

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Авдеев Михаил Михайлович

**Самоорганизация и реологические свойства систем на основе
ионогенных поверхностно-активных веществ и полимерных
нанокристаллов**

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2026

Диссертация подготовлена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель: **Филиппова Ольга Евгеньевна**
доктор физико-математических наук,
профессор

Официальные оппоненты: **Пахомов Павел Михайлович**
доктор химических наук, профессор,
Тверской государственный университет,
химико-технологический факультет, кафедра
физической химии, заведующий кафедрой

Полоцкий Алексей Александрович
доктор физико-математических наук,
профессор РАН,
филиал Петербургского института ядерной
физики им. Б.П. Константинова национального
исследовательского центра «Курчатовский
институт» - Институт высокомолекулярных
соединений, лаборатория №7 Теории и
моделирования полимерных систем, ведущий
научный сотрудник

Конарев Петр Валерьевич
доктор физико-математических наук,
отделение «Институт кристаллографии им.
А.В. Шубникова» Курчатовского комплекса
кристаллографии и фотоники национального
исследовательского центра «Курчатовский
институт», лаборатория рефлектометрии и
малоуглового рассеяния, ведущий научный
сотрудник

Защита диссертации состоится «19» ноября 2026 г. в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.013.3 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 2, физический факультет, ауд. Н-16.

E-mail: malyshkinaia@my.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/4053>

Автореферат разослан «___» октября 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

И.А. Малышкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В последние годы все большее внимание привлекают «умные» материалы, адаптирующиеся к внешним воздействиям. В частности, к ним относятся «мягкие» системы на основе червеобразных мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ). В полуразбавленных растворах такие мицеллы, подобно полимерам, образуют сетку зацеплений, обладающую вязкоупругими свойствами. Реологические характеристики таких растворов можно регулировать в пределах нескольких порядков при помощи внешних воздействий (рН, температуры и др.).

Вязкоупругость растворов червеобразных мицелл и их восприимчивость к внешним воздействиям находят широкое применение в различных коммерческих продуктах, например, в красках и моющих средствах. Также они являются ключевыми для таких промышленных применений, как струйная печать и нефтедобыча. В последнем случае червеобразные мицеллы ПАВ используются в качестве загустителей жидкостей для гидроразрыва пласта, заводнения или буровых растворов, выступая в качестве альтернативы полимерам.

Однако, широкое применение полуразбавленных растворов червеобразных мицелл ПАВ ограничивается их плохой термостабильностью: мицеллы становятся короче при нагревании, что приводит к разрушению сетки зацеплений и потере вязкоупругих свойств. Одним из способов повышения термостабильности растворов переплетённых червеобразных мицелл является введение армирующей добавки в виде наночастиц. Выступая в качестве сшивок между мицеллами, наночастицы повышают вязкость и модуль упругости на порядки и увеличивают диапазон температур, при котором сохраняются вязкоупругие свойства. Особенно перспективными для этой цели являются биополимерные наночастицы, в частности, нанокристаллы целлюлозы, так как они производятся из дешёвого природного сырья (древесины) и при этом обладают превосходными механическими свойствами. К настоящему времени опубликовано только две работы, посвящённые исследованию смеси червеобразных мицелл и нанокристаллов целлюлозы. В них продемонстрирована перспективность использования нанокристаллов целлюлозы для сохранения вязкоупругих свойств растворов мицелл при нагревании, однако, однозначного объяснения наблюдаемых эффектов на структурном уровне дано не было, что затрудняет дальнейшую разработку подобных систем.

Другой подход к повышению термостабильности растворов червеобразных мицелл заключается в использовании димерных ПАВ, для которых цилиндрическая упаковка ПАВ в мицеллах более выгодна, чем для мономерных ПАВ, и, соответственно, уменьшение длины мицелл должно быть менее выражено. Однако, влияние температуры на вязкоупругие свойства растворов димерных ПАВ еще не изучено.

Цель работы

Цель данной работы заключается в разработке способов улучшения термостабильности вязкоупругих свойств растворов червеобразных мицелл ПАВ посредством введения нанокристаллов целлюлозы или использования молекул димерного ПАВ.

В работе поставлены следующие задачи:

- 1) Изучение влияния нанокристаллов целлюлозы на реологические свойства и структуру разбавленных и полуразбавленных растворов червеобразных мицелл ПАВ.
- 2) Исследование влияния нанокристаллов целлюлозы на восприимчивость раствора червеобразных мицелл ПАВ к изменению pH и температуры.
- 3) Изучение реологических свойств и структуры растворов червеобразных мицелл димерного ПАВ, а также их восприимчивости к изменению температуры и введению углеводорода.

Научная новизна

Впервые исследована структура раствора червеобразных мицелл ПАВ в присутствии нанокристаллов целлюлозы. Обнаружен новый тип сетчатой структуры, в которой субцепями являются фибриллоподобные агрегаты, построенные из червеобразных мицелл и нанокристаллов. Формирование этой структуры вызывает повышение реологических характеристик на 1-5 порядков величины. Впервые обнаружено усиление pH-восприимчивости растворов ПАВ при добавлении нанокристаллов целлюлозы. Впервые было показано, что при комнатной температуре доминирующим типом взаимодействия между ПАВ и нанокристаллами целлюлозы, ответственным за упрочнение сетки, являются водородные связи, тогда как при повышенной температуре (60 °C) сетку стабилизируют гидрофобные взаимодействия.

Получены червеобразные мицеллы димерного ПАВ в бессолевом растворе с одними из самых высоких значений реологических характеристик для димерных ПАВ с хвостами C18 без добавок, исследованных ранее. Впервые показана устойчивость сетки мицелл димерного ПАВ к нагреванию и объяснена с позиции высокой энергии разрыва мицелл. Впервые на структурном уровне доказан

переход червеобразных мицелл димерного ПАВ в капли микроэмульсии при добавлении углеводорода.

Фундаментальная значимость

Обнаружен новый тип сетчатой структуры нанокомпозитов на основе червеобразных мицелл и нанокристаллов, который отличается от описанных ранее в литературе для аналогичных систем.

Выявлено изменение доминирующего типа взаимодействий, ответственных за образование совместных фибриллоподобных агрегатов ПАВ и нанокристаллов целлюлозы, при повышении температуры.

На примере димерного ПАВ продемонстрирована возможность улучшения температурной стабильности реологических свойств растворов червеобразных мицелл за счёт увеличения энергии разрыва мицелл.

Практическая значимость

Улучшенная термостабильность смесей червеобразных мицелл и нанокристаллов целлюлозы в сочетании с высокими реологическими свойствами перспективна для их применения в нефтедобыче в качестве буровых растворов. Благодаря своему псевдопластическому поведению, при закачке раствора в скважину, происходящей при высоких скоростях сдвига, жидкость течёт без сопротивления, что снижает необходимую мощность насосов. При уменьшении сдвигового напряжения вязкость увеличивается на несколько порядков, что способствует стабилизации взвешенных частиц породы, транспортируемых этой жидкостью. Устойчивость реологических свойств при высоких температурах дает возможность использовать разработанные растворы в высокотемпературных скважинах. Также смесь нанокристаллов целлюлозы и мицелл ПАВ может служить эффективным агентом, вытесняющим нефть, в технологии заводнения скважины. Данные растворы сохраняют высокую вязкость в условиях высоких температур, что обеспечивает эффективное замещение нефти в пластовых порах.

Червеобразные мицеллы димерного ПАВ перспективны для использования в нефтедобыче в качестве основного компонента жидкостей для гидроразрыва пласта. Высокая вязкость их растворов позволяет осуществлять перенос частиц проппанта в создаваемую в нефтеносном слое трещину, в том числе, при повышенных температурах. При этом вязкость раствора червеобразных мицелл димерного ПАВ падает до вязкости воды в присутствии углеводорода, что обеспечивает беспрепятственный вывод нефти из пласта.

Методология и методы исследования

Методология работы заключалась в установлении взаимосвязи между реологическими свойствами и структурой изучаемых систем. Основным экспериментальным методом исследования макроскопических свойств систем была ротационная реометрия. Методами малоуглового рассеяния, криогенной электронной микроскопии (крио-ЭМ) и светорассеяния анализировали структуру объектов на наноуровне. С помощью метода изотермической титрационной калориметрии исследовали термодинамические параметры взаимодействия между компонентами.

Основные положения, выносимые на защиту:

- 1) Добавление нанокристаллов целлюлозы к раствору червеобразных мицелл олеата калия вызывает рост модуля упругости и вязкости на 1-5 порядков.
- 2) Нанокристаллы целлюлозы и червеобразные мицеллы ПАВ формируют совместную сетку, в которой субцепями являются фибриллоподобные агрегаты, состоящие из мицелл и нанокристаллов.
- 3) Добавление нанокристаллов целлюлозы приводит к усилению восприимчивости червеобразных мицелл олеата калия к рН, что проявляется в увеличении амплитуды изменения вязкости при варьировании рН.
- 4) Совместная сетка нанокристаллов целлюлозы и ПАВ сохраняет упругие свойства при нагревании до 70°C.
- 5) Димерное ПАВ формирует сетку заряженных червеобразных мицелл в бессолевых растворах. Полученные мицеллы характеризуются повышенной прочностью на разрыв.
- 6) Червеобразные мицеллы димерного ПАВ обладают устойчивостью к нагреванию: для длинных мицелл процесс дробления на более короткие цепи энергетически невыгоден, что препятствует разрушению сетки зацеплений.
- 7) Червеобразные мицеллы димерного ПАВ претерпевают структурный переход в капли микроэмульсии при добавлении углеводорода, что вызывает падение вязкости раствора ПАВ на 6 порядков.

