

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
Химический факультет

На правах рукописи

Ефремов Владислав Владимирович



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

1.4.7. Высокомолекулярные соединения,
химические науки

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
доцент Литманович Е.А.

Москва – 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. Литературный обзор.....	10
1.1. Карбоксиметилцеллюлоза: получение, свойства, применение	10
1.1.1. Карбоксиметилцеллюлоза в текстильной промышленности.....	14
1.1.2. Карбоксиметилцеллюлоза в пищевой промышленности	16
1.1.3. Карбоксиметилцеллюлоза для очистки сточных вод	18
1.1.4. Использование карбоксиметилцеллюлозы в биологии и медицине	20
1.2. Особенности и области применения полианионной целлюлозы.....	22
1.3. Концентрационные режимы растворов полиэлектролитов	25
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть.....	32
2.1. Объекты исследования и их характеристики.....	32
2.2. Методы исследования	37
ГЛАВА 3. Результаты и обсуждение	41
3.1. Структурирование в полуразбавленных растворах полиэлектролитов и полиэлектролитных комплексов.....	41
3.1.1. Концентрационные режимы растворов ПАЦ.....	41
3.1.2. Модельная система на основе гибкоцепных полиэлектролитов	47
3.2. Композиции ПАЦ – микробарит.....	58
3.2.1. Динамическое светорассеяние и лазерный микроэлектрофорез.....	58
3.2.2. Ротационная вискозиметрия	62
3.2.3. Седиментационная устойчивость композиций полианионная целлюлоза – микробарит	64
3.2.4. Вязкоупругие свойства композиций полианионная целлюлоза – микробарит.....	67
3.2.5. Влияние времени выдерживания на реологические свойства композиций полианионная целлюлоза – микробарит	71
3.3. Композиции полианионная целлюлоза – бентонит.....	75
ВЫВОДЫ	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	90
Основные итоги выполненного исследования.....	91
Рекомендации по использованию полученных результатов.....	93
Перспективы дальнейшей разработки темы.....	94
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	95
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	96

ВВЕДЕНИЕ

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 и 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 использовались 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 низковязкой полианионной целлюлозой, и ламеллярного с длинноцепной высоковязкой 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 высоковязкой полианионной целлюлозы добавляется микробарит, является нежелательным в связи с флокулирующим действием полимера на коллоидную дисперсию. В системах на основе полианионной целлюлозы 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 полианионной целлюлозы.

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, потенциметрическое 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. Вязкоупругие свойства полуразбавленных растворов полианионной целлюлозы зависят от добавок бентонита; 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.

ГЛАВА 1. Литературный обзор

1.1. Карбоксиметилцеллюлоза: получение, свойства, применение

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) – химическая производная целлюлозы, в которой к гидроксильным группам мономерных звеньев глюкозы присоединяется карбоксиметильная группа ($-\text{CH}_2\text{COOH}$) (схема 1). КМЦ была впервые получена в 1918 году немецким химиком Янсеном [1]. Оригинальная методика Янсена впоследствии была улучшена Чоудури и Хепплером [2]. Как правило, КМЦ в промышленности используется в виде натриевой соли, однако, помимо нее известны также соли калия, аммония, свинца, меди, ртути, алюминия, никеля и трехвалентного железа [2]. КМЦ обладает хорошей растворимостью в воде, что способствует ее использованию в качестве полимерных добавок в различных областях промышленности (например, в пищевой промышленности, при производстве моющих средств, косметики, фармацевтической продукции, текстиля, бумаги, клея, керамики) [2,3,4].

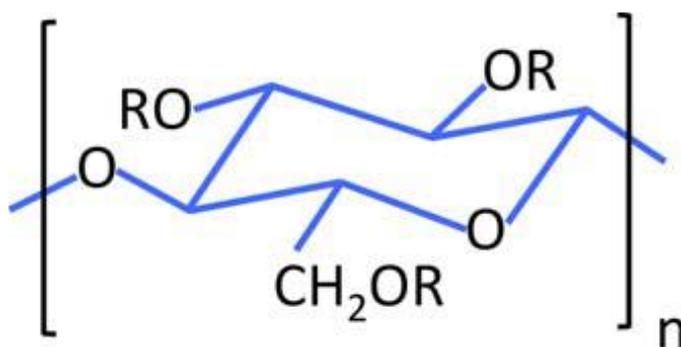


Схема 1. Общая формула полианионной целлюлозы, где $R=H$, либо CH_2COONa .

Как правило, КМЦ получают в виде натриевой соли в результате реакции целлюлозы с монохлорацетатом натрия (реакция Вильямсона) [5]. Синтез КМЦ включает в себя два этапа. На первом этапе целлюлоза обрабатывается NaOH , давая активированную щелочную целлюлозу. Затем активированная щелочная целлюлоза вступает в реакцию с

монохлорацетатом натрия на следующей стадии (**схема 2**). [6] Полученный продукт характеризуется степенью замещения (**СЗ**), которая соответствует среднему количеству карбоксиметилнатриевых групп на одно мономерное звено целлюлозы. Поскольку каждое звено целлюлозы имеет на себе по три функциональных группы, СЗ может изменяться от 0 до 3, то есть от незамещенной целлюлозы до полимера с полностью замещенными реакционноспособными гидроксильными группами. СЗ является важнейшей характеристикой, определяющей комплекс свойств (растворимость, эмульгируемость, свойство загущения, кислотостойкость, вязкость, стабильность и солеустойчивость) и области практического применения КМЦ [7]. Так например КМЦ полностью нерастворима, но набухает в воде при значениях СЗ 0,4 и менее [8]. Начиная с СЗ 0,4 и выше, растворимость КМЦ в воде увеличивается по мере роста СЗ [9]. Кроме того было показано, что начиная с СЗ 1 КМЦ теряет кристалличность и характеризуется более равномерным распределением карбоксиметилнатриевых групп по цепи полимера [9, 10]. Получаемые в промышленности образцы КМЦ как правило обладают СЗ от 0,4 до 1,5 [11].

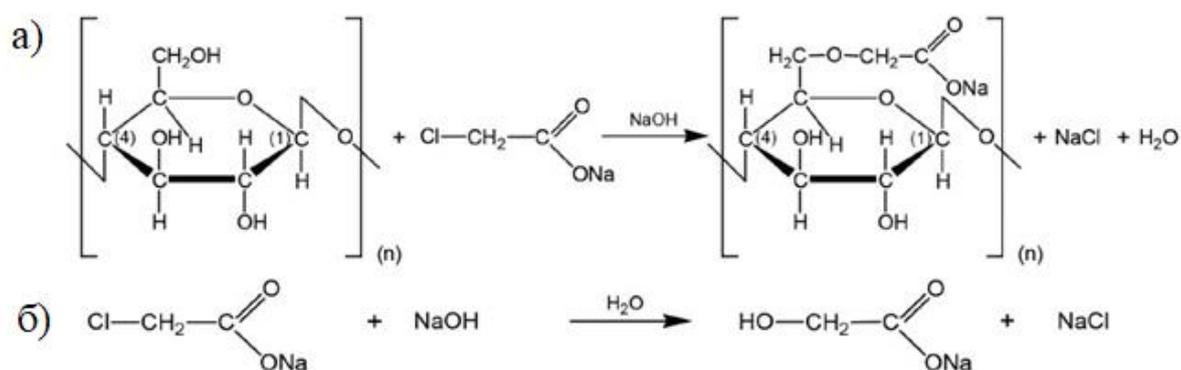


Схема 2. Реакция получения карбоксиметилцеллюлозы (а) и побочная реакция карбоксиметилирующего агента (б).

В обычно используемых условиях реакции группы ОН в положении С₃, как сообщается, обладают самой низкой реакционной способностью, в то время как для позиций С₄ и С₆ реакционная способность почти одинакова.

Даже если метод, обычно используемый для синтеза КМЦ, не дает преимущественного замещения свободных гидроксильных групп в одном из доступных положений, существуют методы с участием защитных групп в неводных растворителях [12].

С самого начала производства КМЦ чаще всего использовались наземные источники целлюлозы. Однако наличие примесей других компонентов таких как лигнин, пектин и минералы снижает степень содержания целлюлозы и требует избыточных затрат энергии, а также затрат на удаление примесей с чрезмерными затратами на обработку сырья. Следовательно, использование классических наземных источников целлюлозы в производстве КМЦ теряет приоритет в силу их ограниченной доступности и дороговизны, а также дорогостоящих этапов предварительной обработки. Многие исследователи сообщили об умеренном процентном содержании целлюлозы (31 ~ 60%) в многочисленных побочных продуктах и отходах сельского хозяйства, таких как фруктовые кожуры, соломка, кукурузные початки, листья и т. д. [13]. Таким образом, зарождающийся интерес в последние годы вызывает использование этих материалов в коммерческом производстве КМЦ для различного применения, согласно свойствам полученных образцов КМЦ. Стоит упомянуть что синтезированные КМЦ из различных прекурсоров растительного или сельскохозяйственного происхождения могут не иметь сходных физико-химических или морфологических характеристик (например, СЗ, реологические свойства, вязкость, водо- и маслоудерживающая способность и т. д.). Следовательно, их целевые области применения могут отличаться друг от друга. Кроме того, КМЦ была получена из хлопковых волокон, которые на 95% состоят из целлюлозы [14].

Существенным преимуществом прекурсоров на растительной основе является их высокая доступность в различных регионах по всему миру. По сравнению с коммерческими источниками КМЦ (такими как древесины), они

более доступны в других регионах мира по незначительной цене, или иногда даже бесплатно. Например, Минакши и др. [15] сообщили о стебле банана как потенциальном источнике целлюлозы. Несколькими годами позже, Адинуграха и сотр. [16] синтезировали КМЦ технической чистоты 98,23% из этих сельскохозяйственных отходов. В следующем году Пушпамалар и сотр. [17] продемонстрировали легкость синтеза КМЦ из саговых огородов, являющихся отходами и побочными продуктами различных пищевых производств.

Примечательно, что в зависимости от источника целлюлозы КМЦ и процедуры синтеза, значение СЗ КМЦ варьируется в широких пределах. Например, на основе разных источников, полученные значения СЗ при оптимальных условиях составляют: 0,17 (плод *Musa paradisiaca*); 0,28 (стебель *Musa parasidiaca*); 0,29 (волокно масличной пальмы); 0,31 (пальмоядровая лепешка); 0,33 (стебель *Tithonia diversifolia*); 0,35 (*M. sinensis*); 0,3–0,4 (хлопковое волокно); 0,51 (водоросли); 0,67 (жом сахарной свеклы); 0,76 (*C. papugus*); 0,80 (*E. crassipes*); 0,82 (отходы саго); 0,87 (кожура дуриана); 1,07 (офисная макулатура); 2,39 (листья кукурузы); 1,21 (использованные одноразовые бумажные стаканчики); 1,76 (водяной гиацинт); 2,41 (кукурузная шелуха) [18-25]. С другой стороны, методы синтеза, имеющие широкий диапазон концентраций реагентов (NaOH, МХУК) или температуру и время реакции, существенно влияют на значения СЗ. В частности, значение СЗ можно точно настроить с помощью концентрации реагентов, таких как изобутанол, этанол, NaOH и этерифицирующий агент (МХУК). Например, в зависимости от изменяющейся концентрации NaOH: В. Пушпамалар [17]; П. Рахтанапун и другие. [26]; А. Х. Сапутра и др. [25]; М. С. Ясмин и другие. [27]; и Ибикунле и другие. [28] сообщили о диапазоне СЗ: 0,51–0,82 (для отходов саго); 0,56–0,87 (для корки дуриана); 0,14–1,76 (для водяного гиацинта); 0,1–2,41 (для кукурузной шелухи); и 0,15–0,93 (для скорлупы семян африканской

звездочки) соответственно. Более высокое значение СЗ было определено в основном при 30% NaOH [26, 28].

1.1.1. Карбоксиметилцеллюлоза в текстильной промышленности

На протяжении многих лет различные загустители на основе полисахаридов широко использовались в текстильной печати с использованием различных видов красок и тканей, таких как гуаровая камедь, тамаринд, кукурузный крахмал, крахмал тапиоки и т. д. КМЦ используются как очень эффективный загуститель в красках и текстильных лаках для лучшего водопоглощения. Например, КМЦ, синтезированная из лигноцеллюлозных отходов, использовалась в качестве загустителя в красителях для текстильной печати [29]. Регулировка загущающей способности красителей в чанах контролирует надлежащую вязкость для получения краски хорошего качества. КМЦ также может удерживать частицы красителя в области печати вместе с другими реагентами. Кроме того, КМЦ способствует лучшему связыванию красителей с текстильными образцами. Фангфанг и сотр. [30] сообщают о реологических свойствах и характеристиках КМЦ в качестве загустителя высокой плотности в случае печати качественными реактивными красителями. Основываясь на высокой вязкости и пленкообразующих свойствах, КМЦ предложена для использования для многих целей в текстильной промышленности. Благодаря растворимости в воде, она настоятельно рекомендуется для использования в печатных пастах и смазках. Кроме того, в текстильных тканях неочищенная КМЦ играет важную роль и действует в качестве проклейки для нитей, пряжи и других текстильных материалов. Низкая токсичность, биосовместимость, растворимость в воде и простота удаления с помощью моющих средств повышает ее приоритет при применении в области проклейки текстиля. Например, композиты на основе КМЦ и крахмала действуют как проклеивающие агенты в хлопчатобумажных тканях или пряжах [31]. КМЦ действует как добавка, увеличивающая адгезию крахмала

к хлопку и хлопковым смесям. Более того, КМЦ часто применяется к текстилю в качестве проклеивающего агента в виде КМЦ-поливинилового спирта, КМЦ-пропил метакрилата и др. [32]. Кроме того, в шелковых тканях КМЦ применяется для предварительной обработки и в качестве выравнивающего агента для улучшения стойкости цвета и регулировки разницы в цвете при цифровой печати. В течение текстильной печати, КМЦ контролирует стойкость цвета и вязкость смеси других агентов и повышает гидрофильность и проницаемость красителя [33], что обеспечивает лучшую резкость и возможность печати цвета. Например, предложенная смесь КМЦ / альгинат натрия / декстрин Донг-Сеок и др. [34] была использована для цифровой печати текстиля. С другой стороны, Колмана и др. [35] разработали комплексы диоксид кремния / полиэлектролит на основе КМЦ для рисования аппликаций. При рисовании холстом на текстиле КМЦ улучшает адгезию между комплексом и хлопковым волокном, что улучшает прочность материалов. В хлопчатобумажных тканях введение КМЦ повышает удержание воды (или антимикробной жидкости) для впитывающих и раневых повязок [36]. Такие свойства могут быть достигнуты без потери целостности волокна и кардочесальной способности при использовании соответствующего образца КМЦ.

В результате карбоксиметилированные хлопковые волокна применимы в производстве различных нетканых материалов для личной гигиены и ухода за ранами. Кроме того, гидрогели КМЦ заняли широкое место в утилизации текстильных отходов, где гидрогели КМЦ используются в качестве экологически чистого адсорбента для удаления красителей из сточных вод или раствора. Различные исследователи предлагали разные гидрогели на основе КМЦ из-за различий в пигментах (например, органические или азокрасители, анионные или катионные красители и др.).

1.1.2. Карбоксиметилцеллюлоза в пищевой промышленности

Пищевая промышленность играет важную роль в обеспечении продовольствием человеческого общества. Есть многие вспомогательные вещества, например, различные полисахариды (альгинаты, камеди, агар, некоторые пектины и галактоманнаны, модифицированные крахмалы, модифицированная целлюлоза, КМЦ и др.) [37], гидроколлоиды, такие как растворимый полисахарид сои (SSPS), пектин сахарной свеклы (SBP) и порошок ксантановой камеди [38], которые используются в пищевой промышленности в качестве связующих, загустителей, фиксаторов и эмульгаторов для приготовления качественных продуктов. КМЦ часто используется в пищевой промышленности в качестве вспомогательного агента из-за ее прекрасных свойств, таких как: отсутствие запаха, вкуса, калорийности, физиологическая инертность, образование прозрачного раствора без помутнения, предотвращение способности гравитационного отделения взвешенных частиц и т. д. [39].

Эти свойства КМЦ помогают улучшить качество еды и желаемое приятное ощущение во рту, обеспечить безопасность пищевых продуктов. Обычно КМЦ используют в качестве различных вспомогательных агентов в пищевой промышленности, таких как загустители, стабилизаторы эмульсии, стабилизаторы добавок, суспендирующие и улучшающие текстуры, удерживающие воду (или обезвоживающие) и т. д. Дополнительно КМЦ используется для точной настройки реологических свойств, структуры, вкуса и внешнего вида продуктов и их псевдопластических свойств. Кроме того, она используется в качестве покрытия или упаковочного материала для обеспечения долговременной сохранности пищевых продуктов [40]. В последнее время в литературе появилось много исследований использования КМЦ в пищевых продуктах. Например, КМЦ используется как загуститель в наноэмульсиях на основе оливкового масла для улучшения физических свойств и стабильности за счет контроля размера, концентрации и текстуры

частиц [41]. В зависимости от вязкости КМЦ по-разному используется в пищевой промышленности, а именно, КМЦ с низкой вязкостью действует как обезвоживающее, КМЦ высоковязкого типа действует как гелеобразователь [42].

Кроме того, она используется в полутвердых молочных продуктах, заправках для салатов и фруктовых сиропах в качестве загустителя [43]. В настоящее время во фруктовых сиропах или соках КМЦ используется в качестве обезвоживающего агента для обеспечения безопасности пищевых продуктов. КМЦ используется в молочных и сливочных продуктах, приправах и хлебобулочных изделиях, кисло-молочных продуктах и мороженом в качестве эмульгатора [44, 45]. В мороженом 0,5% КМЦ используется в качестве стабилизатора для получения более качественного мороженого. КМЦ со средней вязкостью улучшает качество текстуры и обеспечивает кремообразное ощущение во рту за счет устранения чрезмерного роста кристаллов лактозы в сливках [42].

В какао и кисломолочных напитках КМЦ часто используется для стабилизации текстуры напитков, предотвращения осаждения и образования слоя в напитках при низких и высоких температурах [46]. Благодаря стабилизированным пищевым волокнам или питательным веществам в фруктовых напитках, КМЦ недавно стала использоваться в качестве стабилизатора напитков в виде смеси КМЦ и трагакантовой камеди [47]. За последние пару лет использование КМЦ в продуктах питания отошло от обычного до продвинутого уровня в пищевых продуктах, поскольку они гигиеничны, биосовместимы и предотвращают болезни человека. Например, из-за профилактики инфекций желудочно-кишечного тракта, Дафе и др. [48] разработали смешанный пищевой носитель КМЦ / к-каррагинан для снабжения толстой кишки питанием на основе пробиотиков. Такое питание контролирует работу желудочно-кишечного тракта, здоровье тракта или слизистой оболочки и улучшение иммунной системы. Точно так же в 2019,

Нгамекау и др. [49] предложили другой материал покрытия для доставки травяной масляной микрокапсулы (смесь масла базилика святого и желатина) в кишечнике. Одновременно, композитное покрытие КМЦ / пчелиный воск защищает микрокапсулу от кислоты, влаги или окислительных элементов и помогает контролировать растительный продукт после попадания в кишечник. Предлагаемые растительные продукты действуют как хорошие антиоксиданты, противоопухолевые средства и т. д.

1.1.3. Карбоксиметилцеллюлоза для очистки сточных вод

В настоящее время загрязнение воды стало одной из самых серьезных проблем во всем мире. Огромное количество загрязняющих веществ поступает из различных отраслей промышленности и домашнего хозяйства, поступает каждый день и попадает в водную среду, что в дальнейшем вызывает несколько типов нарушений у разных живых организмов и людей. Материалы на основе КМЦ в основном используются для удаления различных органических и неорганических красителей [50-52], неорганических ионных загрязнителей (как анионов, так и катионов) [53-56], а также различных радиоактивных частиц [57-59] из загрязненных вод в различных экспериментальных условиях.

КМЦ была продемонстрирована как активный материал в различных работах по очистке воды в последние несколько лет многими исследователями. Однако некоторые исследователи выявили некоторые отличные инновационные гибридные материалы с КМЦ для удаления различных загрязняющих веществ из сточных вод в последние годы. Например, Салама и др. [52] синтезировали наноразмерный адсорбент (КМЦ / Fe₃O₄) с помощью метода соосаждения для адсорбции красителя метиленового синего из экспериментально загрязненного водного раствора, в котором было адсорбировано около 48 мг метиленового синего на грамм адсорбента при pH 3, а максимальная эффективность адсорбции была получена при pH 7 (т.е. 64 мг / г). В том же году Хонг и его коллеги [61]

исследовали эффективность поглощения другого полиуретанового композита, содержащего КМЦ, на различных металлах, загрязняющих промышленные воды. Композитный материал продемонстрировал отличную адсорбционную эффективность против различных ионных примесей. До 216,1 мг Pb^{2+} , 78,7 мг Cu^{2+} и 98 мг ионов Cd^{2+} удалялись на каждый грамм адсорбента. Совсем недавно Манзур и его сотрудники [61] синтезировали хитозан / КМЦ гибридные адсорбенты с использованием сшивающих агентов аргинина, которые показали лучшую адсорбционную способность против ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} (до 168,5 мг / г и 182,5 мг / г соответственно) в экспериментальных условиях. Гасемло и др. [62] продемонстрировали нанофильтр на основе сульфатированного КМЦ, такая мембранная технология (сшитая глутаральдегидом), показала высокую степень эффективности удаления по отношению к Cr (VI) при оптимальных условиях (т. е. максимальное удаление загрязняющих веществ 79,85% при давлении 3 бара и pH 4). Кроме того, Вей и сотр. [63] продемонстрировали ультратонкий волокнистый сшитый нанокомпозитный материал на основе КМЦ (сшитый эпихлоргидрином) который показал сверхдинамическое удаление ионов Cd^{2+} из экспериментальных сточных вод. Более того, на грамм адсорбента удалялось до 150,60 10,47 мг загрязняющих веществ в оптимальных условиях. Точно так же другие исследователи также сообщили о десятках таких эффективных результатов, которые раскрывают возможности композитных материалов на основе КМЦ для эффективного удаления различных органических и неорганических загрязнителей при очистке сточных вод.

1.1.4. Использование карбоксиметилцеллюлозы в биологии и медицине

В последнее время биоматериалы на основе КМЦ становятся популярными в процессе 3D-биопечати. При этом каркас живой ткани воспроизводится путем послойного нанесения соответствующего биоматериала с использованием систем 3D-печати с компьютерным управлением [64]. Хабиб и его сотрудники [65] синтезировали гибридный гидрогель с использованием КМЦ в качестве потенциального биоматериала для 3D-биопечати. КМЦ была гибридизирована с альгинатом натрия, еще одним хорошо развитым биосовместимым материалом для этого процесса. Включение КМЦ в материал увеличило вязкость раствора и улучшило его пригодность для печати. Калканайл и его научные сотрудники [66] сообщили о недорогой модели наплавленного осаждения для 3D-печати сердца человека с помощью композитов полидиметилсилоксана / Na-КМЦ. Na-КМЦ фрагменты были использованы для имитации слизистого эффекта почвы для композитного материала и улучшения его тактильных характеристик.

Совсем недавно Джанартанан и др. [67] представили блок-сополимерный гидрогель гиалуроновой кислоты / КМЦ (сшитый N-ацилгидразоном), который продемонстрировал супер стабильность после печати без каких-либо вспомогательных материалов. Его исключительные эластические свойства (например, быстрое восстановление даже после 50% деформации) сделали его более перспективным для инженерии мягких тканей. Кроме того, характерное самовосстановление и изменение формы материала позволили им с этой целью печатать различные формы трехмерной архитектуры. В том же году Джи и др. [68] представили два материала на основе КМЦ (модифицированной амидным и сложноэфирным сшивающим агентом, соответственно) как экономически эффективные био-чернила для печати дифференциальных 3D-архитектур повышенной сложности. В другом исследовании Джанартанан и др. [69] синтезировали

три различных типа гидрогелей на основе КМЦ / гликоля хитозана посредством простых ионных взаимодействий *in situ* и гелеобразования по реакции с основанием Шиффа. Биосовместимые гидрогели (биосовместимость оценивали с использованием клеток остеобластов мыши MC3T3) показали повышенную стабильность после их 3D-печати *in vitro*.

Композиционные материалы на основе КМЦ также широко используются в процессе доставки лекарств. Многие исследователи сообщают о доставке сильнодействующих фармацевтически активных соединений через биоматериалы на основе КМЦ. Например, Оливейра и др. [70] разработали Гидрогель PVA / Na-КМЦ, который обеспечивает адекватное высвобождение флавоноидов и фенолов на участках раны при отличной эластичности и набухании с хорошим антимикробным действием. Намази и др. [71] разработали КМЦ / MCM-41 (Mobile Composition of Matter № 41) нанокompозитный гидрогелевый материал как потенциальный переносчик препарата к участкам ран. Агарвал и др. [72] разработали искусственную мембрану ПВХ / поли (этиленоксид) / КМЦ методом сублимационной сушки и литья в растворителе для доставки лекарств. Ципрофлоксацина гидрохлорид, антибактериальный агент, был включен в высокопористую матрицу мембраны, была протестирована способность матрицы для доставки лекарств. В результате наблюдалось контролируемое высвобождение лекарственного средства из матрицы на срок до 10 часов, доказав, что это потенциальный биоматериал для целей перевязки ран.

Ду и др. [73] изготовили сополимерный микрогель на основе карбоксиметилхитозана и окисленной КМЦ, нагруженный двумя белковыми препаратами, бычьим сывороточным альбумином и сульфадиазином. Позже они встроили микрогель с лекарством в гидрогель через реакцию с основанием Шиффа. Самым контрастирующим аспектом отчета была доставка лекарств, чувствительных к рН системам гидрогелей с отличной антибактериальной активностью (протестировано на *S. aureus*). Джурабллоо и

др. [74] изготовили биосовместимый и нетоксичный нано-гидрогель ZnO / ПВА / КМЦ, который показал хорошую жизнеспособность клеток с усиленным антибактериальным действием (протестировано против бактерий *S. aureus* и *E. coli*).

1.2. Особенности и области применения полианионной целлюлозы

ПАЦ является разновидностью КМЦ с более высокой степенью замещения. Как правило, в литературе образцы, имеющие степень замещения 0,3–1 называют КМЦ, а образцы со степенью замещения 1 и более – ПАЦ. Благодаря более высокой степени замещения ПАЦ проявляет более высокую термо- и солестойкость.

Для получения ПАЦ используется тот же процесс, что и для синтеза КМЦ, то есть реакция обработанной щелочью целлюлозы и карбоксиметилирующего агента – натриевой соли монохлоруксусной кислоты (МХУК). Согласно литературным данным, способы получения ПАЦ и КМЦ по своей сути не отличаются между собой и подразделяются на водные и суспензионные. При этом главными задачами всех методик являются повышение степени замещения, а также обеспечение равномерного распределения функциональных групп в звеньях и вдоль полимерной цепи [76, 77].

Классическим промышленным способом синтеза ПАЦ является одностадийный синтез, который производится обработкой целлюлозы водным раствором гидроксида натрия в органическом растворителе с последующим введением карбоксиметилирующего агента – МХУК. [76].

Другой способ включает получение щелочной целлюлозы путем обработки порошковой целлюлозы раствором гидроксида натрия в водном растворе изопропилового спирта, затем введение части общего рассчитанного количества суспензии МХУК, нагрев реакционной смеси до 70-80°C, выдержку в течение 60-90 мин при этой температуре, последующее

дополнительное введение гидроксида натрия в виде порошка и МХУК в несколько порций. Особенностью данного способа является то, что количество порций вводимых гидроксида натрия и МХУК определяется исходя из требуемой в конечном результате степени замещения. Таким методом возможно получение ПАЦ с показателем степени замещения от 1,43 до 2,55, однако, данный метод обладает рядом существенных недостатков, таких как использование большого количества органических растворителей, что существенно усложняет технологическую схему процесса, а также использование только порошковой целлюлозы, что существенно ограничивает технологические возможности данного способа [77].

Большое число работ, посвящено композициям на основе ПАЦ и бентонита, которые используются для приготовления буровых растворов [79-87]. Буровые растворы это сложные многокомпонентные дисперсные системы, которые используются для промывки скважин в процессе бурения. Однако помимо промывки скважины и удаления из нее шлама буровые растворы выполняют ряд важных функций, таких как: охлаждение и очистка долота, уменьшение трения между бурильной колонной и стенками ствола скважины, поддержание устойчивости необсаженных интервалов в стволе скважины, предотвращение притока флюидов из разбуренных проницаемых пород, образование фильтрационной корки [79].

Все исследования в этой области сосредоточены либо на изучении реологических свойств композиций полианионной целлюлозы и бентонита, либо на поиске новых методов решения задач, которые появляются при практическом применении буровых растворов. Так в работе [80] предлагается использование добавки в виде полипропиленовых шариков к буровым растворам на основе полианионной целлюлозы для облегчения удаления шлама за счет создания дополнительной выталкивающей силы. Работы [81, 82] посвящены использованию наноразмерных волокон и кристаллов целлюлозы, которые так же могут быть химически

модифицированы, в качестве добавок к используемым образцам ПАЦ, для увеличения их термических и физико-химических свойств в условиях более глубокого и сложного бурения. В работах [83-85] рассматривается проблема образования газовых гидратов при бурении с использованием растворов на основе систем ПАЦ-барит, изучается влияние добавок ксантановой камеди [83] либо тетрафторбората 1-метил-3-октилимидазолия [84] к композиции ПАЦ-барит на ингибирование образования гидратов в стволе скважины при бурении. В работе [85] был разработан системный подход к созданию буровых растворов для бурения газогидратных пластов в условиях дна океана. Такие буровые растворы готовились на основе ПАЦ и КМЦ с добавлением ксантановой камеди, карбоната кальция и хлорида калия, затем для каждого раствора измеряли кажущуюся вязкость. Оптимизацию и расчет производили с использованием метода RSM. Следует отметить, что это единственная встретившаяся нам современная работа, в которой ставилась такого рода задача.

Основными свойствами, на которые оказывает влияние ПАЦ, являются реологические и фильтрационные, при приготовлении буровых растворов используются две марки ПАЦ низковязкая и высоковязкая. Низковязкая ПАЦ используется для уменьшения показателя фильтрации, то есть образования фильтрационной корки на стенках скважины вследствие избыточного проникновения компонентов раствора в контактирующие с ним горные породы под действием повышенного давления. Чрезмерное увеличение этой корки может привести к уменьшению диаметра скважины и прихвата бурильной колонны [79]. Высоковязкая ПАЦ используется для контроля реологических свойств системы, поскольку введение бентонита в раствор ПАЦ приводит к повышению вязкости [86, 87]. Такое поведение связано как со способностью ПАЦ к комплексообразованию [88], так и со способностью бентонита к структурированию, поскольку в растворе частицы бентонита представляют собой пластинки, плоскости которых заряжены отрицательно,

а торцы положительно [89]. При этом известно, что бессолевыe растворы ПАЦ имеют широкую концентрационную область полуразбавленного незацепленного раствора [90-91], а введение комплексообразователя позволяет уменьшить эту область и перейти в полуразбавленный зацепленный режим при более низкой концентрации ПАЦ [88]. В связи с этим можно предположить, что комплексообразование в системе ПАЦ-бентонит в полуразбавленном режиме должно оказывать определяющее влияние на реологические свойства таких систем.

Помимо структурообразователей в состав буровых растворов также входят утяжелители, служащие для повышения плотности системы. Принято считать, что утяжелители инертны по отношению к остальной системе и не оказывают влияние на физико-химические свойства полученных композиций [92-94]. Однако в работах последних нескольких лет обнаружено взаимодействие некоторых наполнителей (включая барит) с КМЦ. Например, было показано уменьшение вязкости растворов высоковязкой КМЦ при введении в них частиц барита, которое объяснялось флокулирующим действием макромолекул КМЦ, адсорбированных на частицах, а также усиление их взаимодействия при уменьшении размера частиц барита от 198 до 44 нм [95, 96].

1.3. Концентрационные режимы растворов полиэлектролитов

Одним из основных отличий растворов полимеров от растворов низкомолекулярных веществ является существование в полимерных растворах трех концентрационных режимов: разбавленные, полуразбавленные (умеренно концентрированные) и концентрированные растворы. Концентрационный режим является одним из важнейших факторов, влияющих на многие свойства полимерных растворов [97].

В разбавленном растворе концентрация полимерных клубков очень низкая. Каждый такой клубок существует отдельно от других и занимает

определенную область в объеме раствора. В этом случае взаимодействие полимер-полимер практически отсутствует. По мере роста концентрации полимерные клубки полностью заполняют раствор и начинают перекрывать друг друга (схема 3). Концентрация, при которой весь объем раствора заполняется полимерными клубками, называется концентрацией кроссовера, обозначается C^* и является верхней концентрационной границей разбавленного режима. При дальнейшем повышении концентрации соседние цепи перепутываются и раствор переходит в полуразбавленный режим. Полуразбавленный раствор характеризуется большими флуктуациями плотности сегментов того же типа, что имеются в разбавленных растворах. Если концентрация становится достаточно большой, флуктуации уменьшаются, такой раствор называют концентрированным [98].

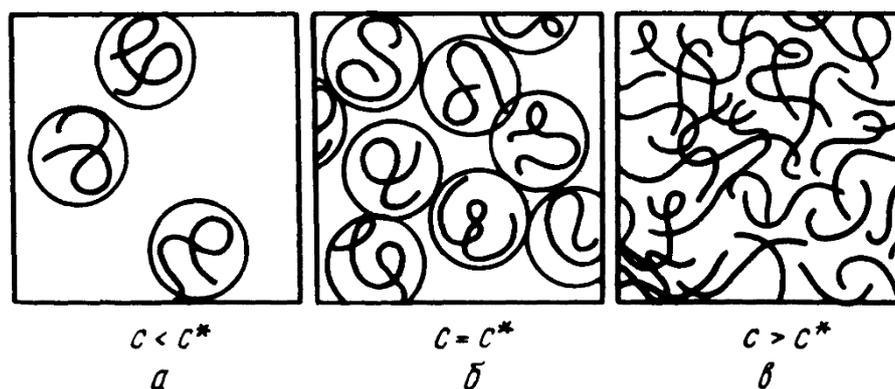


Схема 3. Кроссовер между разбавленным и полуразбавленным раствором. а – разбавленный режим, б – область кроссовера, в – полуразбавленный режим.

Следует отметить, что полуразбавленные растворы полимеров и в частности явление кроссовера в настоящее время изучены на большом количестве объектов как для растворов неионогенных полимеров, так и для растворов полиэлектролитов, что позволяет обобщить их термодинамические и динамические свойства.

Для растворов неионогенных полимеров установлено, что в режиме разбавленных растворов ($C < C^*$) среднее расстояние между центрами масс

макромолекул превышает размеры полимерного клубка, то есть клубки полимеров в растворе находятся на значительном расстоянии друг от друга [99, 100]. При этом число клубков в единице объема равно c/N (где c - концентрация раствора, N - количество сегментов в цепи). При увеличении концентрации раствора полимера клубки сначала сближаются, а затем начинают перекрываться и перестают быть независимыми. Такую концентрацию, при которой весь раствор оказывается заполнен полимерными клубками, называемую концентрацией кроссовера, принято считать верхней границей разбавленного раствора [99, 101]. Величина C^* также связана с величиной обратной характеристической вязкости, что подтверждается реологическими исследованиями. Поскольку характеристическая вязкость – это отношение объема клубка к массе макромолекулы, очевидно, что $[\eta] \cong \frac{1}{C^*}$. Положение области кроссовера (c^*) определяется такими параметрами как гибкость цепи, степень полимеризации и качество растворителя [99, 102].

При $c > c^*$ в растворе полиэлектролита образуется сетка физических зацеплений, называемая также сеткой квазисшивок [102]. Ключевой характеристикой определяющей размер и масштаб сетки зацеплений является корреляционная длина ξ . Корреляционная длина в данном случае это среднее расстояние между двумя соседними зацеплениями в сетке. При увеличении концентрации полимера в растворе корреляционная длина уменьшается. Если корреляционная длина становится меньше длины сегмента (A), такой раствор называют концентрированным. Границей между полуразбавленным и концентрированным растворами принято обозначать C^{**} . Концентрационная зависимость корреляционной длины была получена Де Женом при использовании скейлингового подхода [103]. В хорошем растворителе:

$$\xi(c) \sim A (A^3)^{-3/4} \sim A \varphi_2^{-3/4} \quad (1)$$

Кроме того, Де Женном [99] была предложена модель конформации полимерных цепей в полуразбавленном растворе. При моделировании макромолекула разбивается на несколько участков из g сегментов (блобов), размеры которых пропорциональны корреляционной длине ξ . Внутри блока цепочка полиэлектролита принимает свойства изолированной макромолекулы. Таким образом, число звеньев, приходящихся на один такой участок связано с величиной корреляционной длины следующим образом:

$$\xi \sim A g^{3/5} \text{ или } g \sim (\xi/A)^{5/3} \sim \varphi_2^{-5/4} \quad (2)$$

Из сравнения уравнений (1) и (2) следует, что $g \approx c \xi^3$ (ср. $\varphi_2 \sim c A^3$). Таким образом, полуразбавленный раствор представляет собой расплав блобов или плотно упакованную систему. В этом случае среднеквадратичное размер частиц и среднеквадратичное расстояние между концами полимерной цепи определяется как:

$$h^2 \sim R^2 \sim N/g \cdot \xi^2 \sim N A^2 (c A^3)^{-1/4} \sim N A \varphi_2^{-1/4} \text{ (при } c^* \ll c \ll 1/A^3) \quad (3)$$

Используя соотношение (3), можно ввести концентрацию c^{**} , при которой размер цепи становится равным таковому в θ -растворителе: $c^{**}/c^* \approx (h^2/h\theta^2)$

Концентрацию c^{**} можно рассматривать как верхнюю границу между полуразбавленными и концентрированными растворами. Выше нее h^2 практически не зависит от c .

Переход из режима разбавленных ($c < c^*$) в режим полуразбавленных ($c > c^*$) растворов сопровождается изменением комплекса свойств системы как динамических, так и термодинамических. Например, в режиме разбавленных растворов движение осуществляется за счет переноса всей макромолекулы как целого, то есть по трансляционному механизму.

В полуразбавленном растворе, где длинные полимерные цепи могут двигаться друг относительно друга только посредством некоего распутывания или проползания одной цепочки относительно других наблюдаются иные закономерности. Такая постановка задачи привела П. Де Женна [99, 104], С. Эдвардса и М. Доя [105] к построению теории рептации. С точки зрения данной теории, в области полуразбавленных растворов массоперенос происходит за счет диффузионного «проползания» полимерной цепи вдоль трубки, создаваемой конденсированной системой зацеплений других цепей. Понятие трубки было введено Эдвардсом в работе [106].

В таком случае, квазисшивки существуют тогда и только тогда, когда полимерные трубки проходят вблизи друг друга. Квазисшивки релаксируют тогда, когда покидает участок трубки в процессе диффузионного проползания. Таким образом, время релаксации это время, за которое полимерная цепь полностью выползает из исходной трубки и оказывается в другой, созданной движением участков макромолекул.

Можно также оценить характерные размеры трубки, в которой происходит рептация макромолекулы через характерный масштаб g . На расстояниях $r < g$ цепь «не чувствует» квазисшивок и реализует полный конформационный набор; при $r > g$ квазисшивки образуют трубку. Более подробно описанные выше рассуждения изложены в работе [107], и с применением точных математических расчетов в работе [108].

Пользуясь моделью эффективной среды, Де Жен дал приближенную оценку среднего радиуса экранирования r_{scr} в полуразбавленном растворе [109] и показал, что он практически совпадает с корреляционной длиной ξ . Таким образом в модели рептации полуразбавленный раствор полимеров представлен в виде расплава блоков. Это позволяет описывать свойства

полуразбавленных растворов, выбрав не полимерные цепи, а блобы в качестве фундаментальных единиц.

Для растворов полиэлектролитов наблюдаются несколько иные закономерности, причем в значительной степени именно в области полуразбавленных растворов.

Так, характерной особенностью растворов полиэлектролитов является наличие двух концентрационных режимов внутри области полуразбавленных растворов: полуразбавленных растворов без зацеплений и полуразбавленных растворов с зацеплениями. Подобные предположения впервые выдвигались в работах [110, 111]. Связано это с тем, что у полиэлектролитов концентрация кроссовера (C^*) и концентрация образования сетки зацеплений (C_e) различаются на несколько порядков, в то время как для большинства неионогенных полимеров они практически совпадают [112, 113]. Связано это с тем, что для формирования флуктуационной сетки зацеплений в растворах полиэлектролитов в отличие от растворов неионогенных полимеров необходимо дополнительное преодоление электростатического отталкивания. В работах [114, 115] также предлагается интересная теория формирования различных типов растворов полиэлектролитов и развивается математический аппарат ее описания. Предполагается, что зацепления формируются в полуразбавленном растворе полиэлектролита лишь при условии тройного экранирования. При этом должно соблюдаться условие экранирования трех типов взаимодействий: исключенного объема, гидродинамических и электростатических. Если экранируются только гидродинамические взаимодействия и взаимодействия исключенного объема, формируется полуразбавленный раствор без зацеплений. Таким образом, автор работы [115] приходит к выводу, что в полуразбавленных растворах корреляционная длина является радиусом экранирования, но не электростатических взаимодействий, как в работах [112, 113], а взаимодействий исключенного объема. Заключение автора работы [60]

касается концентрационных режимов растворов полиэлектролитов находят экспериментальное подтверждение во многих работах, например [116-118].

Важной особенностью полуразбавленных растворов полиэлектролитов является межцепной характер взаимодействия с противоположно заряженными объектами (макромолекулами, мицеллами ПАВ, коллоидными частицами). Введение противоположно заряженного комплексообразователя приводит к локальной компенсации заряда и, как следствие, к экранированию электростатического отталкивания цепей полиэлектролита. Таким образом, несмотря на то, что область полуразбавленных растворов полиэлектролитов не так хорошо изучена, как в случае неионогенных полимеров, можно сделать вывод, что комплексообразование именно в полуразбавленном режиме должно оказывать существенное влияние на реологические свойства растворов полиэлектролитных комплексов.

ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

2.1. Объекты исследования и их характеристики

Два образца ПАЦ марок «Mech-PAC HV» (ПАЦ ВВ) и «Mech-PAC LV» (ПАЦ НВ) производства Sinotex Worldwide Ltd в экспериментах по вискозиметрии и реометрии использовали без дополнительной очистки. Для измерения молекулярных масс методом статического светорассеяния образцы очищали диализом водных растворов с последующим фильтрованием. Средневесовые молекулярные массы составили 665000 г/моль для ПАЦ ВВ и 76000 г/моль для ПАЦ НВ.

Содержание воды в исходных образцах по данным термогравиметрии (рисунок 1) составляло 13 – 15%.

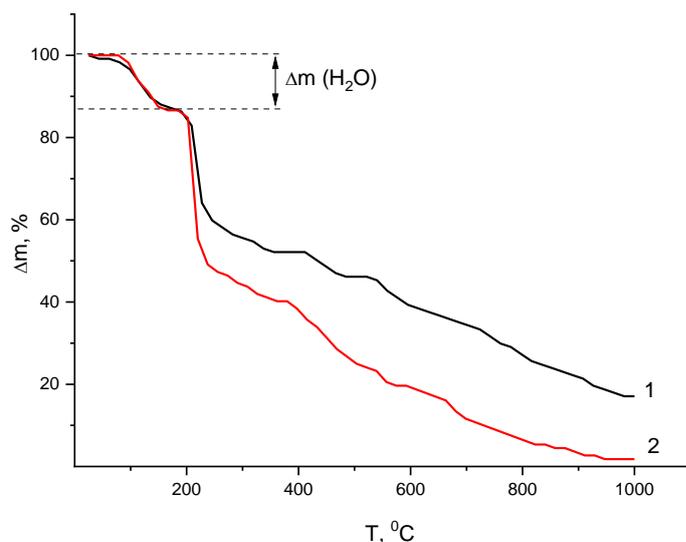


Рисунок 1. Результаты ТГА для ПАЦ НВ (1) и ПАЦ ВВ (2).

Степень замещения ПАЦ устанавливали методом потенциометрического титрования. Предварительно к раствору ПАЦ добавляли избыток соляной кислоты для перевода натриевой соли в кислую форму. Эксперимент проводили в смеси вода - ацетон в отношении 1 : 1 (по объему) для наилучшего разделения скачков титрования (рисунок 2). На кривых

титрования первый скачок отвечает нейтрализации избыточной HCl, второй – нейтрализации карбоксильных групп ПАЦ. Степень замещения (СЗ) рассчитывали по формуле:

$$СЗ = \frac{0.062V_{NaOH}}{m - 0.008V_{NaOH}}$$

Здесь V_{NaOH} – объем 0.1М щелочи, соответствующий разности между скачками (ΔV); m – масса навески ПАЦ за вычетом связанной воды.

Рассчитанная степень замещения оказалась равной 1.09 ± 0.04 .

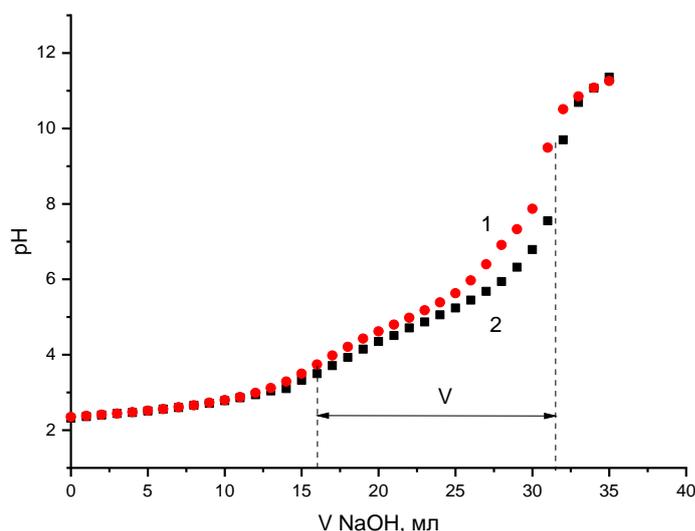


Рисунок 2. Кривые потенциометрического титрования ПАЦ НВ (1) и ПАЦ ВВ (2) в смеси ацетон-вода.

Баритовый концентрат марки УБК-3 (МБ) производства ООО «Богородский ГОК» использовали без дополнительной очистки. Средний размер кристаллитов был определен методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 3) и составил 48 ± 7 нм.

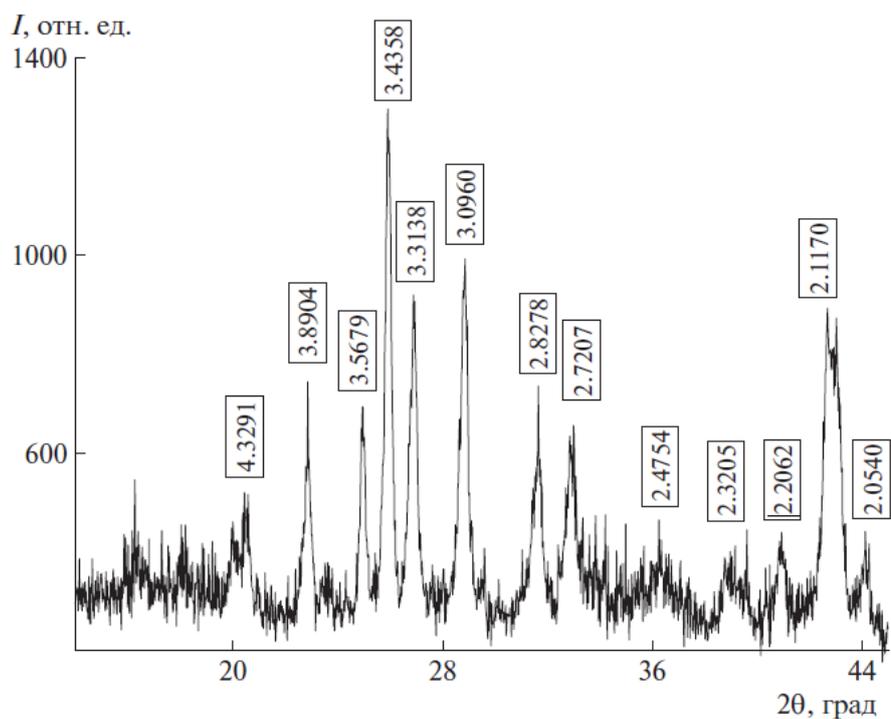
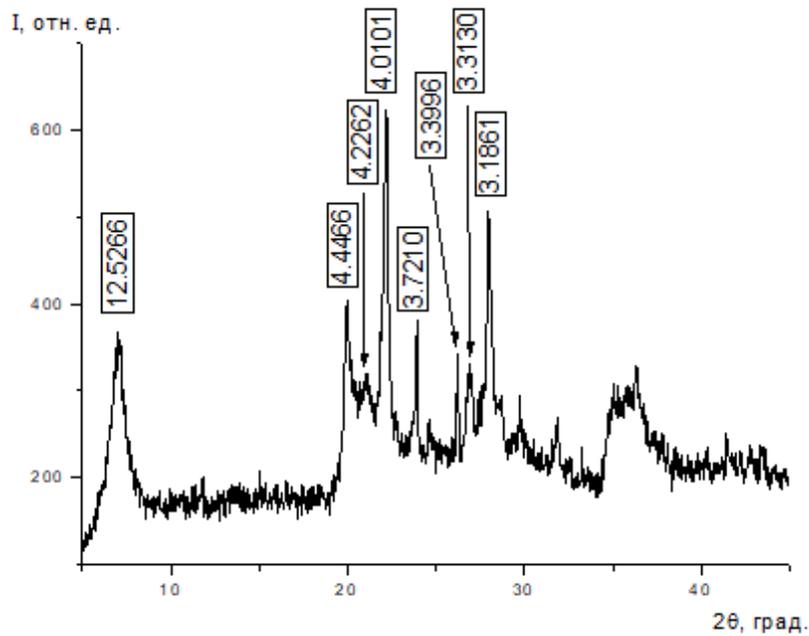
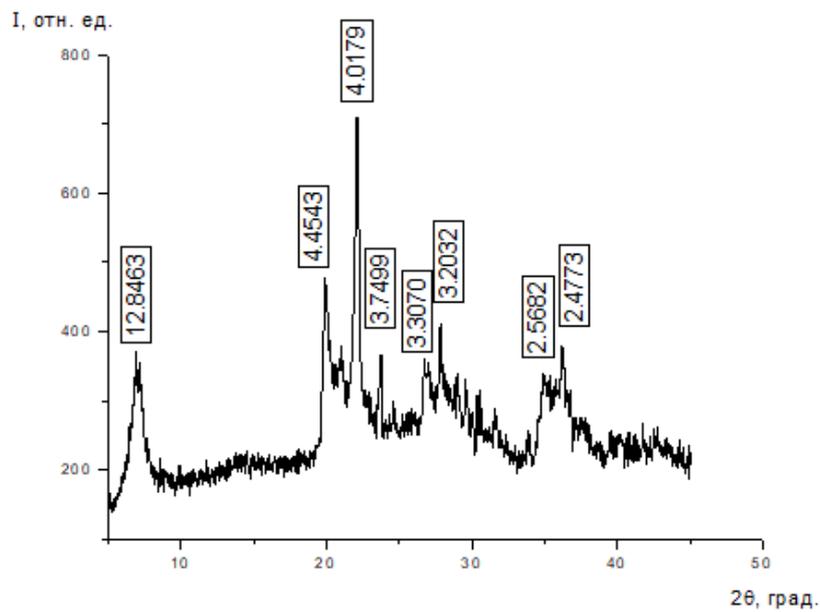


Рисунок 3. Рентгеновская диаграмма образца МБ.

Натриевый бентонит марок E558 и ARMC производства АОТ «Комбинат Иджеванский Бентонит» (Республика Армения) использовали без дополнительной очистки. Средний размер кристаллитов был определен методом рентгеноструктурного анализа (**рисунок 4**) и составил 16 ± 2 нм для обоих образцов.



а)



б)

Рисунок 4. Рентгеновская диаграмма образцов бентонита E558 (а) и ARMC (б).

Для приготовления водно-солевых растворов использовали хлорид натрия производства Isocommerz (Германия), для приготовления водных растворов использовали бидистиллированную воду.

Исходные водные и водно-солевые растворы ПАЦ готовили по навеске растворением полимеров в воде или 0.1 М NaCl при перемешивании в течение 24 часов. Аналогично готовили растворы смесей ПАЦ - МБ. Состав смесей характеризовали отношением массы МБ к массе ПАЦ. Композиции ПАЦ – бентонит готовили путем постепенного добавления навески бентонита к растворителю с перемешиванием в течение часа и последующего добавления навески ПАЦ. Полученные растворы выдерживались при перемешивании в течение 24 часов.

Полиакриловая кислота (ПАК) получена гидролизом политретбутилакрилата, синтезированного RAFT полимеризацией, средневесовая молекулярная масса 120500 г/моль.

Полистиролсульфонат натрия (ПСС) со средневесовой молекулярной массой 20400 г/моль. Производство фирмы Scientific Polymer Products (США).

Растворы HCl концентрации 0.1М и 0.2М готовили из фиксаналов Testal (Германия).

Состав смесей ПАК – ПСС характеризовали мольной долей звеньев полиакриловой кислоты:

$$Z = v_{\text{ПАК}} / (v_{\text{ПАК}} + v_{\text{ПСС}}) = [M(\text{ПАК})/72] / [M(\text{ПАК})/72 + M(\text{ПСС})/206].$$

Для проведения экспериментов в рамках данной работы было необходимо приготовить как растворы ПАК и ПСС, так и растворы их смесей с различным соотношением компонентов, но с постоянной массовой долей полимера в растворе. Требовались как водные растворы полимеров и их смесей, так и растворы в 0.1М HCl. Растворы ПСС готовили из сухого полимера с добавлением либо воды, либо 0.1М HCl, исходный раствор ПАК либо доводили водой до необходимой концентрации, либо разбавляли в 2 раза 0.2М HCl и затем доводили до нужной концентрации 0.1М раствором

НСI. Для приготовления растворов смесей использовали растворы ПАК, сухой ПСС и растворитель, взятые в необходимых соотношениях. Для достижения равновесия полученные смеси выдерживались в течение недели при периодическом перемешивании. При подготовке образцов для светорассеяния все растворы обеспыливали фильтрованием через мембранные фильтры «Millipore» с мембраной из гидрофилизованного нейлона (диаметр пор 0,45 мкм).

2.2. Методы исследования

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ выполняли на дериватографе марки “Q-1500D” фирмы “MOM” (Венгрия). Нагревание навески массой 200 мг в интервале температур 25–1000°C осуществляли со скоростью 5 град/мин.

Потенциометрическое титрование

Для потенциометрического титрования использовали рН-метр “рН 211” производства “Hanna Instruments” (Германия) с комбинированным стеклянным электродом и термокомпенсацией. Прибор калибровали по стандартным буферным растворам с рН 7.01 и 4.01, погрешность измерения рН составляла ± 0.02 ед. Постоянное значение рН устанавливали обычно в течение 1–2 мин.

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ проводили с помощью дифрактометра “URD-6” (Германия) с применением монохроматического излучения $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Межплоскостные расстояния рассчитывали по уравнению Брэгга–Вульфа:

$$D = \lambda / 2 \sin \theta$$

Средний размер областей когерентного рассеяния определяли по формуле Шерера:

$$d = K\lambda/\beta \cos \theta$$

Здесь θ – угол рассеяния, K – постоянная Шерера, β – ширина рефлекса на полувывсоте.

Статическое светорассеяние

Измерения статического рассеяния проводили при помощи фотометра рассеянного лазерного света «Photocor Complex» фирмы «Photocor Instruments» (Россия), с He-Ne лазером мощностью 10 мВт, $\lambda = 633$ нм, в качестве источника света.

Инкремент показателя преломления раствора dn/dc измеряли с помощью дифференциального рефрактометра Optilab T-Rex фирмы Wyatt (США) при длине волны 633 нм.

Построение диаграмм Зимма проводили в интервале углов рассеяния 30 – 140° с шагом 5°, результаты обрабатывали по уравнению Дебая-Зимма:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} q^2 \overline{R_g^2} \right) + 2A_2c$$

Где $q = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}$ – волновой вектор рассеяния, R_g – радиус инерции.

