

**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 структурных превращений мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) и получению нового типа нанокомпозитов из мицелл и полимерных нанокристаллов. В работе рассмотрены червеобразные мицеллы ПАВ – один из видов супрамолекулярных полимеров, цепи которых построены за счет нековалентных взаимодействий молекул ПАВ. Такое строение цепей делает растворы червеобразных мицелл восприимчивыми к внешним воздействиям: температуре, кислотности раствора, концентрации соли и проч. Цепи таких мицелл могут переплетаться между собой, что приводит к сильному возрастанию вязкости раствора; полученные рецептуры широко применяются в нефтедобывающей промышленности в качестве «восприимчивых» загустителей жидкостей для гидроразрыва пласта.

В рецензируемой диссертационной работе исследованы условия существования длинных червеобразных мицелл ПАВ и их трансформации в компактные структуры, что сопровождается падением вязкости раствора. С другой стороны, формирование «мягких» нанокомпозитов из переплетенных червеобразных мицелл и полимерных нанокристаллов хитина существенно повышает вязкость водного раствора, которая сохраняется даже при высоких температурах. Полученные автором результаты описывают поведение растворов червеобразных мицелл в широком интервале температур и позволяют контролируемо влиять на свойства загустителей на их основе. Сказанное выше свидетельствует об **актуальности** диссертационной работы Хао Уи.

**Новизна** диссертационной работы заключается в том, что в ней впервые обнаружены и количественно описаны структурные переходы в ряду: линейные червеобразные мицеллы → разветвленные червеобразные мицеллы → насыщенная сетка → перфорированные везикулы → везикулы, впервые выявлено условие перехода от трехмерной насыщенной сетки к двумерным перфорированным везикулам, впервые получен новый тип «мягкого» нанокompозита на основе двойной сетчатой структуры из нанокристаллов хитина и переплетенных червеобразных мицелл ПАВ.

Диссертация Хао Уи построена по общепринятой схеме и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 151 странице и содержит 155 ссылок на использованные литературные источники.

**Введение** диссертации содержит обоснование актуальности, научной новизны и практической значимости, описание методологии и методов исследования. В нем сформулированы цели и задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту.

В *Литературном обзоре* описаны различные формы агрегатов ПАВ и переходов между ними, совместные сетки из смесей «червеобразные мицеллы + наночастицы» и полимерные нанокристаллы хитина.

**Экспериментальная часть** посвящена описанию исходных материалов и их характеристик, методик приготовления образцов и методов исследования. В работе было использовано несколько инструментальных методов: реометрия, криогенная электронная микроскопия (в том числе криоэлектронная томография), малоугловое рассеяние нейтронов, динамическое светорассеяние, <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопия, оптическая микроскопия, УФ-спектрометрия, термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия. Использование современных взаимно дополняющих методов определяет высокий уровень полученных результатов.

Глава *Результаты и обсуждение* содержит три раздела. Первый посвящен изучению структурных превращений червеобразных мицелл ПАВ в сферические частицы с тонкой внешней мембраной из молекул ПАВ и водным раствором внутри (так называемые везикулы) по мере увеличения доли незаряженного ПАВ в смеси с цвиттерионным ПАВ. Во втором описаны структурные переходы червеобразных мицелл ПАВ в плотные сферические мицеллы, инициированные повышением доли катионного ПАВ в смеси с цвиттер-ионным ПАВ. В третьем разделе описано получение «мягких» нанокомпозитов на основе червеобразных мицелл ПАВ и нанокристаллов хитина.

Основные результаты работы состоят в следующем:

- 1) Впервые обнаружена серия структурных переходов полимероподобных червеобразных мицелл ПАВ, инициированная повышением доли незаряженного ПАВ в смеси с цвиттер-ионным ПАВ и соответствующим увеличением параметра молекулярной упаковки  $P = v/(a_0 \times l)$ , где  $v$  – площадь поверхность, занимаемая одной молекулой ПАВ, а  $a_0$  и  $l$  – объем и длина гидрофобной группы ПАВ. В ходе этой трансформации линейные червеобразные мицеллы последовательно переходят в разветвленные мицеллы, затем в насыщенные сетки и далее в перфорированные везикулы (стоматосомы) и наконец в обычные везикулы со сплошной мембраной без пор. Предложен механизм этих превращений, который связан с увеличением количества точек разветвления, содержащих фрагмент бислойной структуры, при одновременном уменьшении доли цилиндрических фрагментов мицелл и полном исчезновении полусферических концевых фрагментов мицелл. Переход от трехмерной структуры насыщенной сетки к двумерной структуре перфорированных везикул происходит, когда длина субцепей в сетке становится короче персистентной длины.
- 2) Иная картина наблюдается при добавлении катионного ПАВ к цвиттер-ионному ПАВ. Повышение доли катионного ПАВ в смеси

сопровождается уменьшением параметра молекулярной упаковки  $P$  и уменьшением вязкости раствора. Когда мольная доля катионного ПАВ достигает 0,5, сетка переплетенных червеобразных мицелл разрушается и вязкость раствора приближается к вязкости воды. В этих условиях в растворе регистрируются сферические мицеллы небольшого размера.

