

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 самоорганизующихся в водной среде комплексных структур на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) и полимерных частиц хитина. Самоорганизующиеся структуры в водной среде являются объектами исследований, в частности, потому, что они придают растворам восприимчивые вязкоупругие свойства и могут быть использованы как загустители в различных приложениях: бытовая химия, средства по уходу за телом, технологии повышения нефтеотдачи нефтеносных пластов. Научный интерес к таким структурам вызван как закономерностями образования сетчатых структур различной формы, так и многообразием вязкоупругих свойств, которые сильно зависят от состава раствора и, например, температуры или механической деформации. Одно из ключевых преимуществ исследуемых структур – обратимость перестройки структуры, которая определяет реологические свойства растворов. Благодаря этому на их основе создаются «умные» мягкие материалы. Другое важное направление – сложные самоорганизующиеся структуры, которые не влияют на реологическое поведение раствора, но дизайном их структуры можно управлять. Они могут быть использованы как наноконтейнеры или как абсорбенты. В данной работе проведено оригинальное исследование, в котором впервые были получены двойные сетки полимерных нанокристаллов хитина и полимероподобных мицелл ПАВ, а также разнообразные агрегаты ПАВ, в том числе, редко обнаруживаемые и плохо описанные в литературе насыщенные сетки разветвленных мицелл и перфорированные везикулы. Закономерности перестройки таких структур и условия их образования являются безусловно актуальной фундаментальной задачей. Другая важная часть работы - создание двухкомпонентных сеток на основе полимероподобных мицелл ПАВ и полимерных частиц стержнеобразной формы – является новым направлением исследований в области самоорганизующихся сеток, в котором многие закономерности остаются неизученными. В данной части работы Хао Уи не только исследует закономерности образования сеток из мицелл ПАВ и

полимерных наночастиц, но и решает задачу создания двойных сеток на основе мицелл, которые бы сохраняли вязкоупругие свойства при нагревании, в отличие от однокомпонентных сеток полимероподобных мицелл, которые разрушаются и переходят в состояние низковязкой жидкости при нагревании. Таким образом **актуальность** темы диссертационной работы не вызывает сомнений, а перспективы применения изучаемых объектов обосновывают ее **практическую значимость**.

Диссертационная работа Хао Уи имеет классическую структуру и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, выводов и списка литературы. Результаты работы опубликованы в трех престижных рецензируемых журналах и были представлены на нескольких международных и всероссийских конференциях. На некоторых конференциях доклады Хао Уи были отмечены дипломами как одни из лучших.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели, задачи, научная новизна, практическая значимость, методология исследований и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы. Показана взаимосвязь между реологическими свойствами растворов и самоорганизующимися структурами. Рассмотрены полимероподобные агрегаты – линейные и разветвленные червеобразные мицеллы, поскольку они могут образовывать сетку зацеплений, как полимерные цепи в полуразбавленном режиме. Описаны условия образования везикул и редко наблюдаемых в экспериментах насыщенных сеток и перфорированных везикул. Далее представлены современные подходы к модификации сеток переплетенных полимероподобных мицелл путем добавления неорганических наночастиц и первые работы, появившиеся недавно, посвященные сеткам с полимерными наночастицами целлюлозы. В конце главы, подводя итоги обзора современного состояния исследований по теме диссертации, автор подводит к постановке задачи.

Во второй главе достаточно подробно описаны используемые материалы и экспериментальные методы исследования, а также детали приготовления образцов.

Третья глава разделена на три части, в которых описаны результаты исследований Хао Уи и их обсуждение.

Первая часть третьей главы посвящена исследованию целого ряда структурных переходов от длинных линейных цилиндрических мицелл, называемых червеобразными мицеллами, к разветвленным червеобразным мицеллам, насыщенным сеткам, перфорированным везикулам и традиционным везикулам с

гладкой поверхностью. Стоит отметить, что несмотря на то, что мицеллы образованы нековалентными связями в отличие от полимерных цепей, в данной главе Хао Уи проводит множество аналогий между поведением агрегатов ПАВ и полимерными цепями или гелями. Так, процесс фазового разделения объясняется аналогично синерезису полимерных гелей, так как насыщенные сетки мицелл «набухают» в соответствии со степенью их сшивки. Автор показывает, что сшивки в насыщенных сетках мицелл образованы тройными точками ветвления, т.е. имеют функциональность 3, причем их количество контролируется составом мицелл. В данной части работы Хао Уи использует смесь цвиттерионного ПАВ олеиламидопропилдиметил карбоксибетаина (ОАПБ) и незаряженного ПАВ близкого строения олеиламидопропилдиметил амина (ОАПА), которые отличаются только гидрофильными группами. Гидрофильные группы ОАПБ отталкиваются на поверхности мицелл из-за диполь-дипольного взаимодействия, а увеличение доли незаряженного ОАПА уменьшает это отталкивание. Автор показывает, что при малой доле ОАПА в растворе образуются червеобразные мицеллы, т.е. выгодна упаковка молекул в цилиндры. При увеличении доли ОАПА появляются точки ветвления, так как их центральная часть образована участком бислоя. Стоит отметить, что благодаря удачному выбору смеси ПАВ автору удалось детально изучить насыщенные сетки разной плотности, образующиеся при разной доле незаряженного ПАВ. Более того, по данным криоэлектронной томографии автор впервые определил персистентную длину субцепей в сетке. Полученные закономерности изменения гибкости цепей в насыщенных сетках и перфорированных везикулах позволили автору сделать важный вывод о том, что переход от трехмерной сетки к двумерным агрегатам – перфорированным везикулам происходит при условии, когда длина субцепей в сетке становится короче персистентной длины. Другой значимый результат, который был получен Хао Уи, – анализ структуры перфорированных везикул. Автор показал, что поверхность таких везикул образована трехлучевыми точками ветвления, соединенными короткими жесткими цилиндрическими субцепями. В данной главе Хао Уи получил важные результаты, которые показывают, что аналогия между полимерными и мицеллярными системами не ограничивается полуразбавленными растворами линейных червеобразных мицелл, как это было ранее показано в литературе. Автор показал, что свойства насыщенных сеток мицелл ПАВ могут быть описаны по аналогии со свойствами полимерных гелей.

Вторая часть третьей главы посвящена исследованию сеток червеобразных мицелл цвиттерионного ПАВ ОАПБ при увеличении доли ОАПА в катионной форме. Хао Уи показывает, что добавление заряженного ПАВ приводит к уменьшению вязкости растворов червеобразных мицелл вплоть до значения вязкости воды. Было показано, что это связано с уменьшением средней длины мицелл и появлением сферических мицелл, в результате чего сетка разрушается. Это было объяснено усилением электростатического отталкивания на поверхности мицелл.

В третьей части третьей главы Хао Уи исследует суспензии полимерных нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл ПАВ. Для создания совместных восприимчивых сеток Хао Уи выбрал полимерные частицы хитина. Такие сетки ранее не были исследованы в литературе. Были получены стабильные вязкоупругие суспензии положительно заряженных полимерных нанокристаллов и одноименно заряженных червеобразных мицелл катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) в присутствии гидротропной соли салицилата натрия (NaSal). Хао Уи показал, что стабильность суспензий хитина и червеобразных мицелл обеспечивается образованием физических сшивок путем латерального присоединения значительного фрагмента червеобразной мицеллы к поверхности нанокристалла. Данный тип сшивки был визуализирован при помощи криоэлектронной томографии. Важно отметить, что такой тип сшивки принципиально отличается от обнаруженных в литературе сшивок между червеобразными мицеллами и неорганическими наночастицами. Было показано, что по мере увеличения количества нанокристаллов в суспензии наблюдается резкое увеличение вязкости и упругости, что автор объясняет образованием перколяционной сетки хитина. Методом криоэлектронной микроскопии показано, что нанокристаллы хитина толщиной 10 нм и длиной около 200 нм образуют фибриллоподобные агрегаты толщиной 60 нм и длиной около 1000 нм, которые формируют перколяционную сетку. Микрофотографии, полученные при помощи оптической микроскопии, показывают микрофазное разделение с образованием неупорядоченной биконтинуальной структуры: одна фаза с большой концентрацией нанокристаллов хитина, а вторая - с малой концентрацией. Причиной такого явления является деpleция, которая, как было показано ранее в литературе, приводит к подобному микрофазному разделению в суспензиях нанокристаллов целлюлозы и полимерных цепей. Таким образом, в данной части работы Хао Уи выявляет еще одну аналогию между полимерными и мицеллярными цепями.

