

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Калюжного Остапа Юрійовича «УНІВЕРСАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОРМИ МЕЗОСКОПІЧНОГО ПОЛІМЕРНОГО ЛАНЦЮГА, ПОЛІМЕРНОЇ ЗІРКИ ТА ЇХ АГРЕГАТИВ»,
представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.24 – фізика колоїдних систем

Починаючи з середини минулого сторіччя по даний час теоретичні та експериментальні дослідження розчинів синтетичних полімерів обумовлені особливостями їх синтезу та широким діапазоном практичного використання саме в рідинах різної природи та полярності. Особлива поведінка полімерів в розчинах, спричинена їх ланцюговою природою і, внаслідок цього, існуванням в конформаційних станах від статистичних клубків до щільно упакованих глобул різних форми та розмірів, взаємодією між собою та утворенням надмолекулярних структур навіть при малих концентраціях, суттєва залежність структурних особливостей та поведінки макромолекул в розчинах від природи полімеру та розчинника, архітектури, довжини та гнучкості полімерного ланцюга, визначає їх колоїдну природу та відрізняє від розчинів низькомолекулярних сполук. Необхідність детального дослідження форми та поведінки полімерів різної архітектури в розчинах та їх залежностей від природи розчинника як для прогнозованого синтезу нових полімерів, супрамолекулярних структур, міцел та везикул на їх основі, так і для контролю реологічних та колоїдно-хімічних характеристик розчинів реальних полімерів для їх свідомого використання в промисловості, біотехнології та медицині, є безумовно **важливою і актуальною задачею**.

Тому вибір об'єктів дослідження, цілі і завдання, запропоновані у дисертаційній роботі О. Ю. Калюжним, з мезоскопічного дослідження універсальних характеристик форми та розміру лінійних, зіркоподібних полімерних молекул та міцел, що утворюються з них, методом дисипативної динаміки, є добре **обґрунтованими, актуальними, науково і практично значимими**. Не викликає сумнівів і **новизна** поставлених дисертантом амбітних цілей і задач, **доцільність** їх детального дослідження та **достовірність отриманих результатів і висновків**. **Новизну роботи** складає також розроблення самостійно дисертантом або разом з науковим керівником комп'ютерних програм для розрахунків та моделювання.

Вперше застосований мезоскопічний метод дисипативної динаміки для розрахунків універсальних характеристик форми та розмірів лінійних і зіркових кополімерів та утворюваних ними агрегатів та комп'ютерна симуляція досліджуваних в роботі об'єктів, є практично мотивованими та науково обґрунтованими для отримання достовірних результатів надійним та відносно ефективним (з точки зору використання комп'ютерних ресурсів) методом. Причому, добре погодження властивостей розміру і форми полімерів різної архітектури, встановлених дисертантом мезоскопічним методом, з результатами, які отримані в інших, більш затратних теоретичних та комп'ютерно-симуляційних дослідженнях, підтверджує правильність ідей, на яких базується робота, та достатню точність і, відповідно, достовірність розрахунків та комп'ютерних симуляцій, виконаних в роботі.

Серед вагомих результатів дисертаційної роботи, які складають її новизну та наукову цінність, є підтвердження мезоскопічним методом універсальності власних значень тензора гірації та встановлення підпорядкування його скейлінговим законам після досягнення лінійним полімерним ланцюгом кількості мономерних ланок в ньому $N \geq 10$, що, очевидно, пояснюється набуттям ним достатньої гнучкості і, відповідно, властивостей випадкового блукання без самоперетинів.

Цікавим і важливим є також результат, що базується на тому, що поблизу θ -точки розчинника, в якій, як вважає автор роботи, ентальпійний внесок у внутрішню енергію стає нехтовно малим і переважаючим стає ентропійний фактор, гілки в гомогенній полімерній

зірці можуть існувати у великому наборі конформацій, що обумовлює можливість їх співіснування у стані клубка та колапсованому стані одночасно.

Як на мене, одним із найцікавіших результатів теоретичних досліджень, виконаних у роботі мезоскопічним методом, є вивчення впливу агрегаційного числа N_a та молекулярної архітектури полімерних молекул на форму та розмір агрегатів, у які вони самоорганізуються. Знайдено чотири форми агрегатів: сферична, стрижнеподібна та дископодібна міцела та сферична везикула та встановлено агрегаційні числа, при яких спостерігаються (неперервні або стрибкоподібні) переходи між цими типами форм таких супрамолекулярних структур у розчині залежно від архітектури амфифільного полімеру. Це давно і добре відомо із експериментальних досліджень і підтверджує високу точність розрахунків та комп'ютерних симуляцій, виконаних у роботі.

