

*На правах рукописи*

**Ефремов Владислав Владимирович**



**Полуразбавленные растворы полианионной целлюлозы  
и композиции на их основе**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения,  
химические науки

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных соединений в лаборатории полиэлектролитов и биополимеров Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

**Научный руководитель:**

**Литманович Екатерина Аркадьевна**  
кандидат химических наук, доцент

**Официальные оппоненты:**

**Филиппова Ольга Евгеньевна**  
доктор физико-математических наук, профессор,  
ФГБОУ ВО МГУ имени М.В. Ломоносова, Физический  
факультет, профессор кафедры физики полимеров и  
кристаллов

**Антонов Сергей Вячеславович**  
кандидат химических наук,  
ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт  
нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской  
академии наук, заведующий лабораторией полимерных  
композитов и адгезивов

**Пахомов Павел Михайлович**  
доктор химических наук, профессор  
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»,  
заведующий кафедрой физической химии

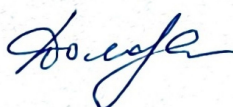
Защита диссертации состоится «01» ноября 2023 г. в 16 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.9 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В. Ломоносова, д. 1, стр. 40, Химический факультет, Лабораторный корпус «А», кафедра высокомолекулярных соединений, ауд. 501

Е-mail: [dolgova2003@mail.ru](mailto:dolgova2003@mail.ru) (ученый секретарь), [yevv95@gmail.com](mailto:yevv95@gmail.com) (Ефремов В.В., соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.9/2622>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета МГУ.014.9,  
кандидат химических наук



А.А. Долгова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Полимер-коллоидные композитные материалы в последние десятилетия все более широко используются в различных отраслях промышленности. Введение макромолекул в коллоидные дисперсии приводит к образованию полимер-коллоидных комплексов (ПКК). При этом полимер может служить как стабилизатором дисперсии, повышая ее агрегативную устойчивость, так и флокулянтom. Наиболее эффективными реагентами являются полиэлектролиты, поскольку заряженные полимерные цепи способны не только адсорбироваться на поверхности частицы, но и электростатически связываться с ней. Строение и свойства ПКК во многом определяются концентрационным режимом раствора полимера. В то время как в разбавленном режиме ПКК представляют собой отдельные, изолированные частицы, в полуразбавленных растворах коллоидные частицы встраиваются в сетку зацеплений макромолекул, что приводит к резкому возрастанию вязкости системы. Эта особенность обуславливает крупнотоннажное применение таких композиций в нефтедобывающей промышленности в качестве буровых растворов. В частности, одним из полимерных компонентов буровых растворов является полианионная целлюлоза (ПАЦ) – натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы с высокой степенью замещения. При производстве буровых растворов используется ПАЦ двух марок: низковязкая (ПАЦ НВ) и высоковязкая (ПАЦ ВВ). ПАЦ НВ характеризуется относительно небольшой молекулярной массой и применяется для контроля показателя фильтрации, то есть поступления воды в скважину из водоносных пластов при минимальном увеличении вязкости. Значительно более высокомолекулярная ПАЦ ВВ применяется для повышения вязкости буровых растворов. Очевидно, что использование полимера в качестве регулятора реологических свойств композиций наиболее эффективно в режиме полуразбавленных растворов. Помимо растворов полимеров, в состав буровых растворов входят коллоидные дисперсии: структурообразователи и утяжелители. К структурообразователям относятся глины, в частности, бентонит. В качестве утяжелителя обычно используют мел или микробарит (МБ), роль которых заключается в увеличении удельного веса композиции.

В настоящее время рецептуры буровых растворов подбираются эмпирически, исходя из условий, характерных для различных месторождений. Поэтому разработка системного подхода к созданию композиций с требуемым комплексом свойств является актуальной задачей.

### **Степень разработанности темы.**

Водные растворы карбоксиметилцеллюлозы как в разбавленном, так и в полуразбавленном режиме исследовались многими научными группами. Проблема заключается в том, что свойства растворов очень сильно зависят от степени замещения, а также от композиционной неоднородности образцов. Важным результатом является тот факт, что при высоких степенях замещения (больше единицы) модифицированные группы однородно распределяются по цепи, при этом полимер в водных средах способен образовывать истинные растворы. Таким образом, существенным отличием ПАЦ от менее замещенных образцов карбоксиметилцеллюлозы является её повышенная растворимость и способность образовывать молекулярно-дисперсные водные растворы.

Поскольку буровые растворы – это сложные многокомпонентные системы, целесообразно решать проблему поэтапно, начиная с изучения взаимодействий между отдельными компонентами. Такие исследования весьма немногочисленны, в частности, в литературе имеются данные для систем карбоксиметилцеллюлоза – бентонит, карбопол 680 –

бентонит и ксантан – бентонит – додецилсульфат натрия. Взаимодействия же водорастворимых полимеров с утяжелителями, в частности с МБ, остаются практически неизученными, поскольку принято считать, что утяжелитель инертен по отношению к остальным компонентам и не оказывает влияния на реологические свойства композиций.

В зависимости от условий конкретного месторождения, буровые растворы должны работать в средах с различным содержанием солей. Известно, что на реологические свойства растворов полиэлектролитов оказывает влияние концентрация низкомолекулярной соли. Поэтому исследование влияния добавок низкомолекулярных солей на реологические свойства и агрегативную устойчивость композиций на основе ПАЦ важно для прогнозирования возможности их применения в различных условиях.

**Цель работы** заключалась в установлении закономерностей влияния добавок микробарита и бентонита на реологические свойства полуразбавленных водных и водно-солевых растворов полианионной целлюлозы, в выявлении основных факторов, позволяющих регулировать вязкость получаемых композиций.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие **задачи**:

- 1) исследовать вязкость водных и водно-солевых растворов полианионной целлюлозы в широком интервале концентраций для определения границ концентрационных режимов;
- 2) установить возможность взаимодействия полианионной целлюлозы с дисперсией микробарита, охарактеризовать образующиеся полимер-коллоидные комплексы;
- 3) оценить агрегативную и седиментационную устойчивость полученных композиций в водной и водно-солевой среде;
- 4) детально исследовать влияние состава композиций полианионная целлюлоза – микробарит на их вязкоупругие свойства;
- 5) изучить реологические свойства смесей полианионная целлюлоза – бентонит в водной и водно-солевой среде, определить влияние концентрации полимера, содержания бентонита и добавок низкомолекулярного электролита на вязкость полученных композиций.

**Объекты исследования** включают полимерные компоненты – полианионную целлюлозу низковязкую (ПАЦ НВ) и полианионную целлюлозу высоковязкую (ПАЦ ВВ), а также наполнители: микробарит (МБ) и бентонит. В качестве модельной системы для определения условий структурирования полимерных растворов использованы полиакриловая кислота и полистиролсульфонат натрия.

#### **Научная новизна.**

Впервые доказано образование полимер-коллоидных комплексов между полианионной целлюлозой и частицами микробарита в водной и водно-солевой среде. Впервые установлено, что введение микробарита в полуразбавленные растворы короткоцепной полианионной целлюлозы приводит к дополнительному структурированию, что выражается в увеличении вязкости и модуля упругости композиций по сравнению с исходными растворами полимера. В противоположность этому, добавки микробарита в растворы короткоцепной полианионной целлюлозы ведут к образованию агрегативно неустойчивых систем. Впервые показано различное влияние концентрации полимера и содержания коллоидных частиц на реологические характеристики композиций полианионная целлюлоза – бентонит.

**Теоретическая значимость работы** обоснована тем, что доказано и впервые систематически исследовано образование комплексов полианионной целлюлозы с коллоидными частицами микробарита. Установлено, что, в зависимости от длины цепи полимера, возможно формирование комплексов двух типов: компенсационного с

короткоцепной полианионной целлюлозой, и ламеллярного с длинноцепной полианионной целлюлозой. Полученные результаты являются важным экспериментальным подтверждением теории взаимодействия «полимер – частица».

**Практическая значимость работы** заключается в выявлении принципиально новых взаимодействий между компонентами буровых растворов, что способствует пониманию их роли в формировании комплекса свойств композиций. Это позволяет сформулировать ряд практических рекомендаций, полезных для производства. В частности, порядок приготовления композиций, при котором сначала в раствор ПАЦ ВВ добавляется МБ, является нежелательным в связи с флокулирующим действием полимера на коллоидную дисперсию. В системах на основе ПАЦ и бентонита для получения требуемого диапазона вязкости наиболее эффективно варьирование содержания бентонита в композиции, в то время как для регулировки реологических свойств целесообразно использовать изменение концентрации ПАЦ.

**Методология и методы исследования** базировались на комплексном подходе к решению поставленных в диссертации задач, заключающемся в систематическом последовательном изучении факторов, влияющих на стабильность и реологические характеристики полимер - коллоидных композиций, а именно концентрационный режим раствора; связь строения и свойств образующихся комплексов с длиной цепи полимера; соотношение компонентов и время выдерживания композиций; изменение ионной силы раствора. В работе использовали следующие методы исследования: капиллярная и ротационная вискозиметрия, ротационная реометрия, динамическое и статическое светорассеяние, лазерный микроэлектрофорез, потенциометрическое титрование, рентгеноструктурный и термогравиметрический анализ.

**На защиту выносятся следующие положения.**

1. При смешении растворов полианионной целлюлозы с дисперсиями микробарита в водной и водно-солевой среде образуются полимер-коллоидные комплексы.
2. Введение добавок микробарита оказывает различное влияние на реологические свойства полуразбавленных растворов низковязкой и высоковязкой полианионной целлюлозы.
3. Реологические характеристики композиций низковязкая полианионная целлюлоза – микробарит зависят от времени, прошедшего после приготовления; присутствие низкомолекулярной соли не влияет на агрегативную и седиментационную устойчивость композиций.
4. Добавки бентонита влияют на вязкоупругие свойства полуразбавленных растворов полианионной целлюлозы; реологические характеристики композиций полианионная целлюлоза – бентонит определяются концентрацией полимера и содержанием бентонита как в водных, так и в водно-солевых средах.

**Личное участие автора.** Автором проведен анализ литературных данных с последующей систематизацией в обзоре. Автор принимал непосредственное участие во всех этапах работы – от постановки задачи, планирования и выполнения экспериментов до обсуждения и оформления полученных результатов, а также в подготовке публикаций по теме выполненного исследования и участии в тематических конференциях. Во всех опубликованных в соавторстве работах вклад автора является основополагающим.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность полученных результатов подтверждена тем, что работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современных подходов и методов. Сочетание методов светорассеяния,

вискозиметрии и реометрии представляет собой комплексный подход, позволяющий всесторонне исследовать процессы структурообразования в полимерных системах. Результаты работы были представлены на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018», «Ломоносов-2019», Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017» и «Полимеры-2020», Зезинской школе-конференции для молодых ученых «Химия и физика полимеров-2021».

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения, химические науки и индексируемых в международных базах данных (Web of Science, Scopus), а также 5 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

#### **Структура и объем работы.**

Диссертация работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (154 наименования). Работа изложена на 114 страницах, содержит 33 рисунка, 6 схем, 3 таблицы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** дана общая характеристика работы, обоснована актуальность научного направления, степень ее разработанности, указаны цель и задачи диссертационной работы, практическая и теоретическая значимость и новизна полученных результатов, представлена методология диссертационного исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов.

**Глава 1** является **обзором литературы**, в котором приведены данные о получении, свойствах и применении карбоксиметилцеллюлозы, а также особенностях полианионной целлюлозы (ПАЦ). Кроме того, рассмотрено теоретическое описание концентрационных режимов растворов полиэлектролитов и влияние концентрационного режима на свойства растворов полиэлектролитов и полиэлектролитных комплексов. На основании литературных данных сделан выбор объектов исследования и сформулированы цель и задачи исследования.

**Глава 2 – экспериментальная часть**, в которой содержатся характеристики исходных веществ и способы их очистки, методики приготовления растворов полимеров и композиций, приведено описание использованных в работе физико-химических методов исследования,

#### **2.1. Объекты исследования и их характеристики.**

В качестве минеральных наполнителей были использованы микробарит (МБ) и бентонит. Средние размеры кристаллитов по данным рентгеноструктурного анализа составляют 48 нм для МБ и 16 нм для бентонита.

Средневесовые молекулярные массы полимеров составили 76 000 г/моль для ПАЦ НВ и 665 000 г/моль для ПАЦ ВВ. Степени замещения (СЗ) для ПАЦ НВ и ПАЦ ВВ в пределах погрешности эксперимента совпали и оказались равными  $1.09 \pm 0.04$ . Известно, что при СЗ больше единицы модифицированные группы равномерно распределены по цепи, таким образом, использованные в работе образцы ПАЦ различаются только степенью полимеризации макромолекул.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Глава 3 описывает результаты и их обсуждение и состоит из трех основных частей. В первой части анализируются концентрационные режимы растворов ПАЦ как в бессолевой, так и в водно-солевой среде, а также приводятся результаты исследования модельной системы на основе гибкоцепных полиэлектролитов. Во второй и третьей частях обсуждаются свойства композиций, включающих ПАЦ и различные наполнители.

### 3.1. Структурирование в полуразбавленных растворах полиэлектролитов и полиэлектролитных комплексов

#### 3.1.1. Концентрационные режимы растворов полианионной целлюлозы

Поскольку цель работы заключалась в исследовании композиций на основе полуразбавленных растворов ПАЦ, в первую очередь необходимо было определить границы концентрационных режимов для растворов двух используемых образцов ПАЦ в водной и водно-солевой среде. Методом капиллярной вискозиметрии установлено, что в бессолевых водных растворах на зависимостях логарифма удельной вязкости от логарифма концентрации можно выделить четыре линейных участка (рис. 1). Участок I соответствует разбавленному режиму раствора, участок II – полуразбавленному режиму без зацеплений, участок III – полуразбавленному режиму с зацеплениями. Участок IV характерен для полуразбавленных растворов полиэлектролитов при полном экранировании электростатических взаимодействий. Такой вид зависимостей согласуется со скейлинговой моделью растворов полиэлектролитов в отсутствие низкомолекулярных солей. Переход от участка I к участку II происходит при концентрации кроссовера  $C^*$ , а переход от участка II к участку III – при концентрации образования сетки зацеплений  $C_e$ .

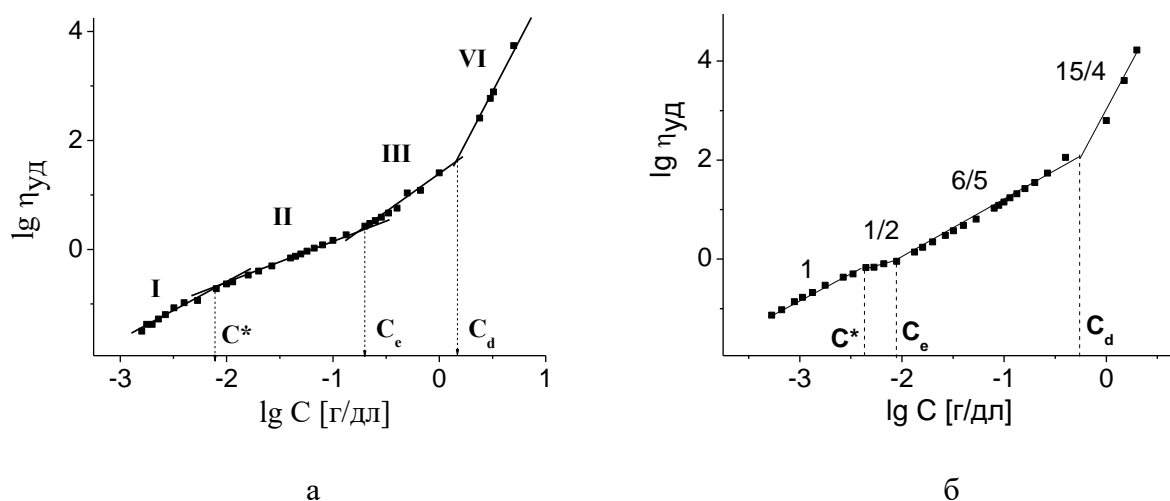
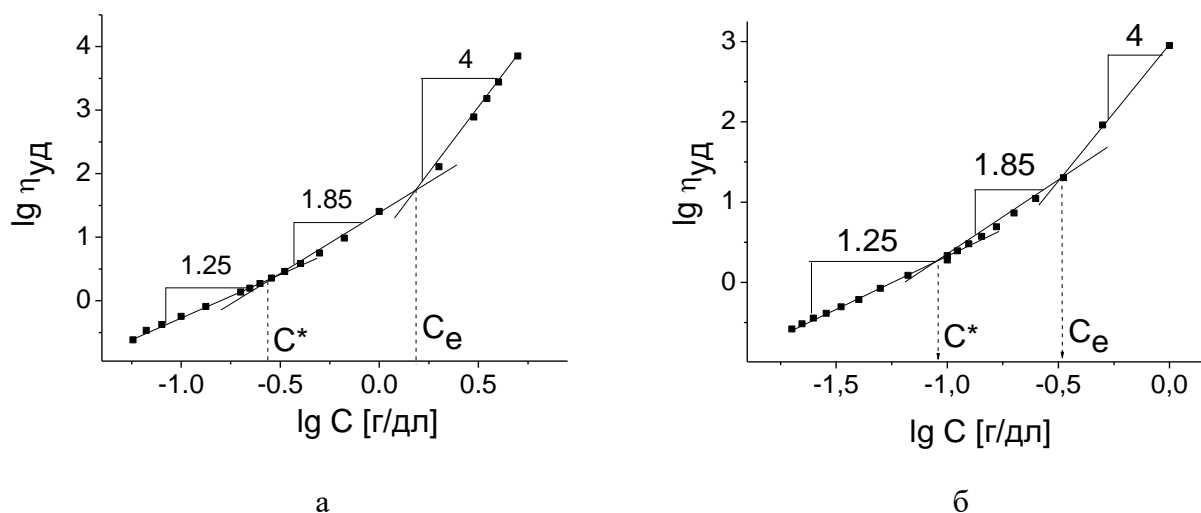


Рисунок 1. Концентрационная зависимость удельной вязкости  $\eta_{уд}$  для бессолевых водных растворов ПАЦ НВ (а) и ПАЦ ВВ (б).

Для растворов ПАЦ в присутствии 0.1 М NaCl концентрационные зависимости удельной вязкости в логарифмических координатах состоят из трёх участков (рис. 2), углы наклона которых несколько отличаются от предсказываемых скейлинговой теорией. Причина отличий может быть связана с высокой жёсткостью цепи ПАЦ, а также с большой полидисперсностью

образцов. Тем не менее, полученные данные позволяют определить значения  $C^*$  и  $C_e$  в водно-солевой среде для обоих образцов ПАЦ.



**Рисунок 2.** Концентрационная зависимость удельной вязкости  $\eta_{уд}$  для водно-солевых растворов ПАЦ НВ (а) и ПАЦ ВВ (б).

Определенные из полученных данных границы концентрационных режимов растворов ПАЦ приведены в **Таблице 1**.

**Таблица 1.** Границы концентрационных режимов растворов ПАЦ

Образец	Концентрация кроссовера $C^*$ , %	Концентрация образования сетки зацеплений $C_e$ , %	Концентрация экранирования электростатических взаимодействий $C_d$ , %
ПАЦ НВ, [NaCl]=0	0.006	0.2	1.7
ПАЦ НВ, [NaCl]=0.1M	0.23	1.5	-
ПАЦ ВВ, [NaCl]=0	0.004	0.009	0.55
ПАЦ ВВ, [NaCl]=0.1M	0.09	0.33	-

Таким образом, для того, чтобы образец ПАЦ как в водной, так и в водно-солевой среде находился в режиме полуразбавленных растворов с зацеплениями, концентрация должна быть выше 1.5% для ПАЦ НВ и выше 0.33% для ПАЦ ВВ.

### 3.1.2. Модельная система на основе гибкоцепных полиэлектролитов

Для получения композиций с управляемыми реологическими свойствами важно определить, достаточно ли соблюдения условия  $C > C_e$  для того, чтобы введение комплексообразователя приводило к структурированию раствора в целом. Ответ на этот вопрос может дать метод динамического светорассеяния (ДРС) в широком интервале концентраций. Однако такое исследование в случае растворов ПАЦ вызвало экспериментальные трудности, так как растворы при концентрации  $C_e$  и выше оказалось



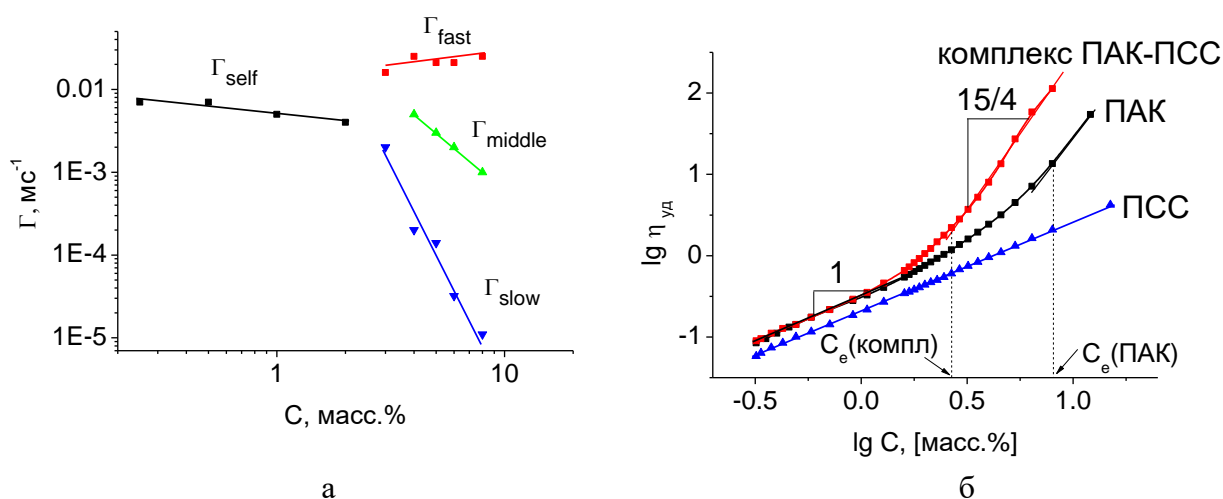
невозможно отфильтровать от пыли. Причиной проблемы является жесткость цепи ПАЦ и, как следствие, высокая вязкость растворов. В связи с этим, было проведено исследование модельной системы полиакриловая кислота (ПАК) – полистиролсульфонат натрия (ПСС). В отличие от ПАЦ, оба эти полимера гибкоцепные, и их растворы удалось обеспылить вплоть до концентраций порядка 12%.

Наше исследование показало, что в кислых средах ПАК и ПСС образуют интерполимерный комплекс, стабилизированный ион-дипольными взаимодействиями между сульфогруппами ПСС и неионизованными карбоксильными группами ПАК. Такие слабые межцепные связи являются вполне пригодными для моделирования взаимодействия ПАЦ с частицами наполнителей.

Использованный в работе ПСС сетку зацеплений не образует, что связано с малой длиной цепи (степень полимеризации 100). Таким образом, в исследованной системе ПСС играет исключительно роль комплексообразователя. Для ПАК границы концентрационных режимов, определенные методом капиллярной вискозиметрии аналогично описанному в предыдущем параграфе, составили  $C^*=3\%$  и  $C_e=8\%$ .

Исследование методом ДРС показало, что в растворах ПАК при концентрациях ниже 3% распределения по скоростям релаксации унимодальны, что соответствует разбавленному режиму раствора. В интервале  $3 \leq C < 10\%$  распределения бимодальны, при этом обе моды являются диффузионными. Важно отметить, что появление второй диффузионной моды не сопровождается изменением концентрационной зависимости вязкости. Такое поведение характерно для полуразбавленных растворов без зацеплений. При  $C=10\%$  появляется третья мода, имеющая супердиффузионный характер. Супердиффузионную моду, наблюдающуюся в полуразбавленных растворах полиэлектролитов, как правило, интерпретируют как моду взаимодействий, или моду вязкоэластичности.

Результаты ДРС для комплекса ПАК – ПСС состава  $Z=[\text{ПАК}]/[\text{ПСС}]=0.6$  приведены на рис. 3а.



**Рисунок 3.** Концентрационная зависимость скоростей релаксации (а) и удельной вязкости (б) для модельной системы ПАК-ПСС,  $Z=0.6$ ).

В разбавленных растворах ( $C < 2\%$ ) наблюдается одна мода релаксации, при  $C=3\%$  эта мода расщепляется на быструю и медленную, а при дальнейшем повышении концентрации появляется третья (средняя) мода. Как и в случае растворов ПАК, быстрая и медленная моды в системе ПАК – ПСС имеют диффузионный характер, в то время как средняя мода является

супердиффузионной. Полученные данные позволяют интерпретировать среднюю моду как моду вязкоэластичности.

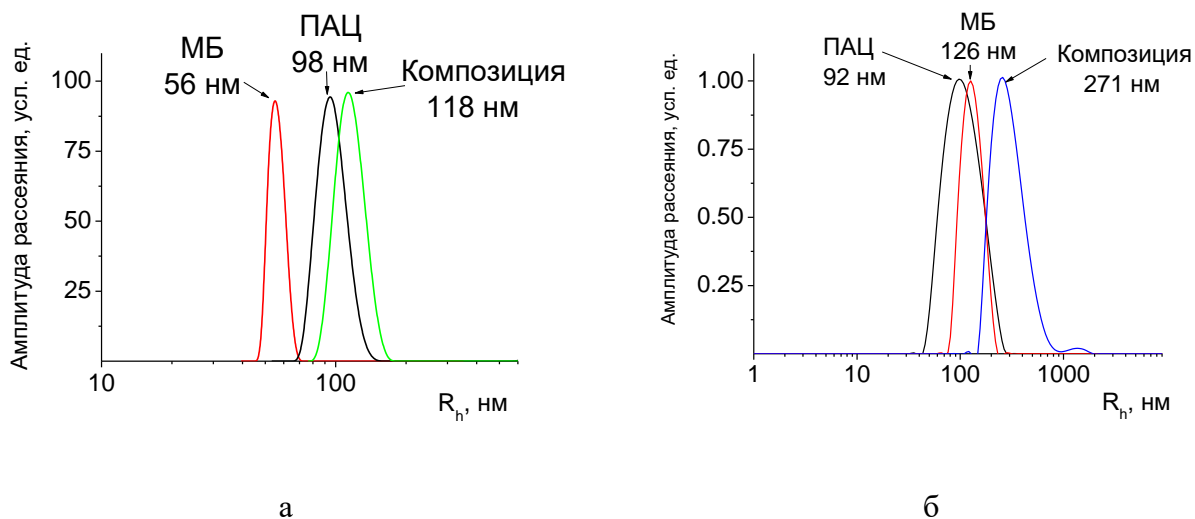
Сопоставление результатов ДРС с данными вискозиметрии (**рис. 3б**) показало, что и в случае индивидуальной ПАЦ, и в комплексе ПАЦ - ПСС проявление вязкоэластических свойств, свидетельствующих о структурировании раствора, проявляется начиная с концентраций несколько выше  $C_c$ . При этом концентрация, при которой начинает проявляться вязкоэластичность, для полиэлектролита и для комплекса на его основе может заметно отличаться.

Таким образом, на основании данных, полученных при исследовании растворов ПАЦ и модельной системы, для исследования реологических характеристик растворов ПАЦ и композиций ПАЦ – наполнитель мы выбрали интервал концентраций, значительно превышающих  $C_c$  (ПАЦ).

## 3.2. Композиции полианионная целлюлоза – микробарит

### 3.2.1. Динамическое светорассеяние

Микробарит (МБ) традиционно считается инертным наполнителем, роль которого сводится к увеличению удельного веса композиций. Однако если учесть, что ПАЦ является полианионом, а коллоидные частицы в водной среде могут приобретать поверхностный заряд, можно предположить, что ПАЦ способна образовывать ПКК с частицами МБ. Для проверки этой гипотезы мы провели исследование методом ДРС разбавленных композиций ПАЦ НВ – МБ как в бессолевой, так и в водно-солевой среде. Оказалось, что гидродинамический радиус частиц в композиции заметно выше размеров частиц исходных компонентов (**рис. 4**), что свидетельствует об образовании ПКК ПАЦ – МБ.



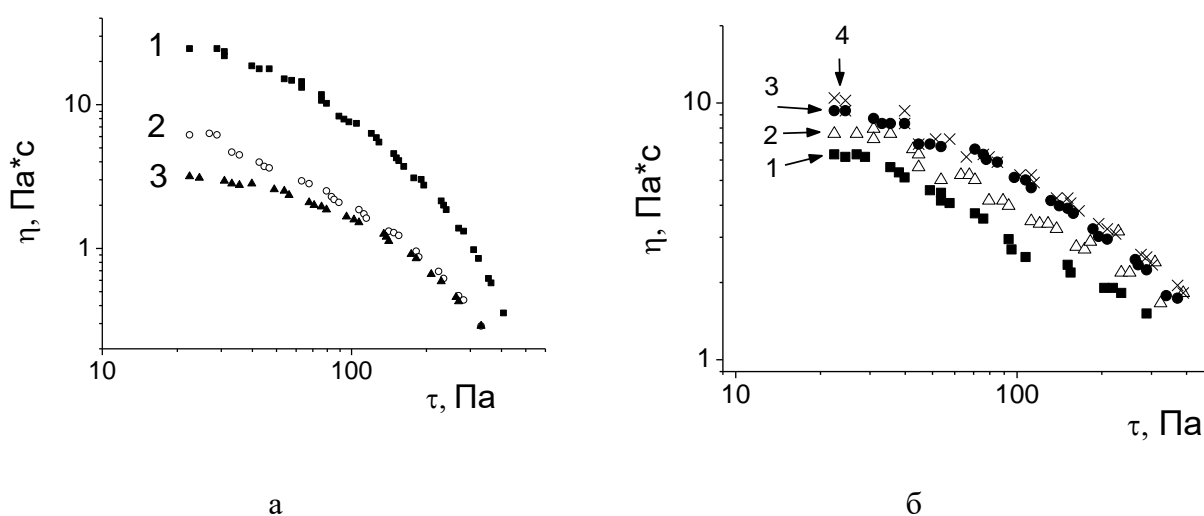
**Рисунок 4.** Данные ДРС для ПАЦ НВ, МБ и композиции ПАЦ НВ – МБ в разбавленных бессолевых (а) и водно-солевых (б) растворах.

Важно отметить, что по данным лазерного микроэлектрофореза частицы МБ в водных и водно-солевых дисперсиях приобретают слабый отрицательный заряд. Таким образом, движущей силой образования ПКК частиц МБ с полианионом не может служить электростатическое связывание. Наиболее вероятный механизм взаимодействия – это адсорбция неионизованных участков цепей на поверхности частиц.

### 3.2.2. Ротационная вискозиметрия

Обнаруженное взаимодействие между ПАЦ и МБ позволило предположить, что введение МБ в полуразбавленные растворы ПАЦ при  $C > C_e$  должно повлиять на реологические свойства композиций. Влияние добавок МБ на реологические свойства полуразбавленных растворов ПАЦ было исследовано методом ротационной вискозиметрии.

На рис. 5. представлены кривые течения для водно-солевых растворов ПАЦ ВВ (а) и ПАЦ НВ (б), а также растворов композиций ПАЦ – МБ с различным содержанием наполнителя. Все кривые течения имеют вид, характерный для аномально-вязких жидкостей: малым напряжениям сдвига соответствует область наибольшей ньютоновской вязкости, при более высоких напряжениях сдвига наблюдается структурная ветвь. Полученные данные показывают, что в полуразбавленном режиме как растворы ПАЦ, так и композиции ПАЦ – МБ являются структурированными системами.



**Рисунок 5.** Кривые течения водно-солевых растворов (а) ПАЦ ВВ (1) и композиций ПАЦ ВВ - МБ содержащих 1 (2) и 2 (3) масс. % МБ; (б) ПАЦ НВ (1) и композиций ПАЦ НВ - МБ содержащих 0.1 (2), 1 (3) и 5 (4) масс. % МБ. [ПАЦ]=2 масс. % (а) и 5 масс. % (б), [NaCl]=0.1M, T=25°C.

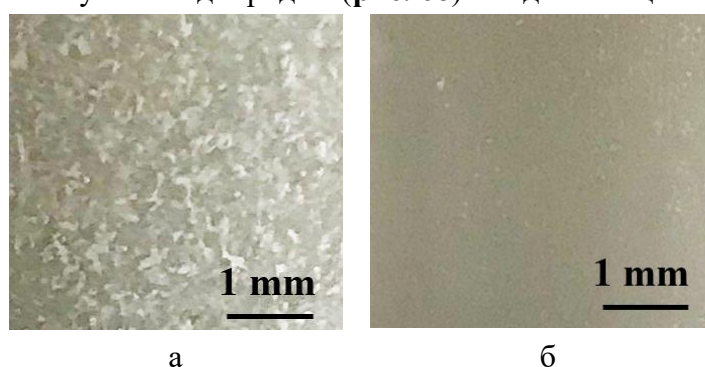
Сравнение результатов, приведенных на рис. 5 (а) и (б) показало принципиальное различие поведения композиций на основе ПАЦ ВВ и ПАЦ НВ. В случае ПАЦ ВВ, введение наполнителя приводит к уменьшению вязкости композиций по сравнению с вязкостью исходного раствора полимера. При этом увеличение доли МБ в системе приводит к закономерному снижению наибольшей ньютоновской вязкости, и при введении 2 масс. % МБ вязкость композиции понижается на порядок по сравнению с вязкостью исходного раствора ПАЦ ВВ. Таким образом, введение частиц МБ в полуразбавленный раствор ПАЦ ВВ приводит к ухудшению реологических свойств композиций.

В отличие от композиций, содержащих ПАЦ ВВ, введение в полуразбавленный раствор ПАЦ НВ частиц МБ приводило к закономерному увеличению наибольшей ньютоновской вязкости с ростом содержания МБ. Так, введение 5 масс. % МБ сопровождается повышением вязкости в 2 раза. Увеличение наибольшей ньютоновской вязкости свидетельствует о встраивании частиц МБ в полуразбавленный раствор ПАЦ НВ с образованием ПКК.

Результатом является формирование сетки, узлы которой стабилизированы как физическими зацеплениями макромолекул, так и связями полиэлектролит - коллоидная частица. Такое дополнительное структурирование композиций сопровождается улучшением их реологических свойств.

### **3.2.3. Седиментационная устойчивость композиций полианионная целлюлоза – микробарит**

Различие поведения систем на основе ПАЦ ВВ и ПАЦ НВ заметно уже в процессе приготовления композиций (рис. 6). Полученные нами композиции ПАЦ ВВ – МБ оказались седиментационно неустойчивыми, для них наблюдается отделение осадка. Причиной, очевидно, является флокулирующее действие цепей ПАЦ по отношению к частицам МБ. Процесс флокуляции хорошо виден на фотографии (рис. 6а), сделанной в процессе смешения компонентов. Совершенно иная картина наблюдается при введении МБ в раствор ПАЦ НВ. Полученные системы визуально однородны (рис. 6б) и седиментационно устойчивы.



**Рисунок 6.** Фотографии растворов композиций ПАЦ ВВ – МБ (а) и ПАЦ НВ – МБ (б) через 1 час после смешения, увеличение в 10 раз.

Объяснение обнаруженных отличий может заключаться в различном соотношении между длиной цепи полимера и размером коллоидных частиц. Согласно литературным данным, в случае, если длина цепи полимера меньше размера частицы, между макромолекулой и частицей возникает точечный контакт, которого недостаточно для образования комплекса. При большей длине цепи возможно образование двух типов ПКК. Первый тип, называемый компенсационным, характеризуется прилеганием макромолекулы к частице, причем с одной частицей могут связываться участки нескольких полимерных цепей, заполняя ее поверхность. Несвязанные же участки цепей полимера обеспечивают седиментационную и агрегативную устойчивость системы. Такие комплексы образуются, если длина макромолекулы примерно равна размеру частицы. Второй тип ПКК, называемый ламеллярным, стабилизирован за счет образования витков цепи полимера вокруг частицы. В случае, когда контурная длина цепи значительно превышает размер частицы, комплекс может включать несколько частиц, обвитых длинной цепочкой. Данная конформация может приводить к образованию нерастворимых комплексов, и в таком случае полимер действует как эффективный флокулянт по отношению к коллоидным частицам.

Контурная длина цепи составляет для ПАЦ НВ порядка 160 нм, а для ПАЦ ВВ приблизительно 1400 нм. Линейный размер частиц МБ соответствует 126 нм. Таким образом, контурная длина ПАЦ НВ примерно в 1.3 раза больше линейного размера частиц МБ,

следовательно, длины цепи ПАЦ НВ недостаточно для того, чтобы образовать витки вокруг частицы МБ. Такое соотношение длины цепи и размера частицы делает возможным образование комплекса, при этом предотвращает флокуляцию. В таком случае, взаимодействие цепей ПАЦ НВ с МБ сопровождается образованием комплекса первого типа, что приводит к получению седиментационно устойчивых композиций как в разбавленных, так и в полуразбавленных растворах. В свою очередь, контурная длина ПАЦ ВВ примерно в 11 раз больше линейного размера частиц МБ, а это означает, что такая цепочка способна обвиваться вокруг частиц МБ, а также связывать несколько частиц. В этом случае взаимодействие цепей ПАЦ ВВ с МБ приводит к образованию комплекса второго типа, в результате чего получаются седиментационно неустойчивые системы. Предположительное строение комплексов ПАЦ – МБ показано на **Схеме 1**.



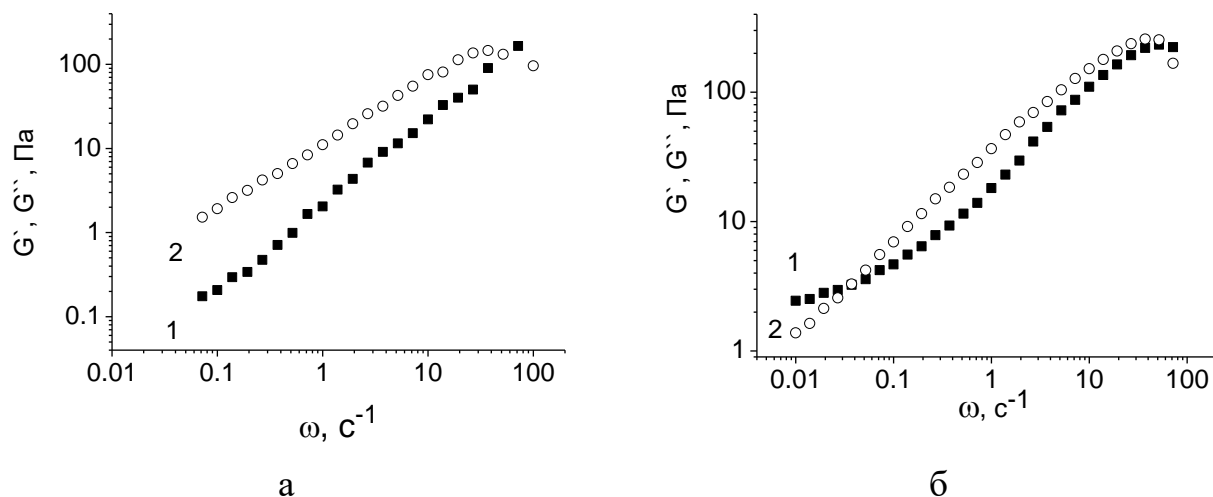
**Схема 1.** Предположительная схема строения комплексов ПАЦ НВ – МБ (а) и ПАЦ ВВ – МБ (б) в разбавленном растворе.

Важно отметить, что композиции на основе ПАЦ НВ демонстрируют седиментационную устойчивость в течение достаточно длительного времени, не менее двух суток. Такой временной интервал соответствует стандартным требованиям к устойчивости буровых растворов.

#### **3.2.4. Вязкоупругие свойства композиций полианионная целлюлоза – микробарит**

Вязкоупругие свойства полуразбавленных растворов ПАЦ и композиций ПАЦ – МБ исследованы методом ротационной реометрии. На **рис. 7а** представлены частотные зависимости модуля упругости и модуля потерь в логарифмических координатах для 5% водно-солевого раствора ПАЦ НВ. Величины обоих модулей возрастают с увеличением частоты, при этом  $G' < G''$  практически во всем частотном диапазоне, что соответствует вязкотекучему состоянию системы. В области высоких частот зависимости пересекаются, при этом частотная зависимость модуля потерь проходит через максимум, что соответствует началу перехода системы в высокоэластическое состояние. Для исследуемого раствора ПАЦ НВ модуль упругости  $G' \propto \omega^n$ , модуль потерь  $G'' \propto \omega^m$ , где  $n=1$ ,  $m=0,77$ .

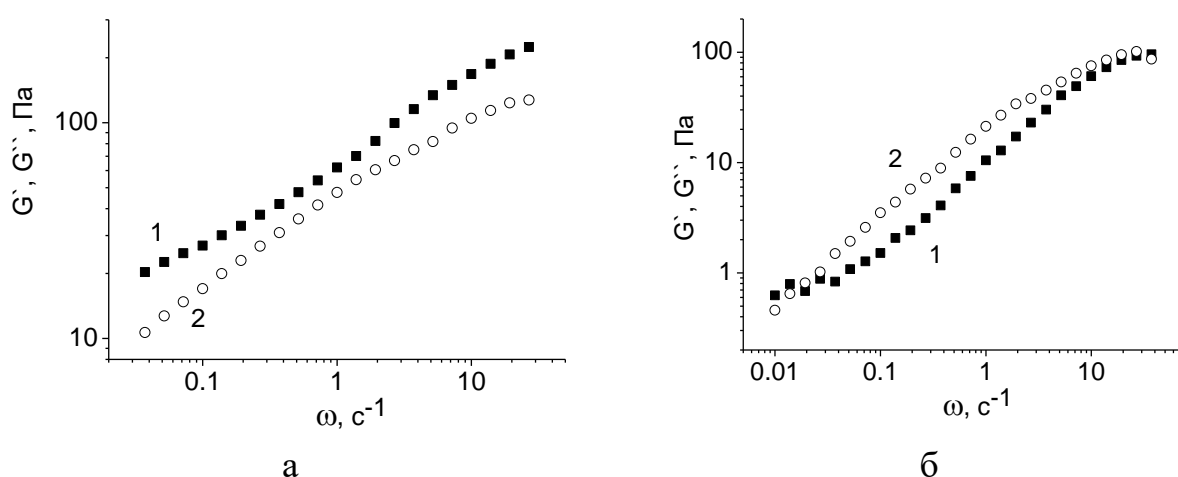
Введение в полуразбавленный раствор ПАЦ НВ добавок микробарита сопровождается ослаблением частотных зависимостей модуля упругости и модуля потерь:  $n=0,71$ ,  $m=0,56$  при 1 масс. % МБ, что свидетельствует о дополнительном структурировании систем (**рис. 7б**). Причиной является встраивание частиц МБ в сетку зацеплений полуразбавленного раствора ПАЦ с образованием ПКК.



**Рисунок 7.** Частотные зависимости модуля упругости  $G'$  (1) и модуля потерь  $G''$  (2) для ПАЦ НВ (а) и композиции ПАЦ НВ – МБ (б) содержащей 1 масс. % МБ. [ПАЦ НВ]=5 масс. %, [NaCl]=0.1 М,  $T=25^{\circ}\text{C}$ .).

Иная картина наблюдается для 2% раствора ПАЦ ВВ (**рис. 8а**). В этом случае во всем частотном диапазоне  $G' > G''$ , что характерно для упруго-вязкого тела. Частотные зависимости вязкости для ПАЦ ВВ:  $G' \propto \omega^{0,9}$ ,  $G'' \propto \omega^{0,66}$ . Введение в раствор ПАЦ ВВ добавок МБ приводит к кардинальному изменению свойств системы (**рис. 8б**), и для композиций ПАЦ ВВ – МБ модуль упругости становится меньше модуля потерь, аналогично композициям ПАЦ НВ – МБ, при этом частотная зависимость модуля упругости ослабевает до  $G' \propto \omega^{0,7}$ .

Кроме того, для всех растворов композиций ПАЦ – МБ на частотных зависимостях модуля упругости появляется низкочастотное плато, которое отсутствует у исходных растворов ПАЦ. Такие плато описаны в литературе для полиэлектролитных комплексов (в том числе, мы обнаружили его появление в исследованной нами модельной системе ПАК – ПСС) и систем полимер - наполнитель, и его принято связывать со структурированием системы и появлением предела текучести.



**Рисунок 8.** Частотные зависимости модуля упругости  $G'$  (1) и модуля потерь  $G''$  (2) для ПАЦ ВВ (а) и композиции ПАЦ ВВ – МБ (б) содержащей 1 масс. % МБ. [ПАЦ ВВ]=2 масс. %, [NaCl]=0.1 М,  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

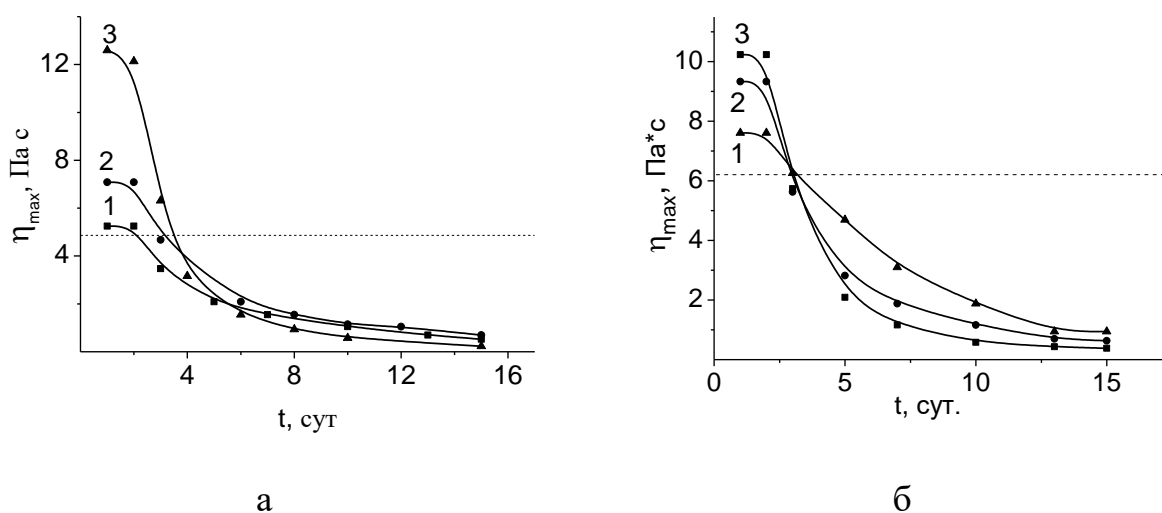
Важно отметить, что на зависимостях для модуля потерь низкочастотное плато не появляется. Это означает, что введение в систему наполнителя оказывает влияние в первую очередь на её упругие свойства.

Таким образом, можно сделать вывод, что комплексообразование в системе ПАЦ – МБ по-разному влияет на вязкоупругие свойства систем. Введение МБ в полуразбавленный раствор ПАЦ НВ приводит к получению более структурированных по сравнению с ПАЦ систем. В то же время раствор ПАЦ ВВ после добавления МБ остается структурированным, но образование ПКК приводит к существенному ослаблению его упругих свойств.

### 3.2.5. Влияние времени выдерживания на реологические свойства композиций полианионная целлюлоза – микробарит

Как было указано выше, композиции ПАЦ НВ – МБ в полуразбавленном режиме проявляют седиментационную устойчивость в течение двух – трех суток. Более длительное наблюдение показало, что по истечении этого периода начинается медленное осаждение концентрированной фазы. Процесс фазового разделения влияет на реологические свойства композиций. На **рис. 9а** приведены зависимости наибольшей ньютоновской вязкости от времени для бессолевых композиций различного состава (в системах с фазовым разделением измерялась вязкость супернатанта). Вязкость, а следовательно и структура сетки, остаются постоянными в течение двух суток, затем вязкость композиций экспоненциально уменьшается.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что в композициях ПАЦ НВ – МБ с течением времени происходит структурная перестройка, в процессе которой образуются седиментационно неустойчивые ПКК, выделяющиеся в концентрированную фазу. Об осаждении именно ПКК, а не несвязанного с полимером МБ, свидетельствует тот факт, что в процессе фазового разделения вязкость супернатанта становится существенно меньше вязкости исходного раствора ПАЦ концентрации 5% (горизонтальная пунктирная линия на рис. 9а). Следовательно, концентрация ПАЦ в супернатанте уменьшается, а это означает, что часть макромолекул, совместно с частицами МБ, переходит в концентрированную фазу.