Было обнаружено необычное влияние температуры на реологические свойства суспензий полимерных частиц и червеобразных мицелл ПАВ, которое определяется количеством полимерных частиц. Было показано, что при концентрациях хитина 1 и 1,4 вес.%, что соответствует суспензиям с микрофазным расслоением и, соответственно, формированию жесткой сетки фибриллоподобных агрегатов хитина, нагревание приводит к увеличению вязкости и упругости суспензий. Хао Уи показал, что это вызвано увеличением длины и толщины агрегатов хитина. При уменьшении количества хитина в суспензиях ниже порога перколяции, где не формируется сетка нанокристаллов хитина, при нагревании вязкость и время релаксации падает вплоть до состояния низковязкой жидкости без упругого отклика. Это типичное поведение для растворов переплетенных червеобразных мицелл, которые при нагревании становятся короче. Стоит отметить, что данный результат имеет важное практическое значение, так как использование вязкоупругих сеток ПАВ как загустителей в ряде областей ограничено тем, что они становятся низковязкими при повышенных температурах. Разработанная Хао Уи суспензия на основе червеобразных мицелл и полимерных нанокристаллов хитина показывает высокие вязкоупругие свойства при нагревании и перспективна для применения в качестве загустителя.

В конце диссертации приведены обоснованные выводы и список литературы.

В работе можно выделить ряд недостатков и замечаний.

- 1) В главе 3.1. автор исследует влияние доли незаряженного ПАВ на структуру и свойства растворов цвиттерионного ПАВ и показывает, что при некотором соотношении наблюдается фазовое разделение образца. Автор исследует обе фазы по-отдельности, но в диссертации не указано, как он производит отделение одной фазы от другой, ведь при внешнем вмешательстве фазы могут легко смешиваться, а их структура, образованная относительно слабыми нековалентными взаимодействиями, может разрушаться.
- 2) В главе 3.3. был исследован эффект увеличения количества полимерных наночастиц хитина на вязкоупругие свойства суспензий с червеобразными мицеллами, образованными катионным ПАВ в присутствии гидротропной соли салицилата натрия. Автор показал, что часть отрицательно заряженных ионов гидротропной соли адсорбируется на положительно заряженную поверхность наночастиц хитина, что может влиять на структуру червеобразных мицелл, оставшихся в растворе. Для корректного описания этой системы следовало бы

определить, как вязкоупругие свойства растворов червеобразных мицелл (без хитина) зависят от количества гидротропной соли.

3) В главе 3.3 автор показал, что сетка из нанокристаллов хитина обеспечивает увеличение упругости и вязкости суспензий с червеобразными мицеллами катионного ПАВ при нагревании. Ранее в литературе подобный эффект уже был описан при добавлении пирозлектрических частиц к червеобразным мицеллам, как отмечает автор в литературном обзоре. Однако сравнения этих двух случаев не проводится, а хотелось бы понять, какие преимущества имеет предложенный автором метод.

Отмеченные замечания и недостатки не являются принципиальными и не снижают высокой значимости и общей положительной оценки диссертационной работы. В целом, стоит отметить, что автор в диссертационной работе корректно сравнивает результаты с литературными данными, что позволяет достоверно описать получаемые закономерности и сделать выводы об их новизне. Экспериментальные данные получены с использованием современного высокоточного оборудования. **Достоверность** результатов Хао Уи обоснована согласованностью результатов взаимодополняющих методов исследования. Основные положения и выводы диссертации полностью обоснованы и непротиворечивы. Целый ряд результатов получен впервые и вносит значимый вклад в развитие направления «умных» мягких материалов. Это указывает на несомненную **оригинальность и новизну** полученных в диссертации результатов. 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:

доктор физико-математических наук,

профессор,

заведующая лабораторией электронографии,

Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт",

Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники,

Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН,

Клечковская Вера Всеволодовна _____

22 августа 2025 г.

Контактные данные:

Тел.: +

E-mail: klechvv@crys.ras.ru

Адрес места работы:

119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59, Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН, лаборатория электронографии.

Тел.: +7 (499) 135-35-00; **e-mail:** klechvv@crys.ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена докторская диссертация:

01.04.18 - кристаллография, физика кристаллов (физ.-мат. науки)

Подпись сотрудника Национального исследовательского центра "Курчатовский институт" (Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН) д.ф.-м.н. Клечковской В.В. удостоверяю: