

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Анахов Михаил Владимирович

**Компьютерное моделирование набухания полимерных
микрогелей в смесях двух несовместимых жидкостей**

Специальность 02.00.06 –
«Высокомолекулярные соединения»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2022

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель **Потемкин Игорь Иванович**, доктор физико-математических наук, профессор РАН

**Официальные
оппоненты:** **Ярославов Александр Анатольевич**, доктор химических наук, профессор, член-корр. РАН, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Даринский Анатолий Анатольевич, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Института высокомолекулярных соединений РАН

Субботин Андрей Валентинович, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Защита диссертации состоится «9» июня 2022 г. в 15 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.01.01 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: г. Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 2, физический факультет, ауд._____

E-mail: malyshkinaia@my.msu.ru

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/dissertations/452554888/>

Автореферат разослан «6» мая 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

И.А. Малышкина

Общая характеристика работы

Актуальность исследования

Водорастворимые микрогели, представляющие собой полимерные сетки размером от нескольких десятков нанометров до нескольких микрон, известны на протяжении многих десятилетий. За это время они нашли свое применение в различных областях благодаря ряду уникальных свойств. В частности, такие макромолекулярные объекты способны набухать или коллапсировать в растворителе в зависимости от внешних условий (температура, уровень pH и др.). Кроме того, мягкие коллоидные частицы могут адсорбироваться на межфазных границах несовместимых жидкостей и выполнять роль стабилизаторов эмульсий, экранируя невыгодные контакты жидкостей. В отличие от традиционных эмульсий Пикеринга, в которых стабилизаторами служат твердые частицы, поверхность капель таких эмульсий является проницаемой, а их стабильность можно контролировать путем изменения внешних условий. Благодаря данным свойствам, стабилизированные микрогелями эмульсии являются перспективным инструментом для проведения межфазных каталитических реакций, в которых катализатор будет включен в состав сетки, которая, в свою очередь, локализует его на границе фаз, где происходит реакция с участием растворимого в органической фазе субстрата. После проведения реакции эмульсия может быть разрушена путем увеличения температуры, а содержащий катализатор микрогель может быть легко отделен и использован многократно. Результаты экспериментов показывают, что скорость такой каталитической реакции нелинейно растет с увеличением температуры, при которой она проводится. Таким образом, встает вопрос о причине такого влияния температуры на ход каталитической реакции.

В экспериментальных и теоретических работах, посвященных исследованию эмульсий, стабилизированных микрогелями, как правило, рассматриваются системы, формирующиеся в условиях, когда доли жидкостей в системе сравнимы, а концентрация микрогелей невелика. Возникает вопрос: «что происходит в случае, когда композиция жидкостей ассиметрична (когда доля одной из жидкостей мала) или, когда концентрация микрогелей в системе велика и превышает концентрацию минорной жидкости?». Можно предположить, что в такой системе возможно поглощение минорной фазы

отдельными молекулами микрогелей, что, в свою очередь, открывает перспективы использования сетчатых макромолекул для очистки воды от органических примесей. Также встает вопрос о том, какое влияние будут оказывать концентрация минорной жидкости, несовместимость жидкостей и плотность сшивки сетчатой макромолекулы на абсорбционное поведение микрогеля. Наконец, научный интерес заключается в изучении влияния архитектуры микрогелей на их поведение в асимметричной смеси несовместимых жидкостей, т.е. на способность к селективному поглощению минорной фазы. В частности, интерес представляют микрогели, имеющие внутри своего объема полость, заполненную растворителем. Наличие такой полости может сильно изменить абсорбционное поведение сетчатой макромолекулы. Так, например, можно ожидать, что за счет полости повысится объем поглощаемой жидкости. Однако в настоящее время предложенные системы остаются малоизученными.

На основании сказанного, можно заключить, что изучение эффектов, связанных с поведением частиц микрогеля в смесях несовместимых жидкостей является актуальной задачей.

Цели и задачи диссертационной работы

Целью работы является изучение набухания молекул микрогеля различной архитектуры в смесях несовместимых жидкостей методом компьютерного моделирования.

Достижение цели работы осуществляется путем решения следующих задач:

1. Изучение влияния зависящего от температуры положения одиночной макромолекулы термочувствительного микрогеля на границе жидкостей на скорость межфазной каталитической реакции.

2. Исследование влияния композиции смеси, степени сшивки сетки и несовместимости жидкостей на поведение одиночных макромолекул микрогелей в асимметричной смеси двух несовместимых жидкостей, являющихся хорошими растворителями для микрогеля.

3. Изучение зависимости поведения ансамбля микрогелей в асимметричной смеси двух несовместимых жидкостей от композиции смеси.

4. Исследование влияния композиции смеси, степени сшивки и размера полости в микрогеле на поведение одиночных макромолекул полых микрогелей в ассиметричной смеси двух несовместимых жидкостей, являющихся хорошими растворителями для микрогеля.

5. Сравнение емкости микрогелей с полый и регулярной архитектурой.

6. Изучение зависимости поведения ансамбля полых микрогелей в ассиметричной смеси двух несовместимых жидкостей от композиции смеси и сравнение этого поведения с поведением ансамбля частиц с регулярной архитектурой.

Методология и методы исследования

Исследование проводилось с помощью компьютерного моделирования методом диссипативной динамики частиц с использованием открытого программного пакета LAMMPS. Анализ и обработка результатов компьютерного моделирования проводились с помощью оригинальных программ, разработанных автором на языке программирования Python. Расчёты производились с использованием суперкомпьютеров «Ломоносов» и «Ломоносов-2» суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научная новизна

1. При помощи компьютерного моделирования продемонстрирован механизм влияния температуры на скорость каталитической реакции, проходящей на межфазной границе с участием катализатора, встроенного в структуру термочувствительного микрогеля. Выдвинутый механизм позволил объяснить наблюдаемое в эксперименте нелинейное возрастание константы скорости каталитической реакции с ростом температуры.

2. Впервые продемонстрировано, что в ассиметричной смеси несовместимых жидкостей полимерный микрогель способен селективно поглощать минорную компоненту смеси. В отличие от хорошо известного явления поглощения «гостевых молекул», обусловленного их притяжением к группам микрогеля за счет электростатических, водородных, гидрофобных или Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, в данном случае причиной поглощения является несовместимость между жидкостями.

3. Показано, что эффект селективного поглощения может объяснить наблюдаемое в эксперименте различие в скорости протекания каталитических

реакций, проходящих с участием катализатора, встроенного в структуру микрогеля, при локализации катализатора в центральной части сетчатой макромолекулы или на периферии.

4. Впервые продемонстрированы различия в явлении селективного поглощения для регулярных и полых микрогелей. В частности, обнаружено, что поглощение минорной жидкости полыми микрогелями, характеризующимися достаточно малой плотностью сшивки или большим размером полости, может сопровождаться сильной деформацией макромолекул. Кроме того, показано, что емкость полых микрогелей значительно превышает емкость аналогичных по размеру частиц с регулярной структурой, что, в свою очередь, ведет к большей устойчивости полых микрогелей к агрегации.

Теоретическая и практическая значимость работы

Исследования, проведенные в рамках работы, позволяют объяснить ряд экспериментальных результатов, а также предсказывают новые эффекты, представляющие интерес с точки зрения решения практических задач. Так, понимание физических причин, влияющих на каталитическую активность термочувствительного микрогеля-катализатора на границе жидкостей, является важным шагом в разработке эффективных катализаторов для межфазного катализа. С другой стороны, обнаруженное в ходе исследований явление селективного поглощения микрогелями минорной компоненты в асимметричной смеси несовместимых жидкостей открывает перспективы использования микрогелей для очистки систем от остатков жидкостей, например, для очищения воды от нефти при нефтеразливах или нефти от воды при добыче нефти. Более того, продемонстрированный в работе факт большей емкости полых сетчатых макромолекул, по сравнению с регулярными, может свидетельствовать о большей эффективности полых микрогелей в качестве очистителей. Наконец, показанная в диссертационной работе способность «мягких» полых микрогелей к деформации в процессе абсорбции минорной жидкости открывает перспективы для синтеза несферических сетчатых макромолекул.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Нелинейное возрастание скорости каталитического процесса, проходящего на межфазной границе вода/реагенты, с температурой обусловлено ухудшением растворимости термочувствительного микрогеля в воде, которое

приводит к смещению термочувствительных микрогелей в фазу субстратов реакции и росту вероятности контакта между катализатором и реагентами.

2. Полимерный микрогель, помещенный в ассиметричную смесь несовместимых жидкостей, селективно поглощает минорную компоненту. При этом основной причиной поглощения является несовместимость между молекулами жидкостей, взаимодействие между которыми при поглощении экранируется сегментами микрогеля.