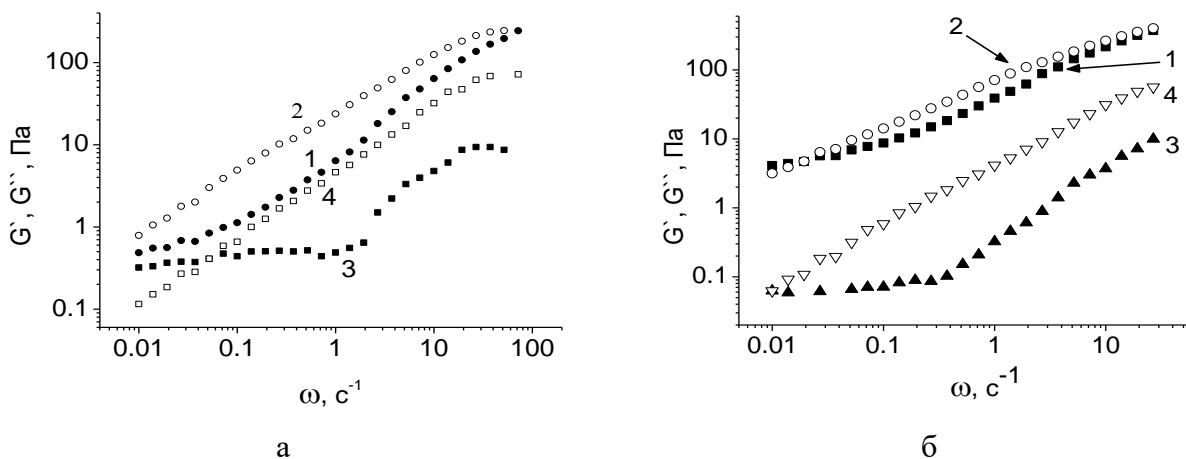


**Рисунок 9.** Зависимости наибольшей ньютоновской вязкости  $\eta_{\max}$  от времени  $t$  для бессолевых (а) и водно-солевых (б) композиций ПАЦ НВ – МБ, содержащих 0.1 (1), 1 (2) и 5 (3) масс. % МБ. [ПАЦ]=5 масс. %,  $T=25^{\circ}\text{C}$ . [NaCl]=0 (а) и 0.1M (б).

Процесс перестройки структуры композиции с образованием нерастворимого ПКК занимает достаточно длительное время, поскольку в полуразбавленном растворе механизм диффузии полимерных цепей рептационный, и для «распутывания» сетки требуется достаточно длительное время.

Как правило, добавление минеральных солей оказывает существенное влияние на процессы фазового разделения в растворах полиэлектролитов и ПКК на их основе. Однако в исследуемых в данной работе системах введение добавок NaCl вплоть до концентрации 0.1M не сопровождается изменением агрегативной устойчивости композиций (рис. 9б). Сравнение данных для бессолевых и водно-солевых сред показывает, что в обоих случаях период сохранения исходных реологических свойств составляет двое суток, а выход на стационарные значения вязкости в процессе выделения осадка занимает примерно две недели. Полученный результат важен с практической точки зрения, поскольку буровые растворы используются в средах с различным содержанием солей, в зависимости от условий конкретного месторождения.

Поскольку в процессе фазового разделения нерастворимый комплекс ПАЦ – МБ выпадает в осадок, реологические свойства композиций в таких системах определяются составом и структурой супернатанта. Значительное падение вязкости супернатанта по сравнению с вязкостью исходного раствора ПАЦ позволяет предположить, что по окончании фазового разделения все частицы МБ оказываются в концентрированной фазе, а супернатант представляет собой раствор избыточной ПАЦ, не включенной в комплекс. Однако данные ротационной реометрии показывают, что длительное время выдерживания композиций, как в водной, так и в водно-солевой среде приводит к появлению значительно более выраженного и протяженного плато на частотных зависимостях модуля упругости (рис. 10).



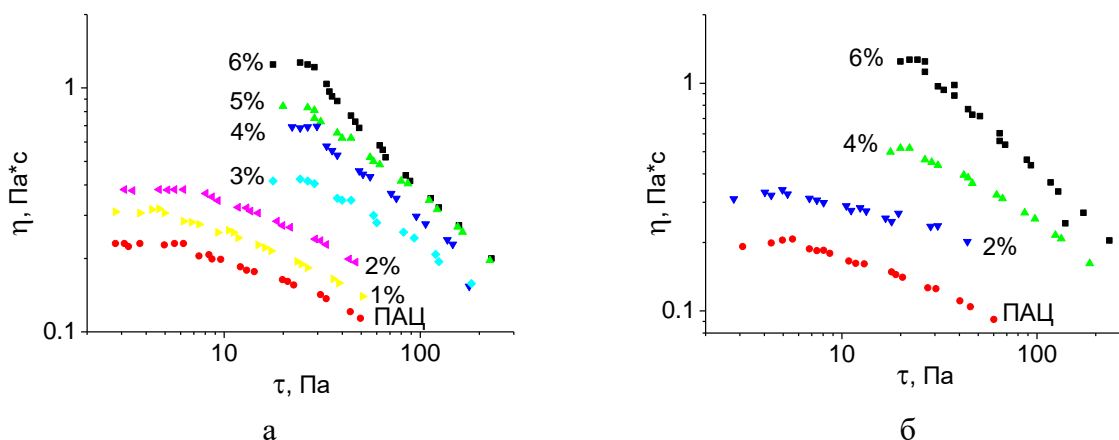
**Рисунок 10.** Частотные зависимости модуля упругости  $G'$  (1, 3) и модуля потерь  $G''$  (2, 4) для композиции ПАЦ НВ – МБ на 3-й (1, 2) и 10-й (3, 4) день после приготовления.  $[ПАЦ] = 5$  масс. %,  $[МБ] = 5\%$  масс.  $T=25^{\circ}C$ .  $[NaCl]=0$  (а) и 0.1 М (б).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что супернатант содержит оба компонента, и со временем трехмерная структура композиции заметно упрочняется. Таким образом, структурная перестройка композиций приводит к наиболее эффективному связыванию цепей ПАЦ НВ с частицами МБ. Важно отметить, что на частотных зависимостях модуля потерь в процессе длительного выдерживания плато не появляется. Это означает, что основное влияние образование комплекса оказывает не на вязкие, а на упругие свойства композиций.



### 3.3. Композиции полианионная целлюлоза – бентонит

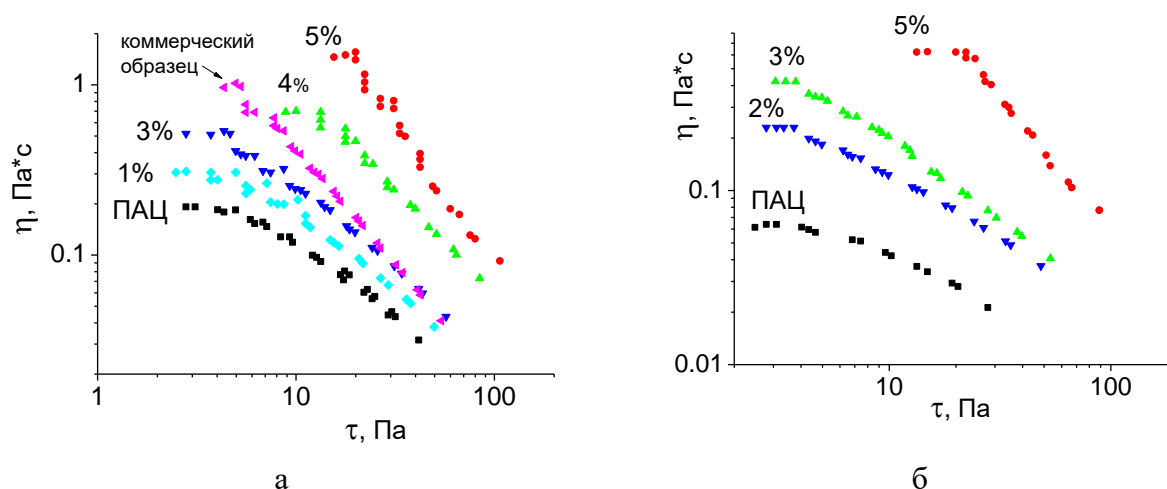
В отличие от описанных выше композиций ПАЦ – микробарит, композиции ПАЦ – бентонит оказались стабильными в течение длительного времени (не менее месяца) как в водной, так и в водно-солевой среде. На **рис. 11** представлены кривые течения композиций различного состава на основе ПАЦ НВ в водных и водно-солевых средах.



**Рисунок 11.** Кривые течения водных (а) и водно-солевых (б) растворов ПАЦ НВ и композиций ПАЦ НВ - бентонит. [ПАЦ] = 2.5 масс. %,  $T=25^{\circ}\text{C}$ . [NaCl]=0 (а) и 0.1 М (б). Числа у кривых показывают концентрацию бентонита (масс. %).

Полученные данные показывают, что в полуразбавленном режиме с зацеплениями как растворы ПАЦ без наполнителя, так и композиции являются структурированными системами. Введение бентонита приводит к значительному увеличению вязкости, причиной которого является дополнительное структурирование за счет образования седиментационно устойчивого ПКК.

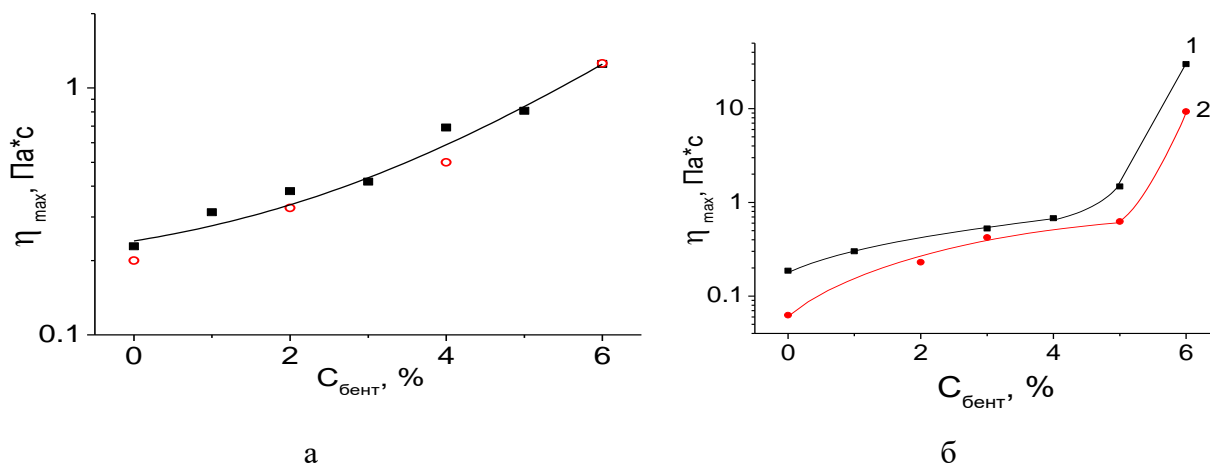
Добавление бентонита в полуразбавленные растворы ПАЦ ВВ приводит к результатам, кардинально отличающимся от данных, полученных для систем ПАЦ ВВ – МБ. Как было показано выше, добавка МБ приводит к закономерному снижению наибольшей ньютоновской вязкости композиций (см. рис. 5а). Анализ же кривых течения композиций ПАЦ ВВ – бентонит показывает, что введение бентонита приводит к значительному росту вязкости (**рис. 12**), что свидетельствует о дополнительном структурировании композиций по сравнению с исходным раствором полимера.



