

АНОТАЦІЯ

Яремчук Д.Л. Моделювання функціональних полімерних матеріалів із магнето- та оптично- активними частинками та їх відгуку на зовнішні поля. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 — Фізика та астрономія. — Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів, 2023.

Дисертаційна робота присвячена моделюванню декількох типів функціональних полімерних матеріалів та їх відгуку на відповідні зовнішні стимули. Зокрема, розглянуті магнеточутливі еластомери на основі частинок карбонільного заліза, fotocутливі рідкокристалічні полімерні щітки, що містять азобензенові хромофори, а також термочутливі полімерні щітки з властивостями притаманними полі(N-ізопропілакриламід).

Дослідження властивостей магнеточутливих еластомерів (МЧЕ) на основі частинок карбонільного заліза, зокрема явища магнетострикції, складається з декількох частин. Було здійснене порівняння потенціалів магнітної взаємодії різного типу. Показано, що проста модель самоузгоджених диполів передбачає кут нульової сили для контактуючих частинок $\theta_0(r = 2a) \approx 64.8^\circ$, значення якого краще пояснює формування колоноподібних кластерів частинок ніж моделі диполів без взаємного намагнічення. Детальніша модель, що базується на розв'язку рівняння Лапласа для двох магнітних сфер, використана для отримання густини магнітної енергії сфероїдального МЧЕ у наближенні парних взаємодій. З використанням формалізму мікросфери отримано вираз для розмагнічувального фактора, що збігається з відомим у теорії суцільного середовища.

Було здійснене дослідження впливу розподілу частинок на ефект магнетострикції МЧЕ. Було показано, що ефекти неоднорідного намагнічення частинок мають короткосяжну природу, що дозволило розраховувати фактор магнетострикції всередині мікросфери для вкладів вищих за дипольні в межах декількох координаційних сфер. Розглянуті просторові впорядкування частинок у вузлах SC,

FCC, BCC і HCP ґраток. Фактор магнетострикції виявився залежним від об'ємної частки частинок, що не спостерігалось для випадку взаємодіючих диполів, отже цей ефект може бути пов'язаний з неоднорідним намагніченням частинок. Отриманий вираз для фактора магнетострикції, який залежить від орієнтації ґратки відносно напрямку магнітного поля, що найкраще видно на відмінностях у поведінці МЧЕ із FCC і HCP типами ґраток. Моделі властиві і деякі артефакти, зокрема гігантські від'ємні значення фактора магнетострикції для SC, FCC і HCP ґраток при наближенні частинок на відстань близьку до діаметру частинки. Це інтерпретується як наслідок деяких застосованих наближень, зокрема, припущення про афінну деформацію для системи частинка-матриця як наслідок жорсткого зчеплення магнітних частинок із полімерною матрицею, натомість між близькими частинками існує мало еластичної компоненти, що призводить до порушень афінності при перегрупуванні частинок. Іншим наближенням моделі є розгляд густини магнітної енергії у наближенні парних взаємодій, що також може бути суттєвим спрощенням.

Інший функціональний матеріал: рідкокристалічна полімерна щітка, сформована як набір із рідкокристалічних полімерів, прикріплених одним кінцем до субстрату. Мотивацією слугувала можливість формування такою щіткою одновісної планарної фази (ОПФ) з фотокерованим напрямком нематичного директора, що є важливим для приповерхневого впорядкування низькомолекулярних рідких кристалів. Модельні полімери щітки мають гребеноподібну архітектуру і містять у своїх бічних групах азобензенові хромофори. При моделюванні опромінення рідкокристалічної щітки ультрафіолетовим світлом вважається, що всі хромофори перебувають у немезогенному стані *cis*. Поведінка рідкокристалічної щітки в цьому випадку не відрізняється від поведінки звичайних щіток. При моделюванні опромінення її світлом видимої ділянки спектра вважається, що всі хромофори перебувають у мезогенному стані *trans* і здатні формувати орієнтаційно-впорядковану фазу. Для пошуку оптимального способу формування стабільної фотокерованої ОПФ використовувались два підходи: спонтанне та індуковане самозбирання. У першому випадку спостерігалась лише планарна фаза з випадко-

вою орієнтацією директора. У другому випадку орієнтація хромофорів наводилась орієнтуючим полем, що імітує поляризоване світло, а згодом релаксувала за відсутності опромінення. Останній спосіб дозволив отримати стабільну ОПФ у визначеному діапазоні густини щітки і при тих температурах, при яких можливе орієнтаційне впорядкування *trans*-азобензенів.