Динамическое светорассеяние

Измерения динамического рассеяния проводили при помощи фотометра рассеянного лазерного света «Photocor Complex» фирмы «Photocor Instruments» (Россия), с He-Ne лазером мощностью 10 мВт, $\lambda = 633$ нм, в качестве источника света.

Кросскорреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света измеряли с помощью 288-канального коррелятора «Photocor – FC»

(Photocor Instruments, Россия). Математическую обработку результатов измерений проводили при помощи программы DynaLS методом регуляризации. Результатом решения является распределение по скоростям релаксации (Γ), временам релаксации (τ) или коэффициентам диффузии (D). Гидродинамические радиусы рассеивающих частиц рассчитывались из коэффициентов диффузии по формуле Эйнштейна-Стокса:

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D}.$$

Лазерный микроэлектрофорез

Электрофоретическую подвижность и ζ -потенциал частиц в суспензиях определяли с помощью анализатора “Brookhaven Zeta Plus” (“Brookhaven Instruments Company”, США) в термостатируемой ячейке по стандартной методике, предложенной производителем.

Капиллярная вискозиметрия

Измерения относительной вязкости растворов ($\eta_{\text{отн}}$) проводили в капиллярных вискозиметрах Уббелоде с подвешенным мениском (времена истечения растворителя 18.9 с и 74.5 с при 25°C). Для исследования полуразбавленных растворов использовали вискозиметр с меньшим временем истечения, для разбавленных – с большим. Переходную область концентраций измеряли в обоих вискозиметрах для проверки сходимости результатов. Перед измерением образцы термостатировались в течение 15 минут, температура в ячейке поддерживалась с точностью $\pm 0.2^\circ\text{C}$. Приведенную вязкость $\eta_{\text{пр}}$ рассчитывали по формуле:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{отн}} - 1}{C},$$

где C – концентрация раствора, г/дл.

Ротационная вискозиметрия

Измерения динамической вязкости проводили на ротационном вискозиметре “Rheotest 2.1” (Германия) с рабочим узлом типа “цилиндр – цилиндр” в режиме постоянных скоростей сдвига. Перед измерением все образцы термостатировались в течение 15 минут, температура в термостатирующей ячейке поддерживалась с точностью $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$.

Ротационная реометрия

Частотные зависимости модуля упругости и модуля потерь измеряли с использованием ротационного реометра «RheoStress 600», в ячейке плоскость – плоскость с диаметром плоскостей 35 мм и зазором 0.1 мм при температуре 25°C. Измерение напряжения сдвига проводилось в частотном диапазоне 0.01-100 Гц при постоянной амплитуде деформации 0.002. Расчет модулей производился в программе Rheo Win Data Manager.

ГЛАВА 3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурирование в полуразбавленных растворах полиэлектrolитов и полиэлектrolитных комплексов

3.1.1. Концентрационные режимы растворов ПАЦ¹

Ключевым параметром, влияющим на реологические свойства растворов полиэлектrolитов, а также строение и свойства полиэлектrolитных комплексов в растворах является их концентрационный режим [119, 120]. Целью данной работы являлось исследование реологических свойств композиций на основе ПАЦ при введении в них различных наполнителей, в частности влияния концентрации наполнителя и полимерного компонента на структурирование исследуемых систем. В связи с этим целесообразно было работать в режиме полуразбавленных растворов с зацеплениями, то есть вводить наполнитель в уже структурированные системы, характеризующиеся наличием флуктуационной сетки зацеплений. Поэтому на первом этапе работы необходимо было определить границы концентрационных режимов водных и водно-солевых растворов двух образцов ПАЦ, которые использовались в данной работе. Классическим методом экспериментального определения границ концентрационных режимов растворов полимеров является капиллярная вискозиметрия. Скейлинговые соотношения, описывающие зависимость вязкости от концентрации для растворов полиэлектrolитов в различных концентрационных режимах, хорошо обоснованы теоретически [115, 113] и проверены экспериментально для

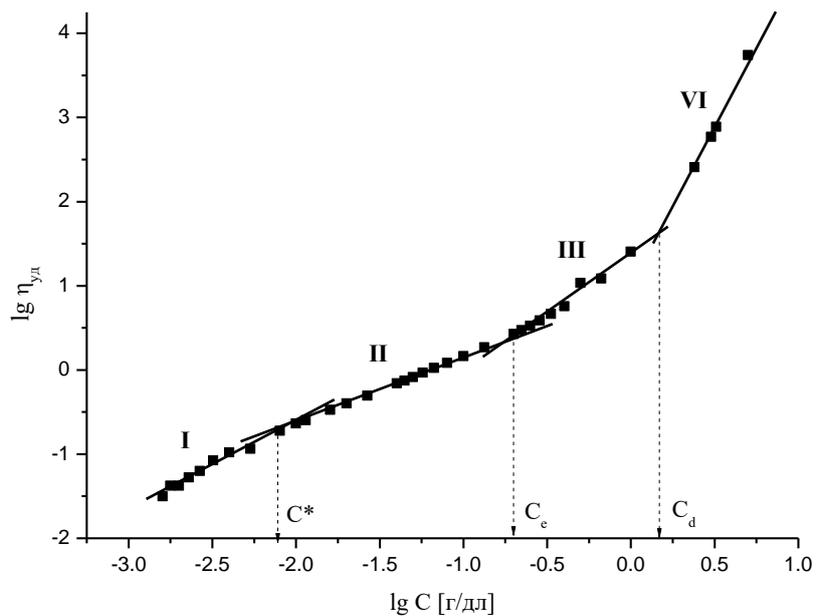
¹ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

121) E.A. Litmanovich, V.V. Efremov, A.A. Efimova, S.B. Zezin / 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](https://doi.org/10.1134/S1560090421060166) (IF = 1.023, Web of Science 2021). Авторский вклад – 1/2

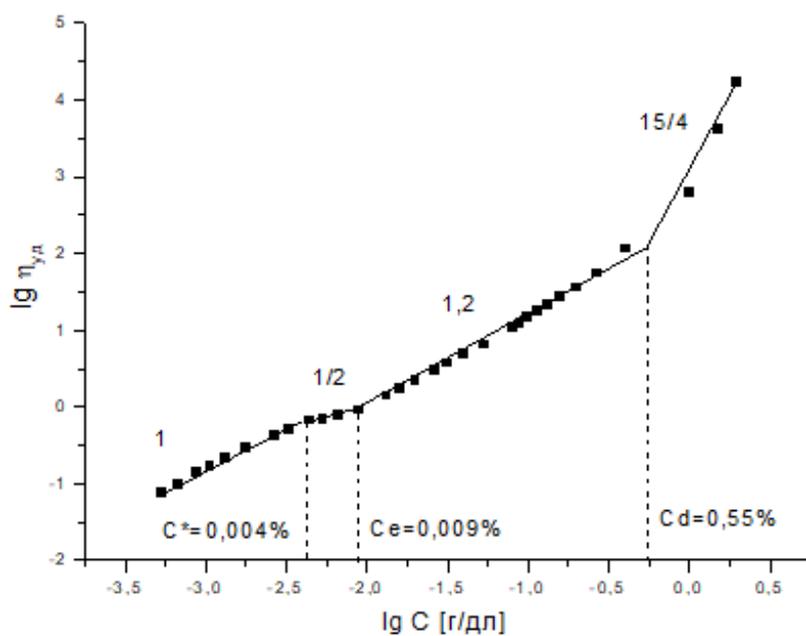
122) V.V. Efremov, E.A. Karpushkin, E.A. Litmanovich / The Effect of Microbarite Additive on Rheological Properties of Semidilute Aqueous-Saline Solutions of Polyanionic Cellulose // Polymer Science. Ser. A. – 2022. DOI: [10.1134/s0965545x22030105](https://doi.org/10.1134/s0965545x22030105) (IF = 1.382, Web of Science 2021). Авторский вклад – ¾

широкого круга полиэлектролитов, в частности для водорастворимых производных целлюлозы [123-126].

На **рисунке 5** представлены зависимости удельной вязкости от концентрации для ПАЦ НВ (а) и ПАЦ ВВ (б) в водных бессолевых растворах [121]. Методом капиллярной вискозиметрии было установлено, что на зависимостях логарифма удельной вязкости от концентрации можно выделить четыре линейных участка. 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 . Переход от участка III к участку IV принято обозначать C_d . Первый участок соответствует режиму разбавленных водных бессолевых растворов полиэлектролитов ($C < C^*$). Для обоих образцов ПАЦ $\eta \propto C^1$, что соответствует теоретическому скейлинговому соотношению. Второй участок соответствует полуразбавленным растворам без зацеплений ($C^* < C < C_e$), при этом $\eta \propto C^{0.8}$ для ПАЦ НВ и $\eta \propto C^{0.5}$ для ПАЦ ВВ. Теоретическая скейлинговая зависимость для данного режима $\eta \propto C^{0.5}$, экспериментально определенные показатели степени зависимости вязкости от концентрации согласно литературным данным лежат в интервале 0.5–0.9 [122-124]. Третий участок отвечает полуразбавленным растворам с зацеплениями ($C_e < C < C_d$). Здесь для ПАЦ НВ $\eta \propto C^{1.5}$, для ПАЦ ВВ $\eta \propto C^{1.2}$ теоретические зависимости для данного концентрационного режима: $\eta \propto C^{1.5}$ [115, 123] или $\eta \propto C^{1.7}$ [115]. Четвертый участок ($C > C_d$) характеризуется полным экранированием электростатических взаимодействий между полимерными цепями, в связи с чем, значение углов наклона зависимостей в данном случае совпадает с аналогичным значением для неионогенных полимеров $\eta \propto C^{3.75}$ [115].



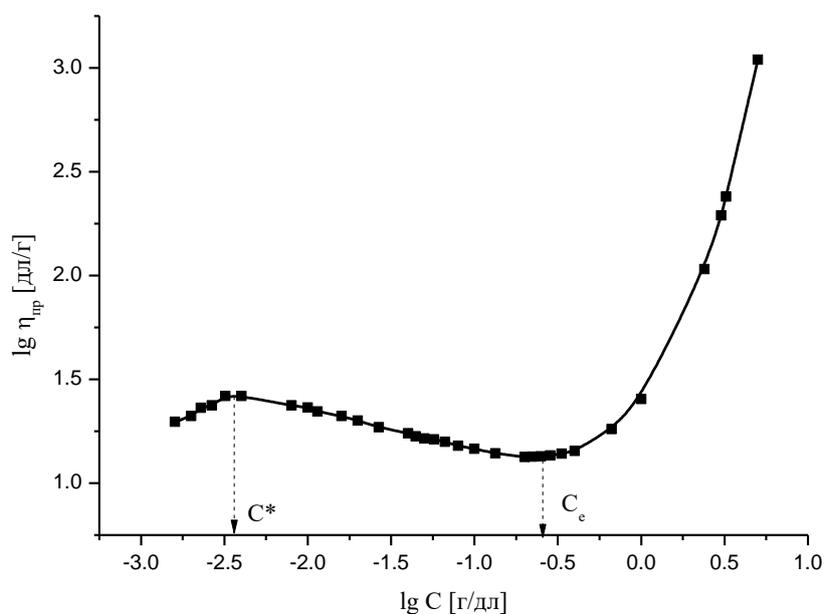
а)



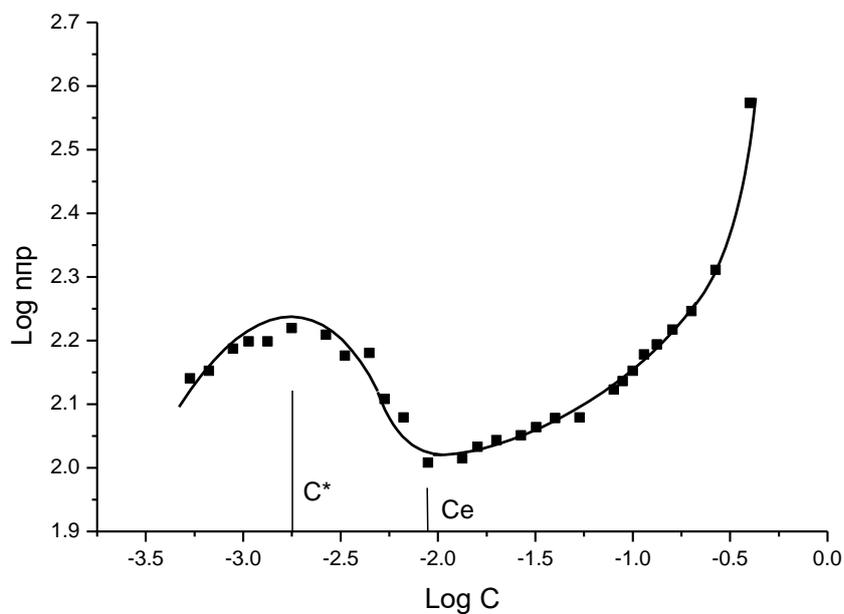
б)

Рисунок 5. Концентрационная зависимость удельной вязкости для бессолевых водных растворов ПАЦ НВ (а) и ПАЦ ВВ (б) [121].

Ещё более наглядно определить границы концентрационных режимов позволяет зависимость логарифма приведенной вязкости от логарифма концентрации (**рисунок 6**) [121]. Максимум на этой зависимости соответствует C^* , а минимум – C_e .



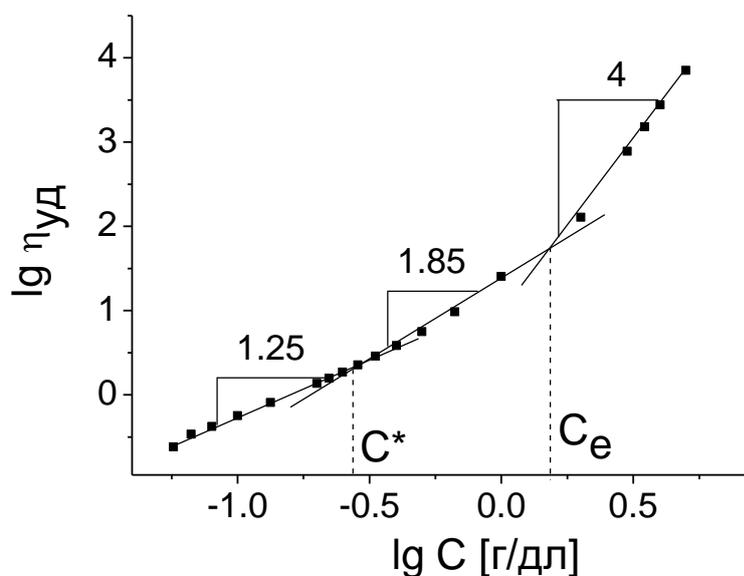
а)



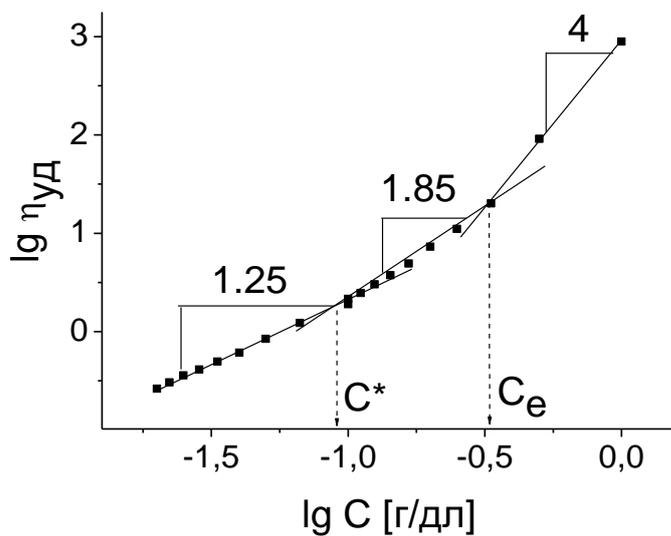
б)

Рисунок 6. Концентрационная зависимость приведенной вязкости для бессолевых водных растворов ПАЦ НВ (а) и ПАЦ ВВ (б) [121].

На **рисунке 7** представлены зависимости логарифма вязкости от логарифма концентрации для растворов ПАЦ НВ (а) и ПАЦ ВВ (б) в 0,1М NaCl [122]. Обе зависимости аппроксимируются тремя линейными участками, отвечающими трем различным концентрационным режимам раствора.



а)



б)

Рисунок 7. Концентрационная зависимость удельной вязкости для водно-солевых растворов ПАЦ НВ (а) и ПАЦ ВВ (б)[122].

Для обоих образцов ПАЦ первый участок ($C < C^*$) соответствует режиму разбавленных водно-солевых растворов, здесь для обоих образцов ПАЦ $\eta \propto C^{1,25}$, что соответствует теоретической скейлинговой зависимости. Второй участок ($C^* < C < C_e$) отвечает области полуразбавленных незацепленных растворов, здесь $\eta \propto C^{1,85}$, $\eta \propto C^{1,5}$ – теоретическая зависимость для полуразбавленных водно-солевых растворов без зацеплений. В области высоких концентраций ($C > C_e$) для обоих образцов $\eta \propto C^4$, теоретическая зависимость: $\eta \propto C^{3,75}$, что соответствует режиму полуразбавленных растворов с зацеплениями [115, 123].

Возможными причинами отличия некоторых степенных зависимостей, полученных нами экспериментально, от теоретических скейлинговых соотношений могут быть жесткость полимерной цепи ПАЦ, а также полидисперсность исследуемых образцов. Тем не менее, полученные данные позволяют определить значения C^* и C_e как в водной, так и в водно-солевой среде для обоих образцов ПАЦ.

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 полного экранирования электростатических взаимодействий C_d , %
ПАЦ НВ, [NaCl]=0	0.006±0.001	0.2±0.05	1.7±0.3
ПАЦ НВ, [NaCl]=0.1M	0.23±0.01	1.5±0.3	-
ПАЦ ВВ, [NaCl]=0	0.004±0.001	0.009±0.001	0.55±0.08
ПАЦ ВВ, [NaCl]=0.1M	0.09±0.01	0.33±0.04	-

Из полученных результатов следует, что 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 полиэлектролитов²

Для получения структурированных систем с регулируемыми реологическими свойствами нам было важно определить, достаточно ли соблюдения условия $C > C_e$ для того, чтобы в полуразбавленном растворе В полиэлектролита достигалось взаимодействие цепей между собой и введение в такой раствор наполнителя (комплексообразователя) приводило к структурированию всего раствора как целого. 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 полуразбавленных растворов. В связи с этим, было проведено исследование модельной системы полиакриловая кислота (ПАК) – полистиролсульфонат натрия (ПСС) в 0,1М HCl, которые способны образовывать интерполиэлектролитные комплексы на слабых (ион-дипольных) взаимодействиях между диполями неионизованной ПАК и анионами ПСС. В отличие от ПАЦ, оба эти полимера гибкоцепные, и их растворы удалось обеспылить вплоть до концентраций порядка 12%.

² При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

127) E.A. Litmanovich, E.V. Kotova, V.V. Efremov / 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](https://doi.org/10.1007/s00396-018-4429-1) (IF = 2.434, Web of Science 2021). Авторский вклад – 1/4

128) E.A. Litmanovich, V.V. Efremov / 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. <https://doi.org/10.1134/S0965545X19060051> (IF = 1.382, Web of Science 2021). Авторский вклад – ½

Растворы смесей ПАК и ПСС образовывали прозрачные однофазные растворы во всем исследуемом диапазоне составов и концентраций. Состав композиций (Z) характеризовался отношением числа звеньев ПАК к общему числу звеньев полимера в системе. Растворы индивидуальных полиэлектролитов, а также композиций различного состава были охарактеризованы методами статического и динамического светорассеяния, а также капиллярной вискозиметрии. На **рисунке 8** показана средняя интенсивность рассеянного света в зависимости от состава смеси (Z) [127].

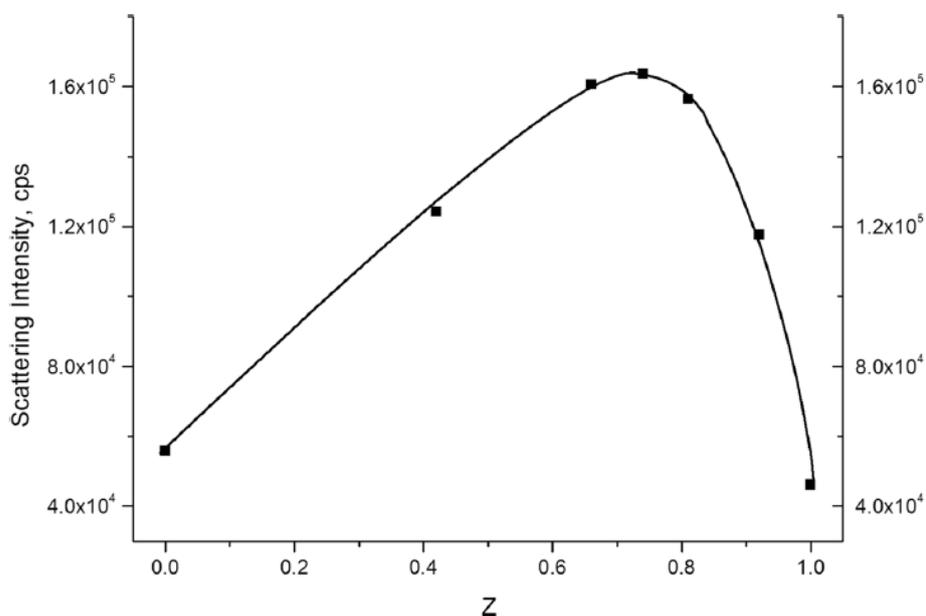
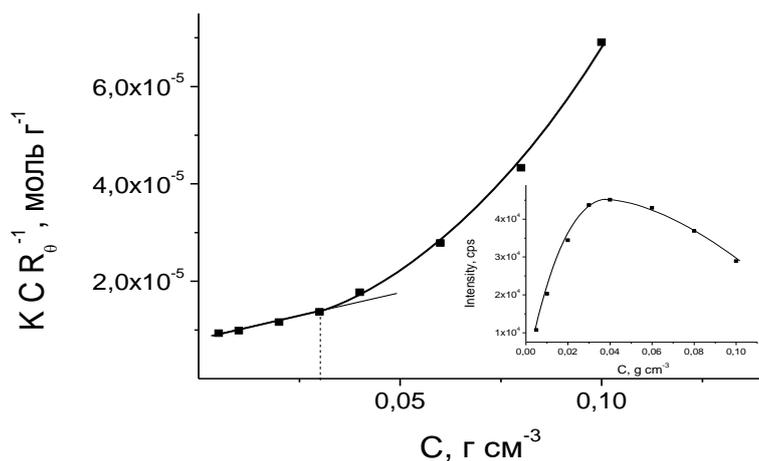
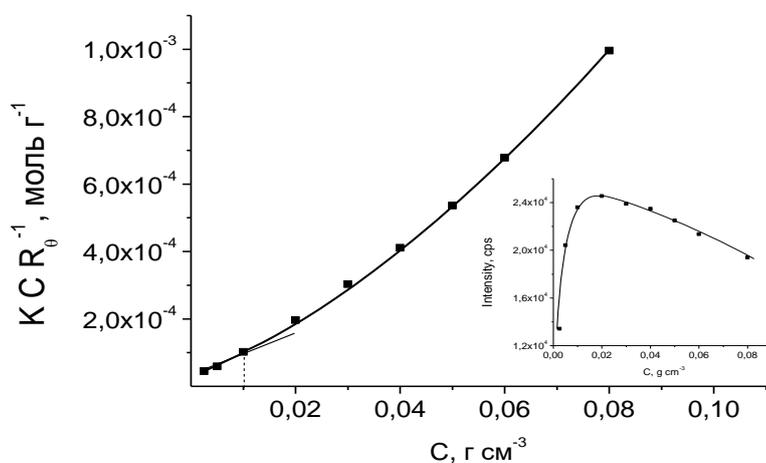


Рисунок 8. Зависимость интенсивности рассеянного света от состава композиции ПАК – ПСС в 0,1 М HCl. $C=0.25$ масс.%, $\theta = 90^\circ$, $T = 25$ °C [127].

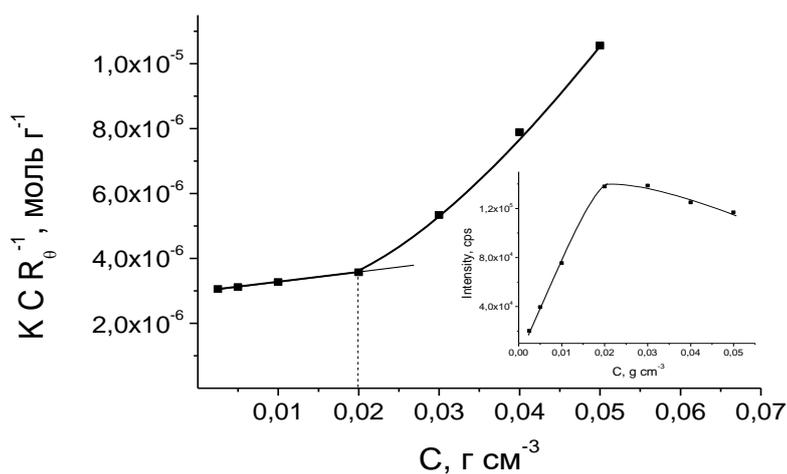
Интенсивность рассеяния растворов композиций была значительно выше, чем у растворов исходных полиэлектролитов, что подтверждает образование комплексов. Максимум интенсивности находится в интервале составов $Z = 0,6-0,8$, что соответствует наибольшей концентрации частиц комплекса. Поэтому для дальнейших экспериментов был выбран состав $Z = 0,6$.



а)



б)



в)

Рисунок 9. Результаты статического светорассеяния в Дебаевских координатах для растворов ПАК (а), ПСС (б) и ПАК – ПСС ($Z=0,6$) (в) в 0,1 М NaCl. На врезках зависимости интенсивности рассеянного света от концентрации [127].

Границу между разбавленным и полуразбавленным режимом растворов полиэлектролитов (C^*) определяли по результатам статического светорассеяния (**рисунок 9**). В области C^* происходит отклонение графика в координатах уравнения Дебая от линейности, при этом зависимость интенсивности рассеяния от концентрации проходит через максимум [127].

Концентрацию образования сетки зацеплений (C_e) определяли методом капиллярной вискозиметрии по изменению угла наклона зависимостей логарифма удельной вязкости от логарифма концентрации (**рисунок 10**) в соответствии со скейлинговым значением $15/4$ для полуразбавленных зацепленных растворов [127-130].

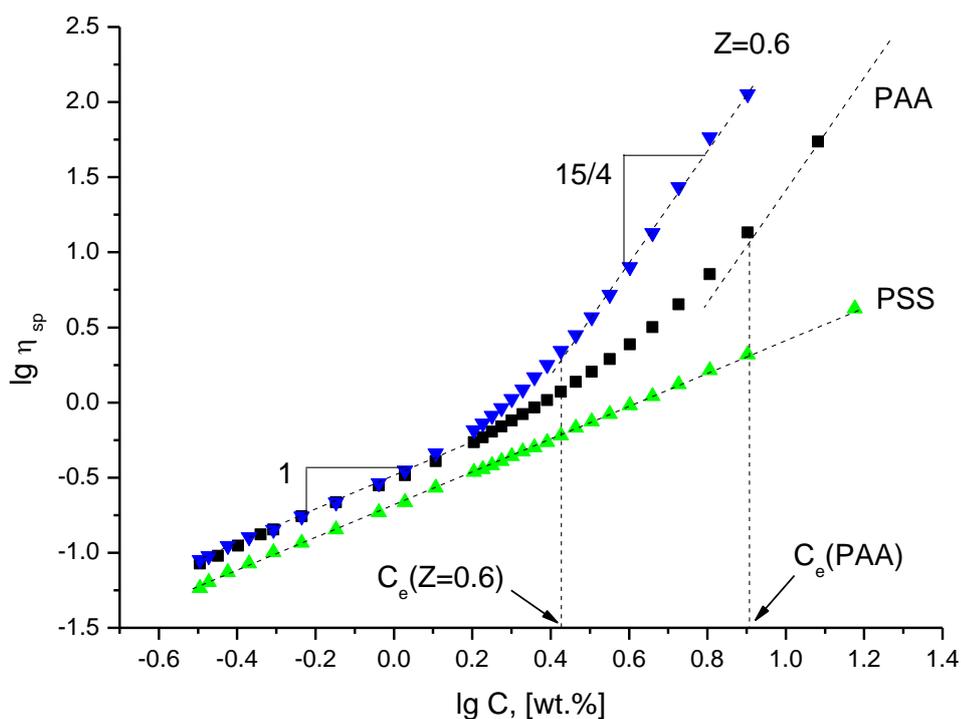


Рисунок 10. Концентрационные зависимости удельной вязкости для модельной системы ПАК-ПСС [127, 128].

Значения C^* составили 3% для ПАК, 1% для ПСС и 2% для их комплекса. Значения C_e составили 8-9% для ПАК и 3% для комплекса ПАК-ПСС, при этом оказалось, что короткоцепной ПСС (степень полимеризации

100) сетку зацеплений не образует и в системе ПАК – ПСС выполняет исключительно роль комплексообразователя, что позволяет использовать данную систему в качестве модели для исследования взаимодействий ПАЦ с различными наполнителями.

Данные динамического светорассеяния (**рисунок 11**) показали, что в режиме разбавленных растворов ПАК, ПСС и комплекса ($Z = 0,6$), распределения рассеивающих частиц по размерам были унимодальными. Гидродинамические радиусы, измеренные при концентрации 0,25 масс.% составили 11 нм (ПАА), 5 нм (ПСС) и 14 нм (комплекс ПАК–ПСС). Полученные результаты подтверждают образование комплексов, а также показывают, что комплекс ПАК-ПСС существует в разбавленных растворах в виде изолированных частиц [127].

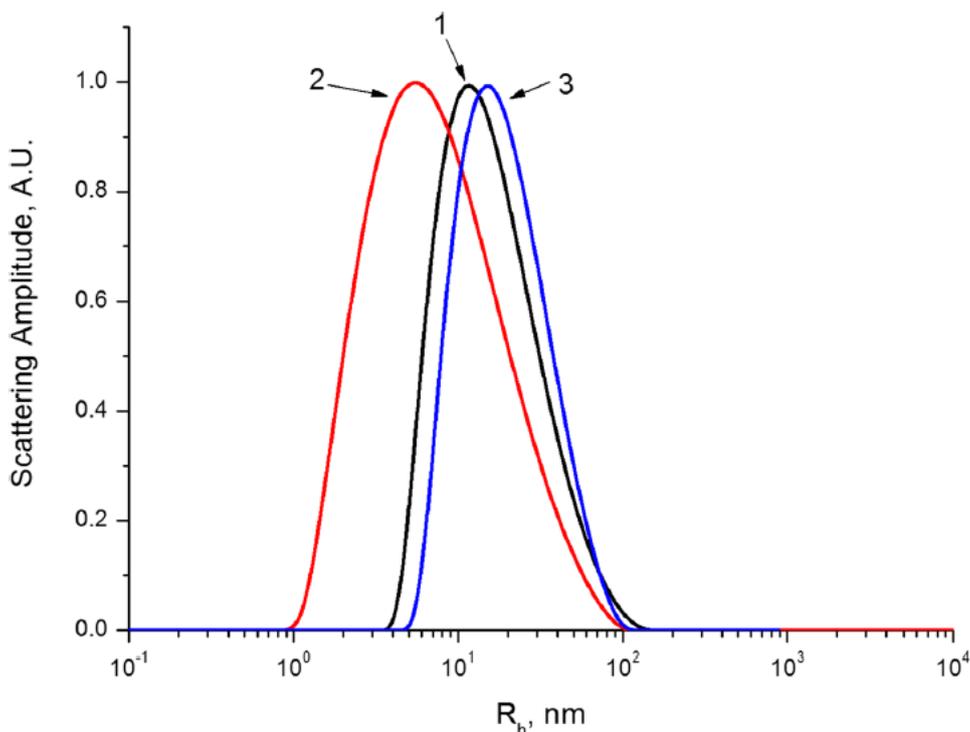


Рисунок 11. Распределение частиц по размерам для ПАК (1), ПСС (2) и композиции ПАК-ПСС ($Z=0,6$) (3). 0.1 М HCl, $C=0.25$ об.%, $\theta = 90^\circ$, $T = 25^\circ\text{C}$ [127].

Концентрационные зависимости результатов ДРС для растворов ПАК показаны на **рисунке 12**. В интервале концентраций менее 3% распределения по скоростям релаксации были унимодальны, в области $3 \leq C < 10$ % распределения становятся бимодальными: в данном интервале проявляются так называемые «быстрая» и «медленная» моды [127].

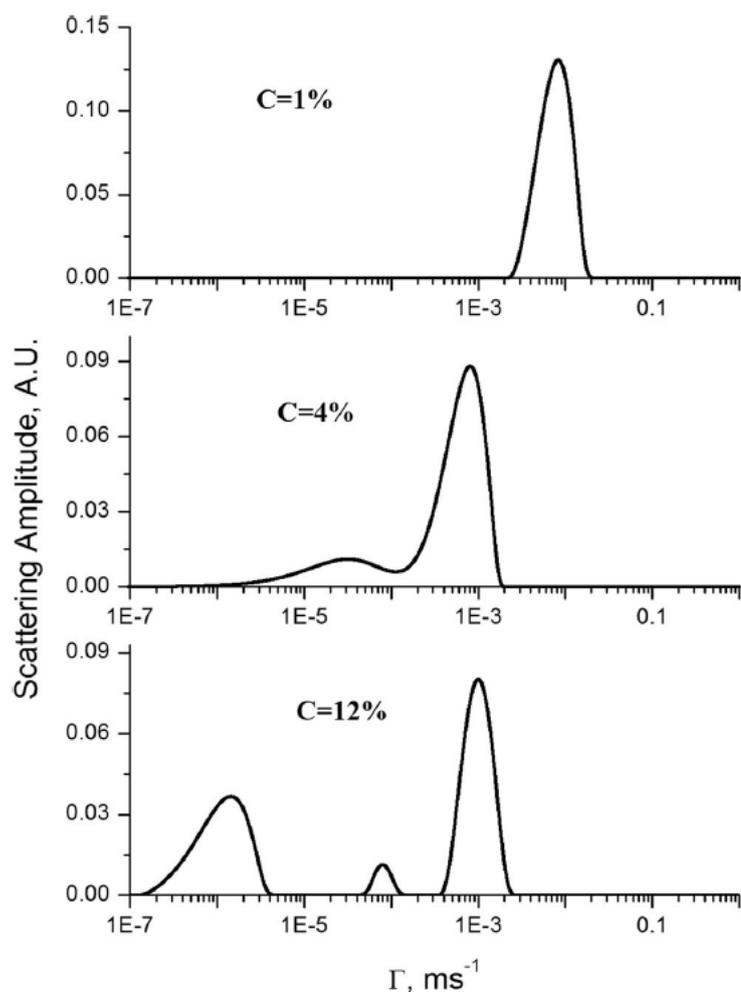


Рисунок 12. Распределения по скоростям релаксации для растворов ПАК различной концентрации в $0,1M NaCl$ [127].

При этом обе моды являются диффузионными, поскольку угловые зависимости скоростей релаксации для них линейны и проходят через начало координат (**рисунки 13а и 13в**).

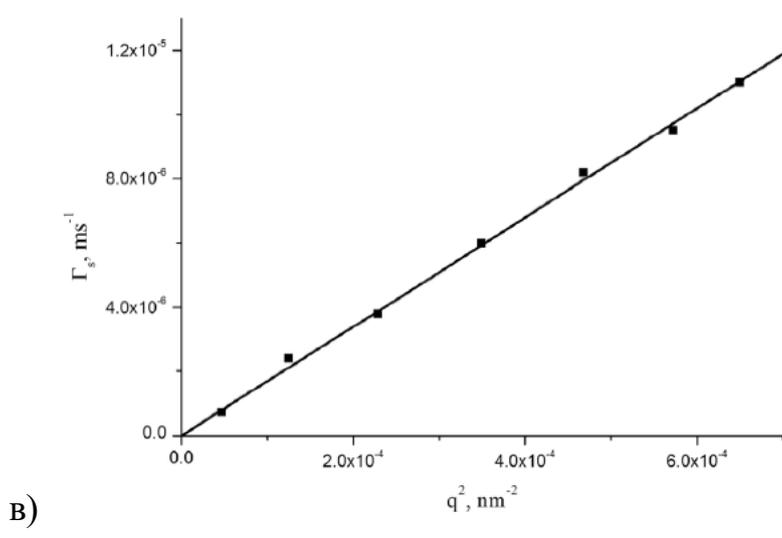
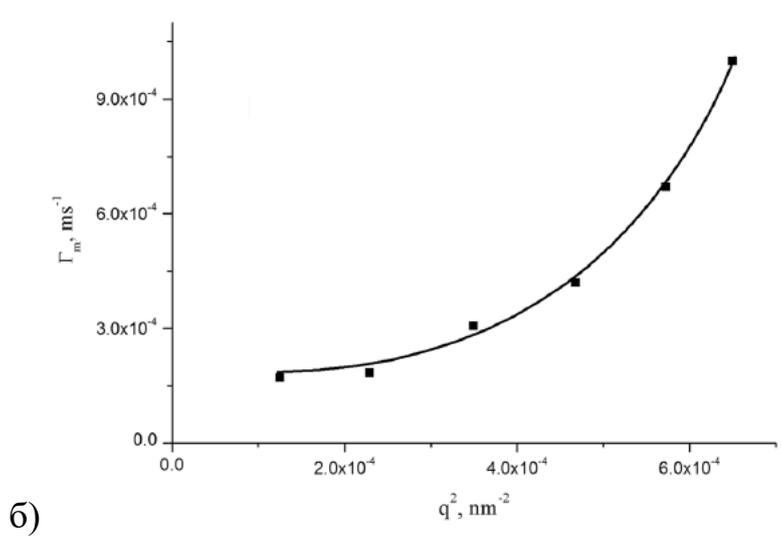
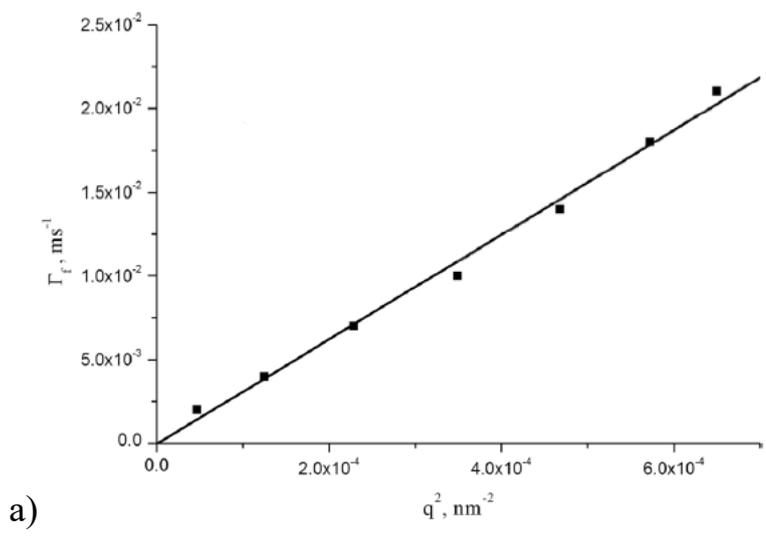


Рисунок 13. Угловая зависимость скоростей релаксации быстрой (а), средней (б) и медленной (в) мод для раствора ПАК в 0,1М NaCl, C=17% [127].

«Медленная» мода отвечает корреляциям дальнего порядка, то есть, расстояниям, на которых на движение макромолекулы оказывается влияние соседних цепей. «Быстрая» мода согласно скейлинговой теории отвечает движениям ближнего порядка или диффузии блобов. 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 (рис. 12), имеющая супердиффузионный характер (**рисунок 13б**) [127]. Супердиффузионную моду, наблюдающуюся в полуразбавленных растворах полиэлектролитов, как правило, интерпретируют как моду взаимодействий, или моду вязкоэластичности [131-134]. Таким образом, в полуразбавленном зацепленном режиме наблюдаются три моды: «быстрая», «медленная» и «средняя» которые согласно литературным данным интерпретируются как мода рептаций, мода зацеплений и мода вязкоэластичности [131-134].

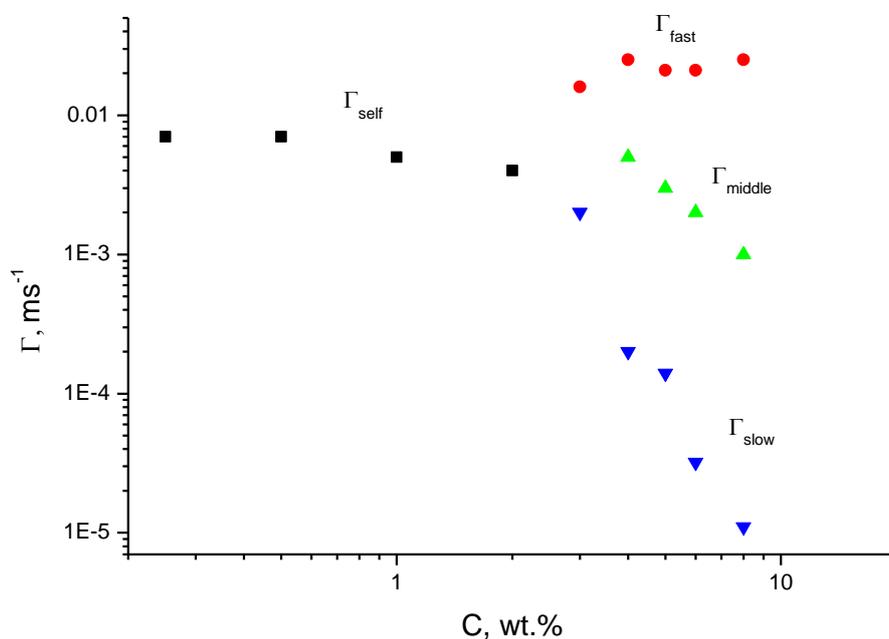
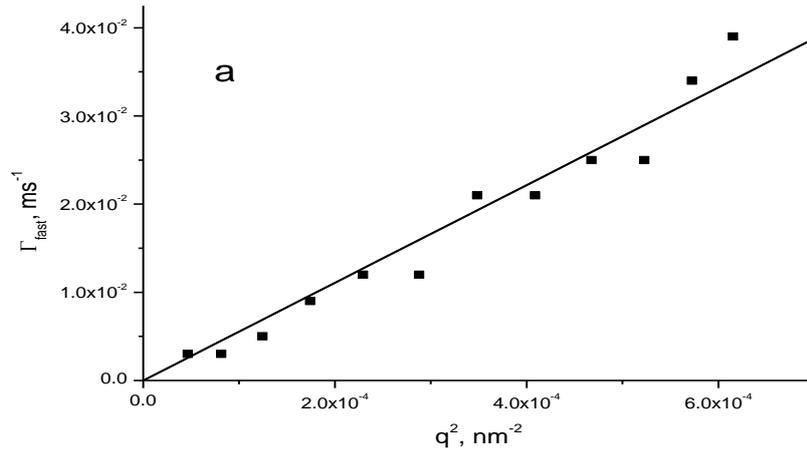
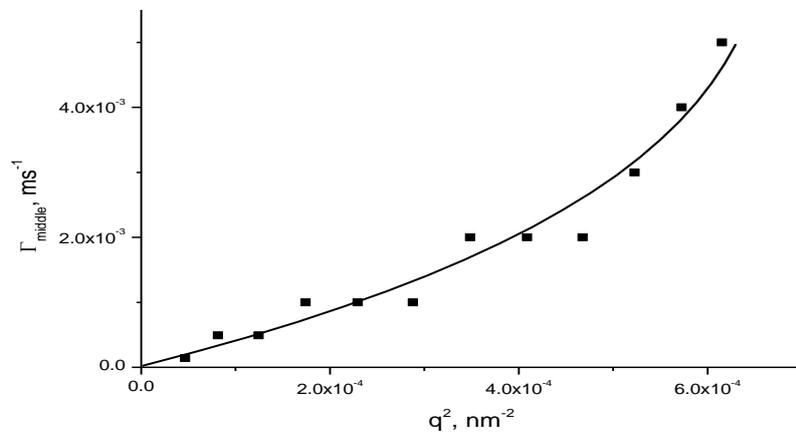


Рисунок 14. Концентрационная зависимость скоростей релаксации для модельной системы ПАК-ПСС, Z-0.6 [127].

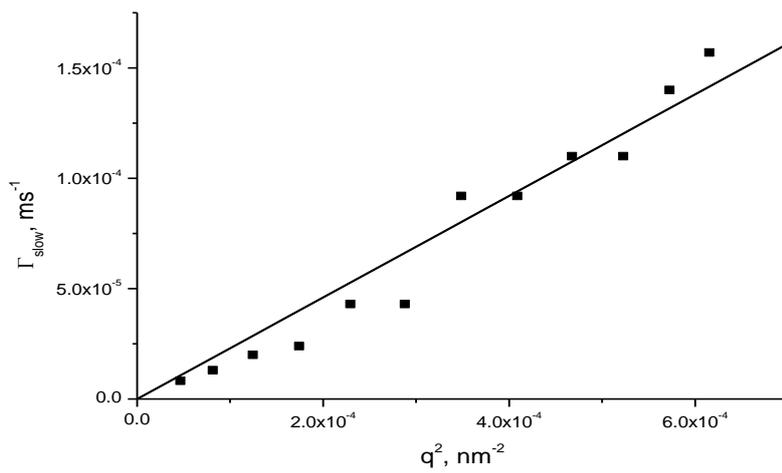
Результаты ДРС для комплекса ПАК – ПСС приведены на **рисунках 14 – 15**. В разбавленных растворах ($C < 2\%$) наблюдается одна мода релаксации, при $C=3\%$ эта мода расщепляется на «быструю» и «медленную», а при дальнейшем повышении концентрации появляется третья (средняя) мода. Как и в случае растворов ПАК, «быстрая» и «медленная» моды в системе ПАК – ПСС имеют диффузионный характер, в то время как средняя мода является супердиффузионной (**рисунок 15**) [127]. Полученные данные позволяют интерпретировать среднюю моду как моду вязкоэластичности.



a)



б)



в)

Рисунок 15. Угловая зависимость скоростей релаксации быстрой (а), средней (б) и медленной (в) мод для модельной системы ПАК-ПСС, Z-0.6, C=5% [127].

Сопоставление результатов ДРС с данными вискозиметрии показало, что как в случае индивидуальной ПАК, так и в комплексе ПАК - ПСС третья сверхдиффузионная мода взаимодействия, свидетельствующая о появлении у системы вязкоэластических свойств проявляется несколько выше C_e . Для раствора ПАЦ мода взаимодействий проявляется при $C=10\%$, $C_e=8-9\%$. В свою очередь для комплекса $Z=0,6$ третья мода проявляется при $C=3\%$, $C_e=2\%$. При этом концентрация, при которой начинает проявляться вязкоэластичность, для полиэлектролита и для комплекса заметно отличаются. Это связано с дополнительным структурированием полуразбавленного раствора полимера за счет введения комплексообразователя. В исследуемой системе введение комплексообразователя приводило как к уменьшению C_e , так и проявлению моды вязкоэластичности при меньших концентрациях.

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_e .

3.2. Композиции ПАЦ – микробарит³

3.2.1. Динамическое светорассеяние и лазерный микроэлектрофорез

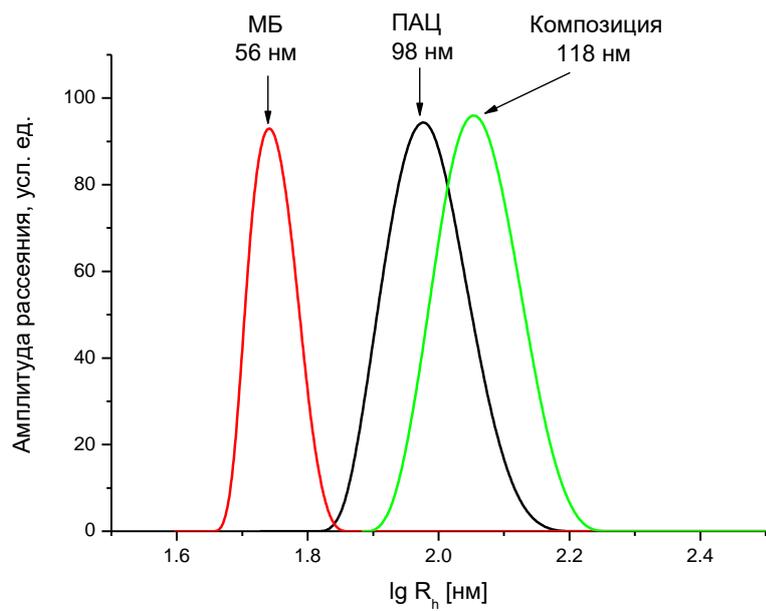
В промышленности при приготовлении буровых растворов микробарит (МБ) традиционно считается инертным наполнителем, роль которого сводится к увеличению удельного веса композиций. Однако если учесть, что ПАЦ является полианионом, а коллоидные частицы в водной среде могут приобретать поверхностный заряд, можно предположить, что ПАЦ способна образовывать полимер-коллоидный комплекс (ПКК) с частицами МБ. Для проверки этой гипотезы нами было проведено исследование методом ДРС разбавленных композиций ПАЦ НВ – МБ как в бессолевой, так и в водно-солевой среде.

Исследовать композиции ПАЦ ВВ – МБ методом ДРС не удалось вследствие флокуляции с последующей седиментацией. На **рисунке 16** представлены результаты ДРС для ПАЦ НВ, МБ и композиции ПАЦ НВ – МБ как в водных (а), так и в водно-солевых растворах [121, 122].

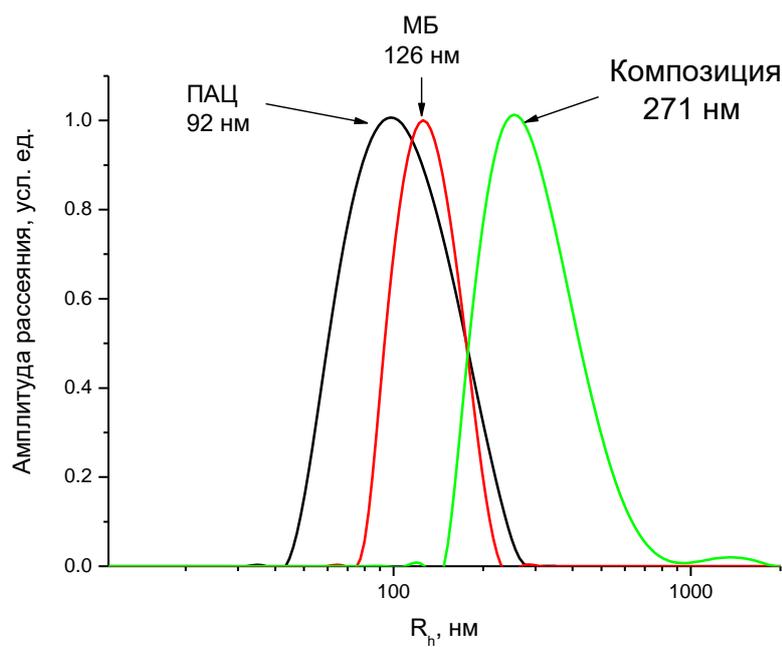
³ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

121) E.A. Litmanovich, V.V. Efremov, A.A. Efimova, S.B. Zezin / 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](https://doi.org/10.1134/S1560090421060166) (IF = 1.023, Web of Science 2021). Авторский вклад – 1/2

122) V.V. Efremov, E.A. Karpushkin, E.A. Litmanovich / 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](https://doi.org/10.1134/s0965545x22030105) (IF = 1.382, Web of Science 2021). Авторский вклад – ¼



а)



б)

Рисунок 16. Данные ДРС для ПАЦ НВ, МБ и композиции ПАЦ НВ – МБ в разбавленных бессолевых (а) и водно-солевых (б) растворах [121, 122].

Гидродинамический радиус клубков ПАЦ составляет в среднем 98 нм в водной и 92 нм в водно-солевой среде. Небольшое отличие размеров полиэлектролитных клубков связано с подавлением электростатического отталкивания карбоксиметилатных групп в присутствии низкомолекулярной соли, что приводит к уменьшению размеров частиц в водно-солевой среде по сравнению с водными бессолевыми растворами.

Средний радиус частиц МБ в водной дисперсии составил 56 нм, 126 нм в водно-солевом режиме. В обоих случаях гидродинамический радиус частиц больше, чем размер кристаллитов, который был определен методом РСА. Данный эффект может объясняется сольватацией частиц, а также, тем, что коллоидные частицы МБ представляют собой поликристаллические образования.

На рисунке видно, что в обоих случаях гидродинамический радиус частиц для композиций (118 и 271 нм) заметно выше размеров частиц исходных компонентов, что свидетельствует об образовании комплексов ПАЦ – МБ. При этом, интенсивность рассеяния раствора ПАЦ в воде (2.2×10^4 фотоотсчета в секунду (cps)) на порядок ниже интенсивности рассеяния дисперсии МБ (2.99×10^5 cps). Средняя интенсивность рассеяния композиции в водной среде (3.39×10^5 cps) незначительно превышает интенсивность рассеяния дисперсии МБ с той же концентрацией коллоидных частиц. Из этого можно сделать вывод, что при образовании комплекса ПАЦ – МБ в присутствии полиэлектролита не происходит агрегации частиц МБ между собой, и каждая структурная единица комплекса представляет собой частицу МБ связанную с одной или несколькими цепочками ПАЦ НВ.

Поскольку связывание полиэлектролитов с частицами может происходить как за счет адсорбции полимера на поверхности частиц, так и за счет электростатических взаимодействий, композиция ПАЦ – МБ и ее компоненты были исследованы методом лазерного микроэлектрофореза, результаты которого представлены в **таблице 2** [121].

Таблица 2. Результаты лазерного микроэлектрофореза [121].

Образец	ЭФП, (мкм/с)/(В/см)	ζ , мВ
ПАЦ НВ	-2.98 ± 0.23	–
МБ	-1.39 ± 0.05	-17.78 ± 0.64
ПАЦ НВ–МБ	-3.82 ± 0.25	-42.30 ± 3.17

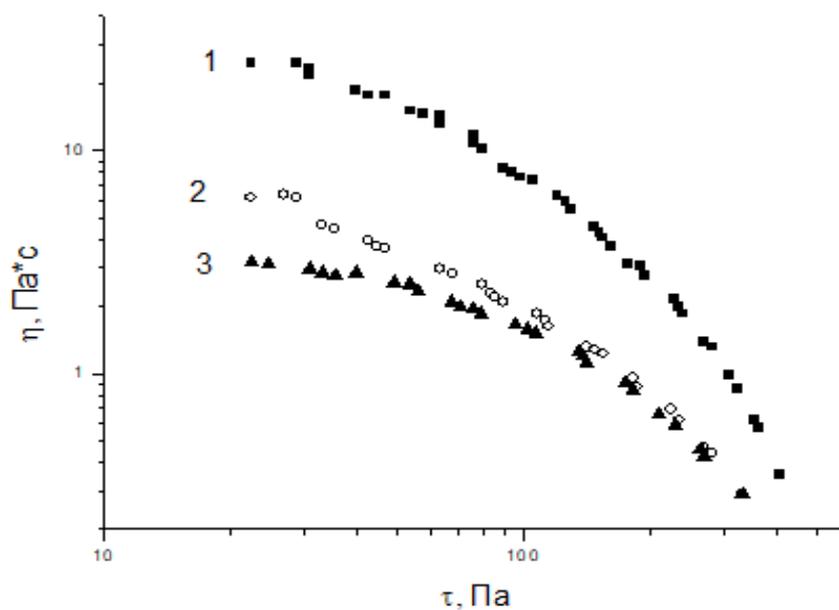
Результаты лазерного микроэлектрофореза показывают, что значения электрофоретической подвижности (ЭФП) как для индивидуальных ПАЦ и МБ, так и для композиции имеют отрицательные значения. Отрицательное значение ζ -потенциала для частиц МБ означает, что в водной среде небольшое количество гидроксил-анионов адсорбируется из воды на поверхность частиц МБ, вследствие чего частицы приобретают небольшой отрицательный заряд.