**Рисунок 12.** Кривые течения водных (а) и водно-солевых (б) растворов ПАЦ ВВ и композиций ПАЦ ВВ – бентонит различного состава. [ПАЦ] = 0.5 масс. %,  $T=25^{\circ}\text{C}$ . [NaCl]=0 (а) и 0.1 М (б).

Числа у кривых показывают концентрацию бентонита (масс. %). Для сравнения на рис. (а) приведена также кривая течения коммерческого бурового раствора.

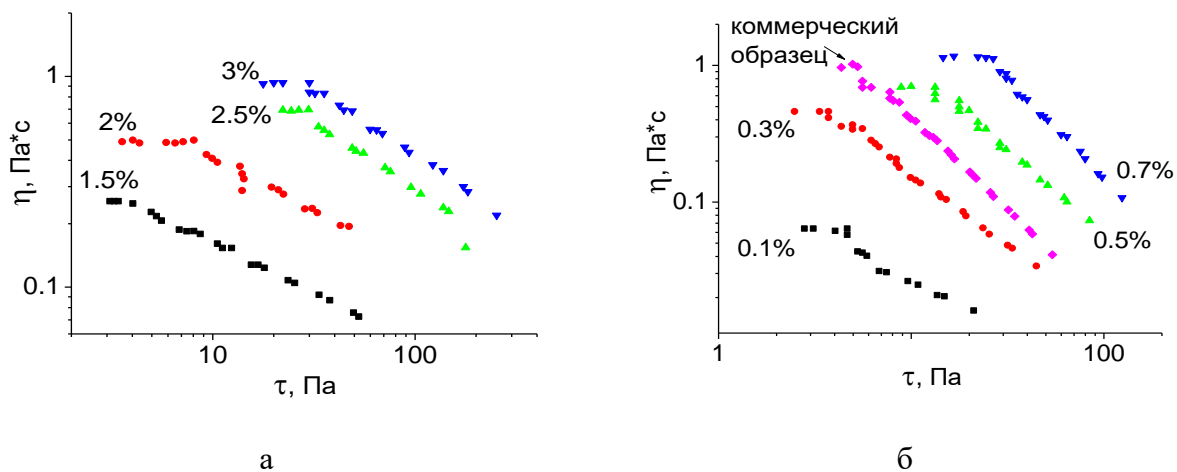
Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от содержания бентонита в композициях на основе ПАЦ НВ (рис. 13а) как для водных бессолевых, так и для водно-солевых (0.1М NaCl) растворов носит экспоненциальный характер, причем значения вязкости композиций одинаковых составов в присутствии и в отсутствие соли совпадают в пределах погрешности измерений. Аналогичные зависимости для композиций на основе ПАЦ ВВ (рис. 13б) имеют более сложный вид.



**Рисунок 13.** Зависимости наибольшей ньютоновской вязкости  $\eta_{max}$  композиций ПАЦ НВ – бентонит (а) и ПАЦ ВВ – бентонит (б) от концентрации бентонита  $C_{бент}$  в водных (1) и водно-солевых (2) растворах. [ПАЦ] = 2.5 масс. % (а) и 0.5 масс. % (б),  $T=25^{\circ}C$ .

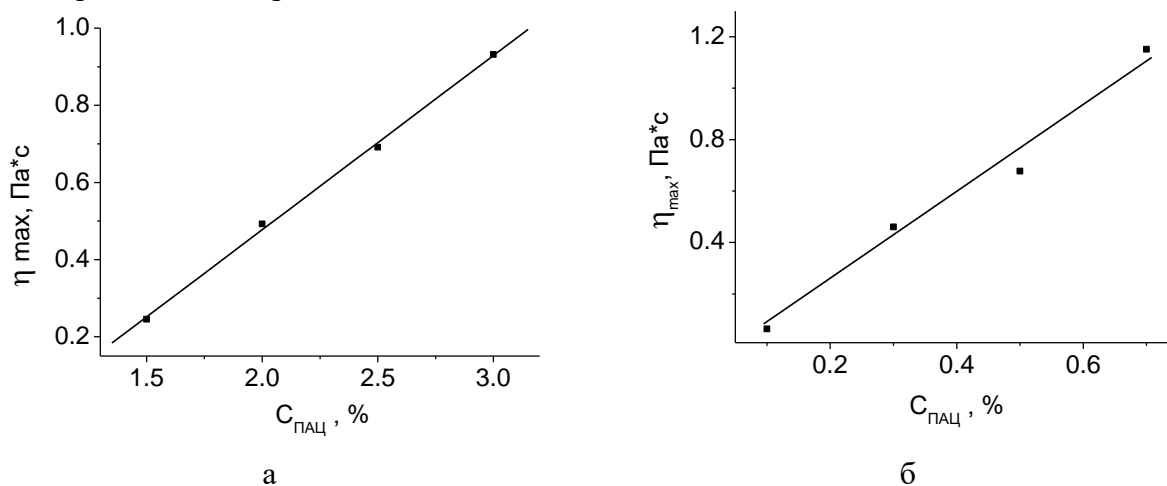
Увеличение концентрации частиц бентонита в системе вызывает сначала медленный рост наибольшей ньютоновской вязкости вплоть до значений концентрации бентонита порядка 4,5-5%, затем, при концентрации наполнителя 5% и выше наблюдается резкий рост вязкости вплоть до значений, превышающих вязкость исходных растворов ПАЦ ВВ на два порядка. Причиной таких изменений реологических свойств может быть тот факт, что начиная с некоторой концентрации бентонита происходит структурирование полуразбавленного раствора по всему объему за счет взаимодействия длинных цепочек ПАЦ ВВ с частицами бентонита. Важно отметить, что для растворов ПАЦ НВ в аналогичном диапазоне концентраций наполнителя подобного скачка не наблюдается (рис. 13а). Данное отличие может объясняться тем, что в случае ПАЦ НВ длины макромолекул недостаточно для того, чтобы связать несколько частиц и, за счет «проходных цепей», структурировать раствор как целое.

Влияние концентрации полимерного компонента на реологические свойства композиций ПАЦ – бентонит показано на рис. 14. Видно, что увеличение концентрации полимера как в случае ПАЦ НВ, так и в случае ПАЦ ВВ приводит к росту вязкости композиций.



**Рисунок 14.** Влияние концентрации полимера на кривые течения композиций ПАЦ НВ – бентонит (а) и ПАЦ ВВ – бентонит (б) в водных бессолевых растворах. Числа у кривых показывают концентрацию ПАЦ (масс. %). Концентрация бентонита 4 масс. %,  $T=25^{\circ}\text{C}$ . Для сравнения на рис. (б) приведена также кривая течения коммерческого бурового раствора.

При этом наибольшая ньютоновская вязкость композиций при фиксированной концентрации бентонита линейно возрастает с ростом концентрации полимера как в случае ПАЦ НВ, так и в случае ПАЦ ВВ (**рис. 15**). Таким образом можно сделать вывод, что более сильное влияние на структурирование полуразбавленных растворов оказывает бентонит, и его концентрацию выгодно варьировать, чтобы добиться значительного изменения вязкости. В свою очередь, для более тонкой регулировки реологических свойств композиции рационально варьировать концентрацию полимера.

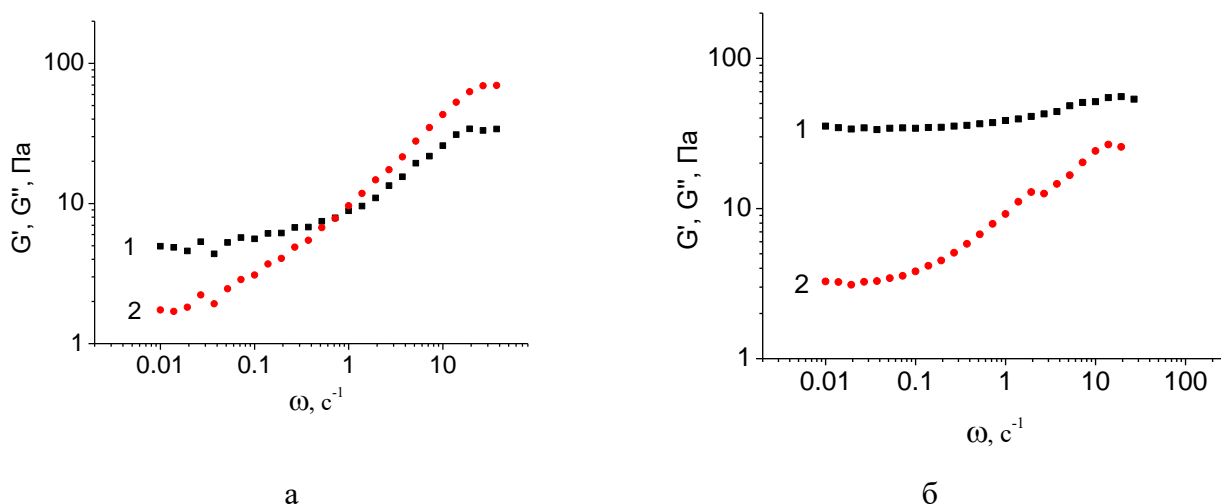


**Рисунок 15.** Зависимости наибольшей ньютоновской вязкости  $\eta_{\max}$  композиций ПАЦ – бентонит от концентрации ПАЦ НВ (а) и ПАЦ ВВ (б) в водных бессолевых растворах. Концентрация бентонита 4 масс. %,  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

Как правило, на практике, при приготовлении буровых растворов на основе ПАЦ, в композиции дополнительно вводят ксантановую камедь для увеличения вязкости. В качестве примера на рис. 12 (а) и 14 (б) приведена также кривая течения одного из промышленных буровых растворов, любезно предоставленного нефтесервисной буровой компанией Акрос. Сравнение вязкостей композиций различного состава с вязкостью бурового раствора показывает, что изменение концентрации ПАЦ и содержания бентонита в системе позволяет

достичь требуемых реологических свойств без использования ксантана. Поскольку рыночная стоимость ксантана выше стоимости ПАЦ, предложенный нами подход экономически выгоден.

