# 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

#### **АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель Потемкин Игорь Иванович,

доктор физико-математических наук, профессор,

профессор РАН

Официальные оппоненты: Даринский Анатолий Анатольевич,

доктор физико-математических наук,

Институт высокомолекулярных соединений

РАН, главный научный сотрудник

Субботин Андрей Валентинович,

доктор физико-математических наук,

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.

Топчиева РАН, ведущий научный сотрудник

Пергушов Дмитрий Владимирович,

кандидат химических наук,

Химический факультет МГУ им. М.В.

Ломоносова, ведущий научный сотрудник

кафедры высокомолекулярных соединений

Защита диссертации состоится 2 ноября 2017 года в 17:00 на заседании диссертационного совета МГУ.01.01 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, северная физическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций Научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»:

https://istina.msu.ru/dissertation\_councils/councils/31666116/

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_\_\_» сентября 2017 года.

Ученый секретарь диссертационного совета МГУ.01.01 кандидат физико-математических наук

Лаптинская Татьяна Васильевна

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

#### 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, рН и др.). Благодаря проницаемые и чувствительные этому мягкие, внешним воздействиям микрогели ΜΟΓΥΤ быть использованы эффективной ДЛЯ 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 интересуемых 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, отличается высоким молекулярным весом (как У сверхразветвленных полимеров) И регулярностью ветвления (как 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 вследствие топологии. Рассматриваемые системы могут также использоваться в качестве эффективных стабилизаторов мелкодисперсных эмульсий ввиду высокой скорости адсорбции макромолекул на межфазные границы. Однако, несмотря на обнаруживаемые 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 несмешивающихся жидкостей, возможно существование Показано, что однородной смеси жидкостей. ПО мере увеличения несовместимости между жидкостями внутри рассматриваемых макромолекул происходит локальное фазовое разделение, а распределение плотности звеньев микрогеля становится неоднородным.
- набухания молекул 3. Выявлена немонотонность 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 генераций 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

диссертационной Основные результаты работы докладывались на всероссийских научных следующих международных 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 «EUPOC 2016» по блок-сополимерам для нанотехнологичных приложений (к. Гарньяно, Италия, 2016), XXII Братиславской международной конференции «BIMac 2016» (Γ. Братислава, макромолекулам Словакия, 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.

#### КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель и поставлены основные задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы, обозначены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ научных работ по теме исследований; обоснован выбор метода компьютерного моделирования (диссипативной динамики частиц), приведено его краткое описание. Изучены основные физические свойства микрогелей, их поведение в растворе и на межфазной границе. Показана эффективность применения данного класса макромолекул в качестве эмульгаторов и потенциальных нанореакторов для гетерогенного катализа. Представлено описание древовидных полимеров, проанализированы особенности молекулярной архитектуры разветвленных молекул и поведение в растворе и на поверхности, обозначены области их потенциального применения, выполнено сравнение древовидных полимеров с «канонически» объектами. Также В молекулярными главе проведен обзор метода диссипативной динамики частиц, выбранного в качестве основого метода исследования. Рассмотрены особенности моделирования полимерных систем.

**Вторая глава** посвящена изучению поведения одиночных молекул микрогеля в растворе и на межфазной границе. Установлено влияние плотности сшивки на динамику движения при различной совместимости с окружающим

растворителем. Сделано сравнение полученных данных с результатами эксперимента.

Проведено сопоставление параметров моделирования с физическими величинами и пространственно-временными масштабами, обоснована возможность описания взаимодействия в паре «полимер-растворитель» через параметр Флори-Хаггинса для полимеров, имеющих как нижнюю (НКТР), так и верхнюю (ВКТР) критические температуры растворения.

Модели молекул микрогелей с различной плотностью сшивки (рисунок 1) получены путем урезания по сферической поверхности полимерной сетки, сформированной путем репликации алмазоподной кристаллической решетки, между гранями которой расположены субцепи заданной длины M.