Личный вклад автора

Все результаты работы получены автором лично или при его непосредственном участии. Постановка задач исследований и интерпретация результатов выполнены совместно с соавторами опубликованных работ.

Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных в многократно повторенных экспериментах, при этом между результатами независимых методов

исследований отсутствуют противоречия, а полученные научные результаты согласуются с литературными данными для аналогичных систем.

Апробация работы

Результаты работы были доложены на XIX международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Нальчик, 2023), III Зезинской школе-конференции для молодых ученых «Химия и физика полимеров» (Москва, 2023), Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2024» (Москва, 2024), IX Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2024» (Москва, 2024), V Зезинской студенческой школе-конференции «Химия и физика полимеров» (Москва, 2025), Курчатовском форуме «Исследования с применением синхротронного излучения, нейтронов и электронов» (Москва, 2025), XII международной конференции «Современные проблемы адсорбции к 125-летию академика М.М. Дубинина» (Москва, 2026).

Публикации

Основные результаты и выводы диссертации отражены в 3 научных трудах, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, трёх глав, выводов и списка литературы из 179 наименований. Работа содержит 165 страниц текста, включая 53 рисунка и 3 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, сформулирована научная новизна, цели и задачи, фундаментальная и практическая значимость работы, методология исследований и изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы по теме диссертации. Проведён анализ литературы, посвященной свойствам и строению червеобразных мицелл ПАВ. Рассмотрены основные способы повышения вязкоупругих свойств растворов и гелей, содержащих червеобразные мицеллы: добавление наночастиц и использование димерного ПАВ.

Во второй главе описаны используемые материалы, процесс приготовления образцов, а также представлены основные методы исследования.

В третьей главе изложены основные результаты исследования и их обсуждение. Глава разделена на три части.

Первая часть третьей главы посвящена изучению реологических свойств и структуры совместной системы червеобразных мицелл анионного ПАВ и нанокристаллов целлюлозы.

Исследованы водные суспензии карбоксиметилированных нанокристаллов целлюлозы в присутствии коротких и длинных червеобразных мицелл анионного ПАВ олеата калия. Методом ротационной реометрии изучены реологические свойства системы, а методами малоуглового рассеяния нейтронов и крио-ЭМ исследована её структура. Также методом изотермической титрационной калориметрии были получены основные термодинамические характеристики взаимодействия между компонентами, благодаря которым установлен их тип.

В экспериментах фиксировали концентрацию ПАВ (3 вес.%) и добавляли соль KCl с целью экранировки электростатического отталкивания между головками ПАВ, что способствует формированию цилиндрических мицелл в результате увеличения параметра молекулярной упаковки P :

$$P = v/a_0 l_c, \quad (1)$$

где a_0 – площадь мицеллы, приходящаяся на 1 молекулу ПАВ, а v и l_c – объём и длина гидрофобного хвоста ПАВ, соответственно. В области существования цилиндрических агрегатов $1/3 < P \leq 1/2$ увеличение концентрации соли приводит к росту длины мицелл. Чтобы получить червеобразные мицеллы, различающиеся по длине, использовали две концентрации соли: 1,3 и 2,6 вес.%. В присутствии 1,3 вес.% KCl олеат калия образует короткие червеобразные мицеллы, а при 2,6 вес.% KCl – длинные.

Сначала исследовали эффект добавления нанокристаллов в растворы коротких червеобразных мицелл ПАВ (Рисунок 1а). Показано, что исходный раствор таких мицелл ведёт себя как низковязкая жидкость: модуль потерь G'' больше модуля накопления G' во всем диапазоне частот. При добавлении более 1 вес.% нанокристаллов суспензия приобретает свойства вязкоупругой жидкости: при высоких частотах сдвиговой деформации преобладает упругое поведение ($G' > G''$), а при низких частотах – вязкое поведение ($G'' > G'$). При концентрациях нанокристаллов выше 4 вес.% частотные зависимости модуля накопления и модуля потерь не пересекаются (Рисунок 1а), что указывает на переход в гелеподобное состояние. При содержании нанокристаллов от 0,5 до 2,9 вес.% смеси олеата калия и нанокристаллов целлюлозы демонстрируют упругий отклик, в отличие от компонент, взятых по-отдельности. Это означает, что в

системе образуется единая структура, обеспечивающая увеличение реологических характеристик.

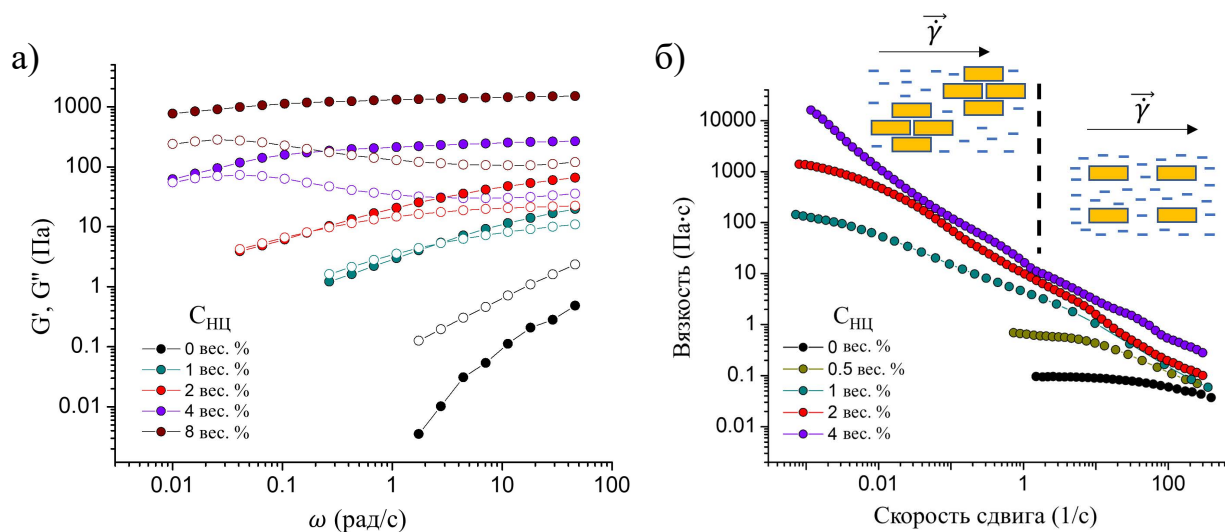


Рисунок 1. а) Частотные зависимости модуля накопления G' (закрашенные символы) и модуля потерь G'' (пустые символы) и б) зависимости вязкости от скорости сдвига для суспензий, содержащих 3 вес.% олеата калия и разные концентрации нанокристаллов целлюлозы. Растворитель: 1,3 вес.% KCl в воде при pH 10,5.

На зависимости вязкости от скорости сдвига (Рисунок 1б) для раствора ПАВ без нанокристаллов наблюдается ньютоновское плато, которое соответствует вязкости при нулевой скорости сдвига $\eta_0 \sim 0,1$ Па·с. При увеличении скорости сдвига вязкость уменьшается из-за ориентации мицелл вдоль направления потока. Добавление нанокристаллов приводит к увеличению вязкости. Когда концентрация нанокристаллов превышает 1 вес.%, на кривой течения в двойном логарифмическом масштабе появляется несколько наклонов, что характерно для суспензий нанокристаллов целлюлозы. Первый наклон при низких скоростях сдвига объясняется ориентацией доменов, состоящих из нескольких нанокристаллов, в направлении потока. При увеличении скорости сдвига домены распадаются на отдельные частицы, что проявляется в виде второго наклона, который отражает ориентацию отдельных частиц нанокристаллов вдоль потока.

Таким образом, при добавлении нанокристаллов целлюлозы к разбавленному раствору коротких червеобразных мицелл олеата калия раствор приобретает вязкоупругие свойства, а затем переходит в гелеподобное состояние. В присутствии нанокристаллов модуль накопления в области плато возрастает на четыре порядка, а вязкость при низких скоростях сдвига – на пять порядков.

Влияние нанокристаллов целлюлозы на реологические свойства раствора длинных червеобразных мицелл олеата калия показано на Рисунке 2а. В отсутствие нанокристаллов наблюдаются типичные для полуразбавленных

растворов червеобразных мицелл зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$: в высокочастотном диапазоне преобладает упругий отклик ($G' > G''$), а в низкочастотном диапазоне – вязкий отклик ($G'' > G'$). Кривая $G'(\omega)$ имеет характерное плато в области высоких частот (Рисунок 2а), что указывает на наличие сетки переплетённых червеобразных мицелл. Из значения модуля накопления на плато $G_0 = 20$ Па оценили размер ячейки сетки мицелл ξ как:

$$\xi = \left(\frac{k_b T}{G_0} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

где k_b – постоянная Больцмана, T – температура. Полученный размер ячейки составил 57 нм, что меньше, чем характерная длина нанокристалла ($L_c \sim 90$ нм).