Значение рН водной дисперсии МБ 6.3, что напрямую не подтверждает, но и не опровергает наше предположение. Поскольку ПАЦ является полианионом со степенью связывания противоионов натрия порядка 40% [15], очевидно, что частицы ПАЦ в растворе также заряжены отрицательно. Важно заметить, что для композиции ПАЦ–МБ как значения ЭФП, так и значения ζ -потенциала оказались по модулю выше, чем аналогичные значения для растворов индивидуальных компонентов (ПАЦ и МБ). Такой же эффект наблюдали авторы работы [8] для системы карбоксиметилцеллюлоза–золь $AgI(-)$, также содержащей одноименно заряженные макромолекулы и коллоидные частицы. Поскольку и цепочки ПАЦ, и частицы МБ заряжены отрицательно, возможность электростатического взаимодействия между ними с образованием ПКК исключается. Однако, учитывая, что полиэлектролиты за счет цепного строения эффективно конкурируют с низкомолекулярными ионами [16], можно предположить, что карбоксилатные группы ПАЦ замещают собой гидроксил-анионы и занимают их место на поверхности частиц МБ. При

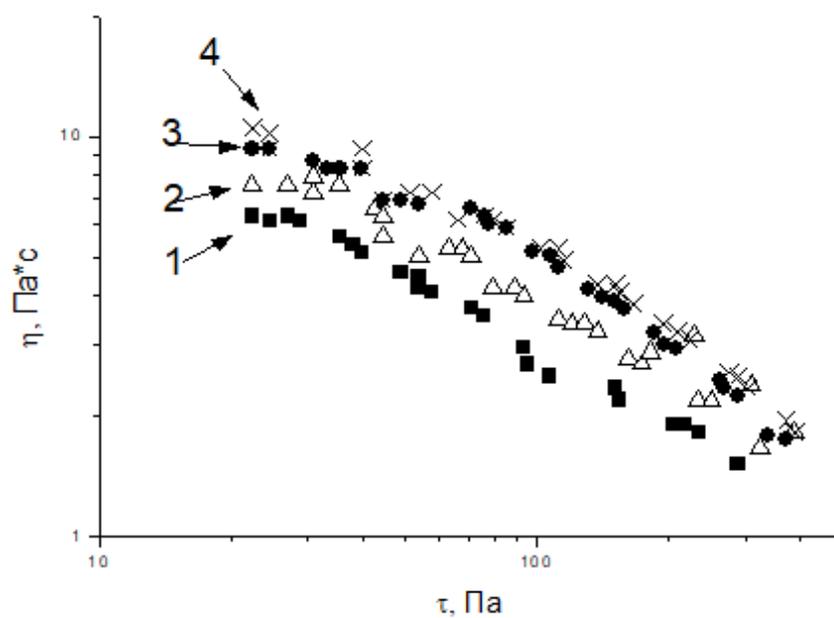
этом несвязанные с поверхностью участки цепи полиэлектролита стабилизируют образующийся комплекс. Стабилизирующее действие полимерных цепей было обнаружено ранее, в частности, для композитов на основе комплекса карбоксиметилцеллюлозы с наночастицами оксида железа [17]. О стабилизации частиц МБ в присутствии ПАЦ свидетельствует тот факт, что композиции ПАЦ–МБ в разбавленном режиме седиментационно устойчивы в течение как минимум нескольких часов, несмотря на высокую (4.2 г/см³) плотность МБ.

3.2.2. Ротационная вискозиметрия

Обнаруженное взаимодействие между ПАЦ и частицами МБ показало, что МБ не является инертным наполнителем, как принято считать. Кроме того, это позволило нам предположить, что введение добавок МБ в полуразбавленные растворы ПАЦ при $C > C_e$ должно повлиять на реологические свойства таких композиций. Влияние добавок МБ на реологические свойства полуразбавленных растворов ПАЦ было исследовано методом ротационной вискозиметрии. На **рисунке 17** представлены зависимости вязкости от напряжения сдвига (кривые течения) в логарифмических координатах 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 – аномалия вязкости. Полученные данные показывают, что в полуразбавленном режиме как растворы ПАЦ, так и композиции ПАЦ – МБ являются структурированными системами [122].



А)



б)

Рисунок 17. 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 [122].

Сравнение полученных результатов показало принципиальное различие поведения композиций на основе двух образцов ПАЦ. 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. Полученные результаты могут объясняться частичным связыванием ПАЦ ВВ частицами МБ с образованием нерастворимого ПКК. Таким образом, введение частиц МБ в полуразбавленный раствор ПАЦ ВВ приводит к ухудшению реологических свойств композиций [122, 135-137].

В свою очередь, 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 [122, 135-137]. 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. Аналогичные эффекты наблюдались и для других полиэлектролитных комплексов в полуразбавленных растворах [87,119,142].

3.2.3. Седиментационная устойчивость композиций полианионная целлюлоза – микробарит

Различие поведения систем на основе ПАЦ ВВ и ПАЦ НВ заметны уже в процессе приготовления композиций (**рисунок 18**). 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 (**рисунок 18а**), сделанной

в процессе смешения компонентов. Совершенно иная картина наблюдается при введении МБ в раствор ПАЦ НВ. Полученные системы визуально однородны (**рисунок 18б**) и седиментационно устойчивы [122].

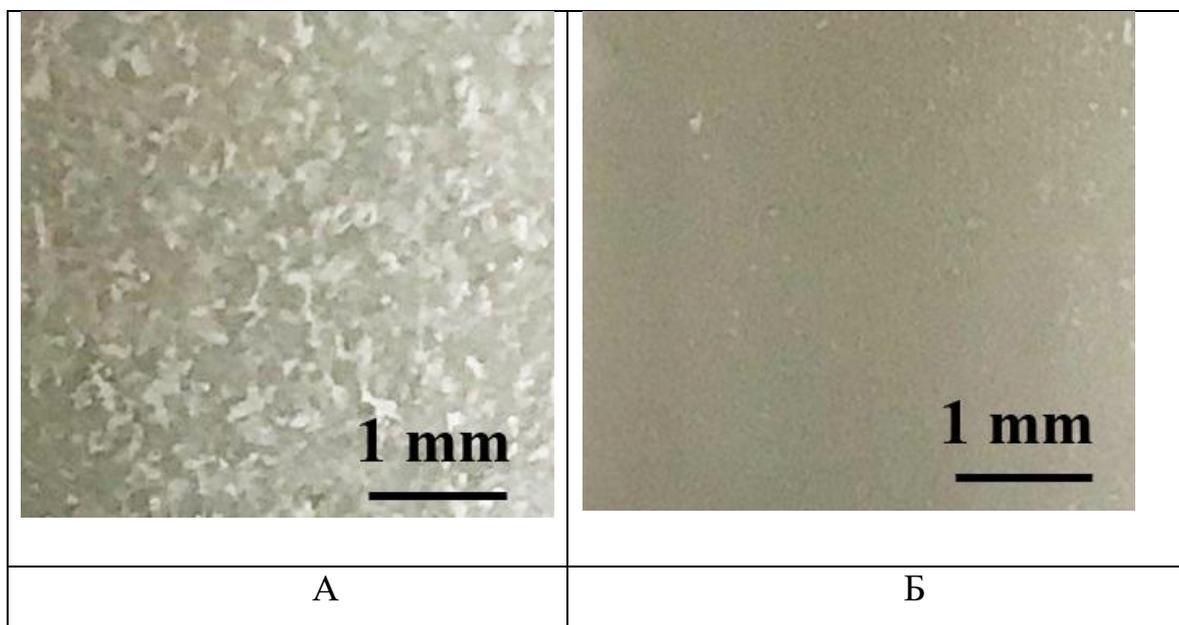


Рисунок 18. Фотографии растворов композиций ПАЦ ВВ – МБ (а) и ПАЦ НВ – МБ (б) через 1 час после смешения, увеличение в 10 раз [122].

Объяснение обнаруженных отличий может заключаться в различном соотношении между длиной цепи полимера и размером коллоидных частиц. Согласно литературным данным, строение и свойства ПКК определяются соотношением контурной длины цепи полимера и размера коллоидных частиц [142, 143]. Для формирования устойчивых частиц ПКК контурная длина полимерной цепи должна превышать некоторое критическое значение, обеспечивающее протяженный контакт цепочки полимера с частицей, в противном случае взаимодействие частиц с недостаточно длинными полимерными цепями приводит к образованию структур вида: «точечный контакт» и «изгиб», которые не обеспечивают образование устойчивых частиц комплексов [142, 143]. В случае же достаточно длинных цепей возможно образование комплексов двух типов. Различия в строении и свойствах образующихся ПКК следуют из типа конформации полимер-частица [142, 143]. Первый тип называется компенсационным комплексом.

Он характеризуется прилеганием некоторого участка цепи полимера к коллоидной частице, причем, с одной частицей в этом случае могут связываться участки нескольких цепей полимера, заполняя ее поверхность. Несвязанные участки полимерных цепей обеспечивают растворимость образующихся ПКК. Комплексы второго типа называются ламеллярными. Они стабилизированы путем наматывания полимерной цепи на коллоидную частицу с образованием одного или нескольких витков, при этом одна цепочка полимера может таким образом связывать сразу несколько частиц, если это позволяет ее контурная длина. Данная конформация может приводить к образованию нерастворимых комплексов и, в таком случае полимер действует как эффективный флокулянт по отношению к коллоидным частицам [144].

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. Таким образом длины полимерно цепи ПАЦ НВ недостаточно для того, чтобы обвивать частицу МБ, следовательно, взаимодействие в системе ПАЦ НВ – МБ приводит к образованию компенсационного комплекса (первого типа). Образование компенсационного комплекса объясняет получение седиментационно и агрегативно устойчивых в течение длительного времени растворов. 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 получают седиментационно неустойчивые системы. Предположительное строение комплексов ПАЦ – МБ показано на **схеме 4**.

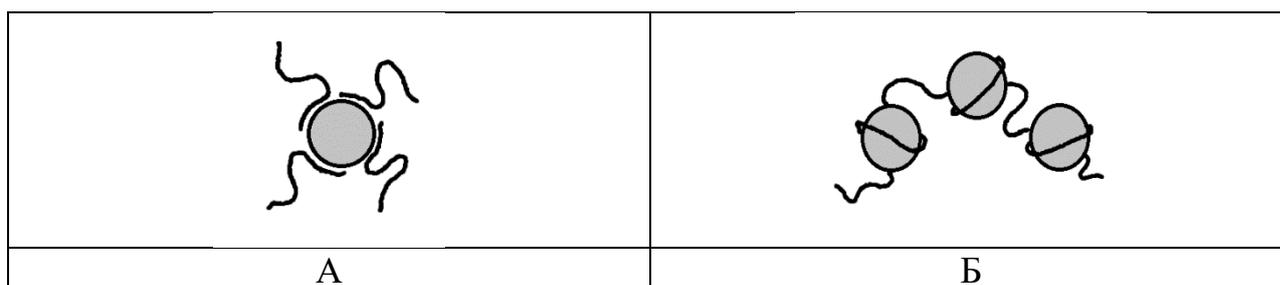


Схема 4. Предположительная схема строения комплексов ПАЦ НВ – МБ (а) и ПАЦ ВВ – МБ (б) в разбавленном растворе [122].

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 **рисунке 19а** представлены частотные зависимости модуля упругости и модуля потерь в логарифмических координатах для 5% водно-солевого раствора ПАЦ НВ [122]. Величины обоих модулей возрастают с увеличением частоты, при этом $G' < G''$ практически во всем частотном диапазоне, что соответствует вязкотекучему состоянию системы [145, 146]. В области высоких частот зависимости пересекаются, при этом частотная зависимость модуля потерь проходит через максимум, что соответствует началу перехода системы в высокоэластическое состояние [145, 146]. Для исследуемого раствора ПАЦ НВ модуль упругости $G' \propto \omega^n$, модуль потерь $G'' \propto \omega^m$, где $n=1$, $m=0,77$. Согласно литературным данным, для гибкоцепных полимеров в вязкотекучем состоянии $n=2$, $m=1$ [145-147]. Полученные нами степенные зависимости оказались ниже теоретических значений. По-видимому, это связано с широким ММР для ПАЦ и, соответственно, широким спектром

времен релаксации. Аналогичное уменьшение частотных зависимостей для обоих модулей было обнаружено и ранее в работе [87] для КМЦ с $C3 = 0.9$ при $C \gg C_e$.

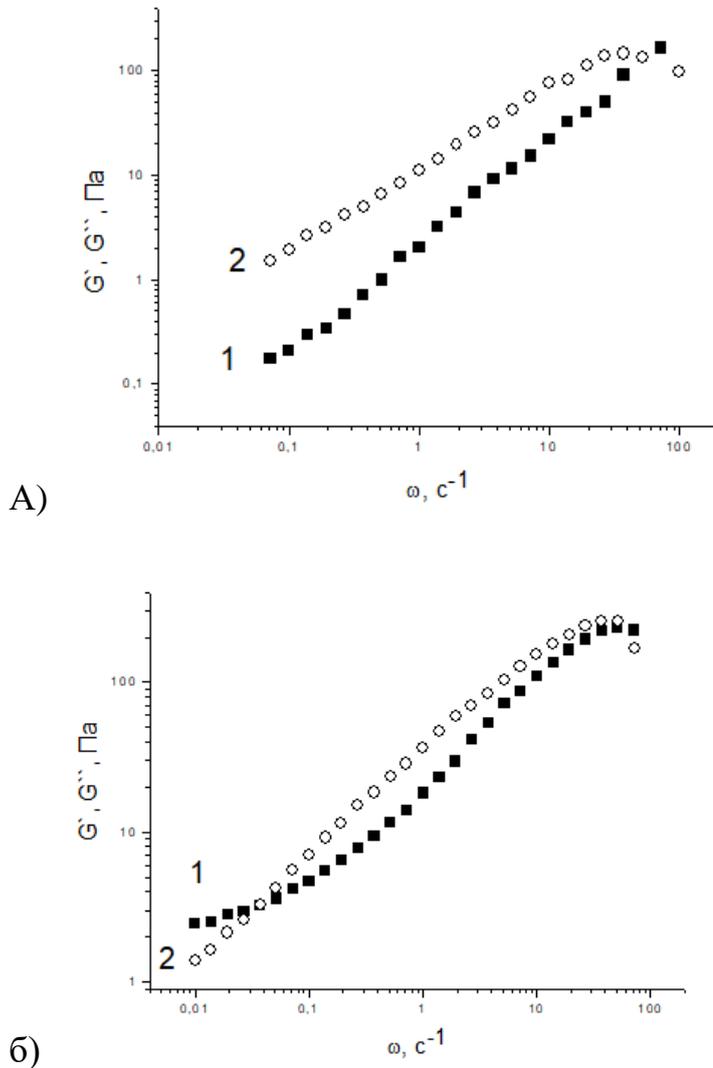
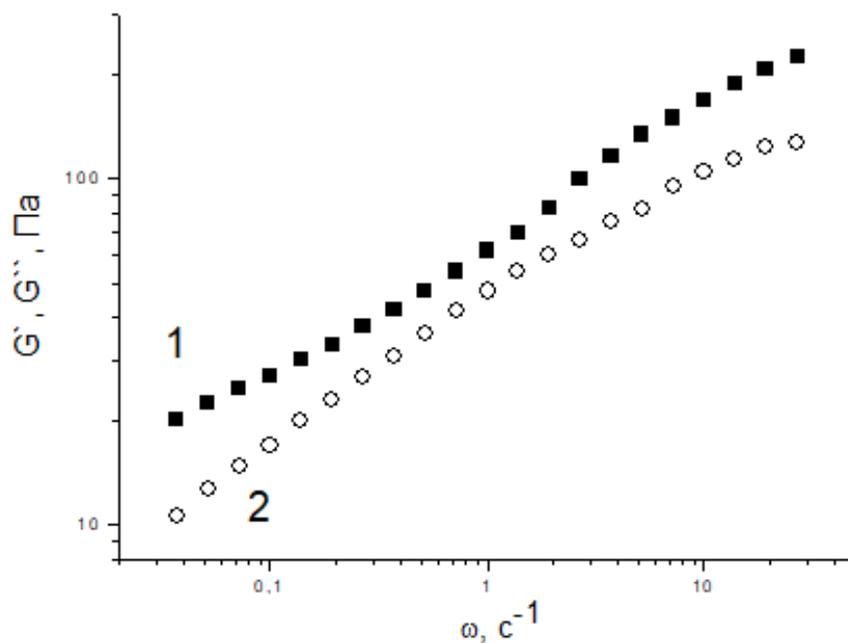


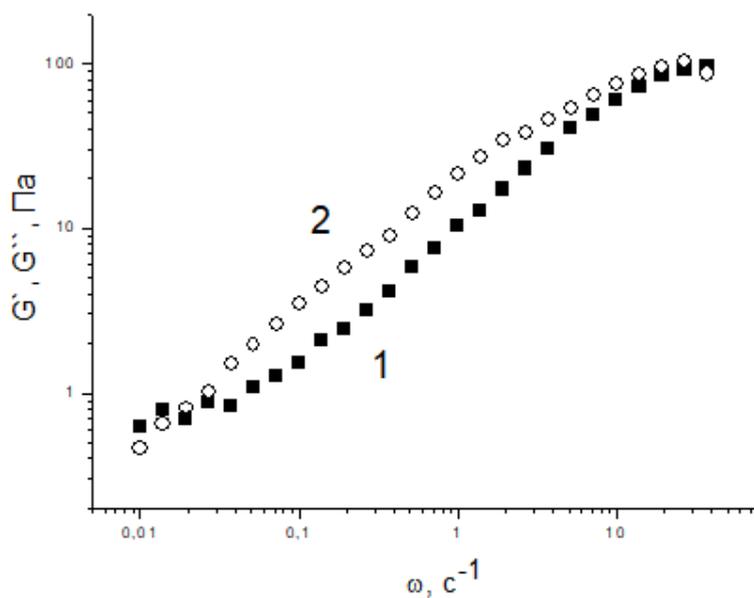
Рисунок 19. Частотные зависимости модуля упругости (1) и модуля потерь (2) для ПАЦ НВ (а) и композиции ПАЦ НВ – МБ (б) содержащей 1 масс. % МБ. [ПАЦ НВ]=5 масс. %, [NaCl]=0.1 М, $T=25^{\circ}\text{C}$ [122].

Введение в полуразбавленный раствор ПАЦ НВ добавок микробарита сопровождается ослаблением частотных зависимостей модуля упругости и модуля потерь, что свидетельствует о дополнительном структурировании систем: $n=0,66$, $m=0,54$ при 0,1 масс. % МБ, $n=0,71$, $m=0,56$ при 1 масс. % МБ и $n=0,69$, $m=0,52$ при 5 масс. % МБ. Уменьшение показателей степени

свидетельствует о дополнительном структурировании систем [145] (**рисунок 196**). Причиной является встраивание частиц МБ в сетку зацеплений полуразбавленного раствора ПАЦ с образованием ПКК [122].



А)



б)

Рисунок 20. Частотные зависимости модуля упругости (1) и модуля потерь (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°C [122].

Иная картина наблюдается для 2% раствора ПАЦ ВВ (**рисунок 20а**). В этом случае во всем частотном диапазоне $G' > G''$, что характерно для упруговязкого тела, показатели степеней частотных зависимостей для ПАЦ ВВ составляют $n=0,9$, $m=0,66$. Введение в раствор ПАЦ ВВ добавок МБ приводит к кардинальному изменению свойств системы (**рисунок 20б**), и для композиций ПАЦ ВВ – МБ модуль упругости становится меньше модуля потерь, аналогично композициям ПАЦ НВ – МБ, при этом частотная зависимость модуля упругости ослабевает $G' \propto \omega^{0,7}$.

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 [145-146], и его принято связывать со структурированием системы и появлением предела текучести [145]. Кроме того, такое плато наблюдается также для наполненных олигомеров [148], наполненных полимерных расплавов [149, 150], а также наполненных растворов неионогенных полимеров [151, 152]. 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 [122].

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 ранее, 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. При этом, измерения показывают, что процесс фазового разделения влияет на реологические свойства композиций. На **рисунке 21** приведены зависимости наибольшей ньютоновской вязкости от времени выдерживания для водных бессолевых растворов композиций различного состава (в системах с фазовым разделением измерялась вязкость супернатанта). Вязкость, а следовательно и структура сетки полуразбавленного раствора, 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 некая 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 раствора становится существенно меньше вязкости исходного раствора ПАЦ концентрации 5% (горизонтальная пунктирная линия на рисунке 25). Следовательно, концентрация ПАЦ в разбавленной фазе уменьшается, а это означает, что часть макромолекул, совместно с частицами МБ, переходит в концентрированную фазу [121].

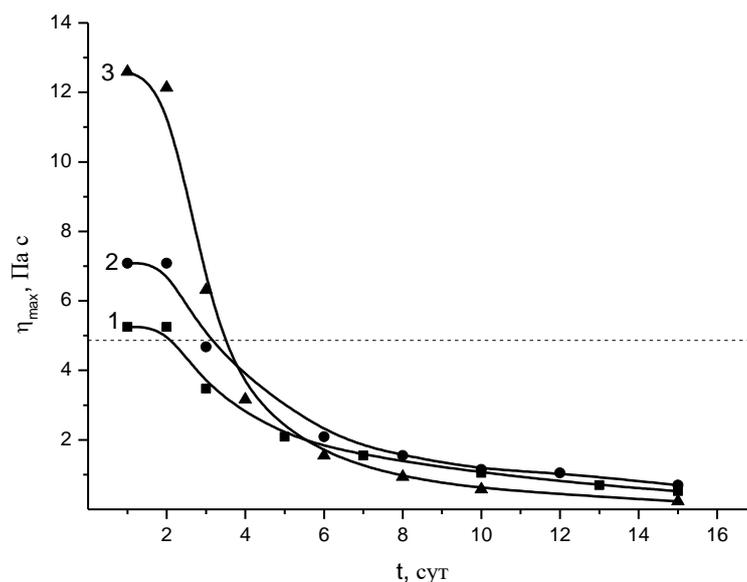


Рисунок 21. Зависимости наибольшей ньютоновской вязкости от времени для бессолевых композиций ПАЦ НВ – МБ, содержащих 0.1 (1), 1 (2) и 5 (3) масс. % МБ. [ПАЦ]=5 масс. %, $T=25^{\circ}\text{C}$ [121].

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 [104].

Как правило, добавление низкомолекулярных 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 (рисунок 22) [122].

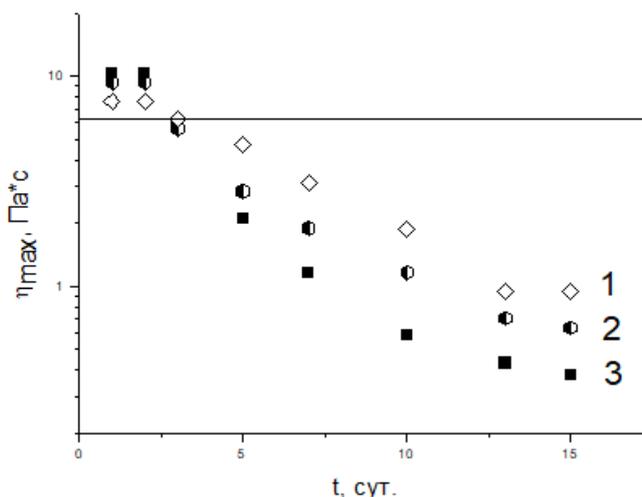
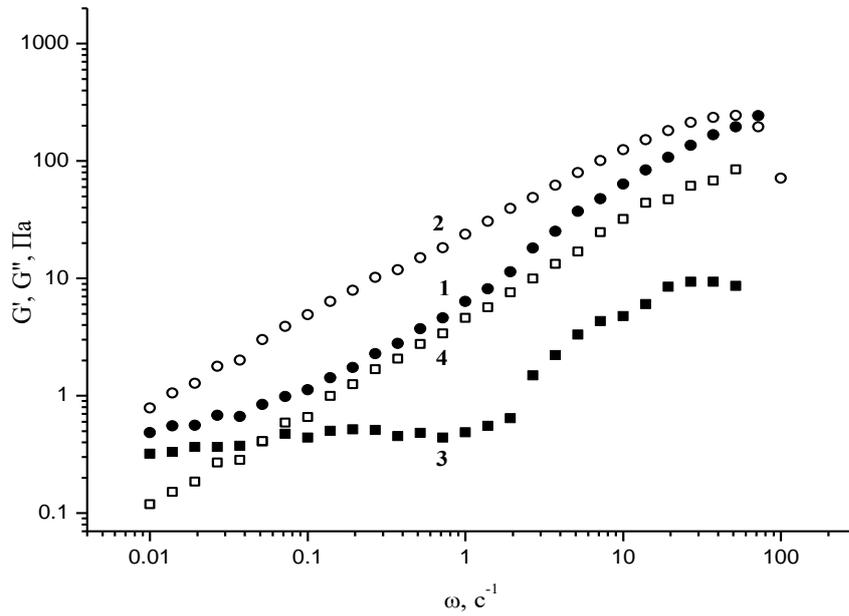


Рисунок 22. Зависимости наибольшей ньютоновской вязкости от времени выдерживания для композиций ПАЦ НВ – МБ в 0.1М NaCl, содержащих 0.1 (1), 1 (2) и 5 (3) масс. % МБ. [ПАЦ]=5 масс. %, $T=25^{\circ}\text{C}$ [122].

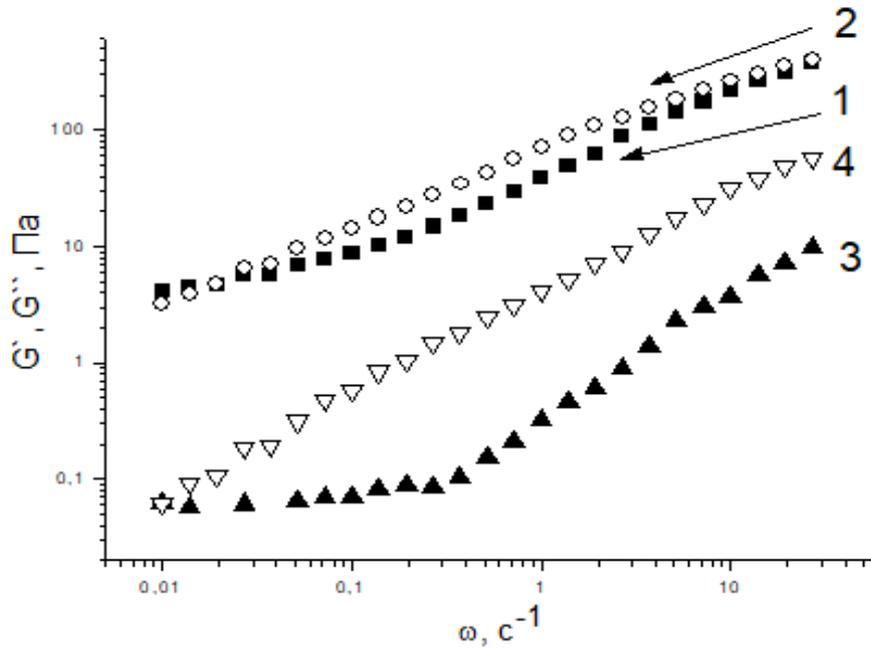
Сравнение данных для бессолевых (рисунок 21) и водно-солевых (рисунок 22) сред показывает, что в обоих случаях период сохранения исходных реологических свойств составляет двое суток, а выход на стационарные значения вязкости в процессе выделения осадка занимает примерно две недели. Полученный результат 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 (**рисунок 23**) 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.



а)



б)

Рисунок 23. Частотные зависимости модуля упругости (1, 3) и модуля потерь (2, 4) для композиции ПАЦ НВ – МБ на 3-й (1, 2) и 10-й (3, 4) день после приготовления. $[ПАЦ] = 5 \text{ масс. } \%$, $[МБ] = 5\% \text{ масс.}$, $T=25^\circ\text{C}$. $[NaCl]=0$ (а) и 0.1 M (б) [122].

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 [121, 122, 135-137]. Это означает, что основное влияние образование комплекса оказывает не на вязкие, а на упругие свойства композиций [145].

