

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Хао Уи

**Агрегаты на основе ПАВ и наночастиц хитина в водной среде:
многообразие структур и реологические свойства**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель

Филиппова Ольга Евгеньевна

доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты

Ярославов Александр Анатольевич

доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН,
химический факультет МГУ имени
М.В.Ломоносова, кафедра высокомолекулярных
соединений, заведующий кафедрой

Клечковская Вера Всеволодовна

доктор физико-математических наук, профессор,
Национальный исследовательский центр
"Курчатовский институт", Курчатовский
комплекс кристаллографии и фотоники,
Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова
РАН, лаборатория электронографии, заведующая
лабораторией

Рижиков Юрий Леонидович

кандидат физико-математических наук,
Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет),
лаборатория перспективных исследований
мембранных белков, старший научный сотрудник

Защита диссертации состоится «11» сентября 2025 г. в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.013.3 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: г. Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 2, физический факультет, ауд. Н-16.

E-mail: malyshkinaia@my.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3491>

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат физико-математических наук

И.А. Малышкина

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Самоорганизующиеся в водных средах агрегаты амфифильных молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) и их взаимодействие с полимерными частицами – нанокристаллами полисахаридов являются объектом современных исследований. Агрегаты ПАВ используются во многих областях промышленности и окружают нас в повседневной жизни: они входят в состав бытовых моющих средств и средств личной гигиены, а также жидкостей для повышения нефтеотдачи пласта в нефтедобывающей промышленности. Преимуществом таких агрегатов, образованных за счет нековалентных взаимодействий, является возможность управления их структурой с помощью небольших изменений состава раствора или внешних воздействий, таких как температура или сдвиговая деформация. Например, полимероподобные длинные цилиндрические мицеллы ПАВ, называемые червеобразными мицеллами, широко применяются в качестве восприимчивых загустителей, придающих растворам вязкоупругие свойства; в то же время везикулы ПАВ используются для контролируемой доставки веществ.

Свойства растворов ПАВ можно изменять, добавляя полимерные наночастицы, такие как нанокристаллы хитина или целлюлозы. Эти наночастицы, подобно ПАВ, способны к самоорганизации в водной среде. В частности, они придают растворам гелеподобные свойства, формируя перколяционную сетку, которую можно сделать прочнее за счёт нековалентных взаимодействий с другими компонентами, такими как полимерные цепи или агрегаты ПАВ.

Цель и задачи диссертационной работы

Цель работы заключается в исследовании реологических свойств и структурных переходов полимероподобных червеобразных мицелл в смесях ПАВ при постепенном изменении параметра молекулярной упаковки, а также в модификации реологических свойств червеобразных мицелл ПАВ путем добавления полимерных нанокристаллов хитина. Для достижения заявленной цели работы предполагалось решить следующие **задачи**:

1. Исследование реологических свойств раствора червеобразных мицелл цвиттерионного ПАВ при постепенном увеличении параметра молекулярной упаковки за счет замещения молекул цвиттерионного ПАВ молекулами незаряженного ПАВ близкой структуры при фиксированной суммарной мольной концентрации ПАВ.

2. Определение условий формирования разветвленных червеобразных мицелл, насыщенных сеток и перфорированных везикул и исследование закономерностей трансформации структуры агрегатов ПАВ при постепенном увеличении параметра молекулярной упаковки.

3. Исследование реологических свойств и структуры раствора червеобразных мицелл цвиттерионного ПАВ при постепенном уменьшении параметра молекулярной упаковки за счет замещения молекул цвиттерионного ПАВ молекулами катионного ПАВ близкой структуры при фиксированной суммарной мольной концентрации ПАВ.

4. Исследование реологических свойств и структуры растворов на основе червеобразных мицелл катионного ПАВ и нанокристаллов хитина при увеличении содержания нанокристаллов хитина.

5. Исследование реологических свойств и структуры двойных сеток нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл ПАВ при повышении температуры.

Объектами исследования были выбраны смеси цвиттерионного ПАВ олеиламидопропилдиметил карбоксибетаина (ОАПБ) и незаряженного или положительно заряженного ПАВ близкого строения на основе олеиламидопропилдиметил амина (ОАПА), а также смеси полимерных нанокристаллов α -хитина и катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ).

Научная новизна

Впервые обнаружена и исследована эволюция полимероподобных червеобразных мицелл ПАВ в насыщенные сетки и перфорированные везикулы. Это было реализовано в смеси цвиттерионного и незаряженного ПАВ при постепенном увеличении доли незаряженного ПАВ, экранирующего отталкивание на поверхности мицелл и тем самым увеличивающего значения параметра молекулярной упаковки. Установлены закономерности изменения формы агрегатов за счет увеличения доли точек разветвления, содержащих в центре фрагмент бислойа, и уменьшения доли цилиндрических участков и торцевых полусферических частей мицелл. Впервые показано, что переход от трехмерной насыщенной сетки к двумерным перфорированным везикулам происходит в условиях, когда длина субцепей в сетке становится короче персистентной длины. Впервые экспериментально подтверждено экспоненциальное распределение длин субцепей между точками разветвления в насыщенной сетке, которое было теоретически предсказано более 30 лет назад.

Впервые были получены и исследованы двойные сетки перколированных нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл ПАВ. Обнаружен новый тип физических сшивок между червеобразными мицеллами и полимерными нанокристаллами, отличающийся от описанных в литературе физических сшивок между червеобразными мицеллами и неорганическими наночастицами. Обнаружено образование длинных фибриллоподобных агрегатов нанокристаллов, образующих жесткую сетку, обеспечивающую увеличение вязкости и упругости системы на порядки. Обнаружен необычный эффект увеличения вязкости и упругости сеток при нагревании, несмотря на уменьшение средней длины червеобразных

мицелл. Показано, что это происходит за счет увеличения длины и толщины фибриллоподобных агрегатов хитина.

Практическая значимость

Установлены фундаментальные закономерности структурных переходов от полимероподобных червеобразных мицелл ПАВ к насыщенным сеткам и перфорированным везикулам. Полученные результаты могут быть использованы для создания насыщенных сеток и перфорированных везикул в смесях ПАВ. Насыщенные сетки могут быть использованы для очистки воды от тяжелых металлов, а перфорированные везикулы - как наноконтейнеры с регулируемыми нанопорами для контролируемой доставки веществ.

Созданы совместные сетки полимерных наночастиц хитина и червеобразных мицелл ПАВ, обладающие способностью повышать вязкость и упругость при нагревании. Такие сетки перспективны для использования в нефтедобыче в качестве термоустойчивых загустителей, что существенно расширит температурный диапазон применения червеобразных мицелл в технологии гидроразрыва пласта.

Методология и методы исследования

Методология работы заключалась в установлении взаимосвязей между реологическими свойствами самоорганизующихся систем и изменением их наноструктуры. В качестве параметров, приводящих к изменениям структуры и свойств, использовали изменение состава композиции и температуры. Используемые ПАВ и полимерные нанокристаллы были детально охарактеризованы. Структуру получаемых образцов и взаимодействие компонентов изучали современными методами: малоугловым рассеянием нейтронов (МУРН), криогенной электронной микроскопией (крио-ЭМ), криоэлектронной томографией, оптической микроскопией, спектроскопией ядерного магнитного резонанса (ЯМР), УФ-спектроскопией, динамическим рассеянием света, термогравиметрическим анализом (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК). Реологические свойства образцов исследовали методом реометрии. Все полученные результаты характеризуются высокой воспроизводимостью с учетом приборных ошибок и разрешения методов. **Достоверность** результатов и **обоснованность** выводов обеспечиваются их соответствием большому количеству экспериментальных данных, полученных комплементарными методами, и согласием с теоретическими предсказаниями.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В водных растворах смеси цвиттерионного и незаряженного ПАВ с увеличением доли последнего происходят структурные переходы полимероподобных червеобразных мицелл в ряду: линейные мицеллы → разветвленные мицеллы → насыщенная сетка →

перфорированные везикулы → везикулы, обусловленные уменьшением отталкивания между гидрофильными головками ПАВ и увеличением параметра молекулярной упаковки при неизменном размере гидрофобных хвостов ПАВ.

2. Образование и выделение в отдельную фазу насыщенной сетки происходит из-за увеличения количества точек разветвления, выступающих в качестве сшивок между червеобразными мицеллами, и полного исчезновения полусферических концов мицелл и зацеплений, при этом в насыщенной сетке наблюдается экспоненциальное распределение субцепей по длинам.

3. Переход от насыщенной трехмерной сетки к двумерным перфорированным везикулам происходит, когда длина субцепей становится меньше, чем их персистентная длина.

4. В водных растворах смеси цвиттерионного и катионного ПАВ при увеличении доли последнего происходит переход от линейных червеобразных мицелл к коротким стержнеобразным и сферическим мицеллам, обусловленный увеличением отталкивания между гидрофильными головками ПАВ и уменьшением параметра молекулярной упаковки при неизменном размере гидрофобных хвостов ПАВ.

5. Полимерные нанокристаллы хитина и переплетенные червеобразные мицеллы катионного ПАВ в водной среде формируют двойную сетку за счет образования перколяционной структуры фибриллоподобных агрегатов хитина, что приводит к микрофазному расслоению и возрастанию вязкости и модуля упругости на порядок.