3. Поглотившие минорную жидкость микрогели способны сохранять коллоидную стабильность при достаточно малой концентрации минорной жидкости в системе.

4. Для полых микрогелей поглощение может реализовываться в одном из двух режимов – оболочкой или полостью – в зависимости от концентрации минорной компоненты. При поглощении минорной жидкости оболочкой «мягкие» полые микрогели, характеризующиеся достаточно малой плотностью сшивки или большим размером полости, способны к сильной деформации.

5. Емкость полых микрогелей значительно превышает емкость микрогелей с регулярной структурой, обладающих аналогичным размером в хорошем растворителе. Это, в свою очередь, ведет к большей устойчивости полых микрогелей к агрегации.

Публикации и апробация работы

По теме диссертационной работы автором опубликовано 5 статей в научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих международных и всероссийских научных конференциях: XIV Международная Санкт-Петербургская конференция молодых учёных «Современные проблемы науки о полимерах» (г. Санкт-Петербург, 2018), VIII Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2020» (г. Москва, 2020), XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» (г. Москва, 2021), Вторая виртуальная Европейская конференция по полимерам (2021), Зезинская школа-конференция для молодых ученых «Химия и физика полимеров» (г. Москва 2021), Узбекско-Российский микросимпозиум «Перспективы науки о полимерах» (г. Ташкент, Узбекистан, 2021).

Личный вклад

Результаты, представленные в диссертации, получены лично автором под руководством д.ф.-м.н., проф. Потёмкина И.И.: разработаны модели, проведено компьютерное моделирование, разработаны компьютерные программы для обработки результатов моделирования, проведены анализ и интерпретация результатов.

Объем и структура диссертации.

Диссертация включает введение, четыре главы, основные выводы, благодарности, список опубликованных работ и библиографический список использованной литературы, состоящий из 135 наименований.

Работа изложена на 107 страницах, содержит 5 таблиц и 31 рисунок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, аргументирована научная новизна исследований, показана теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе диссертации представлен литературный обзор научных работ, посвященных исследованию свойств микрогелей, а также обоснован выбор метода исследования. **В первом разделе** обсуждаются основные свойства сетчатых макромолекул: проницаемость, деформируемость и восприимчивость к внешним условиям. Основной акцент ставится на термочувствительных микрогелях, способных коллапсировать или набухать при изменении температуры. **Второй раздел** знакомит читателя с существующими архитектурами микрогелей и их особенностями. В разделе демонстрируется, как возможность синтеза сетчатых микрогелей различных архитектур позволяет расширять диапазон свойств и применений этих объектов. **Третий раздел** главы посвящен поведению микрогелей на межфазных границах. Обсуждаются особенности адсорбции в зависимости от плотности сшивки, температуры и плотности упаковки. **В четвертом разделе** представлен обзор работ, посвященных взаимодействию микрогелей с гостевыми молекулами. Согласно приведенным в разделе исследованиям, сетчатые макромолекулы способны поглощать широкий спектр различных веществ за счет электростатических,

гидрофобных или других взаимодействий. *В пятом разделе* обсуждаются основные приложения микрогелей. Представлены экспериментальные и теоретических исследования, свидетельствующие о перспективности применения микрогелей для очистки жидкостей от загрязнителей, а также для проведения межфазных каталитических реакций. *Шестой раздел* посвящен описанию метода диссипативной динамики частиц (ДДЧ).

Вторая глава посвящена исследованию влияния температуры на скорость межфазной каталитической реакции между 4-нитробензальдегидом и циклогексаноном, проходящей с участием катализатора L-пролина, встроенного в структуру термочувствительного микрогеля на основе ПНИПА. Исследование базируется на эксперименте, проведенном группой химиков в институте DWI (г. Ахен, Германия). В эксперименте было обнаружено нелинейное увеличение скорости каталитической реакции с температурой, и целью данной работы ставится объяснение этого явления. *В первом разделе* описана модель системы, используемая в работе. В реальном эксперименте при смешении реагентов, микрогелей-катализаторов и воды образуется эмульсия реагентов в воде, стабилизированная микрогелями. В данной работе для изучения влияния температуры на скорость реакции, методом ДДЧ исследуется поведение одиночного микрогеля на межфазной границе.

Использовалась модель сетчатой макромолекулы на основе алмазоподобной решетки, в узлах которой расположены тетрафункциональные частицы сшивателя, соединенные субцепями, состоящими из заранее заданного числа N_{sub} последовательно соединенных частиц. К 10% частиц микрогеля случайным образом присоединялось по одной частице, представляющей катализатор. Итоговая модель, состояла из 100 тысяч частиц полимера и 10 тысяч частиц катализатора, длина субцепи $N_{sub} = 10$. Модель помещалась в центр ящика моделирования, одна половина которого была заполнена частицами воды, а вторая — частицами 4-нитробензальдегида и циклогексанона в соотношении 1 к 4. Кроме того, проводилось моделирование молекулы микрогеля в гомогенном растворе реагентов и метанола с тем же соотношением веществ. Изменение температуры моделировалось путем изменения параметров консервативного взаимодействия, т.е. каждой температуре соответствовал свой набор параметров. Параметры консервативного взаимодействия вычислялись через параметр Флори-Хаггинса χ ($\chi \sim 1/T$) и параметры растворимости Хансена. Параметры

взаимодействия полимер/вода при различных температурах определялись путем согласования кривых температурного коллапса модельного и реального микрогелей. Моделирование проводилось с помощью открытого программного пакета LAMMPS.

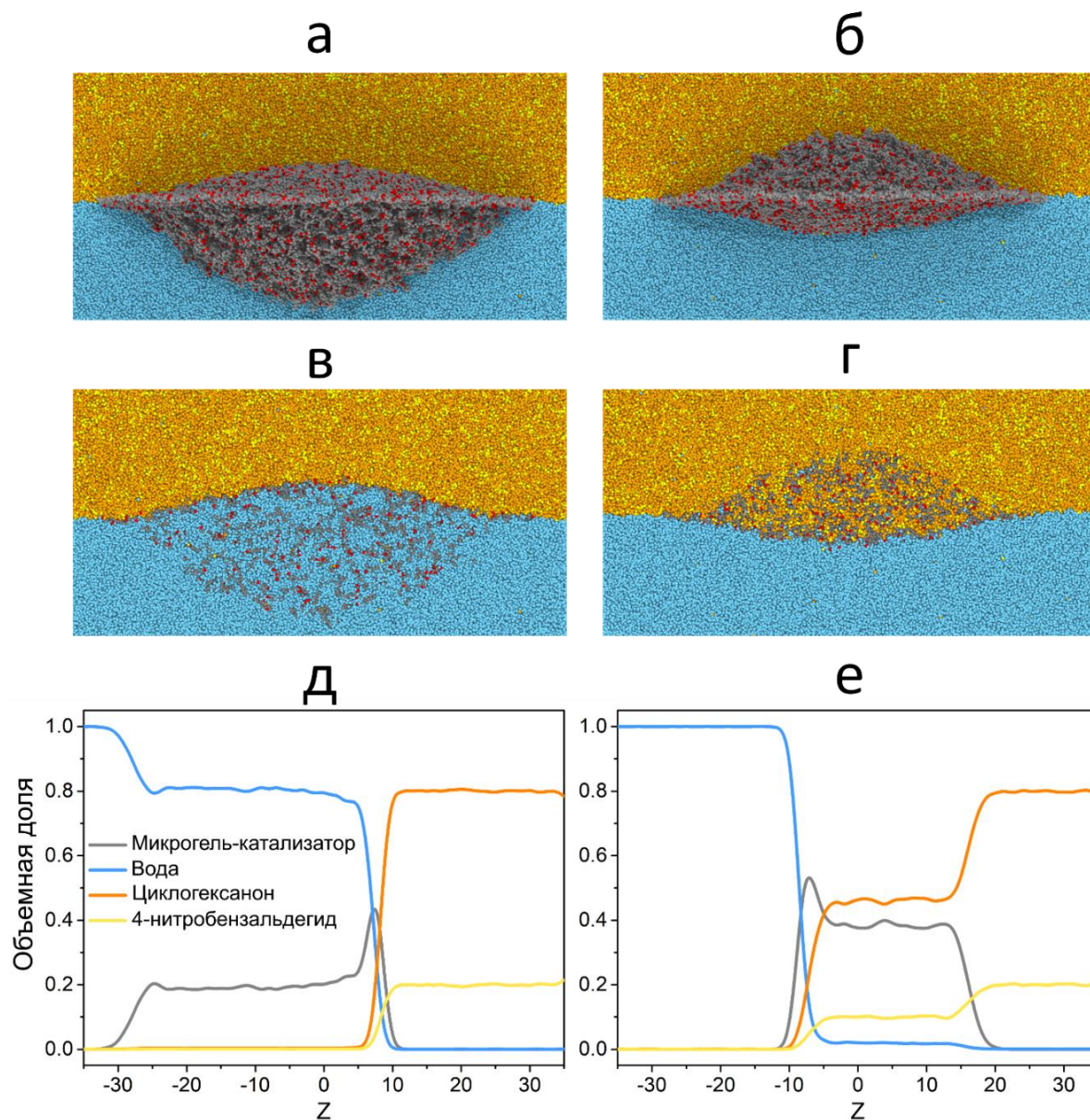


Рисунок 1 – (а–б) Вид сбоку на адсорбированные микрогели; (в–г) центральные срезы микрогелей (серые частицы – ПНИПА, красные – L-пролин, синие – вода, желтые – 4-нитробензальдегид, оранжевые – циклогексанон); (д–е) профили объемных долей вдоль оси z, перпендикулярной к межфазной границе. Столбцы соответствуют различным значениям температуры: $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а, в, д), $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б, г, е).