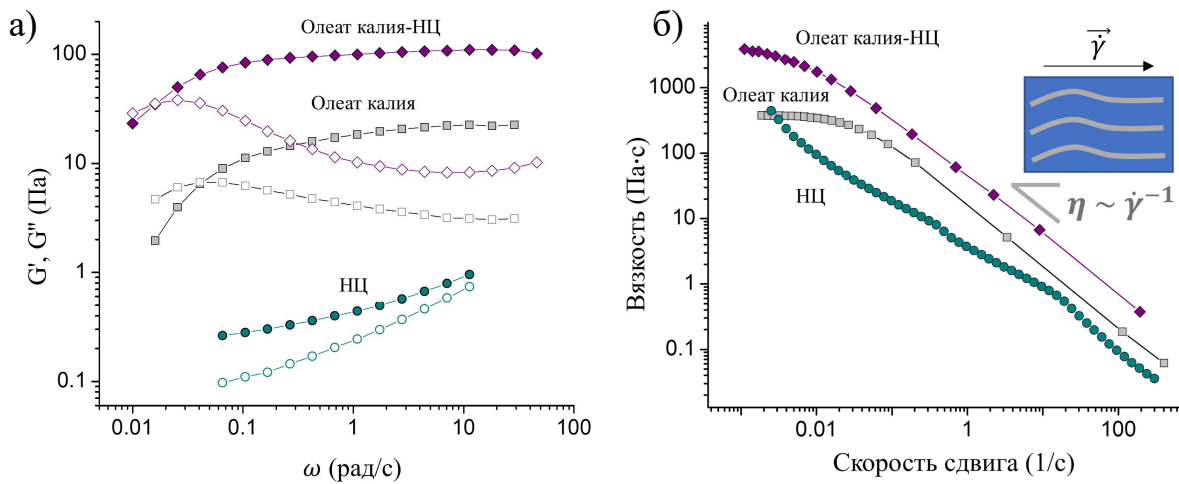


Рисунок 2. а) Частотные зависимости модуля накопления G' (закрашенные символы) и модуля потерь G'' (пустые символы) и б) зависимости вязкости от скорости сдвига для суспензии, содержащей 3 вес.% олеата калия и 2 вес.% нанокристаллов целлюлозы (фиолетовые ромбы), и ее компонентов: 3 вес.%-ного раствора олеата калия (серые квадраты) и 2 вес.%-ной суспензии нанокристаллов целлюлозы (зеленые круги). Растворитель: 2,6 вес.% KCl в воде при pH 10,5.

Для раствора червеобразных мицелл оценили длину мицелл, используя уравнения:

$$G_0 \approx \frac{k_b T}{\xi^3} = \frac{k_b T}{l_e^{9/5} l_p^{6/5}}, \quad (3)$$

$$\frac{L_m}{l_e} = \frac{G_0}{G''_{min}}, \quad (4)$$

где l_e – расстояние между соседними зацеплениями вдоль контура мицеллы, G''_{min} – локальный минимум значения модуля потерь при высоких частотах, а l_p – персистентная длина червеобразных мицелл (для олеата калия $l_p = 12,2$ нм).

Показано, что расстояние между соседними зацеплениями l_e составляет 158 нм при средней контурной длине червеобразных мицелл 1,2 мкм. Таким образом было показано, что сетку зацеплений образуют длинные мицеллярные агрегаты.

Добавление нанокристаллов целлюлозы к раствору олеата калия приводит к увеличению вязкости и упругости системы на порядок (Рисунок 2). Так, при частоте 1 рад/с модуль накопления G' смеси составляет 100 Па, что значительно выше значений G' отдельных компонентов (18,4 Па для олеата калия и 0,44 Па для нанокристаллов). Это указывает на упрочнение сетчатой структуры. Эффект связали с образованием дополнительных эластически активных субцепей в сетке. Их количество в единице объёма ν оценили из модуля накопления на плато G_0 в области высоких частот как:

$$\nu \sim G_0/k_b T \quad (5)$$

Расчёты показали, что при добавлении $8,1 \times 10^{21}$ 1/м³ нанокристаллов концентрация эластически-активных субцепей увеличивается с $4,6 \times 10^{21}$ до $24,7 \times 10^{21}$ 1/м³, что соответствует появлению примерно 2,5 новых субцепей на один нанокристалл. Такое усиление связанности системы может возникнуть в результате соединения мицелл с нанокристаллами. При добавлении 4 вес.% нанокристаллов система переходит в гелеподобное состояние, при котором $G' > G''$ во всем исследованном диапазоне частот.

Таким образом, при добавлении нанокристаллов целлюлозы к полуразбавленному раствору длинных червеобразных мицелл олеата калия его реологические характеристики растут: модуль накопления и вязкость увеличиваются на 1-2 порядка, и система переходит в гелеподобное состояние.

Морфология смеси олеата калия с нанокристаллами целлюлозы была изучена методом крио-ЭМ (Рисунок 3). Показано, что смеси содержат гораздо более толстые и темные цепочечные структуры по сравнению с червеобразными мицеллами. Обнаруженные фибриллоподобные структуры имеют длину несколько микрометров и содержат множество прямолинейных фрагментов, представляющих собой нанокристаллы. Анализ изображений позволил выделить несколько типов взаимного расположения мицелл и нанокристаллов в фибриллах. Большинство мицелл и нанокристаллов связаны друг с другом через концевые участки (желтые стрелки). В некоторых случаях мицеллы могут накручиваться на нанокристаллы (зеленые стрелки) или располагаться параллельно им (черные стрелки). Также нанокристаллы могут взаимодействовать непосредственно друг с другом своими концами, при этом часто образуются изломы (красные стрелки). Связывание концов нанокристаллов, по-видимому, обусловлено гидрофобными

взаимодействиями, поскольку их концы имеют гидрофобную поверхность, в основном состоящую из $-CH$ групп.

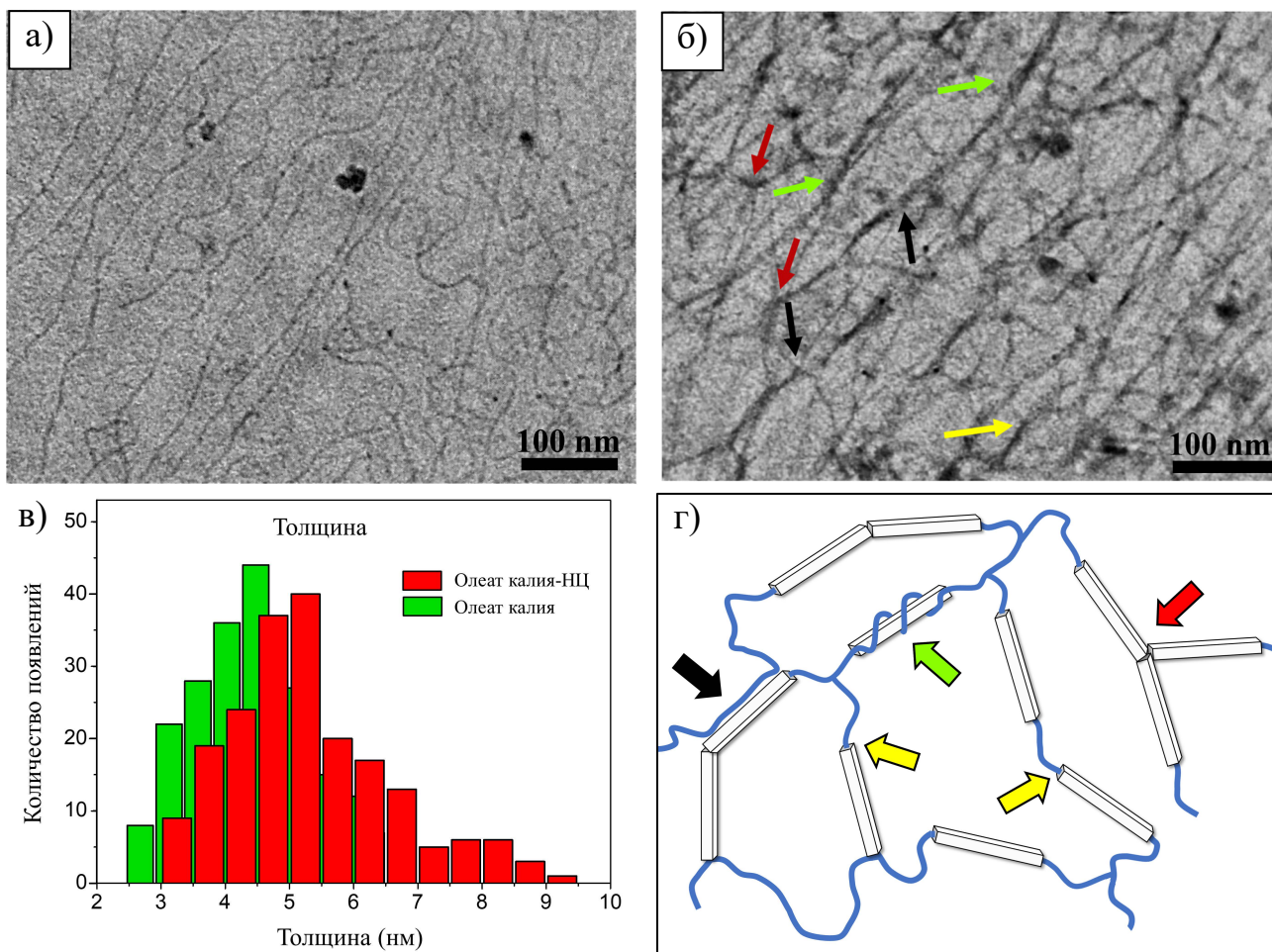


Рисунок 3. Крио-ЭМ изображения а) 3 вес.%-ного раствора олеата калия и б) суспензии, содержащей 3 вес.% олеата калия и 0,5 вес.% нанокристаллов целлюлозы. Растворитель: 1,3 вес.% KCl в воде при pH 10,5. Стрелки разных цветов отмечают: красные – изломы в местах контактов двух нанокристаллов; зеленые – нанокристаллы, на которые намотаны червеобразные мицеллы; черные – мицеллы, расположенные вдоль нанокристаллов; желтые – места соединения нанокристаллов и мицелл. в) Гистограммы распределения толщины объектов в суспензии, содержащей 3 вес.% олеата калия и 2 вес.% нанокристаллов целлюлозы (красный), и в растворе 3 вес.% олеата калия (зеленый). г) Схематическое изображение структуры смеси олеата калия и нанокристаллов целлюлозы.

Гистограмма распределения толщины (Рисунок 3в) показывает, что средняя толщина фибрилл больше, чем у червеобразных мицелл, что объясняется вкладом нанокристаллов, которые имеют большую толщину (около 6 нм) по сравнению с мицеллами (около 4 нм). Кроме того, в смеси появляется пик около 8 нм, который может быть обусловлен нанокристаллами, вокруг которых намотаны мицеллы, или нанокристаллами с расположенными параллельно им мицеллами. На Рисунке 3г представлено схематическое изображение структуры

смеси олеата калия и нанокристаллов целлюлозы, которую можно предположить на основании анализа данных крио-ЭМ.

Структура смеси олеата калия и нанокристаллов целлюлозы и её компонентов была также исследована методом малоуглового рассеяния нейтронов. Полученные результаты представлены на Рисунке 4. Зависимость интенсивности рассеяния I от модуля вектора рассеяния Q выражается как:

$$I(Q) \sim NV_{\text{частиц}}^2 (\rho_{\text{частиц}} - \rho_{\text{растворителя}})^2 P(Q) S(Q) + I_{\text{нр}}, \quad (6)$$

где N – концентрация рассеивающих объектов, $V_{\text{частиц}}$ – объем частицы, $(\rho_{\text{частиц}} - \rho_{\text{растворителя}})$ – контраст между частицами и растворителем, $I_{\text{нр}}$ – некогерентный фон, $P(Q)$ – форм-фактор, $S(Q)$ – структурный фактор, полагаемый равным 1 в данных экспериментах. Кривые рассеяния растворов мицелл олеата калия аппроксимируются моделью цилиндра с радиусом 1,8 нм, а суспензии нанокристаллов – моделью прямоугольного параллелепипеда с размерами $3,7 \times 14 \times 100$ нм. Методика вариации контраста (Рисунок 4б) показала, что в смеси локальная структура мицелл и нанокристаллов остаётся неизменной.

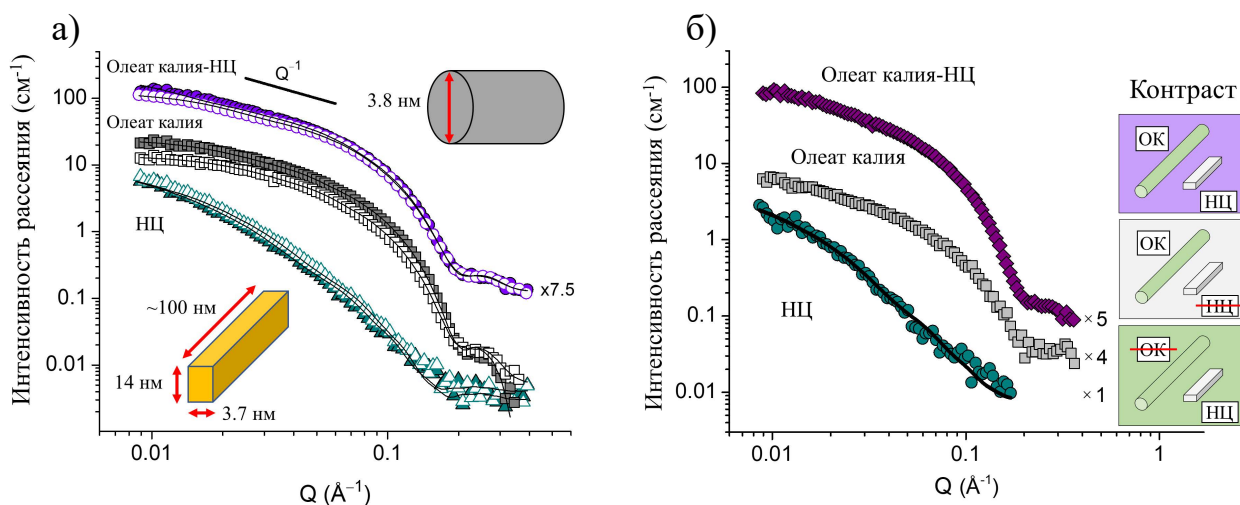


Рисунок 4. а) Кривые малоуглового рассеяния нейтронов для смеси, содержащей 3 вес.% олеата калия и 2 вес.% нанокристаллов целлюлозы (круги), и ее компонентов: 3 вес.%-ного раствора олеата калия (квадраты) и 2 вес.%-ной суспензии нанокристаллов (треугольники) в присутствии 1,3 вес.% (пустые символы) и 2,6 вес.% KCl (заполненные символы) в D_2O . Для удобства кривая смеси сдвинута по оси y . Линиями обозначены аппроксимации данных рассеяния моделью цилиндров в случае олеата калия и смеси олеат калия/нанокристаллы и моделью прямоугольного параллелепипеда в случае нанокристаллов целлюлозы. б) Кривые рассеяния с вариацией контраста для смеси, содержащей 3 вес.% олеата калия и 2 вес.% нанокристаллов целлюлозы в присутствии 2,6 вес.% KCl в растворителях 100% D_2O /0% H_2O (ромбы; рассеяние от обоих компонентов), 35% D_2O /65% H_2O (квадраты; рассеяние от мицелл олеата калия) и 10% D_2O /90% H_2O (круги; рассеяние от нанокристаллов). Температура 25°C.

Природа взаимодействий, ответственных за образование фибриллоподобных агрегатов, была исследована методом изотермической титрационной калориметрии (Рисунок 5). В результате аппроксимации термограмм моделью независимых сайтов связывания были определены термодинамические характеристики взаимодействия компонентов (Таблица 1): ΔH – изменение энтальпии и константа ассоциации K_a , из которых были рассчитаны значения изменения энергии Гиббса ΔG и энтропии ΔS :

$$\Delta G = -RT \ln(K_a) \quad (7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

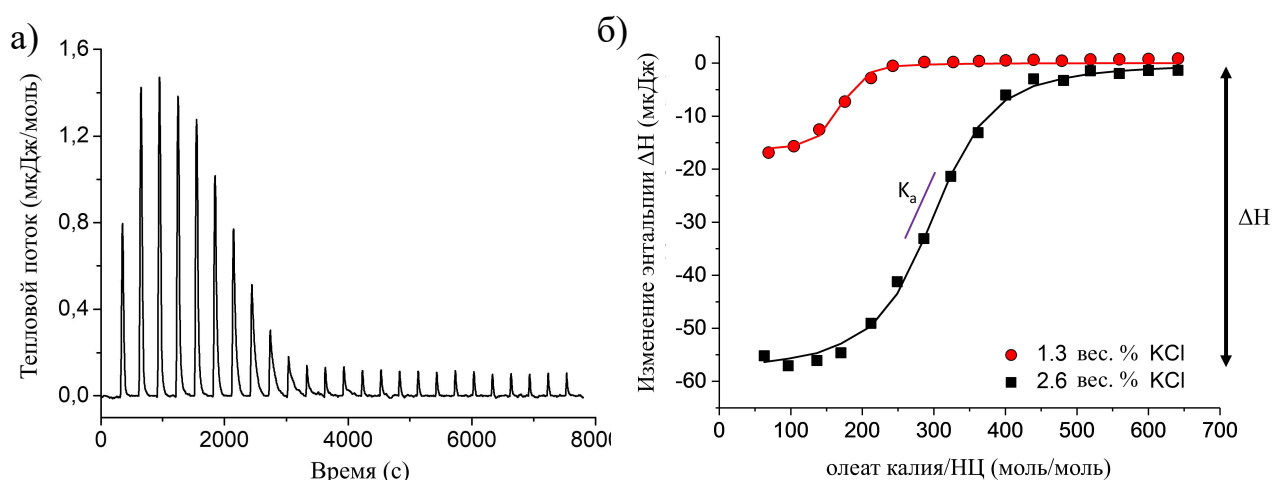


Рисунок 5. а) Термограмма изотермического титрования 0,3 вес.%-ной суспензии нанокристаллов целлюлозы 0,05 вес.%-ным раствором олеата калия в присутствии 2,6 вес.% KCl. б) Термодинамические профили изотермического титрования суспензии нанокристаллов целлюлозы раствором олеата калия в присутствии 1,3 и 2,6 вес.% KCl при pH 10,5. Аппроксимации профилей получены с использованием модели независимых сайтов связывания. Температура 20 °С.

Таблица 1. Термодинамические характеристики взаимодействия нанокристаллов целлюлозы и олеата калия в присутствии 1,3 и 2,6 вес.% KCl при pH 10,5.

KCl, вес.%	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
1,3	$-34 \pm 0,6$	$-5,4 \pm 1,3$	99 ± 5
2,6	$-31 \pm 1,4$	$-19,0 \pm 1,3$	41 ± 6

Отрицательный знак изменения свободной энергии Гиббса ΔG указывает на самопроизвольный характер связывания олеата калия с нанокристаллами при обеих концентрациях KCl. Отрицательное изменение энтальпии $\Delta H < 0$ и положительное изменение энтропии $\Delta S > 0$, полученные при титровании, характерны для образования водородных связей. В настоящей системе оно может

происходить между карбоксилатными группами ПАВ и –ОН-группами нанокристаллов, что ранее было показано методом ИК-спектроскопии. Увеличение энтропии при связывании олеата калия и нанокристаллов, по-видимому, обусловлено высвобождением молекул воды из сольватных оболочек вокруг связывающихся частиц. Это может происходить также при гидрофобном взаимодействии, например, при адсорбции олеата калия на гидрофобные торцы нанокристаллов.

Таким образом, структурные исследования показывают, что червеобразные мицеллы ПАВ и нанокристаллы целлюлозы самоорганизуются в длинные фибриллярные агрегаты, стабилизированные водородными связями и гидрофобными взаимодействиями. Эти агрегаты, по-видимому, ответственны за повышение реологических характеристик системы.

Во второй части третьей главы приведены результаты изучения отклика смеси червеобразных мицелл ПАВ и нанокристаллов целлюлозы на изменение внешних условий: pH и температуры. Ожидалось, что смесь будет восприимчива к данным воздействиям, поскольку один из её структурных элементов – червеобразные мицеллы ПАВ – обладают восприимчивостью и к pH, и к температуре.

pH-чувствительность олеата калия обеспечивается наличием карбоксилат-анионов --COO^- . Их протонирование при понижении pH уменьшает эффективную площадь a_0 , занимаемую каждой молекулой ПАВ на поверхности агрегатов, что приводит к увеличению параметра молекулярной упаковки P и реорганизации молекул ПАВ в агрегатах. При достижении pH 9,1 происходит разрушение сетки червеобразных мицелл, что выражается в падении вязкости более чем на 5 порядков (Рисунок 6а). При этом происходит трансформация червеобразных мицелл в везикулы, что подтверждается изменением фактора кривых малоуглового рассеяния нейтронов (Рисунок 6б). При понижении pH на кривых рассеяния в области малых Q появляется степенная зависимость Q^{-2} , характерная для рассеяния бислойных структур ПАВ, при этом растворы мутнеют из-за появления крупных рассеивающих объектов (Рисунок 6б).

Аналогично раствору мицелл олеата калия, вязкость смеси олеата калия и нанокристаллов целлюлозы падает при небольшом изменении pH с 10,1 до 9,8. При этом амплитуда изменения вязкости в несколько раз выше, чем в случае мицелл олеата калия в отсутствие нанокристаллов (Рисунок 7а). Пороговое значение pH, соответствующее резкому изменению свойств, в случае смеси смещено в сторону щелочной среды по сравнению с раствором олеата калия без

нанокристаллов, что говорит о том, что нанокристаллы способствуют образованию везикул и стабилизируют их.

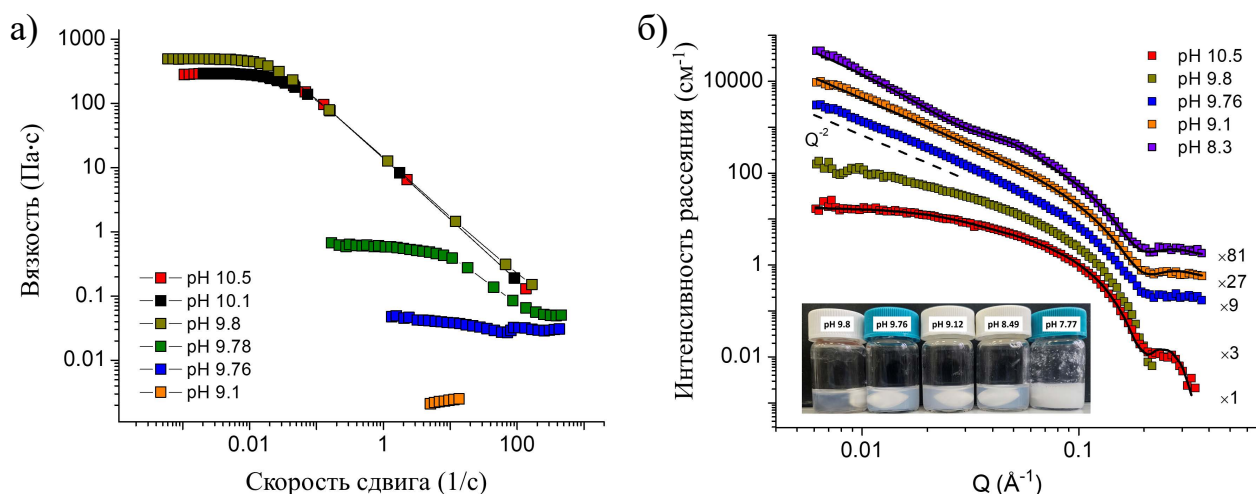


Рисунок 6. а) Зависимости вязкости от скорости сдвига для 3 вес.%-ного раствора олеата калия при разных рН. б) Кривые малоуглового рассеяния нейтронов для 3 вес.%-ных растворов олеата калия при разных рН. Кривые сдвинуты по оси у на значения, указанные на рисунке. Сплошные линии — аппроксимации данных рассеяния моделью цилиндров при рН 10,5, моделью везикул при рН 9,1 и моделью многослойных везикул при рН 8,3. Вставка: фотографии 3 вес.%-ных растворов олеата калия при разных рН. Растворитель: 2,6 вес.%-ный KCl в воде. Температура 20 °С.

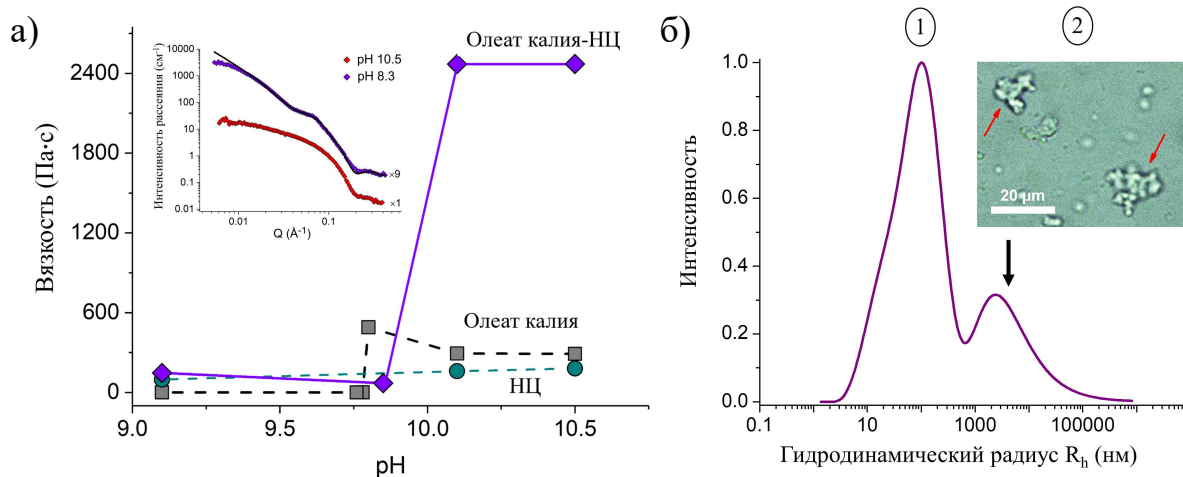


Рисунок 7. а) Зависимости вязкости от рН для смеси, содержащей 3 вес.% олеата калия и 2 вес.% нанокристаллов целлюлозы и ее компонентов: 3 вес.%-ного раствора олеата калия и 2 вес.%-ной суспензии нанокристаллов целлюлозы при постоянной скорости сдвига $0,005 \text{ с}^{-1}$. Во вложении представлены кривые малоуглового рассеяния нейтронов смеси при разных рН. б) Функция распределения R_h везикул олеата калия из данных динамического светорассеяния для смеси олеата калия и нанокристаллов целлюлозы при рН 9,1. Вставка: оптическое изображение той же смеси. Растворитель: 2,6 вес.% KCl в воде. Температура 20 °С.

