

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу

Маркиной Анастасии Алексеевны

“Самоорганизация супрамолекулярных структур в со(полимерных) и липидных системах: компьютерное моделирование”,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Диссертация А.А. Маркиной посвящена изучению связи макроскопической структуры и свойств полимеров с их строением на молекулярном уровне, а также созданию обобщенных методик, позволяющих предсказывать макроскопические свойства полимерных материалов исходя из их химической структуры с использованием методов компьютерного моделирования. В диссертационной работе с помощью мезоскопической молекулярной динамики изучен ряд модельных систем, для которых определены ключевые факторы, влияющие на процессы самоорганизации в полимерных и липидных структурах.

Работа содержит ряд новых интересных результатов, научная достоверность и актуальность которых не вызывают сомнения. Разработанная соискателем процедура мультимасштабного моделирования позволила детально изучить поведение указанных систем. Такое исследование не представляется возможным выполнить с помощью микроскопических подходов, отражающих особенности химического строения систем, но требующих слишком много расчетного времени. В случае макроскопических подходов ситуация обратная, с их помощью можно быстро осуществлять моделирование системы достаточно больших размеров, однако теряется заложенная в структуру цепи информация об особенностях ее химического строения.

Предложенный в работе подход для параметризации валентно-силового поля сочетает в себе вычисления методом атомистической молекулярной динамики и полуэмпирическим методом. Такой комплексный подход позволил избежать ошибок чисто полуэмпирических методов, искажающих поведение системы и приводящих к недостоверным результатам. Использование более точных методов не представлялось возможным из-за крайне больших размеров рассматриваемых систем (до 600000 атомов и более). Предложенный алгоритм мезоскопического компьютерного моделирования апробирован на широком классе полимеров, а достигнутое с его помощью понимание универсальных закономерностей обратимого упорядочения молекулярных систем открывает широкие возможности для управления их эксплуатационными характеристиками. В качестве перспективы технологического применения разработанной методики можно указать, например, виртуальный дизайн новых полимерных материалов на ранних стадиях их синтеза, что может существенно снизить себестоимость процесса. Поэтому постановка задачи в диссертационной работе представляется крайне **актуальной**. **Новизна** диссертационной работы А.А. Маркиной состоит, прежде всего, в том, что в ней

впервые реализован предложенный алгоритм моделирования, детально и систематически исследована возможность его применения.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы из 180 источников и списка сокращений. Полный объем диссертации составляет 106 страниц, она включает 38 рисунков и 3 таблицы.

Во Введении обоснованы актуальность и новизна работы, обозначена ее практическая ценность, изложены положения, выносимые на защиту, представлен список публикаций по теме диссертации и освещен круг вопросов, рассматриваемых в диссертации.

В **Главе 1** описан подход к построению мультимасштабных схем компьютерного моделирования, содержится довольно полный обзор литературы, касающейся используемых в диссертационной работе методов микроскопической молекулярной динамики и диссипативной динамики частиц. В этой главе также приведена схема построения крупнозернистых моделей и параметризации валентно-силового поля на основе двух подходов: полуэмпирического и атомистического. Эта часть имеет важный методический характер и освещает методы, используемые далее в главах 2-5.

Глава 2 посвящена исследованию фазового поведения расплава случайных диблок-сополимеров, длины блоков которых распределены по нормальному или экспоненциальному законам. Приведенный обзор литературы, дающий представление о современном состоянии исследований, довольно полон и хорошо организован. Построена рассчитанная в рамках компьютерного моделирования фазовая диаграмма, а также исследована зависимость размера доменов от величины параметра Флори-Хаггинса. Показано, что для микроструктуры, образованной случайным диблок-сополимером, размер домена не зависит от значения этого параметра за счет различной укладки коротких и длинных блоков внутри домена.

В **Главе 3** исследованы начальные стадии кристаллизации в расплавах полиимидов. В частности, изучены особенности формирования кристаллических ламелей в расплавах гетероциклических полимеров в зависимости от жесткости и наличия структурных дефектов в полимерной цепи. Приведен обзор литературы, дающей представление о современном состоянии исследований кристаллизации полимеров и основных величинах, характеризующих подобные системы. Описана разработанная крупнозернистая модель, в основу которой положены полиимиды, представители гетероциклических полимеров, частично кристаллический Р-ОДФО поли(1,3-бис(3',4-дикарбоксифеноксифенокси)бензол-4,4'-бис(4''-аминофеноксифенокси)дифенил) и аморфный Р-СОД поли(1,3-бис(3',4-дикарбоксифеноксифенокси)бензол-4,4'-бис(4''-аминофеноксифенокси)дифенилсульфон). Разработанный метод мультимасштабного моделирования позволяет, по мнению соискателя, наблюдать начальные стадии кристаллизации полимеров, что довольно затруднительно в рамках методов молекулярной динамики в связи с временными и пространственными ограничениями (требуется более месяца машинного времени даже при использовании суперкомпьютера).

В **Главе 4** и **Главе 5** изучены особенности формирования супрамолекулярных агрегатов в органических и водных растворах поверхностно-активных веществ при изменении состава раствора. Разработанная крупнозернистая модель раствора лецитина и соли желчной кислоты помогла показать, что при увеличении концентрации соли в органическом растворе наблюдается формирование червеобразных мицелл за счет изменения эффективной геометрии молекулярных агрегатов. Особенно следует отметить тщательно выполненный соискателем кластерный анализ системы, позволяющий детально описать распределение мицелл по размеру. Показано, что при добавлении низкомолекулярной соли в водный раствор лецитина и соли желчной кислоты также формируются червеобразные мицеллы за счет экранирования взаимодействий между полярными группами и водой. Следует дополнительно отметить, что полученные в работе А.А. Маркиной результаты находятся в качественном согласии с экспериментальными данными.

Все вынесенные соискателем на защиту положения представляют собой новые научные результаты. Выводы и рекомендации хорошо обоснованы. Достоверность полученных результатов обеспечена применением известных, хорошо апробированных теоретических подходов статистической физики и компьютерного моделирования.

Работа написана достаточно логично и аккуратно, хорошо оформлена, содержит цветные иллюстрации. Грамматических и стилистических ошибок немного.

Выскажу ряд замечаний и пожеланий.

1. Цель работы сформулирована слишком расплывчато, так что по прочтении диссертации трудно судить, насколько она достигнута. В работе, целиком посвященной моделированию, нет указания на использованные компьютерные программы. Не обоснован выбор силового поля для параметризации крупнозернистой модели, а указанная аббревиатура силового поля PCFF даже не расшифрована. На стр. 11 указано, что метод диссипативной динамики частиц основан на численном решении уравнений Ланжевена, а на стр. 14 – уравнений Ньютона.
2. Во второй главе, которая в содержании названа «Расплав случайных сополимеров», а в тексте «Расплав диблок-сополимеров», неправильно определен режим слабой сегрегации (стр. 26), а при упоминании теории самосогласованного поля (стр. 25) дана ссылка [37] на экспериментальную работу. Термин PDI (polydispersity index) не рекомендуется к употреблению в международной литературе с 2009 г. (заменен на dispersity). Когда соискатель делает вывод о перспективности диблок-сополимеров с широким распределением по длине блоков для потенциальных технологических приложений, ей следует оценивать не только постоянство периода микроструктуры, но и ее существенную дефектность, что хорошо известно из экспериментальных работ. В условиях моделирования вполне можно было бы сопоставить микроструктуры, образуемые регулярными и случайными диблок-сополимерами при заданной степени несовместимости блоков.
3. В третьей главе сделана попытка применить метод диссипативной динамики частиц для описания начальных стадий кристаллизации полиимидов. В то время как обычно

