, a_{BW} = 50$); б – визуализация кластеров, сформированных нерастворимыми блоками В; в – соответствующие функции распределения агрегационных чисел мицелл с ядрами из нерастворимых блоков

Чем длинней нерастворимый блок, тем выше агрегационное число [107, 108]. В результате абсолютное значение свободной энергии увеличивается, а ширина (по отношению к высоте) распределения уменьшается с длиной нерастворимого блока. В рассматриваемом случае при моделировании длина блока B была взята достаточно малой (5 звеньев), что и объясняет довольно широкий разброс в размерах мицелл. Тем не менее полученные наиболее вероятные («счастливые») агрегационные числа диблок-сополимеров могут объяснить поведение древовидных сополимеров.

Функция распределения для древовидных сополимеров первой генерации оказывается дискретной и имеет два ярко выраженных максимума при 135 и 180 звеньях на агрегат. Это значит, что кластеры содержат в себе соответственно 27 и 36 диблочных цепи, что в свою очередь соответствует 3 и 4 молекулам. Такое поведение можно объяснить тем фактом, что число 27 лежит между «счастливыми» агрегационными числами 25 и 29, а число 36 также близко к другому «счастливому» числу 34. Минорные пики на диаграмме (рисунок 4.5) отображают случаи, когда либо агрегат состоит из целого числа разветвленных полимеров, либо когда ветви одной молекулы $G1$ входят в состав разных кластеров, для которых макромолекула будет служить связующим «мостиком».

Схожая ситуация наблюдается для древовидных сополимеров второй генерации: функция распределения также имеет два максимума. При этом наибольший из пиков соответствует тому же значению, что и в предыдущей генерации – 135 частицам, или 27 пришивкам. Однако в отличие от молекул $G1$ такие кластеры будут состоять лишь из одной макромолекулы. Таким образом, более 50% молекул $G2$ будут формировать мономолекулярные мицеллы, поскольку все вакансии для формирования оптимального агрегата будут заняты собственными диблоками. В остальных кластерах молекулы $G2$ организуются попарно. Второй пик в функции распределения свидетельствует о том, что спаренные молекулы образуют единое ядро с агрегационным числом равным 54 (около 15% от всего числа агрегатов).

Оставшаяся же часть молекул демонстрирует случай более сложных структур, о чем свидетельствует наличие каскада меньших пиков между двумя главными значениями. По-видимому, такая ситуация возникает либо когда пара молекул не формирует один агрегат и распадается на два ядра с сильной диспропорцией в размерах, либо когда в состав таких ядер будет входить по одной целой молекуле G2 и часть третьей молекулы, связывающей ядра.

Аналогично поведению одиночных древовидных молекул G3 в селективном растворителе, когда нерастворимые блоки агрегируют в структуры с тройным ядром (рисунок 4.4z), самоорганизация молекул G3 также обусловлена формированием «счастливых» агрегатов. При этом функция распределения оказывается более широкой и менее дискретной по сравнению с макромолекулами меньших генераций. Однако пики при 105, 120, 135, 150 и 165 звеньях на агрегат, соответствующие 21, 24, 27, 30 и 33 пришивкам, включают в себя подавляющее большинство молекул. Расстояние между этими пиками равно одной ветви с 3 сополимерными субцепями. Поэтому если предположить, что 27 будет «счастливым» агрегационным числом, то переход одной или двух ветвей с тремя диблоками между ядрами протекает с высокой вероятностью. Кроме того, такой переход возможен не только в пределах одной молекулы G3, но и между ними. Таким образом, как и в случаях G1 и G2, ветви могут играть роль моста между молекулами G3 (по крайней мере, при рассматриваемой концентрации). В то же время, число таких мостов будет достаточно большим.

Соответствующие изображения системы показывают, что молекулы G3 менее диспергированы, чем G1 или G2 (рисунок 4.5a). Визуальное сравнение изображений нерастворимых блоков всех типов молекул (рисунок 4.5б) позволяет сделать вывод о том, что средний размер агрегатов почти одинаков, в то время как внутренняя структура и свойства растворов будут отличаться. Физическая причина связана с диблочной структурой висячих цепей.

4.3 Поведение на межфазной границе

4.3.1 Одиночные молекулы

Физическая причина адсорбции амфифильных макромолекул на границу раздела двух несмешивающихся жидкостей двойственна, если каждая из жидкостей является хорошим растворителем только для одной из компонент макромолекул (A или B). Во-первых, адсорбция приводит к снижению межфазного натяжения вследствие экранирования неблагоприятных контактов между жидкостями. Этот эффект не связан с амфифильностью молекул и действителен для гомополимеров, что было продемонстрировано в предыдущих главах. Во-вторых, амфифильная структура макромолекул способствует адсорбции в случае поверхностно-активных веществ с низким молекулярным весом (гидрофильные группы и гидрофобные хвостовые будут соответственно локализованы в воде и масле). Это также повышает стабильность макромолекул на границе раздела по сравнению с гомополимерными аналогами. Визуализация равновесных конформаций древовидных сополимеров представлена на рисунке 4.6.

Случай $a_{AW} = a_{BO} = 25$ (рисунок 4.6a) соответствует наибольшей адсорбции макромолекул, когда масло является хорошим растворителем для зеленых (B) звеньев и плохим растворителем для серых (A) звеньев, в то время как их совместимость с водой имеет обратные параметры. В этом случае независимо от генерации древовидных молекул будет наблюдаться вертикальная сегрегация блоков A и B , что хорошо видно по профильным изображениям. Адсорбция молекул в таком режиме сопровождается сильным уплощением и растеканием вдоль межфазной границы. Растеканию способствует увеличение количества адсорбированных звеньев полимера, которые уменьшают поверхностное натяжение, и препятствует энтропийная упругость субцепей. Дисперсное распределение частиц в рассматриваемом случае обусловлено отталкиванием мономерных звеньев в хороших

растворителях: блоки сортов *A* и *B* отталкиваются друг от друга в масле и воде соответственно.