3) Анализ поведения водных растворов двухкомпонентных смесей ПАВ показал, что конечное состояние системы зависит от заряда молекул ПАВ и соотношения ПАВ в смеси. Катионное ПАВ в смеси с цвиттер-ионным ПАВ разрушает сетку зацеплений червеобразных мицелл, что в пределе приводит к появлению простейших структур – сферических мицелл. Незаряженное ПАВ в смеси с цвиттер-ионным ПАВ инициирует ряд структурных превращений, которые в конечном итоге приводят к формированию «сплошных» везикул с бездефектной (не содержащей пор) мембраной. Таким образом, комбинируя цвиттер-ионное, катионное и незаряженное ПАВ, можно реализовать всю цепочку структурных превращений от сферических мицелл до червеобразных и далее до везикул.

4) Впервые получены и исследованы «мягкие» нанокомпозиты на основе двойных сеток, одна из которых состоит из перколированных стержнеобразных нанокристаллов хитина, а другая из переплетенных червеобразных мицелл ПАВ. Интересное свойство этих сеток состоит в том, что их вязкоупругие свойства возрастают при нагревании: увеличение вязкости в присутствии нанокристаллов достигает 4,5 порядков. Реологические эксперименты показали, что нагревание вызывает переход вязкоупругой жидкости в гелеподобное состояние, основной вклад в которое вносит перколированная сетка нанокристаллов. Этот эффект может расширить применение рецептур на основе червеобразных мицелл, например, в нефтедобывающей промышленности, где такие рецептуры используются в качестве загустителей в жидкостях для гидроразрыва пласта.

5) Описанные выше результаты находятся в соответствии с результатами измерения реологических параметров систем с участием ПАВ и

нанокристаллов хитина. Таким образом, в работе представлена целостная картина поведения червеобразных мицелл из молекул ПАВ, которая базируется на результатах оригинальных и тщательно выполненных структурных и реологических исследований.

Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, выполненную на современном уровне как исследования, так и обсуждения полученных результатов. **Положения, выносимые на защиту, и научные выводы диссертации полностью обоснованы. Достоверность результатов и выводов** подтверждается использованием широкого набора методов исследования, результаты которых согласуются друг с другом, а также их публикацией в рецензируемых российских и международных журналах. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в журналах из перечня ВАК, 2 из которых в высокорейтинговых журналах с импакт-факторами 9.7 (Journal of Colloid and Interface Science) и 5.2 (Journal of Molecular Liquids). Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Замечания по диссертации Хао Уи.

1) В Экспериментальной части следовало привести названия использованных ПАВ, а не ограничиваться их структурными формулами и схематическими изображениями.

2) Судя по описанию получения «хитина», представленному в Экспериментальной части, автор работал с деацетилированной и протонированной (то есть положительно заряженной) формой полимера, которая известна как «хитозан». Именно положительный заряд хитозана определяет его свойства в водном растворе: диспергирование до индивидуальных частиц игольчатой формы, адсорбцию салицилат-анионов, отсутствие связывания ЦТАБ и др. Термин «хитозан» следовало использовать в работе для деацетилированной формы хитина.

3) В последнем третьем разделе главы «Результаты и обсуждение» описана система «катионный хитозан + червеобразные мицеллы». Последние получали из смеси катионного ЦТАБ и салицилата натрия. Салицилат-анионы

были нужны для нейтрализации заряда ЦТАБ, без этой стадии червеобразные мицеллы не формировались. Такой подход заставил автора провести дополнительное многостадийное исследование для количественной оценки связывания салицилат-анионов на катионных червеобразных мицеллах и катионном хитозане. Между тем, автор располагал другим материалом для формирования червеобразных мицелл – цвиттер-ионным ПАВ, который был подробно описан в первом и втором разделах главы «Результаты и обсуждение». Использование этого ПАВ снимало вопросы о формировании червеобразных мицелл, судьбе салицилат-анионов (которые не нужно было добавлять), связывало все части работы «единством действия». Однако автор выбрал более затратный путь через смесь ЦТАБ+салицилат натрия. Чем объясняется такой выбор?

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационной работы, и в целом она производит благоприятное впечатление. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. 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, а также оформлена согласно требованиям 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 химических наук,  
член-корреспондент РАН,  
заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений  
химического факультета Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения высшего  
образования «Московский государственный  
университет имени М. В. Ломоносова»,  
Ярославов Александр Анатольевич

01 сентября 2025 г.

Контактные данные:

Тел.: -

E-mail: yaroslav@belozersky.msu.ru

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.40, лабораторный корпус «А»,  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.  
Ломоносова», химический факультет, кафедра высокомолекулярных  
соединений

Тел.: +7(495) 939-33-61; e-mail: yaroslav@belozersky.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена докторская диссертация:

02.00.06 - высокомолекулярные соединения (химические науки)