Результаты изучения вязкоупругих свойств композиций ПАЦ – бентонит приведены на **рис. 16**.



**Рисунок 16.** Зависимости модуля упругости  $G'$  (1) и модуля потерь  $G''$  (2) от частоты  $\omega$  для композиций ПАЦ HV – бентонит (а) и ПАЦ ВВ – бентонит (б) в водно-солевой среде. [ПАЦ HV] = 2.5 масс. %, [ПАЦ ВВ] = 0.5 масс. %, [бентонит] = 6 масс. %, [NaCl] = 0.1 М,  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

Для композиций на основе ПАЦ HV (**рис. 16а**) в области высоких частот модуль упругости меньше модуля потерь, при этом оба модуля уменьшаются с падением частоты, что характерно для систем в вязкотекучем состоянии. В свою очередь, в низкочастотной области модуль упругости становится выше модуля потерь, а также наблюдается плато для модуля упругости и тенденция к выходу на плато модуля потерь, что является характерным признаком структурирования для наполненных полимерных систем.

Для композиций на основе ПАЦ ВВ (**рис. 16 б**) во всем исследованном частотном диапазоне модуль упругости выше модуля потерь. Это означает, что композиции проявляют свойства упруго-вязких тел, что отличает данные системы как от композиций ПАЦ HV – бентонит, так и от всех композиций, содержащих микробарит. Для модуля упругости наблюдается плато практически во всей частотной области, а модуль потерь выходит на плато в области низких частот, что говорит о сильном структурировании, а также о том, что в данном случае комплексообразование влияет как на упругие, так и на вязкие свойства растворов композиций. Таким образом, именно ПАЦ ВВ и бентонит являются наиболее эффективными структурообразователями в исследованных системах.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые показано, что между компонентами системы полианионная целлюлоза – микробарит происходит образование полимер-коллоидных комплексов как в водной, так и в водно-солевой среде.
2. Впервые установлено влияние добавок микробарита на реологические свойства полуразбавленных растворов полианионной целлюлозы. Показано, что композиции на основе микробарита и короткоцепной низковязкой полианионной целлюлозы представляют собой структурированные системы с повышенной вязкостью, что обуславливается встраиванием частиц микробарита в сетку зацеплений целлюлозы. Композиции на основе длинноцепной высоковязкой полианионной целлюлозы характеризуются ухудшением комплекса вязкоупругих свойств (уменьшение вязкости на порядок, понижение модуля упругости).
3. Показано, что реологические характеристики композиций низковязкая полианионная целлюлоза – микробарит постоянны в течение как минимум суток после приготовления, при этом присутствие низкомолекулярной соли не влияет на агрегативную и седиментационную устойчивость смесей. При более длительном хранении вязкость и модуль упругости композиций уменьшаются в связи с выделением осадка и достигают равновесных значений в течение 10 – 15 суток.
4. Установлено, что добавление бентонита к полуразбавленным растворам как короткоцепной низковязкой полианионной целлюлозы, так и длинноцепной высоковязкой полианионной целлюлозы приводит к их дополнительному структурированию, что проявляется в значительном росте наибольшей ньютоновской вязкости (в 5 раз для низковязкой и в 100 раз для высоковязкой полианионной целлюлозы при содержании бентонита 6 масс. %), а также в появлении плато на частотных зависимостях модуля упругости и модуля потерь. Получение композиций с заданными реологическими свойствами возможно как за счет варьирования содержания бентонита (1 – 6 масс. %), так и путем изменения концентрации целлюлозы (0.1 – 3 масс. %).

### Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых по базе Web of Science, а также изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.7. **Высокомолекулярные соединения, химические науки:**

1. Litmanovich E.A., Kotova E.V., Efremov V.V. / Dilute-semidilute regime crossover in aqueous solutions of poly(acrylic acid)-sodium poly(styrene sulfonate) mixtures // Colloid and Polymer Science – 2018. – V. 297. – P. 371–385. DOI: 10.1007/s00396-018-4429-1

(IF = 2.434, Web of Science 2021)

0.875 печатных листов

**Авторский вклад – 1/4**

2. Litmanovich E.A., Efremov V.V. / Rheological Properties of Poly(acrylic acid) Complexes with Poly(sodium styrenesulfonate) in Semidilute Aqueous Solutions // Polymer Science, Ser. A.– 2019.– V.61. – № 6. – P. 743–753. DOI: 10.1134/S0965545X19060051 (IF = 1.382, Web of Science 2021)

(Русская версия: Литманович Е.А., Ефремов В.В. / Реологические свойства комплексов полиакриловой кислоты с полистиролсульфонатом натрия в полуразбавленных водных растворах // Высокомолек. Соед. Сер. А. – 2019. – Т. 61. – № 6. – С. 491–502). **DOI: 10.1134/S2308112019060051 (IF = 1.352, РИНЦ 2021)**

0.625 печатных листов

**Авторский вклад – 1/2**

3. Litmanovich E.A., Efremov V.V., Efimova A.A., Zezin S.B. / Rheological Properties and Sedimentation Stability of Polyanionic Cellulose-Microbarite Compositions in Aqueous Medium // Polymer Science. Ser. B. – 2021. –V. 63.– № 6. –P. 894 – 904. **DOI: 10.1134/S1560090421060166 (IF = 1.023, Web of Science 2021)**

(Русская версия: Литманович Е.А., Ефремов В.В., Ефимова А.А., Зезин С.Б. / Реологические свойства и седиментационная устойчивость композиций полианионная целлюлоза – микробарит в водной среде // Высокомолек. Соед. Сер. Б.–2021.– Т. 63.– № 6. –С. 509–520. **DOI: 10.31857/S2308113921060164 (IF = 1.010, РИНЦ 2021)**

0.625 печатных листов

**Авторский вклад – 1/2**

4. Efremov V.V., Karpushkin E.A., Litmanovich E.A. / The Effect of Microbarite Additive on Rheological Properties of Semidilute Aqueous-Saline Solutions of Polyanionic Cellulose // Polymer Science. Ser. A. – 2022. –V. 64.– № 3. –P. 208 – 219. **DOI: 10.1134/s0965545x22030105 (IF = 1.382, Web of Science 2021)**

(Русская версия: Ефремов В.В., Карпушкин Е.А., Литманович Е.А. / Влияние добавок микробарита на реологические свойства полуразбавленных водно-солевых растворов полианионной целлюлозы // Высокомолек. Соед. Сер. А.–2022.– Т. 64.– № 3. –С. 187–199. **DOI: 10.31857/S2308112022030105 (IF = 1.352, РИНЦ 2021)**

0.75 печатных листов

**Авторский вклад – 3/4**

**Иные публикации: Тезисы докладов на научных конференциях:**

1. Ефремов В.В., Лосева Е.М., Литманович Е.А. Взаимодействие полиакриловой кислоты с полистиролсульфонатом натрия в разбавленных и полуразбавленных растворах. VII Всероссийская Каргинская конференция "Полимеры-2017", Москва, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, 13-17 июня 2017. Сборник тезисов, С. 314.
2. Ефремов В.В., Литманович Е.А. Смеси полистиролсульфоната натрия с неионизованной полиакриловой кислотой в разбавленных и полуразбавленных водных растворах. XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018», Москва, Россия, 9-13 апреля 2018. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2018. ISBN 978-5-317-05800-5.
3. Ефремов В.В., Литманович Е.А. Структурирование в системе полианионная целлюлоза—микробарит—вода. XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», секция «Химия», Москва, Россия, 8-12 апреля 2019. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2019. ISBN 978-5-317-06100-5.
4. Ефремов В.В., Литманович Е.А. Влияние добавок микробарита на реологические свойства полуразбавленных растворов полианионной целлюлозы. Восьмая Всероссийская Каргинская конференция. Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ. «Полимеры — 2020», химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Россия, 9-13 ноября 2020. Сборник тезисов, С. 441. ISBN: 978-5-6043721-3-5.
5. Ефремов В.В., Литманович Е.А. Комплексообразование в системе полианионная целлюлоза – микробарит и его влияние на реологические свойства полуразбавленных растворов композиций. Зезинская школа-конференция для молодых ученых «Химия и физика полимеров», Москва, Россия, 11-13 ноября 2021. Сборник тезисов Зезинской школы-конференции для молодых ученых Химия и физика полимеров. — М.: Москва, 2021.

## **СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ:**

**ПКК** – полимер-коллоидные комплексы

**ПАЦ НВ** – низковязкая (короткоцепная) полианионная целлюлоза

**ПАЦ ВВ** – высоковязкая (длинноцепная) полианионная целлюлоза

**МБ** – микробарит (наночастицы сульфата бария)

**E558** – бентонит марки E558

**C\*** – концентрация кроссовера

**C<sub>e</sub>** – концентрация образования сетки зацеплений

**η<sub>уд</sub>** – удельная вязкость

**η** – динамическая вязкость

**η<sub>max</sub>** – наибольшая ньютоновская вязкость

**ДРС** – динамическое светорассеяние

**G'** – модуль упругости

**G''** – модуль потерь