Во втором разделе изложены результаты компьютерного моделирования и проведено их сравнение с экспериментальными данными. Анализ поведения микрогеля и распределения веществ проводился с помощью снимков систем и

соответствующих им профилей объемных долей вдоль оси, перпендикулярной межфазной границе (рис. 1). Демонстрируется, что с увеличением температуры, сопровождающимся ухудшением совместимости воды и сегментов микрогеля, сетчатая макромолекула смещается из водной фазы в фазу реагентов (рис. 1а,б). Снимки срезов частиц и профили объемных долей (рис. 1в–е) показывают, что частица всегда остается проницаемой и для воды, и для реагентов, но при 45 °С большая часть объема микрогеля оказывается занята реагентами. Выдвигается предположение, что, благодаря смещению макромолекулы в фазу реагентов, вероятность взаимодействия катализатора и реагентов увеличивается с температурой. В свою очередь, моделирование микрогеля-катализатора в растворе реагентов в метаноле показало, что в такой смеси изменение температуры не приводит к значительному изменению конформации микрогеля или распределения жидкостей.

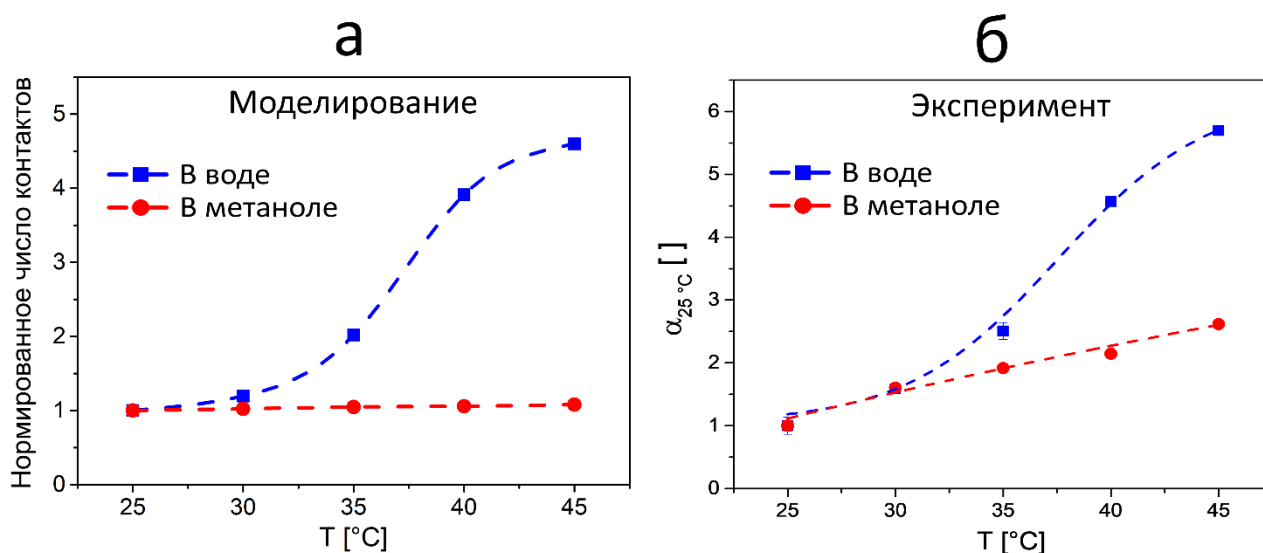


Рисунок 2 – (а) График температурной зависимости числа контактов L-пролина с реагентами. Значения нормированы на число контактов при 25 °С. (б) Экспериментальная температурная зависимость константы скорости каталитической реакции, нормированной на ее значение при 25 °С.

Для количественного описания интенсивности взаимодействий катализатора и реагентов вычисляется среднее число контактов между этими частицами. Строится график зависимости усредненного по времени числа контактов частиц L-пролина с частицами реагентов от температуры, как на межфазной границе, так и в растворе. Для удобства число контактов в каждой точке нормируется на число контактов при 25 °С (рис. 2а). С помощью графика

демонстрируется, что в случае, когда микрогель-катализатор адсорбирован на межфазной границе, число контактов катализатора и реагентов нелинейно растет с температурой и при 45 °С примерно в пять раз превышает значение, соответствующее 25 °С. В то же время, в случае, когда микрогель-катализатор помещен в раствор, число контактов L-пролина и реагентов практически не меняется с температурой.

Полученные при помощи компьютерного моделирования данные о температурной зависимости числа контактов сравнивались с экспериментальными данными о температурной зависимости нормализованной константы скорости реакции: $\alpha_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = k_T/k_{25\text{ }^{\circ}\text{C}}$, где k_T и $k_{25\text{ }^{\circ}\text{C}}$ — константы скорости реакции при некоторой температуре T и при 25 °С соответственно (рис. 26). Полученная в моделировании температурная зависимость числа контактов для микрогеля на межфазной границе коррелирует с экспериментально полученной температурной зависимостью скорости каталитической реакции. Утверждается, что обнаруженная корреляция результатов моделирования и эксперимента позволяет выдвинуть следующий механизм нелинейного роста скорости каталитической реакции: увеличение температуры и вызванное им смещение микрогеля в фазу реагентов приводит к росту вероятности взаимодействия (числа контактов) катализатора и реагентов, что, в свою очередь, приводит к нелинейному возрастанию скорости реакции.

Третья глава диссертации посвящена исследованию набухания регулярных микрогелей в асимметричной смеси несовместимых жидкостей методом ДДЧ. *В первом разделе* описываются используемые в исследовании модели систем. Для изучения поведения одиночного микрогеля в ячейку моделирования помещается модель сетчатой макромолекулы (состоит 20 тысяч частиц типа P), основанная на алмазоподобной решетке, характеризующаяся длиной субцепи N_{sub} . Все оставшееся пространство заполняется частицами двух несовместимых жидкостей, условно называемых «вода» (частицы типа W) и «масло» (тип O). Жидкости являются термодинамически хорошими растворителями для микрогеля ($a_{PW} = a_{PO} = 25$). Масло считается минорной жидкостью (концентрация масла n_{oil} значительно меньше концентрации воды). Кроме того, для исследования ансамблей микрогелей моделировалось поведение 20 сетчатых макромолекул меньшего размера. Моделирование проводилось с помощью открытого программного пакета LAMMPS.

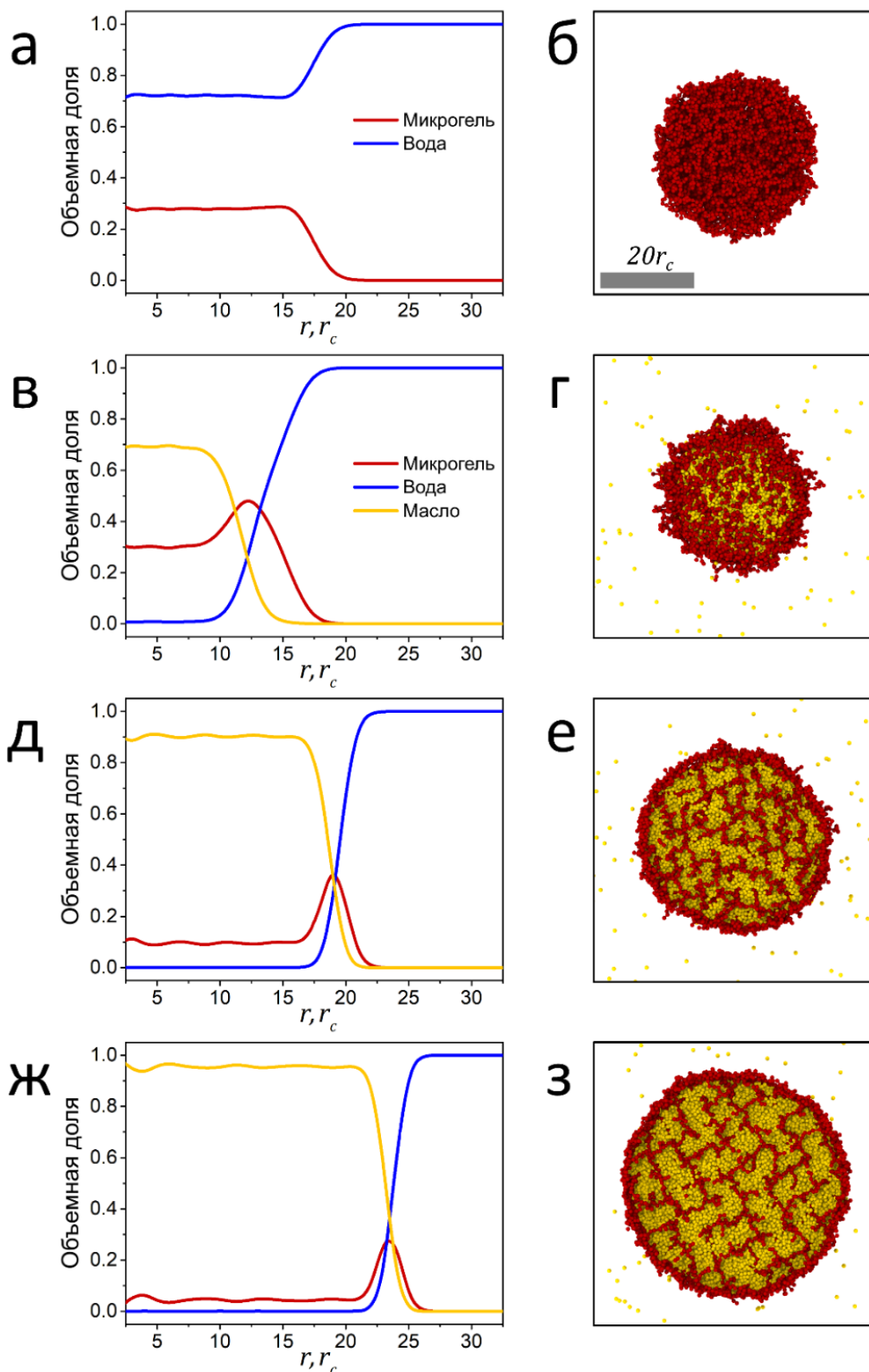


Рисунок 3 – Графики зависимости объемных долей веществ от расстояния до центра масс микрогеля (а,в,д,ж) и соответствующие им снимки центральных срезов микрогелей (б,г,е,з) при различных значениях концентрации масла в системе: $n_{oil} = 0\%$ (а,б), 1% (в,г), 5% (д,е), 10% (ж,з). Частицы микрогеля изображены темно-красными, масла – желтыми, частицы воды не показаны. Длина субцепи микрогеля $N_{sub} = 5$, параметр взаимодействия вода-масло $a_{ow} = 60$.

Второй раздел посвящен исследованию влияния концентрации масла на набухание одиночного микрогеля. Для демонстрации результатов была выбрана система с моделью сетчатой макромолекулы, состоящей из 20 тысяч частиц, с длиной субцепи $N_{sub} = 10$. Концентрация масла n_{oil} варьируется от 0 до 10%. Параметр консервативного взаимодействия $a_{ow} = 60$. Поведение микрогеля и распределение веществ анализируется с помощью снимков систем и радиальных профилей объемных долей (рис. 3). В отсутствии масла микрогель набухает, поглощая воду (рис. 3а), при этом плотность сегментов в центре макромолекулы равномерна и спадает на периферии (рис. 3б). При добавлении в систему всего 1% масла поведение системы качественно меняется: вода вытесняется из объема микрогеля и ее место занимает масло, доля которого в центре составляет около 70% (рис. 3в,г). Одновременно, плотность сегментов микрогеля на периферии увеличивается: образуется оболочка, экранирующая невыгодные взаимодействия жидкостей. Иными словами, наблюдается селективное поглощение минорной жидкости микрогелем, причиной которого является несовместимость жидкостей. Увеличение доли масла ($n_{oil} = 5\%$, 10% рис. 3д–з) ведет к усилению набухания микрогеля, сопровождающимся увеличением доли масла внутри объема макромолекулы, достигающей примерно 95% при средней концентрации масла в системе $n_{oil} = 10\%$, в то время как снаружи доля масла исчезающе мала (рис. 3ж).

В третьем разделе исследуется влияние плотности сшивки на абсорбционное поведение одиночных микрогелей. Сравнивается поведение сетчатых макромолекул с длинами субцепи $N_{sub} = 5, 10, 20$ при параметре консервативного взаимодействия вода-масло $a_{ow} = 60$. Для анализа поведения приводятся радиальные графики объемных долей сегментов микрогеля (рис. 4а) при концентрации масла $n_{oil} = 5\%$, а также графики зависимости радиуса инерции микрогеля R_g от концентрации масла (рис. 4б). Демонстрируется, что размер сетчатых макромолекул, поглотивших масло, практически не зависит от длины субцепи (рис. 4). Этот факт объясняется тем, что размер поглотившего масло микрогеля определяется главным образом размером капли масла, находящейся внутри, который, в свою очередь, зависит от средней концентрации масла в системе.

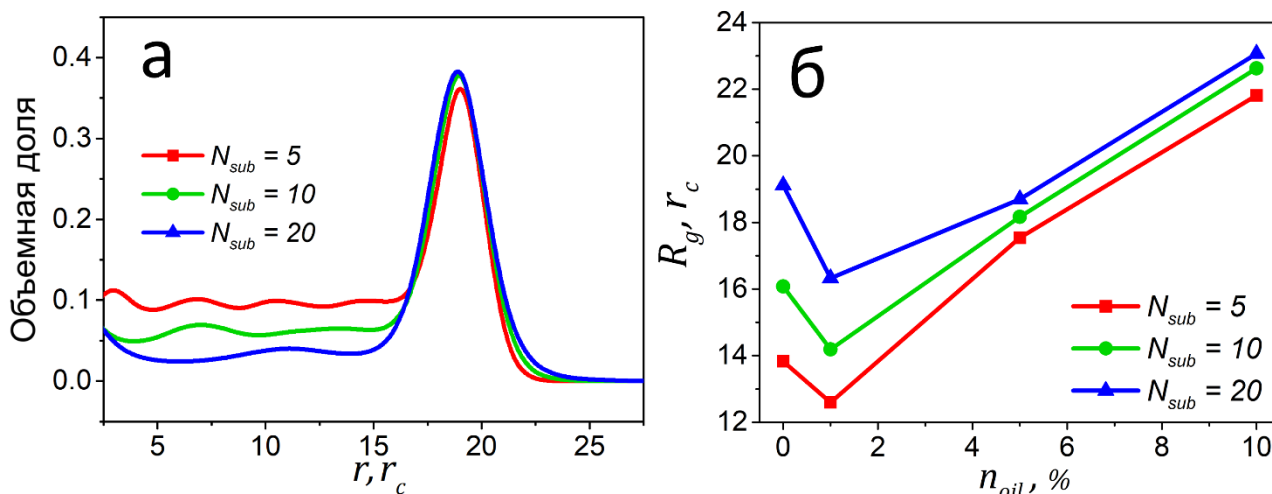


Рисунок 4 – (а) Графики зависимости объемной доли микрогеля от расстояния до его центра масс при $n_{oil} = 5\%$, а также (б) графики зависимости радиуса инерции микрогеля от концентрации масла в системе, полученные для микрогелей с различной длиной субцепи. Параметр взаимодействия вода-масло $a_{ow} = 60$.

В четвертом разделе, с целью подтверждения гипотезы о том, что причиной поглощения является несовместимость жидкостей, исследуется зависимость абсорбционного поведения сетчатых макромолекул от степени несовместимости жидкостей. Приводятся результаты моделирования поведения микрогеля длиной субцепи $N_{sub} = 5$ при концентрации масла $n_{oil} = 5\%$ при различных значениях параметра взаимодействия вода-масло $a_{ow} = 40, 60, 80$.

