

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук Хао Уи на тему «Агрегаты на основе ПАВ и наночастиц хитина в водной среде: многообразие структур и реологические свойства» по специальности 1.4.7. - Высокомолекулярные соединения (физико-математические науки)

Диссертационная работа Хао Уи посвящена исследованию реологических свойств и структуры самоорганизующихся в водной среде агрегатов на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) и природных полимерных нанокристаллов хитина. Особенностью объектов исследования является то, что самосборка происходит за счет нековалентных взаимодействий, поэтому структура и свойства образцов чувствительны к составу раствора и внешним воздействиям. Такие системы лежат в основе создания «умных» материалов, которые находят применение в большом количестве современных приложений. На основе исследуемых в диссертационной работе полимероподобных цепей, образованных молекулами ПАВ, создают загустители для технологий в нефтедобыче, для бытовой химии, а также их используют для синтеза наночастиц сложной несферической формы. Свойства полуразбавленных растворов сильно зависят от структуры агрегатов, а вопросы структурных переходов, особенно в насыщенные сетки и перфорированные везикулы, в таких растворах остаются малоизученными. В диссертационной работе Хао Уи впервые исследует преобразование сетки переплетенных полимероподобных мицелл в насыщенные сетки и перфорированные везикулы. Другой объект исследования - нанокристаллы хитина являются природными экологичными частицами стержнеобразной формы, получаемые из возобновляемых ресурсов. Исследование свойств их суспензий направлено на потенциальное замещение синтетических полимеров природными для уменьшения загрязнения планеты полимерным мусором, так как природные материалы проще утилизировать и переработать. Полимерные нанокристаллы хитина, исследуемые в работе способны придавать вязкоупругие свойства суспензиям, но их стабильность и диапазон реологических свойств сильно ограничены, поэтому стоит задача модификации суспензий путем добавления объектов другого типа. В литературе описаны суспензии нанокристаллов хитина с линейными цепями

полимеров. В диссертации впервые предложено совместить наночастицы хитина и полимероподобные цепи на основе ПАВ. Таким образом, в диссертационной работе Хао Уи решаются **актуальные** задачи, имеющие высокую **фундаментальную и практическую значимость**.

Диссертационная работа Хао Уи состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, выводов и списка литературы.

Во введении приведено обоснование актуальности цели исследования, указаны научная новизна и практическая значимость, описана методология исследований и сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы. Приведены современные экспериментальные и теоретические работы, описывающие сетчатые структуры, образованные нековалентными взаимодействиями в водной среде. Отмечены аналогии между методами исследования и методами описания сеток из мицелл ПАВ и полуразбавленными растворами полимерных цепей и полимерных гелей. Приведены примеры исследования структурных переходов в мицеллярных сетках и образования перфорированных везикул. Описаны вязкоупругие свойства суспензий хитина в водной среде. Показаны результаты недавних работ, в которых получены совместные сетки полимерных нанокристаллов целлюлозы и мицелл ПАВ. В конце главы представлена часть «постановка задачи».

Во второй главе описаны используемые материалы, их некоторые свойства и методики приготовления образцов, а также оборудование и методы экспериментального исследования образцов.

В третьей главе описаны результаты исследований и их обсуждение. Она разделена на три части.

В первой части Хао Уи исследует изменения структуры и реологических свойств сеток агрегатов цвиттерионного ПАВ олеиламидопропилдиметил карбоксибетаина (ОАПБ) по мере увеличения доли незаряженного ПАВ олеиламидопропилдиметил амина (ОАПА). Автор использует ПАВ с одинаковыми гидрофобными группами и близкими по строению гидрофильными группами, поэтому изменение состава агрегатов соответствует постепенному уменьшению отталкивания на поверхности, что приводит к увеличению параметра молекулярной упаковки и, соответственно, к постепенному переходу от цилиндрической формы агрегатов к бислойной.

Автор показывает, что в таком случае сначала образуются разветвленные червеобразные мицеллы, так как точки ветвления содержат участок бислоя. Это сказывается на вязкоупругих свойствах: модуль упругости сетки растет, так как растет количество сшивок в сетке, но вязкость падает, что объясняется релаксацией в сетке за счет «скольжения» точки ветвления вдоль мицеллы. Важно отметить, что данное явление было описано в литературе, но Хао Уи впервые визуализировал сетку разветвленных червеобразных мицелл методом криоэлектронной томографии и количественно описал сетку и эффекты появления точек ветвления на вязкоупругие свойства.