6. Полимерные нанокристаллы хитина и червеобразные мицеллы ПАВ образуют новый тип физических сшивок за счет многоточечного присоединения мицеллы боковой частью к поверхности нанокристаллов.

7. При нагревании двойных сеток нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл ПАВ происходит рост вязкости и упругости из-за увеличения длины и толщины фибриллоподобных агрегатов нанокристаллов хитина, хотя при этом длина червеобразных мицелл уменьшается.

Личный вклад автора

Приготовление всех экспериментальных образцов, их исследование и анализ данных, полученных при помощи реометрии, динамического рассеяния света, УФ-спектроскопии, оптической микроскопии. Обработка и анализ результатов МУРН, ЯМР-спектроскопии, крио-ЭМ, криоэлектронной томографии, ТГА и ДСК.

Достоверность

Достоверность научных результатов обеспечена воспроизводимостью экспериментальных данных, а также согласованностью результатов, полученных различными независимыми методами исследований.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были доложены автором в виде устных докладов на следующих научных конференциях: XXX Симпозиуме по реологии (Тверь, 26 сентября - 2 октября 2021 г.), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022» (Москва, 13 апреля 2022 г.), IX Всероссийской научной молодежной школе-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции» (Москва, 20-22 апреля 2022 г.), школе-конференции для молодых ученых «Самоорганизация в «мягких» средах: достижения и современное состояние» (Москва, 10-11 ноября 2022 г.), III Зезинской школе-конференции для молодых ученых «Химия и физика полимеров» (Москва, 8-10 ноября 2023 г.), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024» (Москва, 12-26 апреля 2024 г.), девятой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2024» (Москва, 1-3 июля 2024 г.), IV Зезинской школе-конференции для молодых ученых «Химия и физика полимеров» (Москва, 6-8 ноября 2024 г.), кластере конференций по элементоорганической и супрамолекулярной химии «Научные стратегии будущего» (Казань, 28 октября - 1 ноября 2024 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в российских и зарубежных рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и базы данных Web of Science, Scopus и RSCI.

Структура и объём диссертации

Работа состоит из введения, 3 глав, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 155 наименований. Работа изложена на 151 странице, содержит 3 таблицы и 86 рисунков.

Содержание работы

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 современной литературы в области исследований. Описаны основные формы агрегатов ПАВ и изменение их структуры при изменении состава раствора. Показана взаимосвязь между реологическими свойствами растворов и структурой агрегатов ПАВ. Отдельно рассмотрены полимероподобные агрегаты – линейные и разветвленные червеобразные мицеллы, поскольку они могут образовывать сетку зацеплений, как полимерные цепи в полуразбавленном режиме. Описана модель Максвелла вязкоупругой жидкости, которая используется для описания реологических свойств сетки червеобразных мицелл, и разработанные в литературе способы анализа структуры сеток на основе

реологических свойств растворов. Отдельно описаны везикулы и редко наблюдаемые в экспериментах насыщенные сетки и перфорированные везикулы, которые, согласно теоретическим предсказаниям, образуются при переходе от червеобразных мицелл к везикулам. 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.

Во второй главе описаны используемые материалы, представлены основы методов исследования и детали приготовления образцов.

В третьей главе представлены результаты и их обсуждение. Глава разделена на 3 части. **Первая часть третьей главы** посвящена исследованию структурных превращений полимероподобных червеобразных мицелл ПАВ в везикулы на примере смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА. Изменение структуры агрегатов было изучено с использованием нескольких комплементарных методов, включая криоэлектронную томографию, которая была впервые применена для визуализации агрегатов ПАВ. В этом исследовании общую концентрацию ПАВ поддерживали равной 46 мМ, а мольную долю ОАПА варьировали от 0,018 до 0,500. Увеличение доли незаряженного ПАВ позволяет уменьшить диполь-дипольное отталкивание между головными группами цвиттерионного ПАВ, что приводит к их сближению друг с другом и постепенному увеличению параметра молекулярной упаковки

$$P = \frac{v}{a_0 \cdot l} \quad (1)$$

где a_0 - эффективная площадь поверхности, приходящаяся на одну молекулу ПАВ, v и l - объем и длина гидрофобной группы. В то же время гидрофобные взаимодействия остаются неизменными, так как оба ПАВ имеют одинаковый гидрофобный хвост.

Впервые для одной смеси ПАВ были обнаружены червеобразные мицеллы, насыщенные сетки, перфорированные везикулы и обычные везикулы и изучены структурные переходы между ними. Показано, что доля незаряженного ПАВ ОАПА существенно влияет на фазовое поведение системы. При мольных долях ОАПА $\beta < 0,091$ образуются однофазные гомогенные вязкоупругие растворы (область I, Рис. 1а). При более высоких концентрациях ОАПА ($0,11 < \beta < 0,25$) происходит фазовое разделение, при котором верхняя фаза содержит насыщенную сетку ПАВ (область II, Рис. 1а). И, наконец, при мольной доле ОАПА $\beta > 0,25$, когда образуются везикулы, система снова становится однофазной (область III, Рис. 1а).

Изучено изменение реологических свойств растворов червеобразных мицелл при увеличении доли незаряженного ОАПА в первой однофазной области (Рис. 1а,б). Обнаружено, что вязкость и время релаксации растворов уменьшаются, однако, модуль накопления на плато

(модуль упругости) увеличивается (Рис. 1а,б). Сделано предположение, что это связано с разветвлением червеобразных мицелл. Точки разветвления могут свободно скользить вдоль червеобразных мицелл и снимать напряжение в сетке, что приводит к уменьшению вязкости. В то же время разветвления приводят к сшиванию мицеллярных цепей, что увеличивает число эластически активных субцепей и, соответственно, повышает плато модуля накопления. Образование точек разветвления было объяснено уменьшением отталкивания между гидрофильными цвиттерионными группами ОАПБ при увеличении доли незаряженных групп ОАПА, что позволило головным группам подойти ближе друг к другу.

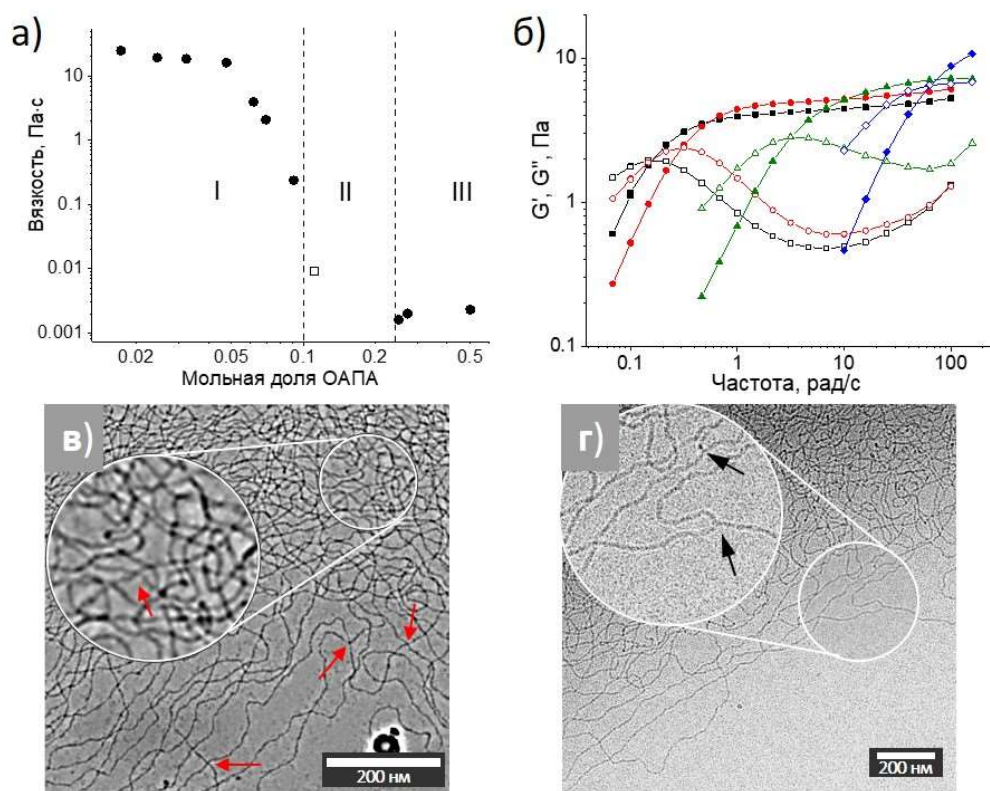


Рисунок 1. а) Зависимость вязкости от мольной доли ОАПА β в водных растворах смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА при общей концентрации ПАВ 46 мМ (незакрашенный символ показывает вязкость верхней фазы образца в условиях фазового разделения). б) Частотные зависимости модуля накопления G' (закрашенные символы) и модуля потерь G'' (незакрашенные символы) при разных мольных долях ОАПА: 0,018 (квадраты), 0,048 (круги), 0,069 (треугольники) и 0,091 (ромбы), соответствующих области I. в,г) Изображения, полученные методом крио-ЭМ для растворов с разными мольными долями ОАПА: 0,018 (в) и 0,091 (г).

Переход от линейных к разветвленным червеобразным мицеллам был подтвержден методом крио-ЭМ (Рис. 1в,г). Точки разветвления были визуализированы методом криоэлектронной томографии как область соединения трех цилиндрических участков. Ранее было теоретически показано, что точки разветвления в центре имеют фрагмент бислоя. Параметр упаковки такого участка мицеллы, согласно теоретическим оценкам, равен 0,8, что

больше, чем значение для цилиндрических мицелл (от 0,33 до 0,5). Данные криоэлектронной томографии позволили не только однозначно обнаружить точки разветвления, но и определить их объемную долю v_b и среднюю контурную длину мицеллярной цепи между разветвлениями l_b . Разветвления могут вносить независимый вклад в упругость сетки, так что модуль накопления на плато G_0 может быть выражен как:

$$G_0 = (v_b + v_e)k_bT \quad (2)$$

где v_e - объемная доля топологических зацеплений. Поскольку из данных криоэлектронной томографии известно соотношение между разветвлениями и переплетениями (топологическими зацеплениями), было оценено, что увеличение модуля накопления на плато из-за наличия разветвлений должно составлять 37% для образца 0,091 ОАПА, что согласуется с полученными реологическими данными (Рис. 1б).

Во второй области (Рис. 1а) при доле ОАПА $0,11 < \beta < 0,25$ обнаружено фазовое разделение. Образуется верхняя фаза, обогащенная ПАВ, и нижняя фаза с низкой долей ПАВ. Обе фазы обладают низкой вязкостью, близкой к вязкости воды. Методом МУРН показано, что в нижней фазе образуется разбавленный раствор относительно коротких червеобразных мицелл. Изображения крио-ЭМ (Рис. 2а) позволили идентифицировать агрегаты, образующиеся в верхней фазе, как насыщенную сетку, т.е. сетку цилиндрических мицелл, соединенную точками разветвления, в которой отсутствуют концевые полусферические части. Изображения криоэлектронной томографии позволили впервые визуализировать трехмерную структуру насыщенную сетку (Рис. 2б,в). Она состоит из коротких цилиндрических субцепей, соединенных в сетку точками разветвления, в которых субцепи расположены в одной плоскости. Точек разветвления настолько много, что субцепи между ними короткие, и в сетке отсутствуют топологические зацепления. Этот результат и высокая лабильность точек

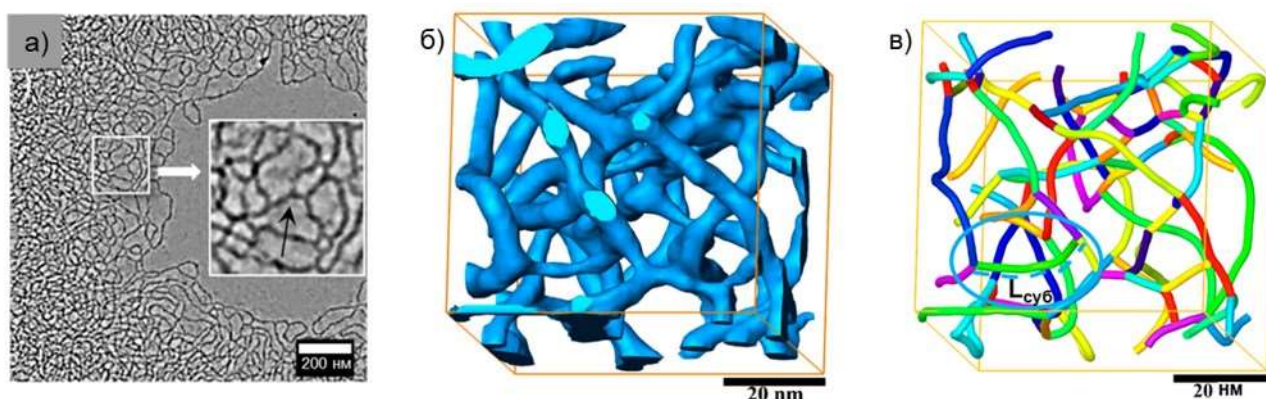


Рисунок 2. а) Крио-ЭМ изображение верхней фазы, обогащенной ПАВ, в 46 мМ водном растворе смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА с мольной долей ОАПА 0,111. б) Визуализация изоповерхности насыщенной сетки, полученная криоэлектронной томографией того же образца. в) 3D-модель насыщенной сетки, полученная скелетизацией изоповерхности того же образца. На рисунке указана длина одной субцепи L_{cyb} .

ветвления объясняют низкую вязкость полученной насыщенной сетки. Локальная цилиндрическая форма субцепей с поперечным диаметром около 5 нм, совпадающим с диаметром червеобразных мицелл, была подтверждена методом МУРН.

Данные криоэлектронной томографии (Рис. 2б,в) позволили впервые получить сведения о длине субцепей в насыщенной сетке. Средняя контурная длина субцепей была оценена с использованием двух подходов. В первом подходе она была рассчитана как общая длина всех мицеллярных цепей в исследуемом объеме, деленная на количество субцепей. Полученные значения обозначены как $\bar{L}_{\text{суб}}$ в Таблице 1.

Таблица 1. Характеристики мицеллярных сеток, образующихся в 46 мМ водном растворе смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА.

Мольная доля ОАПА	Область	Средняя контурная длина субцепей		Персистентная длина
		$\bar{L}_{\text{суб}}$ (нм)	$\bar{L}_{\text{суб}}^*$ (нм)	l_p^* (нм)
0,091	I	1200		43
0,111	II	23	20	32
0,143	II	18	13	28

$\bar{L}_{\text{суб}}$ - средняя длина субцепей между точками разветвления, определенная непосредственно из криоэлектронной томографии; $\bar{L}_{\text{суб}}^*$ - средняя длина субцепей из закона распределения; l_p^* - персистентная длина, оцененная из $\langle \cos\theta \rangle$.

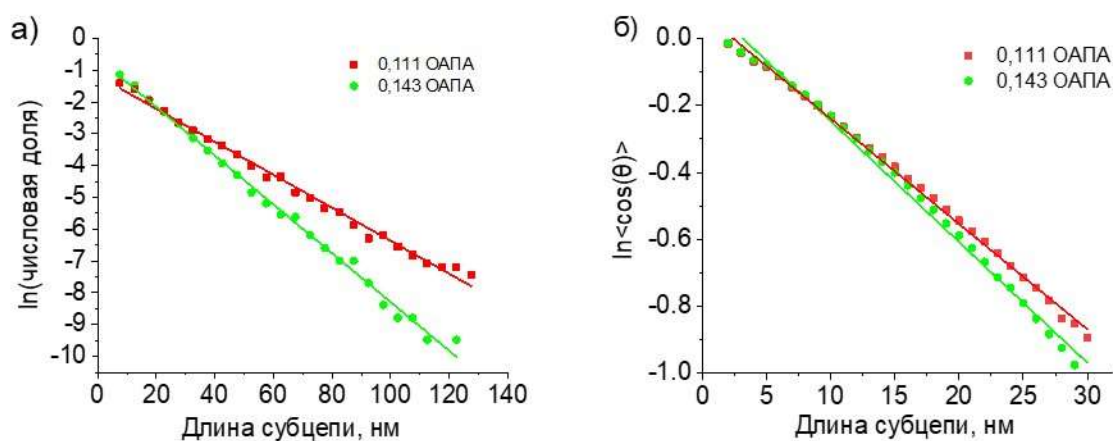


Рисунок 3. а) Зависимость логарифма числовой доли субцепей разной длины в насыщенных сетках, образующихся в 46 мМ водных растворах смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА с мольными долями ОАПА 0,111 (квадраты) и 0,143 (круги). б) Зависимость логарифма косинуса угла кривизны субцепи от длины субцепи в тех же растворах с мольными долями ОАПА 0,111 (квадраты) и 0,143 (круги).

Во втором подходе среднюю контурную длину субцепей оценивали из функции распределения длин субцепей. Такое распределение может быть получено для сильно разветвленных сеток, поскольку в 3D-моделях можно выделить каждую субцепь и точно

измерить ее длину. Показано, что функция распределения длин субцепей экспоненциальная, как видно из полулогарифмического представления, где экспериментальные точки идеально ложатся на прямые линии (Рис. 3а). Экспоненциальное распределение было теоретически предсказано Кейтсом как для линейных, так и для разветвленных червеобразных мицелл, а также для насыщенных сеток:

$$c(L) \sim \exp\left(-\frac{L}{\bar{L}}\right) \quad (3)$$

где $c(L)$ - среднечисловая плотность мицелл длины L . Насколько нам известно, экспоненциальное распределение ранее не было подтверждено экспериментально ни для линейных/разветвленных червеобразных мицелл, ни для насыщенных сеток. В настоящей работе это впервые сделано для насыщенных сеток. Полученные из функции распределения средние длины субцепей обозначены как $\bar{L}_{\text{суб}}^*$ в Таблице 1. Из Таблицы 1 видно, что по мере увеличения количества ОАПА в сетках длина субцепей уменьшается. Это происходит из-за увеличения доли точек разветвления, играющих роль сшивок.

Когда степень сшивки увеличивается, мицеллярная сетка сжимается и больше не может занимать весь объем раствора. Это приводит сначала к разделению фаз, а затем к уменьшению объема фазы, содержащей насыщенную сетку. Фазовое разделение насыщенной сетки аналогично синерезису, наблюдаемому в полимерных сетках с увеличением числа поперечных связей. Синерезис возникает, когда число сшивок между цепями превышает естественное число контактов между цепями (зацеплений). Показано, что при увеличении доли незаряженного ПАВ ОАПА с 0,111 до 0,2 объем верхней фазы уменьшается с 35 до 10 об.%, и одновременно концентрация ПАВ в этой фазе увеличивается с 4,6 до 13,6 вес.%. При этом концентрация ПАВ в нижней фазе остается равной примерно 0,5 вес.%.

Данные криоэлектронной томографии также позволили изучить влияние незаряженного ПАВ на гибкость мицелл. С этой целью была оценена персистентная длина l_p^* . Были определены косинусы углов между всеми парами касательных векторов, проведенных к точкам на субцепях, расположенным на расстоянии 1,5 нм друг от друга. Экспоненциальный спад функции корреляции косинусов (Рис. 3б) затем использовали для оценки значения l_p^* в соответствии со следующим уравнением:

$$\langle \cos\theta \rangle = e^{-\frac{L}{l_p^*}} \quad (4)$$

где θ - угол между касательными векторами, а L – контурная длина каждой субцепи. Полученные таким образом значения l_p^* приведены в Таблице 1. Видно, что с увеличением доли ОАПА персистентная длина уменьшается, указывая на то, что незаряженное ПАВ ОАПА делает мицеллы цвиттерионного ПАВ ОАПБ более гибкими. Это можно объяснить

экранирующим эффектом незаряженной добавки на отталкивание между головными группами ОАПБ. Таким образом, разветвление сопровождается увеличением гибкости мицелл. Оба эффекта (и разветвление, и повышение гибкости) обусловлены экранированием отталкивания между цвиттерионными группами ПАВ.

В третьей области (Рис. 1а) при доле ОАПА выше 0,25 растворы снова становятся однофазными. Их вязкость близка к вязкости воды (Рис. 1а). На изображении крио-ЭМ (Рис. 4а) в растворе с мольной долей ОАПА 0,273 обнаружены перфорированные везикулы (называемые стоматосомами) с размерами в несколько сотен нанометров. Криоэлектронная томография позволила получить изображения участков поверхности везикулы (Рис. 4б-г), на которых ясно видны поры. Размер пор варьируется от 3 до 18 нм. Поры образованы короткими цилиндрическими субцепями, соединенными точками разветвления. Средняя длина субцепей для перфорированных везикул (7,8 нм) короче, чем для насыщенной сетки (Таблица 1). Более того, она становится существенно короче персистентной длины субцепей. Это позволяет сделать важный вывод о том, что переход от насыщенной сетки к перфорированным везикулам происходит, когда субцепи становятся жесткими (короче l_p^*) так, что им выгоднее образовать плоскую 2D структуру поверхности перфорированной везикулы вместо 3D структуры насыщенной сетки.

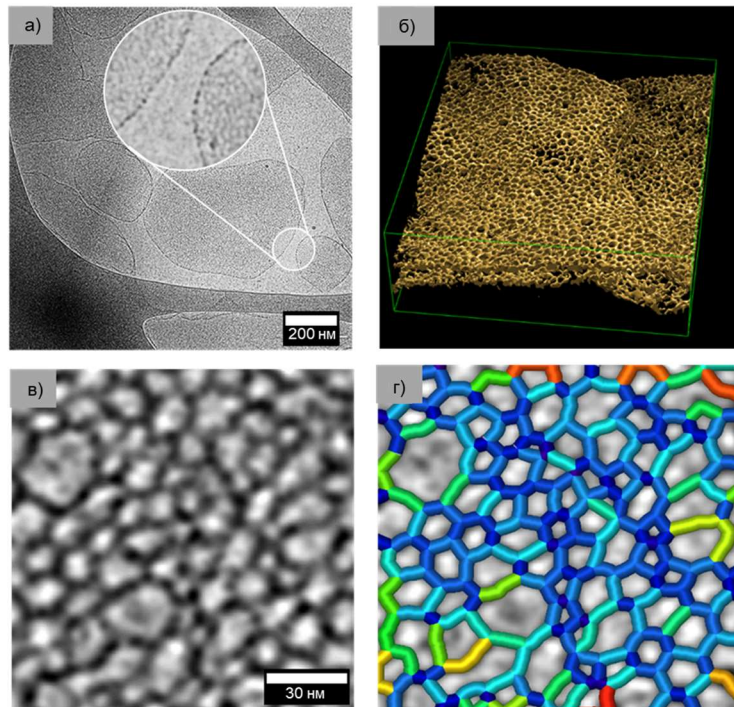


Рисунок 4. а) Полученное методом крио-ЭМ изображение перфорированных везикул (стоматосом) в 46 мМ водном растворе смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА с мольной долей ОАПА 0,273. б) Изображение изоповерхности перфорированной везикулы, полученное криоэлектронной томографией. в) «Томографический срез» поверхности перфорированной везикулы. г) 3D-модель поверхности перфорированной везикулы, полученная скелетизацией изоповерхности того же образца.

Данные МУРН (Рис. 5) для перфорированных везикул ($\beta=0,273$) демонстрируют в области низких Q степенной закон падения интенсивности $Q^{-2,2}$, характерный для структур с планарной (2D) морфологией таких, как везикулы. В то же время в отличие от обычных сплошных везикул, в промежуточном диапазоне Q графики Гинье для поперечного сечения цилиндрической структуры ($\ln(IQ)$ от Q^2) дают идеальные прямые линии, аналогичные данным для субцепей насыщенных сеток ($\beta=0,111$) (Рис. 5б), указывая на то, что в формировании бислоя поверхности везикулы участвуют цилиндрические фрагменты с тем же поперечным диаметром (5 нм), что у червеобразных мицелл. Таким образом, данные МУРН свидетельствуют о том, что на больших масштабах перфорированные везикулы имеют плоскую структуру, а на меньших масштабах - локальную цилиндрическую морфологию.

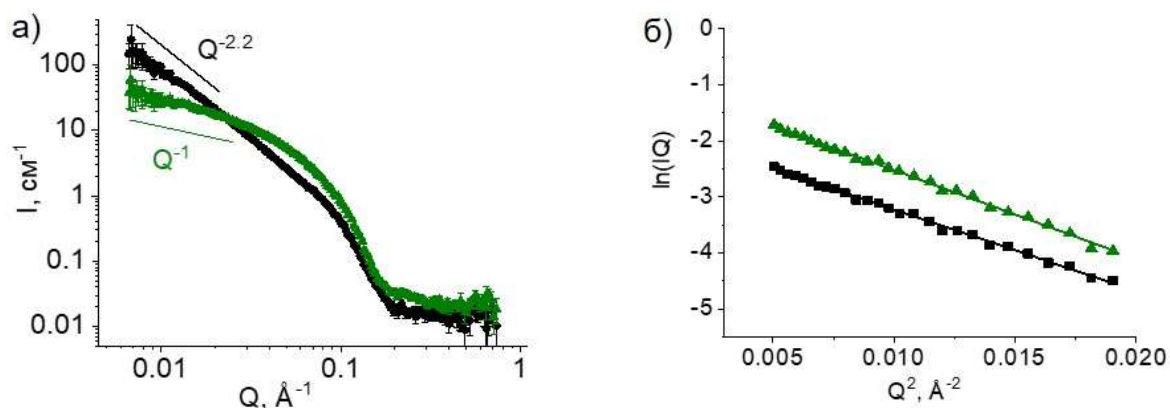


Рисунок 5. а) Кривая МУРН для 46 мМ раствора в D₂O смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА для перфорированных везикул ($\beta = 0,273$, квадраты) и для насыщенной сетки ($\beta = 0,111$, треугольники). б) Кривые МУРН в координатах $\ln(IQ)$ vs Q^2 (график Гинье для поперечного сечения цилиндра) для тех же растворов, содержащих перфорированные везикулы ($\beta = 0,273$, квадраты) и насыщенную сетку ($\beta = 0,111$, треугольники).

При увеличении доли ОАПА в смеси с цвиттерионным ПАВ до $\beta=0,5$ образуются «сплошные» везикулы, поверхность которых образована двойным слоем ПАВ без пор (Рис. 6а). Это обусловлено увеличением параметра молекулярной упаковки, в результате чего цилиндрические субцепи и полуцилиндрические структуры, окружающие поры, становятся невыгодными, поры закрываются, и формируется бислоем. При $\beta=0,5$ можно наблюдать в основном однослойные везикулы. Они выглядят как круглые объекты с сильным контрастом по краям, поскольку предполагаемая толщина двухслойной оболочки из ПАВ наибольшая по краям. Исследованы реологические свойства растворов обычных и перфорированных везикул. Показано, что эти растворы близки к ньютоновским низковязким жидкостям (Рис. 6б).

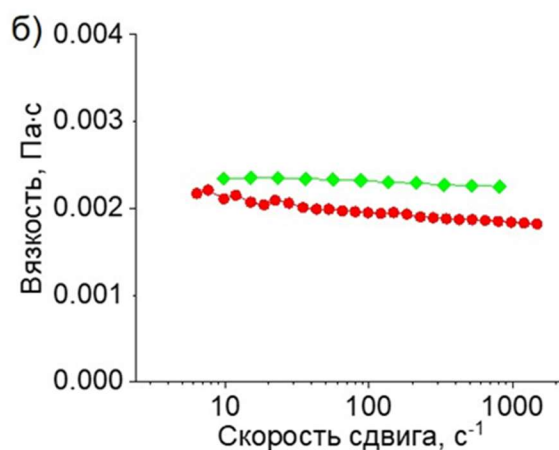
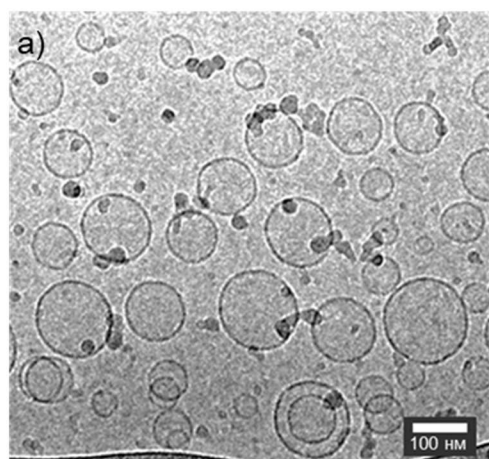


Рисунок 6. а) Крио-ЭМ изображения везикул в 46 мМ водных растворах смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА при мольной доле ОАПА $\beta = 0,500$. (б) Зависимости вязкости от скорости сдвига для растворов с различными мольными долями ОАПА β : 0,273 (круги), 0,500 (ромбы).

Таким образом, в данной главе диссертации были впервые обнаружены, исследованы и описаны структурные переходы разветвленных червеобразных мицелл в насыщенные мицеллярные сетки и далее в перфорированные везикулы (стоматосомы) и везикулы (Рис. 7а). Это было реализовано в растворах смеси цвиттерионного и незаряженного ПАВ близкой структуры, что позволило постепенно повышать параметр молекулярной упаковки в агрегатах по мере увеличения доли незаряженного ПАВ, уменьшающего диполь-дипольное отталкивание между цвиттерионными группами. Показано, что переход от разветвленных червеобразных мицелл к насыщенной сетке происходит в результате увеличения доли точек разветвления, содержащих фрагмент бислойной структуры, и полного исчезновения полусферических концов мицелл и зацеплений (Рис. 7а-в). В насыщенных сетках продолжается процесс увеличения количества разветвлений, что приводит к уменьшению длины субцепей, т.е. увеличению плотности сшивки в сетке и, как следствие, выделению мицеллярной сетки в отдельную фазу. Обнаружено, что переход от 3D структуры насыщенной сетки к 2D структуре перфорированных везикул происходит, когда длины субцепей в сетке становятся короче персистентной длины. Дальнейшее увеличение параметра молекулярной упаковки приводит к тому, что цилиндрические субцепи и полуцилиндрические структуры, окружающие поры, становятся невыгодными, поры закрываются, и формируется сплошной бислой. Перфорированные везикулы превращаются в «сплошные» (Рис. 7а).

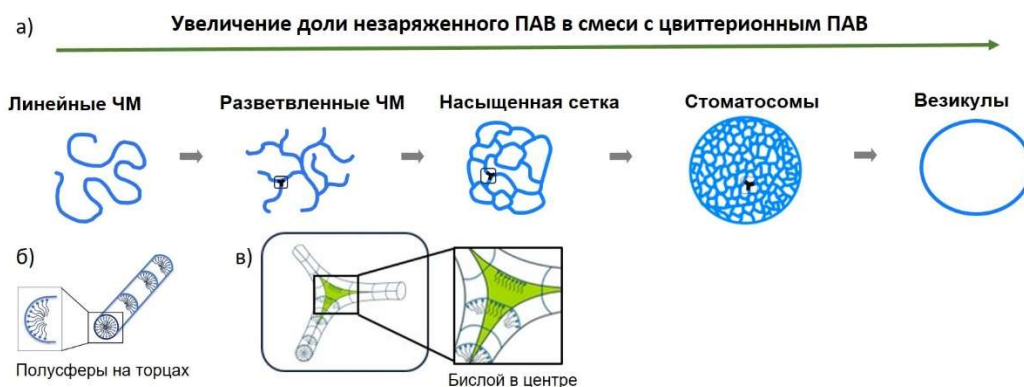


Рисунок 7. а) Схематическое изображение эволюции агрегатов, образованных в смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА, при разных мольных долях ОАПА. Во всех случаях, за исключением везикул, преобладающая локальная форма агрегатов - цилиндрическая. б) Схематическое изображение участка полимероподобной червеобразной мицеллы с полусферами на торцах. в) Схематическое изображение точки разветвления с фрагментом бислоя, показанным зеленым цветом.

Вторая часть третьей главы посвящена исследованию превращения полимероподобных червеобразных мицелл ПАВ в сферические мицеллы на примере смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и катионного ПАВ ОАПА⁺ (образующегося при протонировании аминогруппы ОАПА при $\text{pH}=5$). В отличие от незаряженного ПАВ, добавление положительно заряженного ОАПА⁺ вызывало возрастание отталкивания между головками червеобразных мицелл, т.е. уменьшение параметра молекулярной упаковки в сторону сферических мицелл.

Результаты изучения вязкости полученных растворов представлены на Рис.8а,б. Видно, что раствор с наименьшей долей ОАПА⁺ обладает высокой вязкостью при нулевой скорости сдвига ($\eta_0=2,5 \text{ Па}\cdot\text{с}$) и псевдопластическим поведением, характерным для сетки переплетенных червеобразных мицелл. По мере увеличения доли положительно заряженного ПАВ ОАПА⁺ вязкость уменьшается. Когда мольная доля ОАПА⁺ достигает 0,5, что соответствует соотношению молекул цвиттерионного и катионного ПАВ, равному 1:1, вязкость перестает зависеть от скорости сдвига и приближается к вязкости воды ($0,0008 \text{ Па}\cdot\text{с}$ при 30°C). При этих условиях растворы не обладают вязкоупругим откликом. Это указывает на разрушение сетки переплетенных червеобразных мицелл.

Изображения крио-ЭМ (Рис. 8в,г) подтвердили, что в растворе с 0,018 ОАПА⁺ присутствует сетка линейных червеобразных мицелл, а когда доля ОАПА⁺ достигает 0,5, образуются более короткие червеобразные мицеллы, а также стержнеобразные и сферические мицеллы. Поскольку исследуемые ПАВ имеют одинаковую структуру хвоста вплоть до аминогруппы, изменение состава мицелл можно рассматривать как изменение взаимодействий исключительно в гидрофильных головках агрегатов, а именно, усиление отталкивания при введении катионного ПАВ. При этом увеличивается выгодность

образования полусферических менее плотно упакованных частей мицелл, что приводит к уменьшению длины червеобразных мицелл, образованию стержнеобразных и сферических мицелл.

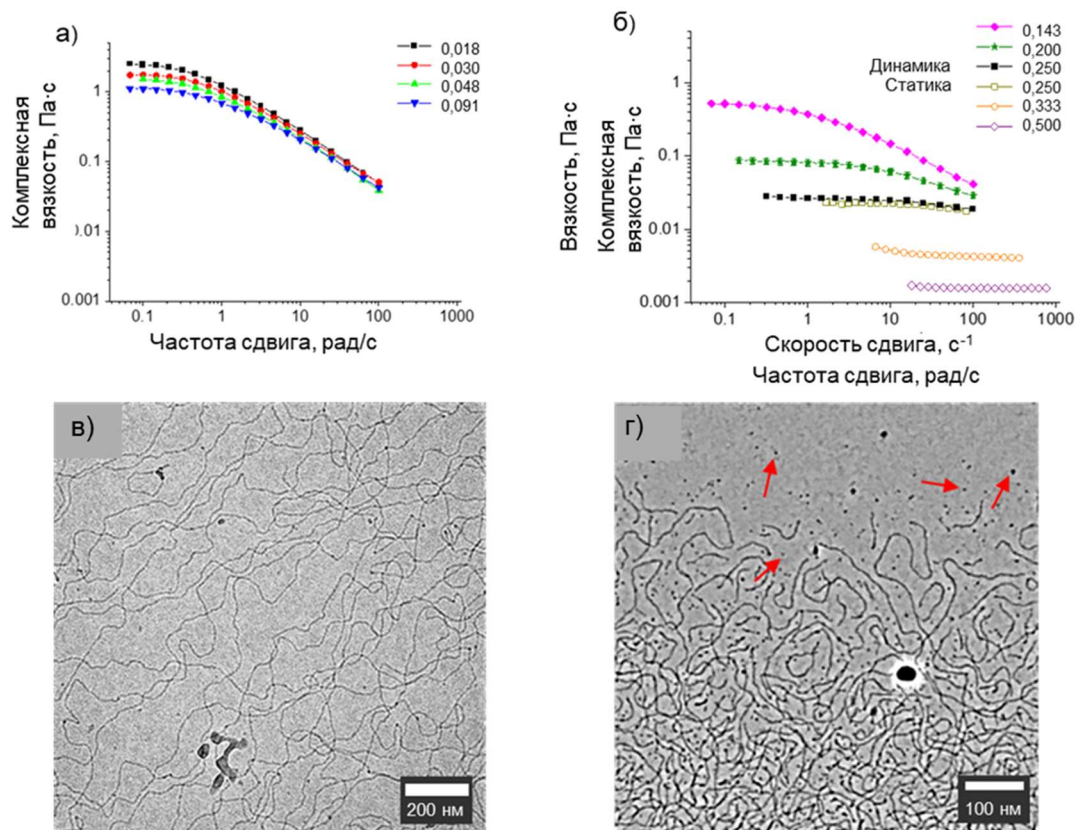


Рисунок 8. а,б) Частотные зависимости модуля комплексной вязкости (заполненные символы) и зависимости вязкости от скорости сдвига (незаполненные символы) для 46 мМ водных растворов смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и катионного ПАВ ОАПА+ с разными долями ОАПА+, указанными на графиках. в,г) Крио-ЭМ изображения 46 мМ водных растворов смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и катионного ПАВ ОАПА+ с мольными долями ОАПА+ 0,018 (в) и 0,5 (г). Стрелками показаны сферические мицеллы.

Таким образом, показано, что увеличение доли катионного ПАВ ОАПА+ в мицеллах цвиттерионного ПАВ ОАПБ приводит к уменьшению вязкости растворов до вязкости воды из-за разрушения сетки зацеплений червеобразных мицелл за счет уменьшения их длины и появления сферических мицелл. С другой стороны, когда мы постепенно увеличивали параметр молекулярной упаковки, повышая долю незаряженного ПАВ, были изучены переходы в обратном направлении: линейные червеобразные мицеллы → разветвленные червеобразные мицеллы → насыщенные сетки → перфорированные везикулы (стоматосомы) → везикулы. Это позволило охватить всю цепочку структурных превращений от сферических мицелл до везикул.

Третья часть третьей главы посвящена исследованию водных суспензий органических полимерных нанокристаллов α -хитина и червеобразных мицелл ПАВ. Червеобразные мицеллы были образованы катионным ПАВ ЦТАБ с добавлением гидротропной соли

салицилата натрия (NaSal). Нанокристаллы хитина также были заряжены положительно, так как исследования проводили при $pH=5$, когда их аминогруппы протонированы. Изучены реологические свойства растворов червеобразных мицелл до и после добавления полимерных нанокристаллов хитина. В отсутствие нанокристаллов раствор ЦТАБ/NaSal проявляет вязкоупругие свойства (Рис. 9а,б) и имеет вязкость $9 \text{ Па}\cdot\text{с}$ (в 10000 раз выше, чем у воды), что предполагает наличие сетки длинных червеобразных мицелл. После добавления нанокристаллов вязкость и модуль упругости значительно увеличиваются (Рис. 9). При добавлении всего 1 вес.% нанокристаллов хитина значение вязкости при нулевой скорости сдвига η_0 становится равным $180 \text{ Па}\cdot\text{с}$ (Рис. 9а). Это более чем на порядок превышает вязкость раствора червеобразных мицелл. В то же время модуль упругости достигает значения 20 Па , тогда как для раствора червеобразных мицелл он составляет всего 4 Па (Рис. 9б).

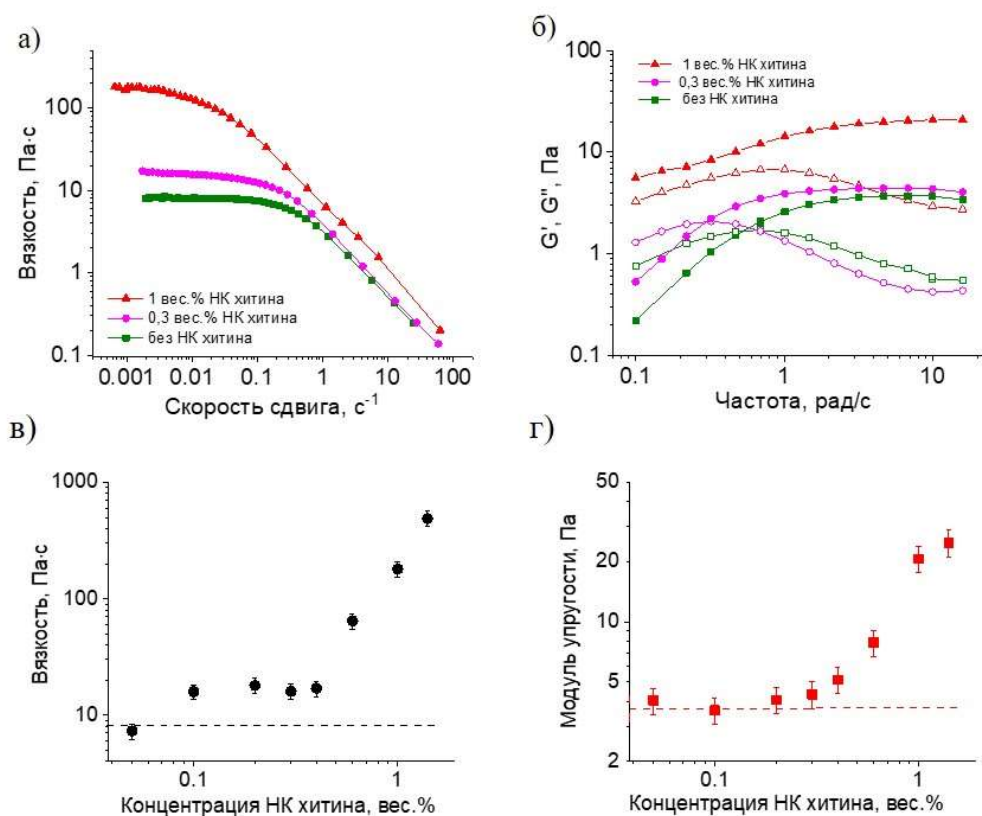


Рисунок 9. а) Зависимость вязкости от скорости сдвига для суспензий, содержащих 1 вес.% ЦТАБ и 0,44 вес.% NaSal в присутствии различных концентраций нанокристаллов хитина: 0 вес.% (квадраты), 0,3 вес.% (круги) и 1 вес.% (треугольники). б) Частотные зависимости модуля накопления G' (заполненные символы) и модуля потерь G'' (незаполненные символы) для тех же систем. в, г) Зависимости вязкости при нулевой скорости сдвига (в) и модуля упругости (г) от концентрации нанокристаллов хитина для тех же систем. Пунктирная линия указывает значения без добавления нанокристаллов. Температура 30°C .

Изменение вязкости и модуля упругости в зависимости от концентрации нанокристаллов хитина в растворах червеобразных мицелл показано на Рис. 9в,г. На них можно выделить два режима: слабая зависимость при низкой концентрации нанокристаллов и резкое возрастание

при концентрации выше 0,4 вес.%. Два ярко выраженных режима на зависимости вязкости и модуля упругости от концентрации органических стержнеобразных частиц ранее не были описаны в литературе. Мы предполагаем, что значительное увеличение реологических параметров суспензий может быть связано с образованием перколяционной сетки стержнеобразных наночастиц хитина.

Методами УФ-спектроскопии и ТГА было показано, что ионы салицилата адсорбируются на нанокристаллах хитина, причем количество адсорбированных салицилат-ионов близко к количеству противоположно заряженных аминогрупп в нанокристаллах. В то же время адсорбция ЦТАБ на нанокристаллы хитина не была обнаружена. Таким образом, на нанокристаллах хитина адсорбировались противоположно заряженные ионы салицилата, но не адсорбировались одноименно заряженные ионы ЦТАБ.

Для изучения структуры суспензий использовали оптическую микроскопию, крио-ЭМ и криоэлектронную томографию. При более высокой концентрации нанокристаллов (1 вес.%) микрофотографии, полученные при помощи оптической микроскопии, показывают микрофазное разделение с образованием неупорядоченной биконтинуальной структуры (Рис. 10а). «Темные» области на микрофотографиях логично отнести к фазе с большей концентрацией нанокристаллов, а «светлые» области - к фазе с их меньшей концентрацией. Отметим, что микрофазное разделение не наблюдается ни в суспензии с небольшим количеством нанокристаллов (0,3 вес.%), ни в растворе червеобразных мицелл в отсутствие нанокристаллов (Рис. 10а).

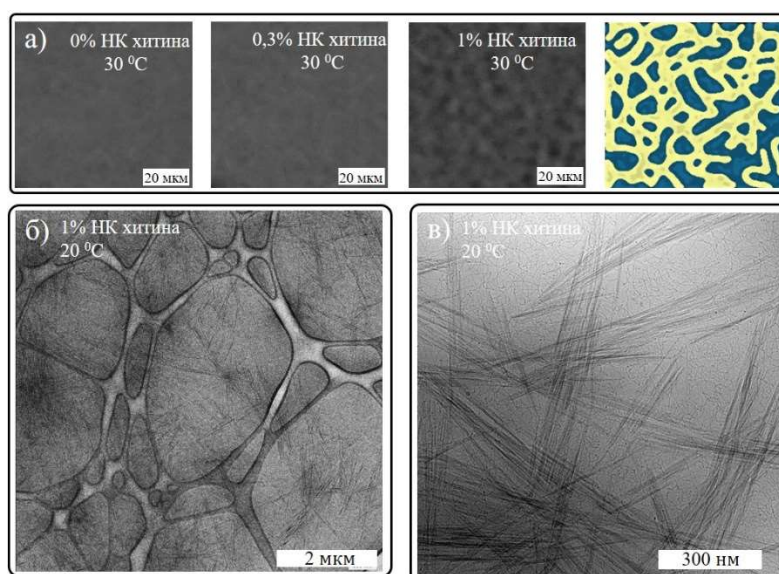


Рисунок 10. а) Изображения, полученные с помощью оптического микроскопа, для суспензий, содержащих 1 вес.% ЦТАБ, 0,44 вес.% NaSal и разное количество нанокристаллов хитина (слева направо): 0 вес.%, 0,3 вес.% и 1 вес.% при 30°C, и схематическое изображение микрофазного разделения в последней системе. б,в) Крио-ЭМ изображения суспензии, содержащей 1 вес.% ЦТАБ, 0,44 вес.% NaSal и 1 вес.% нанокристаллов хитина при 20°C с разным увеличением.