Було проведене моделювання рідкокристалічної щітки як функціонального матеріалу здатного адсорбувати наночастинки (НЧ), що має широкі застосування для процесів хроматографії, сепарації компонент суміші, очистки розчинника від домішок тощо. Рідкокристалічна щітка мала ту ж будову, яка описана вище. НЧ були декоровані полімерними лігандами з такими ж кінцевими рідкокристалічними групами як і в щітці. Розглядався вплив світла видимої ділянки спектра, при якому відбувалась конкуренція між агрегацією НЧ між собою; агрегацією молекул рідкокристалічної щітки між собою та адсорбцією НЧ на щітці. Метою дослідження було визначення оптимальних умов останньої. Проведене комп'ютерне моделювання та аналіз профілів густини НЧ та встановлене існування характерної густини щітки для оптимальної адсорбції НЧ на ній. Спочатку із зростом густини прищиплення полімерів щітки зростає кількість адсорбованих частинок, через зростання кількості хромофорів у щітці. Далі кількість адсорбованих частинок зменшується, через неможливість НЧ проникнути всередину густої щітки, в цьому випадку домінує агрегація молекул рідкокристалічної щітки між собою. Адсорбція НЧ підтверджується дослідженням середньоквадратичного відхилення НЧ, яке вказує на знерухомлення адсорбованих НЧ у щітці, але не у об'ємі.

Сформульована мезоскопічна модель термочутливої функціональної поверхні у вигляді полімерної щітки, що має властивості полі(*N*-ізопропілакриламід) (ПНІПАМ), який широко застосовується в системах адресної доставки ліків, для термоконтрольованої фільтрації, виготовлення термочутливих мікрогелів тощо. Функціональність такої щітки ґрунтується на зміні гідрофільного характеру ПНІПАМ при низьких температурах, $T < LCST$, на гідрофобний, при $T > LCST$, де $LCST$ - нижня критична температура розчинності. Втрата розчинності відбувається через ослаблення водневих зв'язків

з молекулами води. Застосований мезоскопічний метод дисипативної динаміки з параметризацією потенціалів взаємодії запропонованою Сото-Фігуероа та ін. В цьому підході температурна залежність гідрофільності відображена на ефективну інтенсивність взаємодії пар частинок полімер-розчинник.

Для ізольованого ланцюжка здійснено перевірку скейлінгових законів радіуса гірації, відстані між кінцевими мономерами, розподілів цих величин і профілю густини мономерів вздовж нормалі до поверхні прищиплення. Радіус гірації задовільняє відомий скейлінговий закон для доброго розчинника, при $T < LCST$, і є трохи меншим від показника скейлінгу для поганого розчинника, при $T > LCST$, типово для подібних симуляцій у дисипативній динаміці. Для випадку полімерної щітки модель передбачає існування оптимальної густини прищиплення полімерів щітки $\rho_g \approx 0.3$, при якій співвідношення висоти щітки при $T < LCST$ і $T > LCST$ є близьким до максимального, при цьому щітка має однорідну поверхню в колапсованому стані. Зміна висоти щітки у ≈ 2.5 разів є близькою до типових експериментальних результатів. Шляхом аналізу низки характеристик щітки встановлені причини існування оптимальної густини, $\rho_g \approx 0.3$. При такій густині щітка за $T < LCST$ вже перебуває відносно глибоко у випрямленому стані (через ефекти виключеного об'єму між її ланцюжками), а при $T > LCST$ щітка ще перебуває в режимі гриба (ізольовані ланцюжки). Дослідження сольватаційної оболонки для $T < LCST$ вказує на часткову сольватацію полімерів для густин поблизу $\rho_g \approx 0.3$, та їх повну десольватацію для вищих густин. Це пояснює зменшення ефекту зміни висоти щітки при зміні температури для високих густин, оскільки для обох випадків, $T > LCST$ і $T < LCST$, полімери щітки є десольватовані. Результати відкривають можливість моделювання контрольованої температурою адсорбції/десорбції протеїнів, тканин та мікрободоростей.

Ключові слова: комп'ютерне моделювання, функціональні матеріали, рідкі кристали, магнеточутливі еластомери, полімерні щітки, полі(Н-ізопропілакриламід)

ABSTRACT

Yaremchuk D.L. Modeling of functional polymer materials with magneto- and photo- active particles and their responses to the external fields. — Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for Degree of Doctor of Philosophy in Physics on the speciality 104 — Physics and Astronomy — Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2023.