По мере увеличения доли незаряженного ПАВ обнаружены и описаны насыщенные сетки мицелл и перфорированные везикулы. Эти два типа агрегатов впервые были визуализированы криоэлектронной томографией и получены количественные закономерности постепенного изменения структуры. Экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическими предсказаниями. Например, впервые было экспериментально подтверждено экспоненциальное распределение субцепей по длинам в насыщенных сетках. Это подтверждает основополагающую теорию описания вязкоупругих свойств сеток червеобразных мицелл, развивающуюся последние 30 лет и основанную, в том числе, на аналогии мицелл и полимерных цепей.

Было показано, что перфорированные везикулы тоже могут быть описаны как сетки, состоящие из точек ветвления, соединенных короткими цилиндрами, но образующие двухмерный объект – бислойную везикулу. Локальная цилиндрическая форма субцепей, формирующих поры, была подтверждена результатами малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Стоит отметить, что несмотря на визуализацию агрегатов при помощи криоэлектронной микроскопии и томографии, автор использует метод МУРН, как комплементарный метод, позволяющий с высокой точностью описать локальную структуру агрегатов. По мере увеличения доли незаряженного ПАВ автор обнаруживает в растворе обычные везикулы с гладкой поверхностью.

Во второй части главы автор исследует изменение вязкоупругих свойств сеток червеобразных мицелл цвиттерионного ПАВ по мере увеличения доли положительно заряженного ПАВ ОАПА⁺ (в кислой среде аминогруппа ОАПА протонируется). Показано падение вязкости и упругости сетки в результате разрушения сетки зацеплений, так как мицеллы становятся короткими и образуются сферические мицеллы, что было вызвано усилением отталкивания

между гидрофильными группами ПАВ. Таким образом, в диссертации Хао Уи показал широкий спектр структурных переходов, вызванных изменением взаимодействия между гидрофильными группами молекул ПАВ при неизменном гидрофобном взаимодействии.

В третьей части главы Хао Уи описывает результаты исследования сетки полимерных наностержней α -хитина и линейных червеобразных мицелл, которые ранее не были описаны в литературе. Показано, что положительно заряженные наночастицы хитина могут образовывать физические сшивки с червеобразными мицеллами, в результате чего образуются стабильные вязкоупругие суспензии. Стоит отметить, что обнаруженные сшивки отличаются от описанных в литературе для сеток мицелл и неорганических частиц. Автор объясняет это отсутствием адсорбции ПАВ на поверхности наностержней и присутствием адсорбции ионов салицилата. Ионы салицилата одновременно участвуют в образовании червеобразных мицелл и являются «якорями», за которые цепляется мицелла, которая латерально прикрепляется к поверхности наностержня хитина. Обнаружено, что вязкоупругие свойства совместных суспензий на порядки могут превосходить свойства компонентов. Анализ структуры показал, что в суспензии происходит микрофазное расслоение на биконтинуальные структуры с высокой и низкой концентрацией хитина. Автор проводит аналогии с суспензиями полимерных цепей и хитина, описанными в литературе, и объясняется явление деpleцией. Изображения криоэлектронной микроскопии однозначно показали, что наностержни хитина собираются в фибриллоподобные агрегаты длиной до нескольких микрометров, которые формируют жесткую сетку. Формирование этой сетки вызывает увеличение вязкости и упругости суспензий.

Важной задачей данной части работы было получить устойчивые к нагреванию суспензии. Автор показал, что растворы червеобразных мицелл при нагревании теряют вязкоупругие свойства из-за уменьшения длины мицелл. Похожие эффекты были обнаружены при небольшой концентрации хитина, когда еще не наблюдается микрофазное расслоение. Но в случае микрофазного расслоения и образования сетки фибриллоподобных агрегатов наностержней хитина нагревание суспензии приводит к увеличению вязкости и упругости. Такой неожиданный эффект был объяснен увеличением длины и толщины агрегатов ПАВ за счет усиления гидрофобных взаимодействий между частицами хитина.

Далее в работе автор приводит выводы, обоснованные полученными результатами. В конце работы приведен список литературы.