Дещо слабше виглядає, на мою думку, представлення можливостей **практичного застосування** отриманих у дисертаційній роботі результатів. Декларація про те, що отримані результати радіусу гірації R_g , асферичності A та гідродинамічного радіусу можуть бути використані для аналізу та інтерпретації експериментальних даних, не підтверджена дисертантом в достатній мірі на конкретних прикладах. Хоча це дійсно так, можливості практичного застосування отриманих теоретичних результатів роботи існують і власне потреба їх встановлення для аналізу та інтерпретації експериментальних даних є одним з чинників, які мотивували дослідження, виконані у цій роботі.

Дисертаційна робота Калюжного Остапа Юрійовича має традиційну структуру і складається зі вступу, чотирьох розділів, огляду літератури, трьох розділів, в яких приводяться та аналізуються результати досліджень, висновків, списку використаних джерел. Роботу викладено на 101 сторінці (разом з літературою та додатками 119 сторінок). Список використаних джерел містить 147 найменувань, 31 рисунок і 2 таблиці. Автореферат повністю відображає основні результати досліджень, представлених у дисертаційній роботі.

У **вступі** автор дає обґрунтування актуальності, новизни та практичної доцільності проведених досліджень, формулює їх мету і основні завдання.

Перший розділ є оглядом літератури, в якій дисертант узагальнює результати досліджень характеристик форми полімерних макромолекул, таких як: асферичність, видовженість, дескриптор форми, та розміру: радіус гірації, гідродинамічний радіус, відстань початок-кінець для лінійних полімерів чи індивідуальних гілок зіркового полімеру, які обчислюються в дисертації. Автором детально проаналізовані методи комп'ютерного моделювання, їх переваги та недоліки для обчислення форми та розміру молекул та метод дисипативної динаміки, який використовується у даному дослідженні. Критичний аналіз літературних даних дозволив дисертанту чітко обґрунтувати мету, новизну роботи і стратегію постановки власних досліджень.

Оригінальні результати дисертації зосереджені в подальших трьох розділах.

У **другому розділі** приводяться результати розрахунків форми, якої набуває лінійний гнучкий полімерний ланцюг, який містить $N=5-40$ мономерних ланок, в атермальному розчині. На відміну від інших мезоскопічних підходів (Броунівська динаміка, Ланжевеніна динаміка та ін.), парні взаємодії між всіма компонентами розчину враховуються явно, хоча і певній мірі ідеалізовано внаслідок того, що всі вони вважаються однаковими. Це, тим не менше, дозволяє наблизити дослідження до реальних систем, де ці взаємодії (між частинками розчинника, полімеру і розчинника та полімеру) дійсно існують.

Виходячи із підпорядкування радіуса гірації R_g та відстані між початком та кінцем полімерного ланцюга R_e скейлінговим законам та відомій залежності цих характеристик від кількості мономерних ланок в ланцюзі, а також того, що асферичність та видовженість полімерного ланцюга обчислюються через комбінацію власних значень λ_i тензора гірації, дисертант підтверджує з високою точністю, що асферичність і видовженість полімерного ланцюга також підпорядковуються скейлінговим законам. Це є новим результатом і також підтверджує достовірність використаного методу дисипативної динаміки.

Важливими висновками, зробленими дисертантом із результатів досліджень у другому розділі, є не лише те, що власні значення тензору гірації λ_i , аналогічно до R_e та R_g , підпорядковуються законам скейлінгу, але й те, що закони скейлінгу для усіх зазначених

характеристик проявляються лише при достатній гнучкості полімерного ланцюга і стають справедливими для кількості мономерних ланок $N \geq 10$. Це робить модель полімеру подібною до її реалізації як ґраткової моделі у методі Монте Карло і призводить до значення показника Флорі близького до відомого значення $\nu = 0.588$ для усіх λ_i , R_e та R_g . В результаті закони скейлінгу для середніх значень асферичності та видовженості проявляються в тому, що вони стають інваріантами, незалежними від довжини полімерного ланцюга, в межах точності симуляцій. Масштабовані на відповідні середні значення розподіли ймовірностей власних значень тензора ґірації з достатньо високою точністю співпадають з розподілом імовірності квадрату радіуса ґірації. З аналізу розподілу ймовірності асферичності та вперше розглянутого розподілу масштабованих власних значень тензора ґірації, робиться важливий висновок про їх універсальність і незалежність від природи полімеру. Це підтверджує доцільність та коректність використання мезоскопічної моделі для опису форми полімерного ланцюга.