This thesis is devoted to the study of the response of three types of functional polymer materials to the external stimuli. Specifically, the magneto-sensitive elastomers filled with carbonyl iron particles, photo-responsive liquid crystalline polymer brush with azobenzene chromophores, and thermo-responsive polymer brush with the properties found in poly(N-isopropylacrylamide) were considered.

Study of the properties of magneto-sensitive elastomer (MSE) consist of several parts. As the first step, different models with their magnetic energies of interaction between pair of particles were compared. It was found that simple self-consistent dipoles model predicts the angle of zero force between particles in contact to be $\theta_0(r = 2a) \approx 64.8^\circ$, which is more capable of describing thick columnar structures than aligned dipoles model. More detailed model, derived from the solution of the Laplace equation for two magnetizable spheres, was used in order to describe density of the magnetic energy of spheroidal MSE in pairwise approximation. It was shown, using micro-sphere formalism, that demagnetization factor is the same in such approach as in the theory of continuous media.

As a next step, the dependency of MSE's magnetostriction on the spatial distribution of magnetic particles was considered. It was shown that the inhomogeneous magnetization of particles leads to short-range effects, thus enabling the calculation of the contribution of this effect to the magnetostriction factor using only the first few coordination spheres. The spatial distributions of the magnetic particles considered were SC, FCC, BCC and HCP lattices, also effective homogeneous distribution was considered where the integration was performed in place

of summation over particles positions. It was found that magnetostriction factor depends on the volume fraction of the particles, which was not observed for dipoles, thus this dependence can be attributed to inhomogeneous magnetization of particles. The magnetostriction factor is dependent on orientation of the lattices with respect to the magnetic field, which is exemplified by the differences between HCP and FCC lattices in our study. This model of spheroidal MSE also predicts very large but finite negative values of magnetostriction factor in the case of FCC, HCP and SC lattices for distances between nearest neighbors close to the diameter of the particle. This behavior is considered to be an artifact of the model caused by the assumptions of strong coupling between matrix and particle with the applicability of affine deformations to the matrix-particle system, whereas small amount of elastic component between close particles will made such assumptions not accurate. Also we considered pairwise interaction approximation in derivation of magnetic energy density, which also is significant simplification.

The next functional polymer material considered was liquid crystalline brush (LCPB), consisting of polymers of side-chain architecture grafted with one end to the bottom of the simulation box. The study was motivated in part by the possibility of uniaxial planar (UPL) arrangement for chromophores in such a brush with photo-controlled director of nematic order and possible application as an aligning surface for the low molecular weight liquid crystals. Modeled LCPB has comb-like architecture with azobenzene chromophores in their side-chain groups. The exposure to UV light is modeled by switching all chromophores into the *cis* polar non-mesogenic state. Similarly, the Vis. light transforms all chromophores into *trans* mesogenic non-polar state. Under UV light, our LCPB was showed to have properties of non-mesogenic brushes. Contrary to that, under Vis. light brush can form ordered phases, and two approaches were considered: unaided self-assembly into UPL phase, and assembly of chromophores into UPL after aligning field was applied, mimicking the effect of polarized light in the experiments. The first approach does not lead to the formation of UPL in the whole simulation box. The second approach allowed to obtain UPL phase in the appropriate grafting density

interval, the aided assembly was shown to be stable and was observed in the wide temperature range.

The functional properties of LCPB as adsorbing surface for decorated nanoparticles (NP) was also considered. This kind of adsorption has the potential application in chromatography, separation of the component in mixtures, purification of solution and many others. Model LCPB had the same structure described above. NP were decorated with polymer chromophore ligands of the same type as in the side-chain groups of the brush. Only Vis. light irradiation was considered, where the competing effects of brush ligands aggregation, NP aggregation, and NP adsorption on the LCPB were taking place. The adsorption was found to depend on grafting density non-monotonically with the presence of some optimal grafting density. At first, the efficiency increased with the density due to mere increase in the number of chromophores in the brush, later the brush becomes dense and steric effects did not allow NP to penetrate inside the brush. These findings were supplemented with the study of mean square displacement of NP inside brush, which show them to be frozen, contrary to the NP in the bulk.

As an thermo-responsive functional material the model of polymer brush with properties of poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) was considered, which is the common polymer applied for targeted drug delivery, thermo-switching filtration, functional microgels and others. Special properties of PNIPAM are related to the change of affinity to water from hydrophobic above lower critical solution temperature ($T > LCST$) to the hydrophilic below $T < LCST$ induced by the change of hydrogen bonds structures. In order to study the brush behavior for different grafting densities we used mesoscopic method of dissipative particle dynamics (DPD) with the parametrization of conservative forces according to Soto-Figueroa et al.