принимается, что DPD-частица содержит несколько молекул или, в случае полимера, мономерных звеньев, в данном случае каждое мономерное звено делится на четыре DPD частицы, каждая из которых представляет собой короткий фрагмент цепи размером менее 1 нм. Требуется обосновать допустимость использования такого подхода с точки зрения принципов статистической механики. Далее, нет никаких оснований называть наблюдаемое в моделировании упорядочение таких DPD-частиц микрофазным разделением. Неясно, на каком основании из данных таблицы III.2 делается вывод о том, что один из полиимидов аморфен, а другой кристаллизуется с образованием ОЦК-решетки, поскольку приведенные значения ориентационных параметров порядка весьма далеки от параметров известных решеток. Приведенный далее расчет нематического параметра порядка свидетельствует о том, что упорядочение в рассмотренной модели носит скорее жидкокристаллический, чем кристаллический характер.

4. Расчеты, выполненные в четвертой и пятой главах, имеют в основном методическую ценность, поскольку наблюдавшееся в экспериментах увеличение вязкости мицеллярного раствора лецитина при добавлении соли желчной кислоты уже получило качественное объяснение, к которому мезоскопическое моделирование мало что может добавить. Компьютерный эксперимент на стр. 66 описан на словах, хотя формат диссертации предполагает представление первичных данных (зависимость энергии системы и распределения мицелл по размеру от времени, расчеты при независимом выборе начального состояния), пусть в приложении. Хотя в Итогах главы 4 говорится об исследовании механизма роста мицелл, этот механизм детально не описан даже на уровне схемы, приведенной на рисунке V.7 в пятой главе. Неясно, как из данных моделирования следует вывод о том, что «длинные цилиндрические структуры способны формировать физическую сетку зацеплений».

5. В итогах главы 5 утверждается, что в модели наблюдается формирование цилиндрических мицелл за счет экранирования электростатических взаимодействий. Вместе с тем, до всяких расчетов делается оценка, что в системе радиус Дебая и длина Бьеррума меньше радиуса DPD-частицы, после чего они в модели электростатика в явном виде не учитываются. Эффект роста мицелл обусловлен введением эмпирического параметра, описывающего снижение сродства полярных групп лецитина и соли желчной кислоты к воде при добавлении соли, т.е. изменение гидрофобных взаимодействий.

Указанные недостатки не снижают общую высокую оценку диссертации А.А. Маркиной. Представленная ей работа является законченным научным исследованием, обладающим внутренним единством, наиболее существенные достижения которого достаточно полно отражены в основных результатах и выводах работы. Основные научные результаты диссертации опубликованы в пяти статьях в зарубежных научных журналах хорошего уровня, индексируемых в базах Web of Science и Scopus, и одном тематическом сборнике. Работа прошла апробацию в виде десяти докладов на международных и всероссийских конференциях. Автореферат и публикации соответствуют содержанию диссертации. В диссертации и автореферате четко обозначен личный вклад автора, все

ссылки на литературные источники выполнены корректно. Шрифт в автореферате слишком мелкий.

По своей актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, законченности диссертационная работа А.А. Маркиной удовлетворяет критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук в «Положении о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова» от 27 октября 2016 г., и является научно-квалификационной работой, в которой отработана методика использования одного из актуальных подходов мезоскопической молекулярной динамики для исследования равновесной структуры широкого круга полимерных систем. Результаты теоретических исследований, содержащиеся в диссертации, вносят существенный вклад в понимание связи между строением макромолекул и их физико-химическими свойствами, а ее автор, Маркина Анастасия Алексеевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Заведующий лабораторией модификации полимеров им. Н.А. Платэ (№ 21)
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)
доктор физико-математических наук, профессор РАН



Я.В. Кудрявцев

06.12.2017

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
ИНХС РАН
Тел. (495) 952 59 27 (дирекция), факс (495) 633 85 20
Тел. (495) 647 59 27 доб. 237 E-mail yar@ips.ac.ru
Кудрявцев Ярослав Викторович

Подпись д.ф.-м.н. Я.В. Кудрявцева заверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН

к.х.н.



И.С. Калашникова