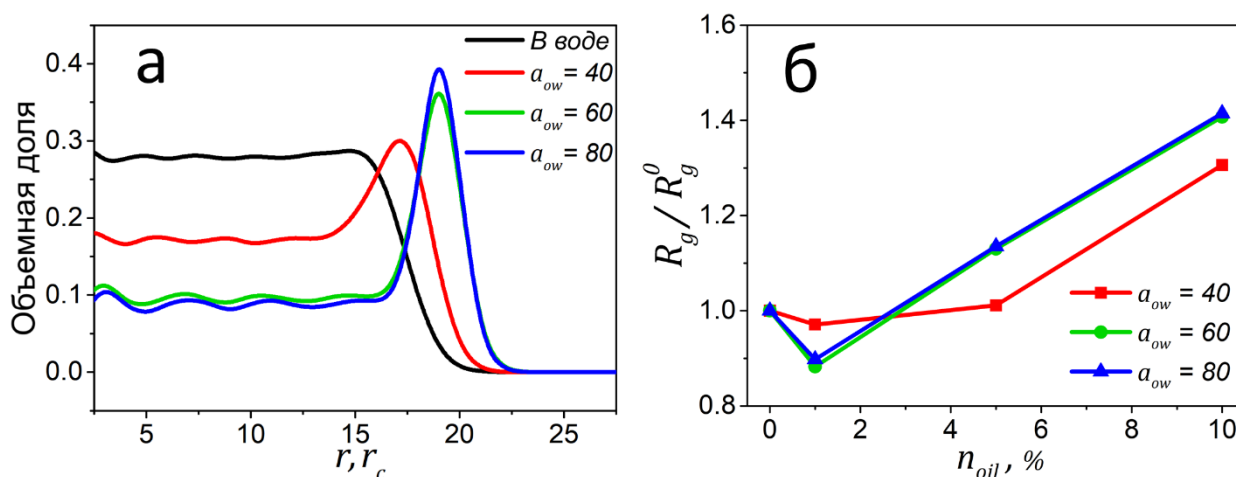


Рисунок 5 – Графики зависимости (а) объемной доли микрогеля от расстояния до центра масс при $n_{oil} = 5\%$ и (б) степени набухания от концентрации масла в системе, полученные при различных параметрах взаимодействия a_{ow} . Длина субцепи микрогеля $N_{sub} = 5$.

С помощью радиальных профилей объемных долей микрогеля (рис. 5а) и графика зависимости степени набухания от доли масла (рис. 5б), демонстрируется влияние параметра a_{ow} на поведение системы. Рост

несовместимости усиливает эффект поглощения масла: с ростом параметра a_{ow} доля масла в центре микрогеля увеличивается, а также возрастает концентрация сегментов полимера на периферии, т.е. оболочка становится плотнее и экранирование невыгодных контактов происходит более эффективно (рис. 5а). Кроме того, при высокой степени несовместимости степень набухания значительно меняется уже при малой концентрации масла (рис. 5б). Усиление эффекта поглощения масла с ростом несовместимости жидкостей дополнительно подтверждает гипотезу о том, что несовместимость жидкостей является физической причиной поглощения масла микрогелем.

Пятый раздел посвящен эффекту ассиметричного поглощения. На примере микрогеля с субцепью $N_{sub} = 20$ в смеси жидкости с концентрацией масла $n_{oil} = 1\%$ демонстрируется, что в случае, когда объем сетчатой макромолекулы значительно превышает объем поглощаемого масла, наблюдается необычное поведение: поглощенная капля сдвигается от центра микрогеля к периферии.

В шестом разделе исследуется поведение ансамбля микрогелей при различной концентрации масла. Задачей этого исследования является поиск ответа на вопрос: «как поведет себя система, если общий объем масла в системе превышает объем, который способны поглотить микрогели?». Излагаются результаты моделирования ансамбля из 20 сетчатых макромолекул, состоящих из 5 тысяч частиц, с длиной субцепи $N_{sub} = 5$ при параметре консервативного взаимодействия вода-масло $a_{ow} = 60$ и концентрации масла n_{oil} от 0% до 10%. Результаты представляются в виде снимков систем и соответствующих им графиков парных корреляционных функций центров масс микрогелей $G(r)$, позволяющих судить об агрегации макромолекул (рис. 6).

В отсутствии масла микрогели не агрегируют (рис. 6а,б). При добавлении в систему 1% масла происходит его полное поглощение сетчатыми макромолекулами, которые, в свою очередь, сохраняют коллоидную стабильность, о чем свидетельствует практически неизменяющаяся парная корреляционная функция (рис. 6в,г). Однако, когда концентрация масла в системе повышается, поведение системы меняется: происходит агрегация микрогелей сначала в димеры (агрегаты из двух макромолекул), а затем в тримеры (три макромолекулы). Появление агрегатов сопровождается

появлением в корреляционной функции пиков, соответствующих среднему расстоянию между центрами масс микрогелей в агрегате, состоящем из определенного числа макромолекул (рис. 6е,з).

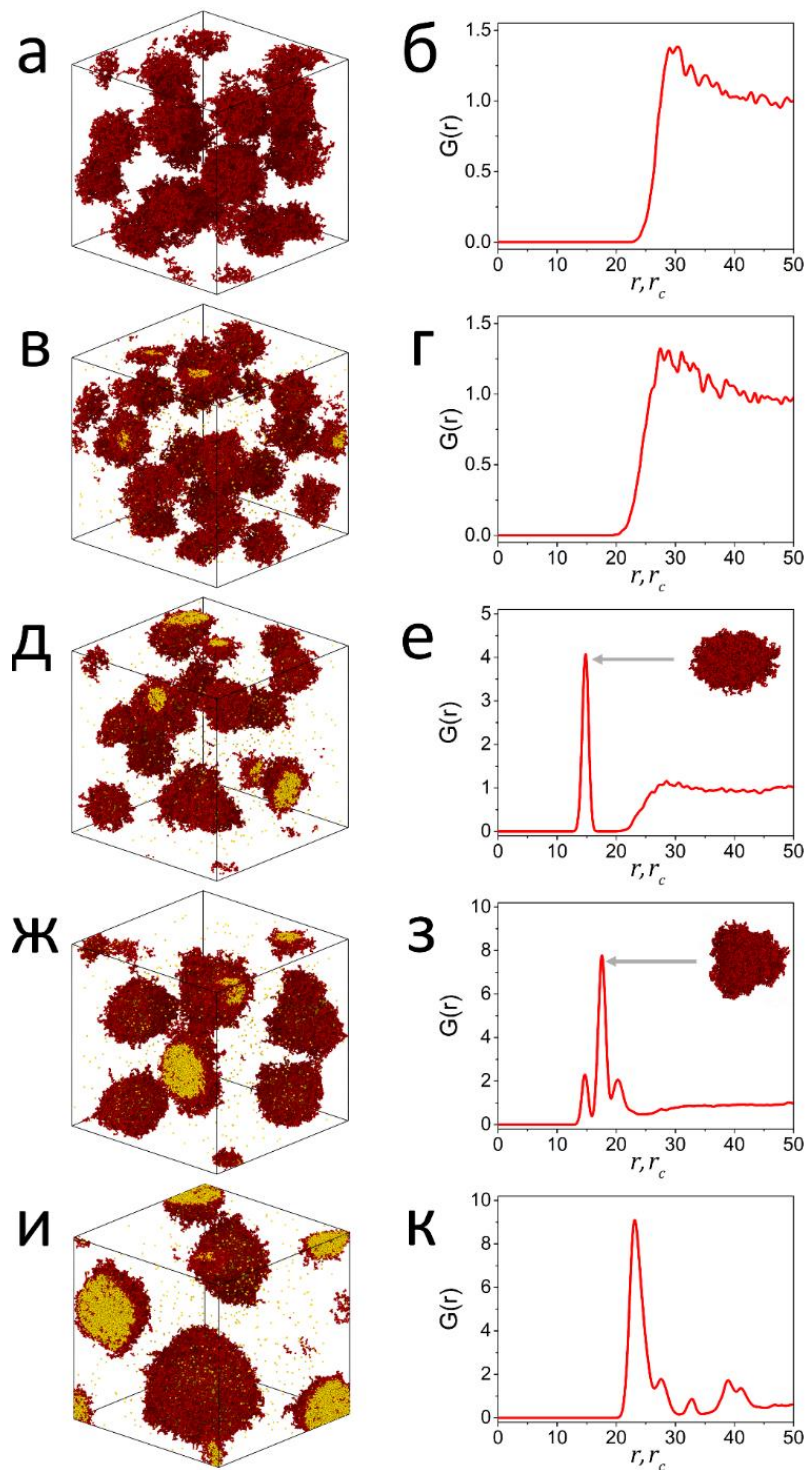


Рисунок 6 – Снимки ансамблей микрогелей (а,в,д,ж,и) и соответствующие им графики парной корреляционной функции центров масс микрогелей $G(r)$ (б,г,е,з,к) при различной концентрации масла в системе: $n_{oil} = 0\%$ (а,б), 1% (в,г), 3% (д,е), 5% (ж,з), 10% (и,к). Изображения на графиках корреляционной функции показывают вид агрегата, соответствующего пику на графике (димеры (е) и тримеры (з)).

При увеличении концентрации масла до 10% в системе формируются капли масла, поверхность которых покрыта микрогелями, экранирующими невыгодные взаимодействия жидкостей (рис. би,к). Таким образом, с увеличением концентрации масла наблюдается переход от режима поглощения масла к режиму стабилизации эмульсии.

Седьмой раздел посвящен роли эффекта селективного поглощения в каталитической реакции. В основе исследования лежит эксперимент, поставленный сотрудниками института DWI (г. Ахен, Германия). В опытах изучалось влияние положения катализатора в структуре микрогеля (в центре или на периферии) на константу скорости каталитической реакции между 4-нитробензальдегидом и циклогексаноном, в которой катализатором выступал L-пролин, встроенный в структуру микрогеля. Реакция проводилась в воде, в которой реагенты плохо растворимы, а доля реагентов была на порядок ниже доли воды. Эксперимент показал, что значение константы реакции в случае, когда катализатор встроен в ядро микрогеля, примерно в 1,5 раза превышает значение, полученное в опыте с микрогелями, в которых катализатор находится на периферии.

Было проведено компьютерное моделирование, в котором был рассмотрен микрогель (Р) в смеси частиц воды (W) и масла (O), заменяющего оба реагента. Концентрация масла в системе варьировалась: $n_{oil} = 0-10\%$. Результаты моделирования показали, что в данной системе действительно наблюдается селективное поглощение масла (реагентов). Наблюдаемая при поглощении структура микрогеля может объяснить рост эффективности катализаторов при их локализации в ядре. В случае, когда катализатор находится в ядре, которое набухает в процессе поглощения, высокая концентрация реагентов в центре и доступность для них каталитических центров способствуют быстрому прохождению реакции. Таким образом, делается вывод, что именно эффект селективного поглощения минорной компоненты может являться причиной обнаруженного в эксперименте увеличения эффективности каталитической реакции при локализации катализатора в ядре микрогеля, вместо периферии.

В четвертой главе с помощью метода ДДЧ исследуется абсорбционное поведение полых микрогелей в ассиметричных смесях несовместимых жидкостей. В первом разделе описываются моделируемые системы. Для

изучения поведения одиночного микрогеля в ячейку моделирования помещается модель сетчатой макромолекулы, основанная на алмазоподобной решетке и имеющая внутри полость. Модели характеризуются длиной субцепи N_{sub} и размером полости, выражающимся через отношение радиуса полости R_c к радиусу модели R_s — $R_c/R_s < 1$. Аналогично главе 3, пространство ячейки заполняется частицами двух несовместимых жидкостей («вода» (тип W) и «масло» (тип O)), являющимися термодинамически хорошими растворителями для микрогеля ($a_{PW} = a_{PO} = 25$). Масло считается минорной жидкостью. Для моделирования несовместимости жидкостей параметр консервативного взаимодействия вода-масло выбирается, как $a_{OW} = 60$. Кроме того, для исследования ансамблей микрогелей моделировалось поведение 10 сетчатых макромолекул меньшего размера. Моделирование проводилось с помощью открытого программного пакета LAMMPS.

Второй раздел посвящен исследованию влияния концентрации масла на абсорбционное поведение одиночного полого микрогеля. Это влияние демонстрируется на примере микрогеля, состоящего из 70 тыс. частиц, с длиной субцепи $N_{sub} = 10$ и полостью с размером $R_c/R_s = 0,5$. Концентрация масла варьируется от 0% до 5%. С помощью представленных на рисунке 7 профилей объемных долей и снимков систем анализируется распределение веществ. Демонстрируется, что, в зависимости от концентрации масла, селективное поглощение минорной жидкости полыми микрогелями может проходить в двух режимах. При низкой концентрации масла ($n_{oil} = 1\%$) полость заполнена водой и реализуется поглощение масла оболочкой (рис. 7в,г). Однако, при увеличении количества масла в системе, оно полностью занимает полость, вытесняя воду, а внутренние сегменты микрогеля экранируют контакты масла с водой, находящейся в оболочке (рис. 7д,е). При дальнейшем увеличении концентрации происходит распространение масла в оболочку (рис. 7ж,з). Кроме того, анализируется зависимость радиуса инерции микрогеля от концентрации масла в системе. Демонстрируется, что график имеет v-образную форму: в режиме поглощения оболочкой микрогель сжимается с увеличением концентрации, а в режиме поглощения полостью — набухает. Точка минимума соответствует переходу между режимами (рис. 8).

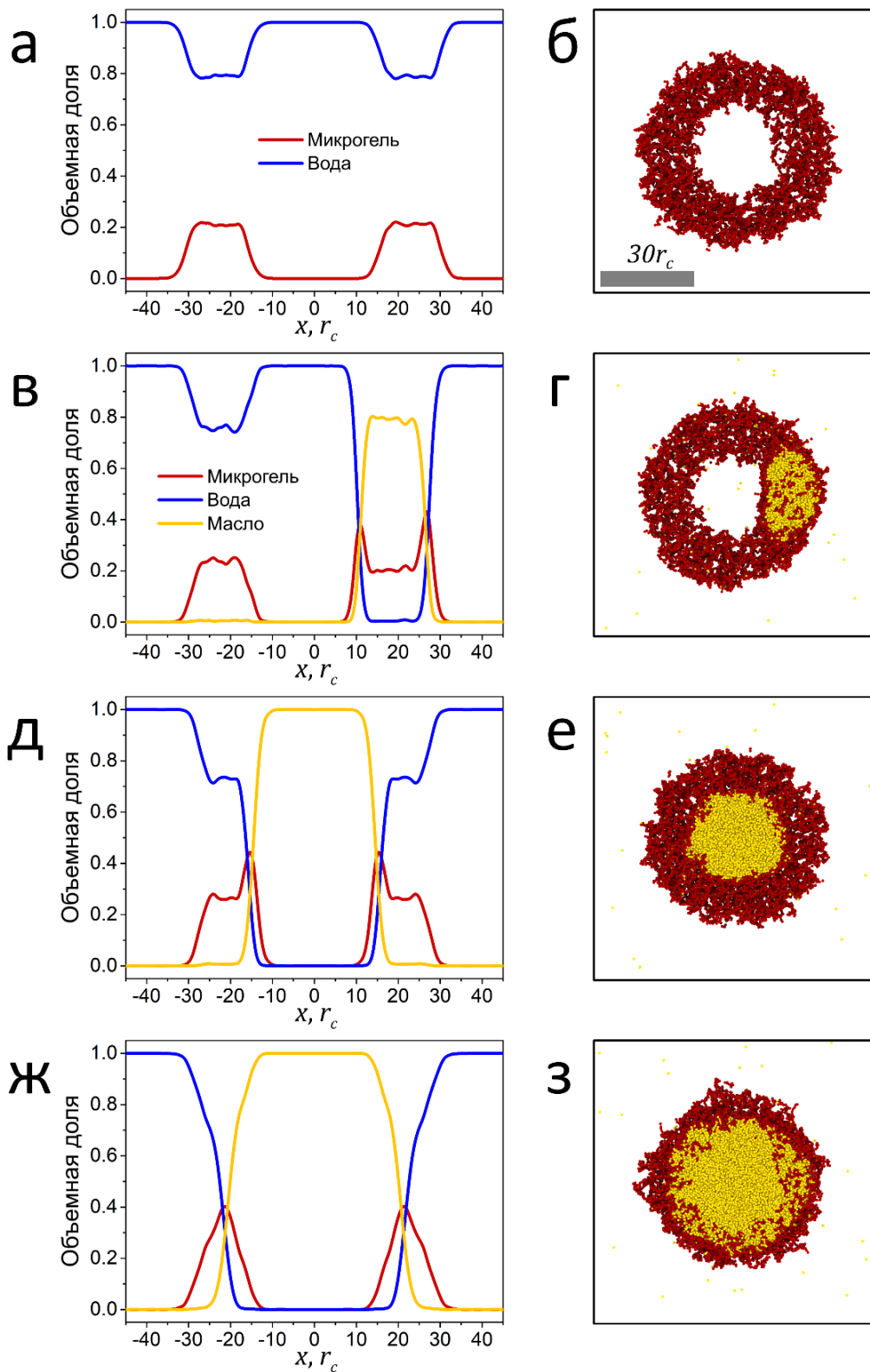


Рисунок 7 – (а,в,д,ж) Профили концентрации веществ вдоль оси, проходящей через центры масс микроделя и масла и (б,г,е,з) соответствующие им снимки центральных срезов микроделей при различных значениях концентрации масла в системе: $n_{oil} = 0\%$ (а,б), 1% (в,г), 2% (д,е), 5% (ж,з). Частицы микроделя изображены темно-красными, масла – желтыми, вода не показана. Длина субцепи микроделя $N_{sub} = 10$.

