

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Молчанов Вячеслав Сергеевич

**Адаптивные самособирающиеся сетчатые структуры
из полимеров, поверхностно-активных веществ и частиц**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

Москва – 2025

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

Научный консультант

Филиппова Ольга Евгеньевна

доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты

Клечковская Вера Всеволодовна

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

Захарова Люция Ярулловна

доктор химических наук, профессор,
Федеральный исследовательский центр «Казанский
научный центр РАН», Институт органической и
физической химии им. А.Е.Арбузова, лаборатория
высокоорганизованных сред, главный научный
сотрудник

Патлажан Станислав Абрамович

доктор физико-математических наук, старший
научный сотрудник, Федеральный
исследовательский центр химической физики им.
Н.Н.Семенова РАН, лаборатория физики и
механики полимеров, главный научный сотрудник

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

E-mail: malyshkinaia@my.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3598>

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат физико-математических наук

И.А. Малышкина

Общая характеристика работы

Актуальность. Полимеры, поверхностно-активные вещества (ПАВ) и частицы в водной среде могут образовывать сетчатые структуры путем самосборки. Они могут служить основой для мягких материалов, обладающих способностью к перестроению структуры или ее обратимому разрушению. К ним относят тиксотропные гели и вязкоупругие жидкости, которые широко используются в различных областях: трехмерной (3D) печати, технологии интенсификации нефтедобычи, бытовой химии, средствах личной гигиены, косметике, медицине. Особенность мягких материалов, созданных за счет самосборки, в стимул-чувствительных свойствах и обратимости их изменения. Это является результатом изменения структуры системы, сформированной комплексом нековалентных взаимодействий: ионных связей, водородных связей, гидрофобных и Ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Фундаментальный и практический интерес к таким мягким адаптивным материалам вызван в первую очередь возможностью управлять их механическими и реологическими свойствами за счет небольших изменений состава системы или за счет внешних стимулов: температуры, механической деформации, магнитного поля и т.д.

Аддитивные технологии, к которым относится 3D печать, быстро развиваются и используются на практике. С помощью этих технологий на основе цифровых моделей можно производить очень сложные 3D-объекты, которые не могут быть изготовлены с использованием традиционных методов. Более того, аддитивные технологии, основанные на добавлении материала вместо вычитания, являются безотходными, что позволяет обеспечить не только экономическую, но и экологическую выгоду. Для экструзионной 3D печати подходящими кандидатами являются тиксотропные полимерные композитные гели, которые легко вытекают из экструдера при напряжениях выше предела текучести и быстро восстанавливают структуру и механические свойства при формовании изделия после снятия нагрузки.

В области нефтедобычи, где добывать ископаемые становится все сложнее, возникла необходимость создания стимул-чувствительных вязкоупругих растворов с улучшенными свойствами, необходимыми для добычи трудноизвлекаемой нефти, в том числе в тяжелых климатических и технологических условиях, в частности, в районах Крайнего Севера и на шельфе.

В области бытовой химии и средств личной гигиены требуются новые нетоксичные загустители, обладающие вязкоупругими свойствами, и стабилизаторы функциональных частиц.

Степень разработанности темы. В настоящее время активно развивается область «умных» полимерных и коллоидных мягких материалов, к которым относятся адаптивные гели и вязкоупругие жидкости. В качестве адаптивных гелей, перспективных для экструзионной 3D печати, исследуются многокомпонентные гели на основе полисахаридов, позволяющие обеспечить высокое качество печати, экологичность материала и возможность его безопасной утилизации. В частности, исследуются нанокомпозитные гели, но гели, в которых жесткий наноапполнитель формирует собственную сетку в мягкой полимерной сетке, остаются малоизученными для данных целей.

В качестве вязкоупругих растворов и гелей подробно изучены сетки ассоциирующих полимеров, в которых сшивки образованы гидрофобными доменами. В то же время актуальной является тема исследования взаимодействия ассоциирующих полимерных цепей с самособирающимися полимероподобными цепями - червеобразными мицеллами ПАВ для получения совместных сеток, обладающих преимуществами обоих типов цепей. В большинстве исследований объединение полимерных и мицеллярных цепей приводило к разрушению последних за счет сильных электростатических или гидрофобных взаимодействий. Но в некоторых работах показана возможность создания совместных сеток

червеобразных мицелл и гидрофобно модифицированных (ГМ) полимеров с малой долей гидрофобных групп, которые относительно слабо взаимодействуют с мицеллами и не разрушают их. Такие системы являются перспективными для создания сеток, комбинирующих устойчивость полимерных цепей и восприимчивость червеобразных мицелл. В этой области требуется исследовать восприимчивые свойства совместных сеток и изменение их структуры.

Полимероподобные мицеллярные цепи (червеобразные мицеллы) ПАВ, длина и форма которых зависят от состава раствора и внешних воздействий, являются объектом исследований, в которых ставится задача создания и изучения восприимчивых вязкоупругих растворов. Аналогия в поведении мицеллярных и полимерных цепей используется для описания червеобразных мицелл ПАВ, выбора методов и подходов исследования, ранее разработанных для полимерных растворов и гелей. Актуальной является задача получения вязкоупругих растворов на основе нетоксичных анионных и цвиттерионных ПАВ и их смесей, так как ранее большинство исследований проводилось с токсичными катионными ПАВ. Остаются малоизученными фундаментальные закономерности эволюции сложных форм агрегатов ПАВ - насыщенных сеток и перфорированных везикул, которые, согласно теоретическим представлениям, являются промежуточной формой агрегатов между червеобразными мицеллами и везикулами.

В последние годы стала развиваться область нанокомпозитных сеток червеобразных мицелл, где неорганические наночастицы или органические полимерные нанокристаллы могут повышать вязкоупругие свойства сеток. Кроме того, частицы могут придавать растворам функциональные свойства, что делает их перспективными для применения в косметике и в технологиях интенсификации нефтедобычи. В части вариации нанонаполнителей – это огромная область для исследований, результаты в которой слабо коррелируют друг с другом и многие закономерности остаются неизученными.

Цель работы. Разработка научных основ создания мягких материалов с адаптивными сетчатыми структурами, сформированными нековалентными взаимодействиями полимерных цепей, мицеллярных цепей ПАВ и наночастиц, исследование их свойств и выявление фундаментальных закономерностей их поведения.

Задачи.

- 1) Получить и исследовать гели на основе альгината натрия и перколированных нанотрубок глины. Изучить вклад сшивок мультивалентными ионами в структуру сеток, а также свойства гелей, необходимые для экструзионной 3D печати.
- 2) Создать вязкоупругие сетки ГМ полимера и червеобразных мицелл анионного ПАВ и исследовать их восприимчивость к температуре и добавлению углеводорода. Исследовать структурные изменения, лежащие в основе восприимчивости к углеводороду, практически важной для применения в нефтедобыче.
- 3) Получить и исследовать нанокомпозитные сетки червеобразных мицелл ПАВ с неорганическими частицами. Изучить влияние заряда и формы частиц, заряда и степени разветвленности мицелл, а также магнитного поля в случае использования магнитных частиц. Получить и исследовать двойные сетки червеобразных мицелл с полимерными частицами.
- 4) Исследовать самоорганизующиеся сетки ПАВ, проявляющие свойства, характерные для полимерных сеток. Исследовать превращение насыщенных сеток ПАВ в перфорированные везикулы.

Положения, выносимые на защиту.

- 1) Жесткие сетки перколированных нанотрубок глины, инкорпорированные в мягкую сетку переплетенных цепей полисахарида альгината натрия *без сшивателя*, образуют тиксотропные упругие гидрогели с пределом текучести, реологические свойства которых соответствуют требованиям к чернилам для экструзионной 3D печати.

- 2) ГМ терполимер акриламида, акрилата натрия и н-додецилакриламида (ГМ ПАА) с небольшим количеством боковых гидрофобных н-додецильных заместителей, способных формировать физические сшивки с мицеллами, образует совместную сетку с одноименно заряженными червеобразными мицеллами ПАВ в водной среде, которая сохраняет вязкоупругие свойства при более высоких температурах, чем сетка мицелл без полимера.
- 3) При добавлении углеводов сетка ГМ терполимера и червеобразных мицелл разрушается, так как мицеллы превращаются в капли микроэмульсии, стабилизированные ПАВ, что приводит к переходу вязкоупругой жидкости в состояние низковязкой ньютоновской жидкости.
- 4) Неорганические частицы магнетита увеличивают вязкость и модуль упругости раствора переплетенных червеобразных мицелл ПАВ, так как встраиваются в сетку за счет прикрепления последних торцевыми частями к слою ПАВ на поверхности частиц.
- 5) Магнитореологические жидкости на основе частиц магнетита, внедренных в сетку червеобразных мицелл ПАВ, проявляют высокую восприимчивость к воздействию магнитного поля благодаря мягкой перестраивающейся матрице мицелл.
- 6) Нанотрубки глины галлуазита встраиваются в сетку червеобразных мицелл ПАВ и образуют физические многофункциональные сшивки, что увеличивает вязкость и время релаксации на порядки. Эффекты усиливаются при увеличении степени заряженности нанотрубок.
- 7) Добавление нанопластин глины бентонита в сетку смешанных червеобразных мицелл цвиттерионного и анионного ПАВ вызывает рост вязкости и времени релаксации из-за образования физических сшивок; для разветвленных мицелл эффекты значительнее, чем для линейных мицелл.
- 8) Добавление нанокристаллов хитина в вязкоупругую сетку червеобразных мицелл приводит к переходу в гелеподобное состояние из-за самоорганизации нанокристаллов хитина в фибриллоподобные агрегаты, образующие перколяционную сетку, причем при нагревании агрегация наночастиц хитина друг с другом усиливается.
- 9) Положительно заряженные червеобразные мицеллы ПАВ латерально прикрепляются к боковой поверхности нанокристаллов хитина, на которую адсорбировались гидротропные анионы, образуя сшивки нового типа, которые сохраняются при нагревании суспензий.
- 10) При оптимальном количестве цвиттерионного и анионного ПАВ формируются долгоживущие червеобразные мицеллы микронной длины, образующие гелеподобную упругую сетку.
- 11) Превращение насыщенных сеток ПАВ в перфорированные везикулы, образованные одинаковыми структурными элементами (субцепями и сшивками), происходит из-за изменения их соотношения: увеличения числа сшивок с центральной бислойной частью за счет уменьшения длины цилиндрических субцепей.
- 12) Изменение объема насыщенной сетки ПАВ, формирующей в растворе отдельную фазу, происходит аналогично сжатию полимерных сеток при увеличении степени сшивки.

Научная новизна. В диссертационной работе выполнен ряд пионерских исследований в области адаптивных гелей и вязкоупругих растворов на основе полимерных цепей, самособирающихся червеобразных мицелл ПАВ и частиц различной природы.

Впервые показано, что внедрение жесткой сетки из перколированных нанотрубок глины в мягкую сетку альгината натрия позволяет придать образованному гелю свойства, необходимые для использования в качестве чернил для экструзионной 3D печати. Гели быстро восстанавливают структуру после течения и обладают высокими значениями модуля упругости и предела текучести. Жесткая сетка нанотрубок обеспечивает высокие значения механических свойств, а полисахаридные цепи стабилизируют систему, придают

тиксотропные свойства за счет разрушения и восстановления ионных сшивок и обеспечивают возможность финального сшивания напечатанного образца.

Показано, что ГМ ПАА с небольшим количеством боковых н-додецильных гидрофобных заместителей не разрушает одноименно заряженные червеобразные мицеллы анионного ПАВ и образует совместную вязкоупругую сетку за счет проникновения гидрофобных звеньев полимера в мицеллы. Это приводит к синергетическому росту вязкости, времени релаксации и модуля упругости растворов в широком диапазоне температур от 20 до 80 °С.

Показано, что совместные сетки ГМ ПАА с червеобразными мицеллами анионного ПАВ олеата калия являются стимул-чувствительными, как и сетки червеобразных мицелл олеата калия, так как полимерные цепи даже при концентрации выше концентрации перекрывания клубков преимущественно взаимодействуют с мицеллами, а не друг с другом. Впервые показано, что при добавлении углеводов совместная сетка ГМ ПАА и переплетенных мицеллярных цепей разрушается, так как вместо последних образуются капли микроэмульсии, и вязкоупругий раствор превращается в раствор с вязкостью воды.

Впервые получены нанокомпозитные сетки червеобразных мицелл ПАВ и целого ряда частиц: магнитных частиц, нанотрубок и нанопластин глины и полимерных нанокристаллов хитина. Показано, что неорганические частицы различной природы могут встраиваться в переплетенную сетку червеобразных мицелл, образуя физические сшивки за счет прикрепления последних торцевыми частями к слою ПАВ на поверхности частиц, что приводит к увеличению вязкости и времени релаксации сеток на порядки. Показано, что между червеобразными мицеллами и полимерными нанокристаллами образуются физические сшивки другого типа – за счет латерального прикрепления участка мицеллы к поверхности нанокристалла.

Впервые созданы высоковосприимчивые вязкоупругие магнитореологические жидкости на основе частиц магнетита, внедренных в сетку червеобразных мицелл ПАВ. Они переходят в гелеподобное состояние с пределом текучести под действием магнитного поля за счет выстраивания намагниченных частиц в цепочечные структуры вдоль силовых линий поля в мягкой матрице, которая перестраивается вслед за частицами.

В нанокомпозитных сетках червеобразных мицелл ПАВ и частиц глин галлуазита и бентонита показано образование физических сшивок, подобных сшивкам с магнетитом. Обнаружено увеличение на порядки вязкости и времени релаксации при увеличении заряда нанотрубок галлуазита. Показано, что при переходе от линейных к разветвленным мицеллам реологические эффекты от образования сшивок с нанопластинами бентонита усиливаются, так как молекулы ПАВ в сшивках имеют схожую геометрию упаковки с точками ветвления мицелл.

Обнаружено, что полимерные нанокристаллы хитина (наностержни) в присутствии переплетенных червеобразных мицелл катионного ПАВ и гидротропной соли самоорганизуются в фибриллоподобные агрегаты, которые формируют жесткую сетку, обеспечивающую гелеподобный отклик. Показано, что агрегаты нанокристаллов соединяются с червеобразными мицеллами посредством прикрепления к поверхности прямолинейного участка мицеллы, причем данные сшивки сохраняются при нагревании от 20 до 50 °С.

Обнаружено образование насыщенных сеток и перфорированных везикул в растворах цвиттерийонного и незаряженного ПАВ близкой структуры при увеличении доли незаряженного ПАВ. Показано, что изменение структуры насыщенных сеток при увеличении доли незаряженного ПАВ, т.е. при уменьшении отталкивания на поверхности агрегатов, аналогично сжатию полимерных гелей при увеличении степени сшивки. Установлено, что насыщенные сетки и перфорированные везикулы образованы одинаковыми структурными элементами – трехфункциональными сшивками и цилиндрическими субцепями, имеющими широкое распределение по длинам. Впервые обнаружены растворы, в которых сосуществуют

эти два типа агрегатов, и показано, что при этом перфорированные везикулы образованы из более коротких субцепей, чем насыщенные сетки.

Теоретическая и практическая и значимость. Разработан новый подход к созданию адаптивных тиксотропных гелей на основе нековалентных взаимодействий природных компонентов: полисахарида альгината натрия и нанотрубок глины галлуазита. Разработанный подход может быть использован для создания композитных полимерных гелей для экструзионной 3D печати на основе мягких полимерных сеток и жестких сеток наночастиц стержнеобразной или пластинчатой формы. Показано, что композитные гели, пригодные для 3D печати, могут быть получены как в присутствии небольшого количества сшивателя Ca^{2+} , так и без него, что упрощает процесс создания и использования чернил для 3D печати.

Способность совместных сеток ГМ ПАА и червеобразных мицелл сохранять вязкоупругие свойства при температурах до 80 °С и восприимчивость к добавлению углеводов делает их перспективными для использования в качестве загустителей жидкости для гидроразрыва пласта в нефтедобыче в случаях, когда применение вязкоупругих растворов ПАВ ограничено высокими температурами. Разработанный подход позволяет создавать совместные сетки полимерных и мицеллярных цепей, которые совмещают преимущества каждого типа цепей.

Разработаны научные основы создания нового класса нанокомпозитных мягких сеток, в которых перестраиваемые сетки червеобразных мицелл сшиваются частицами различной природы, формы и заряда, что увеличивает их вязкоупругие свойства. Установлено, что добавление нанокристаллов хитина позволяет получить сетки, вязкоупругие свойства которых увеличиваются при нагревании. Предложены модели образования физических сшивок между червеобразными мицеллами и частицами для целого ряда исследованных сеток. Получены закономерности изменения реологических свойств сетки червеобразных мицелл с магнитными частицами в однородном магнитном поле, характерные для магнитореологических жидкостей.

Разработанные магнитореологические жидкости могут быть использованы для создания демпферов с контролируемой упругостью, а также перспективны для магнитной дефектоскопии, так как частицы достаточно прочно связаны с вязкоупругой водной средой. Нанокомпозитные сетки с наночастицами глины перспективны для использования в технологии гидроразрыва нефтеносного пласта. Они обладают высокими значениями вязкости, необходимыми для переноса проппанта, и могут препятствовать паразитному эффекту выхода ПАВ в соседнюю породу за счет блокирования пор наночастицами. Полученные нанокомпозитные сетки с нанокристаллами хитина могут быть использованы в высокотемпературных скважинах, в которых другие растворы на основе червеобразных мицелл теряют вязкоупругие свойства.

Выявлены закономерности образования редких форм агрегатов молекул ПАВ и показаны аналогии с полимерными гелями и растворами, что является важным вкладом в развитие фундаментальных закономерностей создания адаптивных гелей и вязкоупругих растворов.

Полученные насыщенные сетки ПАВ перспективны в качестве абсорбентов, а перфорированные везикулы с нанопорами на поверхности для направленной доставки веществ.

Работа выполнялась при финансовой поддержке грантов и проектов Российского Научного Фонда, Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ), совместного гранта РФФИ и правительства Москвы, грантов Министерства образования и науки (министерства науки и высшего образования), Международного фонда технологий и инвестиций (проекты с нефтесервисной компанией Шлюмберже). Полученные результаты могут представлять практический интерес для научно-исследовательских организаций, занимающихся созданием мягких адаптивных материалов на основе полимерных цепей,

самособирающихся полимероподобных агрегатов ПАВ и функциональных частиц: МФТИ, ИФХЭ РАН, МИРЭА, ФИЦ ХФ РАН, ИОФХ РАН, Курчатовский Институт и др.

Методология и методы диссертационного исследования, достоверность и обоснованность результатов. Методология работы заключалась в установлении взаимосвязей между стимул-восприимчивыми механическими свойствами разработанных мягких материалов и изменением их структуры. В качестве стимулов для изменения структуры и свойств самоорганизующихся сетчатых структур использовали малое изменение состава и внешние воздействия на образцы такие, как температура, механические деформации, магнитное поле. При создании материалов варьировали химическую структуру компонентов и состав многокомпонентных систем, ионную силу раствора, pH, использовали различные типы солей, ионы которых специфически взаимодействовали с компонентами. Используемые полимеры, ПАВ и частицы были детально охарактеризованы. Для изучения структуры получаемых мягких материалов и взаимодействия компонентов использовали современные методы: малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН), малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (МУРР), криогенную электронную микроскопию (крио-ЭМ), криоэлектронную томографию, ИК-спектроскопию, рентгеновскую дифракцию, спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР), динамическое рассеяние света (ДРС), термогравиметрический анализ (ТГА) и другие. Реологические свойства исследовали методом реометрии, а механические свойства гелей методом одноосного сжатия. Все полученные результаты характеризуются высокой воспроизводимостью с учетом приборных погрешностей и разрешения методов. Обоснованность выводов обеспечивается их соответствием большому количеству экспериментальных результатов, полученных комплементарными методами, и согласованностью с теоретическими предсказаниями.

Апробация работы. Результаты работы были представлены автором на более, чем 40 международных и всероссийских конференциях. На нескольких конференциях результаты были представлены в виде приглашенных докладов: на 5-м Азиатском симпозиуме по перспективным материалам (Бусан, Южная Корея, 2015), конференции по использованию рассеяния нейтронов в конденсированных средах РНИКС-2018 (Петергоф, 2018), 4-й международной летней школе и симпозиуме «Комплексные и магнитные мягкие материалы» (Тимишоара, Румыния, 2021), конференции «Самоорганизация в «мягких» средах: достижения и современное состояние» (Москва, 2022), IX Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры 2024" (Москва, 2024). На других престижных конференциях результаты были представлены автором в виде устных докладов: на Европейских полимерных конгрессах (Грац, Австрия, 2009; Гранада, Испания, 2011), 1-м ежегодном конгрессе «Химические технологии в нефтедобыче» (Пекин, Китай, 2010), Международных симпозиумах «Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах» (Санкт-Петербург, 2011, 2014, 2017), Европейских конференциях по нейтронному рассеянию (Прага, Чехия, 2011; Санкт-Петербург, 2019), Третьей Всероссийской школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Москва, 2011), Международных конференциях «Исследование мягкой материи малоугловым рассеянием нейтронов» (Дубна, 2011, 2016, 2017, 2020, 2022), Второй международной коллоидной конференции «Коллоиды и наномедицина 2012» (Амстердам, Нидерланды, 2012), Всероссийской конференции «Актуальные проблемы физики полимеров и биополимеров», посвященной 100-летию со дня рождения М.В. Волькенштейна и А.А. Тагер (Москва, 2012), Международных конференциях по коллоидной химии и физико-химической механике (Москва, 2013; Санкт-Петербург, 2018; Казань, 2023), Всероссийских Каргинских конференциях (Москва, 2014, 2017), IV конференции молодых ученых "Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем" (Москва, 2015), V Всероссийской конференции «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Московская область, 2015), 30-й конференции европейского сообщества коллоидов и межфазных явлений (Рим, Италия, 2016), Международной конференции «Прикладные нанотехнологии и нанонаука»

(Рим, Италия, 2017), конференции по использованию рассеяния нейтронов в конденсированных средах (Екатеринбург, 2021), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019), 11-й Международной конференции «Наноматериалы-2019» (Брно, Чехия, 2019), Международной научной конференции «Современная химическая физика - на стыке физики, химии и биологии» (Черноголовка, 2021), 4-й Международной конференции по криоэлектронной микроскопии (Москва, 2023), Всероссийской конференции «Поверхностные явления в дисперсных системах» (Москва, 2023), Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2023), XXXI Симпозиуме по реологии (Москва, 2024).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 25 статей, из них 23 статьи - в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук и индексируемых в международных базах данных (Web of Science, Scopus, RSCI).

Личный вклад автора. Личный вклад автора заключается в выборе темы, подходов и методов выполнения работы, планировании и разработке методов исследования, выполнении части экспериментов, обработке полученных данных, анализе научной литературы и результатов исследований с последующим оформлением их в виде публикаций и рекомендаций к использованию. Все экспериментальные исследования выполнены автором лично, либо при его непосредственном участии, либо под его руководством. Вклад автора в полученные в диссертационной работе результаты является определяющим. К личному вкладу автора можно отнести и подготовку кадров для проведения данного исследования, так как соавторами публикаций по теме диссертации являлись студенты, обучавшиеся и выполнявшие научную работу под руководством автора.

Структура и содержание работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, включая обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключения и библиографического списка. Работа изложена на 327 страницах, включает 178 рисунков и 22 таблицы. Общее число цитируемой литературы составляет 448 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, описана степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи, а также выделены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология диссертационного исследования, положения, выносимые на защиту, апробация результатов.

В **главе 1** в литературном обзоре представлено современное состояние научных исследований в области полимерных гелей и нанокомпозитных полимерных гелей на основе полисахаридов для экструзионной 3D печати, в том числе на основе полисахарида альгината натрия. Описаны исследования в области стимул-восприимчивых сеток на основе ассоциирующих полимеров, сшитых гидрофобными доменами, и их совместных сеток с червеобразными мицеллами ПАВ. Продемонстрированы аналогии между червеобразными мицеллами ПАВ и полимерными цепями, которые используются для теоретического описания цепей из молекул ПАВ, для подходов и методов исследования и для описания свойств полуразбавленных растворов, в которых образуются сетчатые структуры. Представлены работы в области нанокомпозитных сеток на основе червеобразных мицелл ПАВ, неорганических наночастиц и органических полимерных нанокристаллов. Отдельно указаны перспективные области практического применения и развития фундаментальных исследований в данных областях.

В **главе 2** охарактеризованы материалы и описаны методы исследования самоорганизующихся сетчатых структур и их свойств.

В **главах 3-6** приведены результаты экспериментальных исследований, их анализ и обсуждение.

ГЛАВА 3. ГЕЛИ ПОЛИСАХАРИДА АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И НАНОТРУБОК ГЛИНЫ

Полисахарид альгинат натрия является перспективным природным полимером для создания чернил для экструзионной 3D печати, так как образует гели за счет ионотропного сшивания. Механические свойства гелей альгината натрия, как и многих полисахаридов, требуют модификации для того, чтобы соответствовать широкому спектру требований для применения в 3D печати. Мы предложили создать сетчатые структуры альгината натрия и нанотрубок природной глины галлазита (НТГ) при концентрациях выше порога перколяции нанотрубок, чтобы увеличить механические свойства гелей. К моменту постановки задачи смеси альгината натрия с перколяционными сетками НТГ не исследовали с целью получения гелей, перспективных для создания чернил для экструзионной 3D печати.

В главе представлены результаты исследований двух типов гидрогелей, содержащих сетки альгината натрия и НТГ: а) *без добавления сшивателя* для альгината натрия, б) с разным количеством сшивателя для полимера.

3.1. Гели альгината натрия и нанотрубок глины без сшивателя

Стабильность гелей. Получена диаграмма стабильности суспензий НТГ в растворах альгината натрия. Обнаружено, что при любом содержании НТГ с ростом концентрации альгината натрия стабильность суспензий повышается (рис.1а). Получены устойчивые гели при концентрациях полимера, соответствующих полуразбавленному режиму с зацеплениями, и концентрациях НТГ выше порога перколяции. В этих условиях альгинатные макромолекулы в растворе образуют подвижную сетку зацеплений, которая сосуществует с перколяционной сеткой НТГ. При более низкой концентрации альгината натрия суспензии становятся менее устойчивыми к седиментации (рис.1а), что указывает на важную роль сетки зацеплений полимерных макромолекул в стабилизации перколяционной сетки нанотрубок.

Взаимодействие между компонентами. При помощи данных ТГА, ДРС и ИК-спектроскопии показана адсорбция полимерных цепей на нанотрубках, препятствующая их агломерации и седиментации. Анализ данных ТГА показывает, что на 1 г НТГ адсорбируется 0,09 г альгината натрия (рис.1б). ИК-спектроскопия указывает на то, что адсорбция происходит в результате взаимодействия карбоксилатной и гидроксильной групп полимера с нанотрубками.

Данные ДРС и крио-ЭМ показали локализацию цепей альгината натрия на боковой поверхности нанотрубок, а также на торцах, имеющих заряд противоположного знака по отношению к цепям полимера. На изображении изоповерхности сетки НТГ, полученном при помощи криоэлектронной томографии, обнаружены места контактов между НТГ, где торец одной частицы взаимодействует с боковой частью другой частицы. Можно предположить, что, когда нанотрубки расположены близко друг к другу, цепь альгината натрия может адсорбироваться одновременно на обеих нанотрубках, тем самым соединяя их, что должно стабилизировать перколированную сетку нанотрубок. Значительное количество адсорбированного альгината натрия увеличивает эффективный размер НТГ и снижает концентрацию перколяции. Это способствует образованию сетчатых структур, укрепляющих гидрогель, даже при более низкой концентрации, чем порог перколяции НТГ без полимерной оболочки.

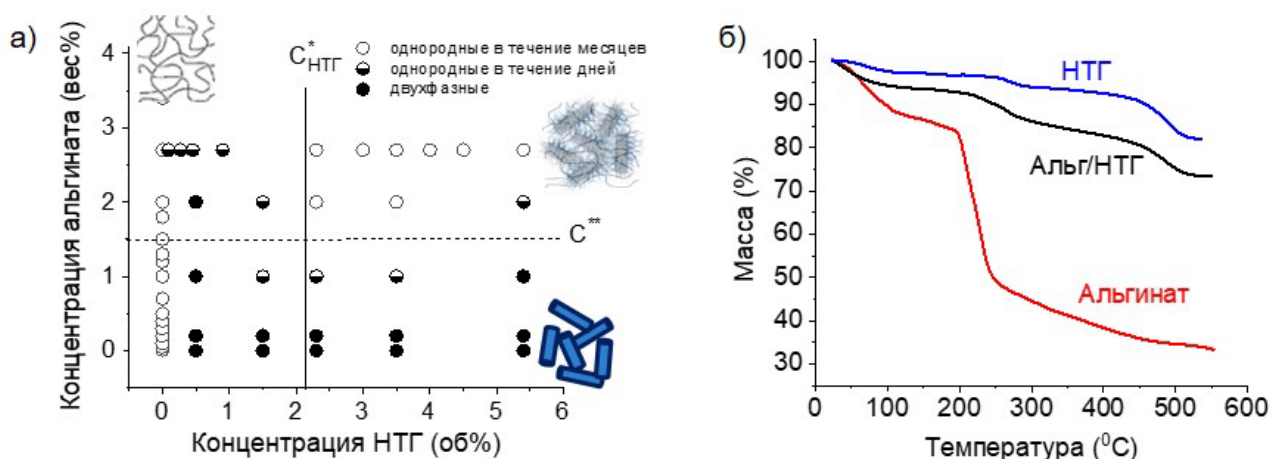


Рисунок 1. а) Диаграмма стабильности состояния системы альгинат натрия/НТГ при 25⁰С. Пунктирной линией обозначена концентрация альгината натрия C^{**} , соответствующая переходу в полуразбавленный режим с зацеплениями и частично экранированными электростатическими взаимодействиями. Сплошная линия представляет собой концентрацию перколяции НТГ C^{*HTG} . б) Термогравиметрические данные для образца НТГ с адсорбированным альгинатом натрия Альг/НТГ (черная кривая) и его компонентов: альгината натрия (красная кривая) и НТГ (синяя кривая).

Реологические свойства для 3D печати. Реологические свойства чернил имеют решающее значение для формирования трехмерных конструкций при экструзионной 3D печати. Они определяют свойства материала, необходимые для нанесения на подложку с требуемым пространственным и временным разрешением, а также для сохранения формы после нанесения. Для успешного использования в 3D печати реологические свойства полимерных чернил должны соответствовать определенным требованиям. Чернила должны течь при нагрузке, чтобы свободно пройти через сопло печатающей головки, а затем быстро восстанавливать структуру после экструзии на поверхность. Чернила должны обладать пределом текучести, чтобы формировать структуру *in situ* по мере осаждения. Структура должна иметь довольно высокий модуль упругости, чтобы поддерживать свою трехмерную форму без деформаций. Было изучено соответствие гелей альгинат натрия/НТГ этим требованиям.

Течение. Зависимости вязкости от скорости сдвига для растворов альгината натрия с нанотрубками и без них представлены на рис.2а. В присутствии НТГ наблюдается сильное падение вязкости при увеличении скорости сдвига, при этом вязкость уменьшается более чем на 4 порядка в исследуемом диапазоне скоростей сдвига (0,001-100 с⁻¹). Из наклонов кривых был определен индекс течения n согласно уравнению:

$$\eta = K \times \dot{\gamma}^{n-1} \quad (1)$$

где η – вязкость, $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, K – коэффициент консистенции. При формировании сетки НТГ индекс течения n имеет низкие значения 0,11-0,13, что указывает на то, что вязкость геля, содержащего сетку нанотрубок, значительно падает со скоростью сдвига. Это свойство имеет решающее значение для чернил, предназначенных для 3D печати на основе экструзии, поскольку перед осаждением чернила должны пройти через сопло со скоростью сдвига 50-300 с⁻¹.

Восстановление после экструзии. Будучи экструдированными на поверхность, чернила должны быстро восстанавливать высокие значения вязкости для предотвращения растекания. Для исследования этого свойства измеряли восстановление вязкости с течением времени, вызванное изменением скорости сдвига (рис.2б). Для этого использовали две скорости сдвига (0,1 и 50 с⁻¹), моделирующие, соответственно, поведение системы после нанесения и при прохождении через сопло. Показано, что образец с 5,4 об.% нанотрубок обладает требуемой минимальной вязкостью на стадии печати – 100 Па·с уже через 2 с после падения скорости сдвига (рис.2б), тогда как 80% вязкости восстанавливается за 25 с. Таким образом, гидрогели,

релаксирующие после деформации, могут восстанавливаться до достаточно высоких значений вязкости для 3D печати за несколько секунд.

Упругие свойства. На рис.2г показана эволюция модулей накопления G' и потерь G'' при увеличении концентрации НТГ. Видно, что в отсутствие нанотрубок раствор переплетенных цепей альгината натрия демонстрирует достаточно низкие значения модулей, причем преобладает вязкий отклик образца ($G'' > G'$). При добавлении нанотрубок модуль накопления G' увеличивается на несколько порядков и становится выше модуля потерь G'' . Кроме того, он не зависит от частоты - формируется плато модуля упругости. Это указывает на образование геля альгинат натрия/НТГ.

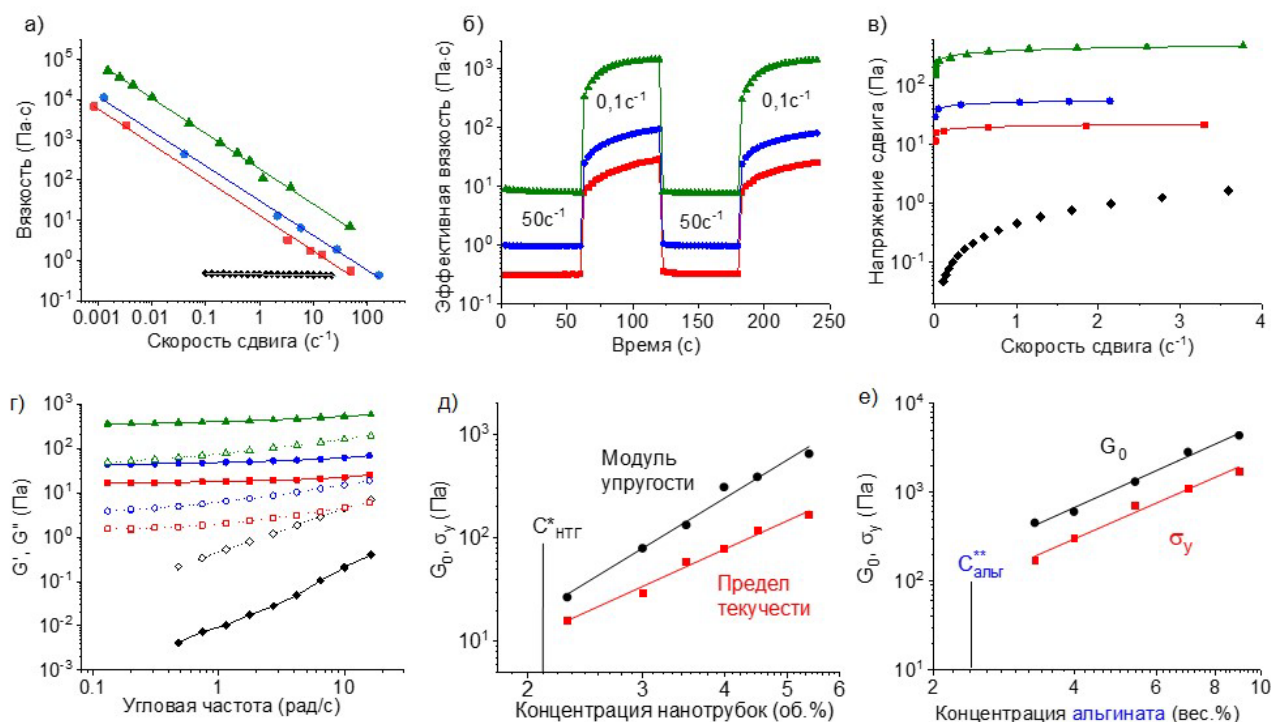


Рисунок 2. а) Зависимость вязкости от скорости сдвига, б) восстановление вязкости после циклического изменения скорости сдвига (60 с при 50 с⁻¹, 60 с при 0,1 с⁻¹), в) зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига, г) зависимости модулей накопления G' (закрашенные символы) и потерь G'' (незакрашенные символы) от частоты для образцов, содержащих 2,7 вес.% альгината натрия и разные концентрации НТГ: 0 об.% (ромбы), 2,3 об.% (квадраты), 3 об.% (круги), 5,4 об.% (треугольники). д) Концентрационные зависимости модуля упругости G_0 (круги) и предела текучести σ_y (квадраты) для гелей альгинат/НТГ от количества НТГ при 2,7 вес.% альгината натрия и е) от количества альгината натрия при 5,4 об.% НТГ. Сплошные линии обозначают концентрацию перколяции НТГ $C_{НТГ}^*$ и концентрацию перехода в полуразбавленный режим с зацеплениями C^{**} раствора альгината натрия (с учетом альгината, адсорбированного на нанотрубках).

Зависимость модуля накопления на плато (модуля упругости) сетки от концентрации нанотрубок (рис.2д) следует степенному закону $G_0 \sim C_{НТГ}^{3,9}$, показатель степени которого (3,9) лежит между значениями для пластинчатых частиц глины (2,35-3,0) и длинных углеродных нанотрубок (6,3), и объясняется увеличением контактов между НТГ.

Концентрационные зависимости модуля упругости от концентрации альгината натрия при фиксированном количестве НТГ (5,4 об.%) следуют степенному закону $G_0 \sim C_{алг}^{2,4 \pm 0,1}$ (рис.2е), который сильнее полученного в литературе $G_0 \sim C_{алг}^{1,7}$ для гидрогелей альгината натрия, сшитых ионами кальция. В то же время он сравним с зависимостью ($G_0 \sim C_{пол}^{2,3}$), предсказанной и экспериментально обнаруженной для вязкоупругих растворов, переплетенных гибких синтетических полимеров и полужестких полисахаридных цепей. Она объясняется увеличением плотности эластически активных цепей. Таким образом, полученная степенная зависимость показывает, что в нашей системе при увеличении количества альгината

натрия увеличивается в первую очередь количество топологических зацеплений между макромолекулами в сетке.

Таким образом, добавление НТГ переводит раствор альгината натрия в состояние геля, а увеличение количества нанотрубок и цепей полимера вызывает быстрое степенное увеличение модуля упругости до нескольких кПа.

Предел текучести. Зависимость напряжения сдвига σ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (рис.2в) показывает, что сетка альгинат/НТГ обладает пределом текучести σ_y . Значение предела текучести оценивали путем аппроксимации кривых уравнением Гершеля-Балкли:

$$\sigma = \sigma_y + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

Показано, что изменение предела текучести σ_y с концентрацией НТГ следует степенному закону $\sigma_y \sim C_{\text{НТГ}}^{2,9}$ (рис.2д). Значительное увеличение предела текучести с концентрацией нанотрубок в настоящей системе можно объяснить сильной адгезией между альгинатными цепями и НТГ, что было продемонстрировано данными ТГА и крио-ЭМ. Для зависимости предела текучести от концентрации полимера получена тоже довольно сильная степенная зависимость $\sigma_y \sim C_{\text{алг}}^{2,3 \pm 0,2}$ (рис.2е), близкая к степенной зависимости модуля упругости от концентрации альгината натрия.

Таким образом, нековалентные взаимодействия наполнитель-наполнитель, а также наполнитель-полимер позволяют жестким нанотрубкам образовывать устойчивую перколированную структуру, придающую системе свойства тиксотропного геля с пределом текучести. Такие системы называются также вязкопластичными жидкостями. Предел текучести является довольно важным свойством для 3D печати. Он позволяет нанести чернила на поверхность с помощью 3D-принтера и сохранить форму детали до ее отверждения.

3D печать. Получена серия печатных конструкций из гелей альгинат/НТГ. Обнаружено, что слои хорошо прилипают друг к другу, что может быть связано с высокой подвижностью несшитых альгинатных цепей. Образование связей между слоями является одним из важных факторов, способствующих формированию стабильного объекта, полученного 3D печатью. Можно предположить, что в настоящей системе несшитые альгинатные цепи, которые диффундируют в соседний слой, могут адсорбироваться там на нанотрубках, тем самым соединяя фрагменты сетки НТГ, расположенные в разных слоях. Качество печати значительно улучшается с увеличением количества добавляемых НТГ, так как усиленные жёсткой сеткой гидрогели быстрее восстанавливаются после нанесения, имеют более высокие механические свойства и лучше сохраняют форму.

Согласно принятой в литературе процедуре, после печати образец на основе альгината натрия помещают в высококонцентрированный раствор мультивалентных катионов для финальной сшивки. Механические свойства образцов гелей цилиндрической формы после финального сшивания в растворе CaCl_2 изучали методом одноосного сжатия. Концентрация НТГ была фиксирована (5,4 об.%), а концентрация альгината натрия варьировалась от 4 до 7 вес.%. Для сравнения таким же образом были приготовлены образцы без добавления НТГ. Показано, что модуль Юнга образцов, полученных из нанокомпозитных чернил с сеткой НТГ (300-1300 кПа), в 3–6 раз превосходит аналогичные образцы без добавления НТГ. Механические свойства композитных образцов превосходят свойства образцов, полученных в литературе из подобных композитных чернил на основе альгината натрия, усиленных нанопластинами глины лапонита (220-270 кПа) и углеродными фибриллами (400-500 кПа).

Заключение. Показано, что альгинат натрия *без сшивателя* и НТГ могут образовывать гели с пределом текучести. НТГ в таких гелях образуют жесткую перколяционную сетку, обеспечивающую высокие механические свойства. Что касается альгинатных цепей, то некоторые из них адсорбируются на НТГ, а другие, переплетаясь друг с другом, образуют сетку зацеплений, стабилизирующую сетку нанотрубок. Реологические свойства гелей делают их перспективными для использования в качестве чернил для экструзионной 3D печати.

Гидрогели альгината натрия и НТГ сочетают в себе полезные свойства жесткой сетки НТГ и мягкой сетки альгината натрия, которая обеспечивает возможность отверждения напечатанного образца.

3.2. Нанокompозитные гели альгината натрия, сшитые ионами кальция

В литературе широко используется практика частичного сшивания альгинатных нанокompозитных гелей, перспективных для экструзионной 3D печати, ионами кальция, так как такая сшивка улучшает механические свойства в покое и сохраняет способность образца течь при экструзии за счет обратимого разрыва ионотропных сшивок между цепями альгината натрия.

Исследованы гели альгинат/НТГ с разной степенью сшивки альгинатных цепей. Показано, что гели обладают наибольшими механическими свойствами при концентрациях НТГ выше порога перколяции, а эффекты зависят от количества сшивателя, поэтому были подробно исследованы композитные гели при фиксированной концентрации НТГ (5,4 об.%) и разной степени сшивки, когда в системе сосуществуют две сетки: сетка перколированных НТГ и сетка альгината натрия, сшитого ионами кальция.

Течение и восстановление. Получены значения индекса течения при сдвиге n (уравнение 1). Для сшитого альгината натрия без НТГ n значительно ниже единицы, что указывает на резкое падение вязкости со скоростью сдвига (псевдопластическое поведение). Значение n уменьшается с 0,3 до 0,15 при увеличении концентрации сшивающего агента с 12,5 до 50 мМ. Для альгинатных гидрогелей, содержащих НТГ, псевдопластическое поведение при течении становится еще более выраженным. Например, индекс течения уменьшается с 0,3 до 0,07 при добавлении 5,4 об. % НТГ к альгинату натрия, сшитому 12,5 мМ CaCl_2 . Это означает, что связи в геле альгината натрия и перколяционной сетки НТГ, сшитых ионами кальция, разрушаются при увеличении скорости сдвига.

После течения сетки альгината натрия без НТГ полностью восстанавливают свою вязкость быстрее (за 3–6 с), чем гидрогели сеткой НТГ (20–30 с), но вязкость нанокompозитных гелей при малых скоростях воздействия намного больше, поэтому высокие значения вязкости при восстановлении достигаются быстрее, чем для гелей без НТГ.

Таким образом, сшитые ионами кальция гидрогели альгината натрия с НТГ обладают относительно низкой вязкостью при течении и способны быстро восстанавливать исходные свойства, что уменьшает растекание чернил при экструзии на поверхность.

Модуль накопления и предел текучести. Исследовано изменение частотных зависимостей модулей накопления G' и потерь G'' при добавлении сетки НТГ в растворы и гели альгината натрия с различным содержанием сшивающего агента (рис.3а). Обнаружено, что при малом количестве сшивателя G' падает, но дальнейшее добавление CaCl_2 увеличивает модуль упругости до значения 2070 Па, которое в 4 раза выше, чем у исходного несшитого геля альгинат/НТГ (550 Па). Начальное падение модуля упругости может быть связано с низким количеством CaCl_2 , которого недостаточно для сшивания большинства полимерных цепей с образованием сетки, занимающей весь объем системы. Частичное сшивание некоторых макромолекул альгината натрия приводит к образованию микрогелей, которые могут уменьшать эластичность всей системы, так как разрушается сетка переплетенных цепей альгината натрия во всем объеме образца. Выраженное увеличение модуля накопления происходит между концентрациями CaCl_2 6,2 и 12,5 мМ. При этих условиях происходит образование сшитого геля во всем объеме образца (рис.3а). При самой высокой концентрации сшивающего агента, используемого в этом исследовании (50 мМ), сетка НТГ увеличивает значение модуля упругости с 1180 до 2070 Па. Таким образом, при таком большом количестве сшивающего агента вклад полимерной сетки в упругость геля становится сравним со вкладом от сетки НТГ.

Высокие значения предела текучести гелей альгината натрия и НТГ по сравнению с гелями без НТГ (рис.3б) связаны с образованием второй сетки, состоящей из нанотрубок. Нековалентные взаимодействия наполнитель-наполнитель, а также наполнитель-полимер позволяют жесткому скелету нанотрубок образовывать стабильную перколяционную структуру, которая ведет себя как упругое тело при напряжениях ниже предела текучести.

Таким образом, показано, что сшивание полимера ионами кальция играет важную роль в свойствах гидрогелей альгинат натрия/НТГ для 3D печати, так как сшивки могут разрываться при течении и при этом ускорять восстановление геля и увеличивать модуль упругости. В то же время на предел текучести сшивка полимера оказывает незначительное влияние, так как высокие значения обеспечиваются в основном перколяционной сеткой нанотрубок.

Структура. Структуру сеток изучали с помощью МУРР. На рис.3в показана эволюция кривых рассеяния с увеличением количества сшивающего агента для альгината натрия в отсутствие НТГ. Для исходного раствора альгината натрия без сшивателя виден широкий пик около $0,1 \text{ \AA}^{-1}$, который возникает из-за электростатического отталкивания между одноименно заряженными полимерными цепями. Это подтверждает тот факт, что в присутствии 250 мМ NaCl (ионы натрия не сшивают полимер) пик исчезает из-за экранирующего действия ионов соли (рис.3в).

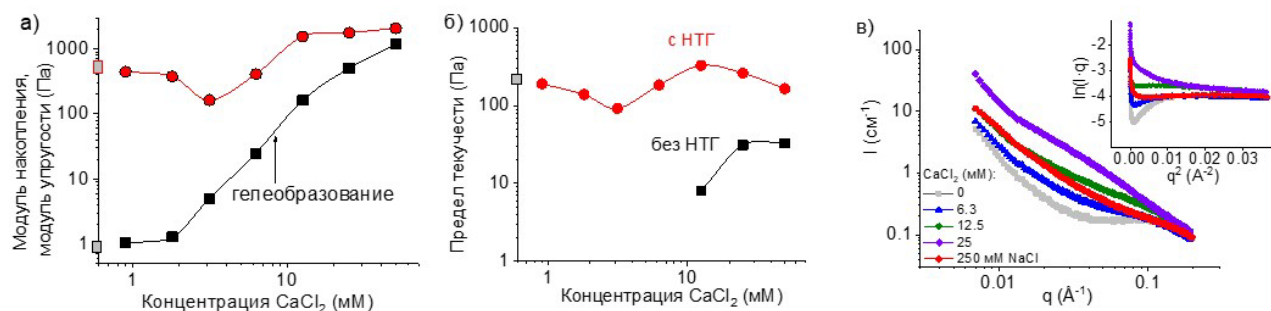


Рисунок 3. а) Зависимость значения модуля накопления G' на частоте 50 рад/с и значения модуля упругости от концентрации CaCl_2 для 2,7 вес.%-ных растворов и гелей альгината натрия в отсутствие НТГ (квадраты) и в присутствии 5,4 об.% НТГ (круги). Серые квадраты на оси ординат показывают соответствующие значения в отсутствие CaCl_2 . Стрелкой указаны условия гелеобразования для раствора альгината (без НТГ). б) Зависимость предела текучести от концентрации CaCl_2 для 2,7 вес.% альгината натрия в отсутствие НТГ (квадраты) и в присутствии 5,4 об.% НТГ (круги). Серый квадрат на оси ординат обозначает предел текучести геля альгината с НТГ без CaCl_2 . в) Кривые МУРР для образцов, содержащих 2,7 вес.% альгината натрия и разное количество CaCl_2 , обозначенное на графике, а также образца, содержащего 2,7 вес.% альгината натрия без сшивателя и 250 мМ NaCl. Вставка: зависимости $\ln(I(q))$ от q^2 (кривые Гинье) для тех же образцов.

После добавления сшивающего агента CaCl_2 интенсивность рассеяния резко возрастает. Это связано с образованием кооперативно сшитых участков жестких блоков GG, так как именно они сшиваются мультивалентными ионами в то время, как несшитые более гибкие блоки GM и MM образуют участки субцепей геля между сшивками. Одновременно корреляционный пик исчезает в результате экранирования электростатического отталкивания ионами соли (CaCl_2). Образование кооперативных участков сшивания отражается на толщине жестких фрагментов блоков GG в геле, которую можно оценить по данным МУРР. Альгинат натрия имеет относительно большую персистентную длину около 15 нм, и поэтому на малых масштабах локальная структура альгинатных цепей может быть аппроксимирована как стержнеобразная. Полученное из наклона спрямленного участка кривой (прямолинейный участок на вкладке рис.3в на зависимости $\ln(I(q))$ от q^2) значение радиуса инерции поперечного сечения жестких участков альгинатных цепей $R_{ин}$ равно $2,8 \pm 0,2 \text{ \AA}$, что согласуется с ранее полученными данными для несшитого альгината ($2,9 \div 3,6 \text{ \AA}$). При добавлении сшивателя значения $R_{ин}$ увеличиваются, достигая $5,6 \text{ \AA}$ при 25 мМ CaCl_2 . Такое увеличение радиуса инерции $R_{ин}$ связывают с латеральной агрегацией нескольких GG-блоков, сшитых ионами

кальция, что объясняется образованием зон сшивания. Таким образом, гулуриновые последовательности GG агрегируют друг с другом при гелеобразовании. Зоны сшивания делают кооперативные сшивки еще более прочными и приводят к выраженному повышению механических свойств.

Заключение. Разработан подход к созданию тиксотропных гелей с пределом текучести на основе перколяционной сетки НТГ и переплетенных цепей альгината натрия *без* добавления сшивателя и со сшиванием мультивалентными катионами кальция. Жесткая сетка НТГ обеспечивает более высокие механические свойства гелей, а полисахаридные цепи стабилизируют сетчатую структуру и обеспечивают возможность дополнительного сшивания образца и финального отверждения. Оптимальное соотношение между сшивками и количеством НТГ обеспечивает гелям свойства, необходимые для применения в качестве чернил в экструзионной 3D печати. Таким образом, был разработан подход к созданию адаптивных гелей с пределом текучести на основе нековалентных взаимодействий экологических компонентов: полисахарида альгината натрия и природных нанотрубок глины галлуазита.

ГЛАВА 4. ВЯЗКОУПРУГИЕ СЕТКИ ГИДРОФОБНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ И ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ ПАВ

Червеобразные мицеллы ПАВ – длинные гибкие цилиндрические мицеллы, которые также называют «живыми полимерами», так как для их теоретического описания и исследования используют подходы, разработанные для полимерных цепей. Подобно полимерным цепям в полуразбавленном режиме, такие мицеллярные цепи образуют сетку зацеплений, придавая растворам вязкоупругие свойства. Важное отличие состоит в том, что молекулы ПАВ в мицеллах связаны нековалентно, поэтому длина и форма мицеллярных цепей зависят от многих факторов, что открывает возможности легкого регулирования свойств растворов. Полимероподобные мицеллы представляют интерес для исследования и с практической точки зрения для создания вязкоупругих растворов с адаптивными свойствами, применяемых как загустители в нефтедобыче, бытовой химии, средствах личной гигиены. Благодаря восприимчивости к добавлению углеводов вязкоупругие растворы червеобразных мицелл с начала 21 века стали использовать в технологии гидроразрыва пласта в нефтедобыче вместо полимеров.

В то же время области применения растворов червеобразных мицелл ПАВ ограничены, так как вязкость сильно падает как при больших концентрациях ПАВ из-за разветвления мицелл, так и при нагревании из-за уменьшения длины мицелл. В связи с этим актуальной является задача совмещения червеобразных мицелл ПАВ и полимерных цепей в единую сетку, в которой полимерные цепи будут отвечать за устойчивость к нагреванию, а червеобразные мицеллы – за восприимчивость к углеводородам. Однако при сильном электростатическом или гидрофобном взаимодействии мицелл и полимеров червеобразные мицеллы разрушаются. В нашей лаборатории был разработан подход, в котором в раствор червеобразных мицелл добавляли ГМ полимеры с основной гидрофильной цепью и небольшим количеством боковых алкильных заместителей, которые могут взаимодействовать с мицеллами. В таком случае наблюдали рост вязкоупругих свойств на порядки. Данный подход был использован для создания сетки с червеобразными мицеллами катионного ПАВ. Более перспективным является создание сетки с мицеллами нетоксичного анионного ПАВ. На момент постановки задачи такие совместные сетки не были получены и, более того, не были исследованы структурные изменения при добавлении углеводов и зависимости вязкоупругих свойств от температуры в аналогичных системах.

Таким образом, в данной главе диссертации была поставлена задача создать вязкоупругие сетки ГМ полимера и червеобразных мицелл анионного ПАВ и исследовать их восприимчивость к температуре и добавлению углеводорода. Исследовать структурные

изменения, лежащие в основе восприимчивости к углеводороду, практически важной для применения в нефтедобыче. Растворы анионного ПАВ олеата калия без полимера были исследованы как системы сравнения.

4.1. Вязкоупругие сетки червеобразных мицелл анионного ПАВ

Влияние концентрации соли. Для образования червеобразных мицелл анионного ПАВ олеата калия добавляли соль KCl, экранирующую отталкивание одноименно заряженных групп на поверхности мицелл. Полученная зависимость вязкости при нулевой скорости сдвига η_0 от концентрации соли представлена на рис.4а. Она проходит через максимум. В максимуме вязкость растворов на 4 порядка превышает вязкость воды. Подобные зависимости были получены в литературе для растворов катионных ПАВ, образующих червеобразные мицеллы. Возрастание вязкости объясняют превращением сферических мицелл в цилиндрические и ростом их длины. Цилиндрическая мицелла состоит из центральной цилиндрической и двух торцевых полусферических частей (рис.4а). По мере увеличения концентрации ионов соли происходит экранирование отталкивания одноименно заряженных групп ПАВ на поверхности мицелл, поэтому цилиндрическая форма упаковки молекул ПАВ, где заряженные головки расположены ближе друг к другу, становится более выгодной. Чтобы увеличить долю выгодных цилиндрических частей мицеллы растут в длину. Длина цилиндрических мицелл может достигать нескольких десятков микрон, при этом радиус поперечного сечения обычно составляет 2-3 нм, что соответствует длине молекулы ПАВ. Такие гигантские агрегаты называют червеобразными мицеллами или «живыми полимерами». Согласно теоретическим представлениям, они имеют широкое распределение по длинам, и их средняя контурная длина определяется уравнением:

$$\bar{L} \sim C^{0.6} \exp((E_{раз} - E_{эл})/2kT) \quad (3)$$

Длина червеобразных мицелл зависит от выгодности образования цилиндрической части по сравнению с полусферическими торцами, которую описывает «энергия разрыва» $E_{раз}$, вклада электростатического взаимодействия головок ПАВ $E_{эл}$, концентрации ПАВ и температуры.

Методом крио-ЭМ были визуализированы мицеллы в растворах. Подтверждено образование сферических мицелл в отсутствие соли (рис.4в) и образование сетки переплетенных червеобразных мицелл при 6 вес.% соли KCl (рис.4г). Из анализа данных МУРН было получено значение персистентной длины червеобразных мицелл олеата калия ($13,4 \pm 0,4$ нм) и поперечного диаметра мицелл (около 4 нм). Диаметр хорошо соотносится с удвоенной длиной молекулы ПАВ олеата калия 1,9 нм. По отношению персистентной длины к толщине мицеллы $l_p/D=3,5$ можно сделать вывод о том, что исследуемые червеобразные мицеллы олеата калия, согласно классификации для полимерных цепей, являются *гибкими цепями*. При этом они характеризуются персистентным механизмом гибкости, т.е. отклонение от прямого направления накапливается из-за тепловых флуктуаций вдоль цепи. Такой механизм гибкости встречается, например, у двойных спиралей ДНК, чья гибкость довольно сильно ограничена поперечными связями. Полимерные цепи с таким механизмом гибкости называют «червеобразными» цепями.

Показано, что уменьшение вязкости при высоких концентрациях KCl вызвано образованием разветвленных червеобразных мицелл (рис.2а). В случае червеобразных мицелл точки ветвления не фиксированы (в отличие от полимерных цепей) и могут свободно скользить вдоль основной цепи, поэтому релаксация напряжения в сетке ускоряется, и вязкость падает.

Показано, что сетки переплетенных червеобразных мицелл проявляют вязкоупругие свойства. На частотных зависимостях модуля накопления G' и потерь G'' при малом времени

воздействия (больших частотах) преобладает упругий отклик ($G' > G''$), а при большом времени воздействия преобладает вязкий отклик ($G'' > G'$).

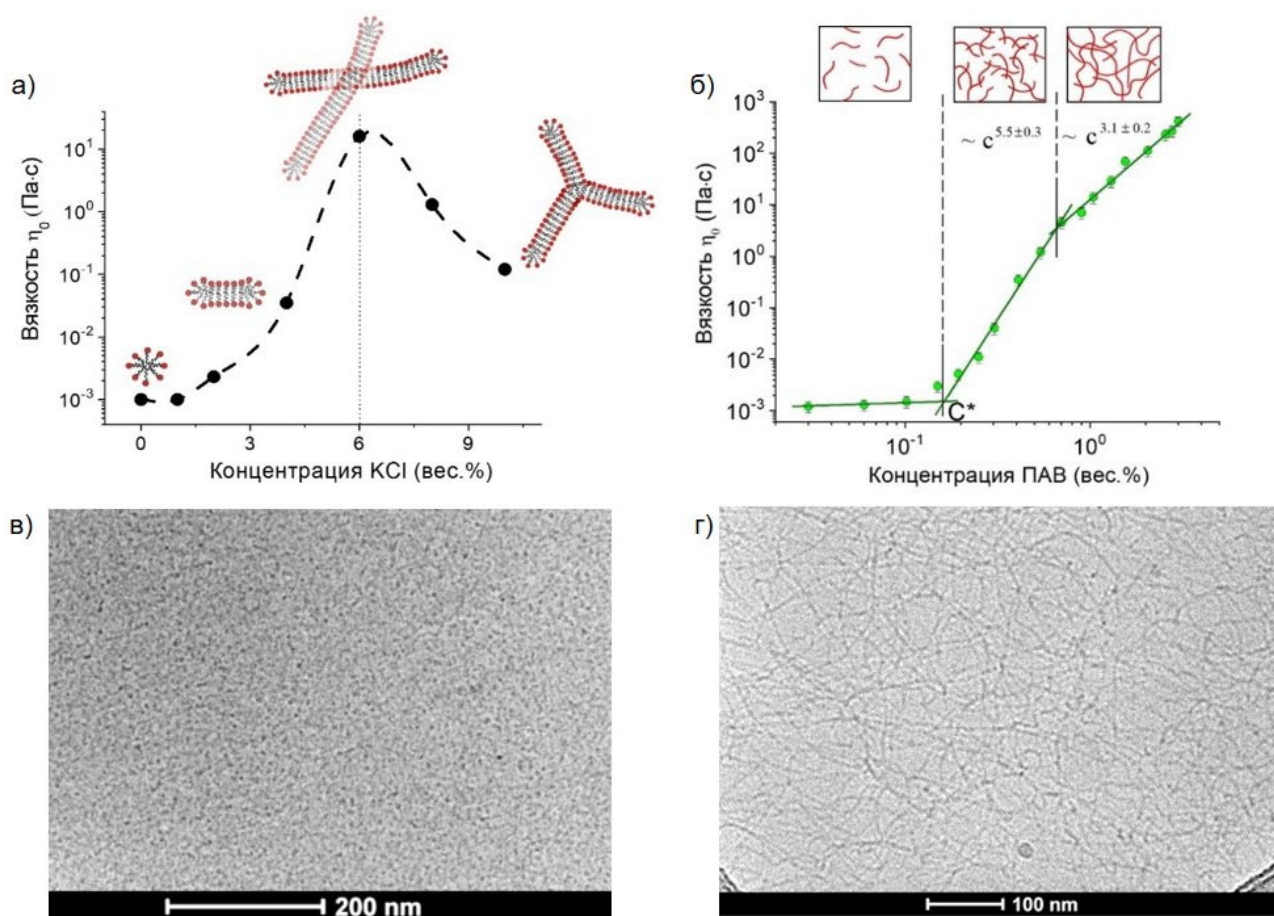


Рисунок 4. а) Зависимости вязкости η_0 1 вес.%-ного раствора олеата калия от концентрации соли KCl. На графике схематически изображены мицеллы, образующиеся в растворе: сферические, короткие цилиндрические, линейные червеобразные и разветвленные червеобразные. б) Зависимость вязкости η_0 растворов олеата калия от концентрации ПАВ. Растворитель: 6 вес.%-ный водный раствор KCl. в, г) Изображения, полученные методом крио-ЭМ, для сферических мицелл анионного ПАВ олеата калия без соли (в) и для сетки зацеплений червеобразных мицелл олеата калия в присутствии 6 вес.% KCl (г). В обоих случаях концентрация ПАВ составляла 1 вес.%.

Таким образом, в растворах анионного ПАВ олеата калия в присутствии соли KCl образуются червеобразные мицеллы ПАВ, которые переплетаясь, придают растворам вязкость, на 4 порядка превышающую вязкость воды, даже при невысоких концентрациях ПАВ (1 вес.%).

В дальнейших экспериментах мы зафиксировали концентрацию соли KCl, соответствующую линейным червеобразным мицеллам, (6 вес.%) и исследовали влияние концентрации ПАВ.

Влияние концентрации ПАВ. Получена зависимость вязкости при нулевой скорости сдвига η_0 от концентрации ПАВ олеата калия (рис.4б). В области полуразбавленных растворов можно выделить две степенных зависимости. В первой зависимости $\eta_0 \sim C^{5.5 \pm 0.3}$ значение показателя степени близко к величине 5,25, теоретически предсказанной для раствора незаряженных «неразрывных цепей». Важно отметить, что червеобразные мицеллы в растворе регулярно разрываются и восстанавливаются, причем случайным образом вдоль всей длины мицеллы, поскольку молекулы в мицеллах связаны нековалентно и их энергия связи сравнима с энергией тепловых колебаний молекул. Процесс разрыва и восстановления характеризуется временем жизни мицеллы $\tau_{ж}$ — временным интервалом между двумя последовательными разрывами мицеллы. В режиме «неразрывных цепей» мицеллы не успевают разорваться в

течение характерного времени рептации. В этих условиях время рептации τ_{rep} намного меньше времени жизни мицеллы $\tau_{ж}$: $\tau_{rep} \ll \tau_{ж}$. Вязкоупругие свойства соответствуют раствору полимерных цепей, и время релаксации определяется характерным временем рептации в сетке. В данной работе впервые экспериментально обнаружено образование «неразрывных цепей» в растворах анионного ПАВ.

Вторая зависимость характеризуется более низким показателем степени: $\eta_0 \sim C^{3,3 \pm 0,2}$ (рис.4б). Такая зависимость предсказана для случая, когда время рептации во много раз превосходит время жизни мицелл ($\tau_{ж} \ll \tau_{rep}$). Эта зависимость более типична для растворов червеобразных мицелл. Данное условие соответствует режиму быстро разрывающихся незаряженных мицелл или «живых» цепей. В процессе рептации мицеллы многократно разрываются и восстанавливаются, в результате чего релаксационные процессы усредняются и приобретают одно характерное время релаксации t_{rel} , вычисляемое как:

$$t_{rel} = \sqrt{\tau_{ж} \cdot \tau_{rep}}. \quad (4)$$

Переход от «неразрывных» к «живым» цепям наблюдается при увеличении концентрации ПАВ. Это объясняется ростом длины червеобразных мицелл с ростом концентрации ПАВ (уравнение 3): чем длиннее мицелла, тем больше время ее рептации и короче время жизни (так как вероятность разрыва цепи одинакова вдоль всей ее длины).

Показано, что в двух областях концентраций ПАВ вязкоупругие растворы олеата калия имеют принципиально разные частотные зависимости модулей накопления G' и потерь G'' . В области «неразрывных» цепей зависимости типичны для растворов переплетенных линейных полимерных цепей, а в области «живых» цепей зависимости хорошо описываются простой моделью Максвелла для вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации, что согласуется с усреднением релаксационных процессов. Из анализа реологических данных были получены оценки контурной длины мицелл (порядка нескольких микрометров) и значения времени жизни и времени рептации мицелл.

Для растворов «живых цепей» на частотной зависимости модуля накопления обнаружено плато, определяющее модуль упругости раствора G_0 . Показано, что модуль упругости G_0 возрастает с концентрацией ПАВ как $G_0 \sim C^{2,17 \pm 0,11}$, что близко к теоретически предсказанной зависимости для незаряженных переплетенных червеобразных мицелл: $G_{0 \text{ теор}} \sim C^{2,25}$. Возрастание модуля упругости объясняется тем, что при увеличении концентрации ПАВ возрастает количество топологических зацеплений мицелл в первую очередь за счет увеличения концентрации мицелл (как в сетке полимерных цепей) и слабо зависит от длины цепей в сетке. Таким образом, модуль упругости определяется плотностью сетки зацеплений, которую характеризует корреляционная длина ξ :

$$\xi \cong \left(\frac{k_B T}{G_0} \right)^{1/3} \quad (5)$$

Таким образом, показано, что анионное ПАВ олеат калия с относительно длинной гидрофобной частью в присутствии KCl образует вязкоупругие растворы червеобразных мицелл микронной длины. Детально охарактеризована структура сеток полимероподобных агрегатов и вязкоупругие свойства их растворов.

4.2. Адаптивные сетки гидрофобно модифицированных полимеров и червеобразных мицелл ПАВ

Объединение червеобразных мицелл и полимерных цепей является актуальной фундаментальной задачей, призванной создать сетки с оригинальными свойствами, объединяющими практически важные свойства двух типов цепей. При исследовании зависимости реологических свойств водных растворов червеобразных мицелл олеата калия (без полимера) от температуры было обнаружено, что при нагревании вязкость существенно

падает до вязкости воды, и растворы теряют упругие свойства, так как уменьшается средняя контурная длина червеобразных мицелл ПАВ. Данный эффект существенно затрудняет использование растворов ПАВ в технологии гидроразрыва пласта в нефтедобыче, поскольку на большой глубине температура может достигать 60-80⁰С, а в некоторых случаях и выше. Мы предположили, что добавление ассоциирующего полимера к раствору ПАВ позволит получить сетку более устойчивую к повышению температуры, так как полимерные цепи в отличие от червеобразных мицелл ПАВ не изменяют длину при нагревании, а червеобразные мицеллы придадут сетке восприимчивость к углеводороду. В качестве ассоциирующего полимера был использован терполимер ГМ ПАА, макромолекула которого состоит из трех типов звеньев: незаряженных гидрофильных звеньев акриламида (АА), заряженных гидрофильных звеньев акрилата натрия (АН) и небольшого числа гидрофобных звеньев н-додецилакриламида (С12). Распределение гидрофобных звеньев вдоль цепи характеризует степень блочности N. Были исследованы растворы с ГМ ПАА различного состава (табл.1).

Таблица 1. Используемые ассоциирующие полимеры ГМ ПАА.

Название полимера (обозначение)	С12, мол. %	АА, мол. %	АН, мол. %	N	ММ, г/моль
ГМ ПАА1 (0,8-С12/15АН)	0,8	84,2	15	2	800000
ГМ ПАА2 (0,5-С12/5АН)	0,5	94,5	5	2	850000
ГМ ПАА3 (1,0-С12/5АН)	1,0	94,0	5	2	850000
ГМ ПАА4 (1,5-С12/15АН)	1,5	83,5	15	5,6	1117000

Согласно литературным данным, полимер не должен сильно взаимодействовать с червеобразными мицеллами, чтобы не разрушить их. Поэтому был выбран полимер ГМ ПАА, основная часть цепи которого слабо взаимодействует с мицеллами, взаимодействие возможно лишь посредством небольшого количества гидрофобных звеньев С12 (0,8-1,5 мол. %).

В данной главе мы исследовали сетки ГМ ПАА разного состава с червеобразными мицеллами анионного ПАВ олеата калия и сравнивали их с сетками червеобразных мицелл без полимера, описанными в предыдущей главе.

Совместные сетки ГМ ПАА и червеобразных мицелл ПАВ. При исследовании растворов ПАВ/полимер концентрация ГМ ПАА1 составляла 0,5 вес. %. Эта концентрация близка к концентрации перекрывания клубков полимера, определенной из характеристической вязкости. Вязкость такого раствора ГМ ПАА1 составляет 0,008 Па·с, что соответствует разбавленному раствору полимера, где формируются внутримолекулярные гидрофобные домены. Концентрация соли KCl была постоянной и равной 6 вес. %, чтобы обеспечить образование линейных червеобразных мицелл олеата калия, как было показано выше. При концентрации ПАВ 0,08 вес. % (C_1^*) наблюдается резкий рост вязкости, что указывает на переход в полуразбавленную область, где полимерные цепи и червеобразные мицеллы образуют трехмерную сетку (рис.5а). Это значение меньше, чем значение C_2^* для растворов ПАВ без полимера.

В области полуразбавленных растворов получены высокие вязкости, превышающие вязкости растворов «чистого» ПАВ и «чистого» ГМ ПАА (при тех же концентарциях) на 1–4 порядка (рис.5а). Подобный синергетический эффект можно объяснить следующим образом: в присутствии полимера в сетке появляются сшивки за счет проникновения гидрофобных боковых групп полимера в червеобразные мицеллы ПАВ, а также дополнительные топологические зацепления (рис.5б). Это согласуется с тем, что ГМ ПАА1 в присутствии 6 вес. % KCl не растворим в воде, но растворим в присутствии мицелл при той же концентрации соли. Таким образом, добавление ГМ ПАА в раствор червеобразных мицелл анионного ПАВ олеата калия приводит к увеличению вязкости растворов на порядки, что может быть объяснено образованием единой сетки червеобразных мицелл и полимерных цепей.

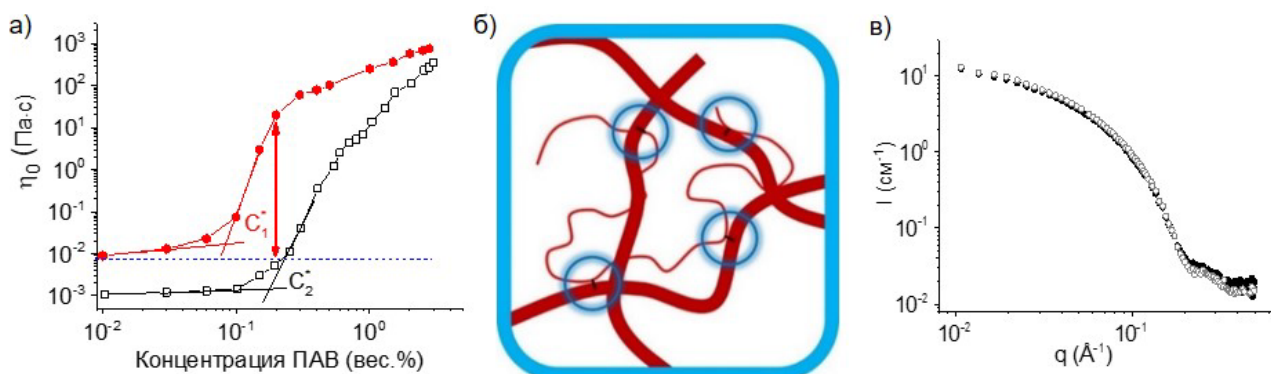


Рисунок 5. а) Зависимость вязкости η_0 растворов ПАВ/полимер, содержащего 0,5 вес.% ГМ ПАА1 состава 0,8-С12/15АН, (круги) и растворов ПАВ олеата калия (квадраты) от концентрации ПАВ. Штриховой линией отмечена вязкость η_0 0,5 вес.-%-ного раствора ГМ ПАА1. C_1^* , C_2^* - концентрации перехода в полуразбавленный режим. Растворитель: 6 вес.-%-ный водный раствор КСl. б) Схематическое изображение совместной сетки, в которой гидрофобные боковые группы полимера проникают в червеобразные мицеллы ПАВ (синие круги), образуя физические сшивки. в) Кривые МУРН для 3 вес.-%-ного раствора олеата калия в отсутствие полимера (закрашенные символы) и в присутствии 0,5 вес.% ГМ ПАА1 (пустые символы) при 20 °С. Растворитель: 6 вес.-%-ный раствор КСl в D₂O.