Для выявления структуры микрофаз на меньшем масштабе была использована крио-ЭМ. На крио-ЭМ изображении можно наблюдать удлиненные, фибриллоподобные агрегаты нанокристаллов, образующие перколяционную сетку (Рис. 10б,в). Внутри агрегатов нанокристаллы сонаправлены (Рис. 10в), поскольку параллельная ориентация наностержней энергетически более выгодна. Агрегации нанокристаллов хитина, по-видимому, благоприятствует абсорбция NaSal, которая уменьшает отталкивание между одноименно заряженными нанокристаллами.

На «срезах», полученных с помощью криоэлектронной томографии, и изображениях изоповерхности обнаружены физические сшивки между червеобразными мицеллами и нанокристаллами хитина (Рис. 11). Они образованы адгезией большого фрагмента червеобразной мицеллы к боковой части нанокристаллов. В результате некоторые соседние нанокристаллы становятся связанными друг с другом мицеллами, прикрепленными к ним (Рис. 11). Это новый вид сшивок между червеобразными мицеллами и наночастицами. Он существенно отличается от физических сшивок посредством присоединения торцевых частей червеобразных мицелл к слою ПАВ на поверхности неорганических наночастиц, которые были описаны ранее. Возможно, это связано с тем, что в нашем случае ПАВ не адсорбируется на поверхность наночастиц хитина. Мы полагаем, что адгезия фрагмента червеобразных мицелл к поверхности нанокристалла хитина происходит из-за взаимодействия ионов

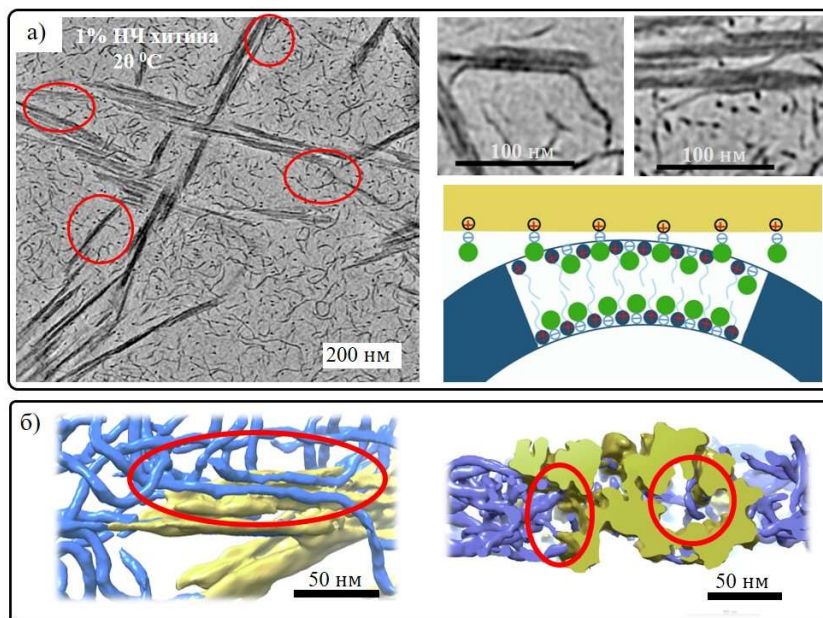


Рисунок 11. а) Срез, полученный из криоэлектронной томографии, для суспензии, содержащей 1 вес.% ЦТАБ, 0,44 вес.% NaSal и 1 вес.% нанокристаллов хитина (слева). Увеличенные области соединений между мицеллами и боковой поверхностью нанокристаллов и схематическое изображение физической сшивки (справа). б) Полученное из данных криоэлектронной томографии изображение изоповерхности области физической сшивки, образованной несколькими мицеллами (голубой цвет), прикрепленными к поверхности нанокристалла (желтый цвет) для той же системы (слева) и его поперечное сечение (справа).

салицилата, адсорбированных на поверхности нанокристаллов, с червеобразными мицеллами (схема на Рис. 11а). Это выгодно, поскольку гидрофобные части салицилата, адсорбированные на поверхности нанокристалла, оказываются в гидрофобной среде мицеллы ПАВ. Такие физические сшивки между червеобразными мицеллами и нанокристаллами хитина могут способствовать увеличению вязкости и времени релаксации суспензий нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл. Их вклад должен быть особенно значительным при относительно низких концентрациях нанокристаллов, когда сетка фибриллоподобных нанокристаллов хитина еще не сформировалась.

При высокой концентрации нанокристаллов на увеличение вязкости и модуля упругости должно оказывать влияние микрофазное разделение, которое мы впервые обнаружили в смеси червеобразных мицелл ПАВ и нанокристаллов хитина. Концентрирование нанокристаллов в микрофазе, обогащенной ими, способствует образованию перколяционной сетки нанокристаллов, укрепляющей систему. А локальное увеличение концентрации червеобразных мицелл в микрофазе с низким содержанием нанокристаллов должно вызывать удлинение червеобразных мицелл. Увеличение концентрации и длины мицелл должно способствовать образованию большего количества зацеплений между ними. Это, в свою очередь, также будет приводить к увеличению вязкости и модуля упругости.

Исследовано влияние температуры на реологические свойства суспензий нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл. Показано, что реологическое поведение двойных сеток нанокристаллов хитина и мицелл существенно отличается от поведения растворов червеобразных мицелл (без нанокристаллов). Для растворов червеобразных мицелл (без нанокристаллов) вязкость и модуль упругости падают при нагревании (Рис. 12), что в итоге

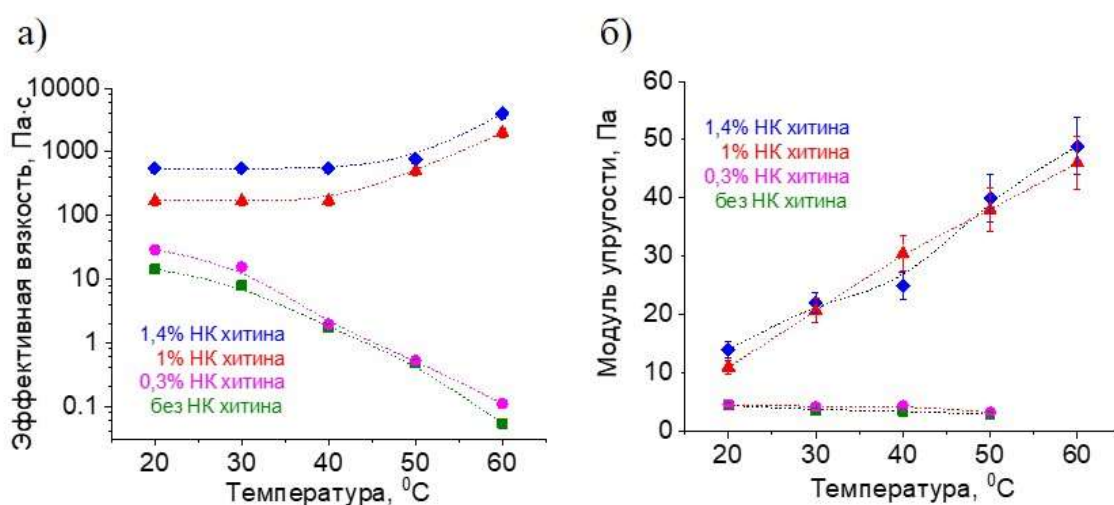


Рисунок 12. Температурные зависимости (а) эффективной вязкости (при $0,001 \text{ с}^{-1}$) и модуля упругости (модуля накопления при 20 рад/с) (б) для суспензий, содержащих 1 вес.% ЦТАБ, 0,44 вес.% NaSal и разное количество нанокристаллов хитина : 0 вес.% (квадраты), 0,3 вес.% (круги), 1 вес.% (треугольники) и 1,4 вес.% (ромбы).

приводит к потере вязкоупругости. Это типичное поведение растворов, содержащих сетку зацеплений червеобразных мицелл; оно объясняется уменьшением средней длины мицелл. В присутствии 0,3 вес.% нанокристаллов хитина, когда сетка хитина еще не образуется, обнаружено аналогичное падение реологических параметров суспензий (Рис. 12).

