

Отзыв официального оппонента

на диссертацию Буглакова Александра Игоревича

на тему “Компьютерное моделирование самосборки супрамолекулярных структур амфифильных гомополимеров”, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7 - “Высокомолекулярные соединения”

Существенное многообразие природных и синтетических макромолекул обладают амфифильностью на уровне мономерного звена. В связи с этим представляется важным развитие фундаментального представления о том, как такие полимерные системы ведут себя в различных условиях. Диссертация А.И. Буглакова посвящена исследованию особенностей самосборки в растворах амфифильных гомополимеров. Благодаря сильной поверхностной активности, связанной с амфифильностью на уровне мономерного звена, такие макромолекулы способны спонтанно упорядочиваться в сложные структуры различной морфологии, что определяет возможность их эффективного использования для создания новых умных материалов, в биомедицинских приложениях и нефтедобыче. Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию самосборки в растворах амфифильных гомополимеров с помощью методов компьютерного моделирования.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 138 страниц и включает 49 рисунков.

Во введении обоснована актуальность диссертации, сформулированы цели и задачи работы, а также выносимые на защиту положения, описана теоретическая и практическая значимости.

Первая глава посвящена литературному обзору по теме диссертации. Обзор включает в себя описание поверхностно-активных макромолекул и их свойств, рассмотрение явлений сонерастворимости и сорастворимости в полимерных системах, а также изложение особенностей формирования надмолекулярных гелей амфифильных полимеров. Значительная часть обзора затрагивает описание теоретических работ по самосборке амфифильных гомополимеров. В конце главы кратко изложены основы метода диссипативной динамики частиц, с помощью которого были получены результаты диссертации.

Во второй главе исследовано конформационное поведение одиночной цепи амфифильного гомополимера в селективных растворителях и их смеси. Показано, что конформация амфифильного гомополимера зависит от ориентационной подвижности мономерных звеньев, определяемой относительным расположением сольвофильных и сольвофобных групп. Для объяснения формирования мультидоменной структуры, возникающей в случае селективного для основной цепи растворителя, введено понятие ориентационно-индуцированного притяжения. В главе также рассмотрены конформационные переходы макромолекулы в смеси обратно-селективных растворителях. Определено, что в смеси таких растворителей возникает эффект сорастворимости, что, как утверждается в работе, является следствием амфифильной природы макромолекулы. Для случая несовместимых растворителей амфифильный гомополимер способен захватывать фракцию меньшей объемной доли, что приводит к морфологическим переходам. В частности, показано, что в такой системе возможно образование бислойных и монослойных структур.

В третьей главе исследовано морфологическое поведение разбавленных растворов амфифильных гомополимеров в селективных растворителях. Автором получены диаграммы состояния растворов в координатах совместимости между отдельными группами полимера и растворителем. Показана способность рассмотренных амфифильных макромолекул формировать червеобразные агрегаты в случае, когда растворитель является селективно

хорошим для групп подвесок и плохим для основной цепи. При этом данные структуры не образуются в случае растворителя, селективного для основной цепи, как показывают приведенные расчеты. Кроме того, автор предсказывает нетривиальный эффект увеличения агрегационного числа и “слипания” мицелл при улучшении качества растворителя для боковых групп в растворителе, селективно хорошем для основной цепи. Данное явление продиктовано возрастанием вклада ориентационно-индуцированного притяжения в свободную энергию системы, и приводит к формированию рыхлого мультимолекулярного агрегата.

В четвертой главе рассмотрены особенности формирования надмолекулярных физических гелей амфифильных гомополимеров и их структурные свойства. В первой части главы исследован золь-гель переход в растворе амфифильных гомополимеров при концентрации полимера сильно больше концентрации перекрывания клубков. Автор показал, что в таких растворах при увеличении отталкивания между боковыми группами и растворителем наблюдается формирование фибриллярного геля, в котором субцепи представляют собой нити со структурой ядро-оболочка и постоянным диаметром. Подобное супрамолекулярное гелеобразование оказывается характерным свойством амфифильных полимеров с регулярным распределением амфифильных мономеров вдоль по цепи. Показано, что структурные свойства таких гелей можно, в частности, контролировать за счет замены линейных макромолекул на кольцевые – при подобной замене распределение пор фибриллярного геля становится более однородным. Во второй части рассмотрены морфологические состояния растворов амфифильных гомополимеров в смеси селективного и общего растворителя в зависимости от степени смешиваемости растворителей и отношения их объемных долей. Автор показал, что в таких системах возможно образование фибриллярного геля, структура которого зависит не только от состава бинарного растворителя, но и от отталкивания между компонентами растворителя. По результатам расчетов были выделены два механизма гелеобразования: первый механизм связан с сегрегацией полимера и бинарного растворителя в силу сильного эффективного притяжения между растворителями; второй механизм связан с образованием комплекса между общим растворителем и макромолекулами.