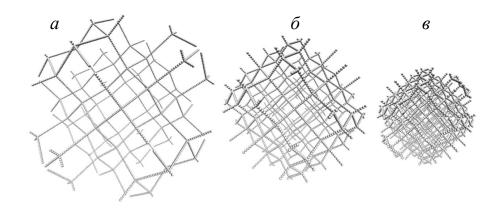


Рисунок 1 — Топологические структуры моделей микрогелей: a — слабосшитая молекула (длина субцепей = 20);  $\delta$  — молекула со средней плотностью сшивки (длина субцепей = 10);  $\epsilon$  — сильносшитая молекула (длина субцепей = 5)

В целях изучения мобильности сетчатых макромолекул в растворе оценивалась динамика движения одиночных молекул. Для этого для каждого случая определялась средняя скорость центра масс v(t), равная производной от координаты R(t) по :  $v(t) = dR/dt \approx \Delta R/\Delta t$ , то есть приближенно равна смещению центра масс  $\Delta R$  за короткий интервал  $\Delta t$  (чем меньше интервал, тем лучше аппроксимация). По измеренным значениям  $\Delta R$  через каждые  $\Delta t = 5000$  шагов моделирования для изучаемых молекул строились зависимости траекторного пути  $D = |\Delta R_1| + |\Delta R_2| + \dots$  от времени  $t = \Delta t + \Delta t + \dots$  для хорошего и плохого растворителей (рисунок 2a). Скорость движения частиц геля возрастает с увеличением плотности сшивки в сетке, что может быть объяснено из условия непротекания: трение макромолекулы о жидкость будет пропорционально ее

размерам. Данное условие выполняется и для случая хорошего растворителя, когда микрогели сильно набухают, а полная объемная доля полимера внутри молекулы будет малой (рисунок 26).

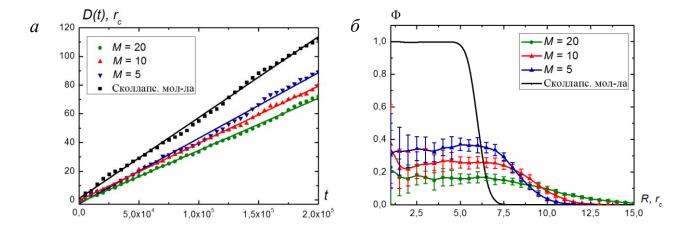


Рисунок 2 — Результаты моделирования одиночных молекул микрогеля в растворе в хорошем ( $M=5;\ 10;\ 20$ ) и плохом растворителях: a — зависимости контурной длины пути от времени моделирования для различных молекул в однокомпонентном растворителе;  $\delta$  — профили плотности молекул при различной плотности сшивки

Скорость адсобции микрогелей на межфазную границу оценивалась по изменению нормированной латеральной компоненты радиуса инерции микрогеля. Размеры молекул на межфазной границе (латеральная  $R_r$  и нормальная  $R_z$  компоненты радиуса инерции) вычислялись по следующим формулам:

$$R_r^2 = \frac{1}{2n^2} \sum_{i,j}^n \left\langle (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 \right\rangle. \tag{1}$$

$$R_Z^2 = \frac{1}{2n^2} \sum_{i,j}^n \left\langle (z_i - z_j)^2 \right\rangle. \tag{2}$$

где n — число частиц, входящих в состав микрогеля.

Полученные зависимости  $R_r$  от времени моделирования для молекул с различной плотностью сшивки (рисунок 3a) показали, что скорость адсорбции молекул возрастает с уменьшением плотности сшивки, то есть чем ниже наклон графика на первых этапах адсорбции, тем выше ее скорость. Для коллективной адсорбции молекул такой вывод также будет справедлив, поскольку большие размеры (более сильное набухание) молекул с малой плотностью сшивки

повышают вероятность контакта с межфазной границей и инициации процесса адсорбции. Кроме того, менее сшитые молекулы сильнее растекаются на межфазной границе (рисунок 36), а, следовательно, для стабилизации межфазной границы требуется меньшее число сетчатых макромолекул.

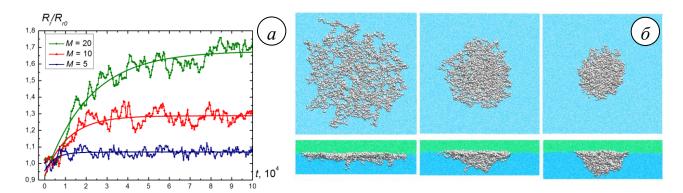


Рисунок 3 — Результаты моделирования адсорбции молекул микрогеля: a — зависимости нормированной латеральной компоненты радиуса инерции от времени моделирования для молекул с различной плотностью сшивки;  $\delta$  — соответствующие равновесные конформации растекшихся по межфазной границе молекул (M = 20; 10; 5)