У третьому розділі дисертант продовжує дослідження характеристик форми та розміру більш складних молекул зіркоподібних полімерів з полімерними гілками різної природи в різних розчинниках. В експериментальних роботах отримано і досліджуються розчини реальних полімерних конструкцій, які поєднують в молекулі різні за сольфобністю блоки або бічні розгалуження, і тому дослідження, виконані у цьому розділі, є доцільними і важливими для прогнозування характеристик форм і розмірів як окремих молекул та і супрамолекулярних структур, які вони утворюють в розчинниках різної природи, для практичного застосування. Очевидно, крім цього міркування, мотивацією вибору складних за структурою об'єктів в цьому розділі було бажання Остапа Юрійовича перевірити універсальність і можливість використання мезоскопічного моделювання дисипативною динамікою для полімерів різної архітектури в різних розчинниках. Задача ускладнена тим, що у розділі досліджуються зіркоподібні полімери однакової архітектури і з однаковою молекулярною масою, але з різними за властивостями та поведінкою в розчинниках полімерних гілок в одній і тій молекулі, - гомогенних з однаковою та гетерогенних з різною сольфобністю гілок, відповідно. Для розрахунків досліджуваних характеристик форми і розмірів та мезоскопічного моделювання таких складних об'єктів дисертант вводить параметр взаємодій, який в методі дисипативної динаміки відповідає силі відштовхування між мономерними ланками одної чи різних гілок, молекулами розчинника та мономерними ланками гілок і, по-суті, моделює якість розчинника.

Основні результати, отримані у цьому розділі, свідчать про досягнення цілей запланованих завдань та підтверджують можливості характеризувати форми (асферичності та видовженості) та розміру молекул зіркоподібних полімерів з різною природою полімерних гілок залежно від природи розчинника. Базуючись на цих результатах Остап Юрійович робить важливі і переконливі висновки про перехід полімерних гілок у стан колапсу, характерний для всіх зіркоподібних полімерів незалежно від природи гілок при збільшенні параметру відштовхування, тобто погіршення якості розчинника, що погоджується із результатами експериментальних досліджень реальних полімерних молекул.

На мою думку, цей розділ прикрашає аналіз асферичності макромолекули зіркоподібного полімеру з гомогенними гілками, який показав, що асферичність досягає свого максимального значення в околі θ -точки. Запропоноване пояснення механізмів цього ефекту, який виникає за рахунок конкуренції між ентальпійним та ентропійним внесками у вільну енергію системи $F = U - TS$, видається мені достатньо аргументованим і переконливим. Коли полімер знаходиться в доброму та поганому розчинниках, внесок у вільну енергію з боку ентальпії є відмінним від нуля, а при розчиненні полімеру у θ -розчині ентальпійний внесок у вільну енергію є нульовим і вільна енергія визначається лише ентропійним внеском. Як наслідок, всі гілки стають ідеальними ланцюгами з ширшим набором можливих конформацій у виді випадкових блукань і, отже, існує ненульова імовірність для різних гілок перебувати у суттєво відмінних конформаціях одночасно, що спричиняє вищу асферичність цілої молекули. Винахідливим підтвердженням асферичності зіркоподібних полімерів, внаслідок існування полімерних гілок макромолекули в різних конформаціях в околі θ -точки, є аналіз розподілу асферичності індивідуальних гілок гомогенної зірки, який має два

максимуми. Це свідчить про одночасне співіснування двох типів конформації, ближчої до конформації клубка та ближчої до конформації стану колапсу. Аналогічна поведінка асферичності знайдена в роботі Ціфферера, але цей автор не пояснює її природу. І таке добре погодження з результатами, отриманими дисертантом менш витратним та швидким методом мезоскопічного моделювання, свідчать про їх достовірність і високу надійність.

Не менш цікавою видається мені частина третього розділу, в якій аналізується залежність форми та розмірів молекул зіркоподібних полімерів від кількості гілок в них. Для введених характеристик форми і асферичності, виражених через відношення квадратів радіусів гірації та розподілів асферичності зіркоподібних полімерів до відповідних величин лінійних полімерів з такою ж молекулярною масою, дисертант припускає їх степеневу залежність від кількості гілок, а саме $g(f) \approx C f^{\alpha}$ та $PA(f) \approx D f^{\delta}$. Лінеаризація обох залежностей у логарифмічних координатах досягається лише при значному зростанні кількості гілок в молекулах зіркоподібних полімерів, що дозволяє визначити величини відповідних показників степені, які в межах похибки непогано погоджуються з результатами, отриманими за методами Монте Карло та молекулярної динаміки. Дисертант аргументовано вважає це особливо важливим тому, що, незважаючи на м'який характер потенціалів взаємодії у методі дисипативної динаміки, цей метод коректно описує ефект локального скупчення (краудингу) гілок полімерної зірки при зростанні їх кількості. В результаті цього переважають витягнуті конформації гілок, подібно до режиму «густої щітки» аналогічно до полімерних щіток, іммобілізованих на поверхні.