Чтобы подтвердить роль гидрофобных боковых цепей полимера во взаимодействии с мицеллами, использовали два полимера с разным содержанием гидрофобных групп С12 0,5 мол.% (ГМ ПАА2) и 1,0 мол.% (ГМ ПАА3) и одинаковой молекулярной массой (850000 г/моль). Показано, что в случае полимера с большим содержанием гидрофобных групп (1,0 мол.%) наблюдается существенно более высокое значение модуля накопления на плато, вязкости и времени релаксации. Так как концентрация червеобразных мицелл и ГМ ПАА была одинакова, то увеличение модуля упругости, пропорционального количеству эластически активных субцепей в сетке, подтверждает рост количества физических сшивок при большем количестве гидрофобных боковых групп в полимере. Результаты показывают определяющую роль боковых гидрофобных групп полимера в образовании совместной сетки с червеобразными мицеллами ПАВ и увеличении вязкоупругости.

Структура мицелл в сетке с ГМ ПАА. Чтобы исследовать влияние цепей ГМ ПАА1 на структуру мицелл олеата калия, был использован метод МУРН. На кривой рассеяния для ГМ ПАА1 в области низких значений векторов рассеяния q интенсивность падает как $q^{-1,9 \pm 0,1}$, что близко к рассеянию от Гауссова клубка (q^{-2}). Для червеобразных мицелл в области малых значений вектора рассеяния имеется характерный участок падения интенсивности q^{-1} , указывающий на локальную цилиндрическую форму мицелл. Показано, что интенсивность рассеяния раствора ГМ ПАА1 на порядок меньше, чем у ПАВ, из-за более низкого контраста. Получены кривые рассеяния от раствора ПАВ/полимер, в котором количество ПАВ в 6 раз превышало количество полимера (рис.5в), где, соответственно, вкладом полимера можно пренебречь, и кривая рассеяния определяется вкладом мицелл ПАВ. Видно, что кривые рассеяния от сеток мицелл с полимером и мицелл без полимера полностью совпадают друг с другом. Следовательно, при добавлении ГМ ПАА1 локальная структура червеобразных мицелл олеата калия не изменяется.

Реологические эффекты. Исследовано влияние добавления ГМ ПАА в сетку червеобразных мицелл ПАВ при концентрации выше концентрации перекрывания клубков полимера. На рис.6 представлены зависимости вязкости и модулей накопления и потерь для совместной сетки, содержащей 3 вес.% ПАВ и 1,5 вес.% ГМ ПАА4, и растворов ПАВ и полимера по отдельности при тех же концентрациях. Раствор червеобразных мицелл без полимера обладает высокими значениями вязкости при нулевой скорости сдвига η_0 и плато модуля накопления G_0 в широкой области частот, т.е. в растворе образуется плотная сетка топологических зацеплений, проявляющая вязкоупругие свойства. В свою очередь модуль

накопления раствора ГМ ПАА4 без ПАВ не зависит от частоты (времени воздействия) и на порядок больше модуля потерь при всех исследованных частотах, т.е. находится в состоянии физического геля (упругого тела). Соответственно, на кривой течения плато при низких скоростях сдвига не обнаружено. Образование физического геля происходит в полуразбавленном растворе ГМ ПАА4 за счет формирования физической сетки, сшивками в которой являются гидрофобные домены, образованные боковыми алкильными цепями полимера, стремящимися уменьшить контакт с водой. Образование физического геля с упругим откликом для данного ГМ ПАА4 объясняется относительно большим количеством н-додецильных гидрофобных групп 1,5 мол.% и высокой степенью блочности (5,6) их расположения вдоль макромолекулы, что приводит к образованию гидрофобных доменов с относительно большим временем жизни. Такие гидрофобные домены не разрушаются при малых воздействиях, поэтому система находится в состоянии физического геля.

В смешанной сетке, содержащей 3 вес.% ПАВ и 1,5 вес.% ГМ ПАА4, снова наблюдаем реологическое поведение вязкоупругой жидкости, характерное для растворов червеобразных мицелл ПАВ. Можно полагать, что боковые гидрофобные звенья полимера в этом случае взаимодействуют с червеобразными мицеллами ПАВ, а не друг с другом (рис.5б). Такие физические сшивки более лабильные по сравнению с межмолекулярными гидрофобными доменами ассоциирующего полимера, так как не фиксированы и могут перемещаться вдоль мицеллы. Более того, мицеллы претерпевают процесс обратимого разрыва, что ускоряет релаксацию в сетке. В итоге, после добавления червеобразных мицелл в сетку ассоциирующего полимера система переходит из состояния геля в состояние вязкоупругой жидкости.

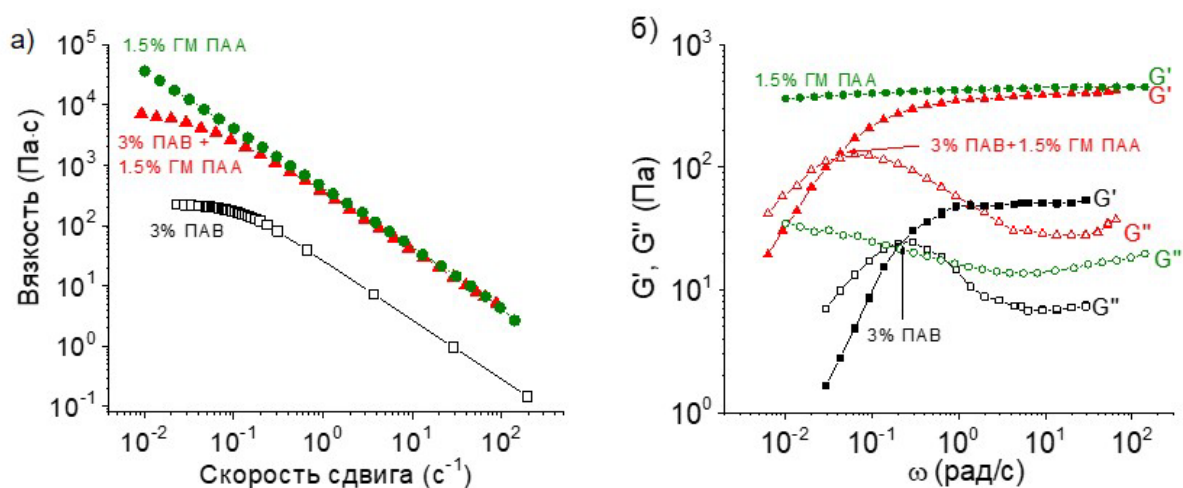


Рисунок 6. а) Зависимость вязкости от скорости сдвига и б) частотные зависимости модулей накопления (закрашенные символы) и потерь (незакрашенные символы) для раствора червеобразных мицелл (3 вес.-%-ного ПАВ олеата калия) (черные квадраты), для раствора полимера (1,5 вес.-%-ного ГМ ПАА4 состава 1,5-С12/15АН) (красные треугольники) и для раствора совместной сетки полимер/ПАВ (3 вес.-%-ного ПАВ и 1,5 вес.-%-ного ГМ ПАА4) (зеленые круги) при 20 °С. Растворитель: 6 вес.-%-ный водный раствор KCl.

При увеличении концентрации ПАВ (без полимера) было обнаружено, что модуль упругости растет, так как растет плотность сетки зацеплений (уравнение 5), но вязкость и время релаксации начинают падать при концентрациях ПАВ выше 7 вес.%. Такой эффект объясняется образованием разветвлений в червеобразных мицеллах, что приводит к ускорению релаксационных процессов и падению вязкости. Таким образом, вязкость растворов червеобразных мицелл олеата калия без ГМ ПАА ограничена процессом образования разветвленных мицелл при высоких концентрациях ПАВ. Обнаружено, что совместная сетка ПАВ/полимер, содержащая 3 вес.% ПАВ и 1,5 вес.% ГМ ПАА4, обладает более высокими значениями вязкости и времени релаксации, чем могут обладать растворы ПАВ олеата калия без полимера.

Таким образом, ГМ ПАА является эффективной добавкой к сетке червеобразных мицелл ПАВ, позволяющей получить рекордные значения вязкости, превышающие значения для растворов червеобразных мицелл, ограниченные из-за образования разветвленных мицелл при больших концентрациях ПАВ.

Влияние температуры. Исследовано влияние температуры на изменение реологических свойств совместных сеток олеата калия (3 вес.%) и ГМ ПАА4 при увеличении количества последнего выше концентрации перекрывания клубков полимера (C^*) (рис.7). Показано, что при нагревании вязкость падает, как и у растворов мицелл без ГМ ПАА, что объясняется уменьшением длины червеобразных мицелл (уравнение 3). Но при любой температуре вязкость и модуль упругости растворов ПАВ/полимер существенно выше, чем у раствора ПАВ (рис.7). Зависимости вязкости от температуры описываются законом Аррениуса (рис.7):

$$\eta_0 = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

Обнаружено, что по мере увеличения концентрации ГМ ПАА4 энергия активации E_a совместной сетки медленно уменьшается (от 130 до 117 кДж/моль), что можно объяснить увеличением в сетке доли субцепей, образованных полимером, длина цепей которого не уменьшается при нагревании в отличие от червеобразных мицелл ПАВ. При этом энергия активации остается намного выше типичных значений для полуразбавленных растворов ГМ ПАА, так как физический гель, сшитый гидрофобными доменами, гораздо более устойчив к нагреванию. Даже при концентрации ГМ ПАА4 в 5 раз выше C^* (1,5 вес.%) энергия активации составляет 117 кДж/моль, а для растворов ГМ ПАА типичные значения 20-40 кДж/моль. Это показывает, что даже при $C=5C^*$ гидрофобные группы полимера взаимодействуют не друг с другом, а с мицеллами.

Однако при этом добавление ГМ ПАА позволяет увеличить диапазон температур, в котором раствор проявляет достаточно высокие вязкие свойства. Более того, сетки ПАВ/полимер сохраняют вязкоупругий отклик до более высоких температур, чем растворы мицелл без ГМ ПАА (рис.7б).

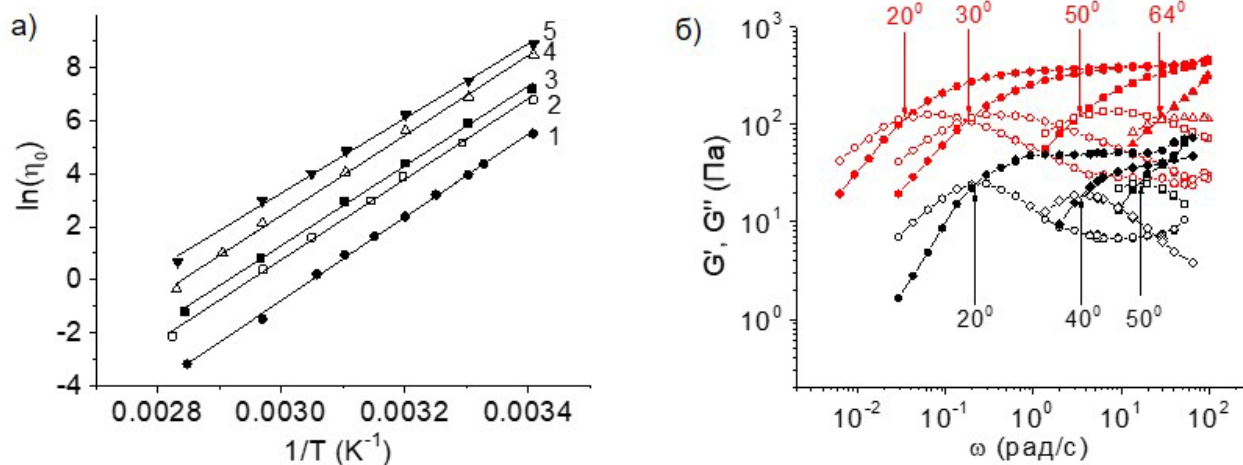


Рисунок 7. а) Зависимости вязкости η_0 от температуры, построенные в аррениусовских координатах, для совместных сеток, содержащих 3 вес.% олеата калия и разные концентрации ГМ ПАА4: 1 - 0 вес.%, 2 - 0,25 вес.%, 3 - 0,5 вес.%, 4 - 1 вес.%, 5 - 1,5 вес.%. Растворитель: 6 вес.%-ный водный раствор KCl. б) Частотные зависимости модулей накопления (закрашенные символы) и потерь (незакрашенные символы) для 3 вес.%-ного раствора олеата калия (черные символы) и совместной сетки, содержащей 3 вес.% олеата калия и 1,5 вес.% ГМ ПАА4 (1,5-C12/15АН), (красные символы) при разных температурах, указанных на рисунке.

Таким образом, показано, что в присутствии ассоциирующего полимера ГМ ПАА изменение вязкоупругих свойств совместных сеток с червеобразными мицеллами ПАВ при

нагревании хорошо согласуется с уменьшением средней длины мицелл. Полученные закономерности указывают на то, что даже при высоких концентрациях ГМ ПАА4 выше C^* гидрофобные группы полимера взаимодействуют преимущественно с червеобразными мицеллами ПАВ. При этом, несмотря на значительное падение вязкости растворов ПАВ/полимер при нагревании, они сохраняют вязкоупругие свойства до более высоких температур, так как добавление ассоциирующего полимера увеличивает вязкоупругие параметры сетки на порядки.

Восприимчивость к углеводородам. Для потенциального применения растворов ПАВ/полимер в составе жидкости для гидроразрыва пласта в нефтедобыче необходимо исследовать восприимчивость к углеводородам. Восприимчивость растворов червеобразных мицелл олеата калия к добавлению н-додекана, н-гептана и циклогексана была нами описана в главе 4.1. В данной части работы была исследована восприимчивость к углеводородам растворов ГМ ПАА и червеобразных мицелл олеата калия. В растворы с фиксированной концентрацией ГМ ПАА1 (0,5 вес.%) и разной концентрацией ПАВ добавляли углеводород н-додекан в избытке. После перемешивания избыток н-додекана выделялся в отдельную фазу сверху раствора ПАВ/полимер. Исследование раствора ПАВ/полимер показало, что н-додекан вызывает падение вязкости более чем на пять порядков, и вязкоупругий раствор становится жидкостью с вязкостью, близкой к вязкости воды (рис.8а).

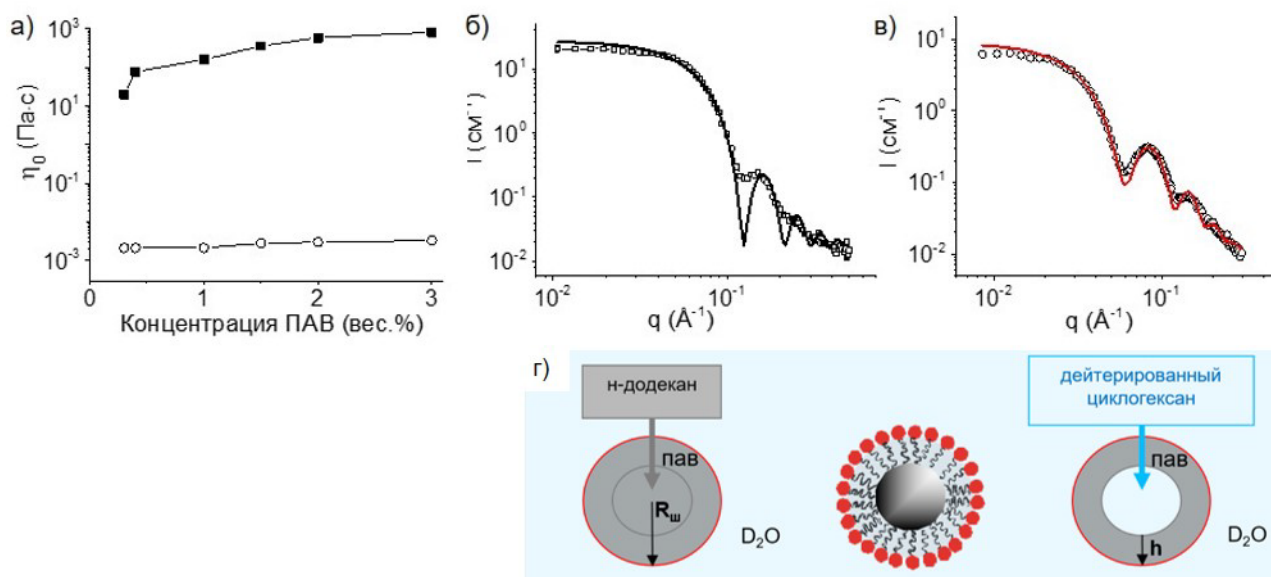


Рисунок 8. а) Зависимость вязкости растворов, содержащих ПАВ олеат калия и 0,5 вес.% ГМ ПАА1 (0,8-С12/15АН), от концентрации ПАВ до (круги) и после (квадраты) добавления избытка н-додекана при 20 °С. Растворитель: 6 вес.%-ный водный раствор КСl. б,в) Кривая МУРН для раствора, содержащего 3 вес.% олеата калия и 0,5 вес.% ГМ ПАА1 (0,8-С12/15АН), после добавления избытка н-додекана и ее аппроксимация форм-фактором шара с радиусом $R_{ш}=37$ Å (б) и после добавления избытка дейтерированного циклогексана и ее аппроксимация форм-фактором сферической оболочки с толщиной $h=18$ Å (в). г) Схематическое изображение капель микроэмульсии, стабилизированных молекулами ПАВ, при солюбилизации н-додекана (слева) и дейтерированного циклогексана (справа). Цвет соответствует контрасту рассеяния. Растворитель: 6 вес.%-ный раствор КСl в D $_2$ O.

Методом МУРН было исследовано изменение формы мицелл при добавлении н-додекана в раствор ПАВ/ГМ ПАА1. Контраст рассеяния от ГМ ПАА низкий по сравнению с рассеянием от ПАВ олеата калия и н-додекана, поэтому картину рассеяния определяют структуры, образованные ПАВ и углеводородом. Из рис.8б видно, что форма кривой рассеяния хорошо аппроксимируется форм-фактором шара с радиусом 37 Å, что существенно превышает длину молекулы ПАВ (19 Å). Можно полагать, что образуются капли микроэмульсии н-додекана, окруженные молекулами ПАВ (рис.8г). Для исследования структуры объектов в качестве солюбилизата использовали дейтерированный углеводород (дейтерированный циклогексан). Его плотность рассеяния существенно отличается от молекул ПАВ, и близка к плотности

рассеяния дейтерированной воды (растворителя), поэтому основной вклад в экспериментальную кривую будет вносить рассеяние от молекул ПАВ (рис.8г). Из рис.8в видно, что экспериментальная кривая для растворов ПАВ/ГМ ПАА1 после добавления дейтерированного углеводорода хорошо аппроксимируется форм-фактором сферической оболочки толщиной 18 Å. Толщина оболочки близка к длине молекулы ПАВ олеата калия (19 Å). Это означает, что образуются капли микроэмульсии, окруженные ПАВ. Таким образом, наблюдаемый эффект перехода от вязкоупругого раствора к низковязкой жидкости объясняется тем, что при добавлении углеводорода сетка зацеплений червеобразных мицелл и ГМ ПАА разрушается, поскольку мицеллы ПАВ сольбилизируют углеводород, и образуются сферические капли микроэмульсии. Можно полагать, что гидрофобные боковые цепи ГМ ПАА связываются с каплями микроэмульсии, а не друг с другом подобно тому, как было показано в литературе на примере взаимодействия ГМ ПАА со сферическими мицеллами и везикулами. Таким образом, сетки червеобразных мицелл ПАВ и ГМ ПАА обладают восприимчивостью к добавлению углеводородов.

Заключение. Были разработаны и исследованы адаптивные самоорганизующиеся сетки ГМ водорастворимого терполимера и червеобразных мицелл анионного ПАВ, обладающие высокими значениями вязкости и модуля упругости в широком диапазоне температур за счет полимерного компонента и восприимчивостью к углеводородам за счет мицеллярных цепей, что делает их перспективными для использования в технологии гидроразрыва в нефтедобыче при повышенных температурах.

ГЛАВА 5. НАНОКОМПОЗИТНЫЕ СЕТКИ ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ

Червеобразные мицеллы ПАВ придают растворам вязкоупругие свойства, которые характеризуются высокой восприимчивостью, благодаря чему они находят применение в разных практических приложениях. Но, как было показано в предыдущей главе и в литературном обзоре, для более широкого применения требуется повысить значения вязкости и упругости сетчатых структур, образованных нековалентными взаимодействиями. В связи с этим актуальной задачей является разработка новых подходов для модификации вязкоупругих свойств растворов червеобразных ПАВ, сохранив при этом их положительное свойство восприимчивости. Добиться этого можно путем введения в раствор новых компонентов, которые бы взаимодействовали червеобразными мицеллами так, чтобы сделать сетку мицеллярных цепей более «прочной».

Одним из современных активно развивающихся способов модификации мицеллярных сеток является введение наночастиц. В большинстве таких исследований были использованы частицы, имеющие такой же заряд, как и мицеллы, потому что в этом случае гораздо проще избежать фазового расслоения. Было показано, что добавление наночастиц в разбавленные растворы червеобразных мицелл придаёт системам вязкоупругость, а добавление частиц в полуразбавленные растворы, уже обладающие свойством вязкоупругости, приводит к увеличению вязкости, модуля упругости и времени релаксации. Было высказано предположение, что это может быть вызвано образованием физических сшивок между частицами и червеобразными мицеллами. Такие мягкие наноккомпозиты представляют собой новый класс самоорганизующихся сетчатых структур, многие фундаментальные закономерности в которых к моменту постановки задачи не были изучены. При этом использование функциональных нанонаполнителей представляется перспективным для получения мягких материалов с оригинальными свойствами.

Таким образом, задачей данной части диссертации было создание и исследование наноккомпозитных сеток червеобразных мицелл ПАВ с различными частицами, включая неорганические частицы, а также органические полимерные нанокристаллы. Объекты исследования были подобраны так, чтобы изучить влияние заряда и формы частиц, заряда и степени разветвленности мицелл, а также магнитного поля в случае внедренных магнитных

частиц. Также были исследованы двойные сетки червеобразных мицелл с полимерными частицами.

5.1 Нанокompозитные сетки червеобразных мицелл и магнитных частиц

Особый интерес представляет случай, когда добавляемые частицы придают сетке новые свойства, например, восприимчивость к магнитному полю. В связи с этим были исследованы мицеллярные сетки с внедренными магнитными частицами. Были использованы частицы, противоположно заряженные по отношению к мицеллам ПАВ. Можно полагать, что использование таких частиц перспективно, так как позволит обеспечить более сильное взаимодействие между компонентами. Чтобы получить сильный магнитный отклик, были выбраны частицы магнетита субмикронного размера (250 нм). В качестве ПАВ использовали катионное ПАВ эруцил бис-(гидроксиэтил)метиламмоний хлорид (ЭГАХ), которое образует червеобразные мицеллы микронной длины в присутствии соли KCl. Таким образом, в данной главе было изучено влияние добавления противоположно заряженных частиц магнетита на сетку червеобразных мицелл и магнитовосприимчивые свойства данной сетки.

Получены стабильные суспензии ПАВ/частицы при концентрациях ПАВ ЭГАХ выше 0,6 вес.%, соответствующих образованию сетки переплетенных линейных червеобразных мицелл, и при концентрациях магнетита от 0,4 до 15 вес.% (0,08-3 об.%). Чтобы обеспечить отрицательный заряд частиц pH раствора поддерживали равным 11.