3.3. Композиции полианионная целлюлоза – бентонит

В отличие от описанных выше композиций ПАЦ – микробарит, композиции ПАЦ – бентонит оказались седиментационно и агрегативно устойчивыми в течение длительного времени (не менее месяца) как в водной, так и в водно-солевой среде.

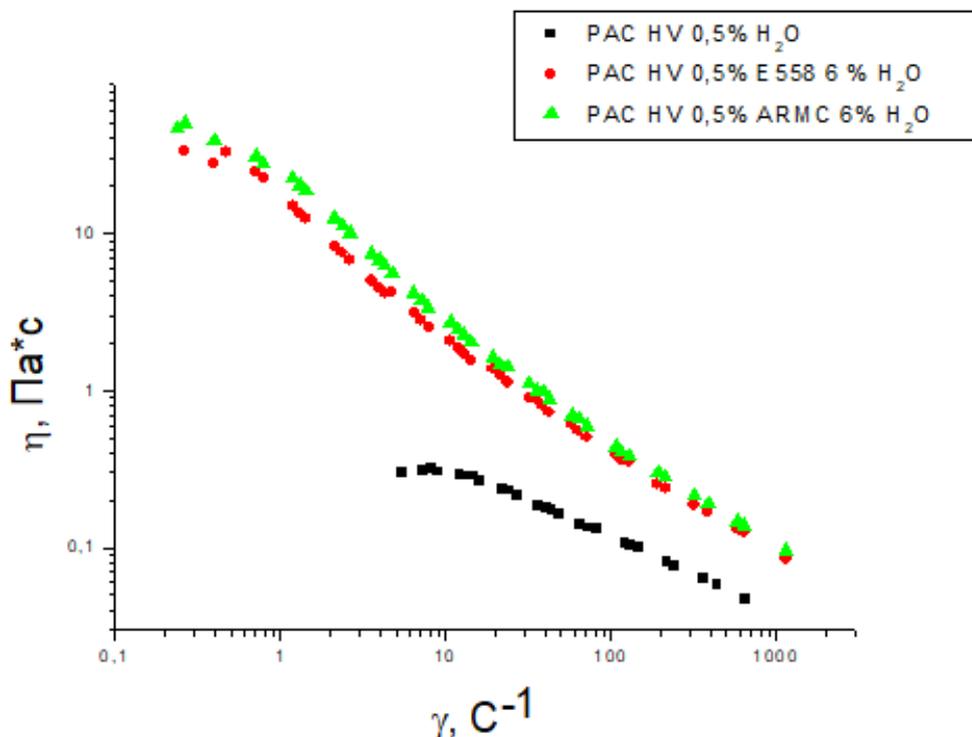


Рисунок 24. Кривые течения водных растворов ПАЦ ВВ и композиций ПАЦ ВВ – бентонит.

В нашем распоряжении имелись два образца бентонита марок E558 и ARMC. На **рисунке 24** представлены кривые течения водных растворов высоковязкой ПАЦ и композиций, ПАЦ-бентонит, на рисунке видно, что вязкости композиций, содержащих наполнители двух различных марок, совпадают в пределах погрешности измерений, поэтому для исследования влияния состава композиций на реологические свойства полуразбавленных растворов использовался только бентонит марки E558.

На **рисунке 25** представлены кривые течения композиций различного состава на основе ПАЦ НВ в водных и водно-солевых средах.

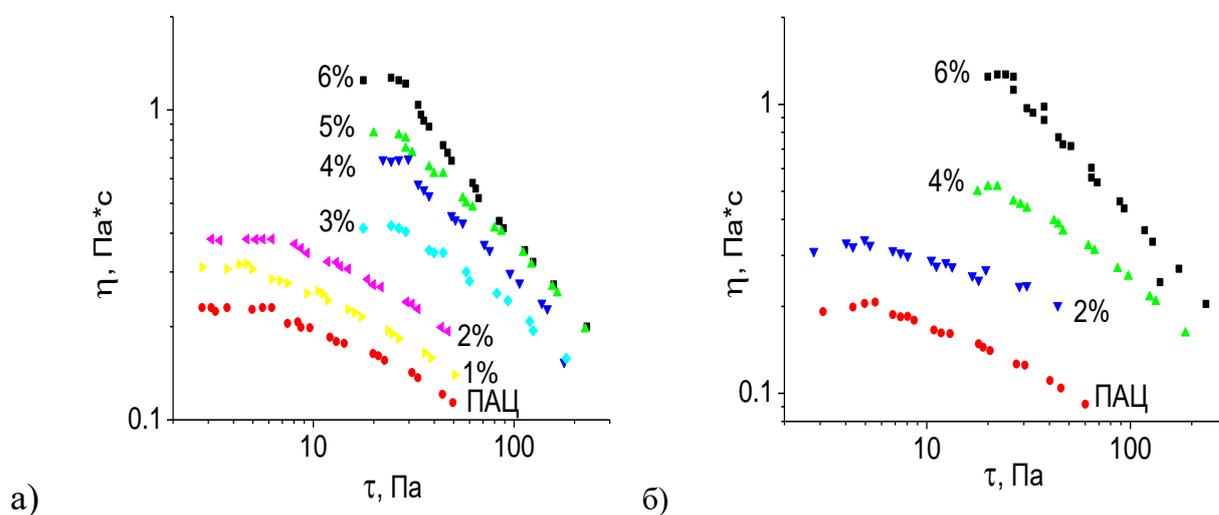


Рисунок 25. Кривые течения водных (а) и водно-солевых (б) растворов ПАЦ НВ и композиций ПАЦ НВ - бентонит. $[ПАЦ] = 2.5$ масс. %, $T=25^{\circ}C$. $[NaCl]=0$ (а) и 0.1 М (б). Числа у кривых показывают концентрацию бентонита (масс. %).

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.

Анализ зависимостей наибольшей ньютоновской вязкости от содержания бентонита в композиции (**рисунок 26**) показывает, что как для водных бессолевых, так и для водно-солевых растворов наблюдается нелинейный рост зависимости наибольшей ньютоновской вязкости от концентрации наполнителя, причем во всем исследуемом диапазоне концентраций бентонита значения наибольшей ньютоновской вязкости композиций в водных и водно-солевых растворах совпадают в пределах погрешности измерений.

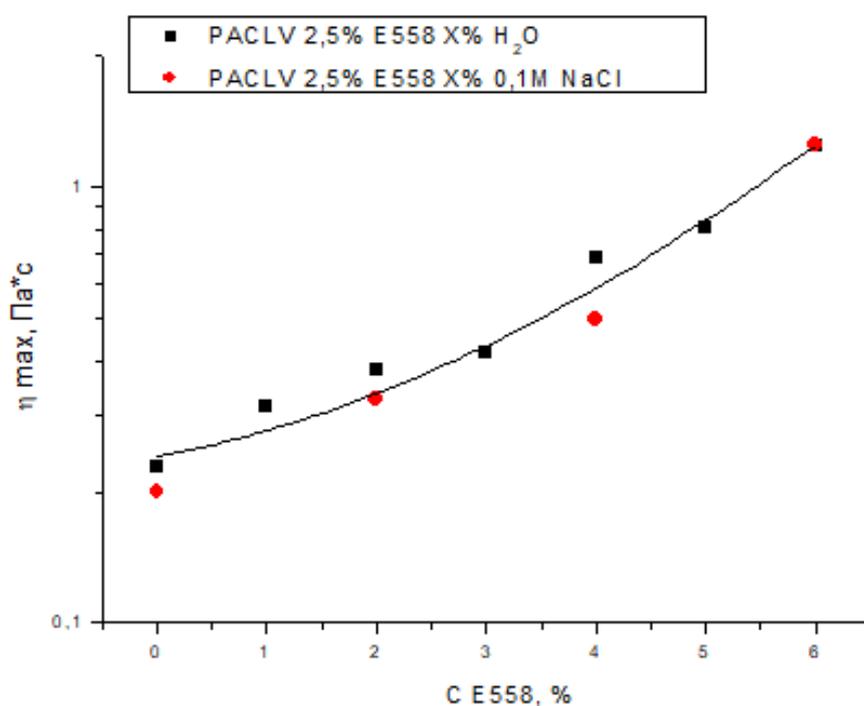
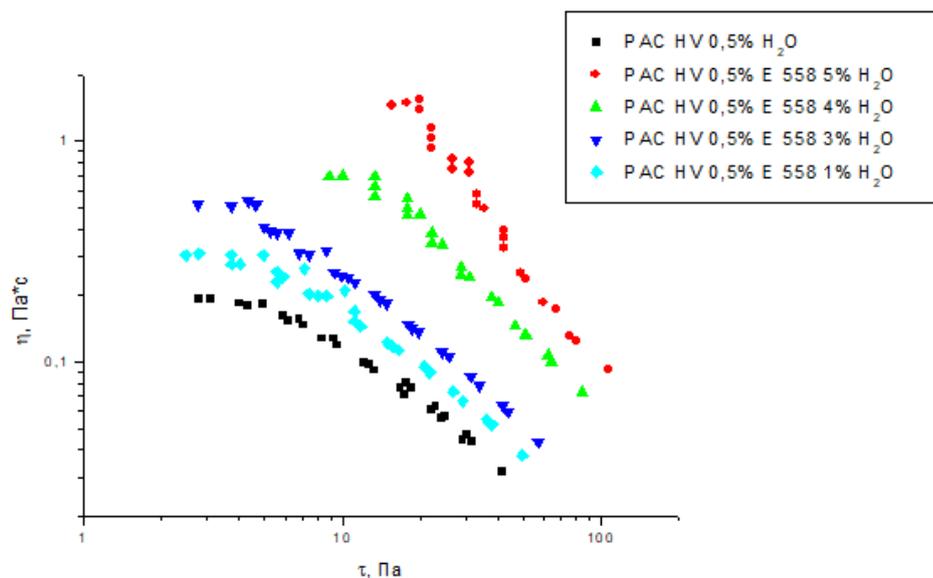
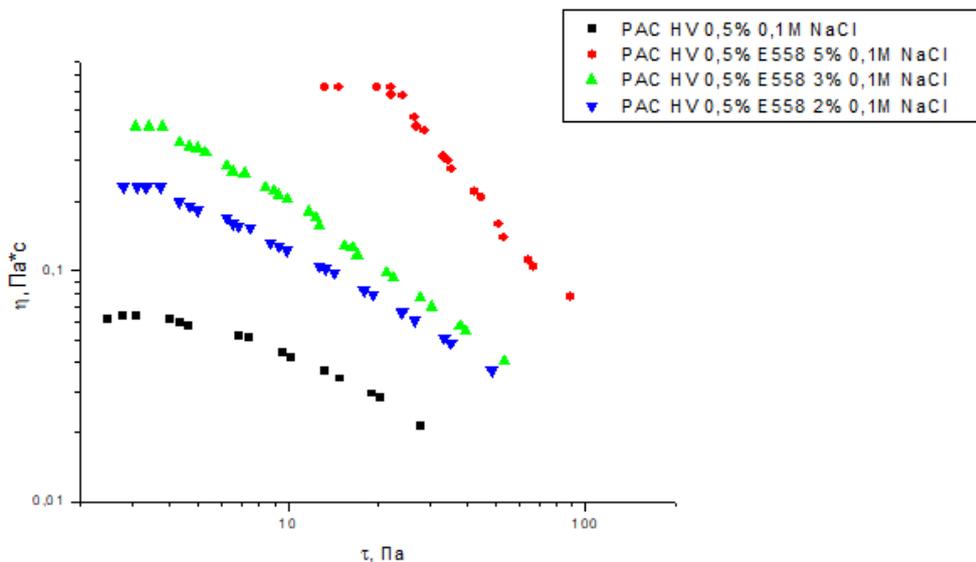


Рисунок 26. Зависимости наибольшей ньютоновской вязкости композиций ПАЦ НВ – бентонит от содержания бентонита в водной (черные квадраты) и водно-солевой (красные круги) среде.

Добавление бентонита в полуразбавленные растворы ПАЦ ВВ приводит к результатам (**рисунок 27**), кардинально отличающимся от данных, полученных для систем ПАЦ ВВ – МБ.



а)



б)

Рисунок 27. Кривые течения водных (а) и водно-солевых (б) растворов ПАЦ ВВ и композиций ПАЦ ВВ – бентонит различного состава. $[ПАЦ] = 0.5$ масс. %, $T=25^{\circ}C$. $[NaCl]=0$ (а) и 0.1 М (б).

Как было показано выше, добавка МБ приводит к закономерному снижению наибольшей ньютоновской вязкости композиций. Анализ же кривых течения композиций ПАЦ ВВ – бентонит показывает, что введение бентонита приводит к значительному росту вязкости (рис. 27), что

свидетельствует о дополнительном структурировании композиций по сравнению с исходным раствором полимера.

Зависимости наибольшей ньютоновской вязкости композиций на основе ПАЦ ВВ от концентрации бентонита (**рисунок 28**) также демонстрируют нелинейный рост, при этом несмотря на то, что значения наибольшей вязкости водных и водно-солевых растворов отличаются между собой, введение в растворы композиций низкомолекулярной соли не влияет на характер изменений вязкости.

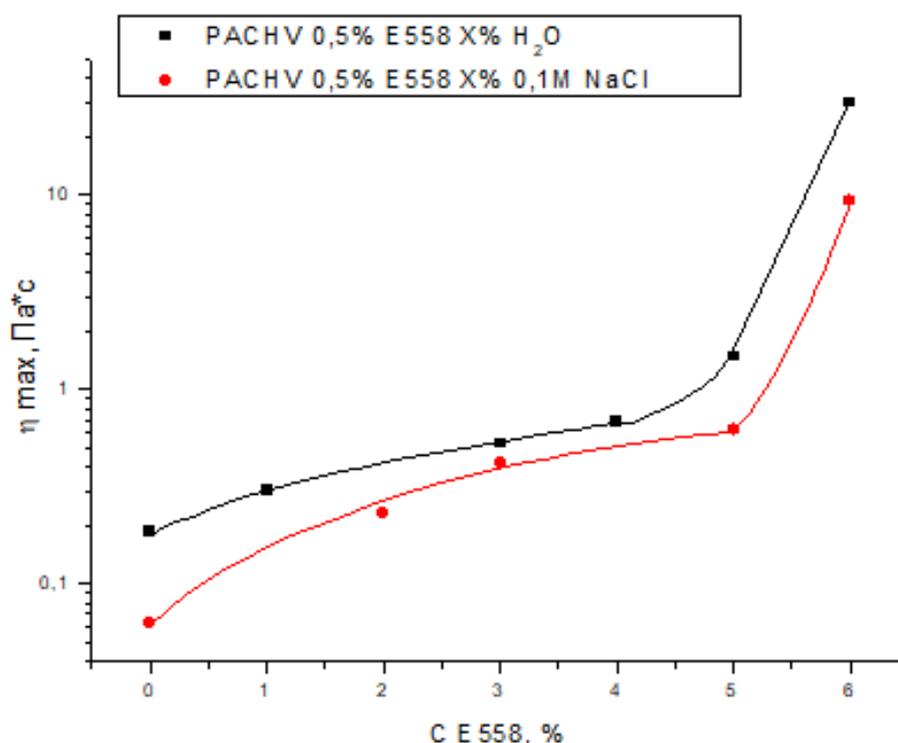


Рисунок 28. Зависимости наибольшей ньютоновской вязкости композиций ПАЦ ВВ – бентонит от концентрации бентонита в водных и водно-солевых растворах.. [ПАЦ] = 0.5 масс. %, $T=25^{\circ}\text{C}$. [NaCl]=0 и 0.1 М.

На основе этого можно сделать вывод, что добавление соли влияет только на вязкость полимерной компоненты и не затрагивает сам процесс комплексообразования в системе ПАЦ ВВ – бентонит. На рисунке видно, что 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 на два порядка. Причиной таких изменений реологических свойств может быть тот факт, что начиная с некоторой концентрации бентонита начинается структурирование полуразбавленного раствора по всему объему за счет взаимодействия длинных цепочек ПАЦ ВВ с частицами бентонита, при этом, для растворов ПАЦ НВ в аналогичном диапазоне концентраций наполнителя аналогичного скачка не наблюдалось. Данное отличие может объясняться тем, что в случае ПАЦ НВ длины лепи полимера не достаточно для того, чтобы «создать проходную цепь», связать несколько частиц и структурировать раствор как целое (схема 5).

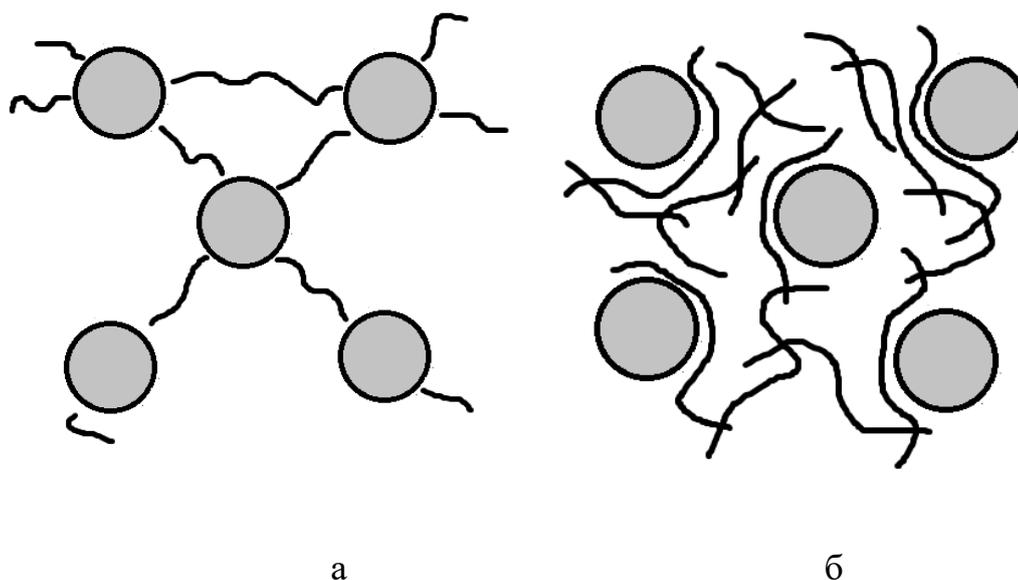


Схема 5. Предположительные схемы строения полуразбавленного раствора комплекса ПАЦ ВВ – бентонит (а) и ПАЦ НВ – бентонит (б).

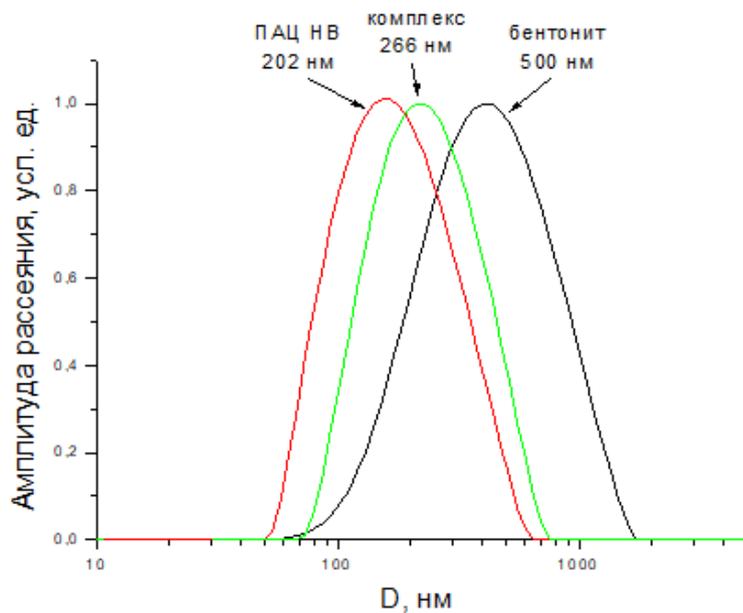
Как и в случае с рассмотренными выше композициями ПАЦ – МБ, для того чтобы сделать выводы о природе взаимодействия между цепями ПАЦ и частицами бентонита, данные комплексы были исследованы в режиме разбавленных растворов методами капиллярного микроэлектрофореза и

статического светорассеяния. Результаты экспериментов представлены в **таблице 3** и на **рисунке 29**. Согласно литературным данным [153], частицы бентонита представляют собой плотные упаковки пластинок монтмориллонита, плоскости которых заряжены отрицательно, а торцы положительно, при этом, по данным микроэлектрофореза (**таблица 3**), суммарный заряд частиц бентонита отрицательный. В то же время, величина электрофоретической подвижности частиц комплексов тоже отрицательна и превышает по модулю соответствующие значения как для индивидуальных полиэлектролитов, так и для частиц бентонита. Отсюда можно сделать вывод, что так же, как и в случае взаимодействия частиц МБ с цепочками полимеров, природа взаимодействия в системе ПАЦ – бентонит не электростатическая, а адсорбционная.

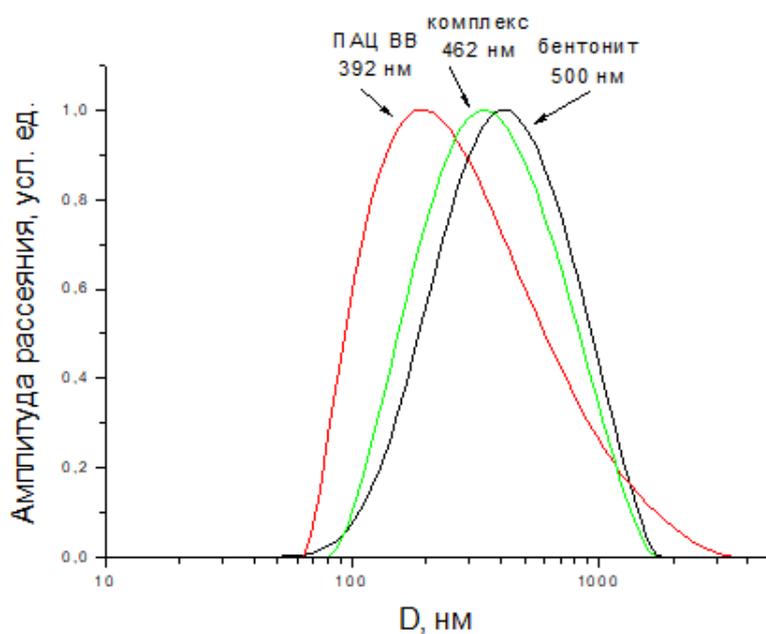
Таблица 3. Результаты лазерного микроэлектрофореза.

Образец	ЭФП, (мкм/с)/(В/см)	ζ , мВ
ПАЦ НВ	-2.98 ± 0.23	–
ПАЦ ВВ	-4.83 ± 0.16	–
Бентонит	-1.61 ± 0.05	-2.62 ± 0.67
ПАЦ НВ–Бентонит	-4.63 ± 0.14	-59.31 ± 1.84
ПАЦ ВВ–Бентонит	-5.68 ± 0.25	-72.66 ± 3.14

Кроме того, результаты ДРС (**рисунк 29**) показывают, что как в случае ПАЦ НВ, так и в случае ПАЦ ВВ средний диаметр частиц комплекса превышает таковой для индивидуальных полимеров, однако меньше среднего диаметра частиц бентонита. Это может объясняться тем, что комплексообразование сопровождается распадом крупных упаковок монтмориллонита и уменьшению размера частиц наполнителя, как показано на **схеме 6** на примере взаимодействия ПАЦ и кальциевого бентонита [154].



а)



б)

Рисунок 29. Данные ДРС для систем ПАЦ НВ – бентонит (а) и композиции ПАЦ ВВ – бентонит (б) в разбавленных водно-солевых растворах.

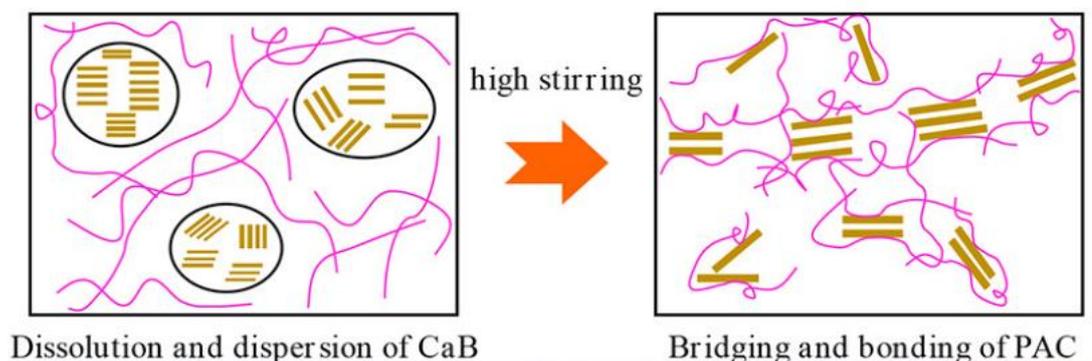
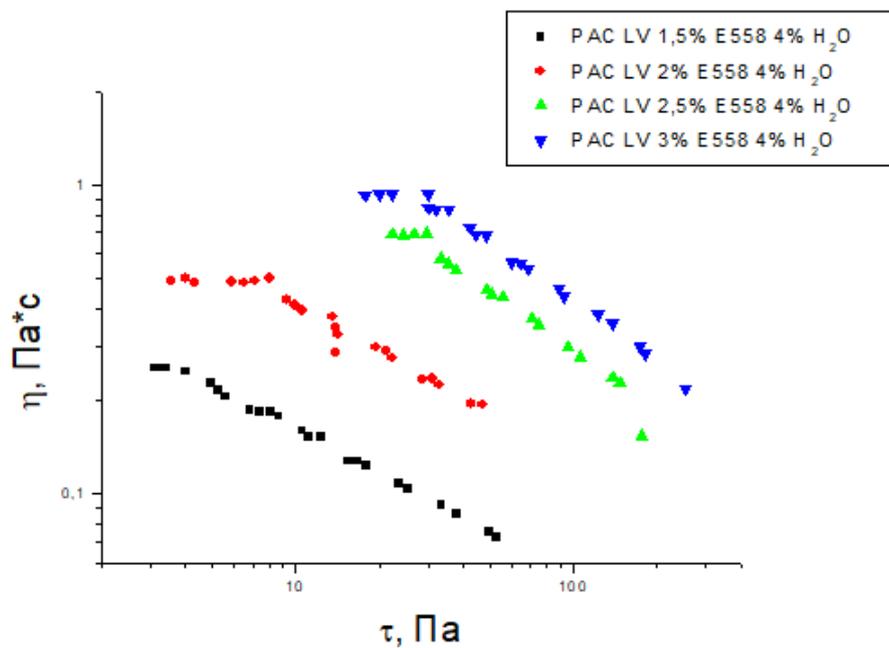


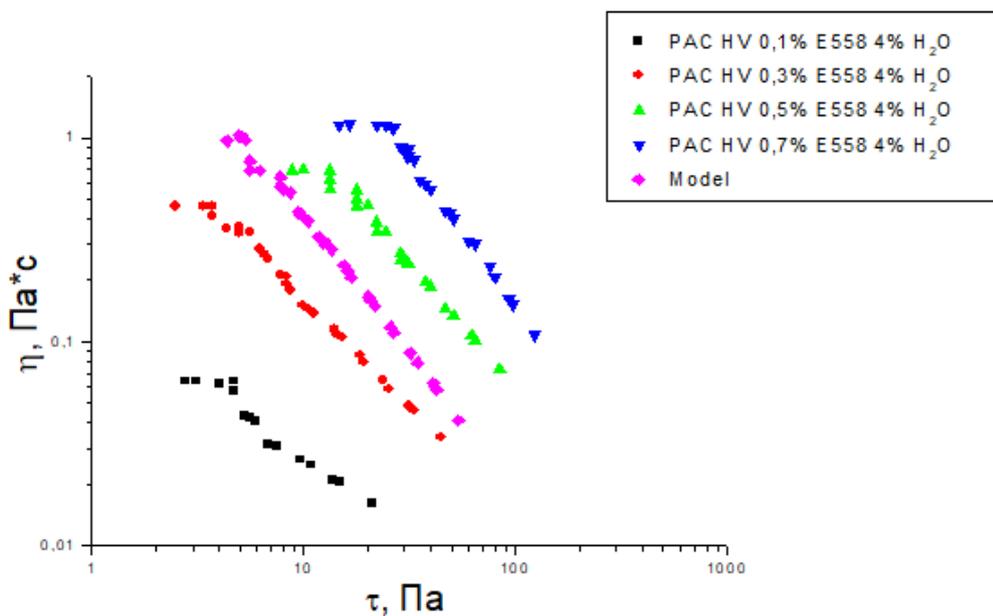
Схема 6. Схема взаимодействия в системе полианионная целлюлоза – кальциевый бентонит [154].