У четвертому розділі порівнюються залежності форм супрамолекулярних структур, утворюваних полімерами екзотичної, на мою думку, молекулярної архітектури з однаковими складом та молекулярною масою у рівноважному стані в розчинах від числа агрегації та деталей їх архітектури. Цей розділ є особливо цікавим для мене як для науковця, який багато років працює в області синтезу та експериментальних досліджень колоїдно-хімічних характеристик полімерних амфіфілів розгалуженої, блочної, блочно-розгалуженої архітектури та розмірів, форми і морфології утворюваних ними в результаті самоорганізації в розчинах міцелоподібних супрамолекулярних структур. Так, всі ці форми (сферична, стрижнеподібна, дископодібна міцела та сферична везикула) агрегатів, отриманих методом мезоскопічного комп'ютерного моделювання дисертантом, дійсно існують і описані в багатьох експериментальних роботах. Дослідження залежностей асферичності агрегатів від агрегаційного числа, представлені у розділі, свідчать на мою думку, перш за все про переважну залежність переходів між формами та морфологією утворюваних супрамолекулярних структур від архітектури макромолекул та, мабуть, навіть більше, від розташування в них гідрофільних та гідрофобних фрагментів. Так, як і слід було очікувати, найбільша асферичність є властивою для діблоку-кополімерів з розділеними гідрофобними фрагментами (гілками), в той час як для близьких за архітектурою молекул діблокувих полімерних зірок, які відрізняються розташуванням гідрофобних та гідрофільних фрагментів, асферичність утворюваних ними агрегатів є суттєво різною.

І хоча теоретичні симуляції, представлені у четвертому розділі, не призводять до радикально нових ефектів, вони суттєво доповнюють вивчені дисертантом ефекти універсальності та можливість використання мезоскопічного методу моделювання, а також **надійність і достовірність** отриманих в дисертації результатів.

Після уважного прочитання і аналізу дисертаційної роботи і автореферату я спробував підсумувати основні свої враження про цю трудомістку роботу та її основні досягнення. Зроблені дисертантом висновки до роботи, на мою думку, свідчать про досягнення основних цілей і завдань, які декларувалися автором, та підтверджують достовірність і новизну отриманих результатів. Основні **наукові досягнення та новизна роботи** дисертанта, добре викладені у висновках дисертації і загалом співпадають з мою позитивною думкою про роботу. Підсумовуючи позитивну частину відгуку, вважаю, що робота базується на великому розрахунковому та аналітичному матеріалі, вдало використовує самостійно розроблені програми для комп'ютерного моделювання, підкріплена порівнянням з результатами, отриманими за іншими методами.

Важливим, на мою думку, є представлене в дисертаційній роботі теоретичне дослідження в моделі дисипативної динаміки власних значень тензора гірації для лінійного ланцюга та висновок про те, що характеристики форми і розміру ланцюга в розчині проявляють властивості універсальності і підпорядковуються законам скейлінгу при кількості мономерних ланок не меншій за 10. Безумовно, із експериментальних досліджень відомо, що достатня гнучкість полімерного ланцюга, яка власне і обумовлює прояв цих властивостей, досягається лише при певній його довжині, але отримані в дисертаційній роботі результати дозволятимуть прогнозувати діапазон молекулярних мас олігомерів та полімерів, в яких проявляються певні колоїдно-хімічні властивості полімерів.

Цікавим результатом роботи вважаю встановлення використаним в роботі методом співіснування гілок в гомогенній полімерній зірці у двох станах, стані клубка та в стані колапсу, одночасно поблизу θ -точки розчинника, та висловлене дисертантом термодинамічне пояснення цього явища.

Важливим у теоретичному та практичному аспектах результатом виконаних в роботі досліджень є встановлення залежностей форми та розмірів супрамолекулярних міцелоподібних структур, утворюваних зірковими полімерними амфіфілами, від їх агрегаційного числа N_a та молекулярної архітектури та оцінка фазових границь між формами супрамолекулярних структур залежно від молекулярної архітектури полімерів.