Типичные графики, демонстрирующие изменение вязкости, модуля упругости и времени релаксации при добавлении частиц в растворы червеобразных мицелл ПАВ, представлены на рис.9а,б. Для сравнения приведены данные для растворов ПАВ без частиц. Из рис.9а,б видно, что исходный раствор ПАВ без частиц имеет довольно высокую вязкость η_0 (на 4 порядка больше, чем у воды) и ярко выраженное плато на частотной зависимости модуля накопления G' , указывающее на существование сетки длинных переплетенных мицеллярных цепей. В присутствии частиц суспензии продолжают демонстрировать реологическое поведение, характерное для сетки мицелл (рис.9а,б). Более того, частицы вызывают увеличение вязкости η_0 , значений модулей накопления G' и потерь G'' , а также времени релаксации. В соответствии с теоретическими предсказаниями мы предположили, что эти эффекты объясняются появлением дополнительных физических сшивок между частицами и мицеллами в результате слияния энергетически невыгодных концевых полусферических частей червеобразных мицелл со слоем ПАВ на поверхности частиц (Рис.9г). Адсорбция ПАВ на поверхности частиц была подтверждена ПЭМ, при этом показано, что количество адсорбированного ПАВ пренебрежимо мало по сравнению с общим количеством ПАВ в растворе.

Встраивание частиц магнетита в сетку червеобразных мицелл было подтверждено при помощи электронной микроскопии с использованием метода «замораживание-скалывание». На рис.9в,г представлены изображения раствора червеобразных мицелл ЭГАХ и суспензии ЭГАХ/частицы магнетита. В обоих образцах видны длинные переплетенные мицеллы ПАВ (желтые стрелки на рис.9в). В присутствии частиц видно, что мицеллы концами прикрепляются к поверхности частиц (красные стрелки на рис.9б), что приводит к образованию дополнительных физических сшивок в сетке. Преимущество данного метода в том, что наблюдаемые объекты находятся в одной плоскости в отличие от изображений крио-ЭМ, поэтому данный результат напрямую подтверждает образование сшивок.

Исследовано влияние концентрации частиц на вязкость η_0 и модуль накопления на плато (модуль упругости) G_0 . Наиболее выраженное повышение значений η_0 и G_0 наблюдается при относительно низких концентрациях частиц (до 0,3 об.%). При дальнейшем добавлении частиц вязкость увеличивается незначительно, а модуль упругости остается почти неизменным. Наблюдаемый эффект выхода на плато зависимости модуля упругости от концентрации частиц может быть объяснен связыванием всех концевых групп мицелл с частицами магнетита. Дальнейшее добавление частиц может вызывать только

перераспределение концевых групп мицелл между частицами (рис.9ж), что не должно влиять на количество эластически активных субцепей и на модуль упругости.

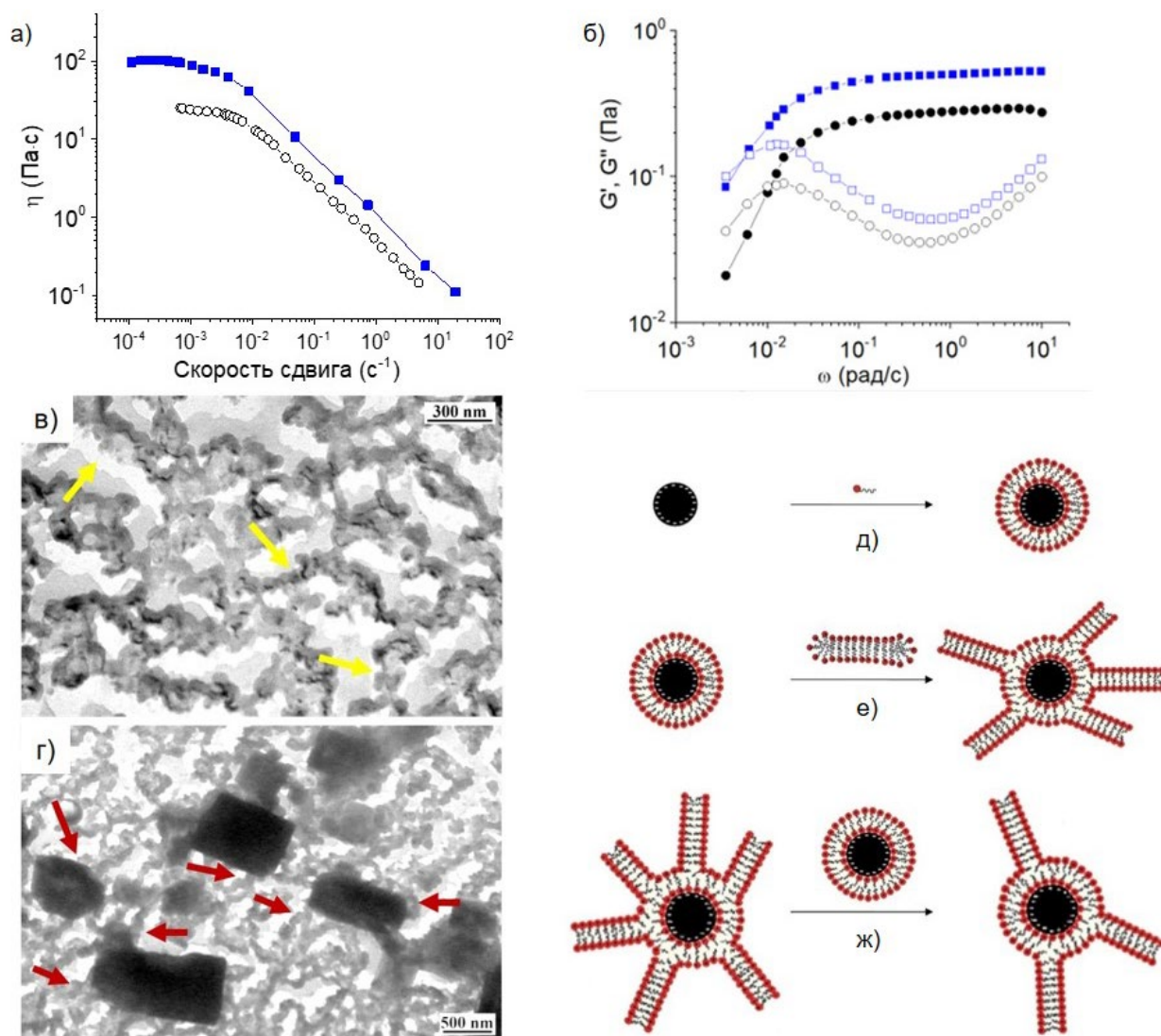


Рисунок 9. а) Зависимости вязкости η от скорости сдвига и б) частотные зависимости модуля накопления G' (заполненные символы) и модуля потерь G'' (незаполненные символы) для 0,6 вес.% растворов ПАВ ЭГАХ в присутствии 1,5 вес.% частиц магнетита (квадраты) и в отсутствие частиц (круги) при 20 °С. Растворитель: 1,5 вес.%-ный водный раствор КСl. в) Изображения структуры 0,6 вес.% водного раствора ЭГАХ и г) суспензии ЭГАХ/частицы магнетита с 0,02 об.% частиц, полученные при помощи электронной микроскопии с использованием метода «замораживание-скалывание». д-ж) Схематическое изображение слоя катионного ПАВ на поверхности отрицательно заряженных частиц магнетита (д), прикрепление энергетически невыгодных концевых частей мицелл к частицам путем слияния со слоем ПАВ на их поверхности (е) и перераспределение сшивок между частицами в отсутствие свободных концов мицелл (ж).

Таким образом, реологические данные показывают, что магнитные частицы вызывают увеличение вязкости, модуля упругости и времени релаксации. Изображения электронной микроскопии свидетельствуют о том, что это происходит из-за встраивания частиц в сетку переплетенных червеобразных мицелл в качестве физических сшивок в результате связывания энергетически невыгодных концевых частей мицеллярных цепей со слоем ПАВ на поверхности частиц. Обнаружено насыщение сетки частицами, когда большинство концевых групп мицелл прикрепляется к частицам. В этом случае модуль упругости перестает расти, а вязкость продолжает увеличиваться, но незначительно. Переплетенные червеобразные мицеллы ПАВ обеспечивают высокую устойчивость частиц к седиментации, поскольку они включаются в мицеллярную сетку в качестве физических сшивок.

Магнитовосприимчивые свойства вязкоупругих нанокомпозитных сеток. Для исследования магнитореологических свойств использовали суспензию, содержащую 0,6 вес.% катионного ПАВ ЭГАХ, образующего линейные червеобразные мицеллы, и 3 об.% частиц магнетита в присутствии 1,5 вес.% KCl. Относительно высокое количество частиц использовали, чтобы получить высокий отклик на магнитное поле. Данная суспензия была стабильна не менее 2 месяцев.

Рассмотрим влияние однородного магнитного поля на реологические свойства суспензий. В этих экспериментах магнитное поле прикладывали так, что силовые линии поля были направлены перпендикулярно направлению сдвиговой деформации. Из рис.10а видно, что в отсутствие поля динамические реологические свойства характерны для вязкоупругих растворов, тогда как в поле 0,2 кЭ уже наблюдается вязкопластичное поведение. При приложении напряжения ниже критического (предела текучести) образец не течет и ведет себя как упругое тело, т.е. модуль накопления G' не зависит от времени воздействия и намного выше модуля потерь G'' при всех исследуемых частотах. При этом значение модуля упругости G_0 увеличивается на два порядка.

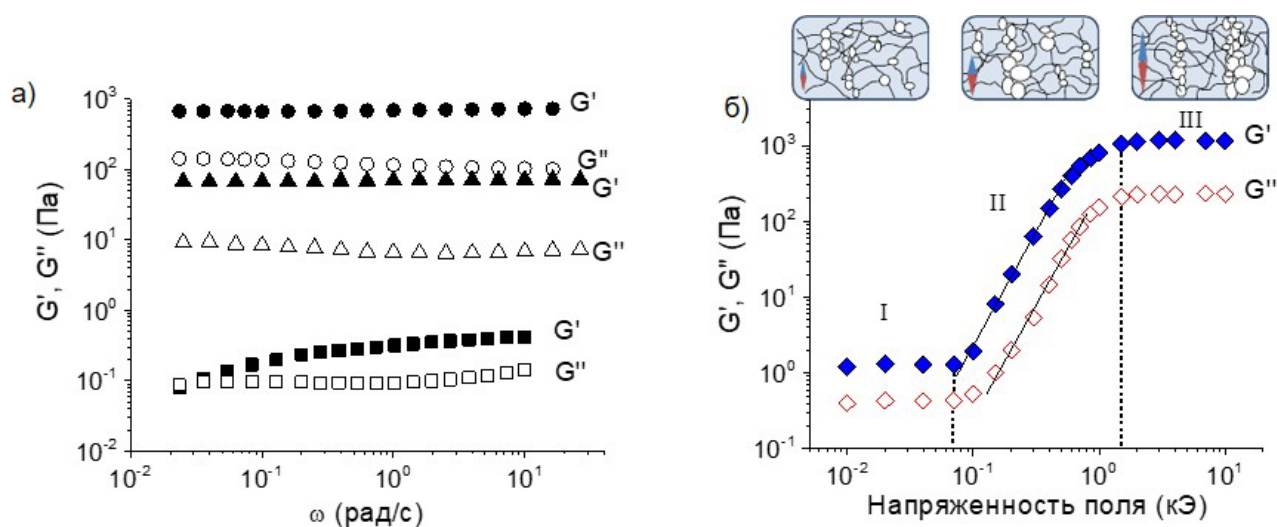


Рисунок 10. а) Частотная зависимость модулей накопления G' (заполненные символы) и потерь G'' (незаполненные символы) при разных напряженностях магнитного поля: 0,2 кЭ (треугольники), 2 кЭ (круги) и без поля (квадраты) для суспензии, содержащей 3 об.% частиц магнетита и 0,6 вес.% ПАВ ЭГАХ. Растворитель: 1,5 вес.%-ный водный раствор KCl. б) Влияние напряженности магнитного поля H на модули накопления G' (заполненные символы) и потерь G'' (незаполненные символы) той же суспензии. Схематическое изображение изменения структуры при возрастании напряженности однородного магнитного поля. Стрелки указывают направление силовых линий магнитного поля.

Эти эффекты можно объяснить следующим образом. При приложении внешнего магнитного поля частицы приобретают магнитный дипольный момент и притягиваются друг к другу так, что объединяются в цепочечные (или более толстые колончатые) структуры вдоль силовых линий поля (рис.10б). Поскольку линии поля перпендикулярны направлению приложенного напряжения сдвига, такие агрегаты из частиц препятствуют течению суспензии, что было показано для классических магнитореологических жидкостей, где магнитные частицы были диспергированы в ньютоновских жидкостях или полимерных растворах.

Обнаружено, что в магнитном поле при формировании цепочечных структур частиц значения модуля накопления и модуля потерь суспензии не зависят от амплитуды деформации в необычно широком диапазоне до десятков процентов, что объясняется упругим вкладом сетки червеобразных мицелл ПАВ, связанных с частицами.

Эволюция динамических модулей G' и G'' при постепенном увеличении напряженности магнитного поля с 0,01 кЭ до 10 кЭ проиллюстрирована на рис.10б. Видно, что графики как

для G' , так и для G'' показывают довольно похожие S-образные кривые роста. На каждой кривой можно выделить три участка: начальный медленный рост (область I), за которым следует резкий подъем (область II) и плато (область III). В области I модули лишь незначительно увеличиваются с магнитным полем. В этой области частицы слабо намагничиваются и поэтому не могут образовывать длинные вытянутые агрегаты, которые могут значительно влиять на динамические модули. Когда напряженность поля достигает 0,07 кЭ, оба модуля начинают резко возрастать (область II). Такое выраженное усиление реологических свойств обусловлено образованием длинных цепочечных структур, что становится возможным, когда магнитные силы начинают преодолевать взаимодействия сетка-частицы. Отметим, что частицы, встроенные в сетку мицелл, начинают формировать цепочечные структуры при довольно низких значениях напряженности поля, сопоставимых с таковыми в суспензиях магнетита в низковязких жидкостях. Это указывает на то, что сетка мицелл не ограничивает перемещение частиц, так как мицеллы и сшивки с частицами регулярно разрываются и восстанавливаются. В области II увеличение G' и G'' с напряженностью магнитного поля H происходит по одинаковому степенному закону: $G' \sim H^{3,0 \pm 0,2}$ и $G'' \sim H^{3,0 \pm 0,2}$. Подобное сильное увеличение G' наблюдалось в суспензиях субмикронного магнетита. Это было связано с объединением цепочечных агрегатов в более толстые колончатые. При магнитном поле 1,5 кЭ модули G' и G'' выходят на насыщение (область III). Это указывает на насыщение намагниченности частиц таким образом, что дальнейшее увеличение напряженности поля не влияет на цепные/колончатые структуры. Наибольшие значения модуля накопления G' сопоставимы со значениями, наблюдаемыми в низковязких магнито-реологических жидкостях с субмикронными частицами магнетита той же концентрации, что указывает на то, что перестраиваемая сетка червеобразных мицелл не препятствует образованию структур их намагниченных частиц.

Заключение. Были разработаны самособирающиеся нанокомпозитные сетки, сочетающие в себе адаптивные свойства наполнителя (частиц магнетита) и матрицы (переплетенных червеобразных мицелл). Показано, что сетка переплетенных червеобразных мицелл ПАВ является перспективной матрицей для получения магнитовосприимчивых вязкоупругих жидкостей. Они могут найти применение в качестве демпфирующего или амортизационного материала.

5.2. Нанокомпозитные сетки червеобразных мицелл и наночастиц глины

5.2.1. Нанокомпозитные сетки червеобразных мицелл и нанотрубок глины

В данной части использовали нанотрубки природной глины НТГ в качестве нанонаполнителя для сетки переплетенных червеобразных мицелл катионного ПАВ ЭГАХ в присутствии соли KCl. Нанотрубки галлуазита представляют собой доступный природный биосовместимый наноматериал, который широко применяется для создания полимерных нанокомпозитных гелей. Кроме того, НТГ могут быть использованы в качестве наноконтейнера для пролонгированного высвобождения различных веществ. Нами впервые использованы НТГ для создания мягких нанокомпозитов на основе червеобразных мицелл ПАВ. Одной из задач было исследование влияния заряда частиц на свойства нанокомпозитных сеток. Величину заряда поверхности НТГ варьировали путем изменения pH, при этом заряд ПАВ ЭГАХ от pH не зависел.

Стабильность суспензий. Суспензии ПАВ/НТГ готовили при концентрациях НТГ значительно ниже порога перколяции нанотрубок. Показано, что при pH в диапазоне от 4 до 9 суспензии стабильны в широком диапазоне концентраций НТГ и ПАВ, при этом концентрации ПАВ соответствовали образованию сетки переплетенных линейных червеобразных мицелл.

Реологические свойства. На рис.11а показано влияние НТГ на модули накопления и потерь суспензий. Видно, что добавление 0,05 об.% НТГ к раствору червеобразных мицелл приводит к увеличению диапазона частот упругого отклика ($G' > G''$). Добавление 0,2 об.% НТГ увеличивает модуль накопления G' и уменьшает модуль потерь G'' так, что G' становится

больше, чем G'' при всех исследуемых частотах, т.е. значительно увеличивается время релаксации (рис.11а). Наблюдаемое влияние НТГ на динамические модули можно объяснить взаимодействием мицелл с нанотрубками через слияние торцевых частей мицелл со слоем ПАВ на поверхности нанотрубок, что приводит к образованию физических сшивок (рис.11г,д). Это препятствует рептации мицелл и, следовательно, увеличивает время релаксации. Образование физических сшивок вызывает эффективное удлинение и/или сшивание мицелл, поэтому даже относительно короткие мицеллы будут участвовать в образовании сетки за счет сшивок с НТГ микронной длины, что приводит к увеличению времени релаксации на порядки.

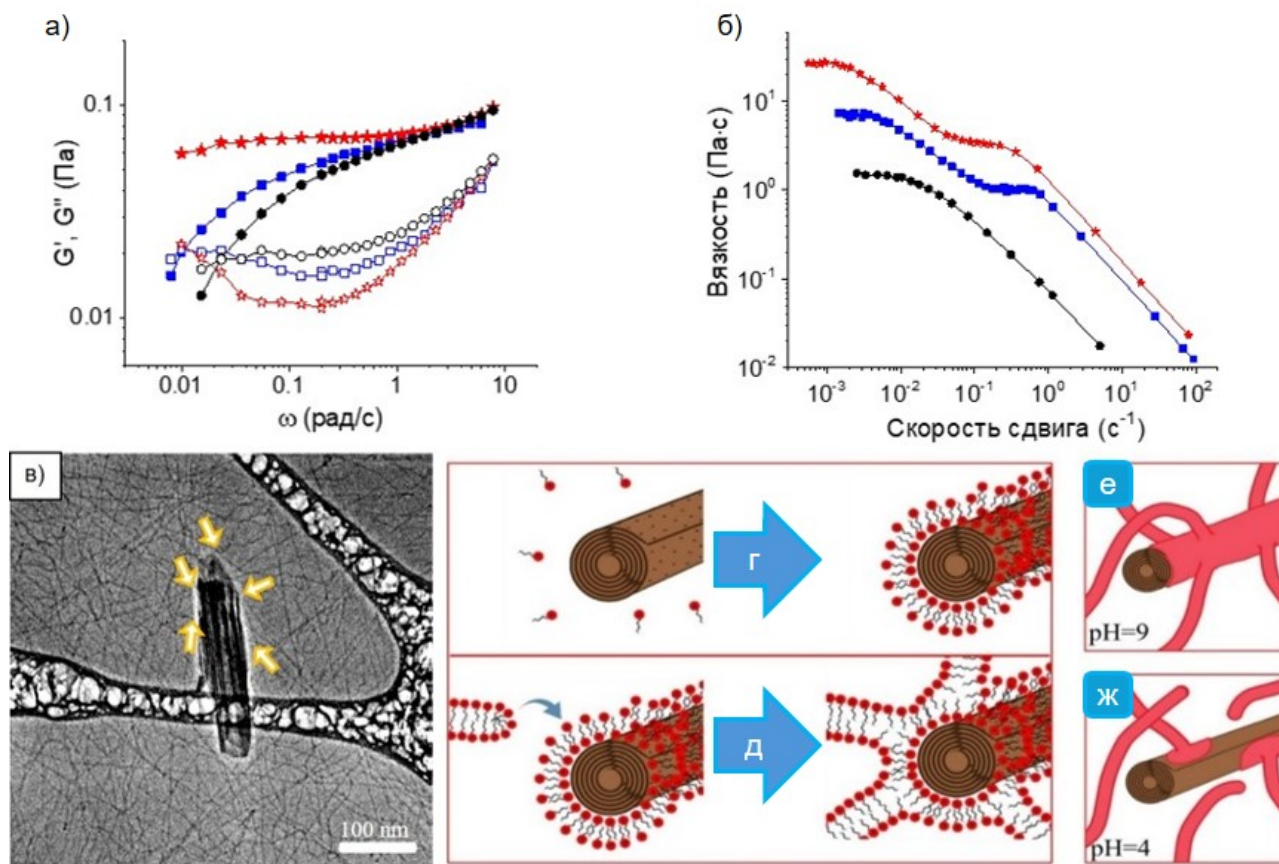


Рисунок 11. а,б) Частотные зависимости модулей накопления G' (заполненные символы) и потерь G'' (незаполненные символы) (а) и зависимости вязкости от скорости сдвига (б) для 0,3 вес.-%-ных растворов ПАВ ЭГАХ при различных концентрациях НТГ: 0 об.-% (круги), 0,05 об.-% (квадраты), 0,2 об.-% НТГ (звезды). Растворитель: 2 вес.-%-ный водный раствор KCl, pH 7,5. в) Изображение крио-ЭМ суспензии, содержащей 0,3 вес.-% ПАВ ЭГАХ и 0,05 об.-% НТГ. г) Схематическое изображение адсорбции молекул ПАВ на противоположно заряженной поверхности НТГ, д) образования физических сшивок в результате слияния торцевых частей червеобразных мицелл ПАВ со слоем ПАВ на поверхности НТГ. е) Схематическое изображение образования многофункциональной физической сшивки НТГ в сетке мицелл при pH = 9. ж) Схематическое изображение снижения функциональности сшивки из-за низкой адсорбции ПАВ на поверхности НТГ при pH = 4.

На рис.11б показано, что добавление НТГ увеличивает вязкость η_0 раствора ПАВ более чем на порядок. Более того, НТГ вызывают появление еще одного плато на зависимости вязкости от скорости сдвига. Зависимости вязкости от скорости сдвига с двумя областями степенного падения и двумя плато являются оригинальным свойством системы червеобразных мицелл и НТГ, которое ранее не наблюдалось ни в одном нанокомпозите на основе червеобразных мицелл ПАВ. В то же время плато вязкости между двумя степенными падениями наблюдали в полимерных суспензиях с частицами глины. На основе этих данных можно предположить, что первая область степенного падения вязкости (при скоростях сдвига ниже промежуточного плато) соответствует ориентации НТГ вдоль направления течения. Промежуточное плато вязкости может представлять собой стабильное состояние системы,

когда все НТГ ориентированы, а червеобразные мицеллы - нет. Вторая область падения вязкости (при скоростях сдвига выше промежуточного плато) может соответствовать выпрямлению и ориентации червеобразных мицелл вдоль направления течения (классическое объяснение падения вязкости в растворах червеобразных мицелл). Сравнение индексов течения (наклонов зависимостей) подтверждает эту гипотезу. Такие необычные зависимости вязкости от скорости сдвига обеспечивают высокие значения при скоростях сдвига $10\text{--}100\text{ с}^{-1}$, что требуется для жидкостей гидроразрыва пласта в нефтедобыче. В нашей работе была показана восприимчивость нанокомпозитных сеток к добавлению углеводорода, необходимая для данного практического применения. Сетки червеобразных мицелл и НТГ разрушаются при добавлении н-додекана (1 вес.%), и вязкость падает практически до вязкости воды ($0,001\text{ Па}\cdot\text{с}$).

Таким образом, НТГ образуют стабильные суспензии с червеобразными мицеллами противоположно заряженного ПАВ ЭГАХ и вызывают значительное повышение вязкости и времени релаксации, что объясняется образованием физических сшивок между компонентами.

Влияние заряда нанотрубок. Заряд нанотрубок галлуазита изменяется в зависимости от pH среды. Силанольные группы Si-OH на их поверхности приобретают отрицательный заряд при депротонировании при повышении pH, а группы Al-OH , представленные преимущественно на внутренней поверхности и краях, получают положительный заряд при протонировании при снижении pH. Измерения поверхностного дзета-потенциала показали, что для исследуемых нанотрубок изоэлектрическая точка составляет около 3,1.

По результатам ТГА получено, что количество ПАВ, адсорбированного на НТГ, растет с увеличением pH пропорционально величине заряда НТГ из-за увеличения электростатического притяжения между компонентами (рис.12а).

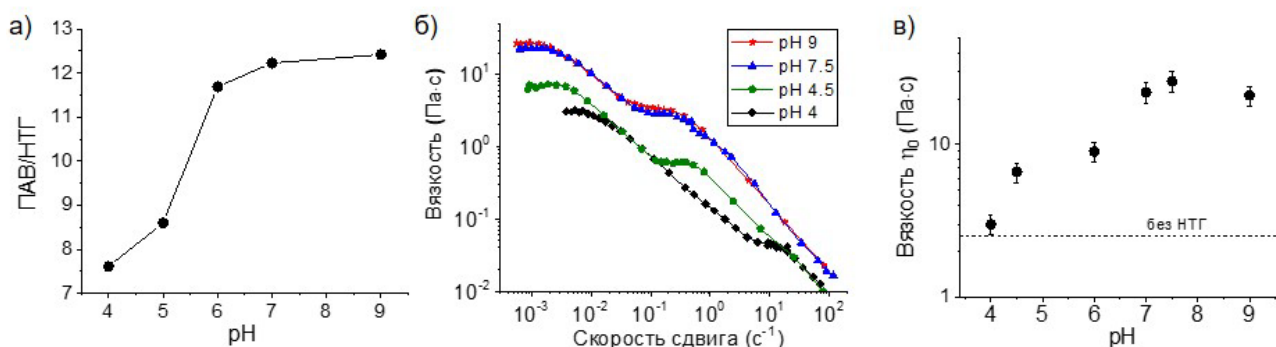


Рисунок 12 а) Зависимость отношения массы адсорбированного ПАВ ЭГАХ к массе НТГ в процентах от pH. б) Зависимость вязкости от скорости сдвига при разных pH для суспензии (в), содержащей 0,3 вес.% ПАВ ЭГАХ и 0,2 об.% НТГ. в) Зависимость вязкости η_0 от pH для той же суспензии. Растворитель: 2 вес.-%-ный водный раствор KCl.

Получены зависимости вязкости от pH (рис.12б,в). Увеличение вязкости η_0 при увеличении pH хорошо коррелирует с ростом количества ПАВ, адсорбированного на НТГ. Такая корреляция выявлена впервые для систем червеобразных мицелл и наночастиц. Этот результат говорит в пользу гипотезы о том, что мицеллы взаимодействуют с нанотрубками через слой ПАВ, адсорбированный на их поверхности. Более рыхлый адсорбционный слой приводит к ослаблению взаимодействий с мицеллами, что приводит к уменьшению числа сшивок ПАВ/НТГ и/или к снижению их прочности (рис.11е,ж).

Получены зависимости вязкости от pH (рис.12б,в). Увеличение вязкости η_0 при увеличении pH хорошо коррелирует с ростом количества ПАВ, адсорбированного на НТГ. Такая корреляция для нанокомпозитных сеток червеобразных мицелл и наночастиц выявлена впервые. Этот результат говорит в пользу гипотезы о том, что мицеллы взаимодействуют с нанотрубками через слой ПАВ, адсорбированный на их поверхности. Более рыхлый

адсорбционный слой приводит к ослаблению взаимодействий с мицеллами, что приводит к уменьшению числа сшивок ПАВ/НТГ и/или к снижению их прочности (рис.11е,ж).

Заключение. Созданы и исследованы нанокомпозитные сетки на основе червеобразных мицелл ПАВ и нанотрубок природной глины галлуазит, восприимчивые к рН за счет изменения заряда поверхности частиц, который влияет на их взаимодействие с мицеллами. Это первое экспериментальное наблюдение влияния заряда наночастиц на реологические свойства нанокомпозитных сеток на основе червеобразных мицелл ПАВ.

5.2.2. Нанокомпозитные сетки смешанных червеобразных мицелл и нанопластин глины

В данной части работы были исследованы нанокомпозитные сетки с нанопластинами глины. К моменту постановки задачи сетки червеобразных мицелл с нанопластинами не были изучены. Были поставлены задачи исследования влияния заряда и степени разветвленности мицелл на свойства нанокомпозитных сеток. Для создания червеобразных мицелл различной структуры были выбраны смеси цвиттерионного ПАВ олеиламидопропилдиметил карбоксибетаина (ОАПБ) и анионного ПАВ додецилсульфата натрия (ДСН). В качестве нанопластин использовали отрицательно заряженные наночастицы глины бентонит. Согласно литературе, выбранное цвиттерионное ПАВ образует червеобразные мицеллы без добавок, а добавление анионного ПАВ позволяет получить разветвленные мицеллы. Смешанные мицеллы выбранных ПАВ ранее не были исследованы.

Получены стабильные суспензии в широком диапазоне концентраций компонентов, при этом концентрация ПАВ соответствовала полуразбавленному режиму, а концентрация нанопластин была ниже концентрации перекрывания частиц. Суспензии были стабильны, по крайней мере, в течение одного года.

Методом ПЭМ показано, что средний диаметр нанопластин глины составлял около 100 нм (толщина одной пластины около 1 нм). Данные рентгеновской дифракции показали увеличение расстояния между нанопластинами в тактоидах от 1,30 нм до 1,36 нм, указывая на то, что часть ПАВ абсорбируется в межплоскостное пространство. Согласно данным ТГА и элементного анализа, на 1 г наночастиц глины адсорбируется 0,01 г ПАВ, что незначительно по отношению к общему количеству ПАВ в суспензиях. Относительно слабое взаимодействие между выбранными нанопластинами и ПАВ объясняется зарядом выбранных веществ.

Реологические свойства. Показано, что добавление нанопластин глины к раствору червеобразных мицелл ПАВ приводит к тому, что диапазон упругого отклика ($G' > G''$) становится настолько широким (рис.13а), что частота пересечения кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ ω_c оказывается вне исследуемого диапазона частот. На рис.13а показано, что при добавлении нанопластин модуль потерь (G'') уменьшается по сравнению с модулем накопления (G'). Это может быть связано с большим количеством сшивок мицелла-нанопластины и/или высокой прочностью сшивок. Мы предположили, что сшивки, как и сами червеобразные мицеллы должны иметь время жизни – интервал времени между последовательными обратимыми разрывами сшивки. Таким образом, увеличение прочности сшивки означает увеличение времени ее жизни.

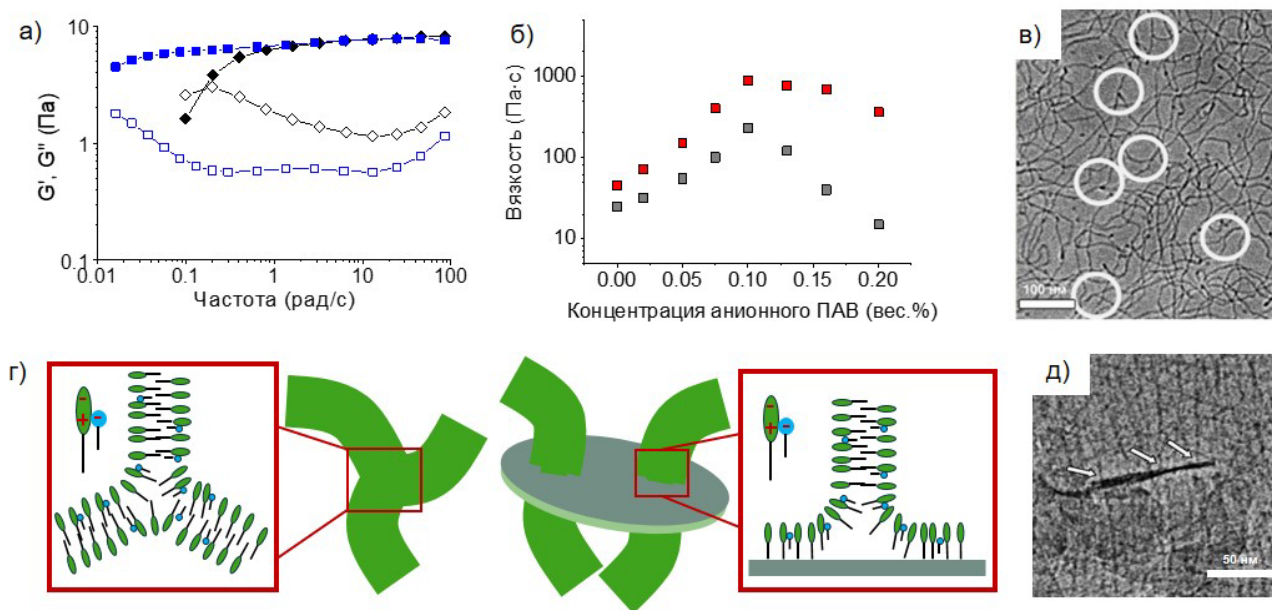


Рисунок 13. а) Частотные зависимости модулей накопления G' (заполненные символы) и потерь G'' (незаполненные символы) для растворов, содержащих 2 вес.% ОАПБ и 0,16 вес.% ДСН в отсутствие (ромбы) и в присутствии 0,1 вес.% нанопластин глины (квадраты). б) Зависимости вязкости η_0 от концентрации анионного ДСН в смеси с 2 вес.% цв-ОАПБ в отсутствие (серые символы) и в присутствии 0,1 вес.% нанопластин (красные символы). в) Крио-ЭМ изображение разветвленных червеобразных мицелл в растворе, содержащем 2 вес.% цв-ОАПБ и 0,1 вес.% ДСН. г) Схематическое изображение ветвления смешанной червеобразной мицеллы цв-ОАПБ и ДСН (слева) и физической сшивки червеобразной мицеллы и нанопластины глины (справа). д) Изображение крио-ЭМ нанокompозитной сетки, содержащей 2 вес.% цв-ОАПБ и 0,1 вес.% ДСН и 0,1 вес.% нанопластин глины. Стрелки показывают места прикрепления мицелл к нанопластинам.

Исследованы зависимости вязкости η_0 растворов смешанных червеобразных мицелл от количества анионного ПАВ в них (рис.13б). Показано, что вязкость η_0 проходит через максимум при увеличении содержания ДСН. Увеличение η_0 связано с ростом червеобразных мицелл в длину, тогда как дальнейшее падение η_0 объясняется разветвлением мицелл. В оболочке мицелл цвиттерионного ПАВ существует диполь-дипольное отталкивание, препятствующее сближению головок друг с другом. Добавленные молекулы анионного ПАВ располагаются между положительно заряженными фрагментами цвиттерионных головок, тем самым экранируя отталкивание, что было показано в литературе для подобных мицелл.

Рис.13б показывает, что нанопластины не влияют на положение максимума вязкости, следовательно, не влияют на переход от линейных мицелл к разветвленным. В то же время для линейных мицелл обнаружено слабое увеличение вязкости, а для разветвленных мицелл значительно более сильное. В литературе при достижении области разветвленных мицелл эффект наночастиц пропадал. В настоящей работе мы впервые продемонстрировали, что выраженное влияние наночастиц на вязкость и время релаксации может происходить и в сетках разветвлённых мицелл. Показано, что исследуемые сетки без нанопластин глины и сшитые нанопластинами обладают восприимчивостью к добавлению углеводов (н-додекана и н-гептана), т.е. разрушаются до состояния раствора с вязкостью воды.

Структура сеток. Для объяснения эффектов исследовали структуру сеток с помощью крио-ЭМ. Данные подтвердили образование сетки линейных червеобразных мицелл в растворах цвиттерионного ПАВ и разветвленных мицелл при добавлении анионного ПАВ (рис.13в). Точки ветвления, имеющие тройные пересечения, (Y-образные точки) указаны на рис.13в кругами. На рис.13д показано, что червеобразная структура мицелл сохраняется при добавлении нанопластин глины. Видно, что частицы глины идеально встраиваются в сетку мицелл без деформации сетки, хотя размер частиц больше, чем расстояние между мицеллами.

Мицеллы образуют физические сшивки, торцами прикрепляясь к поверхности нанопластин (обозначено стрелками).

Образование физической сшивки происходит путем слияния полусферических торцевых частей червеобразных мицелл со слоем ПАВ, адсорбированным на поверхности частицы. Однако в исследуемой системе эффект нанопластин глины становится более выраженным, когда мицеллы разветвляются. Такое поведение довольно неожиданно, потому что в этих условиях количество мицеллярных торцевых концов, доступных для взаимодействия с наночастицами, должно уменьшаться. Было сделано предположение, что наличие двух ПАВ обеспечивает оптимальную упаковку ПАВ в точках прикрепления мицелл к поверхности частиц, что приводит к их более высокой стабильности (большему времени жизни). В области соединения мицелл и нанопластин гидрофильные группы ПАВ должны быть плотно упакованы из-за высокой обратной кривизны поверхности зоны сшивки (рис.13г). Обратим внимание, что кривизна поверхности в области соединения мицелл и наночастиц близка к кривизне поверхности в области ветвления мицеллы (рис.13г). Поэтому в условиях, благоприятных для образования ветвлений, сшивка мицеллы с нанопластиной глины становится также благоприятной, что приводит к увеличению времени ее жизни.

Заключение. Разработаны нанокомпозитные сетки на основе линейных и разветвленных переплетенных червеобразных мицелл, сшитых нанопластинами глины бентонита. Наиболее сильное влияние наночастиц глины наблюдалось для разветвленных червеобразных мицелл, которые образуются при более высоком содержании анионного ПАВ. Мы полагаем, что причина этого эффекта заключается в способности анионного ПАВ экранировать отталкивание между цвиттерионными головками основного ПАВ, тем самым способствуя образованию плотно упакованных поверхностностей обратной кривизны, которые необходимы для образования как ветвлений мицелл, так и сшивок мицелла-нанопластина.

5.3. Нанокомпозитные сетки червеобразных мицелл ПАВ и полимерных нанокристаллов

Несмотря на многолетние исследования, оставалась нерешенной задача создания устойчивых к нагреванию адаптивных сеток на основе червеобразных мицелл ПАВ. Сложность задачи связана с тем, что длина мицелл значительно уменьшается при увеличении температуры, вызывая падение вязкости. Это ограничивает практическое применение червеобразных мицелл в качестве загустителей во многих отраслях промышленности. Для решения этой проблемы перспективным является внедрение в сетку червеобразных мицелл сетки из органических полимерных наночастиц, например, нанокристаллов хитина (наностержней), которая упрочняется при нагревании. Создание двухкомпонентных сеток восприимчивых червеобразных мицелл и органических полимерных частиц – новое направление в создании адаптивных сеток, в котором публикации начали появляться только в последние 3-4 года. Для создания червеобразных мицелл использовали катионное ПАВ цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) и гидротропную соль салицилат натрия (NaSal).

Влияние концентрации нанокристаллов хитина. Получены стабильные суспензии положительно заряженных нанокристаллов α -хитина в растворе червеобразных мицелл. Мицеллы были слабозаряжены либо не заряжены, так как соотношение ПАВ и соли было близко к эквимольному, а ионы соли за счет гидрофобной части адсорбировались на поверхность мицелл. При добавлении нанокристаллов хитина в сетку червеобразных мицелл вязкость и модуль упругости немонотонно возрастали. При концентрациях хитина ниже 0,4 вес. % наблюдалось небольшое увеличение вязкости и модуля упругости, а при более высокой концентрации - резкое возрастание (рис.14а). При добавлении 1,4 вес.% нанокристаллов вязкость при малых скоростях сдвига возрастает более чем на порядок по сравнению с вязкостью раствора мицелл без хитина, а модуль упругости увеличивается до 28 Па, что в 7 раз выше значения для раствора червеобразных мицелл. Мы предположили, что резкое

возрастание вязкости и модуля упругости может быть связано с образованием перколяционной сетки нанокристаллов.

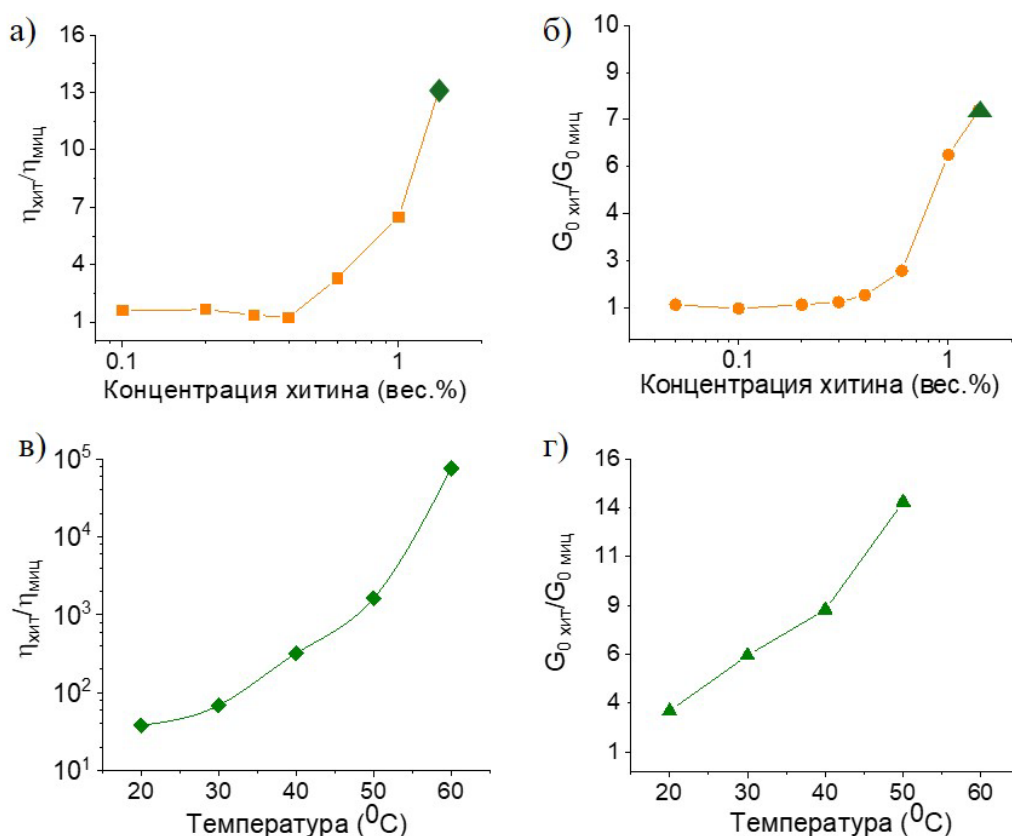


Рисунок 14. а) Отношение $\eta_{хит}/\eta_{миц}$ значения эффективной вязкости при малой скорости сдвига ($0,002 \text{ c}^{-1}$) для сеток мицелл с хитином $\eta_{хит}$ к значению для растворов сравнения без хитина $\eta_{миц}$ как функция концентрации добавленного хитина в сетку червеобразных мицелл, содержащих 1 вес.% ЦТАБ и 0,44 вес.% NaSal. б) Отношение $G_{0 хит}/G_{0 миц}$ значения модуля упругости для сеток мицелл с хитином $G_{0 хит}$ к значению для растворов сравнения без хитина $G_{0 миц}$ как функция концентрации добавленного хитина в ту же сетку мицелл. Температура 30°C . в) Отношение эффективных вязкостей $\eta_{хит}/\eta_{миц}$ при малой скорости сдвига ($0,002 \text{ c}^{-1}$) для сеток мицелл с 1,4 вес.% хитина $\eta_{хит}$ к значению для раствора без хитина $\eta_{миц}$ (отмечены на рис.а,б зелеными точками) как функция температуры. б) Отношение $G_{0 хит}/G_{0 миц}$ как функция температуры для тех же образцов.

На изображениях крио-ЭМ и криоэлектронной томографии обнаружены фибриллоподобные агрегаты нанокристаллов, образующие перколяционную сетку (рис.15а,б,е). Толщина агрегатов составляет в среднем около 60 нм, и в поперечном сечении количество нанокристаллов можно оценить в несколько десятков (толщина одного нанокристалла 10 нм). С учетом масштаба полученных изображений длина наблюдаемых агрегатов не менее микрометра, т.е. в несколько раз больше длины отдельного нанокристалла (200 нм). Внутри агрегатов нанокристаллы, в основном, сонаправлены, поскольку параллельная ориентация стержней энергетически более выгодна. Мы полагаем, что агрегации нанокристаллов хитина способствует адсорбция NaSal, которая уменьшает отталкивание между нанокристаллами. Методами ТГА, ДСК и УФ-спектроскопии показано, что анионы салицилата адсорбируются на положительно заряженную поверхность нанокристаллов в количестве равном числу заряженных групп на ней, при этом адсорбция одноименно заряженных молекул ЦТАБ не обнаружена.

Криоэлектронная микроскопия и томография позволили визуализировать структуру линейных червеобразных мицелл ЦТАБ/NaSal, образующих сетку зацеплений внутри перколяционной сетки агрегатов хитина (рис.15). Обнаружены физические сшивки между мицеллами и нанокристаллами, образованные путем латерального прикрепления

значительных участков (30-50 нм) червеобразных мицелл к поверхности нанокристаллов (рис.15в,г,е,ж). Такое многоточечное прикрепление может быть обеспечено относительно большой персистентной длиной мицеллы (40 нм). Образование сшивки может быть выгодно благодаря гидрофобным взаимодействиям мицелл с ионами салицилата, адсорбированными на поверхности наночастицы. Обнаруженные сшивки принципиально отличаются от физических сшивок между неорганическими частицами и мицеллами, которые образуются посредством прикрепления торца мицеллы к слою ПАВ на поверхности наночастицы. Мы полагаем, что отличие может быть связано с тем, что ПАВ не адсорбируется на поверхность полимерных наночастиц хитина.

Влияние температуры. Для исследования были выбраны суспензии, содержащие 1,4 вес.% хитина, где формируются двойные сетки. Для сравнения были изучены закономерности изменения свойств растворов червеобразных мицелл без хитина. Показано, что при нагревании от 20 до 60 °С растворов червеобразных мицелл (без нанокристаллов) вязкость и время релаксации падают на порядки, модуль упругости уменьшается, что в итоге приводит к потере вязкоупругости при 60 °С. Вязкость такого раствора составляет 0,05 Па·с. Это типичное поведение растворов, содержащих сетку зацеплений червеобразных мицелл. Оно объясняется уменьшением средней длины червеобразных мицелл, как было показано выше.

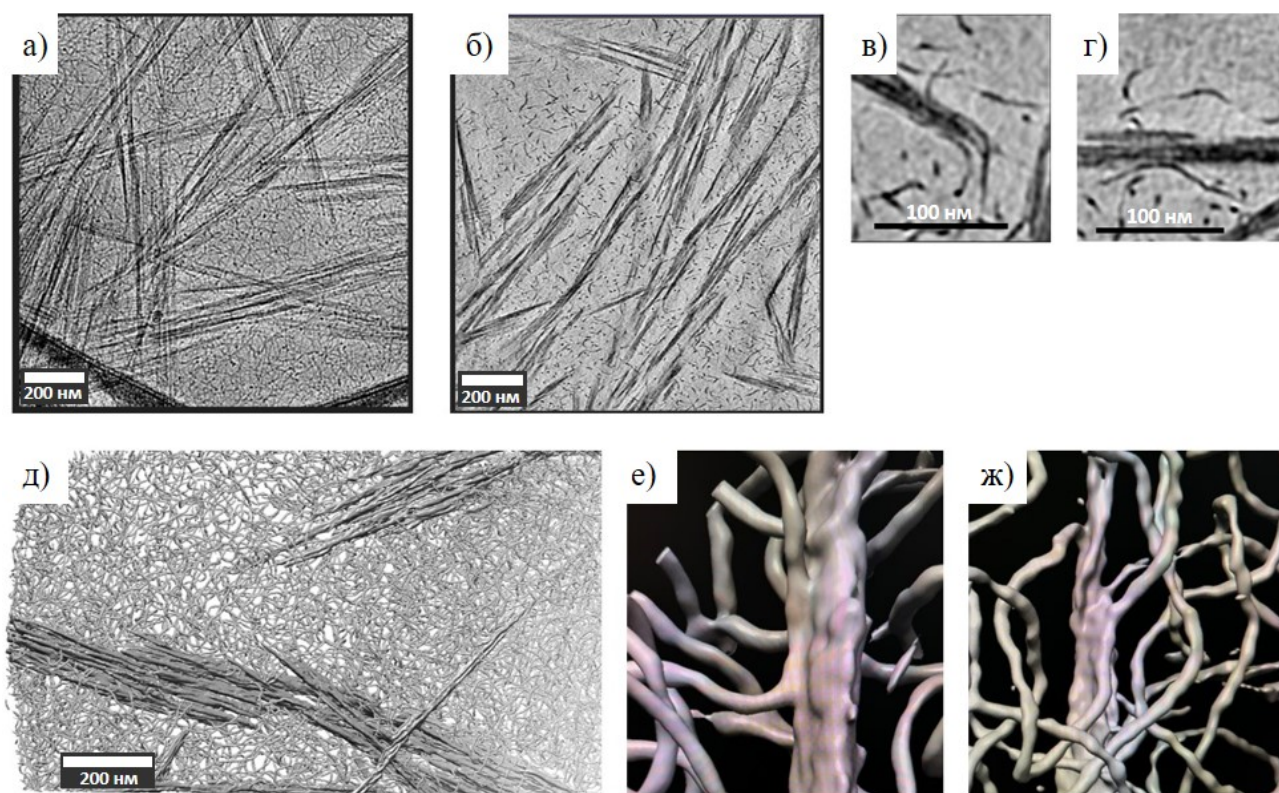


Рисунок 15. а) Изображение сетки нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл ПАВ, полученное при помощи крио-ЭМ. б) «Томографический срез» этой сетки. в,г) Увеличенные изображения физических сшивок на «томографическом срезе». д) Сегментированное изображение изоповерхности сетки хитина и червеобразных мицелл, полученные при помощи криоэлектронной томографии. е,ж) Увеличенные изображения изоповерхности областей образования физических сшивок мицелл и хитина. Результаты для суспензии, содержащей 1 вес.% хитина, 1 вес.% ЦТАБ и 0,44 вес.% NaSal при 20 °С.

Для суспензий, содержащих 1,4 вес.% нанокристаллов хитина, обнаружено принципиально иное реологическое поведение при нагревании. При увеличении температуры от 20 °С до 50 °С вязкость при малых скоростях сдвига и модуль упругости суспензии возрастают в 2 раза. При высоких частотах можно наблюдать максимум на частотных зависимостях модуля потерь $G''_{\text{макс}}$, характеризующий время релаксации сетки червеобразных мицелл. При повышении температуры $G''_{\text{макс}}$ смещается в сторону более высоких частот,

аналогично случаю червеобразных мицелл без хитина, что объясняется уменьшением средней длины мицелл. Но при этом при низких частотах для суспензии с хитином не наблюдается пересечение модулей, что указывает на упругий отклик суспензии даже при больших временах воздействия. Полученные данные свидетельствуют о том, что для суспензий с хитином на высоких частотах упругий отклик представляет собой комбинацию вклада перколяционной сетки нанокристаллов и переплетенных червеобразных мицелл, а на более низких частотах упругий отклик обеспечивается перколяционной сеткой нанокристаллов. В интервале температур от 50 °С до 60 °С вязкость при малых скоростях сдвига растет еще на порядок и достигает огромных значений 10000 Па·с, при этом модуль накопления не зависит от времени воздействия и выше модуля потерь. При 60 °С реологический отклик образца соответствует гелю с пределом текучести. Подобные свойства наблюдали в литературе для концентрированных суспензий хитина, которые образуют жесткую перколяционную сетку.

Изображения крио-ЭМ и криоэлектронной томографии, полученные при 50 °С, показали, что физические сшивки между червеобразными мицеллами и агрегатами нанокристаллов сохраняются, а фибриллоподобные агрегаты хитина растут в толщину. Средняя толщина агрегатов увеличивается с 60 до 130 нм при нагревании от 20 °С до 50 °С, что может быть связано с усилением гидрофобного притяжения между нанокристаллами хитина. Рост размеров агрегатов хитина объясняет повышение вязкости и модуля упругости суспензии.

Заключение. Показано, что сетки полимерных нанокристаллов α -хитина и одноименно заряженных червеобразных мицелл ЦТАБ/NaSal при нагревании проявляют необычное реологическое поведение: вязкость и модуль упругости возрастают в отличие от суспензий без хитина, где они уменьшаются. В результате разница в значениях вязкости может достигать 5 порядков. Этот эффект может существенно расширить применение вязкоупругих растворов на основе червеобразных мицелл, в частности, в нефтедобывающей промышленности в качестве загустителей в жидкостях для гидроразрыва пласта при высоких температурах, когда традиционные растворы теряют вязкоупругость.

ГЛАВА 6. РЕДКИЕ ФОРМЫ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ СЕТОК ПАВ. АНАЛОГИИ С ПОЛИМЕРНЫМИ СЕТКАМИ.

6.1 Долгоживущие червеобразные мицеллы, образующие гелеподобные упругие сетки

Растворы переплетенных червеобразных мицелл ПАВ обладают модулем упругости. При динамических измерениях в некотором диапазоне частот значения модуля накопления на порядок превосходят значения модуля потерь и не зависят от времени воздействия, что соответствует упругому отклику полимерных гелей. Но область такого упругого отклика обычно ограничена относительно малыми временами воздействия, так как на больших временах воздействия (малых частотах) релаксационные процессы в сетке приводят к переходу раствора в вязкотекучее состояние. Если за время рептации мицелла разорвалась много раз, то релаксационные процессы определяются балансом времени рептации в сетке зацеплений τ_{pen} и характерного времени между обратимыми разрывами мицелл – времени жизни $\tau_{ж}$ (уравнение 4). Если же за время рептации мицелла не разорвалась, то релаксация определяется процессом рептации червеобразных мицелл. Время рептации растет с увеличением длины мицелл, но время жизни при этом падает, поэтому, ключевым параметром, вносящим вклад в релаксацию мицелл в сетке, является время жизни червеобразных мицелл. Таким образом, создание червеобразных мицелл с большим временем жизни перспективно для создания растворов с упругими свойствами полимерных гелей. Это является актуальной задачей, направленной на расширение области практического применения растворов червеобразных мицелл ПАВ.

Долгоживущие червеобразные мицеллы микронной длины были получены впервые на основе труднодоступного цвиттерионного ПАВ эруцилдиметиламидопропил бетаина, содержащего длинный гидрофобный хвост C22. Показано, что эти мицеллы способны

образовывать упругий гель. Это было объяснено сильными гидрофобными взаимодействиями и слабым отталкиванием между цвиттерионными группами на поверхности мицелл, что обеспечивало выгодность образования цилиндрической части мицеллы по сравнению со сферической (уравнение 3). Другим подходом к созданию долгоживущих мицелл ПАВ может служить добавление анионного ПАВ к цвиттерионному ПАВ, делающее цилиндрическую упаковку молекул более выгодной по сравнению со сферической. Это дает возможность использовать более доступные ПАВ.

В данной части работы стояла задача создания растворов с упругими гелеподобными свойствами на основе долгоживущих червеобразных смешанных мицелл цвиттерионного и анионного ПАВ. Для этого были использованы цвиттерионное ПАВ С18 ОАПБ и анионное ПАВ С12 ДСН при фиксированном мольном соотношении (7:1) и разной общей концентрации ПАВ.

Линейные долгоживущие червеобразные мицеллы. Показано, что при концентрациях ПАВ 18 и 32 мМ модуль накопления G' практически не зависит от частоты ω и на порядок превышает модуль потерь (рис.16а). Пересечения между $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ не наблюдается до 0,003 рад/с. Оценка времени релаксации $\tau_{\text{рел выч}}$ для растворов в этой области дает значения в несколько минут (рис.16г). Такая медленная релаксация при относительно небольших концентрациях ПАВ является довольно неожиданной. Динамические реологические свойства, наблюдаемые в настоящей системе, больше напоминают свойства физических гелей ГМ ПАА с долгоживущими сшивками. Однако принципиальным отличием исследуемых растворов от физически сшитых полимерных сеток является конечная вязкость при малых скоростях сдвига. На рис.16б значения вязкости при нулевой скорости сдвига построены в зависимости от концентрации ПАВ. Возрастающая часть зависимости демонстрирует резкое повышение вязкости с концентрацией ПАВ по степенному закону $C^{6,9 \pm 0,3}$. Значение показателя степени указывает на образование неразрывных заряженных мицеллярных цепей. Но следует отметить, что во всех ранее изученных системах такие цепи наблюдались только в узком диапазоне концентраций ПАВ чуть выше C^* , когда мицеллы довольно короткие. В нашем случае полученные реологические свойства указывают на то, что исследуемые растворы обладают гигантским временем релаксации, что предполагает большую контурную длину мицелл и большое время жизни. Упругий гелеподобный отклик даже при довольно небольшой концентрации ПАВ также подтверждает это предположение.

Оценка времени жизни для червеобразных мицелл цв-ОАПБ/ДСН дает довольно большие значения в десятки секунд (рис.16г), что намного превышает типичное значение для «живых цепей» (0,01-1 с) и подтверждает наше предположение об образовании долгоживущих червеобразных мицелл. Таким образом, комбинация длиннохвостого (С18) цвиттерионного ПАВ цв-ОАПБ с более короткохвостым (С12) анионным ПАВ ДСН обеспечивает электростатическое притяжение между анионной и цвиттерионной головными группами и оптимальное соотношение объем/длина гидрофобных групп (параметр упаковки молекул в мицеллах), что делает выгодным цилиндрическую упаковку молекул по сравнению с полусферической упаковкой в торцевых частях червеобразных мицелл. Ранее стабилизирующий эффект анионного ПАВ ДСН наблюдали для мицелл более коротких цвиттерионных бетаинов. Нами показано, что он еще более выражен для длиннохвостого цвиттерионного ПАВ цв-ОАПБ. Кроме того, водородные связи между амидными группами ОАПБ могут дополнительно стабилизировать мицеллы. Для таких долгоживущих червеобразных мицелл рептация, по-видимому, является основным процессом, определяющим время релаксации ($\tau_{\text{жс}} \gg \tau_{\text{пен}}$), а не процесс обратимого разрыва мицеллы.

Большая контурная длина линейных червеобразных мицелл ОАПБ/ДСН (порядка нескольких микрометров) даже при относительно низких концентрациях ПАВ была подтверждена методом крио-ЭМ. Из рис.16в можно оценить, что при низкой концентрации ПАВ 10 мМ контурная длина мицелл превышает 4 мкм (выделенные цветом мицеллы). Это значение можно рассматривать как наиболее низкую оценку длины, так как мы не нашли

гелеподобными свойствами. Эффект объясняется оптимальным соотношением и концентрацией компонентов, что обеспечивает выгодность и стабильность образования цилиндрической формы агрегатов ПАВ.

6.2. Эволюция насыщенных сеток в перфорированные везикулы

Согласно классическим работам, можно выделить три основные формы агрегатов ПАВ в водной среде: сфера, цилиндр, бислой. Форма агрегатов зависит от параметра молекулярной упаковки:

$$P = v/(a_e \cdot l) \quad (7)$$

где v и l - объем и длина гидрофобной группы, a_e - равновесная площадь, приходящаяся на одну молекулу ПАВ на поверхности агрегата. Для сферических мицелл $P \leq 1/3$, для цилиндрических мицелл $1/2 \leq P \leq 1/2$ и для двухслойных агрегатов (везикул) $1/2 \leq P \leq 1$. Площадь a_e зависит от взаимодействий между головными группами ПАВ, и поэтому изменение формы агрегатов можно вызвать изменением взаимодействия между головками ПАВ, как было показано на примере перехода из сферы в цилиндр. В то же время превращение цилиндров в бислой или везикулы изучено гораздо меньше. Основываясь на теоретических соображениях, Порте предположил, что переход от цилиндрических (червеобразных) мицелл к везикулам должен происходить через формирование промежуточных форм агрегатов: (1) так называемой насыщенной сетки и (2) перфорированных везикул, которые в итоге превращаются в обычные везикулы с гладкой поверхностью. Но данные промежуточные формы агрегатов ПАВ редко встречаются в литературе, а переход между ними еще не был обнаружен экспериментально.

Цель данной части работы состояла в экспериментальном исследовании превращения насыщенных сеток в перфорированные везикулы. Для этого мы использовали в качестве модельной системы смесь цвиттерионного ПАВ цв-ОАПБ и незаряженного ПАВ олеиламидопропилдиметил амина (ОАПА) с идентичными гидрофобными группами. Цв-ОАПБ способен образовать линейные червеобразные мицеллы без добавок. В этой смеси увеличение доли незаряженного ПАВ уменьшает диполь-дипольное отталкивание между цвиттерионными головками, тем самым постепенно увеличивая параметр молекулярной упаковки P (в сторону выгодности образования везикул), в то же время гидрофобные взаимодействия остаются неизменными.

Поведение водных растворов, содержащих смесь цвиттерионного и незаряженного ПАВ различного соотношения, было исследовано при помощи нескольких комплементарных методов, включая криогенную томографию, используемую для изучения таких систем впервые. В этом исследовании общая концентрация ПАВ была установлена на уровне 46 мМ (около 2 вес.%), а мольная доля ОАПА δ в смеси с цв-ОАПБ варьировалась.

Насыщенные сетки. При доле ОАПА $\delta=0,1$ обнаружено фазовое разделение с образованием двух несмешивающихся жидких фаз, что обычно является одним из признаков формирования насыщенной сетки. Действительно, данные крио-ЭМ показывают, что верхняя фаза содержит сильно сшитую сетку относительно коротких субцепей, соединенных тройными точками сшивки. Данные МУРН для верхней фазы насыщенной сетки с $\delta=0,11$ и $0,14$ демонстрируют зависимость $I \sim q^{-1}$ при низких значениях вектора рассеяния q , что указывает на локальную цилиндрическую форму мицелл. Полученный из МУРН диаметр поперечного сечения цилиндра ($5,1 \pm 0,2$ нм) близок к значению, рассчитанному по данным крио-ЭМ ($5,5 \pm 0,5$ нм), и равен двум длинам молекул ПАВ, используемых в исследовании.

Трехмерная структура насыщенной сетки мицелл ПАВ визуализирована методом криоэлектронной томографии. Показано, что она представляет собой мицеллярную сетку, в которой короткие цилиндрические субцепи соединены тройными точками сшивки (с

функциональностью 3), топологические зацепления не обнаружены (рис.15а,б). Вязкость такой сетки равна 0,009 Па·с, что всего на порядок выше вязкости воды, но при этом концентрация ПАВ в объеме сетки достаточно высокая - 8,5 вес.%. Такой необычный эффект можно объяснить отсутствием топологических зацеплений и способностью нековалентно связанной сетки к перестроению структуры.

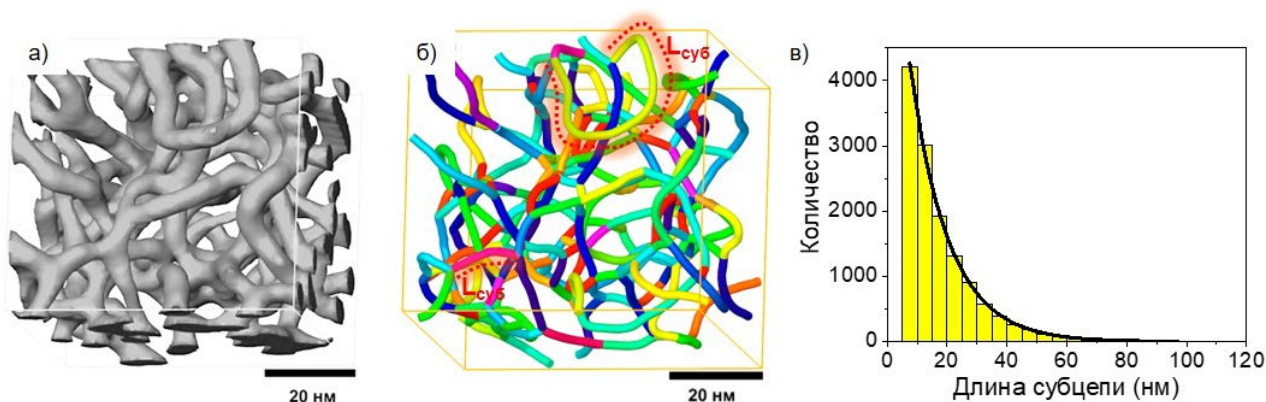


Рисунок 17. а) Изображение изоповерхности насыщенной сетки в смеси цв-ОАПБ и ОАПА при $\delta=0,14$. б) 3D-модель насыщенной сетки, полученная скелетизацией изоповерхности. Субцепи выделены красной пунктирной линией. Концентрации ПАВ в сетке составляет 8,5 вес.%. в) Гистограмма распределения длин субцепей в данной насыщенной сетке и ее аппроксимация уравнением 8 (сплошные линии).

Средняя контурная длина субцепей в сетке была оценена из распределения субцепей по длинам. Для насыщенных сеток это распределение может быть получено напрямую, поскольку в 3D моделях, полученных скелетизацией сетки, можно выделить каждую субцепь и точно определить ее длину (рис.17б). Из рис.17в видно, что длины субцепей $\bar{L}_{\text{суб}}$ варьируются от 7 до 85 нм. Обнаружено, что функция распределения субцепей по длинам экспоненциальная (аппроксимация на рис.17в). Фактически экспоненциальное распределение было предсказано теоретически для насыщенных сеток:

$$c(L) \sim \exp\left(-\frac{L}{\bar{L}}\right), \quad (8)$$

где $c(L)$ – концентрация субцепей длиной L , $\bar{L}$ – средняя длина субцепей. Насколько нам известно, экспоненциальное распределение не было экспериментально подтверждено ранее. В нашей работе это было сделано впервые. Значение средней длины субцепей, полученное из функции распределения, составляет 13 нм (при $\delta=0,14$).

Показано, что с увеличением доли незаряженного ПАВ δ значения средней длины субцепей существенно уменьшаются, сетка становится более плотной, так как концентрация сшивок увеличивается, тогда как доля цилиндрических фрагментов между ними уменьшается. Это указывает на то, что сшивки становятся все более выгодными, поскольку незаряженное ПАВ уменьшает отталкивание между цвиттерионными головными группами цв-ОАПБ и способствует более плотной упаковке молекул ПАВ, в частности в точках сшивания, центральная часть которых содержит участок бислоя. Согласно теоретическим оценкам, параметр молекулярной упаковки P в точках сшивания составляет около 0,8, что выше, чем для цилиндрических частей мицелл ($\frac{1}{3} \leq P \leq \frac{1}{2}$).

Изучено влияние незаряженного ПАВ на гибкость мицелл. С этой целью была определена персистентная длина, согласно зависимости, которая сформулирована для полимерных цепей и широко применяется для описания червеобразных мицелл ПАВ:

$$\langle \cos\theta \rangle = e^{-\frac{L}{l_p^*}}, \quad (9)$$

где θ - угол между касательными векторами вдоль цепи, а L – контурная длина субцепи, усредненные по всем парам касательных векторов для всех субцепей.

Обнаружено, что персистентная длина зависит от мольной доли ОАПА в смеси с цв-ОАПБ. При малой доле ОАПА ($\delta = 0,11$), когда образуется относительно слабо сшитая насыщенная сетка, персистентная длина была оценена как 35 нм. С увеличением доли ОАПА до 0,25 персистентная длина уменьшается до 21 нм, что указывает на то, что незаряженное ПАВ ОАПА делает цвиттерионные мицеллы цв-ОАПБ более гибкими. Отметим, что ранее персистентная длина в насыщенных сетках мицелл ПАВ не была исследована экспериментально ни одним методом. Увеличение гибкости мицелл может быть связано с уменьшением отталкивания между цвиттерионными гидрофильными группами при внедрении между ними незаряженных гидрофильных групп ОАПА. Таким образом, описанное выше увеличение доли сшивок в сетках сопровождается повышением гибкости мицелл.

Нижняя фаза, сосуществующая с насыщенной сеткой, имеет вязкость 0,0009 Па·с, равную вязкости воды, и концентрацию ПАВ 0,5 вес.%. Согласно данным МУРН, она содержит червеобразные мицеллы. Это позволяет полагать, что нижняя фаза представляет собой разбавленный раствор относительно коротких червеобразных мицелл.

Таким образом, при некоторой доле (выше 0,1) незаряженного ОАПА в смеси с цв-ОАПБ происходит фазовое разделение на разбавленный раствор червеобразных мицелл и более концентрированную фазу, в которой формируется насыщенная сетка из коротких цилиндрических субцепей, сшитых между собой. Сшивки являются подвижными, сами субцепи построены за счет нековалентных взаимодействий, а топологические зацепления отсутствуют, поэтому вязкость такой сетки лишь незначительно превышает вязкость воды.

По мере увеличения степени сшивки сетка самопроизвольно сжимается и вытесняет избыток растворителя, что приводит к уменьшению объема фазы с насыщенной сеткой. Фазовое разделение в случае образования насыщенной сетки подобно явлению синерезиса в полимерных гелях. Синерезис, т.е. уменьшение объема геля с вытеснением излишка растворителя, происходит, когда число сшивок между цепями в геле превышает число естественных контактов цепей. Таким образом образование насыщенной сетки приводит сначала к разделению фаз, а затем к уменьшению объема фазы, содержащей насыщенную сетку (верхняя фаза). Показано, что концентрация ПАВ в верхней фазе растет в 7 раз при увеличении δ от 0,1 до 0,2, а в нижней фазе остается низкой (около 0,5 вес.%).

Перфорированные везикулы. При $\delta = 0,25$ раствор становится однофазным. Согласно данным криоэлектронной томографии (рис.18), раствор содержит два типа агрегатов, сосуществующих в растворе: фрагменты насыщенной сетки и перфорированные везикулы. В отличие от обычных везикул, образованных бислоем ПАВ, формирующим сферическую оболочку, поверхность перфорированной везикулы образована бислоем с отверстиями. «Томографические срезы» - плоские изображения тонкого слоя образца, полученные на разной глубине образца (рис.18а,г), показывают сетчатую структуру насыщенной сетки (красные стрелки на рис.18а,г) и полую внутри, но сетчатую на поверхности структуру перфорированных везикул (синие стрелки на рис.18а,г). Анализ изображений криоэлектронной томографии показывает, что не только структура, но и распределение субцепей по длинам сильно отличаются для этих двух типов агрегатов. Для насыщенной сетки функция распределения субцепей по длинам может быть хорошо описана с помощью экспоненты (рис.18в), тогда как для перфорированных везикул она лучше аппроксимируется логнормальной функцией (рис.18е). Обнаружено, что перфорированные везикулы состоят из более коротких цепей, максимальная длина которых в два раза меньше, чем для насыщенной сетки (рис.18в,е). Это указывает на то, что фрагменты насыщенной сетки с более короткими субцепями трансформировались в перфорированные везикулы.

Таким образом, переход от насыщенной сетки к смеси перфорированных везикул с фрагментами насыщенной сетки происходит при уменьшении отталкивания на поверхности мицелл, когда доля ОАПА достигает $\delta = 0,25$. Обнаружено, что в этих условиях средняя длина субцепей становится существенно короче, чем персистентная длина $\bar{L}_{\text{суб}} < l_p$. Согласно теоретическим представлениям, центр сшивки представляет собой плоский бислой, поэтому начальные части отходящих от него участков субцепей расположены в той же плоскости. Логично предположить, что при условии $\bar{L}_{\text{суб}} < l_p$ сшивкам с короткими жесткими субцепями сложнее сформировать трехмерную структуру насыщенной сетки, и система будет стремиться к формированию двумерной структуры - поверхности везикулы. Более того, если среднее расстояние между сшивками становится порядка персистентной длины, их пространственное распределение может перестать быть случайным. Области с более высокой плотностью сшивки становятся первыми, в которых образуется двумерные структуры – перфорированные везикулы, как было показано выше. Таким образом, когда с увеличением параметра молекулярной упаковки двумерные структуры становятся термодинамически более благоприятными, насыщенная сетка разрушается, и раствор с *макрофазным* разделением снова становится однофазным.