As the first step, the single polymer chain scaling laws were checked for radius of gyration, end-to-end distance, their distributions and monomer densities perpendicularly to substrate. For example, the exponent of radius of gyration scaling was found to be close to the known exponent of the good solvent regime below $T < LCST$, and slightly less than the respective exponent in bad solvent above

the LCST, which is known to be the case for the similar DPD simulations. For the polymer brush, the existence of optimal grafting density $\rho_g \approx 0.3$ was found. Around this grafting density the shape characteristics of individual chains in the brush are changed the most under the temperature change from below to above LCST. The height of the brush at $\rho_g \approx 0.3$ was changed approximately 2.5 times, which is close to experimentally observed values. Explanation of the existence of optimal grafting density in this region was proposed. In the case of $\rho_g \approx 0.3$ and temperatures $T < \text{LCST}$, brush is found in dense regime with stretched conformation of the chains, whereas for $T > \text{LCST}$, brush is still in the mushroom regime with isolated chains. Moreover, the number of polymer and solvent beads in solvation shell become equal around this densities for the case of $T < \text{LCST}$, whereas the polymers are desolvated at higher densities, thus the further increase of densities does not lead to much difference between brushes below and above LCST. This study enables further research via mesoscopic modeling of the thermo-responsive substrates for controllable adsorption/desorption of protein, microalgae or tissues.

Keywords: computer modeling, functional materials, liquid crystals, polymer brushes, magneto sensitive elastomers, poly(N-isopropylacrylamid)

Список публікацій здобувача

1. Magnetic energy and a shape factor of magneto-sensitive elastomer beyond the point dipole approximation / Yaremchuk D., Toshchevnikov V., Ilnytskyi J., and Saphiannikova M. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2020. — Vol. 513. — P. 167069.
2. Slyusarchuk A., Yaremchuk D., Ilnytskyi J. Adsorption of decorated nanoparticles on a liquid crystalline polymer brush: molecular dynamics study // *Mathematical Modeling and Computing*. — 2020. — Vol. 7, no. 2. — P. 207–218.
3. Yaremchuk D., Patsahan T., Ilnytskyi J. Photo-switchable liquid crystalline brush as an aligning surface for liquid crystals: modelling via mesoscopic computer simulations // *Condensed Matter Physics*. — 2022. — Vol. 25, no. 3. — P. 33601.
4. Aided- and self-assembly of liquid crystalline nanoparticles in bulk and in solution: computer simulation studies / Slyusarchuk A., Yaremchuk D., Lintuvuori J., Wilson M. R., Grenzer M., Sokołowski S., and Ilnytskyi J. // *Liquid Crystals*. — 2023. — Vol. 50, no. 1. — P. 74–97.
5. Yaremchuk D., Toshchevnikov V., Ilnytskyi J., Saphiannikova M. Effects of inhomogeneous bulk magnetization of magnetic particles on the magnetic energy of a magneto-sensitive elastomer // 46-st International Conference “Middle European Cooperation in Statistical Physics” (MECO46), Abstracts. — Riga, Latvia, 11–13 May 2021. — P. 73
6. Магнітна енергія і фактор форми еластомера з неоднорідно намагніченими частинками / D. Yaremchuk, V. Toshchevnikov, J. Ilnytskyi, M. Saphiannikova // XXI Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Тези доповідей.— Львів, Україна, 11–12 жовтня 2021. — С. 25
7. Вплив мікроструктури на макроскопічні властивості еластомеру (розподіл

- частинок і магнетострикція) / D. Yaremchuk, D. Ivaneyko, J. Ilnytskyi // XXII Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Тези доповідей.— Львів, Україна, 24–25 листопада 2022. — С. 17
8. Yaremchuk D., Kalyuzhnyi O., Ilnytskyi J. Modelling thermoresponsive polymer brush by mesoscale computer simulations // [ArXiv e-prints](#). — 2023. — arXiv : cond-mat.soft/2304.07355v1.
 9. Yaremchuk D., Ivaneyko D., Ilnytskyi J. Magnetostriction in the magneto-sensitive elastomers with inhomogeneously magnetized particles: pairwise interaction approximation // [ArXiv e-prints](#). — 2023. — arXiv : cond-mat.soft/2304.04522v2.