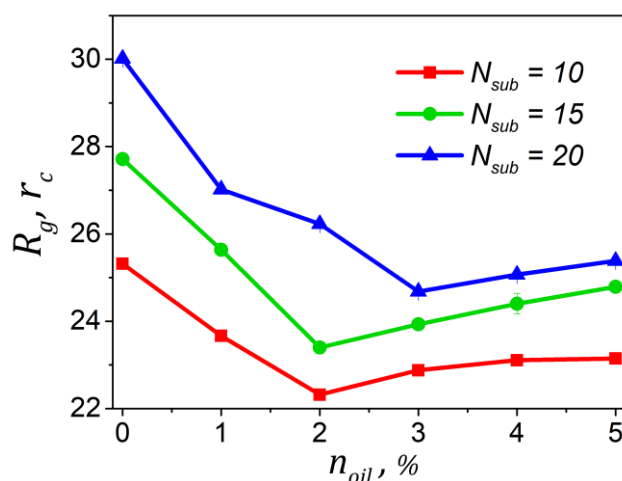


Рисунок 8 – Графики зависимости радиуса инерции микрогеля от концентрации масла в системе, полученный для полых микрогелей с различной длиной субцепи. Размер полости $R_c/R_s = 0,5$.

В третьем разделе исследуется влияние плотности сшивки на абсорбционное поведение одиночного полого микрогеля. Рассматриваются микрогели, состоящие из 70 тыс. частиц, с длиной субцепи $N_{sub} = 10, 15, 20$ и размером полости $R_c/R_s = 0,5$. Минимум кривой зависимости радиуса инерции R_g от концентрации масла n_{oil} демонстрирует концентрацию перехода между режимами поглощения (рис. 8). При увеличении длины субцепи граница режимов сдвигается в сторону большей концентрации масла. Утверждается, что, так как с увеличением длины субцепи увеличивается как объем полости, так и объем оболочки, смещение границы режимов свидетельствует о том, что именно размер полости определяет эту границу: чем больше полость, тем большее количество масла необходимо для ее заполнения.

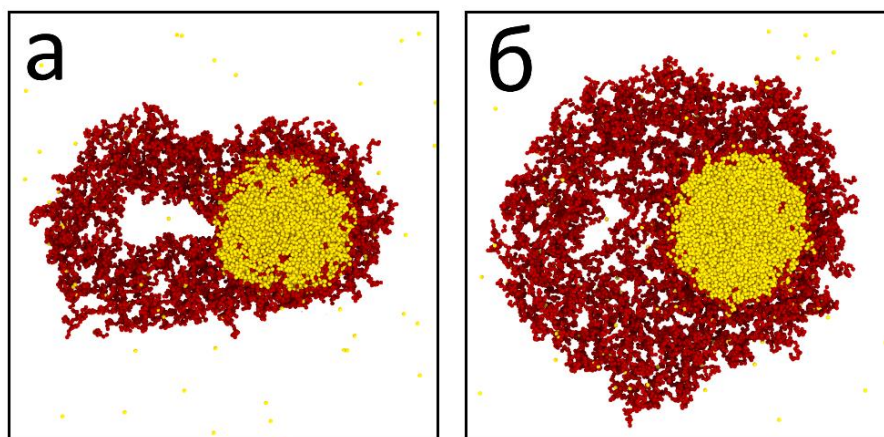


Рисунок 9 – (а,б) Снимки центральных срезов микрогеля, принявшего дискообразную форму, вдоль плоскости (а) перпендикулярной плоскости «диска» и (б) параллельной плоскости «диска». $N_{sub} = 20$. Размер полости $R_c/R_s = 0,5$. Концентрация масла $n_{oil} = 2\%$.

Кроме того, было обнаружено, что микрогель с наибольшей в данном исследовании длиной субцепи ($N_{sub} = 20$) при концентрации масла $n_{oil} = 2\%$ принимает асферическую дискообразную форму, в то время как его полость заполнена водой, а масло находится в оболочке, экранирующей невыгодные контакты жидкостей (рис. 9). Другими словами, «мягкий» микрогель легко деформируется, и способен принимать анизотропную конформацию при поглощении небольшого количества масла оболочкой.

Четвертый раздел посвящен влиянию размера полости на абсорбционное поведение полого одиночного микрогеля. Рассматриваются микрогели с длиной субцепи $N_{sub} = 10$ и размером полости полостью $R_c/R_s = 0,4, 0,5, 0,6$ (75 тыс., 70 тыс. и 63 тыс. частиц в модели, соответственно). Графики зависимости радиуса инерции от концентрации масла показывают смещение границы перехода в область больших концентраций при увеличении размера полости (рис. 10). Утверждается, что этот факт подтверждает гипотезу о том, что главным фактором, определяющим границу перехода между режимами, оказывается именно объем полости: чем он больше, тем большее количество масла необходимо для заполнения полости и перехода ко второму режиму. Кроме того, в разделе демонстрируется, что микрогель, характеризующийся большим размером полости ($R_c/R_s = 0,6$), также претерпевает сильную деформацию при поглощении масла оболочкой.

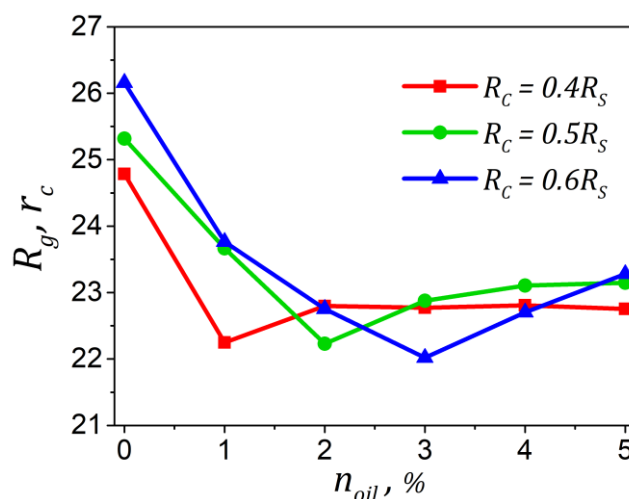


Рисунок 10 – Графики зависимости радиуса инерции микрогеля от концентрации масла в системе, полученные для микрогелей с различными размерами полости. Длина субцепи $N_{sub} = 10$.

В пятом разделе проводится сравнение предельной емкости микрогелей с полый и регулярной архитектурой. Сравниваются модель регулярного микрогеля из 50 тысяч частиц ($N_{sub} = 5$) и полученная из нее модель полого микрогеля ($R_c/R_s = 0,5$, 44 тыс. частиц). Предельная емкость определяется по области концентраций масла, в которой происходит переход от поглощения масла внутрь объема микрогеля к адсорбции сетчатой макромолекулы на капле масла. Демонстрируется, что емкость полого микрогеля может на 40–100% превышать емкость микрогеля с регулярной архитектурой. Утверждается, что основной причиной большей емкости полых сетчатых макромолекул является отсутствие в них центральных субцепей, сильно ограничивающих набухание в случае регулярных микрогелей.