Результаты реальных экспериментов по изучению молекул микрогеля на основе сополмимера поливинилкапролактама/поли-N-изопропилакриламида (ПВК/ПНИПА) включали измерение гидродинамического радиуса молекул различной степени сшитости в зависимости от температуры, определение поверхностной активности (эффективности снижения поверхностного натяжения) таких молекул на границе «вода-воздух». Результаты измерений показали, что менее сшитые молекулы микрогеля насыщают межфазную границу за меньшее время. Такое поведение системы может быть объяснено тем, что слабо сшитые микрогели занимают в равновесии большую площадь, чем плотно сшитые. Следовательно, для натяжения необходимо уменьшения поверхностного меньшее микрогелей с большей длиной субцепи. Скорость растекания таких микрогелей, несмотря на пониженную мобильность в однокомпонентном растворителе, будет наибольшей, и насыщение межфазной поверхности происходит быстрее. Таким моделирования образом, результаты коррелируют c экспериментальными данными.

В третьей главе приведены результаты изучения смешивания жидкостей внутри молекул микрогелей.

Для изучения смешиваемости жидкостей была выбрана большая молекула с высокой плотностью сшивки (M=5), для определения влияния параметров молекулы на набухание на межфазной границе использовались модели молекул микрогелей, для которых плотность сшивки варьировалась от средней (M=10) до очень плотной (M=3).

Продемонстрирован эффект смешения внутри геля (в микрофазе) двух жидкостей, несовместимых в макрофазе и одновременно являющихся одинаково хорошими растворителями для частиц геля. Для анализа распределения жидкостей вне и внутри микрогеля вдоль нормали к границе раздела сред были построены профили плотности (рисунок 4).

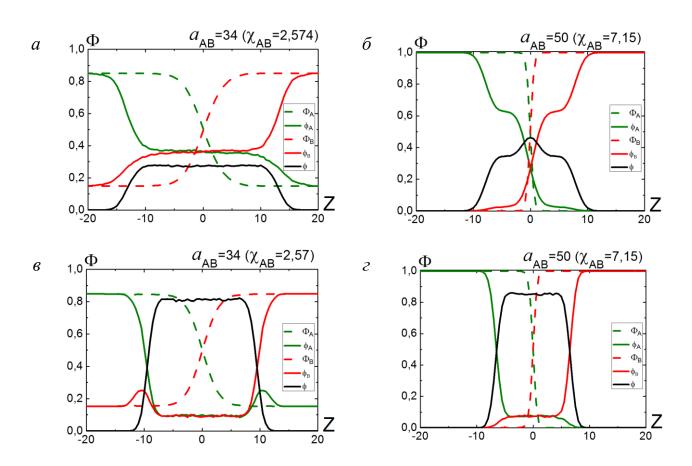


Рисунок 4 — Профили концентрации вдоль нормали к границе раздела жидкостей, построенные внутри (сплошные линии) и вне (пунктирные линии) молекулы микрогеля (a,  $\delta - \chi_{AP} = 0$ ;  $\epsilon$ ,  $\epsilon - \chi_{AP} = 1,53)$ 

Как следует из рисунка рисунок 4*a*, при умеренной несовместимости внутри микрогеля образуется однородная смесь из жидкостей. Кроме того, равномерность смешивания наблюдается не только по нормали к границе раздела, но и вдоль нее. При дальнейшем ухудшении несовместимости

жидкостей фазовое разделение происходит и на масштабах микрогеля (рисунок 46). При этом на границе раздела доля полимера возрастает, что обусловлено экранированием невыгодных контактов между жидкостями. В случае, когда обе жидкости являются плохими растворителями для частиц геля (рисунок 48, г), доля жидкостей внутри макромолекулы будет значительно меньше. В то же время смешивание будет сохраняться и даже при высокой несовместимости жидкостей в макрофазе.

Повышение смешиваемости можно качественно объяснить в рамках решеточной теории Флори-Хаггинса. Пусть  $\phi_A$ ,  $\phi_B$  и  $\phi$  — объемные доли соответствующих жидкостей и полимера внутри микрогеля. Условие заполнения пространства дает равенство  $\phi_A + \phi_B + \phi = 1$ . Тогда плотность свободной энергии в пределах микрогеля будет определяться по формуле

$$\frac{f_{in}}{k_B T} = \phi_A \ln \phi_A + (1 - \phi_A - \phi) \ln(1 - \phi_A - \phi) + \chi_{AB} \phi_A (1 - \phi_A - \phi) + \chi_{AP} (1 - \phi)^2, \quad (3)$$

с учетом эквивалентности 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  $\partial^3 f_{in} / \partial \phi_A^3 = 0$ :

$$\phi_A^{cr} = \frac{1 - \phi}{2}; \quad \chi^{cr} = \frac{2}{1 - \phi}.$$
 (4)

В случае чистых жидкостей при  $\phi = 0$  система (4) 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  $\phi$ , будут способствовать лучшей смешиваемости жидкостей по сравнению со слабо сшитыми молекулами.

Для изучения влияния совместимости жидкостей на размеры микрогелей были построены зависимости латеральной (1) и нормальной (2) компонент радиуса инерции микрогеля от степени смешиваемости жидкостей  $\chi_{AB}$  (рисунок 5). Проанализированы случаи гелей с одинаковой плотностью (M = 5), но различной молекулярной массой (рисунок 5a), с одинаковой массой ( $N \sim 8000$ ), но с различной плотностью сшивки (рисунок  $5\delta$ ), а также при различной совместимости между частицами микрогеля и жидкостями (рисунок 5a).

Для всех случаев микрогелей при слабой несовместимости ( $\chi_{AB} < 2$ ) жидкостей и при  $\chi_{AP} = 0$  наблюдается изотропное набухание, а компоненты радиуса инерции будут удовлетворять условию  $R_r < \sqrt{2}R_z$ , что говорит о сферической форме сетчатых макромолекул. При  $2 < \chi_{AB} < \chi^{cr}$  микрогель начинает растекаться по образовавшейся межфазной поверхности как в случае хорошей, так и в случае плохой растворимости в обеих фазах. При этом значение  $\chi^{cr}$  зависит как от объемной доли полимера в геле  $\phi$ , так и от массы геля (чем меньше масса геля, тем ниже  $\chi^{cr}$ ), степени сшитости ( $\chi^{cr}$  растет с уменьшением длины субцепи) и совместимости между полимером и растворителями (чем хуже совместимость, тем больше  $\chi^{cr}$ ). В то же время в плохом растворителе немонотонность набухания не наблюдается. Для значений  $\chi_{AB} > \chi^{cr}$  наблюдается монотонное увеличение анизотропии размеров микрогеля: молекулы растекаются по границе раздела.

Проведено сравнение результатов моделирования с теоретическими расчетами путем построения профилей плотности молекул для различных случаев несовместимости между жидкостями. При умеренной несовместимости жидкостей результаты теории и моделирования качественно совпадают. В случае сильной несовместимости различие между теорией и моделированием объясняется допущениями, принятыми в теоретической модели, а именно то, что плотность полимера внутри молекулы микрогеля принималась однородной. В целом, результаты теории и моделирования имеют хорошую согласованность.

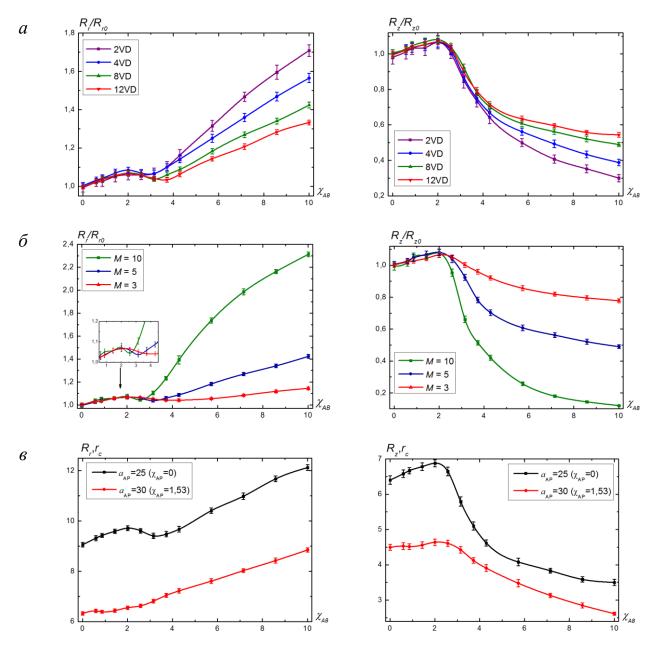


Рисунок 5 — Зависимость приведенных латеральной (*слева*) и нормальной (*справа*) компонент радиуса инерции микрогеля от степени совместимости жидкостей  $\chi_{AB}$  для: a — молекул различной молекулярной массы, но с одинаковой длиной субцепей (M=5);  $\delta$  — молекул с различной плотностью сшивки (M=3,5,10), но с одинаковой массой ( $N\sim8000$ );  $\epsilon$  — молекулы с N=12066, M=5, но с разной совместимостью с жидкостями  $\chi_{AP}$ 

Заключительная четвертая глава диссертации посвящена исследованию молекул древовидных сополимеров различной генерации.

Для получения моделей разветвленных молекул на линейную полимерную цепь  $copma\ A$  прививаются три полимерные цепи эквивалентной длины. Далее на каждую из трех боковых цепей прививается по три цепи

диблок-сополимера, образом получается таким модель древовидного сополимера первого поколения G1 (рисунок 6). Если затем преобразовать молекулу G1 в гомополимер и рассматривать ее в качестве прекурсора, то можно получить сополимер второй генерации G2 посредством концевой пришивки трех диблоков на каждую висячую цепь. Более высокие поколения образом. Ориентация сконструированы аналогичным блоков «вовнутрь» макромолекулы таким образом позволяет отнести основную структуру древовидного сополимера к типу «ядро-оболочка-корона» (ЯОК). Для выявления влияния топологии молекул на их поведение в растворе и на поверхности в качестве сравнительной модели была взята линейная цепь диблок-сополимера с идентичной долей гидрофобных (зеленых) блоков.

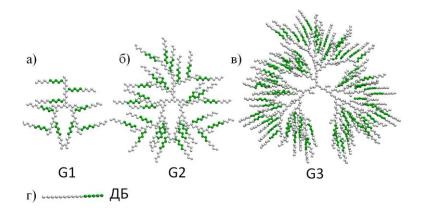


Рисунок 6 — Первичные структуры молекул древовидных сополимеров первой (a), второй  $(\delta)$  и третьей генераций  $(\epsilon)$  и молекулы линейного диблоксополимера  $(\epsilon)$ 

Проанализировано поведение древовидных молекул в растворе, в частности изучены конформации одиночных молекул как в неселективном, так и селективном растворителях. Показано, что в случае неселективного хорошего растворителя молекулы всех генераций сильно набухают. При этом радиальный профиль плотности минорной полимерной компоненты (гидрофобных блоков) становится более плавным с увеличением генерации молекул. Это объясняется тем, что с ростом генерации (степени ветвления) концентрация такой компоненты увеличивается на периферии. В случае неселективного плохого растворителя В сколлапсированных молекулах будет наблюдаться ввиду несовместимости внутримолекулярная сегрегация блоков: блоками, гидрофобные звенья будут отсутствовать в центрах молекул. Данный эффект был раннее подтвержден в экспериментальных работах. Более разнообразное поведение отдельных макромолекул наблюдается в селективном растворителе (рисунок 7).

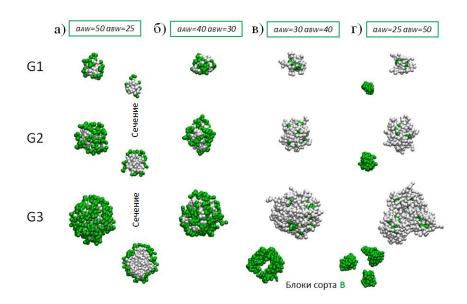


Рисунок 7 — Равновесные конформации одиночных молекул древовидных сополимеров с симметричной композицией ветвей диблоков при различной селективности растворителя: a — высокая растворимость зеленых блоков и полная нерастворимость серых;  $\delta$  — слабая растворимость зеленых блоков и нерастворимость серых;  $\epsilon$  — случай, обратный случаю ( $\delta$ );  $\epsilon$  — случай, обратный случаю ( $\epsilon$ )

В случае растворимых зеленых ( $copm\ B$ ) и растворимых серых (A) блоков во всех молекулах образуется сферическая структура типа «ядро-корона» (рисунок 7a). При уменьшении растворимости зеленых блоков (рисунок 76) и увеличении растворимости серых блоков короны молекул теряют регулярность. При дальнейшем изменении растворимости (рисунок 7в) зеленые блоки образуют ядро В то время как для G1 и G2 морфологии подобны (ядро-корона), G3 топология начинает играть ключевую роль. Из-за разветвленности зеленые блоки не могут образовать сферическое ядро, что приводит к образованию кольцеобразной глобулы с гидрофильными блоками вокруг. В случае растворителя с более высокой степенью селективности (рисунок 7г), связность зеленых блоков из разных ветвей в одном ядре становится энтропийно неблагоприятным, и кольцеобразное ядро распадается на три сферические части (кластеры) вследствие симметрии молекулы G3. Несмотря проигрыш в поверхностной энергии распавшегося ядра, выигрыш в

энтропии минимизирует общую свободную энергию молекулы. При этом средний размер кластеров таких ядер оказывается равным размеру одного ядра из древовидных сополимеров более низкого поколения (G2).