При концентрациях нанокристаллов 1 и 1,4 вес.%, когда образуются двойные сетки нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл, поведение принципиально иное (Рис. 12). Вязкость и модуль упругости суспензий значительно увеличиваются при нагревании. Например, вязкость при скорости сдвига $0,001 \text{ с}^{-1}$ увеличивается от 180 Па·с при 20-40°C до 500 Па·с при 50°C и 1500 Па·с при 60°C. Таким образом, нагревание от 20 до 60°C вызывает 8-кратное увеличение вязкости при низких скоростях сдвига, тогда как при тех же условиях вязкость растворов червеобразных мицелл без нанокристаллов демонстрирует 300-кратное падение (Рис. 12а). В целом, при 60°C вязкость суспензии нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл при низких скоростях сдвига становится выше, чем у раствора самих мицелл на 4,5 порядка (Рис. 12а). Одновременно при 60°C модуль накопления суспензии становится независимым от частоты (Рис. 13а,б), что указывает на то, что нагревание вызывает

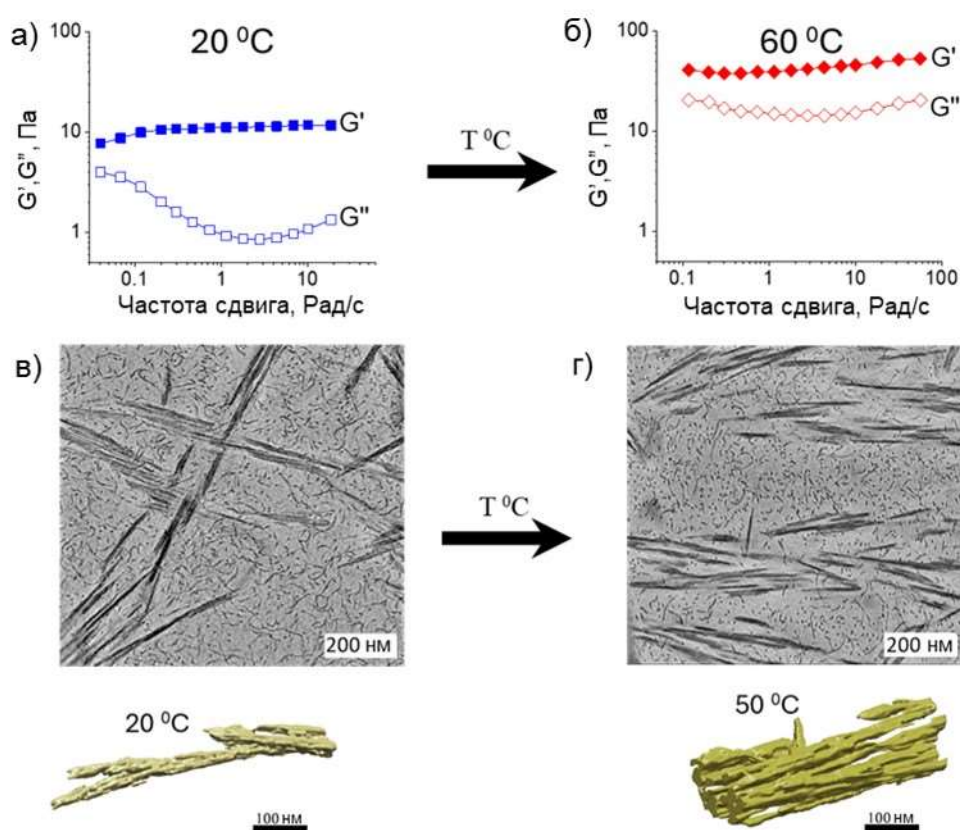


Рисунок 13. Частотные зависимости модуля накопления G' (закрашенные символы) и модуля потерь G'' (незакрашенные символы) для суспензии, содержащей 1 вес.% ЦТАБ, 0,44 вес.% NaSal и 1 вес.% нанокристаллов хитина при 20°C (а) и 60°C (б). «Томографические срезы» и изображения изоповерхности нанокристаллов хитина той же суспензии при 20°C (в) и 50°C (г).

переход вязкоупругой жидкости в гелеподобное состояние. Возникновение гелеподобного состояния можно объяснить вкладом от перколированной сетки нанокристаллов, поскольку в литературе для концентрированных суспензий нанокристаллов хитина были получены аналогичные реологические свойства. Таким образом, при 60°C суспензия нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл демонстрирует гелеподобное состояние с модулем упругости, увеличенным до 50 Па.

Срезы, полученные из криоэлектронной томографии, показывают схожую иерархическую организацию фибриллоподобных агрегатов нанокристаллов хитина при 20°C (Рис. 13в) и 50°C (Рис. 13г). Однако при 50°C фибриллоподобные агрегаты значительно больше, чем при 20°C. Их средняя толщина удваивается с 60 до 120 нм, а средняя длина увеличивается с 900 нм до 1400 нм, что может быть связано с гидрофобным притяжением между нанокристаллами хитина, усиливающимся при нагревании. Усиление взаимодействия между нанокристаллами при нагревании приводит к росту размеров агрегатов, что объясняет увеличение вязкости и упругости.

Таким образом, показано, что формирование перколяционной сетки фибриллоподобных агрегатов нанокристаллов хитина заметно увеличивает вязкость и модуль упругости совместных сеток, образованных перколированными полимерными нанокристаллами и переплетенными червеобразными мицеллами ПАВ. Эффект особенно выражен при повышенных температурах, когда вязкость совместной сетки становится на 4,5 порядка выше, чем вязкость червеобразных мицелл в отсутствие нанокристаллов. Этот эффект может существенно расширить применение червеобразных мицелл, в частности, в нефтедобывающей промышленности, где они используются в качестве загустителей в жидкостях для гидроразрыва пласта.

Заключение

1. Впервые обнаружены и охарактеризованы структурные переходы полимероподобных червеобразных мицелл: линейные мицеллы → разветвленные мицеллы → насыщенная сетка → перфорированные везикулы → везикулы. Переходы были вызваны увеличением доли незаряженного ПАВ ОАПА в смеси с цвиттерионным ПАВ ОАПБ, что приводило к постепенному уменьшению отталкивания между гидрофильными головками червеобразных мицелл и увеличению параметра молекулярной упаковки при неизменном размере гидрофобных хвостов ПАВ.
2. Показано, что формирование насыщенной сетки происходит в результате увеличения количества точек разветвления, содержащих фрагмент бислойной структуры, и полного исчезновения полусферических концов мицелл и зацеплений. Впервые проведена количественная оценка распределения субцепей насыщенной сетки по длинам. Она показала,

что распределение субцепей по длинам экспоненциальное и что по мере добавления незаряженного ПАВ средняя длина субцепей уменьшается.

3. Обнаружено, что переход от 3D структуры насыщенной сетки к 2D структуре перфорированных везикул происходит, когда длина субцепей в сетке становится короче персистентной длины.

4. Обнаружен переход от червеобразных к сферическим мицеллам ПАВ в смеси цвиттерийонного ПАВ ОАПБ и катионного ПАВ ОАПА⁺ при увеличении доли последнего за счет усиления отталкивания между головными группами в мицелле.

5. Впервые получены и исследованы стабильные двойные сетки полимерных нанокристаллов хитина и переплетенных червеобразных мицелл ПАВ ЦТАБ в присутствии соли салицилата натрия. Показано, что при увеличении концентрации нанокристаллов хитина вязкость и модуль упругости растут на порядок, что объясняется образованием перколяционной сетки нанокристаллов хитина внутри сетки из переплетенных мицелл ПАВ, сопровождающимся микрофазным расслоением.

6. Обнаружен новый тип физических сшивок между полимерными нанокристаллами и червеобразными мицеллами ПАВ, в которых протяженный участок мицеллы ПАВ адсорбируется на боковой поверхности нанокристалла.

7. Показано, что при нагревании двойных сеток происходит увеличение вязкости и упругости, несмотря на уменьшение длины мицелл. Это связано с ростом фибриллоподобных агрегатов нанокристаллов хитина в длину и толщину.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения:

[A1] Hao W. Self-assembled double networks of chitin nanocrystals and wormlike surfactant micelles exhibiting heat-induced viscosity and elasticity enhancement / Hao W., Molchanov V.S., Chesnokov Y.M., Istomina A.P., Kharitonova E.P., Philippova O.E. // Journal of Molecular Liquids. — 2025. — Vol. 426. — P. 127318. Импакт-фактор 5,2 (JIF), вклад автора – 0,7. 1,5 п.л.

[A2] Hao W. Cryo-electron tomography study of the evolution of wormlike micelles to saturated networks and perforated vesicles / Hao W., Chesnokov Y.M., Molchanov V.S., Podlesnyi P.R., Kuklin A.I., Skoi V.V., Philippova O.E. // Journal of Colloid and Interface Science. — 2024. — Vol. 672. — P. 431–445. Импакт-фактор 9,7 (JIF), вклад автора – 0,4. 1,6 п.л.

[A3] Хао У. Эффект электростатических взаимодействий в червеобразных мицеллах ПАВ на основе бетаина и заряженного третичного амина с одинаковыми гидрофобными группами / Хао У., Молчанов В.С., Чесноков Ю.М., Подлесный П.Р., Филиппова О.Е. // Коллоидный журнал. — 2024. — Т. 86, № 2. — С. 294–302. Импакт-фактор 1,2 (IF), вклад автора – 0,7. 0,7 п.л.

Hao W. Effect of electrostatic interactions in wormlike micelles of surfactants based on betaine and charged tertiary amine with the same hydrophobic groups / Hao W., Molchanov V.S., Chesnokov Y.M., Podlesnyi P.R., Philippova O.E. // Colloid Journal. — 2024. — Vol. 86, No. 2 — P. 306–314. Импакт-фактор 1,4 (JIF), вклад автора – 0,7. 0,7 п.л.