Для анализа структурных изменений, сопровождающих падение вязкости, была получена серия кривых малоуглового рассеяния нейтронов при разных рН

(Рисунок 7а). При рН 10,5 кривая рассеяния типична для раствора червеобразных мицелл олеата калия. При понижении рН кривые рассеяния смеси претерпевают сильные изменения. При рН 8,3 появляется характерный корреляционный пик при $Q = 0,065 \text{ \AA}^{-1}$, указывающий на появление олиголамеллярных везикул. В области больших значений вектора рассеяния ($Q > 0,01 \text{ \AA}^{-1}$) кривая аппроксимируется форм-фактором паракристаллической ламеллы с толщиной $h = 2,9 \text{ нм}$. Данные динамического светорассеяния и оптической микроскопии показывают, что нанокристаллы не оказывают влияния на средний диаметр везикул, но при этом вызывают их агрегацию (Рисунок 7б), что означает, что нанокристаллы способствуют связыванию везикул друг с другом.

Таким образом, нанокристаллы целлюлозы повышают восприимчивость к рН растворов олеата калия, вызванную трансформацией червеобразных мицелл в везикулы, и смещают значение рН, вызывающее эту трансформацию, в щелочную область, что свидетельствует о стабилизации везикул нанокристаллами. Восприимчивость к рН дает дополнительную степень свободы в контроле реологических свойств, что может применяться в «умных» материалах.

Исследована также восприимчивость смеси олеата калия и нанокристаллов целлюлозы к нагреванию. На Рисунке 8а представлены частотные зависимости модуля накопления $G'(\omega)$ и модуля потерь $G''(\omega)$ смеси при разных температурах. В случае раствора ПАВ без нанокристаллов при нагревании точка пересечения $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, чье положение характеризует максимальное время релаксации, смещается в сторону более высоких частот, а плато на зависимости $G'(\omega)$ исчезает, что связано с уменьшением длины мицелл (Рисунок 8в). Смесь демонстрирует более высокую температурную стабильность вязкоупругих свойств по сравнению с раствором олеата калия. Температурные зависимости G' и G'' при фиксированной частоте сдвига (Рисунок 8б) показывают, что если для раствора олеата калия значение G' падает почти в 40 раз при нагревании, то в модуль G' остается практически неизменным во всем исследованном диапазоне температур. Более того, при нагревании смеси точка пересечения $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ исчезает и $G'(\omega)$ становится выше $G''(\omega)$ во всем исследованном диапазоне частот, что означает переход вязкоупругой жидкости в гелеподобное состояние. Таким образом, в смеси наблюдается гелеобразование, вызванное нагреванием.

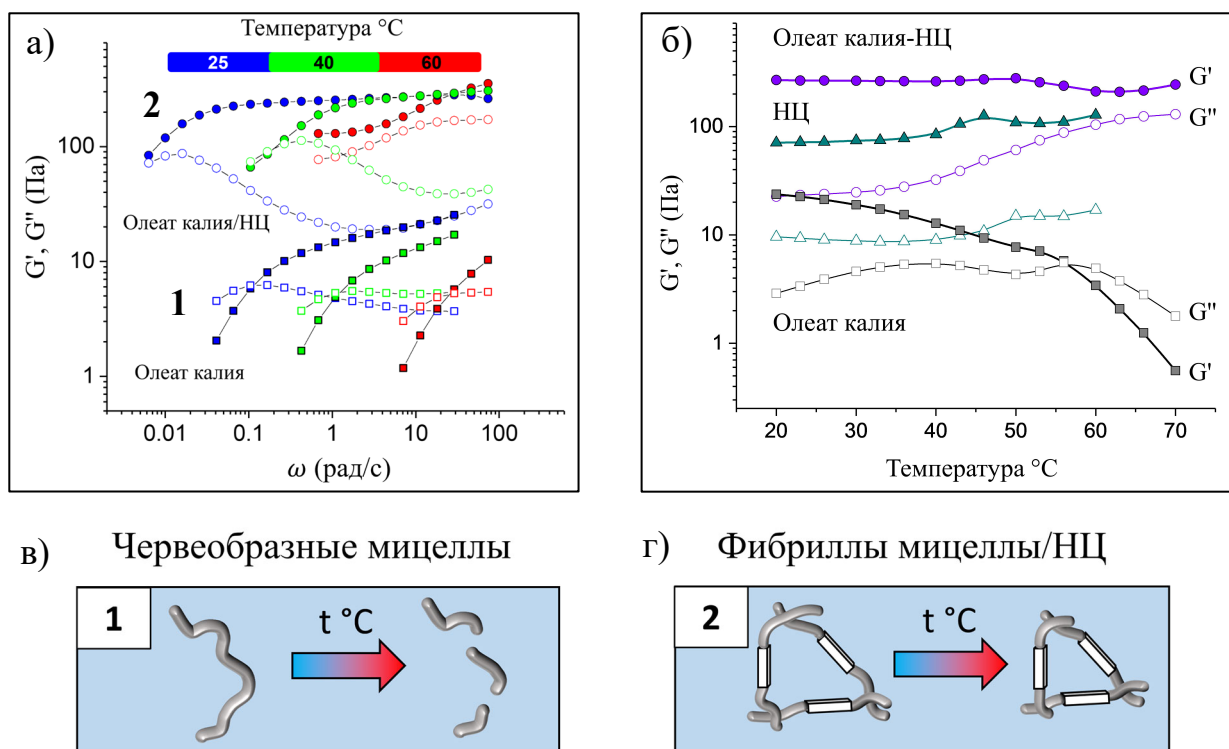


Рисунок 8. а) Частотные зависимости модуля накопления G' (заполненные символы) и модуля потерь G'' (пустые символы) для 3 вес. %-ного раствора олеата калия (квадраты) и суспензии, содержащей 3 вес. % олеата калия и 4 вес. % нанокристаллов целлюлозы (круги) при 25 (синий), 40 (зеленый) и 60 °C (красный). б) Зависимость G' при частоте 20 рад/с от температуры для суспензии, содержащей 3 % олеата калия и 4 % нанокристаллов целлюлозы (круги), и ее компонентов: 3 %-ного раствора олеата калия (квадраты) и 4 %-ной суспензии нанокристаллов целлюлозы (треугольники). в, г) Схематическое представление в) укорочения червеобразных мицелл олеата калия при нагревании и г) стабилизации системы в случае совместной сетки олеата калия и нанокристаллов. Растворитель: 2,6 вес. % KCl в воде при pH 10,5.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов показано, что на локальном уровне при нагревании структура червеобразных мицелл и нанокристаллов сохраняется. При этом методом изотермической титрационной калориметрии обнаружено, что изменение энтальпии взаимодействия олеата калия и нанокристаллов целлюлозы меняет знак при нагревании: $\Delta H < 0$ при 20 °C и $\Delta H > 0$ при 60 °C. Это говорит о том, что водородные связи, которые были основным типом взаимодействия олеата калия с нанокристаллами при комнатной температуре, утратили свою доминирующую роль, и при 60 °C основным типом взаимодействия между компонентами становится гидрофобное взаимодействие, для которого характерно увеличение энтропии в результате высвобождения молекул воды, окружающих взаимодействующие частицы.

Таким образом, нанокристаллы целлюлозы придают реологическим свойствам растворов червеобразных мицелл ПАВ температурную стабильность,

что выражается в сохранении модуля накопления на плато в интервале температур от 20 до 70°C. Более того, при нагревании наблюдается переход вязкоупругой жидкости в гелеподобное состояние. Такой эффект объясняется усилением роли гидрофобных взаимодействий между компонентами при повышении температуры.

Другим способом повышения вязкоупругих свойств растворов червеобразных мицелл ПАВ является использование димерных ПАВ. В связи с этим **в третьей части третьей главы** диссертационной работы было исследовано формирование сеток топологических зацеплений димерным ПАВ, а также изучена их чувствительность к внешним воздействиям.

Димерные ПАВ состоят из двух гидрофобных хвостов и двух гидрофильных головок, ковалентно соединенных спейсером. Такие ПАВ обладают большим параметром упаковки $P > 1/3$, что даёт им возможность формировать длинные червеобразные мицеллы без добавления низкомолекулярной соли или со-ПАВ. По сравнению со своими мономерными аналогами, они демонстрируют более высокую эффективность при более низких концентрациях и обладают более низкой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). В качестве димерного ПАВ для исследования было выбрано катионное ПАВ C18-4-C18 с олеиновыми гидрофобными хвостами (C18) и н-бутильной спейсерной группой (C4).

Методом ротационной реометрии установлено, что при превышении концентрации перекрывания мицелл Φ^* в бессолевых растворах димерного ПАВ формируется сетка длинных червеобразных мицелл. В случае мономерного ПАВ C18-2 для их формирования требуется добавление значительного количества соли.

Морфология червеобразных мицелл ПАВ C18-4-C18 была исследована методом крио-ЭМ (Рисунок 9а). Обнаружены как длинные червеобразные мицеллы, так и небольшое число кольцевых мицелл (циклов) и коротких цилиндров. Кольцевые мицеллы димерных ПАВ возникают из-за высокой энергии торцов, в результате чего потери энтропии и энергии из-за деформации агрегата в случае замыкания цикла меньше, чем выигрыш в свободной энергии за счёт слияния концов. Энергию разрыва мицеллы E_c оценивали из значения Φ^* , согласно теории среднего поля:

$$\Phi^* \cong \left(\frac{k_b T l_b a \lambda^2}{E_c} \right), \quad (9)$$

где k_b – постоянная Больцмана, T – температура, l_b – длина Бьеррума, a – радиус цилиндрической мицеллы, λ – эффективный заряд на единицу длины. Полученное значение $E_c = 48 k_b T$ значительно превышает аналогичную характеристику мицелл мономерных ПАВ. Например, для мицелл олеата калия $E_c = 26 k_b T$.

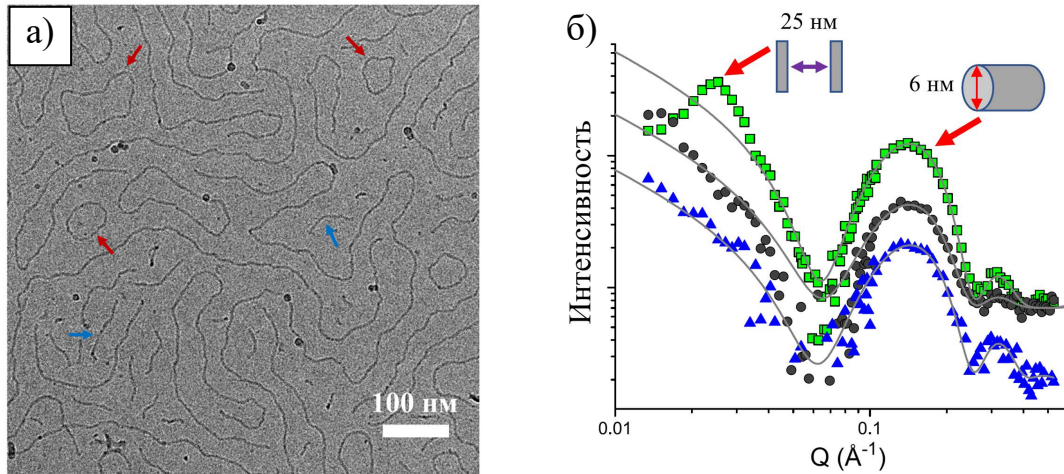


Рисунок 9. а) Крио-ЭМ изображение раствора ПАВ C18-4-C18 концентрации 10,8 мМ, где помимо длинных червеобразных мицелл можно наблюдать кольцевые мицеллы (красные стрелки) и стержнеобразные мицеллы (синие стрелки). б) Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния и их аппроксимации моделью цилиндра с оболочкой для водных растворов димерного ПАВ C18-4-C18 разной концентрации: 6,5 (треугольники), 10,8 (круги) и 32,4 мМ (квадраты).

В сетке димерного ПАВ практически отсутствуют зацепления (Рисунок 9а). Также можно отметить упорядоченное расположение мицелл. Так, в составе мицелл можно обнаружить большое число участков, параллельных друг другу, что объясняется сильным электростатическим отталкиванием между мицеллами. Из изображений крио-ЭМ определены значения контурной длины мицелл и персистентной длины. Средняя длина линейных мицелл димерного ПАВ составляет $\langle L_c \rangle = 250$ нм, в то время как для кольцевых мицелл контурная длина $\langle L_r \rangle = 160$ нм. В образовании колец участвуют достаточно короткие агрегаты, так как потери энтропии длинных червеобразных мицелл в случае замыкания слишком велики. При этом длина кольцевых мицелл снизу ограничена предельной гибкостью цилиндров. Оценку величины персистентной длины l_p проводили путём определения косинусов углов θ между всеми парами касательных векторов $\vec{u}(s)$ вдоль контура мицелл:

$$\langle \cos \theta \rangle = e^{-s/2l_p} \quad (10)$$

Для димерного ПАВ получено значение $l_p \sim 55$ нм, что выше, чем для мицелл мономерного ПАВ ($l_p = 10 - 40$ нм). Это можно объяснить как высоким значением параметра молекулярной упаковки димерного ПАВ, так и электростатически наведённой жесткостью мицелл в бессолевом растворе.

Структура мицелл димерного ПАВ исследована методом малоуглового рентгеновского рассеяния (Рисунок 9б). Для аппроксимации форм-фактора использовали модель цилиндра с оболочкой. Выбор модели обусловлен тем, что мицелла содержит гидрофобное ядро и гидрофильную оболочку. Ядро мицеллы состоит из алкильных цепей, чья плотность длины рассеяния ниже, чем у воды, а оболочка представляет собой слой головок ПАВ, окружённых облаком противоионов Br^- , у которой плотность длины рассеяния выше, чем у воды. В результате аппроксимации была получена оценка радиуса ядра (1,4 нм) и толщины оболочки (1,4 нм) мицеллы.

Таким образом, показано, что димерное ПАВ C18-4-C18 способно формировать червеобразные мицеллы в бессолевом растворе в отличие от мономерного ПАВ. Наряду с линейными мицеллами димерное ПАВ образует и кольцевые мицеллы из-за высокой энергии концов.

Исследована восприимчивость растворов димерного ПАВ к температуре. Показано (Рисунок 10), что раствор сохраняет вязкоупругие свойства при нагревании. При увеличении температуры от 20 до 55 °C модуль накопления на плато остается постоянным, а при дальнейшем нагревании до 70 °C уменьшается лишь в 2 раза. Одновременно с этим точка пересечения $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ смещается

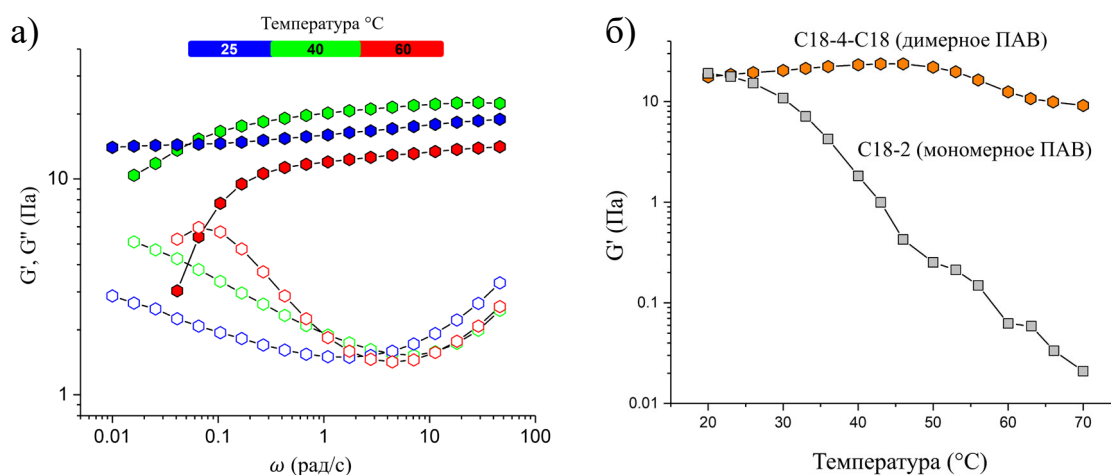


Рисунок 10. а) Частотные зависимости модуля накопления G' (заполненные символы) и модуля потерь G'' (пустые символы) для 4 вес.%-ного раствора димерного ПАВ при 25 (синий), 40 (зеленый) и 60 °C (красный). б) Зависимость модуля накопления G' при частоте 20 рад/с от температуры для 4 вес.%-ного раствора C18-4-C18 (шестигранники) в воде и 4 вес.%-ного раствора C18-2 (квадраты) в 20 вес.%-ном KCl.

в сторону высоких частот, что говорит о том, что мицеллы становятся короче. Но их длина остается больше, чем характерное расстояние между зацеплениями, поэтому модуль на плато меняется незначительно. В то же время G' солевого раствора мономерного ПАВ падает на три порядка при нагревании до 70°C. Более высокая температурная устойчивость упругих свойств растворов димерного ПАВ связана с тем, что его мицеллы обладают большой энергией разрыва, что препятствует уменьшению их длины при нагревании.

Исследована восприимчивость растворов димерного ПАВ к добавлению углеводорода н-декана (Рисунок 11а). Показано, что вязкость при нулевой скорости сдвига η_0 при увеличении содержания н-декана падает на шесть порядков.

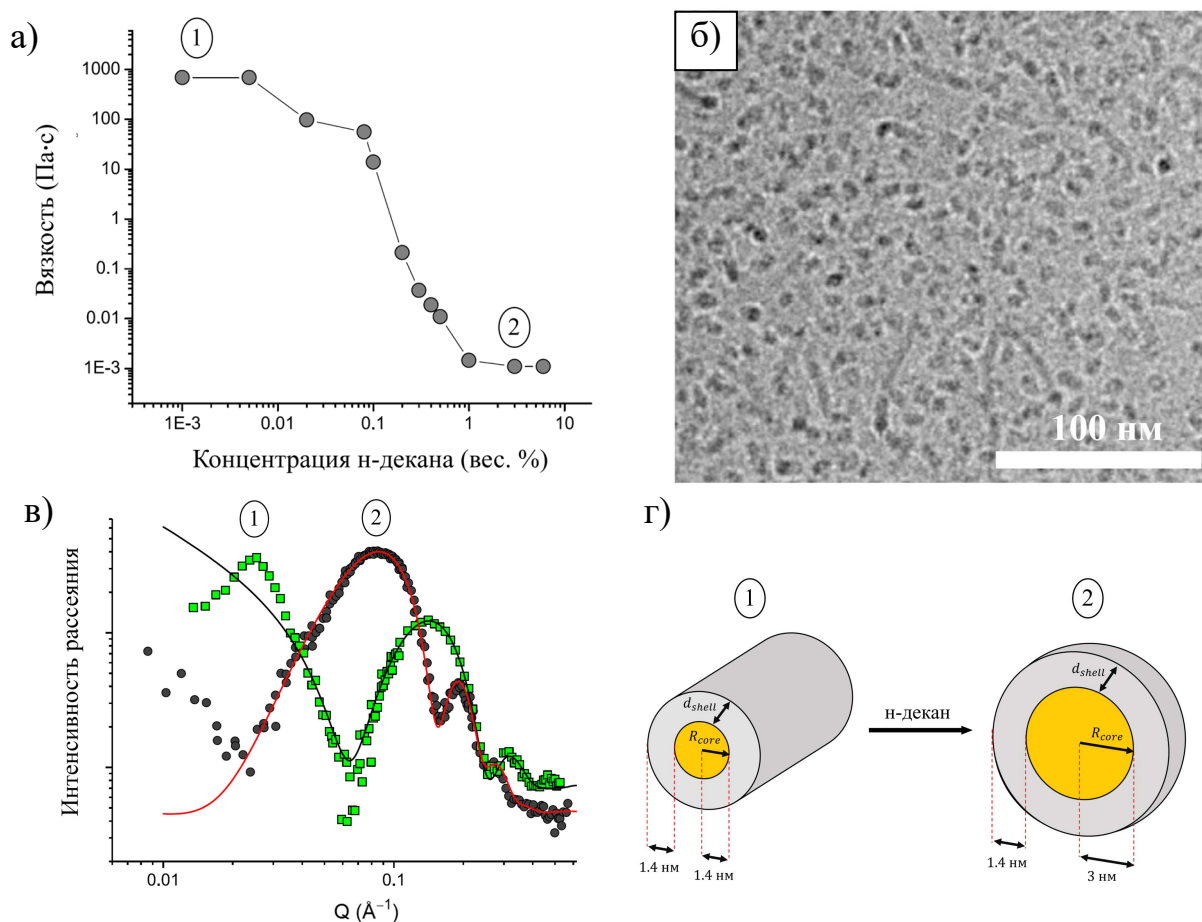


Рисунок 11. а) Изменение вязкости при нулевой скорости сдвига для раствора, содержащего 32,4 мМ димерного ПАВ C18-4-C18, при добавлении н-декана. б) Изображение крио-ЭМ образца, содержащего 21,6 мМ димерного ПАВ C18-4-C18 и 1 вес.% н-декана. в) Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния 32,4 мМ растворов димерного ПАВ в отсутствие (квадраты) и в присутствии (круги) 5 вес.% н-декана. Сплошными линиями обозначены аппроксимации экспериментальных данных моделями цилиндра с оболочкой (1) и сферы с оболочкой (2). г) Схематическое изображение перехода червеобразных мицелл ПАВ в капли микроэмульсии.

Методом крио-ЭМ показано, что это связано с разрушением мицеллярной сетки из-за трансформации червеобразных мицелл в капли микроэмульсии (Рисунок 11б). Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния растворов димерного ПАВ с разным содержанием углеводорода приведены на Рисунке 11в. Рассеяние раствора ПАВ, содержащего углеводород, может быть описано моделью шара с ядром и оболочкой. Размер ядра равен $R_{core} \sim 3,0$ нм, а толщина оболочки $d_{shell} \sim 1,4$ нм. Большой радиус ядра по сравнению с радиусом цилиндрических мицелл ПАВ свидетельствует о сольubilизации н-декана в ядра мицелл. Настоящая работа является одной из первых, в которых показана высокая чувствительность растворов димерного ПАВ к углеводороду, и первой работой, в которой выявлена причина резких изменений реологических характеристик - трансформация червеобразных мицелл димерного ПАВ в капли микроэмульсии.

Таким образом, показано, что сетки мицелл исследуемого димерного ПАВ обладают реологическими свойствами, устойчивыми к нагреванию, из-за высокой энергии разрыва мицелл. В то же время они чувствительны к углеводороду, что проявляется в резком падении вязкости при контакте с ним. Благодаря этим свойствам данное ПАВ перспективно для применения в нефтедобыче в качестве основного компонента жидкости для гидроразрыва пласта. Поскольку вязкоупругость растворов мицелл димерного ПАВ сохраняется в условиях высоких температур, это дает возможность использовать эти растворы для транспортировки проппанта в трещины нефтеносного слоя, расположенные на значительной глубине, где температура поднимается до 60-70°C. В то же время при контакте с нефтью вязкость растворов будет падать, что обеспечит беспрепятственный выход нефти из трещины в добывающую скважину.

ВЫВОДЫ

1. При добавлении нанокристаллов целлюлозы к разбавленному раствору коротких червеобразных мицелл олеата калия происходит переход от низковязкой жидкости к вязкоупругой жидкости и затем к вязкоупругому твердому телу. При этом модуль накопления возрастает на 4 порядка, а вязкость – на 5 порядков. При добавлении нанокристаллов целлюлозы к полуразбавленному раствору длинных червеобразных мицелл олеата калия вязкоупругая жидкость превращается в вязкоупругое твердое тело, при этом модуль накопления и вязкость увеличиваются на 1-2 порядка.

2. Показано, что при смешении червеобразных мицелл ПАВ и нанокристаллов целлюлозы происходит формирование совместной сетки, в которой субцепями являются фибриллоподобные агрегаты, состоящие из мицелл и нанокристаллов. Данные структуры стабилизируются водородными связями, а также гидрофобными взаимодействиями.
3. Введение нанокристаллов целлюлозы повышает восприимчивость растворов олеата калия к рН, вызванную трансформацией червеобразных мицелл в везикулы при уменьшении степени заряженности ПАВ. Нанокристаллы вызывают смещение точки перехода мицеллы-везикулы в сторону больших рН, а также агрегацию между везикулами. Данные процессы могут свидетельствовать о взаимодействии между нанокристаллами и везикулами.
4. Нанокристаллы целлюлозы придают реологическим свойствам растворов червеобразных мицелл температурную стабильность, что выражается в сохранении модуля накопления на плато в интервале температур от 20 до 70°C. Более того, при нагревании наблюдается переход вязкоупругой жидкости в гелеподобное состояние. Такой эффект объясняется усилением роли гидрофобных взаимодействий между компонентами при повышении температуры.
5. Димерное катионное ПАВ C18-4-C18 по сравнению с соответствующим мономерным ПАВ не требует введения добавок для формирования червеобразных мицелл. Для димерного ПАВ характерно образование циклических мицелл наряду с линейными из-за высокой энергии торцов мицелл.
6. Показано, что динамическая сетка мицелл димерного ПАВ обладает температурной устойчивостью, что выражается в сохранении модуля накопления на плато в интервале температур от 20 до 55°C и его небольшом уменьшении в 2 раза при дальнейшем нагревании до 70°C. Это может быть связано с высокой энергией образования новых торцов мицелл, что подавляет укорочение мицелл при нагревании, характерное для мономерных ПАВ.
7. Показано, что вязкость раствора димерного ПАВ падает на 6 порядков при добавлении углеводорода. Впервые данное изменение было объяснено разрушением червеобразных мицелл и образованием капель микроэмульсии и подтверждено экспериментально.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра Российского индекса научного цитирования «eLibrary Science Index», а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук:

1. Avdeev M.M., Chesnokov Yu.M., Kozlov S.V., Shibaev A.V., Islamov A.Kh., Philippova O.E. New Long Tail Gemini Surfactant in Aqueous Solution: Self-assembly, Rheological Properties and Responsiveness to Hydrocarbon // *Journal of Molecular Liquids*. — 2024. — Vol. 403. — P. 124930. EDN: FMSYEG. Импакт-фактор 5.2 (JIF), 1,1 п.л. Вклад автора – 0,6.

2. Avdeev M.M., Molchanov V.S., Kuklin A.I., Philippova O.E. Cellulose Nanocrystals Enhance the Rheological Properties and pH-Responsiveness of Potassium Oleate Solutions // *Polysaccharides*. — 2026. — Vol. 7, № 2. — P. 50. EDN: WTLLPX. Импакт-фактор 4.1 (JIF), 1,2 п.л. Вклад автора – 0,7.

3. Avdeev M.M., Molchanov V.S., Kwiatkowski A.L., Chesnokov Yu.M., Islamov A.Kh., Nazarov K., Philippova O.E. Temperature Tolerance of Self-Assembled Gels and Viscoelastic Solutions of Wormlike Micelles of Potassium Oleate Induced by Embedded Cellulose Nanocrystals // *Gels*. — 2026. — Vol. 12, № 6. — P. 459. EDN: PWJQGU. Импакт-фактор 6.4 (JIF), 1,6 п.л. Вклад автора – 0,6.