Агрегация древовидных молекул и диблок-сополимеров изучалась в селективном растворителе. Для гидрофобных блоков растворитель выбирался плохим ( $\gamma_{BW} = 7.65$ ), а для гидрофильных — хорошим ( $\gamma_{AW} = 0$ ). Рассматривался 5%-ный раствор молекул. После уравновешивания систем проводился анализ способности агрегационной молекул путем построения гистограмм распределения агрегационных чисел на основе длительного времени моделирования (рисунок 8).

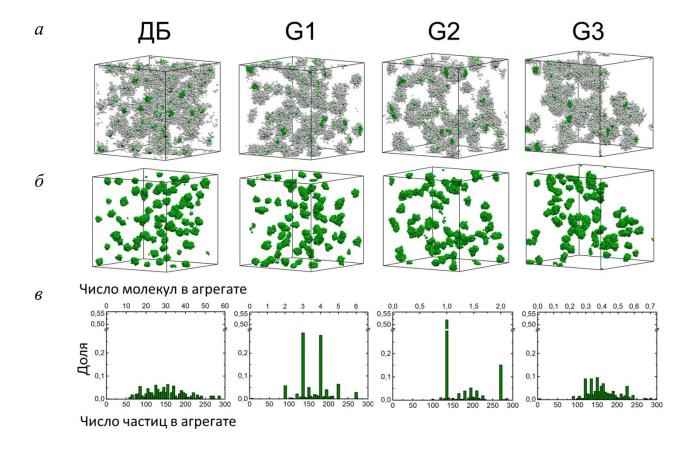


Рисунок 8-a — изображения 5%-ных растворов древовидных сополимеров (G1–G3) и линейных диблок-сополимеров (ДБ). Растворитель является хорошим для серых блоков (сорта A) и плохим для зеленых блоков (сорта B) ( $a_{AW}=25$ ,  $a_{BW}=50$ );  $\delta$  — визуализация кластеров, сформированных нерастворимыми блоками B;  $\epsilon$  — соответствующие функции распределения агрегационных чисел мицелл с ядрами из нерастворимых блоков

В случае линейных молекул, распределение агрегационных чисел будет широким ввиду малости гидрофобного блока. В то же время для древовидных

молекул будет наблюдаться дискретное распределение: если для молекул G1 средний размер агрегатов состоит из 3 или 4 молекул, то для второй генерации это соответствует одиночным молекулам. Таким образом, было показано, что размер гидрофобных кластеров коррелирует со степенью разветвленности полимерных ветвей. Так, в случае раствора молекул первой генерации наибольшее число агрегатов будет содержать в себе ровно 3 молекулы (9 ветвей), что соответствует 1 молекуле генерации G2 и одной трети ветвей генерации G3. Для молекул 2-й генерации это будет означать, что в широком концентраций полимера растворе диапазоне В будут наблюдаться мономолекулярные мицеллы. Для молекул G3 это обеспечивает возможность самоорганизации таких молекул в пространственную супрамолекулярную сетку, где ядра кластеров будут играть роль узлов.

Кроме этого, изучалась кинетика адсорбции одиночных молекул различных генераций на границу раздела. Конформации одиночных молекул на границе фаз «вода-масло» представлены на рисунке 9.

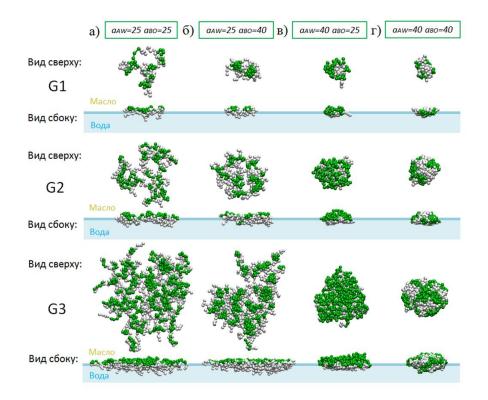


Рисунок 9 — Изображения одиночных молекул древовидных сополимеров, адсорбированных на границе двух жидкостей при различных параметрах совместимости полимеров с ними: a — серые блоки растворены в воде, зеленые блоки — в масле (симметричный случай);  $\delta$  — зеленые блоки нерастворимы ни в одной из фаз;  $\epsilon$  — серые блоки сколлапсированы, зеленые блоки растворены в масле (обратный случай);  $\epsilon$  — полностью сколлапсированные молекулы

Показано, что ввиду амфифильности молекулы сильно адсорбируются на межфазной границе: отталкивание между блоками сополимера создает дополнительную вытяжку ветвей (рисунок 9a). В случае, когда гидрофобные блоки коллапсируют (рисунок 9b), внутри молекулы формируются двумерные нанодомены (2D аналог микрофазного расслоения). В противоположном случае (рисунок 9b), конформация разветвленных молекул будет янусоподобной (аналогом двумерного макрофазного расслоения). В случае коллапса всех блоков макромолекул (рисунок 9b), морфология будет схожа с морфологией в растворе за тем исключением, что ввиду большой поверхностной энергии будет наблюдаться анизотропия размеров латеральном и нормальном направлениях.

Для детального изучения изменения размеров макромолекул от совместимости с обеими жидкостями были построены кривые коллапса как зависимости приведенной латеральной и нормальной компонент радиусов инерции от параметров взаимодействия

Для изучения процесса адсорбции древовидных сополимеров и линейных диблок-сополимеров на межфазную границу молекулы случайным образом помещались в водную фазу системы, состоящей из несмешанных частиц воды и масла. Концентрация молекул выбиралась таким образом, чтобы им всем обеспечивался свободный доступ к межфазной границе. В начальный момент времени все молекулы были отдалены друг от друга. Затем моделировался процесс адсорбции для 5 независимых прогонов ДЛЯ каждого вида макромолекул. Для анализа скорости адсорбции, были построены усредненные профили плотности как для гидрофильных так и гидрофобных полимерных компонент вдоль нормали к границе раздела в разные моменты времени (после  $10^5$ ,  $5 \times 10^5$  и  $10^6$  шагов моделирования) (рисунок 10).

Установлено, что самая низкая кинетика адсорбции будет наблюдаться для диблок-сополимеров: молекулы агрегируют в мицеллы, в результате чего гидрофобное ядро оказывается менее доступным для контакта с межфазной границей. Схожая ситуация наблюдается и в случае древовидных сополимеров первой генерации. В то же время, поскольку среднее значение агрегационного числа мицелл таких молекул будет значительно ниже ввиду разветвленной структуры, скорость адсорбции будет гораздо выше по сравнению с диблоками. Наибольшая скорость адсобции будет наблюдаться у молекул второй генерации, поскольку такие молекулы мало взаимодействуют друг с другом в растворе. Для молекул третьей генерации скорость адсорбции будет

замедляться за счет пересечения друг с другом и формирования макромолекулярных агрегатов ввиду больших размеров исходных молекул.