В заключении сформулированы основные выводы диссертации на основании описанных исследований.

Положения, вынесенные соискателем на защиту, представляют собой новые научные результаты. Достоверность результатов определяется использованием апробированных подходов компьютерного моделирования, сравнением с теоретическими результатами статистической теории и качественным сравнением с экспериментальными данными. Выводы хорошо обоснованы.

Диссертационная работа производит положительное впечатление. Автором развита методология проведения достаточно сложных вычислительных экспериментов, получены новые интересные данные, расширяющие наше понимание принципов самоорганизации амфифильных гомополимеров. В частности, автором объяснены энтропийные механизмы ориентационно-индуцированного притяжения мономеров амфифильного гомополимера в растворителе, на молекулярном уровне объяснены эффекты сорастворимости. Особый интерес в практическом плане представляет детальное исследование самосборки фибриллярных гелей амфифильных сополимеров, в котором показано, что контроль над морфологией формирующегося фибриллярного геля можно осуществлять через изменение состава смеси растворителей. Таким образом, возможно регулирование пористости и однородности геля.

Новизна результатов, представленных в работе, и принципиальный вклад автора в их получение не подлежат сомнению. Основные научные результаты диссертации опубликованы в пяти статьях в зарубежных и российских научных, индексируемых в базах Web of Science и Scopus, включая ведущие журналы в данной научной области такие, как Macromolecules, Polymer, Langmuir, Journal of Colloid and Interface Science.

Несмотря на высокую оценку работу, можно выдвинуть ряд замечаний и пожеланий:

- 1) Присутствуют некоторые опечатки, например, стр. 47 «выход системы в состояние равновесия было проверено», стр. 49 «Такая макромолекула была помещена» и др.
- 2) На стр. 15 утверждается, что к биологическим ПАВ относятся липиды. По определению IUPAC, к липидам также относятся жиры и масла, которые не являются ПАВ.
- 3) В работе недостаточно внимания уделено изложению методической части. В том числе в целом описанию методов ДДЧ. Ответы на следующие вопросы остались непонятными. В чем преимущество метода ДДЧ по сравнению с методом Ланжевена? Какие программные реализации метода использовались? Насколько вычислительно затратными были расчеты? Аналогичные вопросы можно задать к конкретным главам диссертации. Часто непонятно почему выбирались те или иные параметры взаимодействий. Например, утверждается, что параметры взаимодействий между частицами были выбраны равным 25. Почему? Чем это обосновано? Присутствует в целом некоторая небрежность в изложении методов, например, в главе 2 сказано, что «Состав растворителя охарактеризован параметром $rS2 = cS2 / (cS1 + cS2)$ ». Что такое $cS1$, $cS2$ при этом не указано.
- 4) В некоторых частях работы автор чрезмерно использует описательно-бытовой подход к анализу и интерпретации результатов моделирования вместо строго научного подхода, основанного на математических критериях и статистическом анализе. Например, на стр. 60 автор пишет «Так, везикула типа «открытый рот», имеющая отверстие в бислое, образуется при $0.01 \leq rS2 < 0.015$, а везикула с цельным бислом образуется на интервале $0.015 \leq rS2 < 0.022$ ». Каковы основы и критерии для такого вывода? Какова статистическая значимость утверждения, погрешность определения интервалов? Аналогичный вопрос по утверждению «Ожерельеподобная конформация сменяется червеобразной разветвленной структурой при поглощении растворителя $S1$ при $rS1 = 0.005$ ». Каков критерий различия двух структур?
- 5) В целом работе не достаёт обсуждения соотношения результатов моделирования абстрактных систем с возможным поведением реальных химических систем. Возможны ли в принципе моделируемые соотношения параметров в реальных системах? Если да, то какого рода системы могли бы ими обладать?

В то же время, данные замечания не умаляют научной значимости диссертации и не снижают общую положительную оценку выполненной работы А.И. Буглакова.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.7 - «высокомолекулярные соединения» (по физико-математическим наукам), удовлетворяет критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно п. 3.1 этого Положения. Автореферат правильно отражает содержание диссертации. Соискатель Буглаков Александр Игоревич заслуживает присуждения ученой степени

кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7 - "высокомолекулярные соединения".

Официальный оппонент:

Доцент кафедры биоинженерии биологического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", чл.-корр. РАН, профессор РАН, доктор физико-математических наук

Шайтан Алексей Константинович " " 2022 г.

Контактные данные:

Тел.: +7(495)9395738 Email: shaytan_ak@mail.bio.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
03.01.09 – "Математическая биология, биоинформатика"

Адрес места работы:

119234, Россия, г. Москва, Ленинские горы д. 1 стр. 73, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, биологический факультет.

Тел.: +7(495)9395738

Подпись сотрудника

биологического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова» А.К. Шайтана удостоверяю:

ученый секретарь

биологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Е.В. Петрова