Отримані в дисертаційній роботі теоретичні результати можуть мати **практичне застосування**. Так, результати досліджень радіусу гірації, асферичності та гідродинамічного радіусу, а також форма та розмір полімерних молекул і міцел могли би бути використані для прогнозування та інтерпретації експериментальних досліджень, наприклад, для модифікації реологічних властивостей розчинів полімерів, контрольованого створення міцелярних носіїв для адресної доставки ліків в організмі.

Незважаючи на загальну позитивну оцінку дисертації, є питання, а також наступні **зауваження**, на які хотілось би отримати відповіді.

1) Аргументація структури дисертаційної роботи, де в різних розділах досліджуються різні об'єкти, на мою думку, є недостатньо вдалою, хіба що це було обумовлене мотивацією довести універсальність та можливість отримання достовірних результатів саме мезоскопічним методом дисипативної динаміки на прикладах полімерів різноманітної молекулярної архітектури в різних розчинниках.

2) Незрозумілим, є вибір для аналізу у різних розділах різних за молекулярною архітектурою полімерів як об'єктів дослідження у дисертаційній роботі, зокрема, на мою думку, екзотичних полімерних структур у четвертому розділі. Чи бачили Ви подібні структури в експериментальних дослідженнях і чому би не навести на них посилання? Це пояснило би і обгрунтувало Ваш вибір.

3) Практична мотивація досліджень також аргументована недостатньо, хоча цінність отриманих результатів для практичного застосування у мене сумнівів не викликає. На мою думку, ще в літературному огляді треба було би навести конкретні експериментальні приклади, які могли би показати важливість і цінність виконаних в роботі теоретичних досліджень.

4) На жаль, не всі результати аналізу теоретичних досліджень супроводжуються їх колоїдно-хімічною інтерпретацією, а ще краще проілюстровані для підтвердження результатами експериментальних робіт, наприклад, трансмісійної електронної мікроскопії, динамічного світлорозсіювання

5) У другому розділі встановлено, що характеристики форми і розміру лінійного полімерного ланцюга у доброму розчиннику проявляють властивості універсальності і підпорядковуються законам скейлінгу при кількості мономерних ланок не меншій за 10. А чи існує верхня межа кількості мономерних ланок в ланцюзі високо полімеру, після досягнення якої ці закономірності не виконуються, і як на це впливає якість розчинника? Відповідь на ці питання є важливими з точки зору практичного застосування високомолекулярних полімерів, які утворюють в'язкі розчини при малих концентраціях

6) Третій розділ, на мою думку, ігнорує те, що супрамолекулярні міцелоподібні структури утворюються в результаті самоорганізації при досягненні критичної концентрації

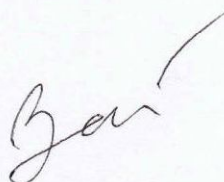
полімерів в розчині, обумовленої знову термодинамічними причинами, а не за рахунок амфіфільності полімерів

7) І, очевидно, треба було би використовувати термінологію, яка зазвичай використовується в полімерній хімії і дослідженні розчинів полімерів, якщо вже Ви досліджуєте розчини полімерів. Так, наприклад, в поняття «функціональність» ми вкладаємо інший зміст. Є і інші несуттєві приклади.

Вказані зауваження **не є принциповими** і тому не впливають на **загальну позитивну оцінку** роботи Остапа Юрійовича. Робота виконана на високому науковому рівні. Основні положення і висновки дисертації достатньо **аргументовані і обґрунтовані**, їхня **достовірність** підтверджена і сумнівів не викликає. В авторефераті та опублікованих роботах **відображені основні результати** досліджень. Результати роботи достатньо представлені у фахових журналах, які входять до наукометричної бази Scopus, та пройшли **апробацію** на наукових семінарах відділу комп'ютерного моделювання багаточастинкових систем, лабораторії статистичної фізики складних систем та загальних семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України, а також на міжнародних наукових конференціях.

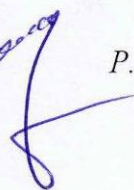
Вважаю, що робота за широтою поставлених задач і об'ємом досліджень, проведених на сучасному рівні, а також за своєю результативністю **відповідає вимогам** до кандидатських дисертацій «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, зокрема п.9,11-14, а **Калюжний Остап Юрійович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.24 – фізика колоїдних систем.**

Офіційний опонент
доктор хімічних наук,
провідний науковий співробітник
кафедри технології біологічних сполук
та професор кафедри прикладної фізики
та наноматеріалознавства
Національного університету
«Львівська політехніка»



О.С.Заіченко

Підпис д.х.н., п.н.с. Заіченка О.С. свідую
Вчений секретар Національного університету
«Львівська політехніка»

Р.Б.Брилинський