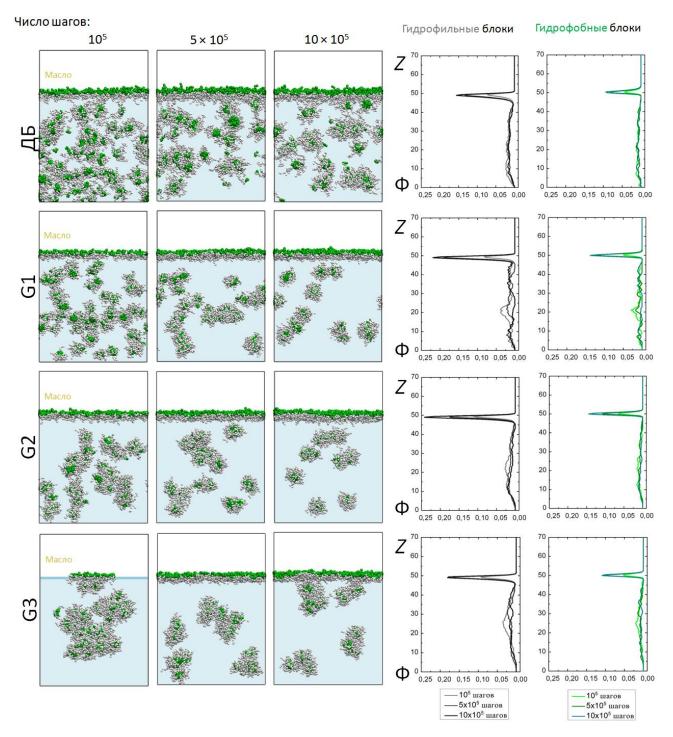


Рисунок 10 — Эволюция двухфазной системы в процессе адсорбции молекул диблок-сополимера (1- $\check{u}$  psd) и молекул древовидных сополимеров (2-4- $\check{u}$  psdы). Левые колонки соответствуют состояниям систем в различные моменты адсорбционного процесса. Правые колонки соответствуют профилям плотности гидрофильных (серый) и гидрофобных (зеленый) блоков вдоль оси Z в соответствующие моменты времени

При изучении равновесных структур монослоев (рисунок 11), образованных различными генерациями древовидных сополимеров в режиме растворимости гидрофобных (зеленых) блоков в масляной фазе, было установлено, что в процессе формирования монослоя участвуют почти все частицы разветвленных молекул. Средняя концентрация полимера (количество частиц) для всех систем была примерно одинакова: 93 молекулы G1, 30 – G2 и 10 – G3. Общая площадь покрытия составила ~ 40–45%. Кроме того, было показано, что древовидные макромолекулы в монослое не проникают друг в друга путем окрашивания различных макромолекул в различные цвета (рисунок 11, нижний ряд). Это позволяет сделать вывод о стабильности слоя молекул на межфазной границе. Исключение можно сделать для молекул первой генерации, поскольку их размеры не сильно отличаются от размеров линейных цепей.

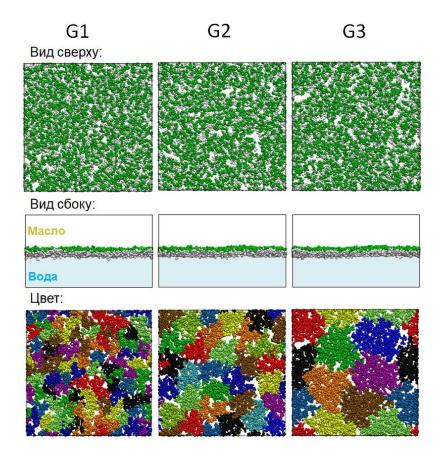


Рисунок 11 — Изображения межфазной границы, покрытой молекулами древовидных сополимеров различных генераций. Зеленые блоки растворимы в верхней фазе (масле), серые — в нижней (воде). Нижний ряд изображений соответствует системам первого ряда, где каждая молекула окрашена в отдельный цвет. Для всех случаев площадь покрытия поверхности составляет приблизительно 40—45%

В случае коллапса гидрофильных блоков амфифильный монослой нарушается, и молекулы агрегируют, что обусловлено минимизацией линейного натяжения (двумерного аналога поверхностного натяжения). Полученные агрегаты схожи по форме с экспериментально наблюдаемыми структурами для древовидных сополимеров на границе раздела «вода-воздух».

Также изучено влияние композиции ветвей-диблоков на поверхностные структуры. При высокой доле гидрофобных блоков и коллапсе гидрофильных блоков (композиция  $A_2B_8$ ) агрегации молекул не происходит, и молекулы свободно движутся по границе раздела. В обратном случае (набухание гидрофильных блоков и коллапс других) формируется плотный слой, а гидрофобные блоки будут образовывать нанодоменную структуру, ориентированную в маслянную фазу. Если же в композиции диблоков доля гидрофобных блоков будет незначительной (композиция  $A_8B_2$ ), то при коллапсе гидрофильных блоков образование монослоя становится невозможным, и на поверхности будет образована большая полимерная капля, а при коллапсе гидрофобных блоков однородность и целостность монослоя не нарушается. Таким образом, эффективность стабилизации межфазной границы достигается даже при малой степени амфифильности.

#### 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 набухания степени микрогелей от степени смешиваемости жидкостей. Показано, что при слабой несовместимости жидкостей молекулы микрогеля набухают при умеренной несовместимости наблюдаются анизотропия набухания и частиц; при сильной уменьшение размера несовместимости 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.

#### 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., Rumyantsev 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., PotemkinI.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.