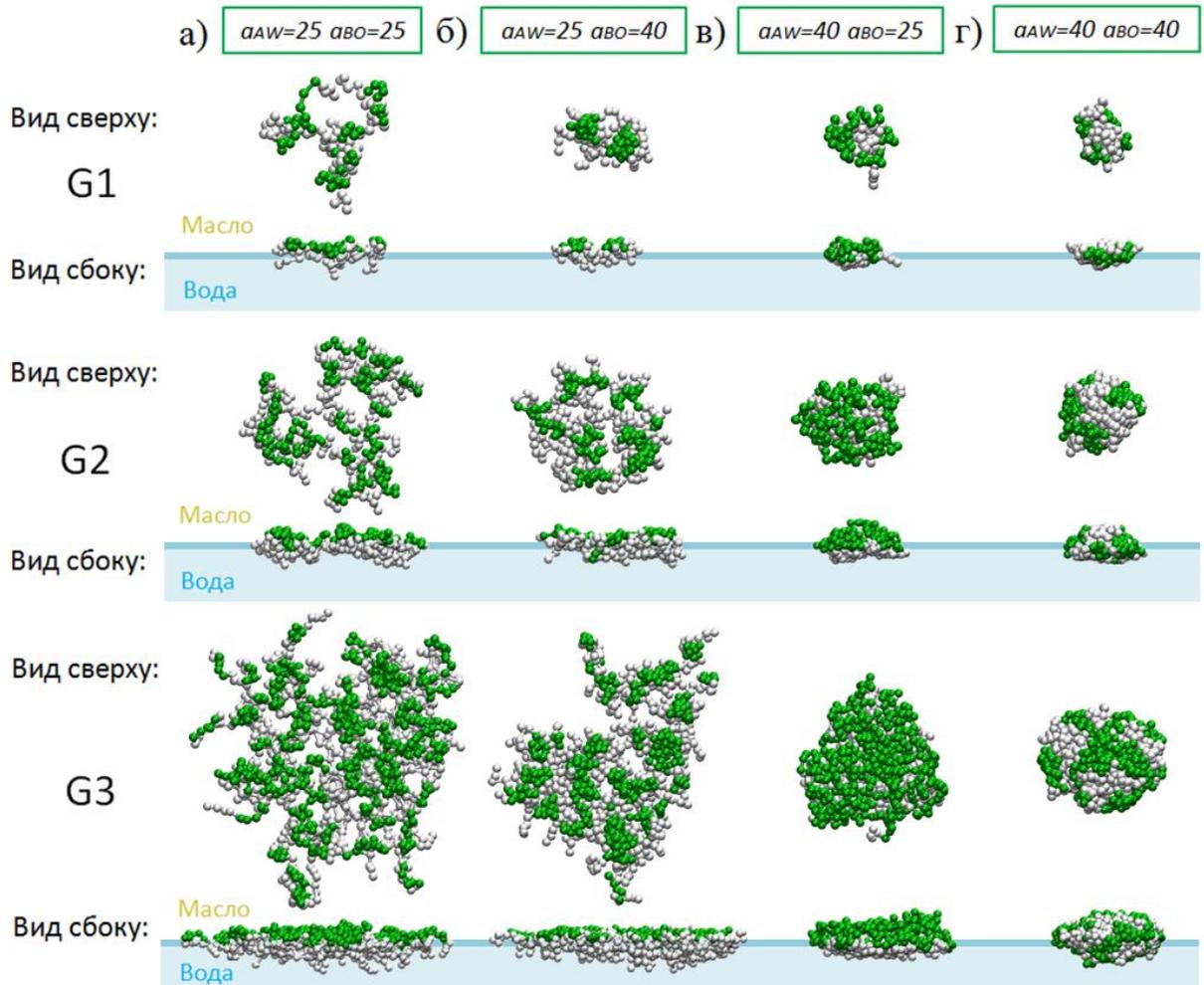


Рисунок 4.6 – Изображения одиночных молекул древовидных сополимеров, адсорбированных на границе двух жидкостей при различных параметрах совместимости полимеров с ними: *a* – серые блоки растворены в воде, зеленые блоки – в масле (симметричный случай); *б* – зеленые блоки нерастворимы ни в одной из фаз; *в* – серые блоки сколлапсированы, зеленые блоки растворены в масле (обратный случай); *г* – полностью сколлапсированные молекулы

Если же масло и вода становятся одинаково плохими растворителями для блоков сорта *B* ($a_{BW} = a_{BO} = 40$), а вода остается хорошим растворителем для блоков сорта *A*, то будет наблюдаться двумерный аналог

внутримолекулярного «микрофазного расслоения» (рисунок 4.6б): зеленые звенья притягиваются друг к другу, образуя плоские нанодомены (пятна), и латеральные размеры молекул уменьшаются. При этом сколлапсированные блоки не могут образовать единый домен (аналог внутримолекулярного «макрофазного расслоения»), так как их доля составляет около 1/3 от общей массы древовидных макромолекул, чего не достаточно для конкурирования с серыми звеньями, между которыми превалирует отталкивание. Несмотря на эквивалентность во взаимодействии частиц масла и воды со звеньями сорта *B* в этом режиме, нанодомены будут ориентированы в сторону масляной фазы. Причиной данного эффекта является несовместимость звеньев *A* и *B* между собой ($a_{AB} = 35$). В отличие от однокомпонентного селективного растворителя (трехмерный случай), где зеленые звенья образуют либо одно (*G1*, *G2*) либо три (*G3*) ядра (рисунок 4.4г), количество нанодоменов в адсорбированных макромолекулах будет больше. С точки зрения физики, это может быть объяснено меньшим числом степеней свободы (меньшее число возможных конформаций) для ветвей и пришивок в адсорбированных макромолекулах.

Режим растворимости минорной компоненты *B* древовидных сополимеров в масле и нерастворимости мажорной компоненты *A* в обеих жидкостях ($a_{AW} = a_{AO} = 40$) представлен на рисунке 4.6в. В этом случае, ввиду притяжения между серыми блоками и формирования глобулярной структуры, латеральные размеры адсорбированных макромолекул уменьшаются. Зеленые блоки группируются в почти однородный слой (генерации *G2* и *G3*), ориентированный в сторону масляной фазы, что говорит о стабильности янусоподобной морфологии. Для молекул *G1* отсутствие сплошного слоя из звеньев сорта *B* объясняется малостью ветвления.

Наконец, если обе жидкости являются плохими растворителями для обеих компонент ($a_{AW} = a_{BO} = 40$), то на границе раздела формируются наноструктурированные глобулы (рисунок 4.6г). В отличие от плохого

растворителя (рисунок 4.3б), форма глобулы на границе отклоняется от сферической для минимизации поверхностного натяжения. Аналогичная ситуация наблюдалась и для сколлапсированных микрогелей (рисунок 3.9).

Более детальная информация о размерах адсорбированных макромолекул отображена на рисунке 4.7, где приведены кривые коллапса как функций приведенных латеральной R_r и нормальной R_z компонент радиуса инерции (формулы (2.5) и (2.6)) от параметров взаимодействия.

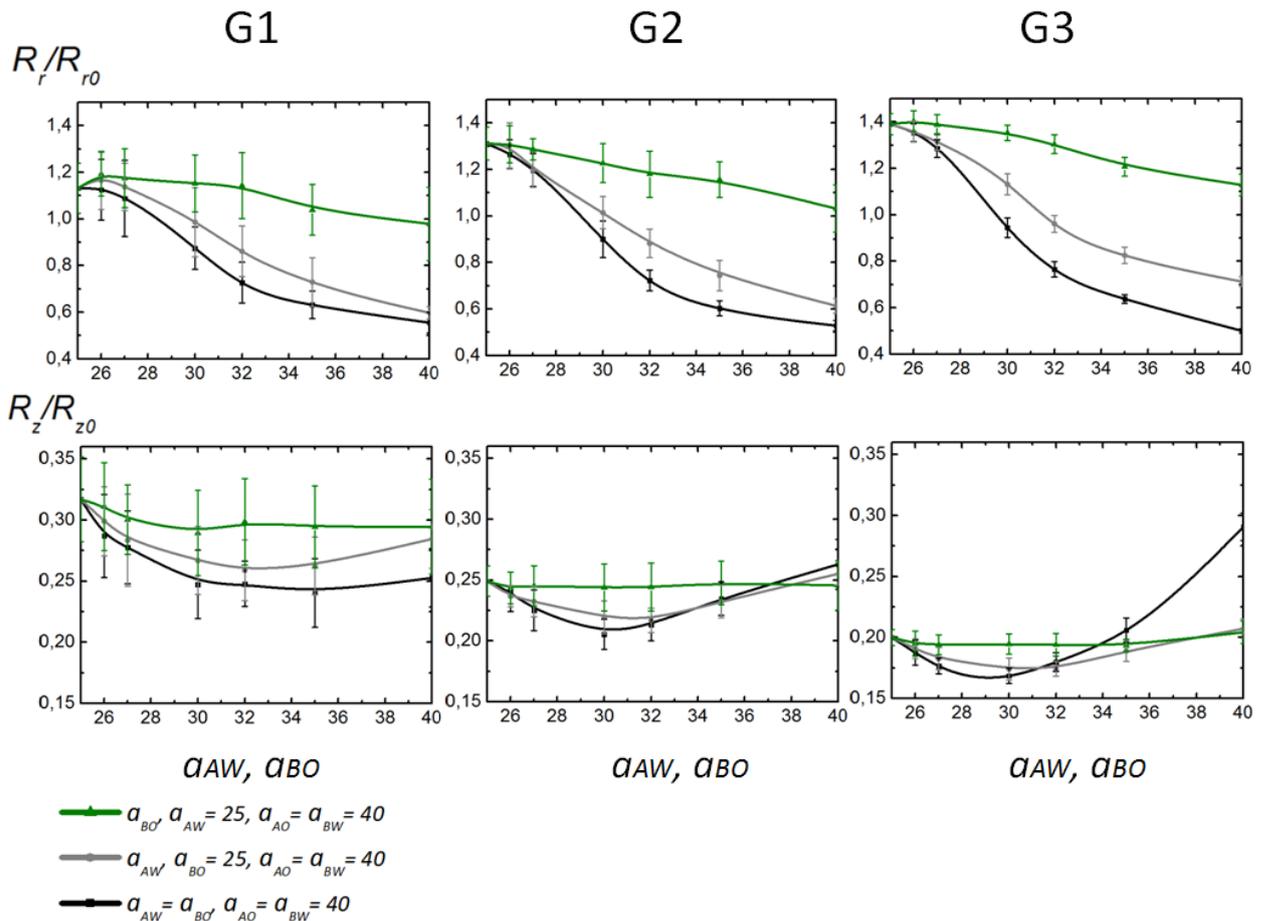


Рисунок 4.7 – Приведенные значения латеральной (верхний ряд) и нормальной (нижний ряд) компонент радиуса инерции адсорбированных на межфазной границе древовидных молекул как функций a_{BO} при $a_{AW} = 25$ (зеленые кривые), a_{AW} при $a_{BO} = 25$ (серые кривые), $a_{AW} = a_{BO}$ (черные кривые). Для всех случаев $a_{AO} = a_{BW} = 40$

Черные кривые на рисунке 4.7 отображают случай одновременного изменения двух параметров ($a_{AW} = a_{BO}$) при фиксированных значениях остальных параметров: $a_{AO} = a_{BW} = 40$ (симметричный случай), что соответствует переходу от конформаций на рисунке 4.6а к конформациям на рисунке 4.6г. Зеленые кривые демонстрируют изменение совместимости масла с блоками B , в то время как водная фаза остается для блоков A хорошим растворителем ($a_{AO} = a_{BW} = 40$, $a_{AW} = 25$), то есть соответствуют переходу от случая (а) к случаю (б) на рисунке 4.6. Наконец, серые кривые соответствуют случаю ухудшения качества воды для блоков сорта A (a_{AW}) в то время как масло остается хорошим растворителем для блоков сорта B ($a_{AO} = a_{BW} = 40$, $a_{BO} = 25$).

В реальности подобные кривые могут быть получены как путем подбора различных пар растворителей и полимеров, так и путем изменения характеристик систем (температуры, рН, и т.д.). Разумеется, изменение температуры приводило бы к изменению полного набора параметров. Однако некоторые параметры будут меняться меньше чем другие. Во-первых, вода и масло (органический растворитель) в жидком состоянии будут несовместимы всегда, потому выбор значения a_{wo} будет не столь значимым. Во всяком случае, граница раздела должна быть достаточно плоской, что соответствует диапазону $a_{wo} > 40$ в моделировании (рисунок 3.3). Во-вторых, водорастворимые полимеры обычно имеют прямую температурную зависимость, а полимеры, растворимые в масле, – обратную (см. п. 2.1). Следовательно, в реальном эксперименте можно выбрать такую пару полимеров, для которых вариация температуры приводила бы к коллапсу водорастворимых блоков, в то время как изменения в конформации для гидрофобных блоков были бы незначительными, и наоборот. Например, такие молекулы могут быть получены на основе полимеров поли-N-изопропилакриламида-полистирола ПНИПА-ПС [109]. Кроме того, для термочувствительных и водорастворимых полимеров также существует

эффект под названием «сонерастворимость» (*от англ. cononsolvency*). Например, в работе [110] для микрогелей на основе ПНИПА было показано, что добавление метанола приводило к коллапсу субцепей даже на межфазной границе органического растворителя и смеси вода/метанол.

Таким образом, по крайней мере, две кривые, представленные на рисунке 4.7, могут быть, в конечном счете, воспроизведены. В целом, предположение о том, что при изменении части параметров другие остаются фиксированными является идеализацией, что на качественном уровне не должно приводить к значительным отличиям с результатами потенциального реального эксперимента.

Вернемся к результатам. Как можно видеть, для всех типов макромолекул их латеральные размеры уменьшаются с ухудшением качества растворителя обеих или одной из жидкостей. Нормальные размеры, напротив, демонстрируют немонотонное поведение (они уменьшаются ввиду уменьшения объема сколлапсированных блоков). Далее R_z плотных глобул увеличивается за счет минимизации площади поверхности с жидкостью (-ями).

4.3.2 Кинетика адсорбции

Эволюция во времени двухфазной системы при адсорбции различных макромолекул из раствора на границу «вода-масло» приведена на рисунке 4.8. Набор параметров взаимодействия a_{ij} между частицами жидкостей и полимера для данного случая аналогичен параметрам, принятым для случая, представленного на рисунке 4.6а. Для анализа скорости адсорбции были построены профили плотности как для гидрофильных, так и для гидрофобных полимерных компонент вдоль оси Z в различные моменты времени: после 10^5 , $5 \cdot 10^5$ и 10^6 шагов моделирования. Доли звеньев сортов A и B рассчитывалась в слое единичной толщины с шагом равным r_c в пределах всей ячейки моделирования ($0 < Z < 70$), межфазная граница находилась в координате $Z = 50$). Далее полученные профили были

усреднены на основе 5 независимых прогонов для каждого типа макромолекул. Полученные профили и соответствующие изображения систем представлены на рисунке 4.8 (правая и левая колонки соответственно).

Можно сделать следующие выводы. Самый медленный рост концентрации полимера на границе раздела фаз наблюдается для линейных диблок-сополимеров: они организуются в сферические мицеллы, довольно плотные короны которых служат энтропийным барьером в процессе адсорбции, поскольку для установления контакта гидрофобного ядра с масляной фазой корона должна деформироваться [76]. Следовательно, для ускорения адсорбции амфифильных цепей на границу раздела необходимо уменьшить или подавить способность макромолекул к агрегации. Это можно сделать как с помощью градиентных сополимеров [76], так и путем применения молекул с разветвленной топологией. Действительно, скорость адсорбции у древовидных сополимеров всех поколений оказывается выше по сравнению с линейными диблоками. При этом наибольшая скорость будет наблюдаться для молекул второго поколения (рисунок 4.8, третий ряд). Физическая причина такого поведения связана с устойчивостью одиночных молекул G2 в селективном растворителе (меньше половины из них агрегируют, рисунок 4.5) и с менее плотной растворимой оболочкой по сравнению с короной мицеллы диблок-сополимера. Таким образом, отдельные молекулы могут легче (и быстрее) адсорбироваться на границе раздела, так как перенос гидрофобного агрегата в масло будет характеризоваться меньшим энтропийным барьером. Наконец, молекулы G1 и G3 имеют схожую эффективность в качестве стабилизаторов и занимают промежуточное положение между G2 и линейными диблок-сополимерами (рисунок 4.8, второй и четвертый ряды). В случае G1 процесс адсорбции тормозится за счет агрегации в мицеллы. В случае G3, обладающих многоядерной структурой в селективном растворителе, ассоциация молекул в кластеры конечного размера (и даже в супрамолекулярные сетки при

4.3.3 Равновесные структуры

На рисунке 4.9 изображены равновесные структуры, образованные различными генерациями древовидных сополимеров в режиме растворимости гидрофобных (зеленых) блоков в масляной фазе (рисунок 4.6a). Средняя концентрация полимера (количество частиц полимера) для всех систем приблизительно одинакова и соответствует 93 молекулам G1, 30 молекулам G2 и 10 молекулам G3. При этом общая площадь покрытия границы составляет около 40–45%. Она была рассчитана следующим образом: межфазная граница разбивалась на прямоугольные ячейки единичных размеров в плоскости XY толщиной $2r_c$ по оси Z. Далее в каждой ячейке оценивалась доля полимера обоих сортов [95]. Если концентрация частиц в ячейке превышала 50%, то данный участок межфазной границы считался полностью покрытым полимером.

Как можно видеть, при такой концентрации макромолекулы формируют практически однородный монослой (рисунок 4.9, средний ряд), что является следствием взаимного отталкивания гидрофобных блоков в масло и гидрофильных блоков в воду. В свою очередь это приводит к отталкиванию между разветвленными сополимерами. Перекрашивание различных макромолекул в отдельные цвета (рисунок 4.9, нижний ряд) позволяет сделать вывод о том, что древовидные макромолекулы не проникают друг в друга. В противном случае взаимопроникновение приводило бы к распространению ветвей в плоскости межфазной границы, что является энтропийно невыгодным событием. Исключение можно сделать для молекул первой генерации, поскольку их размеры не сильно отличаются от размеров линейных цепей, а общая энтропийная упругость ветвей достаточно мала (относительно молекул более высоких генераций). Тем не менее можно предположить, что для более длинных ветвей G1 ситуация соответствовала бы случаю более разветвленных молекул (последующих

генераций), поскольку вариация длины цепи будет влиять на конформацию древовидных сополимеров на межфазной границе [69].