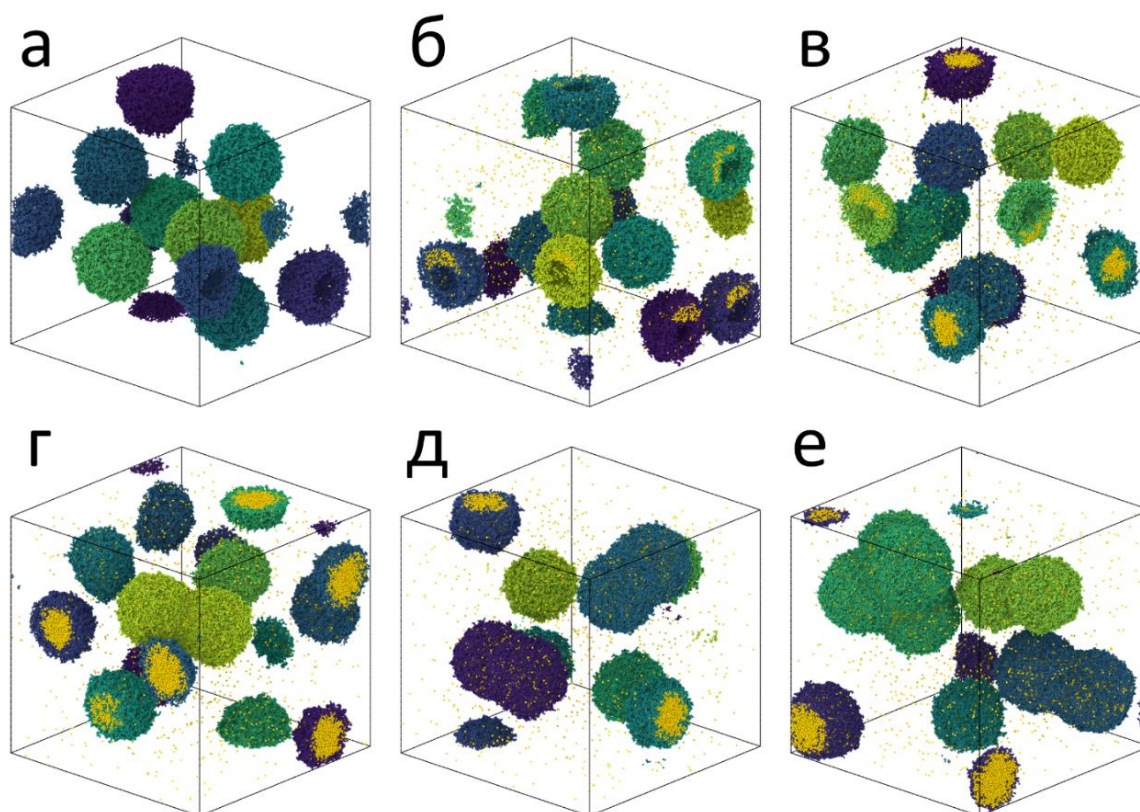


Рисунок 11 – Снимки ансамблей полых микрогелей с длиной субцепи $N_{sub} = 5$ в смеси воды и масла при разных концентрациях масла: $n_{oil} = 0\%$ (а), 1% (б), 2% (в), 5% (г), 7% (д), и 10% (е). Для наглядности каждый микрогель или кластер микрогелей изображен отдельным цветом.

Наконец, **шестой раздел** посвящен исследованию поведения ансамбля полых микрогелей в асимметричной смеси несовместимых жидкостей и сравнению этого поведения с поведением ансамбля регулярных микрогелей. Проводится моделирование ансамблей из 10 полых сетчатых макромолекул

($R_c/R_s = 0,5, 20,5$ тыс. частиц, $N_{sub} = 10$), а также ансамблей из 10 регулярных сетчатых макромолекул (23 тыс. частиц, $N_{sub} = 10$), при концентрации масла от 0% до 10%. Показывается, что зависимость поведения ансамбля полых микрогелей от концентрации масла качественно не отличается от той же зависимости для регулярных сетчатых макромолекул. При малой доле масла происходит его поглощение оболочкой отдельных микрогелей, затем, с увеличением n_{oil} наблюдается непрерывный переход к поглощению масла полостью, после чего образуются агрегаты микрогелей, число молекул в которых увеличивается с ростом концентрации масла (рис. 11).

Для количественного сравнения агрегации в ансамблях микрогелей с различной архитектурой вычислялось их среднее агрегационное число N_{agg} при различных значениях концентрации масла. Затем, для проведения более корректного сравнения, строилась зависимость среднего агрегационного числа от концентрации масла, отнесенной к концентрации микрогелей (общая масса полых сеток меньше массы регулярных из-за наличия полости). Полученные кривые, представленные на рисунке 12, демонстрируют что в случае полых микрогелей агрегационное число растет медленнее, чем в случае регулярных, что указывает на большую устойчивость полых микрогелей к агрегации, вызываемой увеличением доли минорной жидкости в системе.

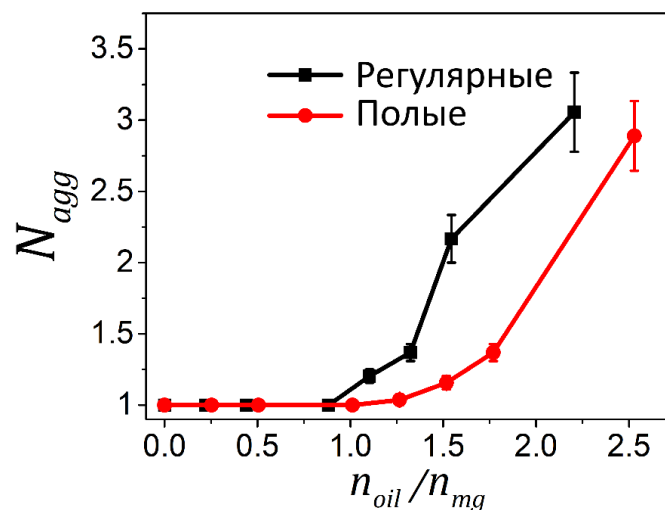


Рисунок 12 – График зависимости среднего агрегационного числа N_{agg} от концентрации масла, отнесенной к концентрации микрогелей, для ансамблей микрогелей с полой и регулярной архитектурой.

ВЫВОДЫ

1. Методом компьютерного моделирования изучено влияние температуры на локализацию одиночного термочувствительного микрогеля-катализатора на границе вода/реагенты. Установлено, что рост температуры увеличивает проникновение микрогеля в органическую фазу и ведет к нелинейному росту числа контактов катализатора и реагентов, что, в свою очередь, приводит к увеличению скорости реакции, наблюдаемому в эксперименте.

2. Моделирование набухания одиночных полимерных микрогелей в ассиметричной смеси несовместимых жидкостей позволило выявить возможность селективного поглощения минорной компоненты смеси сетчатыми макромолекулами. Результаты исследования позволяют утверждать, что основной причиной поглощения является несовместимость между молекулами разных жидкостей, взаимодействие между которыми при поглощении экранируется сегментами микрогеля.

3. Исследовано поведение ансамбля регулярных полимерных микрогелей в ассиметричных смесях несовместимых жидкостей. Установлено, что при достаточно низкой концентрации минорной жидкости поглотившие ее микрогели способны сохранять коллоидную стабильность. При этом увеличение концентрации минорной компоненты в смеси ведет к переходу от режима селективного поглощения к режиму стабилизации эмульсии.

4. Изучено влияние полости на набухание одиночных микрогелей в ассиметричных смесях несовместимых жидкостей. Показана возможность реализации двух режимов поглощения (поглощение оболочкой и поглощение полостью) в зависимости от концентраций минорной компоненты. Продемонстрировано, что микрогели, характеризующиеся малой плотностью сшивки или большим размером полости, способны деформироваться в процессе абсорбции минорной жидкости, принимая асферичную дискообразную форму. Кроме того, показано, что емкость полых микрогелей значительно превышает емкость микрогелей с регулярной структурой, обладающих аналогичным объемом в хорошем растворителе.

5. Исследовано поведение ансамбля полых микрогелей в ассиметричной смеси несовместимых жидкостей. Установлено, что благодаря большей емкости полые микрогели более устойчивы к агрегации, вызываемой увеличением концентрации минорной жидкости, чем регулярные сетчатые макромолекулы.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

1. Kleinschmidt D., Nothdurft K., **Anakhov M.V.**, Meyer A.A., Mork M., Gumerov R.A., Potemkin I.I., Richtering W., Pich A. Microgel organocatalysts: modulation of reaction rates at liquid–liquid interfaces // Mater. Adv. 2020. Vol. 1, № 8. P. 2983–2993. Импакт-фактора нет. (Вклад 0,3)

2. **Anakhov M.V.**, Gumerov R.A., Richtering W., Pich A., Potemkin I.I. Scavenging One of the Liquids versus Emulsion Stabilization by Microgels in a Mixture of Two Immiscible Liquids // ACS Macro Lett. 2020. Vol. 9, № 5. P. 736–742. Импакт-фактор WoS **6.903**. (Вклад 0,7)

3. Kleinschmidt D., Fernandes M.S., Mork M., Meyer A.A., Krischel J., **Anakhov M.V.**, Gumerov R.A., Potemkin I.I., Rueping M., Pich A. Enhanced catalyst performance through compartmentalization exemplified by colloidal L-proline modified microgel catalysts // J. Colloid Interface Sci. 2020. Vol. 559. P. 76–87. Импакт-фактор WoS **8.128**. (Вклад 0,3)

4. **Anakhov M.V.**, Gumerov R.A., Potemkin I.I. Stimuli-responsive aqueous microgels: properties and applications // Mendeleev Commun. 2020. Vol. 30, № 5. P. 555–562. Импакт-фактор WoS **1.786**. (Вклад 0,6)

5. **Anakhov M.V.**, Gumerov R.A., Potemkin I.I. Enhanced scavenging of a minor component from mixtures of two immiscible liquids by hollow polymer microgels // Mol. Syst. Des. Eng. 2022. Vol. 7, № 3. P. 285–293. Импакт-фактор WoS **4.935**. (Вклад 0,7)