Поскольку одной из задач, стоявших перед нами в рамках данной работы, было изучение подходов к созданию систем с регулируемыми реологическими свойствами, мы исследовали влияние не только содержания наполнителя, но и концентрации полимерного компонента на реологические свойства композиций ПАЦ – бентонит.

Анализ кривых течения (**рисунок 30**) показал, что увеличение концентрации полимера как в случае ПАЦ НВ, так и в случае ПАЦ ВВ приводит к увеличению вязкости систем. При этом зависимости наибольшей ньютоновской вязкости от концентрации ПАЦ (**рисунок 31**) показывают, что вязкость композиций при фиксированной концентрации бентонита линейно растет как в случае ПАЦ НВ, так и в случае ПАЦ ВВ. 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.

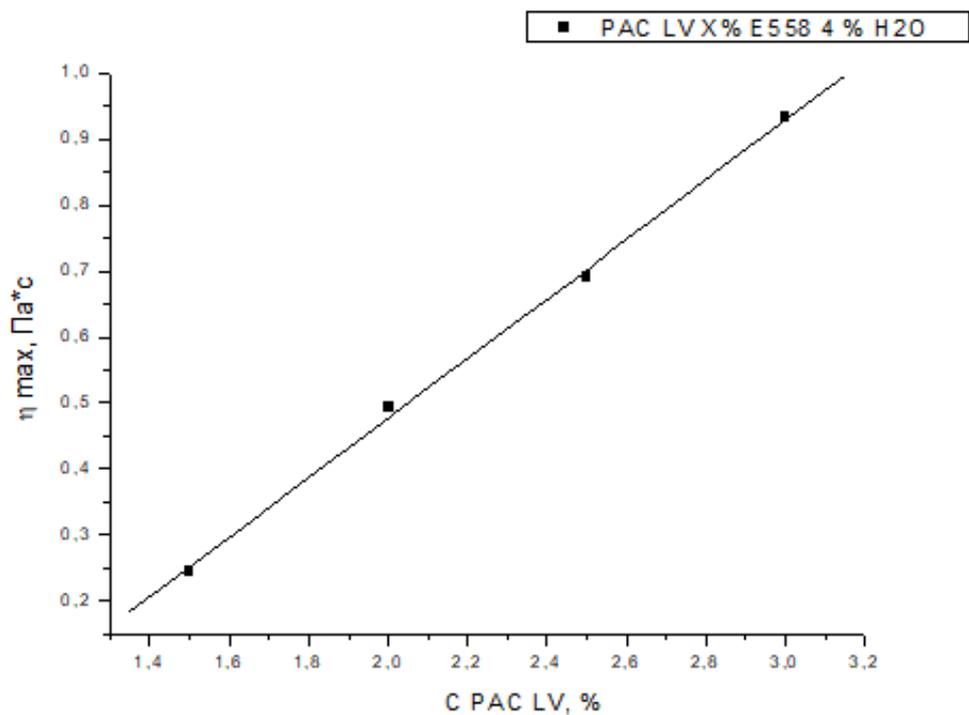


a)

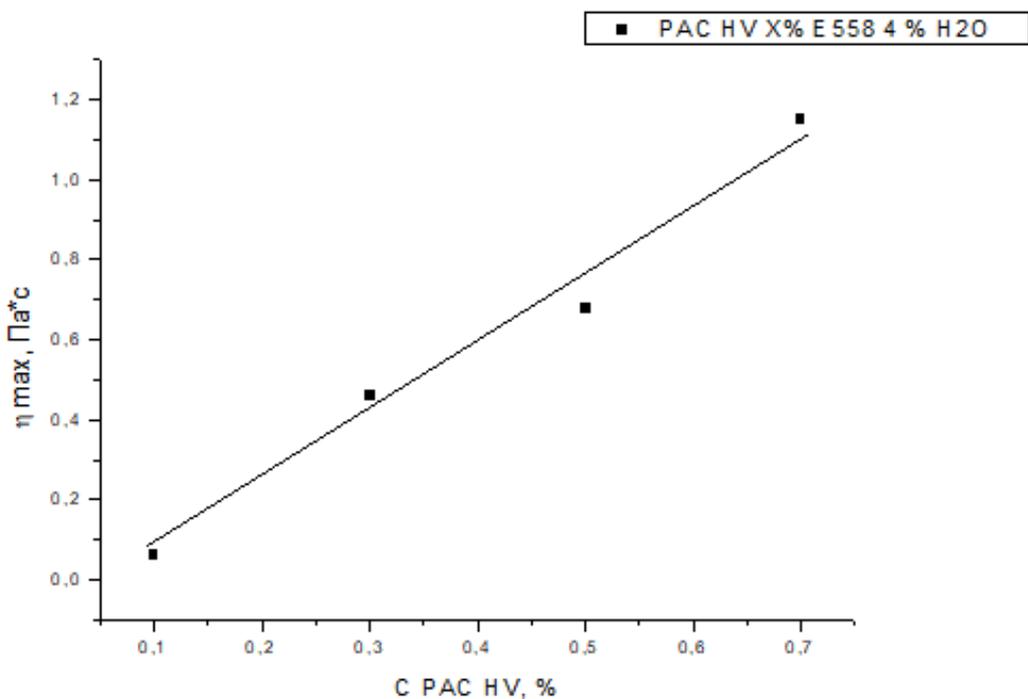


б)

Рисунок 30. Влияние концентрации полимера на кривые течения композиций ПАЦ НВ – бентонит (а) и ПАЦ ВВ – бентонит (б) в водных бессолевых растворах. Для сравнения на рис. (б) приведена также кривая течения бурового раствора (Model).



а)

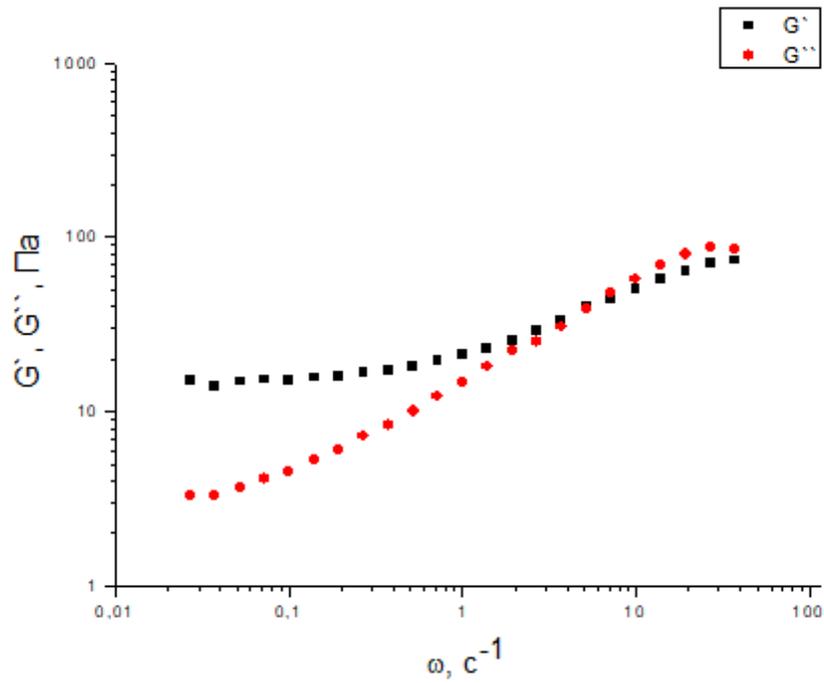


б)

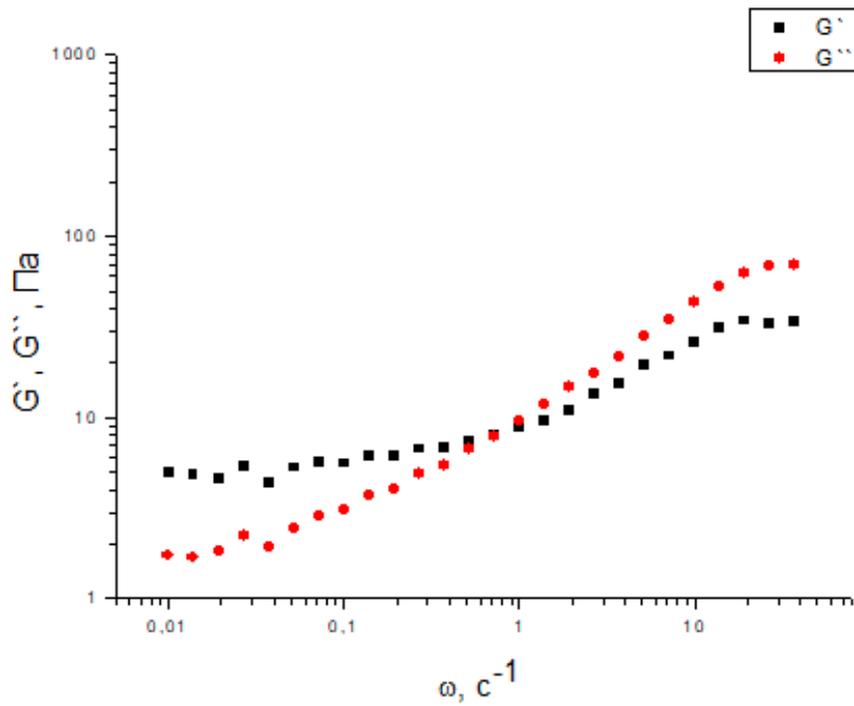
Рисунок 31. Зависимости наибольшей ньютоновской вязкости композиций ПАЦ – бентонит от концентрации ПАЦ НВ (а) и ПАЦ ВВ (б) в водных бессолевых растворах.

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. 30 (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 в системе позволяет достичь требуемых реологических свойств без использования ксантана. Поскольку рыночная стоимость ксантана выше стоимости ПАЦ, предложенный нами подход экономически более выгоден.

Результаты изучения вязкоупругих свойств композиций ПАЦ – бентонит приведены на **рисунках 32 и 33**. Для композиций на основе ПАЦ НВ (**рисунок 32**) 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.

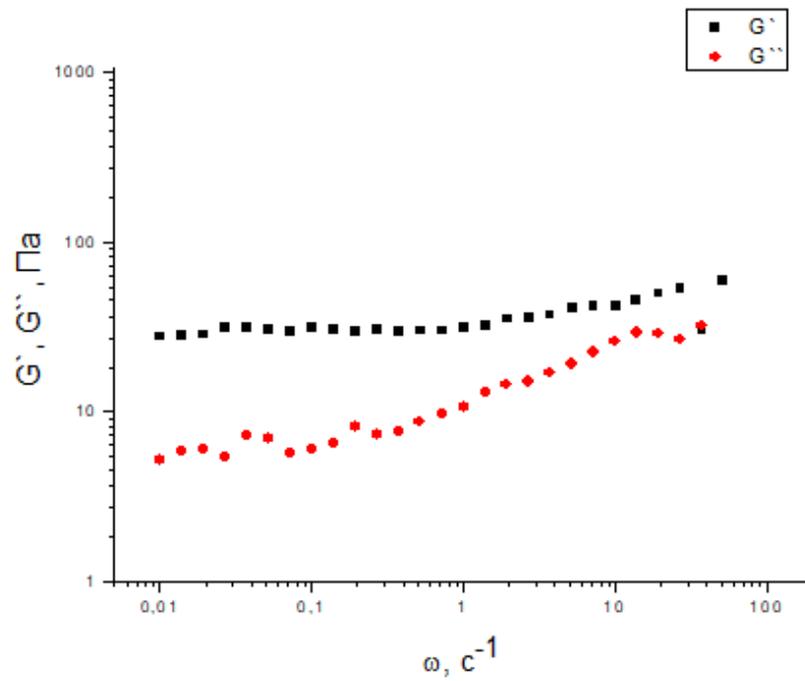


а)

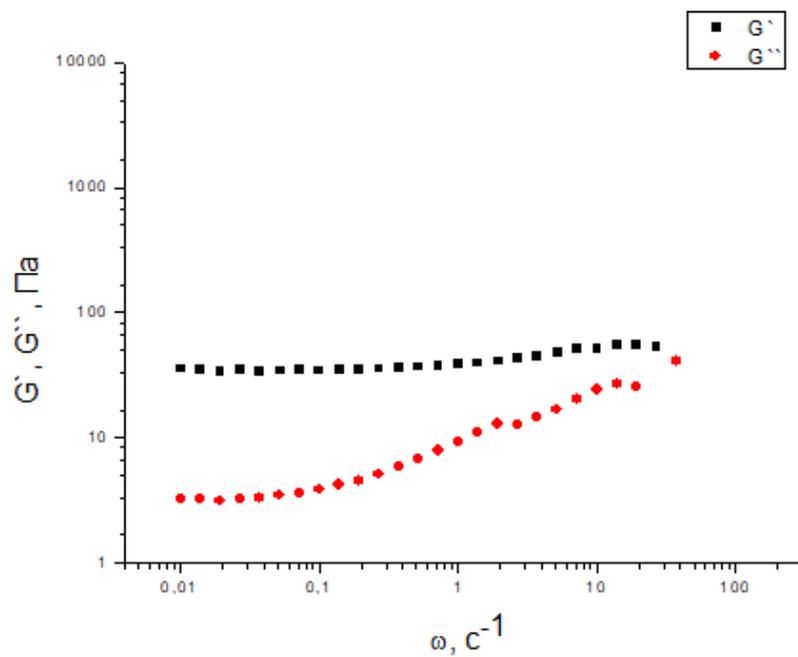


б)

Рисунок 32. Зависимости модуля упругости и модуля потерь от частоты для композиций ПАЦ НВ – бентонит E558 в водной (а) и водно-солевой (б) среде. [ПАЦ] = 2.5 масс. %, [E558] = 6 масс. %, $T=25^{\circ}\text{C}$. [NaCl]=0 (а) и 0.1 М (б).



а)



б)

Рисунок 33. Зависимости модуля упругости и модуля потерь от частоты для композиций ПАЦ ВВ – бентонит E558 в водной (а) и водно-солевой (б) среде. $[\text{ПАЦ}] = 0.5$ масс. %, $[\text{E558}] = 6$ масс. %, $T=25\text{оС}$. $[\text{NaCl}]=0$ (а) и 0.1 M (б).

Для композиций на основе ПАЦ ВВ (рисунок 33) 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 НВ – 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 вязкие, так и на упругие 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. %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные итоги выполненного исследования

Данная работа посвящена установлению закономерностей влияния добавок коллоидных частиц (микробарита и бентонита) на реологические свойства водных и водно-солевых растворов полианионной целлюлозы (ПАЦ). Предварительное исследование, проведенное на примере модельной системы полиакриловая кислота – полистиролсульфонат натрия, показало, что условием структурирования полимерных систем в растворе с появлением вязкоупругих свойств является концентрация полимера, превышающая концентрацию образования сетки зацеплений. Поэтому для использованных в работе образцов ПАЦ – низковязкой (ПАЦ НВ) и высоковязкой (ПАЦ ВВ) были определены границы концентрационных режимов в водной и водно-солевой средах, и исследование композиций было проведено в режиме полуразбавленных растворов с зацеплениями.

Выбор ПАЦ в качестве полимерного компонента и микробарита (МБ) в качестве наполнителя позволил решить ряд фундаментальных задач. Во-первых, удалось доказать, что частицы МБ образуют полимер-коллоидные комплексы как с короткоцепной ПАЦ НВ, так и с длинноцепной ПАЦ ВВ. Образование комплексов подтверждено методами динамического светорассеяния и лазерного микроэлектрофореза. Этот результат имеет принципиальное значение, поскольку ранее МБ считался инертным наполнителем, не взаимодействующим с полимерными компонентами.

Во-вторых, было установлено, что соотношение между длиной цепи ПАЦ и размером коллоидной частицы МБ оказывает определяющее влияние на строение формирующихся комплексов. Короткие цепи ПАЦ НВ образуют с частицами МБ компенсационный комплекс, в котором участки цепей полимера заполняют поверхность частицы, в то время как несвязанные отрезки цепей обеспечивают частице комплекса агрегативную устойчивость.

В противоположность этому, длинные цепи ПАЦ ВВ образуют с МБ ламеллярный комплекс, включающий несколько частиц, что приводит к потере агрегативной устойчивости и, как результат, к флокуляции.

В-третьих, было показано, что различие строения комплексов МБ с коротко- и длинноцепным полимером приводит к различному влиянию добавок МБ на реологические свойства композиций. Так, композиции на основе МБ и ПАЦ НВ представляют собой структурированные системы с повышенной вязкостью, что обуславливается встраиванием частиц МБ в сетку зацеплений ПАЦ. Композиции на основе ПАЦ ВВ характеризуются уменьшением вязкости на порядок, а также понижением модуля упругости, что вызвано флокуляцией и выделением осадка.

В-четвертых, мы установили, что композиции ПАЦ НВ – МБ сохраняют стабильные реологические характеристики в течение как минимум суток после приготовления, что обеспечивает возможность их применения в качестве компонентов буровых растворов. При более длительном хранении вязкость композиций снижается и достигает равновесных значений в течение 10 – 15 суток. Важно, что присутствие низкомолекулярной соли (0.1М NaCl) не влияет на агрегативную и седиментационную устойчивость смесей.

В отличие от систем ПАЦ – МБ, композиции на основе ПАЦ и бентонита показали длительную (не менее месяца) агрегативную и седиментационную устойчивость. В этом случае введение коллоидного наполнителя в растворы как короткоцепной, так и длинноцепной ПАЦ приводит к значительному росту вязкости (например, при введении 6 масс. % бентонита вязкость раствора ПАЦ НВ увеличивается в 5 раз, а ПАЦ ВВ – в 100 раз). Важно отметить, что зависимость вязкости от состава композиции ПАЦ ВВ – бентонит состоит из двух участков: при малом содержании наполнителя наблюдается плавный рост вязкости, однако при содержании бентонита 5% и выше происходит резкое возрастание вязкости на два порядка. В системах на основе ПАЦ НВ такого скачкообразного роста

вязкости не наблюдается. Причина обнаруженных различий заключается в том, что в композициях с участием ПАЦ ВВ за счет проходных цепей, связанных с разными частицами бентонита, создается сетка во всем объеме раствора. В композициях же на основе ПАЦ НВ длины макромолекулы оказывается недостаточно для образования проходных цепей и создания сплошной трехмерной структуры.

Кроме содержания наполнителя, на вязкость композиций ПАЦ – бентонит оказывает влияние концентрация ПАЦ. Линейный рост вязкости с увеличением концентрации исходного раствора ПАЦ дает возможность плавного регулирования вязкости и получения композиций с заданными реологическими свойствами.

Изучение влияния наполнителей (МБ и бентонита) на вязкоупругие свойства композиций показало, что во всех исследованных системах введение коллоидных частиц в полуразбавленные растворы ПАЦ сопровождается структурированием композиций, о чем свидетельствует ослабление частотных зависимостей модуля упругости и модуля потерь, а также появление низкочастотного плато для модуля упругости.

Рекомендации по использованию полученных результатов

Поскольку исследованные в работе полимеры и наполнители широко используются в процессах нефтедобычи, полученные результаты могут быть полезны при создании рецептур промышленных буровых растворов. В частности, порядок приготовления композиций, при котором на первом этапе в раствор высоковязкой полианионной целлюлозы вводится микробарит, является нежелательным в связи с флокулирующим действием полимера на коллоидную дисперсию. В системах на основе полианионной целлюлозы и бентонита для получения требуемого диапазона вязкости наиболее эффективно варьирование содержания бентонита в композиции, в то время как для плавной регулировки реологических свойств целесообразно

использовать изменение концентрации полимера. Применение полуразбавленных растворов полианионной целлюлозы в качестве полимерной основы композиций позволит избежать необходимости добавления ксантана в качестве загустителя, что даст возможность снизить себестоимость буровых растворов.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Перспективы дальнейшего развития данной тематики, на наш взгляд, должны быть связаны с разработкой системного подхода к созданию буровых растворов на основе полианионной целлюлозы с заданным комплексом реологических свойств, термостойкостью и контролем показателя фильтрации.

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_e – концентрация образования сетки зацеплений

η_{уд} – удельная вязкость

η – динамическая вязкость

η_{max} – наибольшая ньютоновская вязкость

ДРС – динамическое светорассеяние

G' – модуль упругости

G'' – модуль потерь

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jarisen (to Deutsche Celluloid Fabrik Eilenburg), German Patent 332,203. – 1918.
2. C. B. Hollabaugh, L. H. Burt, A. P. Walsh / Carboxymethylcellulose. Uses and Applications // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1945. – V. 37. – I. 10. – P. 943–947.
3. A. Pettignano, A. Charlot, Etienne Fleury / Carboxyl-functionalized derivatives of carboxymethyl cellulose: towards advanced biomedical applications // *Polymer Reviews*. – 2019. – V. 59. – I. 3. – P. 510–560.
4. T. Heinze, A. Koschella / Carboxymethyl ethers of cellulose and starch - A review // *Macromolecular Symposia*. – 2005. – V. 223. – P. 13–39.
5. H. A. Ambjornsson, K. Schenzel, U. Germgård / Carboxymethyl cellulose produced at different mercerization conditions and characterized by NIR FT Raman Spectroscopy in combination with multivariate analytical methods // *BioResources*. – 2013. – V. 8. – P. 1918–1932.
6. A. Casaburi, U. M. Rojo, P. Cerrutti, A. Vázquez, M. L. Foresti / Carboxymethyl cellulose with tailored degree of substitution obtained from bacterial cellulose // *Food Hydrocolloids*. – 2018. – V. 75. – P. 147–156.
7. M. S. Yeasmin, M. I. H. Mondal / Synthesis of highly substituted carboxymethyl cellulose depending on cellulose particle size // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2015. – V. 80. – P. 725–731.
8. L. Xiquan, Q. Tingzhu, Q. Shaoqui / Kinetics of the carboxymethylation of cellulose in the isopropyl alcohol system // *Polymer acta*. – 1990. – V. 41. – P. 220–222.
9. C. G. Lopez, S. E. Rogers, R. H. Colby, P. Graham, J. T. Cabral / Structure of sodium carboxymethyl cellulose aqueous solutions: A SANS and rheology study // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. – 2015. – V. 53. – № 7. – P. 492–501.

10. T. Heinze, K. Pfeiffer, D. Jena / Studies on the synthesis and characterization of carboxymethylcellulose // *Angewandte Makromolekulare Chemie*. – 1999. – V. 266. – P. 37–45.
11. C. Clasen, W. M. Kulicke / Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives // *Progress in Polymer Science*. – 2001. – V. 26. – P. 1839–1919.
12. R. Huang, M. Cao, H. Guo, W. Qi, R. Su, Z. He / Enhanced ethanol production from pomelo peel waste by integrated hydrothermal treatment, multienzyme formulation, and fed-batch operation // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2014. – V. 62. – P. 4643–4651.
13. M. Eason, A. Villalpando, B.D. Condon / Absorbent Properties of Carboxymethylated Fiber, Hydroentangled Nonwoven and Regenerated Cellulose: A Comparative Study // *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. – 2017. – V. 12. – P. 61–69.
14. P. Meenakshi, S. Noorjahan, R. Rajini, U. Venkateswarlu, C. Rose, T. Sastry / Mechanical and microstructure studies on the modification of CA film by blending with PS // *Bulletin of Materials Science*. – 2002. – V. 25. – P. 25–29.
15. M.P. Adinugraha, D.W. Marseno / Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from cavendish banana pseudo stem (*Musa cavendishii* LAMBERT) // *Carbohydrate Polymers*. – 2005. V. 62. – P. 164–169.
16. V. Pushpamalar, S.J. Langford, M. Ahmad, Y.Y. Lim, Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethyl cellulose from sago waste / *Carbohydrate Polymers*. – 2006. – V. 64. – P. 312–318.
17. J. Fu, F. Yang Alabi, L. Lajide, O. Ajayi, A. Adebayo, S. Emmanuel, A. Fadeyi / Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose from *Musa paradisiaca* and *Tithonia diversifolia* // *African Journal of Pure and Applied Chemistry*. – 2020. – V. 14. – P. 9–23.

18. C. Huang, P. Chia, C.S. Lim, J. Nai, D.Y. Ding, P. Seow, C.W. Wong, E.W. Chan / Synthesis and characterisation of carboxymethyl cellulose from various agricultural wastes // *Cellulose Chemistry and Technology*. – 2017. – V. 51. – P. 665–672.
19. P. Kimani, P. Kareru, S. Madivoli, P. Kairigo, E. Maina, O. Rechab / Comparative study of carboxymethyl cellulose synthesis from selected Kenyan biomass // *Chemical Science International Journal*. – 2016. – V. 17. – P. 1–8.
20. D.S. Lakshmi, N. Trivedi, C.R.K. Reddy / Synthesis and characterization of seaweed cellulose derived carboxymethyl cellulose // *Carbohydrate Polymers*. – 2017. – V. 157. – P. 1604–1610.
21. H. Togrul, N. Arslan / Production of carboxymethyl cellulose from sugar beet pulp cellulose and rheological behaviour of carboxymethyl cellulose // *Carbohydrate Polymers*. – 2003. – V. 54. – P. 73–82.
22. M.I.H. Mondal, M.S. Rahman, M.S. Yeasmin, M.A. Sayeed / Synthesis of carboxymethyl cellulose from corn leaves based on particle size-A new aspect // *Cellulose and Cellulose Derivatives*. – 2015. – P. 205-226.
23. J. Chen, H. Li, C. Fang, Y. Cheng, T. Tan, H. Han / Synthesis and structure of carboxymethylcellulose with a high degree of substitution derived from waste disposable paper cups // *Carbohydrate Polymers*. – 2020. – V. 237. – 116040.
24. A.H. Saputra, L. Qadhayna, A.B. Pitaloka / Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose (CMC) from water hyacinth using ethanol-isobutyl alcohol mixture as the solvents // *International Journal of Chemical Engineering*. – 2014. – V. 5. P. 36–40.
25. X.; Yu, C / Preliminary research on bamboo degumming with xylanase // *Biocatalysis and Biotransformation*. – 2008. – V. 26. P. 450–454.
26. P. Rachtanapun, S. Luangkamin, K. Tanprasert, R. Suriyatem / Carboxymethyl cellulose film from durian rind // *LWT - Food Science and Technology*. – 2012. – V. 48. – P. 52–58.

27. M.S. Yeasmin, M.I.H. Mondal, Synthesis of highly substituted carboxymethyl cellulose depending on cellulose particle size // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2015. – V. 80. – P. 725–731.
28. A. Ibikunle, A. Ogunneye, I. Soga, N. Sanyaolu, S. Yussuf, O. Sonde, O. Badejo / Food grade carboxymethyl cellulose preparation from African star apple seed (*Chrysophyllum albidum*) shells: Optimization and characterization // *Ife Journal of Science*. – 2019. – V. 21. – P. 245–255.
29. J. Sheikh, I. Bramhecha, M. Teli / Recycling of terry towel (cellulosic) waste into carboxymethyl cellulose (CMC) for textile printing // *Fibers and Polymers*. – 2015. – V. 16. – P. 1113–1118.
30. F. An, K. Fang, X. Liu, C. Li, Y. Liang, H. Liu / Rheological properties of carboxymethyl hydroxypropyl cellulose and its application in high quality reactive dye inkjet printing on wool fabrics // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2020. – V. 164. – P. 4173–4182.
31. A. Hebeish, A. Higazy, A. El-Shafei, S. Sharaf / Synthesis of carboxymethyl cellulose (CMC) and starch-based hybrids and their applications in flocculation and sizing // *Carbohydrate Polymers*. – 2010. – V. 79. – P. 60–69.
32. Z.E.-S. Mohamed, A. Amr, D. Knittel, E. Schollmeyer / Synthesis and application of new sizing and finishing additives based on carboxymethyl cellulose // *Carbohydrate Polymers*. – 2010. – V. 81. – P. 769–774.
33. C. M. Obele, M. E. Ibenta, J.L. Chukwuneke, S.C. Nwanonyeni / Carboxymethyl cellulose and cellulose nanocrystals from cassava stem as thickeners in reactive printing of cotton // *Cellulose*. – 2021. – V. 28. – P. 2615–2633.
34. D.S. Jeong, T.I. Chun / Color Fastness of Digital Textile Printing on Silk Fabrics-The effect of the mixed pre-treatment agent // *Fashion & Textile Research Journal*. – 2013. – V. 15. – P. 808–814.
35. K. Kolman, O. Nechyporchuk, M. Persson, K. Holmberg, R. Bordes / Preparation of silica/polyelectrolyte complexes for textile strengthening

- applied to painting canvas restoration // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2017. – V. 532. – P. 420–427.
36. M. Easson, A. Villalpando, B.D. Condon / Absorbent Properties of Carboxymethylated Fiber, Hydroentangled Nonwoven and Regenerated Cellulose: A Comparative Study // *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. – 2017. V. 12. – P. 61–69.
37. S. Meyers, D. Butler, W. Hastings / Alginates as binders for crustacean rations // *The Progressive fish-culturist*. – 1972. V. 34. – P. 9–12.
38. H. Lee, B. Yoo / Agglomerated xanthan gum powder used as a food thickener: Effect of sugar binders on physical, microstructural, and rheological properties // *Powder Technology*. – 2020. – V. 362. – P. 301–306.
39. L.-M. Zhang / New Water-Soluble Cellulosic Polymers: A Review // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2001. – V. 286. – P. 267–275.
40. H. Mirhosseini, C.P. Tan, A. Aghlara, N.S. Hamid, S. Yusof, B.H. Chern / Influence of pectin and CMC on physical stability, turbidity loss rate, cloudiness and flavor release of orange beverage emulsion during storage // *Carbohydrate Polymers*. – 2008. – V. 73. – P. 83–91.
41. C. Arancibia, R. Navarro-Lisboa, R.N. Zúñiga, S. Matiacevich / Application of CMC as thickener on nanoemulsions based on olive oil: Physical properties and stability // *International Journal of Polymer Science*. – 2016. – V. 2016.
42. C. Theeuwes, B. Dijk / Use of Carboxymethyl Cellulose (CMC) in Fruit-Based Products // U.S. Patent US20060029711A1. – 9 February 2006.
43. F. Sebayang, H. Sembiring / Synthesis of CMC from palm midrib cellulose as stabilizer and thickening agent in food // *Oriental Journal of Chemistry*. – 2017. – V. 33. – P. 519–530.
44. A. Bosso, D. Salmaso, E. De Faveri, M. Guaita, D. Franceschi / The use of carboxymethylcellulose for the tartaric stabilization of white wines, in

- comparison with other oenological additives // *Journal Vitis*. – 2010. – V. 49. – P. 95–99.
45. X. Liu, T. Mu, H. Sun, M. Zhang, J. Chen, M.L. Fauconnier / Influence of different hydrocolloids on dough thermo mechanical properties and in vitro starch digestibility of gluten free steamed bread based on potato flour // *Food Chemistry*. – 2018. – V. 239. – P. 1064–1074.
46. R. Ergun, J. Guo, B. Huebner-Keese / Cellulose. In *Encyclopedia of Food and Health*, 1st ed // Academic Press: Oxford, UK. – 2016. – P. 694–702.
47. A. Hajmohammadi, M. Pirouzifard, M. Shahedi, M. Alizadeh / Enrichment of a fruit-based beverage in dietary fiber using basil seed: Effect of carboxymethyl cellulose and gum tragacanth on stability // *LWT - Food Science and Technology*. – 2016. – V. 74. – P. 84–91.
48. A. Dafe, H. Etemadi, H. Zarredar, G.R. Mahdavinia / Development of novel carboxymethyl cellulose/k-carrageenan blends as an enteric delivery vehicle for probiotic bacteria // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2017. – V. 97. – P. 299–307.
49. N. Ngamekaue, P. Chitprasert / Effects of beeswax-carboxymethyl cellulose composite coating on shelf-life stability and intestinal delivery of holy basil essential oil-loaded gelatin microcapsules // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2019. – V. 135. – P. 1088–1097.
50. M. Yu, J. Li, L. Wang / KOH-activated carbon aerogels derived from sodium carboxymethyl cellulose for high-performance supercapacitors and dye adsorption // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – V. 310. P. 300–306.
51. M. Tanzifi, M.T. Yaraki, Z. Beiramzadeh, L.H. Saremi, M. Najafifard, H. Moradi, M. Mansouri, M. Karami, H. Bazgir / Carboxymethyl cellulose improved adsorption capacity of polypyrrole/CMC composite nanoparticles for removal of reactive dyes: Experimental optimization and DFT calculation // *Chemosphere*. – 2020. – V. 255. – 127052.

52. A. Salama, S. Etri, S.A. Mohamed, M. El-Sakhawy / Carboxymethyl cellulose prepared from mesquite tree: New source for promising nanocomposite materials // *Carbohydrate Polymers*. – 2018. – V. 189. – P. 138–144.
53. Y. Zhang, Y. Liu, X. Wang, Z. Sun, J. Ma, T. Wu, F. Xing, J. Gao / Porous graphene oxide/carboxymethyl cellulose monoliths, with high metal ion adsorption // *Carbohydrate Polymers*. – 2014. – V. 101. – P. 392–400.
54. C.B. Godiya, X. Cheng, D. Li, Z. Chen, X. Lu / Carboxymethyl cellulose/polyacrylamide composite hydrogel for cascaded treatment/reuse of heavy metal ions in wastewater // *Journal of Hazardous Materials*. – 2019. – V. 364. – P. 28–38.
55. T.L. Eberhardt, S.-H. Min, J.S. Han / Phosphate removal by refined aspen wood fiber treated with carboxymethyl cellulose and ferrous chloride // *Bioresource Technology*. – 2006. – V. 97. – P. 2371–2376.
56. T.H. Tran, H. Okabe, Y. Hidaka, K. Hara / Removal of metal ions from aqueous solutions using carboxymethyl cellulose/sodium styrene sulfonate gels prepared by radiation grafting // *Carbohydrate Polymers*. – 2017. – V. 157. – P. 335–343.
57. D. Shao, Z. Jiang, X. Wang, J. Li, Y. Meng / Plasma induced grafting carboxymethyl cellulose on multiwalled carbon nanotubes for the removal of UO_2^{2+} from aqueous solution // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2009. – V. 113. – P. 860–864.
58. M. Rethinasabapathy, S.-M. Kang, I. Lee, G.-W. Lee, S.K. Hwang, C. Roh, Y.S. Huh / Layer-structured POSS-modified Feaminoclay/carboxymethyl cellulose composite as a superior adsorbent for the removal of radioactive cesium and cationic dyes // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2018. – V. 57. – P. 13731–13741.
59. G. Janarthanan, H.N. Tran, E. Cha, C. Lee, D. Das, I. Noh / 3D printable and injectable lactoferrin-loaded carboxymethyl cellulose-glycol chitosan

- hydrogels for tissue engineering applications // *Materials Science and Engineering C*. – 2020. – V. 113. – 111008.
60. Y. Zhu, W. Yang, J. Fan, T. Kan, W. Zhang, H. Liu, W. Cheng, H. Yang, X. Wu, H. Chen / Effect of sodium carboxymethyl cellulose addition on particulate matter emissions during biomass pellet combustion // *Applied Energy*. – 2018. – V. 230. – P. 925–934.
61. K. Manzoor, M. Ahmad, S. Ahmad, S. Ikram / Removal of Pb (II) and Cd (II) from wastewater using arginine cross-linked chitosan–carboxymethyl cellulose beads as green adsorbent // *RSC Advances*. – 2019. – V. 9. – P. 7890–7902.
62. S. Gasemloo, M. Khosravi, M.R. Sohrabi, S. Dastmalchi, P. Gharbani / Response surface methodology (RSM) modeling to improve removal of Cr (VI) ions from tannery wastewater using sulfated carboxymethyl cellulose nanofilter // *Journal of Cleaner Production*. – 2019. – V. 208. – P. 736–742.
63. W. Wei, S. Kim, M.-H. Song, J.K. Bediako, Y.-S. Yun / Carboxymethyl cellulose fiber as a fast binding and biodegradable adsorbent of heavy metals // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2015. – V. 57. – P. 104–110.
64. W. Jia, P.S. Gungor-Ozkerim, Y.S. Zhang, K. Yue, K. Zhu, W. Liu, Q. Pi, B. Byambaa, M.R. Dokmeci, S.R. Shin / Direct 3D bioprinting of perfusable vascular constructs using a blend bioink // *Biomaterials*. – 2016. – V. 106. – P. 58–68.
65. A. Habib, V. Sathish, S. Mallik, B. Khoda / 3D printability of alginate-carboxymethyl cellulose hydrogel // *Materials*. – 2018. – V. 11. – 454.
66. P. Calcagnile, G. Cacciatore, C. Demitri, F. Montagna, C.A. Esposito Corcione / Feasibility Study of Processing Polydimethylsiloxane–Sodium Carboxymethylcellulose Composites by a Low-Cost Fused Deposition Modeling 3D Printer // *Materials*. – 2018. – V. 11. – 1578.
67. G. Janarthanan, H.S. Shin, I.-G. Kim, P. Ji, E.-J. Chung, C. Lee, I. Noh / Self-crosslinking hyaluronic acid–carboxymethylcellulose hydrogel

- enhances multilayered 3D-printed construct shape integrity and mechanical stability for soft tissue engineering // *Biofabrication*. – 2020. – V. 12. – 045026.
68. S. Ji, A. Abaci, T. Morrison, W.M. Gramlich, M. Guvendiren / Novel bioinks from UV-responsive norbornene-functionalized carboxymethyl cellulose macromers // *Bioprinting*. – 2020. – V. 18. – e00083.
69. G. Janarthanan, H.N. Tran, E. Cha, C. Lee, D. Das, I. Noh / 3D printable and injectable lactoferrin-loaded carboxymethyl cellulose-glycol chitosan hydrogels for tissue engineering applications // *Materials Science and Engineering: C*. – 2020. – V. 113. – 111008.
70. R. N. Oliveira, A.P.D. Moreira, R.M.d.S.M. Thiré, B. Quilty, T.M. Passos, P. Simon, M.C. Mancini, G.B. McGuinness / Absorbent polyvinyl alcohol–sodium carboxymethyl cellulose hydrogels for propolis delivery in wound healing applications // *Polymer Engineering & Science*. – 2017. – V. 57. – P. 1224–1233.
71. H. Namazi, R. Rakhshaei, H. Hamishehkar, H.S. Kafil / Antibiotic loaded carboxymethylcellulose/MCM-41 nanocomposite hydrogel films as potential wound dressing // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2016. – V. 85. – P. 327–334.
72. R. Agarwal, M.S. Alam, B. Gupta / Polyvinyl alcohol-polyethylene oxide-carboxymethyl cellulose membranes for drug delivery // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2013. – V. 129. – P. 3728–3736.
73. S. Du, X. Chen, X. Chen, S. Li, G. Yuan, T. Zhou, J. Li, Y. Jia, D. Xiong, H. Tan / Covalent Chitosan-Cellulose Hydrogels via Schiff-Base Reaction Containing Macromolecular Microgels for pH-Sensitive Drug Delivery and Wound Dressing // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2019. – V. 220. – 1900399.
74. A. Joorabloo, M.T. Khorasani, H. Adeli, Z. Mansoori-Moghaddam, A. Moghaddam / Fabrication of heparinized nano ZnO/poly(vinylalcohol)/carboxymethyl cellulose bionanocomposite

- hydrogels using artificial neural network for wound dressing application // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – V. 70. – P. 253–263.
75. В.А. Бондарь, М.И. Ильин, Н.В. Смирнова / Способ получения полианионной целлюлозы // Патент РФ №2272811С1. – 27 Марта 2006.
76. В.А. Бондарь, Н.В. Смирнова, В.В. Казанцев / Реагент-депрессор для флотации руд цветных металлов и способ его получения// Патент РФ №2209687С2. – 10 Августа 2003.
77. R. Maciulaitis, J. Keriene, G. Yakovlev, O. Kizinievica, J. Malaiškiene, V. Kizinievic / Investigation of the possibilities to modify the building ceramics by utilising MWCNTs // *Construction and Building Materials*. – 2014. – V. 73. – P. 153-162.
78. Дж. Р. Грей, Г.С.Г. Дарли. Состав и свойства буровых агентов. М.: «Недра» 1985.
79. A. Katende, B. Segar , I. Ismail, F. Sagala, H.H.A.R. Saadiah, A. Samsuri / The effect of drill–pipe rotation on improving hole cleaning using polypropylene beads in water-based mud at different hole angles // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. – 2019. – V. 10. – P. 1253–1262.
80. J. Ramasamy, M. Amanullah / Nanocellulose for oil and gas field drilling and cementing applications // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2020. – V. 184. – 106292.
81. M. Li, Z. Tang, C. Liu, R. Huang, M. S. Koo, G. Zhou, Q. Wu / Water-Redispersible Cellulose Nanofiber and Polyanionic Cellulose Hybrids for High-Performance Water-based Drilling Fluids // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2020. – V. 59. – I. 32. – P. 14352–14363.
82. M. Srungavarapu, K. K. Patidar, A. K. Pathak, A. Mandal / Performance studies of water-based drilling fluid for drilling through hydrate bearing sediments // *Applied Clay Science*. – 2018. – V. 152. – P. 211-220.

83. C. B. Bavoh, T. N. Ofei, B. Lal, A. M. Sharif, M.H.B.A. Shahpin, J. D. Sundramoorthy / Assessing the impact of an ionic liquid on NaCl/KCl/polymer water-based mud (WBM) for drilling gas hydrate-bearing sediments// *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – V. 294. – 111643.
84. T. Saikia, V. Mahto / Experimental Investigations and Optimizations of Rheological Behavior of Drilling Fluids Using RSM and CCD for Gas Hydrate-Bearing Formation // *Arabian Journal for Science and Engineering*. – 2018. – V. 43. – P. 6541–6554.
85. B. Abu-Jdayil, M. Ghannam / The Modification of Rheological Properties of Sodium Bentonite-water Dispersions with Low Viscosity CMC Polymer Effect // *Energy Sources, Part A*. – 2014. – V. 36. – P. 1037–1048.
86. A. Benchabane, K. Bekkour / Effects of anionic additives on the rheological behavior of aqueous calcium montmorillonite suspensions // *Rheological Acta*. – 2006. – V. 45. – P. 425–434.
87. V. V. Chernova, D. R. Valiev, M. V. Bazunova, E. I. Kulish / Features of the Rheological Behavior of Polymer-Colloidal Dispersions Based on a Sodium Salt of Carboxymethyl Cellulose and Silver Iodide Sols // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2018. – V. 12. – I. 4. – P. 701–708.
88. M.-C. Li, Q. Wu, K. Song, A. D. French, C. Mei and T. Lei / pH-Responsive Water-Based Drilling Fluids Containing Bentonite and Chitin Nanocrystals // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2018. – V. 6. – I. 3. – P. 3783–3795.
89. Q. Wu, Y. Shanguan, M. Du, J. Zhou, Y. Song, Q. Zheng / Steady and dynamic rheological behaviors of sodium carboxymethyl cellulose entangled semi-dilute solution with opposite charged surfactant dodecyl-trimethylammonium bromide // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2009. – V. 339. – P. 236–242.
90. C. G. Lopez, S. E. Rogers, R. H. Colby, P. Graham, J. T. Cabral / Structure of Sodium Carboxymethyl Cellulose aqueous solutions: A SANS and

- rheology study // *Journal of Polymer science, Part B: Polymer Pysics.* – 2014. – V. 53. – I. 7. – P. 492–501.
91. C.G. Lopez, R.H. Colby, J.T. Cabral / *Electrostatic and Hydrophobic Interactions in NaCMC Aqueous Solutions: Effect of Degree of Substitution* // *Macromolecules.* – 2018. – V. 51. – I. 8. – P. 3165–3175.
92. S.K. Dewangan, S.L. Sinha / *Effect of Additives on The Rheological Properties of Drilling Fluid Suspension Formulated By Bentonite With Water* // *International Journal of Fluid Mechanics Research.* – 2017. – V. 44. – I. 3. – P. 195–214.
93. R.C. Cheng, R.H. Wang, H.L. Cao, Y.H. Bu, Y.F. Cheng / *Development and evaluation of a new nanometer based spacer NMS-I* // *Petroleum Science.* – 2007. – V. 4. – I. 1. – P. 49–54.
94. M. Srungavarapu, K.K. Patidar, A.K. Pathak, A. Mandal / *Performance studies of water-based drilling fluid for drilling through hydrate bearing sediments* // *Applied Clay Science.* – 2018. – V. 152. – P. 211–220.
95. D.R. Nascimento, B.R. Oliveira, V.G.B. Saide, S.C. Magalhaes, C.M. Scheid, L.A. Calcada / *Effects of particle-size distribution and solid additives in the apparent viscosity of drilling fluids* // *Journal of Petroleum Science and Engineering.* – 2019. – V. 182. – P. 237–249.
96. V.G.D. Saide, B.R. de Oliveira, C.S. do Nascimento, R.F.D. Borges, C.M. Scheid, L.A. Calcada / *Influence of solids concentration and solid/polymer interaction on the apparent viscosity of drilling fluids* // *Brazilian Journal of Chemical Engineering.* – 2020. – V. 38. – I. 1. – P. 47–60.
97. A.V. Dobrynin, M. Rubinshtein, R.H. Colby / *Scaling theory of polyelectrolyte solutions* // *Macromolecules.* – 1995. – V.28. – №6. – P. 1859–1871.
98. М. Дой, С. Эдвардс. *Динамическая теория полимеров*, М.: Мир, 1998.
99. Де Женн П. *Идеи скейлинга в физике полимеров*. М.: Мир, 1982.
100. П. Флори. *Статистическая механика цепных молекул*. М.: Мир, 1971.

101. P. Debye / The intrinsic viscosity of polymer solutions // J. Chem. Phys. – 1946. – V. 14. – № 10. – P.636–639.
102. А.А. Тагер. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007.
103. M. Daoud, P.G. De Gennes / Some remarks on the dynamics of polymer melts. // Journal of Polymer Science: Polymer Physics. – 1979. – V. 17. – P.1971–1981.
104. P.G. De Gennes / The reptations of polymer chain in the presence of fixed obstacles. // Journal of Chemical Physics. – 1971. – V. 55. – I. 2. – P.572–579.
105. M. Doi, S.F. Edwards / Dynamics of concentrated polymer systems // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2. – 1978. – V. 74. – I. 10. – P. 1789–1801.
106. S.F. Edwards. In: Fluides Moleculaires. Gordon and Breach, N.Y. 1976.
107. А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов. Физика в мире полимеров. М.: Наука. 1989.
108. А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов Статистическая физика макромолекул. М.: Наука. 1989.
109. P.G. De Gennes / Dynamics of entangled polymer solutions //Macromolecules. – 1976. – V. 9. – I. 4. – P.587–598.
110. I. Noda, Y. Takahashi / Viscoelastic properties of polyelectrolyte solutions. // American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry. – 1994. – V. 35. – I.1. – P. 154–155.
111. Y. Takahashi, S. Iio, N. Matsumoto, I. Noda / Viscoelastic properties of polyelectrolyte solutions in non-entangled concentrated regions. // Polymer International. – 1996. – V. 40. – I. 4. – P. 269– 273.
112. M. Rubinstein, R.H. Colby, A.V. Dobrynin / Dynamics of semidilute polyelectrolyte solutions // Physical Review Letters. – 1994. – V. 73. – I. 20. – P. 2776-2779.

113. M. Rubinstein, A. N. Semenov / Dynamics of Entangled Solutions of Associating Polymers // *Macromolecules*. – 2001. – V. 34. – I. 4. – P. 1058–1068.
114. M. Muthucumar / Double screening in polyelectrolyte solutions: limiting laws and crossover formulas // *Journal of Chemical Physics*. – 1996. – V. 105. – I. 12. – P. 5183–5199.
115. M. Muthucumar / Dynamics of polyelectrolyte solutions // *Journal of Chemical Physics*. – 1997. – V. 107. – I. 7. – P. 2619–2635.
116. M. Sedlak / Domain structure of polyelectrolyte solutions: is it real? // *Macromolecules*. – 1993. – V. 26. – I. 5. – P. 1158–1162.
117. F. Groehn, A. Topp, L. Belkoura, D. Woermann / Dynamic light scattering experiments with aqueous solutions of polyelectrolytes with hydrophobic side chains in the presence of salt // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. – 1995. – V. 99. – I. 5. – P. 736–740.
118. A. Topp, L. Belkoura, D. Woermann / Effect of charge density on the dynamic behavior of polyelectrolytes in aqueous solution. // *Macromolecules*. – 1996. – V. 29. – I. 16. – P. 5392–5397.
119. E.A. Litmanovich, G.V. Syaduk, E.A. Lysenko A. B. Zezin, A. V. Kabanov, V. A. Kabanov / Effect of concentration regime on rheological properties of sodium polymethacrylate and its complexes with polystyrene-poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium bromide) block copolymer in aqueous salt solution // *Polymer Science Series A*. – 2006. – V. 48. – P. 997–1003.
120. E.A. Litmanovich, S.O. Zakharchenko, G.V. Stoichev / Influence of chain charge and complexation on the overlap and entanglements formation in poly(acrylic acid) salt-containing aqueous solutions. // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – V. 111. – I. 29. – P. 8567–8571.
121. E.A. Litmanovich, V.V. Efremov, A.A. Efimova, S.B. Zezin / Rheological Properties and Sedimentation Stability of Polyanionic Cellulose-Microbarite

- Compositions in Aqueous Medium // Polymer Science Series B. – 2021. –V. 63. – I. 6. – P. 894–904.
122. V.V. Efremov, E.A. Karpushkin, E.A. Litmanovich / The Effect of Microbarite Additive on Rheological Properties of Semidilute Aqueous-Saline Solutions of Polyanionic Cellulose // Polymer Science Series A. – 2022. – V. 64. – P. 208–219.
123. A.V. Dobrynin, M. Rubinstein / Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces // Progress in Polymer Science. – 2005. – V. 30. – I. 11. – P. 1049–1118.
124. M.W. Donnelly, M. Hailemichael, M. Liberatore / Altering the viscosity of cationally modified cellulose polymers by the addition of salt // Journal of Applied Polymer Science. – 2015. – V. 132. – I. 11. – 41616.
125. C.G. Lopez, S.E. Rogers, R.H. Colby, P. Graham, J.T. Cabral / Structure of sodium carboxymethyl cellulose aqueous solutions: A SANS and rheology study // Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics. – 2015. – V. 53. – I. 7. – P. 492–501.
126. D. Truzzolillo, F. Bordi, C. Cametti, S. Sennato / Counterion condensation of differently flexible polyelectrolytes in aqueous solutions in the dilute and semidilute regime // Physical Review E. – 2009. – V. 79. – I. 1. – 011804.
127. E.A. Litmanovich, E.V. Kotova, V.V. Efremov / 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). Авторский вклад – 1/4
128. E.A. Litmanovich, V.V. Efremov / 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. <https://doi.org/10.1134/S0965545X19060051> (IF = 1.382, Web of Science 2021). Авторский вклад – ½

129. В.В. Ефремов, Е.М. Лосева, Е.А. Литманович. 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.
130. В.В. Ефремов, Е.А. Литманович. 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. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/index.htm] — М.: МАКС Пресс, 2018. ISBN 978-5-317-05800-5.
131. M. Sedláčková / What can be seen by static and dynamic light scattering in polyelectrolyte solutions and mixtures? // *Langmuir*. – 1999. – V. 15. – I. 12. – P. 4045–4051.
132. P. Štěpánek, W. Brown W / Multiple relaxations of concentration fluctuations in entangled polymer solutions. // *Macromolecules*. – 1998. – V. 31. – I. 6. – P. 1889–1897.
133. T. Nicolai, W. Brown. Scattering from concentrated polymer solutions. In: Brown W. (ed) *Light scattering: principles and development*. Oxford : Clarendon press. 1996. Oxford University Press, New York
134. A.N. Semenov / Dynamical correlation function of polymer density fluctuations in concentrated solutions. // *Physica A*. – 1990. – V. 166. – I. 2. – P. 263–287.
135. В.В. Ефремов, Е.А. Литманович. 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.
[https://lomonosovmsu.ru/archive/Lomonosov_2021/index.htm] — М.:
МАКС Пресс, 2019.
136. В.В. Ефремов, Е.А. Литманович. 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.
137. 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. С. 33.
138. N. Boudenne, S.H. Anastasiadis, G. Fytas, M. Xenidou, N. Hadjichristidis, A.N. Semenov, G. Fleischer / Thermodynamic effects on internal relaxation in diblock copolymers. // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77 – I. 3. – P. 506–509.
139. D. Ray, R. De, B. Das / Thermodynamic, transport and frictional properties in semidilute aqueous sodium carboxymethylcellulose solution // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2016. – V. 101. – P. 227–.
140. O.E. Litmanovich / Pseudomatrix synthesis of polymer-metal nanocomposite sols: Interaction of macromolecules with metal nanoparticles // *Polymer Science C*. – 2008. – V. 50. – I.1. – P. 63–84.

141. V.V. Spiridonov, I.G. Panova, M.I. Afanasov, S.B. Zezin, A.V. Sybachin, A.A. Yaroslavov / Water-Soluble Magnetic Nanocomposites Based on Carboxymethyl Cellulose and Iron(III) Oxide // Polymer Science B. – 2018. – V. 60. – I.1. – P. 116–121.
142. S. Onogi, T. Matsumoto / Rheological properties of polymer solutions and items containing suspended particles // Polymer Engineering Reviews. – 1981. – V. 1. – I. 1. – P. 45–46.
143. R.R. Netz, J.F. Joanny / Complexation between a semiflexible polyelectrolyte and an oppositely charged sphere // Macromolecules. – 1999. – V. 32. – I. 26. – P. 9026–9040.
144. O.E. Litmanovich, A.A. Litmanovich / Interactions between macromolecules and metal nanoparticles in aqueous-saline media // Polymer Science A. – 2007. – V. 49. – I.4. – P. 442–449.
145. O.E. Litmanovich, I.M. Papisov / Effect of the length of macromolecules on the dimensions of metal particles reduced in a polymer solution. // Polymer Science A. – 1999. – V. 41. – I. 11. – P. 1169–1175.
146. В.П. Привалко, В.В. Новиков, Ю.Г. Яновский. Основы теплофизики и реофизики полимерных материалов. Киев: Наукова Думка. 1991.
147. J.D. Ferry. Viscoelastic properties of polymers. John Wiley & Sons, Inc. 1980.
148. Г.В. Виноградов, А.Я. Малкин. Реология полимеров. М.: Химия. 1977.
149. A.Ya. Malkin, S.O. Ilyin, M.P. Arinina, V.G. Kulichikhin / The rheological state of suspensions in varying the surface area of nano-silica particles and molecular weight of the poly(ethylene oxide) matrix // Colloid and polymer Science. – 2017. – V. 295. – I. 4. – P. 555–563.
150. S.O. Ilyin, A.Ya. Malkin, V.G. Kulichikhin, A.Yu. Shaulov, E.V. Stegno, A.A. Berlin, S.A. Patlazhan / Rheological properties of polyethylene/metaboric acid thermoplastic blends // Rheologica Acta. – 2014. – V. 53. – P. 467–475.

151. A. Kostyuk, V. Ignatenko, N. Smirnova, T. Brantseva / Rheology and adhesive properties of filled PIB-based pressure-sensitive adhesives. I. Rheology and shear resistance // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 2015. – V. 29. – I. 17. – P. 1831–1848.
152. S.O. Ilyin, G.S. Pupchenkov, A.I. Krashennnikov, V.G. Kulichikhin, A.Ya. Malkin / Rheology of aqueous poly (ethylene oxide) solutions reinforced with bentonite clay // *Colloid journal*. – 2013. – V. 75. – P. 267–273.
153. M.-C. Li, Q. Wu, K. Song, A.D. French, C. Mei, T. Lei / pH-Responsive Water-Based Drilling Fluids Containing Bentonite and Chitin Nanocrystals // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2018. – V. 6. – I. 3. – P. 3783–3795.
154. F.-J. Shi, S.-J. Feng, Q.-T. Zheng, X.-L. Zhang, H.-C. Chen / Effect of polyanionic cellulose modification on properties and microstructure of calcium bentonite // *Applied Clay Science*. – 2022. – V. 228. – 106633.