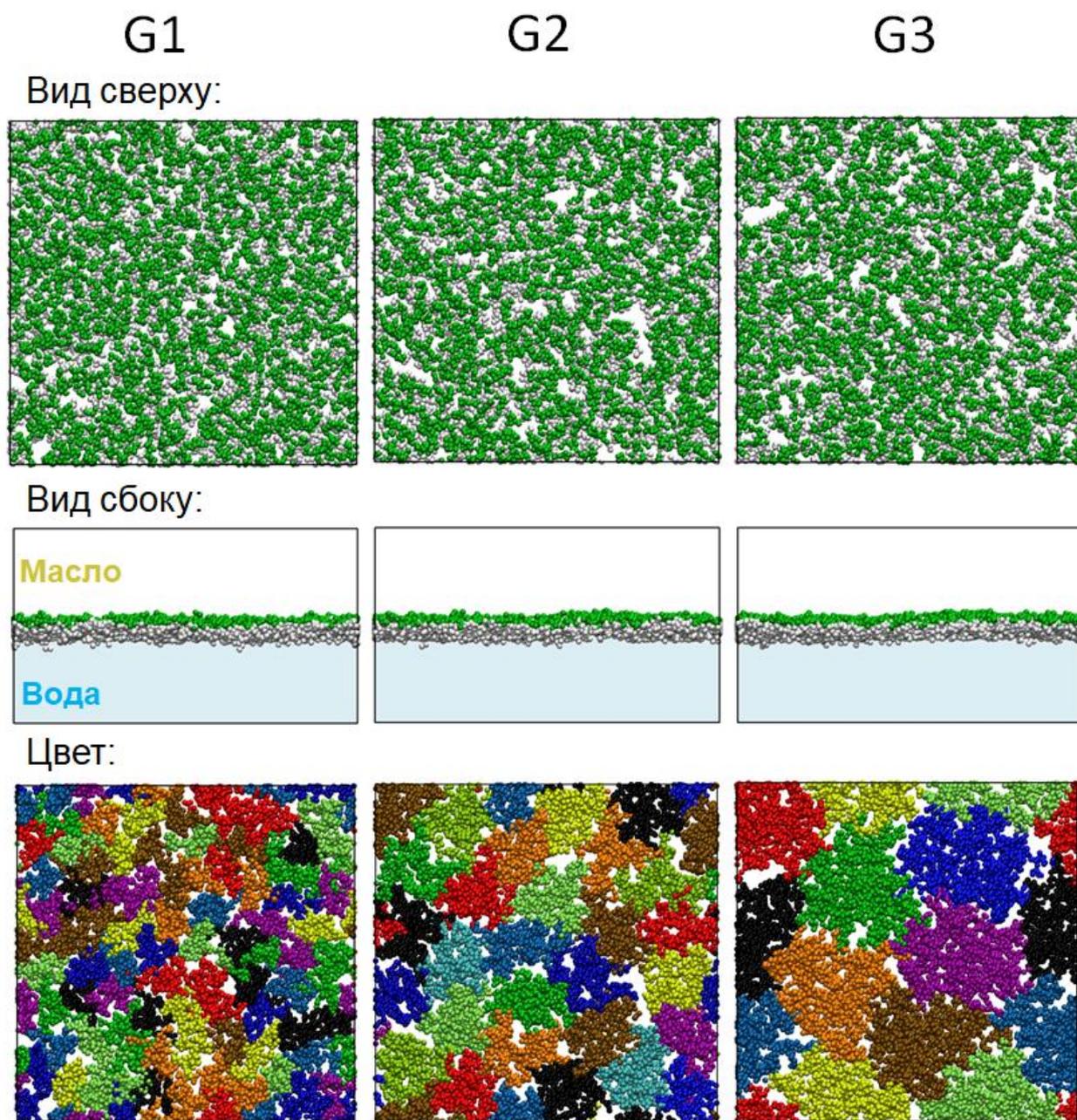


Рисунок 4.9 – Изображения межфазной границы, покрытой молекулами древовидных сополимеров различных генераций. Зеленые блоки растворимы в верхней фазе (масле), серые – в нижней (воде). Нижний ряд изображений соответствует системам первого ряда, где каждая молекула окрашена в отдельный цвет. Для всех случаев площадь покрытия поверхности составляет приблизительно 40–45%

Если допустить, что гидрофильная компонента макромолекул является термочувствительной, то ее растворимость может контролироваться посредством изменения температуры. Поскольку отношение серых блоков к зеленому составляет 2:1, то включение притяжения между частицами сорта *A* в воде (данный случай аналогичен случаю, приведенному на рисунке 4.6*в*) будет индуцировать агрегацию древовидных макромолекул (рисунок 4.10).

Полученные агрегаты схожи по форме с экспериментально наблюдаемыми структурами для древовидных сополимеров на границе раздела «вода-воздух» (рисунок 1.8*б*), где исходная архитектура молекул была несколько иной [73, 74]. Сама агрегация обусловлена минимизацией линейного натяжения (двумерного аналога поверхностного натяжения).

Таким образом, отсутствие упругого отталкивания между отдельными молекулами (как, например, в случае сополимерных микрогелей [36]) объясняется двумерной «мягкостью» и способностью разветвленных сополимеров к изменению формы. Заметим, что полученные структуры не следует воспринимать как некий «артефакт» моделирования, поскольку они были получены независимо как из состояния монослоя (рисунок 4.10), так и из состояния случайно разбросанных по межфазной границе одиночных молекул.

В заключение рассмотрим влияние композиции диблоков на монослой макромолекул.

Результаты для древовидных сополимеров G3 (случаи привитых диблок-сополимеров с композициями A_2B_8 и A_8B_2) приведены на рисунке 4.11. Первая и третья колонки соответствуют режиму притяжения между блоками *A* и отталкиванию между блоками *B* ($a_{AW} = 40$, $a_{BO} = 25$, $a_{AO} = a_{BW} = 40$), вторая и четвертая колонки отображают обратный режим.

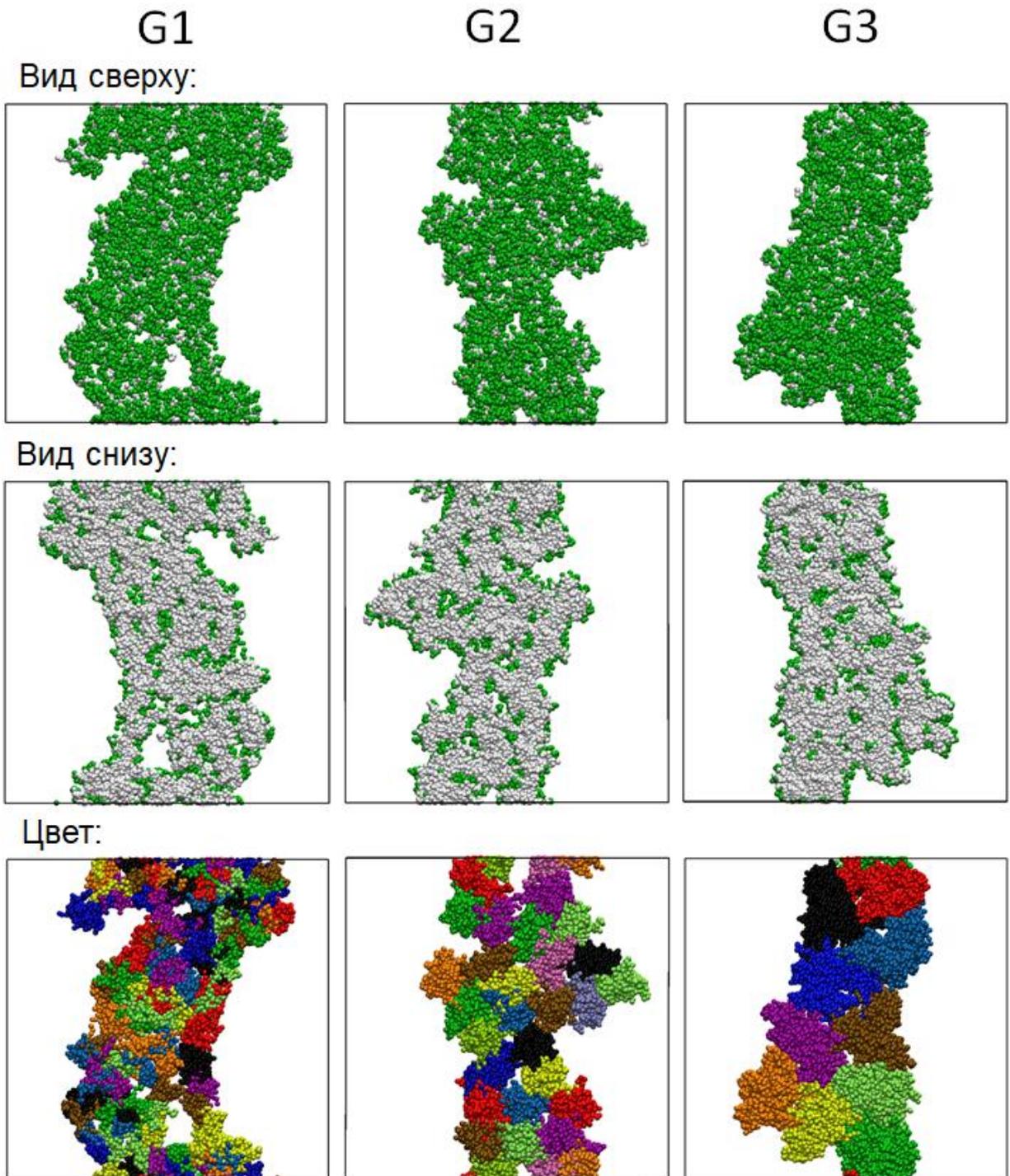
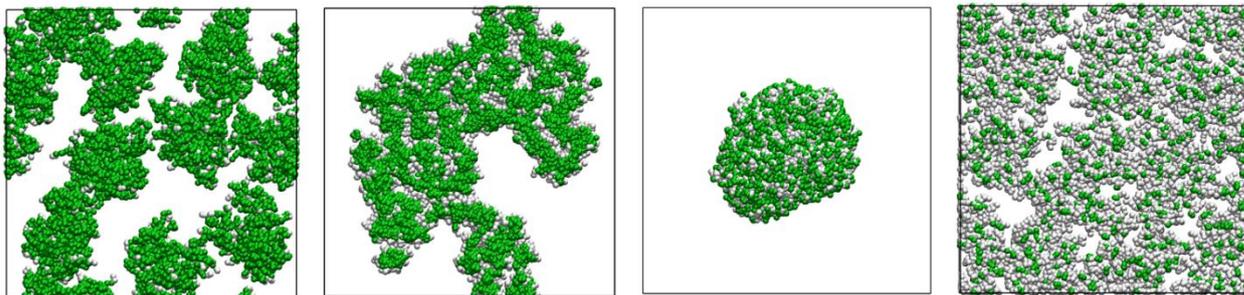


Рисунок 4.10 – Изображения межфазной границы, покрытой древовидными сополимерами различной генерации в случае сколлапсированных блоков *A*. Зеленые блоки *B* при этом растворимы в масле. Нижний ряд изображений соответствует системам первого ряда, где каждая молекула окрашена в отдельный цвет

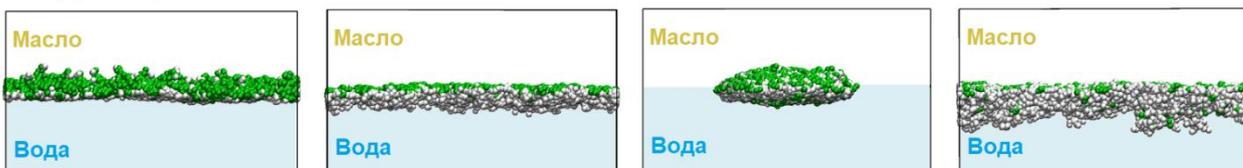
G3 2-8

G3 8-2

Вид сверху:



Вид сбоку:



Вид снизу:

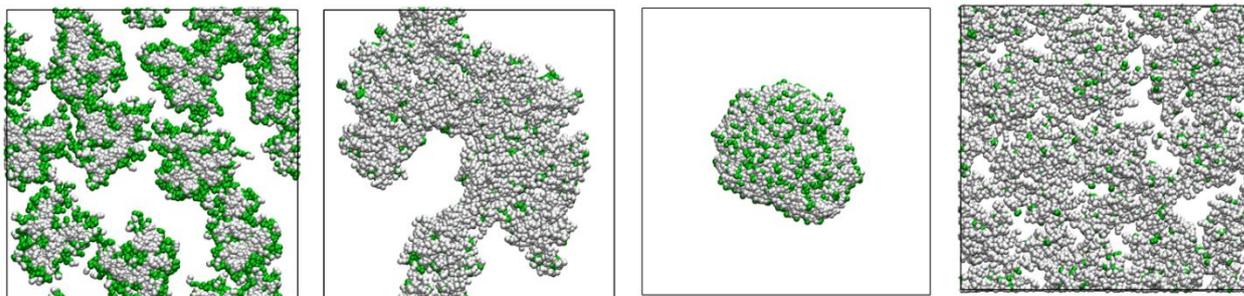


Рисунок 4.11 – Изображения межфазной границы «вода-масло», покрытой древовидными сополимерами генерации G3 с сильной асимметрией диблочных ветвей: A_2B_8 и A_8B_2 . Общее число молекул 10. Первая и третья колонки – коллапс серых блоков и соответственно набухание зелеными блоками; вторая и четвертая колонки – обратный режим

В случае большинства растворимых блоков (A_2B_8) притяжение между серыми частицами не приводит к агрегации молекул (рисунок 4.11, первая колонка), что аналогично ситуации на рисунке 1.8*в* в реальном эксперименте. Если же этих блоков меньшинство (A_8B_2), то сохранение стабильного монослоя адсорбированных молекул становится невозможным: часть из них будет десорбироваться и образовывать несферический сплюснутый агрегат (рисунок 4.11, третья колонка), что также коррелирует с данными из экспериментов с древовидных сополимеров со схожей долей растворимого блока (рисунок 1.8*а*).

Обратный режим совместимости ($a_{AW} = 25$, $a_{BO} = 40$, $a_{AO} = a_{BW} = 40$) показан на рисунке 4.11 (вторая и четвертая колонки). В этом случае ветви привитых диблоков с композицией A_2B_8 стимулируют притяжение между макромолекулами и образование плотного слоя. При этом нерастворимые зеленые блоки образуют нанодоменную структуру, которая будет ориентирована в масляную фазу (рисунок 4.11, вторая колонка). В обратном случае притяжение между частицами сорта B малой фракции (A_8B_2) практически не мешает свободной и однородной структуре монослоя (рисунок 4.11, четвертая колонка).

Выводы по главе 4

Результаты компьютерного моделирования амфифильных древовидных сополимеров различных генераций (G1–G3), а также эквивалентных линейных диблок-сополимеров при различных условиях, представленные в главе, позволили детально изучить как структуры отдельных разветвленных молекул в селективных растворителях и на межфазных жидкостных границах, так и их агрегацию. Была выявлена разница в самоорганизации макромолекул в растворе и на границе раздела сред. В частности, было показано, что древовидные сополимеры могут образовывать многоядерные структуры и мономолекулярные мицеллы в селективных растворителях.

Кинетика адсорбции на границе «вода-масло» показала эффективность древовидных сополимеров в качестве стабилизаторов эмульсий (G2).

Были найдены условия для формирования плотных, рыхлых и наноструктурированных монослоев. В частности, было показано, что конкуренция между притяжением нерастворимых блоков минорной компоненты и отталкиванием растворимых блоков в монослое будет отвечать за формирование наноструктуры (микрофазное расслоение). При этом начиная со второй генерации, древовидные макромолекулы не будут переплетаться в монослое ввиду высокой плотности мономерных звеньев.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. При изучении микрогелей с различной плотностью сшивки в однокомпонентных растворителях и на жидких межфазных границах было обнаружено, что плотносшитый микрогель более подвижен в растворителе, однако наибольшая скорость растекания по межфазной границе достигается для слабосшитых микрогелей. При этом равновесная структура адсорбированных слабосшитых микрогелей характеризуется большим уплощением (большей площадью покрытия межфазной границы), чем плотносшитых. Данные выводы были подтверждены экспериментальными результатами.

2. Обнаружен эффект смешиваемости двух несовместимых жидкостей внутри молекул плотносшитого микрогеля, адсорбированного на межфазной границе. Выявлено, что при умеренной несовместимости доля жидкостей обоих типов будет одинаковой в пределах всего микрогеля (однородное перемешивание жидкостей). При ухудшении смешиваемости жидкости расслаиваются внутри микрогеля, однако режим сегрегации значительно слабее, чем вне микрогеля. Результаты моделирования были подтверждены теоретическими расчетами.

3. Установлена немонотонная зависимость степени набухания микрогелей от степени смешиваемости жидкостей. Показано, что при слабой несовместимости жидкостей молекулы микрогеля набухают изотропно; при умеренной несовместимости наблюдаются анизотропия набухания и уменьшение размера частиц; при сильной несовместимости степень анизотропии монотонно увеличивается и микрогель растекается по межфазной границе. При этом немонотонность будет различной как при вариации степени сшитости, так и при изменении молекулярной массы микрогеля.

4. При изучении макромолекул древовидного сополимера различных генераций в селективном растворителе было установлено, что в зависимости

от первичной структуры одиночные макромолекулы могут иметь как структуру «ядро-корона», так и многоядерную структуру. Показано, что в растворе макромолекул возможно существование мономолекулярных мицелл в широком диапазоне концентраций.

5. При изучении адсорбции одиночных макромолекул древовидных сополимеров на межфазной границе обнаружена сегрегация амфифильных блоков. В зависимости от характера взаимодействия между мономерными звеньями на межфазной границе могут быть сформированы янусоподобные, неоднородные (доменные) или наносегрегированные структуры.

6. Показано, что самоорганизация разветвленных молекул на границе раздела двух жидкостей может привести к образованию как рыхлых, так и плотных монослоев, которые могут быть однородными или наноструктурированными. Было выявлено, что наибольшей эффективностью в качестве стабилизатора эмульсий будут обладать макромолекулы 2-й генерации ввиду довольно быстрой кинетики адсорбции на межфазную границу.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

Отдельную благодарность и признательность автор выражает своей жене, родителям, родственникам и друзьям за терпение и поддержку в течение всего периода обучения в аспирантуре и выполнения исследований.

Часть результатов, представленных в диссертационной работе, были получены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00256 мол_а). Результаты моделирования были получены с использованием ресурсов суперкомпьютеров «Ломоносов» и «Ломоносов-2» суперкомпьютерного комплекса МГУ им М. В. Ломоносова.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ВКТР	– верхняя критическая температура растворения
ВТФП	– верхняя температура объемного фазового перехода
КТР	– критическая температура растворения
НКТР	– нижняя критическая температура растворения
НТФП	– нижняя температура объемного фазового перехода
ПВКЛ	– поливинилкапролактан
ПНИПА	– поли-N-изопропилакриламид
ПС	– полистирол
ПЭГ	– полиэтиленгликоль
ТФП	– температура объемного фазового перехода
ЯОК	– ядро-оболочка-корона
DPD	– диссипативная динамика частиц (<i>англ.</i> dissipative particle dynamics)

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Mourran A., Wu Y., *Gumerov R.A.*, Rudov A.A., Potemkin I.I., Pich A., Möller M. When Colloidal Particles Become Polymer Coils. *Langmuir* **2016**, 32 (3), 723–730.
2. *Gumerov R.A.*, Rumyantsev 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 Letters* **2016**, 5 (5), 612–616.
3. Rumyantsev A.M., *Gumerov R.A.*, Potemkin I.I. A Polymer Microgel On Liquid-Liquid Interface: Theory vs. Computer Simulations. *Soft Matter* **2016**, 12 (32), 6799–6811.
4. *Gumerov R.A.*, Rudov A.A., Richtering W., Möller M., Potemkin I.I. Amphiphilic Arborescent Copolymers and Microgels: From Unimolecular Micelles in a Selective Solvent to the Stable Monolayers of Variable Density and Nanostructure at a Liquid Interface. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, 9 (37), 31302–31316.
5. *Гумеров Р.А.* Изучение физических свойств арборесцентных сополимеров в одиночном состоянии в разбавленных растворах, на межфазной границе двух жидкостей и при агрегации методом диссипативной динамики частиц / Р.А. Гумеров, А.А. Рудов, И.И. Потемкин // Материалы XXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014», Москва, 7–11 апреля 2014 г.
6. Potemkin I.I., Rudov A.A., *Gumerov R.A.* Arborescent polymers concept for adaptive colloids. *Interactive Materials Talks 2014*, Aachen, Germany, 2014, Book of abstracts.
7. *Gumerov R.A.*, Rudov A.A., Potemkin I.I. Surface activity from molecules to soft particles. *European Polymer Congress, EPF-2015*, Dresden, Germany, 2015, Book of abstracts.
8. Rumyantsev A.M., *Gumerov R.A.*, Potemkin I.I. Polymer Microgel at the Interface of Two Immiscible Liquids. *4-th International Workshop «Theory and*

Computer Simulation of Polymers: New Developments», Halle, Germany, 2015, Book of abstracts.

9. Potemkin I.I., Rudov A.A., Romyantsev A.M., Gumerov R.A. Peculiarity of swelling and collapse of polymer microgels and their interfacial activity. *International Symposium on Amphiphilic Polymers, Networks, Gels and Membranes*, Budapest, Hungary, 2015, Book of abstracts.

10. Gumerov R.A., Rudov A.A., Potemkin I.I. Arborescent copolymer molecules as templates for nanotechnological applications: a computer simulation study. *Europolymer Conference, EUPOC-2016 Block Copolymers for Nanotechnology Applications*, Gargnano, Lake Garda, Italy, 2016, Book of abstracts, P. 88.

11. Perelstein O.E., Rudov A.A., Gumerov R.A., Potemkin I.I. Towards efficient polymeric stabilizers of colloidal systems via sequence and architecture design. *XXII Bratislava International Conference on Macromolecules BIMac 2016. Polymers with Tailored Architecture and Properties*, Bratislava, Slovakia, 2016, Book of abstracts.

12. Гумеров Р.А. Необычные свойства «обычных» микрогелей / Р.А. Гумеров, А.М. Румянцев, А.А. Рудов, И.И. Потемкин // Материалы VII Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры–2017», Москва, 13–17 июня 2017 г. – М., 2017. – С. 8.

13. Gumerov R.A., Rudov A.A., Potemkin I.I. Interfacial Behavior of Arborescent Copolymers with Core-Shell-Corona Architecture: a Computer Simulation Study. *9th International Symposium on Molecular Mobility and Order in Polymer Systems*, St. Petersburg, Russian Federation, 19–23 June 2017, Book of abstracts, P. 167.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Pelton, R. Temperature-sensitive aqueous microgels. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, 85, 1–33.
- [2] Saunders, B.R.; Vincent, B. Microgel Particles as Model Colloids: Theory, Properties and Applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, 80, 1–25.
- [3] Senff H.; Richtering W. Temperature Sensitive Microgel Suspensions: Colloidal Phase Behavior and Rheology of Soft Spheres. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 1705–1711.
- [4] Eckert, T.; Richtering, W. Thermodynamic and Hydrodynamic Interaction in Concentrated Microgel Suspensions: Hard or Soft Sphere Behavior? *J. Chem. Phys.* **2008**, 129, 124902: 1–6.
- [5] Plamper, F.A.; Richtering, W. Functional Microgels and Microgel Systems. *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 131–140.
- [6] Pelton, R.H.; Chibante, P. Preparation of Aqueous Latices with N-Isopropylacrylamide. *Colloids Surf. A.* **1986**, 20, 247–256.
- [7] Guillermo, A.; Cohen Addad, J.P.; Bazile, J.P.; Duracher, D.; Elaissari, A.; Pichot, C. NMR Investigations into Heterogeneous Structures of Thermosensitive Microgel Particles. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2000**, 38, 889–898.
- [8] Richtering, W. Responsive Emulsions Stabilized by Stimuli-Sensitive Microgels: Emulsions with Special Non-Pickering Properties. *Langmuir* **2012**, 28, 17218–17229.
- [9] Wu, C.; Zhou, S.; Auyeung, S.; Jiang, S. Volume phase transition of spherical microgel particle. *Angew. Makromol. Chem.* **1996**, 240, 123–136.
- [10] Pich, A.; Richtering, W. Microgels by Precipitation Polymerization: Synthesis, Characterization, and Functionalization. *Adv. Polym. Sci.* **2011**, 234, 1–37.
- [11] Croll, S.G. Application of the Flory-Rehner Equation and the Griffith Fracture Criterion to Paint Stripping. *J. Coat. Technol. Res.* **2010**, 7, 49–55.

[12] Khokhlov, A.R. Swelling and Collapse of Polymer Networks. *Polymer* **1980**, *21*, 376–380.

[13] Hino, T.; Prausnitz, J.M. Swelling equilibria for heterogeneous polyacrylamide gels. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *62*, 1635–1640.

[14] Hoare, T.; Pelton, R. Functional Group Distributions in Carboxylic Acid Containing Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels. *Langmuir* **2004**, *20*, 2123–2133.

[15] Dubbert, J.; Nothdurft, K.; Karg, M.; Richtering, W. Core-Shell-Shell and Hollow Double-shell Microgels with Advanced Temperature Responsiveness. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 159–164.

[16] 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**, *6*, 22736.

[17] Kleinen, J.; Richtering, W. Polyelectrolyte Microgels Based on Poly-N-isopropylacrylamide: Influence of Charge Density on Microgel Properties, Binding of Poly-diallyldimethylammonium Chloride, And Properties of Polyelectrolyte Complexes. *Colloid Polym. Sci.* **2011**, *289*, 739–749.

[18] Schneider, S.; Linse, P. Swelling of Cross-Linked Polyelectrolyte Gels. *Eur. Phys. J. E* **2002**, *8*, 457–460.

[19] Quesada-Pérez, M.; Martín-Molina, A. Monte Carlo Simulation of Thermo-responsive Charged Nanogels in Salt-free Solutions. *Soft Matter* **2013**, *9*, 7086–7094.

[20] Kobayashi, H.; Winkler, R.G. Structure of Microgels with Debye–Hückel Interactions. *Polymers* **2014**, *6*, 1602–1617.

[21] 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**, *142*, 171105.

[22] Vinogradov, S.V. Colloidal Microgels in Drug Delivery Applications. *Curr. Pharm. Des.* **2006**, *12*, 4703–4712.

[23] Saunders, B.R.; Laajam, N.; Daly, E.; Teow, S.; Hu, X.; Stepto, R. Microgels: From responsive polymer colloids to biomaterials. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, *147*, 251–262.

[24] Baker, W.O. Microgel, a New Macromolecule. *Ind. Eng. Chem.* **1949**, *41*, 511–520.

[25] Ngai, T.; Behrens, S.H.; Auweter, H. Novel Emulsions Stabilized by pH and Temperature Sensitive Microgels. *Chem. Commun.* **2005**, 331–333.

[26] Fujii, S.; Read, E.S.; Binks, B.P.; Armes, S.P. Stimulus-Responsive Emulsifiers Based on Nanocomposite Microgel Particles. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1014–1018.

[27] Pickering, S.U. CXCVI. – Emulsions. *J. Chem. Soc. Trans.* **1907**, *91*, 2001–2021.

[28] Nallamilli, T.; Mani, E.; Basavaraj, M.J. A Model for the Prediction of Droplet Size in Pickering Emulsions Stabilized by Oppositely Charged Particles. *Langmuir* **2014**, *30*, 9336–9345.

[29] Höfl, S.; Zitzler, L.; Hellweg, T.; Herminghaus, S.; Mugele, F. Volume Phase Transition of “Smart” Microgels in Bulk Solution and Adsorbed at an Interface: A Combined AFM, Dynamic Light, and Small Angle Neutron Scattering Study. *Polymer* **2007**, *48*, 245–254.

[30] 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**, *7*, 7689–7698.

[31] Geisel, K.; Isa, L.; Richtering, W. Unraveling the 3D Localization and Deformation of Responsive Microgels at Oil/Water Interfaces: a Step Forward in Understanding Soft Emulsion Stabilizers. *Langmuir* **2012**, *28*, 15770.

[32] Li, Z.; Geisel, K.; Richtering, W.; Ngai, T. Poly(N-Isopropylacrylamide) Microgels at the Oil–Water Interface: Adsorption Kinetics. *Soft Matter* **2013**, *9*, 9939–9946.

[33] Monteillet, H.; Workamp, M.; Appel, J.; Kleijn, J.M.; Leermakers, F.A.M.; Sprakel, J. Ultrastrong Anchoring Yet Barrier-Free Adsorption of

Composite Microgels at Liquid Interfaces *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, *1*, 1300121.

[34] Brugger, B.; Rosen, B.A.; Richtering, W. Microgels as Stimuli-Responsive Stabilizers for Emulsions. *Langmuir* **2008**, *24*, 12202–12208.

[35] Monteux, C.; Marliere, 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**, *26*, 13839–13846.

[36] Wu, Y.; Wiese, S.; Balaceanu, A.; Richtering, W.; Pich, A. Behavior of Temperature-Responsive Copolymer Microgels at the Oil/Water Interface. *Langmuir* **2014**, *30*, 7660–7669.

[37] Wiese, S.; Tsvetkova, Y.; Daleidena, N.J.E.; Spieß, A.C.; Richtering, W. Microgel Stabilized Emulsions: Breaking on Demand. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2016**, *495*, 193–199.

[38] Destribats, M.; Lapeyre, V.; Sellier, E.; Leal-Calderon, F.; Schmitt, V.; Ravaine, V. Water-in-oil Emulsions Stabilized by Water-dispersible Poly(n-isopropylacrylamide) Microgels: Understanding anti-Finkle Behavior. *Langmuir* **2011**, *27*, 14096–14107.

[39] Geisel, K.; Isa, L.; Richtering, W. The Compressibility of pH-Sensitive Microgels at the Oil-Water Interface: Higher Charge Leads to Less Repulsion. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4905–4909.

[40] Liu, T.T.; Seiffert, S.; Thiele, J.; Abate, A.R.; Weitz, D.A.; Richtering, W. Non-coalescence of Oppositely Charged Droplets in pH-sensitive Emulsions. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109*, 384–389.

[41] 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**, *31*, 13145–13154.

[42] Isa, L.; Calzolari, D.C.E.; Pontoni, D.; Gillich, T.; Nelson, A.; Zirbs, R.; Sánchez-Ferrer, A.; Mezzenga, R.; Reimhult, E. Core-shell Nanoparticle

Monolayers at Planar Liquid-Liquid Interfaces: Effects of Polymer Architecture on the Interface Microstructure. *Soft Matter* **2013**, *9*, 3789–3797.

[43] Wiese, S.; Spiess, A.C.; Richtering, W. Microgel-Stabilized Smart Emulsions for Biocatalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 576–579.

[44] Gauthier, M. Arborescent Polymers and Other Dendrigraft Polymers: A Journey Into Structural Diversity. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2007**, *45*, 3803–3810.

[45] Gauthier, M.; Möller, M. Uniform Highly Branched Polymers by Anionic Grafting: Arborescent Graft Polymers. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4548–4553.

[46] Tomalia, D.A.; Hedstrand, D.M.; Ferritto, M.S. Comb-Burst Dendrimer Topology: New Macromolecular Architecture Derived From Dendritic Grafting. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1435–1438.

[47] Gauthier, M.; Tichagwa, L.; Downey, J.S.; Gao, S. Arborescent Graft Copolymers: Highly Branched Macromolecules With a Core-Shell Morphology. *Macromolecules* **1996**, *29*, 519–527.

[48] Hempenius, M.A.; Michelberger, W.; Möller, M. Arborescent Graft Polybutadienes. *Macromolecules* **1997**, *30*, 5602–5605.

[49] Kee, R.A.; Gauthier, M. Arborescent Polystyrene-graft-polyisoprene Copolymers. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6478–6484.

[50] Walach, W.; Kowalczyk, A.; Trzebicka, B. Synthesis of High-molar Mass Arborescent-Branched Polyglycidol via Sequential Grafting. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1272–1277.

[51] Li, J.; Gauthier, M.; Teertstra, S.J.; Xu, H.; Sheiko, S.S. Synthesis of Arborescent Polystyrene-graft-polyisoprene Copolymers Using Acetylated Substrates. *Macromolecules* **2004**, *37*, 795–802.

[52] Puskas, J.E.; Kwon, Y.; Anthony, P.; Bhowmick, A.K. Synthesis and Characterization of Novel Dendritic (Arborescent, Hyperbranched) Polyisobutylene-polystyrene Block Copolymers. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1811–1826.

[53] Yuan, Z.; Gauthier, M. Synthesis of Arborescent Copolymers by a One-Pot Method. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1615–1624.

[54] Dockendorff, J.; Gauthier, M. Synthesis of Arborescent Polystyrene-g-[poly(2-vinylpyridine)-b-polystyrene] Core–Shell–Corona Copolymers. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2014**, *52*, 1075–1085.

[55] Kee, R.A.; Gauthier, M. Arborescent Polystyrene-graft-poly(2-vinylpyridine) Copolymers: Synthesis and Enhanced Polyelectrolyte Effect in Solution. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6526–6532.

[56] Kee, R.A.; Gauthier, M. Arborescent Polystyrene-graft-poly(tert-butyl methacrylate) Copolymers: Synthesis and Enhanced Polyelectrolyte Effect in Solution. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2335–2346.

[57] Whitton, G.; Gauthier, M. Arborescent Micelles: Dendritic Poly(*c*-benzyl L-glutamate) Cores Grafted with Hydrophilic Chain Segments. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2016**, *54*, 1197–1209.

[58] Alsehli, M.; Gauthier, M. Arborescent Polypeptides for Sustained Drug Delivery. *MRS Online Proc. Libr.* **2016**, 1819. DOI: 10.1557/opl.2016.70.

[59] Cadena, L.-E.S.; Gauthier, M. Phase-Segregated Dendrigraft Copolymer Architectures. *Polymers* **2010**, *2*, 596–622.

[60] Teertstra, S.J.; Gauthier, M. Dendrigraft Polymers: Macromolecular Engineering on a Mesoscopic Scale. *Prog. Polym Sci.* **2004**, *29*, 277–327.

[61] Gauthier, M.; Möller, M.; Burchard, W. Structural Rigidity Control in Arborescent Graft Polymers. *Macromol. Symp.* **1994**, *77*, 43–49.

[62] Gauthier, M.; Li, W.; Tichagwa, L. Hard Sphere Behaviour of Arborescent Polystyrenes: Viscosity and Differential Scanning Calorimetry Studies. *Polymer* **1997**, *38*, 6363–6370.

[63] Choi, S.; Briber, R.M.; Bauer, B.J.; Topp, A.; Gauthier, M.; Tichagwa, L. Small-angle Neutron Scattering of Solutions of Arborescent Graft Polystyrenes. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7879–7886.

[64] Mouray, T.H.; Turner, S.R.; Rubinstein, M.; Frechet, J.M.J.; Hawker, C.J.; Wooley, K.L. Unique Behavior of Dendritic Molecules: Intrinsic Viscosity of Polyether Dendrimers. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2401–2406.

[65] Gauthier, M.; Li, J.; Dockendorff, J. Arborescent Polystyrene-graft-poly(2-vinylpyridine) Copolymers as Unimolecular Micelles. Synthesis From Acetylated Substrates. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2642–2648.

[66] Yun, I.S.; Gadd, G.E.; Lo, V.; Gauthier, M.; Munam, A. Temperature-Responsive Supramolecular Assembly and Morphology of Arborescent Copolymer Micelles with a Solvophilic Core-Solvophobic Shell Structure. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7166–7172.

[67] Dockendorff, J.; Gauthier, M.; Mourran, A.; Möller, M. Arborescent Amphiphilic Copolymers as Templates for the Preparation of Gold Nanoparticles. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6621–6623.

[68] Nguon, O.; Gauthier, M.; Karanassios, V. Determination of the Loading and Stability of Pd in an Arborescent Copolymer in Ethanol by Microplasma-Optical Emission Spectrometry. *RSC Advances* **2014**, *4*, 8978–8984.

[69] Njikang, G.; Gauthier, M.; Li, J. Arborescent Polystyrene-graft-poly(2-vinylpyridine) Copolymers as Unimolecular Micelles: Solubilization Studies. *Polymer* **2008**, *49*, 1276–1284.

[70] Njikang, G.N.; Gauthier, M.; Li, J. Sustained Release Properties of Arborescent Polystyrene-graft-poly(2-vinylpyridine) Copolymers. *Polymer* **2008**, *49*, 5474–5481.

[71] Gauthier, M.; Lin, W.-Y.; Teertstra, S.J.; Tzoganakis, C. Fluorine-Containing Arborescent Polystyrene-graft-polyisoprene Copolymers as Polymer Processing Additives. *Polymer* **2010**, *51*, 3123–3129.

[72] Sheiko, S.S.; Gauthier, M.; Möller, M. Monomolecular Films of Arborescent Graft Polystyrenes. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2343–2349.

[73] Njikang, G.N.; Cao, L.; Gauthier, M. Self-Assembly of Arborescent Polystyrene-graft-poly(ethylene oxide) Copolymers at the Air/Water Interface. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 907–918.

[74] Njikang, G.N.; Cao, L.; Gauthier, M. Pressure- and Temperature-Induced Association of Arborescent Polystyrene-graft-poly(ethylene oxide) Copolymers at the Air-Water Interface. *Langmuir* **2008**, *24*, 12919–12927.

[75] Peleshanko, S.; Jeong, J.; Gunawidjaja, R.; Tsukruk, V.V. Amphiphilic Heteroarm PEO-b-PSm Star Polymers at the Air–Water Interface: Aggregation and Surface Morphology. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6511–6522.

[76] Perelstein, O.E.; Ivanov, V.A.; Möller, M.; Potemkin, I.I. Designed AB Copolymers as Efficient Stabilizers of Colloidal Particles. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5442–5449.

[77] Potemkin, I.I.; Palyulin, V.V. Comblike Macromolecules. *Polym. Sci. Ser. A* **2009**, *51*, 123–149.

[78] Birshtein, T.M.; Borisov, O.V.; Zhulina, E.B.; Khokhlov, A.R.; Yurasova, T.A. Conformations of Comb-like Macromolecules. *Polym. Sci. USSR* **1987**, *29*, 1293–1300.

[79] Fredrickson, G.H. Surfactant-Induced Lyotropic Behavior of Flexible Polymer Solutions. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2825–2831.

[80] Potemkin, I.I.; Khokhlov, A.R.; Reineker, P. Stiffness and Conformations of Molecular Bottle-brushes Strongly Adsorbed on a Flat Surface. *Eur. Phys. J. E* **2001**, *4*, 93–101.

[81] Potemkin, I.I.; Popov, K.I. Effect of Grafting Density of the Side Chains on Spontaneous Curvature and Persistence Length of 2D Comb-like Macromolecules. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 124901.

[82] Potemkin, I.I.; Khokhlov, A.R.; Prokhorova, S.A.; Sheiko, S.S.; Möller, M.; Beers, K.L.; Matyjaszewski, K. Spontaneous Curvature of Comb-Like Polymers at a Flat Interface. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3918–3923.

[83] Sheiko, S.S.; Prokhorova, S.A.; Beers, K.L.; Matyjaszewski, K.; Potemkin, I.I.; Khokhlov, A.R.; Möller, M. Single Molecule Rod–Globule Phase Transition for Brush Molecules at a Flat Interface. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8354–8360.

[84] Sheiko, S.S.; Sun, F.C.; Randall, A.; Shirvanyants, D.; Rubinstein, M.; Lee, H.; Matyjaszewski, K. Adsorption-induced Scission of Carbon-Carbon Bonds. *Nature* **2006**, *440*, 191–194.

[85] Hoogerbrugge, P.J.; Koelman, J.M.V.A. Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics. *Europhys. Lett.* **1992**, *19*, 155–160.

[86] Español, P.; Warren, P. Statistical Mechanics of Dissipative Particle Dynamics. *Europhys. Lett.* **1995**, *30*, 191–196.

[87] Español, P. Dissipative Particle Dynamics with energy conservation. *Europhys. Lett.* **1997**, *40*, 631–636.

[88] Groot, R.D.; Warren, P.B. Dissipative Particle Dynamics: Bridging the Gap Between Atomistic and Mesoscopic Simulation. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 4423–4435.

[89] Groot, R.D.; Madden, T.J. Dynamic simulation of diblock copolymer microphase separation. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 8713–8724.

[90] Groot, R.D.; Madden, T.J.; Tildesley, D.J. On the Role of Hydrodynamic Interactions in Block Copolymer Microphase Separation. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 9739–9749.

[91] Quesada-Perez, M.; Maroto-Centeno, J.A.; Forcada, J.; Hidalgo-Alvarez, R. Gel swelling theories: the classical formalism and recent approaches. *Soft Matter* **2011**, *7*, 10536–10547.

[92] Yong, X.; Kuksenok, O.; Matyjaszewski, K.; Balazs, A.C. Harnessing Interfacially-Active Nanorods to Regenerate Severed Polymer Gels. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 6269–6274.

[93] Fuchslin, R.M.; Fellermann, H.; Eriksson, A.; Ziock, H.J. Coarse Graining and Scaling in Dissipative Particle Dynamics. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 214102.

[94] Pagonabarraga, I.; Hagen, M.H.J.; Frenkel, D. Self-consistent Dissipative Particle Dynamics Algorithm. *Europhys. Lett.* **1998**, *42*, 377–382.

[95] Yong, X. Modeling the Assembly of Polymer-Grafted Nanoparticles at Oil–Water Interfaces. *Langmuir* **2015**, *31*, 11458–11469.

[96] Tanaka, T. Collapse of Gels and the Critical End Point. *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *40*, 820–823.

[97] Гросберг, А.Ю. Статистическая физика макромолекул / А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов. – Москва: Наука, 1989. – 344 с.

[98] Hua, X.Y.; Rosen, M.J. Dynamic Surface-Tension of Aqueous Surfactant Solution: 1. Basic parameters. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *124*, 652–659.

[99] Kirsh, Y.E. Water-soluble poly(N-vinylamides) Microstructure, Solvation, Conformational State and Complex Formation in Aqueous Solutions. *Prog. Polym. Sci.* **1993**, *18*, 519–542.

[100] Neely, B.J.; Wagner, J.; Robinson, R.L.; Gasem, K.A.M. Mutual Solubility Measurements of Hydrocarbon-Water Systems Containing Benzene, Toluene, and 3-Methylpentane. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 165–174.

[101] Rudov, A.A.; Patyukova, E.S.; Neratova, I.V.; Khalatur, P.G.; Posselt, D.; Papadakis, C.M.; Potemkin, I.I. Structural Changes in Lamellar Diblock Copolymer Thin Films Upon Swelling in Nonselective Solvents. *Macromolecules* **2013**, *46*, 5786–5795.

[102] Stenbock-Fermor, A.; Rudov, A.A.; Gumerov, R.A.; Tsarkova L.A.; Böker, A.; Möller, M.; Potemkin, I.I. Morphology-Controlled Kinetics of Solvent Uptake by Block Copolymer Films in Nonselective Solvent Vapors. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 803–807.

[103] Василевская, В.В. Коллапс полимерных сеток в смешанном растворителе / В.В. Василевская, В.Р. Рябина, С.Г. Стародубцев, А.Р. Хохлов // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. Физика полимеров. – 1989. – № 31. – С. 713–718.

[104] Ye, X.; Li, Zh.-W.; Sun, Zh.-Y.; Khomani, B. Template-Free Bottom-Up Method for Fabricating Diblock Copolymer Patchy Particles. *ACS Nano* **2016**, *10*, 5199–5203.

[105] Košovan, P.; Kuldová, J.; Limpouchová, Z.; Procházka, K.; Zhulina, E. B.; Borisov, O. V. Amphiphilic Graft Copolymers in Selective Solvents: Molecular Dynamics Simulations and Scaling Theory. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6748–6760.

[106] Wengermayr, P.; Dockhorn, R.; Sommer, J.-U. Multicore Unimolecular Structure Formation in Single Dendritic–Linear Copolymers under Selective Solvent Conditions. *Macromolecules* **2016**, *49*, 9215–9227.

[107] Birshstein, T.M.; Zhulina, E.B. Scaling Theory of Supermolecular Structures in Block Copolymer-Solvent Systems: 1. Model of Micellar Structures. *Polymer* **1989**, *30*, 170–177.

[108] Palyulin, V.V.; Potemkin, I.I. Mixed versus Ordinary Micelles in the Dilute Solution of AB and BC Diblock Copolymers. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4459–4463.

[109] He, C.; Jin, B.-K.; He, W.-D.; Ge, X.-S.; Tao, J.; Yang, J.; Chen, S.-Q. Solvent Replacement to Thermo-Responsive Nanoparticles from Long-Subchain Hyperbranched PSt Grafted with PNIPAM for Encapsulation. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2013**, *51*, 2142–2149.

[110] Scherzinger, C.; Schwarz, A.; Bardow, A.; Leonhard, K.; Richtering, W. Cononsolvency of poly-N-isopropyl acrylamide (PNIPAM): Microgels versus linear chains and macrogels. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2014**, *19*, 84–94.