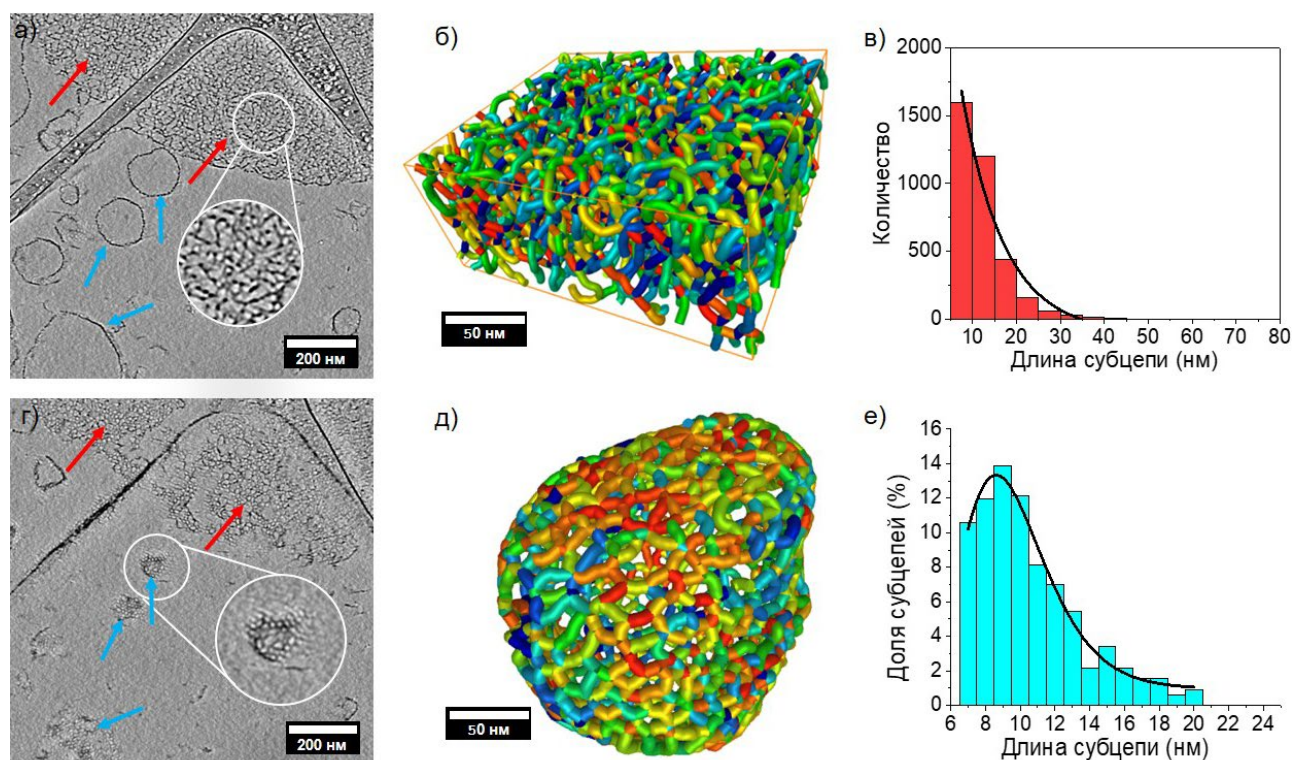


Рисунок 18. а,г) «Томографические срезы», полученные из криоэлектронной томографии, в растворе смеси цв-ОАПБ и наэаряженного ОАПА с $\delta = 0,25$, где сосуществуют насыщенная сетка (красные стрелки) и перфорированные везикулы (синие стрелки). б,д) 3D модели, полученные скелетизацией изоповерхностей насыщенной сетки (б) и перфорированной везикулы (д) в том же растворе. в,е) Гистограммы распределения длин субцепей в насыщенных сетках (в) и на поверхности перфорированной везикулы (е) в том же растворе.

При несколько более высокой доле ОАПА ($\delta = 0,273$) в растворе остаются только перфорированные везикулы. Двухслойная структура их мембран подтверждена изображениями изоповерхности, полученными криоэлектронной томографией. Анализ данных криоэлектронной томографии позволяет получить несколько характеристик поверхности перфорированных везикул, включая их толщину, диаметр субцепей, длину субцепей $\bar{L}_{\text{суб}}$ и диаметр пор. Показано, что толщина двухслойной перфорированной мембраны и диаметр субцепей равны $5,5 \pm 0,5$ нм, что близко к двойной длине ПАВ, т.е. субцепи в пределах погрешности метода представляют собой те же цилиндры, из которых

были образованы субцепи в насыщенных сетках. Данные МУРН подтвердили локальную цилиндрическую форму субцепей, образующих поверхность перфорированных везикул. Размер пор варьируется от 3 до 18 нм, что хорошо соотносится с широким распределением субцепей по длинам (рис.18е).

Таким образом, показано, что поверхность перфорированной везикулы сформирована сшивками, содержащими бислои в центре, соединенными короткими жесткими цилиндрическими субцепями.

Заключение. В данной части работы была изучена структура насыщенных сеток и их превращение в перфорированные везикулы для смеси цв-ОАПБ и незаряженного ОАПА, где постепенное увеличение параметра молекулярной упаковки P было достигнуто путем уменьшения отталкивания между цвиттерионными головками за счет увеличения доли незаряженного компонента при сохранении объема и длины гидрофобных частей.

Обнаружено, что изменение объема насыщенной сетки, формирующей в растворе отдельную фазу, происходит аналогично сжатию полимерных сеток при увеличении степени сшивки. Показано, что образование перфорированных везикул является результатом сокращения длины субцепей в насыщенной сетке из-за увеличения числа сшивок при уменьшении отталкивания на поверхности агрегатов ПАВ. То есть цилиндрические части сетки (субцепи) заменяются сшивками, так как последние содержат бислои, и их параметр упаковки больше, чем у цилиндра. Эти структуры представляют собой промежуточный этап перехода от цилиндрических (червеобразных) мицелл к бислоям (сплошным везикулам) и состоят из одинаковых структурных элементов: субцепей из цилиндрических мицелл и сшивок, содержащих участки бислоя.

Особенности структуры насыщенных сеток и перфорированных везикул представляют интерес не только для понимания механизма трансформации двух основных структур агрегатов ПАВ - цилиндрической и бислоистой, но и для их потенциального практического применения. Например, насыщенная сетка может быть использована для очистки воды от тяжелых металлов, а везикулы с нанопорами на поверхности перспективны для направленной доставки веществ.

ВЫВОДЫ

- 1) Впервые обнаружено, что жесткие сетки перколированных нанотрубок глины галлуазита вместе с мягкой сеткой переплетенных цепей полисахарида альгината натрия *без сшивателя* образуют тиксотропные гидрогели с пределом текучести, реологические свойства которых соответствуют требованиям для чернил для экструзионной 3D печати.
- 2) Показано, что нанокompозитные гели альгината натрия, содержащие жесткую сетку нанотрубок глины галлуазита и сшитые ионами кальция, обладают необходимыми для применения в экструзионной 3D печати высокими механическими свойствами за счет сетки нанотрубок, а оптимальное соотношение между степенью сшивки и количеством нанотрубок обеспечивает наилучшие свойства для экструзии.
- 3) Впервые показано, что гидрофобно модифицированный терполимер акриламида, акрилата натрия и н-додецилакриламида образует совместную сетку с одноименно заряженными червеобразными мицеллами анионного ПАВ олеата калия—за счет образования физических сшивок при проникновении боковых гидрофобных н-додецильных заместителей полимера в мицеллы. Даже при концентрациях полимера больше концентрации перекрывания клубков образуются восприимчивые к температуре вязкоупругие сетки, но при этом их свойства превосходят свойства растворов ПАВ на порядки в широком диапазоне температур.
- 4) Впервые показано, что при добавлении углеводов сетка гидрофобно модифицированного терполимера и червеобразных мицелл разрушается, так как мицеллы превращаются в капли микроэмульсии, стабилизированные ПАВ, что приводит к переходу вязкоупругой жидкости в состояние низковязкой ньютоновской жидкости.
- 5) Впервые обнаружено, что магнитные субмикронные частицы встраиваются в сетку червеобразных мицелл противоположно заряженного ПАВ в качестве физических multifunctional сшивок за счет прикрепления мицелл торцевыми частями к слою ПАВ на поверхности частиц, что приводит к значительному увеличению вязкости и упругости сетки. Показан выход на плато зависимости вязкости и упругости от количества частиц при прикреплении всех торцевых частей мицелл к частицам.
- 6) Показано, что сетки червеобразных мицелл с магнитными частицами — это новый тип магнито-реологических жидкостей с высоким откликом на магнитное поле из-за подвижной мицеллярной сетки, которая адаптируется при перестройке намагниченных частиц в цепочечные структуры.
- 7) Впервые обнаружено, что нанотрубки глины галлуазита встраиваются в сетку катионных червеобразных мицелл в качестве физических сшивок. При увеличении заряда нанотрубок глины и количества адсорбированного противоположно заряженного ПАВ увеличивается вязкость совместных сеток на порядок, что указывает на увеличение количества или прочности сшивок. Зависимость вязкости суспензии от скорости сдвиговой деформации имеет нестандартный вид: два плато и две области степенного падения, что может быть связано с поэтапным выстраиванием нанотрубок и мицелл вдоль направления течения.
- 8) Показано, что в сетках смешанных червеобразных мицелл цвиттерионного и анионного ПАВ и нанопластин глины бентонита эффекты увеличения вязкости и времени релаксации от добавления нанопластин усиливаются при переходе к разветвленным мицеллам, что указывает на увеличение количества и/или прочности сшивок, так как точки сшивки имеют схожую геометрию упаковки молекул ПАВ с точками ветвления мицелл.
- 9) Показано, что в присутствии сетки червеобразных мицелл катионного ПАВ и гидротропной соли полимерные нанокристаллы хитина собираются в фибриллоподобные агрегаты, образующие жесткую перколяционную сетку, которая переводит вязкоупругий раствор в гелеподобное состояние. При нагревании агрегаты хитина растут, что обеспечивает рост вязкоупругих свойств. Обнаружено образование устойчивых к нагреванию нетипичных

физических сшивок путем многоточечного присоединения червеобразных мицелл боковой частью к поверхности нанокристаллов хитина, покрытых ионами салицилата.

10) В смеси цвиттерионного и анионного ПАВ при оптимальном содержании компонентов обнаружено образование червеобразных мицелл микронной длины с относительно большим временем жизни, реологические свойства которых соответствуют сетке неразрывных цепей с гелеподобным упругим откликом.

11) Показано, что уменьшение размеров насыщенных сеток в смеси цвиттерионного и незаряженного ПАВ происходит по мере добавления незаряженного ПАВ аналогично сжатию полимерных сеток за счет увеличения степени сшивки и сопровождается уменьшением персистентной длины субцепей.

12) Показано, что перфорированные везикулы и насыщенные сетки образованы одинаковыми структурными элементами – трехфункциональными сшивками, содержащими участок бислоя, и цилиндрическими субцепями с широким распределением по длинам. Впервые обнаружено сосуществование данных форм агрегатов ПАВ, при этом перфорированные везикулы содержали более короткие субцепи, чем насыщенные сетки.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

[A1] Molchanov V.S. Self-assembled double networks of chitin nanocrystals and wormlike surfactant micelles exhibiting heat-induced viscosity and elasticity enhancement / Hao W., Molchanov V.S., Chesnokov Y.M., Istomina A.P., Kharitonova E.P., Philippova O.E. // *Journal of Molecular Liquids*. — 2025. — Vol. 426. — P. 127318. DOI: 10.1016/j.molliq.2025.127318. Импакт-фактор 5,2 (JIF), 1,5 печ.л., вклад автора – 0,2

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

[A3] Молчанов В.С. Эффект электростатических взаимодействий в червеобразных мицеллах ПАВ на основе бетаина и заряженного третичного амина с одинаковыми гидрофобными группами / Хао У., Молчанов В.С., Чесноков Ю.М., Подлесный П.Р., Филиппова О.Е. // *Коллоидный журнал*. — 2024. — Т. 86, № 2. — С. 294–302. EDN: DENRXD. Импакт-фактор 0,612 (IF), 0,8 печ.л., вклад автора – 0,2

Molchanov V.S. Effect of electrostatic interactions in wormlike micelles of surfactants based on betaine and charged tertiary amine with the same hydrophobic groups / Hao W., Molchanov V.S., Chesnokov Y.M., Podlesnyi P.R., Philippova O.E. // *Colloid Journal*. — 2024. — Vol. 86, No. 2 — P. 306–314. EDN: PVVWQH. Импакт-фактор 1,1 (JIF), 0,8 печ.л., вклад автора – 0,2

[A4] Molchanov V.S. A pH-triggered reinforcement of transient network of wormlike micelles by halloysite nanotubes of different charge / Shishkhanova K.B., Molchanov V.S., Baranov A.N., Kharitonova E.P., Orekhov A.S., Arkharova N.A., Philippova O.E. // *Journal of Molecular Liquids*. — 2023. — Vol. 370. — P. 121032. EDN: ZOJDNS. Импакт-фактор 5,2 (JIF), 1,6 печ.л., вклад автора – 0,4

[A5] Молчанов В.С. Стимул-чувствительные системы на основе полимероподобных червеобразных мицелл ионогенных ПАВ и их современные применения / Молчанов В.С., Филиппова О.Е. // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. — 2023. — Vol. 65, №. 1 — P. 122–137. EDN: HVNRGN. Импакт-фактор 0,345 (IF), 1,1 печ.л., вклад автора – 0,7

Molchanov V.S. Stimuli-responsive systems based on polymer-like wormlike micelles of ionic surfactants and their modern applications / Molchanov V.S., Philippova O.E. // *Polymer Science - Series C*. — 2023. — Vol. 65. — P. 113–127. EDN: UPUCPB. Импакт-фактор 1,1 (JIF), 1,1 печ.л., вклад автора – 0,7

[A6] Molchanov V.S. Green nanocomposite gels based on binary network of sodium alginate and percolating halloysite clay nanotubes for 3D printing / Glukhova S.A., Molchanov V.S., Chesnokov Y.M., Lokshin B.V., Kharitonova E.P., Philippova O.E. // *Carbohydrate Polymers*. — 2022. — Vol. 282. — P. 119106. EDN: THWDXT. Импакт-фактор 12,5 (JIF), 2,1 печ.л., вклад автора – 0,6

[A7] Molchanov V.S. Strong viscosity increase in aqueous solutions of cationic c22-tailed surfactant wormlike micelles / Molchanov V.S., Rostovtsev A.V., Shishkhanova K.B., Kuklin A.I., Philippova O.E. // *Fluids*. — 2022. — Vol. 7, No. 1. — P. 8. EDN: OYNDRY. Импакт-фактор 1,8 (JIF), 0,7 печ.л., вклад автора – 0,5

[A8] Molchanov V.S. Temporally persistent networks of long-lived mixed wormlike micelles of zwitterionic and anionic surfactants / Molchanov V.S., Kuklin A.I., Orekhov A.S., Arkharova N.A., Philippova O.E. // *Journal of Molecular Liquids*. — 2021. — Vol. 339. — P. 116955. EDN: VDVKYA. Импакт-фактор 5,2 (JIF), 1,4 печ.л., вклад автора – 0,7

[A9] Molchanov V.S. Printable alginate hydrogels with embedded network of halloysite nanotubes: Effect of polymer cross-linking on rheological properties and microstructure / Glukhova S.A., Molchanov V.S., Lokshin B.V., Rogachev A.V., Tsarenko A.A., Patsaev T.D., Kamyshevsky R.A., Philippova O.E. // *Polymers*. — 2021. — Vol. 13, No. 23. — P. 4130. EDN: VUJFKV. Импакт-фактор 4,9 (JIF), 1,4 печ.л., вклад автора – 0,6

[A10] Молчанов В.С. Влияние заряда малой добавки со-ПАВ на вязкоупругие свойства растворов цвиттерионных мицеллярных цепей / Шаталина Е.И., Молчанов В.С., Ку克林 А.И., Филиппова О.Е. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. — 2021. — № 9. — С. 25–31. EDN: BZALFJ. Импакт-фактор 0,217 (IF), 0,5 печ.л., вклад автора – 0,7

Molchanov V.S. Effect of the charge of a small amount of a cosurfactant on the viscoelasticity of solutions of zwitterionic wormlike micelles / Shatalina E.I., Molchanov V.S., Kuklin A.I., Philippova O.E. // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. — 2021. — Vol. 15, No. 5. — P. 914–919. EDN: JXFFMH. Импакт-фактор 0,4 (JIF), 0,5 печ.л., вклад автора – 0,7

[A11] Молчанов В.С. Определение локальной структуры и персистентной длины червеобразных мицелл олеата калия методом малоуглового рассеяния нейтронов / Молчанов В.С., Рогачев А.В., Филиппова О.Е. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. — 2021. — № 10. — С. 18–22. EDN: XESQQU. Импакт-фактор 0,217 (IF), 0,4 печ.л., вклад автора – 0,8

Molchanov V.S. Determination of the local structure and the persistence length of wormlike micelles of potassium oleate by small-angle neutron scattering / Molchanov V.S., Rogachev A.V., Philippova O.E. // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. — 2021. — Vol. 15, No. 5. — P. 1015–1019. EDN: MYDEQM. Импакт-фактор 0,4 (JIF), 0,4 печ.л., вклад автора – 0,8

[A12] Molchanov V.S. Soft nanocomposites based on nanoclay particles and mixed wormlike micelles of surfactants / Molchanov V.S., Efremova M.A., Orekhov A.S., Arkharova N.A., Rogachev A.V., Philippova O.E. // *Journal of Molecular Liquids*. — 2020. — Vol. 315. — P. 113684. EDN: FYCIWL. Импакт-фактор 5,2 (JIF), 1,4 печ.л., вклад автора – 0,7

[A13] Молчанов В.С. Вязкоупругие нанокомпозиты на основе червеобразных мицелл ПАВ и алюмосиликатных нанопластин / Молчанов В.С., Швецов С.А., Филиппова О.Е. // *Краткие сообщения по физике ФИАН*. — 2020. — № 3. — С. 20–27. EDN: LECWFQ. Импакт-фактор 0,294 (IF), 0,4 печ.л., вклад автора – 0,8

Molchanov V.S. Viscoelastic nanocomposites of wormlike micelles of surfactant and aluminosilicate clay nanoplates / Molchanov V.S., Shvetsov S.A., Philippova O.E. // *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*. — 2020. — Vol. 47, No. 3. — P. 82–86. EDN: NEVFEA. Импакт-фактор 0,215 (SJR), 0,4 печ.л., вклад автора – 0,8

[A14] Molchanov V. Enhanced rheological properties and performance of viscoelastic surfactant fluids with embedded nanoparticles / Philippova O., Molchanov V. // *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. — 2019. — Vol. 43. — P. 52–62. EDN: KLYEXS. Импакт-фактор 7,0 (JIF), 1,2 печ.л., вклад автора – 0,5

[A15] Molchanov V.S. Injectable ultra-soft hydrogel with natural nanoclay / Molchanov V.S., Efremova M.A., Kiseleva T.Y., Philippova O.E. // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. — 2019. — Vol. 10, No. 1. — P. 76–85. EDN: PPFVJJ. Импакт-фактор 1,1 (JIF), 0,9 печ.л., вклад автора – 0,7

[A16] Molchanov V.S. Soft magnetic nanocomposites with adaptive matrix composed of wormlike surfactant micelles / Molchanov V.S., Pletneva V.A., Klepikov I.A., Razumovskaya I.V., Philippova O.E. // *RSC Advances*. — 2018. — Vol. 8, No. 21. — P. 11589–11597. EDN: XXUCEX. Импакт-фактор 4,6 (JIF), 1,0 печ.л., вклад автора – 0,7

[A17] Molchanov V.S. Magnetically tunable viscoelastic response of soft magnetic nanocomposites with wormlike surfactant micellar matrix / Molchanov V.S., Klepikov I.A., Razumovskaya I.V., Philippova O.E. // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. — 2018. —

Vol. 9, No. 3. — P. 335–341. EDN: XRHGAX. Импакт-фактор 1,1 (JIF), 0,6 печ.л., вклад автора – 0,7

[A18] Molchanov V.S. Viscoelasticity of smart fluids based on wormlike surfactant micelles and oppositely charged magnetic particles / Pletneva V.A., Molchanov V.S., Philippova O.E. // *Langmuir*. — 2015. — Vol. 31, No. 1. — P. 110–119. EDN: UELWMF. Импакт-фактор 3,9 (JIF), 1,4 печ.л., вклад автора – 0,4

[A19] Molchanov V.S. Dominant role of wormlike micelles in temperature-responsive viscoelastic properties of their mixtures with polymeric chains / Molchanov V.S., Philippova O.E. // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2013. — Vol. 394, No. 1 — P. 353–359. EDN: RFDWQL. Импакт-фактор 9,7 (JIF), 0,9 печ.л., вклад автора – 0,7

[A20] Molchanov V. Magnetic polymer beads: Recent trends and developments in synthetic design and applications / Philippova O., Barabanova A., Molchanov V., Khokhlov A. // *European Polymer Journal*. — 2011. — Vol. 47, No. 4. — P. 542–559. EDN: OHTZYF. Импакт-фактор 6,3 (JIF), 2,3 печ.л., вклад автора – 0,3

[A21] Molchanov V.S. Polymer-surfactant networks highly responsive to hydrocarbons / Philippova O.E. Molchanov V.S. // *Macromolecular Symposia*. — 2010. — Vol. 291, No. 1. — P. 137–143. EDN: MXKGWL. Импакт-фактор 0,208 (SJR), 0,5 печ.л., вклад автора – 0,6

[A22] Молчанов В.С. Влияние полимера на реологическое поведение раствора цилиндрических мицелл олеата калия при нагревании / Плетнева В.А., Молчанов В.С., Филиппова О.Е. // *Коллоидный журнал*. — 2010. — Т. 72, № 5. — С. 707–713. EDN: MVNVAN. Импакт-фактор 0,612 (IF), 0,6 печ.л., вклад автора – 0,4

Molchanov V.S. Effect of polymer on rheological behavior of heated solutions of potassium oleate cylindrical micelles / Pletneva V.A., Molchanov V.S., Philippova O.E. // *Colloid Journal*. — 2010. — Vol. 72, No. 5. — P. 716–722. EDN: OBAKYF. Импакт-фактор 1,1 (JIF), 0,6 печ.л., вклад автора – 0,4

[A23] Молчанов В.С. Влияние концентрации и температуры на вязкоупругие свойства водных растворов олеата калия / Молчанов В.С., Филиппова О.Е. // *Коллоидный журнал*. — 2009. — Т. 71, № 2. — С. 249–255. EDN: JWULIT. Импакт-фактор 0,612 (IF), 0,6 печ.л., вклад автора – 0,7

Molchanov V.S. Effects of concentration and temperature on viscoelastic properties of aqueous potassium oleate solution / Molchanov V.S., Philippova O.E. // *Colloid Journal*. — 2009. — Vol. 71, No. 2. — P. 239–245. EDN: LLPHJL. Импакт-фактор 1,1 (JIF), 0,6 печ.л., вклад автора – 0,7

Прочие публикации:

[A24] Молчанов В.С. Реологические свойства полисахаридных гидрогелей альгината с малыми добавками нанотрубок галлуазита для экструзионной 3D печати / Молчанов В.С., Глухова С.А., Филиппова О.Е. // *Вестник Московского университета. Серия 16: Биология*. — 2023. — Vol. 78, № 3S. — P. 63–68. EDN: IYRNHY. Импакт-фактор 0,306 (IF), 0,5 печ.л., вклад автора – 0,6

Molchanov V.S. Rheological behavior of polysaccharide hydrogels of alginate reinforced by a small amount of halloysite nanotubes for extrusion 3D printing / Molchanov V.S., Glukhova S.A., Philippova O.E. // *Moscow University Biological Sciences Bulletin*. — 2023. — Vol. 78. — P. 72–77. EDN: LYGPLY. Импакт-фактор 0,161 (SJR), 0,5 печ.л., вклад автора – 0,6

[A25] Molchanov V.S. Nanocomposite composed of charged wormlike micelles and magnetic particles / Molchanov V.S., Pletneva V.A., Kuklin A.I., Philippova O.E. // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2017. — Vol. 848, No. 1. — P. 012013. EDN: XNTOZM. Импакт-фактор 0,187 (SJR), 0,4 печ.л., вклад автора – 0,7

Список часто используемых сокращений

ГМ	гидрофобно модифицированный
ГМ ПАА	терполимер акриламида, акрилата натрия и н-додецилакриламида
НТГ	нанотрубки глины галлуазит
ПАВ	поверхностно-активное вещество
ЭГАХ	катионное ПАВ эруцил бис-(гидроксиэтил)метиламмоний хлорид
ЦТАБ	катионное ПАВ цетилтриметиламмоний бромид
цв-ОАПБ	цвиттерионное ПАВ олеиламидопропилдиметил карбоксибетаин
ОАПА	назаряженное ПАВ олеиламидопропилдиметил амин
ДСН	анионное ПАВ додецилсульфата натрия
NaSal	гидротропная соль салицилат натрия
МУРН	малоугловое рассеяние нейтронов
МУРР	малоугловое рассеяние рентгеновских лучей
крио-ЭМ	криогенная электронная микроскопия
ДРС	динамическое рассеяние свет
ТГА	термогравиметрический анализ
η_0	вязкость при нулевой скорости сдвига или максимальная ньютоновская вязкость
G_0	модуль упругости или плато модуля накопления
σ_y	предел текучести
$\tau_{ж}$	время жизни - время между последовательными разрывами мицеллы
l_p	персистентная длина
a_e	равновесная площадь, приходящаяся на одну молекулу ПАВ на поверхности агрегата
3D	трехмерная