В диссертации можно отметить некоторые недостатки и замечания:

1) В работе, в особенности в литобзоре, упоминается множество различных ПАВ и других соединений, записанных в IUPAC-номенклатуре. Наличие изображения химической структуры молекул значительно упростило бы восприятие, так как из изображения легче визуально оценивать длину гидрофобной цепи, заряженную гидрофильную группу и др. важные элементы.

2) Во введении (пункт 1.4.1) сказано, что крио-ЭМ изображения показываю «сечения везикул», что неверно. Микрофотография, получаемая с помощью просвечивающей электронной микроскопии, показывает проекцию частиц, а не их сечения, как сам автор упоминает в разделе Материалы и Методы (пункт 2.3.2). В случае везикул их края на изображении имеют наибольший контраст, так как соответствуют наибольшему пути прохождения электрона через частицу, поэтому визуально могут напоминать «срезы», по сути, таковыми не являясь.

3) Неточность в формуле (1.20): левая часть равенства – это вязкость – размерная величина, а правая часть безразмерная. Возможно, вместо равенства предполагалась пропорциональность?

4) Формула (1.21), описывающая формфактор везикулы радиуса R и толщина t , неверна в общем случае. Возможно, она выписана в двух приближениях: (1) $t \ll R$; (2) везикула имеет однородную плотность длины рассеяния (в общем случае гидрофобные и гидрофильные области мицелл и везикул имеют разный контраст). Однако об этих приближениях автор не упоминает. Автору следовало привести сперва формулу в общем виде, а затем, явно прописав приближения, редуцировать формулу до более простого вида, указав, при каких ограничениях и в каком диапазоне модуля вектора рассеяния q она справедлива.

5) В результатах (раздел 3.1.2) автор утверждает, что оцененный из графика Гинье для вытянутых частиц параметр $R_s = 2.5 \pm 0.1$ нм находится в соответствии с величиной диаметра 5.2 ± 0.5 нм, полученной из крио-ЭМ. Однако параметр R_s и радиус частицы R это разные величины, которые равны друг другу только для случая полого цилиндра, в то время как для равномерно заполненного они будут относиться как $\sqrt{2}$, поэтому оценка диаметра по данным МУРН даёт $D = 2 R_s \sqrt{2} = 7.1 \pm 0.3$ нм, что не даёт столь красивого соответствия.

Отмеченные замечания и недостатки не являются значительными и не снижают высокой положительной оценки диссертационной работы Хао Уи. В диссертационной работе были проведены исследования **по актуальным** направлениям и получены важные с фундаментальной и практической точки зрения результаты. К ним стоит отнести а) закономерности превращения червеобразных мицелл в насыщенные сетки и перфорированные мицеллы, и представленную оригинальную модель объяснения переходов, основанную на комбинации цилиндрических участков мицелл и точек ветвления, содержащих бислой, б) обнаруженный новый тип физических сшивок между полимерными нанокристаллами хитина и червеобразными мицеллами ПАВ, в) фибриллоподобные агрегаты нанокристаллов хитина и их роль в создании устойчивых к нагреванию сеток с червеобразными мицеллами ПАВ. Стоит выделить высокий уровень проведенных экспериментальных исследований, глубокий анализ и **новизну** полученных результатов. Основные положения и выводы диссертации полностью **обоснованы и непротиворечивы**. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы, а опубликованные труды соискателя в полной мере соответствуют результатам и положениям, представленным к защите.

Диссертация Хао Уи отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (по физико-математическим наукам), а именно следующему ее направлению «7. Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях. Реология полимеров и композитов», а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Хао Уи заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения (по физико-математическим наукам).

Официальный оппонент:

кандидат физико-математических наук,

старший научный сотрудник,

Московский физико-технический институт

(национальный исследовательский университет),

лаборатория перспективных исследований мембранных белков,

Рижиков Юрий Леонидович _____

01 сентября 2025 г.

Контактные данные:

Тел.: +

E-mail: rizhikov@phystech.ru

Адрес места работы:

117303 Москва, ул. Керченская, д. 1А, кор.1, Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), лаборатория перспективных исследований мембранных белков

Тел.: - ; **e-mail:** rizhikov@phystech.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена кандидатская диссертация:

03.01.02 - биофизика (физ.-мат. науки)

Подпись сотрудника Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет) к.ф.-м.н. Рижикова Ю.Л. удостоверяю: