

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА  
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

**Молчанов Вячеслав Сергеевич**

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

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант:

доктор физико-математических наук

профессор Филиппова Ольга Евгеньевна

Москва — 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ .....	14
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	14
1.1 Полимерные гели полисахаридов для 3D печати.....	14
1.1.1 Гели полисахарида альгината натрия.....	14
1.1.2 Полисахаридные гели для 3D печати.....	19
1.1.3 Гели на основе альгината для 3D печати.....	24
1.2. Восприимчивые вязкоупругие сетки ассоциирующих полимеров и червеобразных мицелл ПАВ.....	25
1.2.1 Сетки ассоциирующих полимеров.....	25
1.2.2 Сетки полимероподобных червеобразных мицелл ПАВ.....	31
1.2.3. Восприимчивость вязкоупругих свойств червеобразных мицелл.....	49
1.2.4. Взаимодействие полимеров с червеобразными мицеллами ПАВ.....	54
1.3. Нанокompозитные сетки червеобразных мицелл ПАВ.....	57
1.4. Применение адаптивных вязкоупругих растворов.....	65
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	70
2.1 Материалы.....	70
2.2 Методы исследования.....	78
ГЛАВА 3. ГЕЛИ ПОЛИСАХАРИДА АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И НАНОТРУБОК ГЛИНЫ.....	84
3.1 Гели альгината натрия и нанотрубок глины без сшивателя.....	85
3.1.1 Растворы полисахарида альгината натрия.....	85
3.1.2 Суспензии нанотрубок глины.....	87
3.1.3. Диаграмма стабильности.....	88
3.1.4 Взаимодействие компонентов и структура геля.....	89
3.1.5 Реологические свойства для 3D печати.....	96
3.2 Нанокompозитные гели альгината натрия, сшитые ионами кальция .....	108
3.2.1 Полуразбавленные растворы альгината натрия.....	108
3.2.2 Гидрогели сшитого альгината при небольшом количестве нанотрубок.....	109
3.2.3. Гидрогели сшитого альгината при концентрации нанотрубок выше порога перколяции.....	112
ГЛАВА 4. ВЯЗКОУПРУГИЕ СЕТКИ ГИДРОФОБНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ И ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ ПАВ.....	127
4.1. Вязкоупругие сетки червеобразных мицелл анионного ПАВ.....	129
4.1.1. Реологические свойства.....	129
4.1.2. Время жизни и время рептации.....	136
4.1.3. Структура.....	139
4.1.4. Влияние температуры.....	145
4.1.5. Восприимчивость к углеводородам.....	151
4.2. Адаптивные сетки гидрофобно модифицированных полимеров и червеобразных мицелл ПАВ.....	158

4.2.1. Реологические свойства растворов ГМ ПАА и червеобразных мицелл.....	160
4.2.2. Структура мицелл в сетке с ГМ ПАА.....	163
4.2.3. Влияние содержания гидрофобных звеньев ГМ ПАА.....	165
4.2.4. Влияние концентрации ГМ ПАА.....	166
4.2.5. Влияние температуры.....	171
4.2.6. Восприимчивость к углеводородам.....	176
ГЛАВА 5. НАНОКОМПОЗИТНЫЕ СЕТКИ ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛ.....	182
5.1 Наноккомпозитные сетки червеобразных мицелл и магнитных частиц.....	182
5.1.1 Вязкоупругие сетки червеобразных мицелл катионного ПАВ без частиц.....	183
5.1.2. Наноккомпозитные сетки червеобразных мицелл с магнитными частицами.....	189
5.1.3. Магнитовосприимчивые свойства вязкоупругих наноккомпозитных сеток.....	200
5.1.4. Магнетореологические эффекты в зависимости от состава суспензии и магнитного поля.....	203
5.2 Наноккомпозитные сетки червеобразных мицелл и наночастиц глины.....	213
5.2.1. Наноккомпозитные сетки червеобразных мицелл и нанотрубок глины: свойства и структура .....	215
5.2.2. Наноккомпозитные сетки червеобразных мицелл и нанотрубок глины: влияние заряда нанотрубок .....	219
5.2.3. Наноккомпозитные сетки смешанных червеобразных мицелл и нанопластин глины.....	224
5.3. Наноккомпозитные сетки червеобразных мицелл и полимерных нанокристаллов.....	238
5.3.1. Добавление полимерных нанокристаллов хитина в сетку мицелл.....	239
5.3.2. Влияние температуры на сетки нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл.....	247
ГЛАВА 6. РЕДКИЕ ФОРМЫ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ СЕТОК ПАВ. АНАЛОГИИ С ПОЛИМЕРНЫМИ СЕТКАМИ.....	253
6.1. Долгоживущие червеобразные мицеллы, образующие гелеподобные упругие сетки...	253
6.1.1. Линейные долгоживущие червеобразные мицеллы .....	255
6.1.2. Разветвленные быстро разрывающиеся мицеллы .....	260
6.2 Эволюция насыщенных сеток в перфорированные везикулы.....	265
6.2.1. Насыщенные сетки .....	268
6.2.2. Перфорированные везикулы .....	275
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	282
Список сокращений и обозначений .....	287
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	289

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **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 нанонаполнитель 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 остаются малоизученными, но перспективными для создания сеток, комбинирующих устойчивость полимерных цепей и восприимчивость червеобразных мицелл.

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 наноуполннителей – 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.

### **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 терполимер акриламида, акрилата натрия и н-додецилакриламида (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 °C.

Показано, что совместные сетки ГМ ПАА с червеобразными мицеллами анионного ПАВ 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 ПАВ, 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 высоко восприимчивые вязкоупругие магнитореологические жидкости на основе частиц магнетита, внедренных в сетку червеобразных мицелл ПАВ, которые 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 °C.

Обнаружено образование насыщенных сеток и перфорированных везикул в растворах цвиттерионного 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 ПАВ, аналогично сжатию полимерных гелей при увеличении степени сшивки. Показано, 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 любых 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  $\text{Ca}^{2+}$ , 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 °C 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 практически важные свойства 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 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, так как 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 перспективны 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 согласием с теоретическими предсказаниями.

### **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 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 значительно больше, 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 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, формирующей в растворе отдельную фазу, происходит аналогично сжатию полимерных сеток при увеличении степени сшивки.

### **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.

### **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 «Нanomатериалы-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).

### **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.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

### ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

#### 1.1. Полимерные гели полисахаридов для 3D печати

##### 1.1.1. Гели полисахарида альгината натрия

Полисахарид альгинат натрия представляет собой анионный мультблоксополимер, состоящий из звеньев  $\delta$ -D-маннуроната (М звенья) и  $\alpha$ -L-гулуроната (G звенья), т.е. является органической натриевой солью альгиновой кислоты, состоящей из остатков  $\delta$ -D-маннуроновой и  $\alpha$ -L-гулууроновой кислоты, связанных 1-4-связями [1,2]. Обычно альгинат натрия получают из бурых водорослей или бактерий. Состав сополимера, распределение звеньев и молекулярная масса альгината натрия зависят от источника полисахарида. Однако средняя молекулярная масса коммерческих альгинатов обычно имеет значение около 200 000 г/моль [3]. Альгинат натрия имеет нерегулярную блочную структуру GG, MG и MM (рис.1.1).

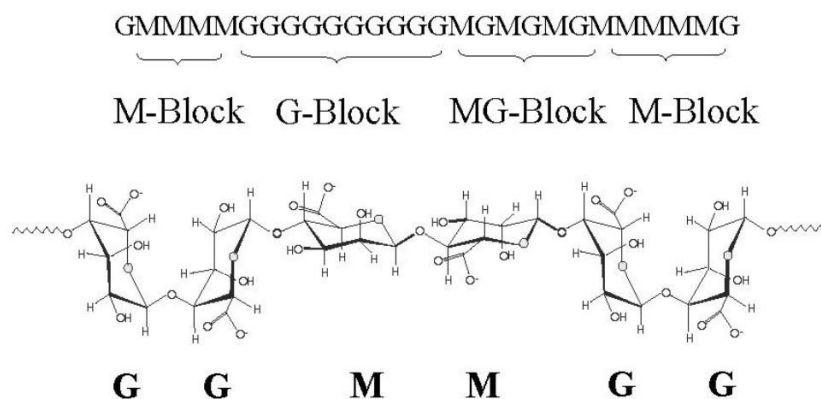


Рисунок 1.1. Структура альгината натрия: звенья 1-  $\beta$ -D-маннуроната (M) и 2- $\alpha$ -L-гулуроната (G). Распределение звеньев и соответствующих блоков GG, GM, MM [4].

Соотношение звеньев и блоков зависит от вида морских водорослей и влияет на химические свойства полимера. Например, альгинаты, полученные из *Laminaria hyperborea*, показали наивысшее содержание G, тогда как из *Laminaria japonica* характеризуются низким содержанием G. В то время, как бактериальные альгинаты, полученные из *Pseudomonas*, характеризуются отсутствием GG-блоков. Методы ИК и ЯМР-спектроскопии могут быть использованы для определения отношения M/G в альгинате [5]. Как правило, альгинаты из водорослей показывают долю гулууроновой кислоты ( $F_G$ ) в диапазоне от 0,2 до 0,85.

При рассмотрении блок-структуры альгината, для общей картины физико-химических характеристик полисахарида, мономерный состав является недостаточным. Для описания

характеристик образцов альгината и корреляции их с функциональными свойствами обычно определяется содержание диад, выраженная в виде фракций  $F_{GG}$ ,  $F_{GM}$ ,  $F_{MG}$  и  $F_{MM}$ .

Поскольку альгинат натрия обладает полезными физико-химическими характеристиками, такими как высокая вязкость в водном растворе и гелеобразующие свойства, он имеет широкий спектр коммерческих применений, в том числе в качестве загустителя и стабилизатора суспензий [6].

Увеличение концентрации альгината натрия в водном растворе приводит к переходу в полуразбавленный режим без зацеплений и затем в полуразбавленный режим с зацеплениями, что коррелирует с резким ростом вязкости [7,8]. Для сравнения экспериментальных данных с теоретическими предсказаниями для разных режимов используют степенные зависимости значений удельной вязкости от концентрации полимера (рис.1.2а) [9]. Например, экспериментальная степенная зависимость  $0,6$  соответствует полуразбавленному режиму без зацеплений (теоретическое значение -  $0,5$ ),  $1,6$  – полуразбавленному режиму с зацеплениями (теоретическое значение -  $1,5$ ),  $3,4$  – тому же режиму в присутствии экранирующих ионов (теоретическое значение –  $3,75$ ). В роли экранирующих ионов выступают противоионы альгината натрия.

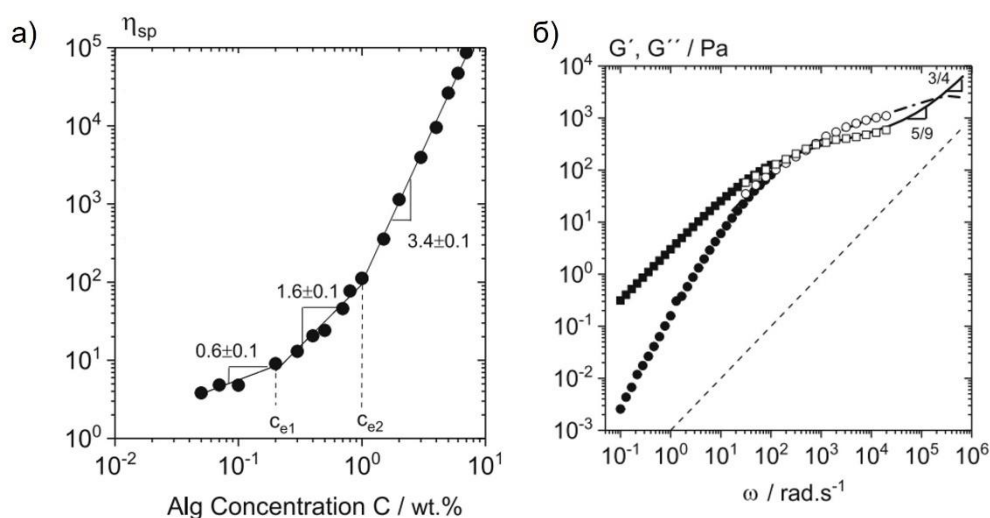


Рисунок 1.2. а) Степенные зависимости удельной вязкости от концентрации альгината натрия при  $20^\circ\text{C}$ . б) Частотные зависимости модуля накопления (круги) и модуля потерь (квадраты) для полуразбавленного раствора с зацеплениями (3 вес.%) альгината натрия при экранирующем влиянии противоионов, полученные ротационной реометрией (закрашенные символы) и микрореологией (незакрашенные символы) [9].

Для полуразбавленных растворов альгината частотные зависимости модуля накопления и модуля потерь обычно показывают довольно узкую область упругого отклика ( $G' > G''$ ) только в

высокочастотной области, что было показано измерением зависимостей модулей накопления и потерь стандартной ротационной реометрией и микрореологическим методом, позволяющим измерить высокочастотную область (рис.1.2б) [9]. Следовательно максимальное время релаксации, определяемое по обратной частоте пересечения зависимостей модулей, в таких растворах составляет доли секунды.

**Сшивание альгината мультивалентными ионами.** Альгинат натрия образует физические гели за счет образования водородных связей при низком pH и за счет ионотропного сшивания двухвалентными или трехвалентными катионами (такими как  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$ ) при нейтральном и высоком pH, которые действуют как сшивающие агенты между соседними полимерными цепями [2,3].

Было показано, что способность связывать катионы металлов сильно коррелирует с общим содержанием карбоксилатных групп [10]. Было также продемонстрировано, что сродство некоторых двухвалентных катионов к альгинатам увеличивалось с уменьшением отношения M:G из-за более высокого координационного числа ионов металлов, связанных с гулуранатом. Катионы металлов взаимодействуют преимущественно с GG-блоками альгината натрия, образуя поперечные связи между различными цепями полимера и оставляя остатки альгината в других блоках без сшивания [11] (рис.1.3). Вероятность связывания между катионами металлов и альгинатом натрия зависит от связывающих ионов металлов в соответствии со следующим порядком:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  [3].

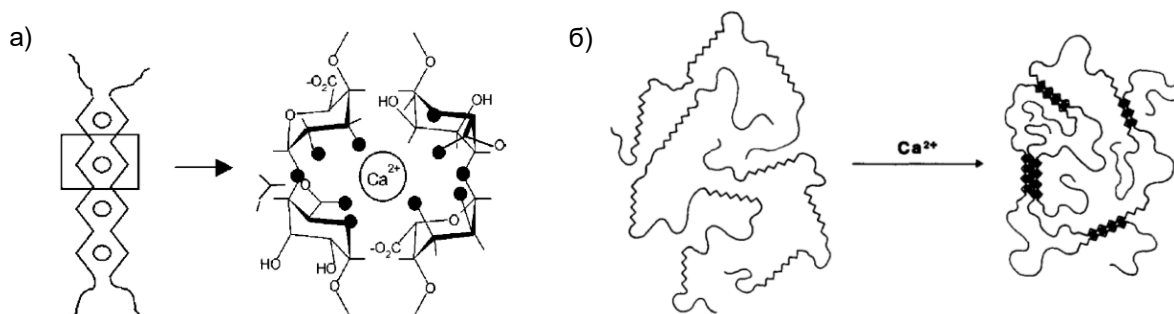


Рисунок 1.3. а) Связывание блоков GG альгината натрия мультивалентными ионами кальция [11]. б) Ионотропное кооперативное сшивание цепей альгината ионами кальция [1].

При достаточно большой концентрации полисахарида, обычно соответствующей режиму полуразбавленного раствора с топологическими зацеплениями, и при увеличении количества катионов, способных сшивать цепи альгината натрия, происходит золь-гель переход, который хорошо видно на частотных зависимостях модуля накопления и модуля потерь (рис.1.4) [12]. Он проявляется в том, что модуль накопления растет и становится независим от частоты

приложенной деформации и значительно превышает модуль потерь. Это типичные зависимости для полимерных гелей. Тип сшивающего катиона определяет критическое количество сшивателя для перехода золь-гель и закономерности изменения механических свойств при увеличении количества как иона, так и полисахарида [13].

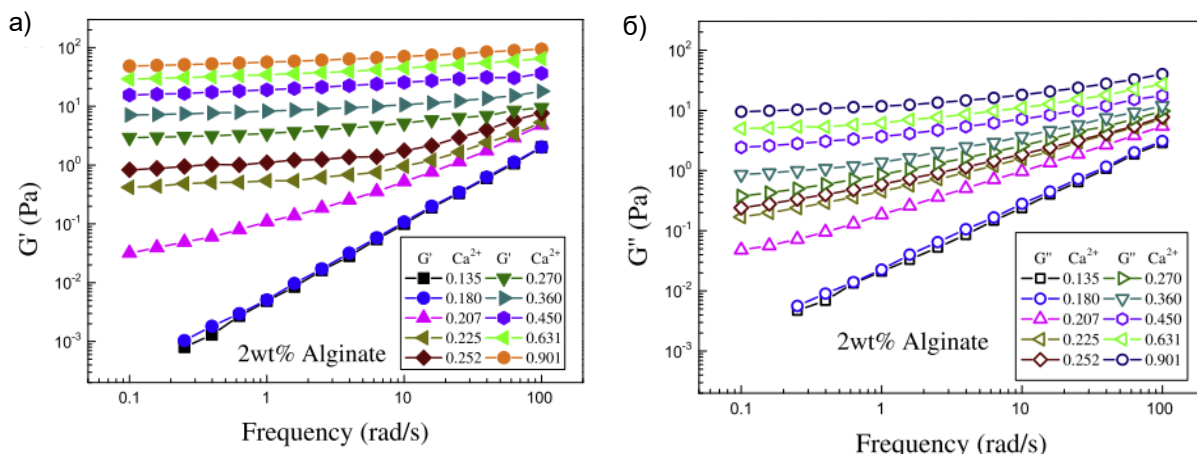


Рисунок 1.4. Частотные зависимости (а) модуля накопления  $G'$  и (б) модуля потерь  $G''$  для 2 вес.-%-ного раствора альгината в присутствии разного количества ионов  $\text{Ca}^{2+}$  при 20 °C и амплитуде деформации 1% [12].

GG блоки, сшиваемые катионами являются жесткими [14], что способствует образованию кооперативных сшивок, обеспечивающих образование прочных гелей [15]. Последовательности GM и MM блоков образуют более гибкие участки цепи [14], поэтому в сетке альгинатного геля жесткие сшитые участки соединяются гибкими несшитыми участками макромолекул (рис.1.3б). Персистентная длина молекул альгината 12-16 нм при отсутствии вклада электростатического отталкивания между заряженными группами, которое экранируется в присутствии соли или при достаточно больших концентрациях полимера за счет его противоионов [9,16].

Показано, что при увеличении количества мультивалентных ионов образуются зоны сшивания (рис.1.5а), в которых сразу несколько полимерных цепей параллельно друг другу сшиваются катионами [15]. Образование зон сшивания приводит к образованию жесткой кооперативной сшивке в геле.

Данные зоны сшивания были обнаружены методом малоуглового рентгеновского рассеяния (рис.1.5б,в), так как катионы металлов, имеющие высокий контраст в рентгеновском рассеянии, формируют цилиндрическую пространственную структуру [17]. Было показано, что кривые спрямляются в координатах Гинье для цилиндрических объектов (рис.1.5в), а радиус инерции растет от 3,5 до 10 Å по мере увеличения количества сшивающих катионов и расширения зон сшивания.

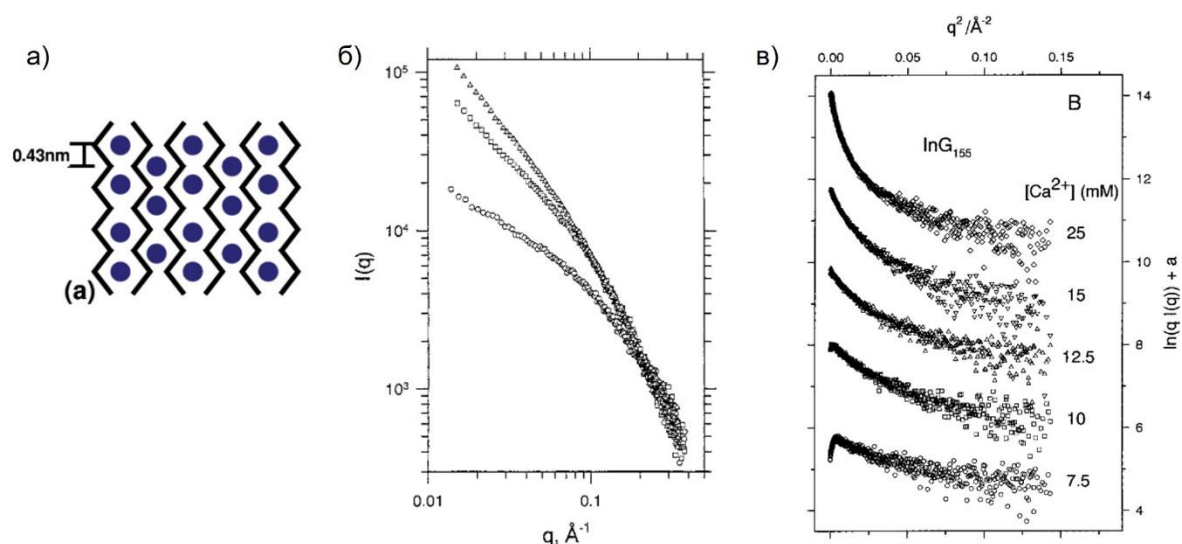


Рисунок 1.5. а) Образование зоны сшивания в геле альгината натрия при достаточно большой концентрации мультивалентных ионов. На рисунке указана длина GG блока. [15]. б) Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей для раствора альгината концентрации 10 мг/мл в 0,1 М NaCl (круги), для геля в присутствии 10 мМ (квадраты) и 20 мМ (треугольники)  $\text{Ca}^{2+}$ . в) Графики Гинье для того же раствора альгината в присутствии разного количества  $\text{Ca}^{2+}$ , указанного на рисунке [17].

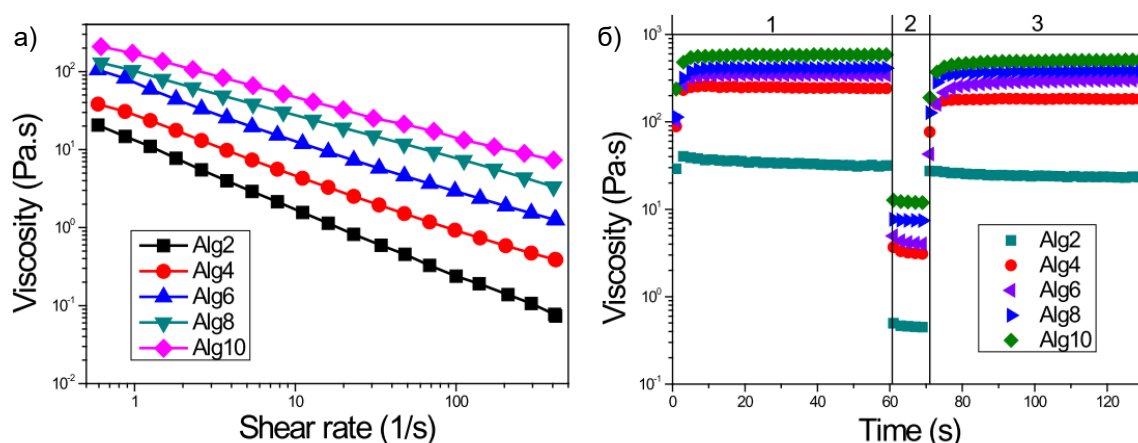


Рисунок 1.6. (а) Зависимость вязкости от скорости деформации сдвига и (б) влияние скорости деформации сдвига ( $0,5 \text{ с}^{-1}$ , потом  $500 \text{ с}^{-1}$ , и снова  $0,5 \text{ с}^{-1}$ ) на вязкость (восстановление вязкости) для растворов от 2 до 10 вес.% альгината в присутствии  $25 \text{ mM CaCl}_2$  при комнатной температуре [18].

Благодаря ионотропному кооперативному сшиванию гидрогели альгината, с одной стороны, обладают высокими механическими свойствами, а с другой стороны, при относительно малой доле эти нековалентные шивки могут быть обратимо разрушены при механическом воздействии [18] (рис.1.6). Поэтому гели альгината, сшитые ионами металлов обладают тиксотропными свойствами [14] и быстро восстанавливают свойства и структуру при снятии напряжения (рис.1.6). Сшивание происходит мгновенно и протекает в очень мягких условиях, позволяющих

встраивать в гели такие биологические объекты, как живые клетки, ферменты или ДНК, не повреждая их [19], поэтому гели перспективны как основа для чернил для 3D печати и 3D биопечати.

### **1.1.2. Полисахаридные гели для 3D печати**

Трехмерная печать представляет собой аддитивную технологию изготовления объемных объектов путем последовательного послойного добавления материала в соответствии с цифровым дизайном. Особый интерес представляет 3D печать биоразлагаемых полимеров, таких как полисахариды, поскольку они не загрязняют окружающую среду и могут использоваться в биомедицинских целях.

3D печать полимерными гелями – это новая область, которая начала активно развиваться в последние несколько лет [20–22]. С помощью 3D печати могут быть созданы различные передовые функциональные гидрогелевые системы. К ним относятся гибкая электроника (например, носимые датчики [23]), мягкая робототехника (например, приводы и датчики для биомедицинских мягких роботов [24] или роботы, оптически замаскированные в воде [25], а также тканевые каркасы, которые имитируют живые мягкие ткани и могут быть использованы для замены или восстановления поврежденных органов [22].

Гидрогели на основе биodeградируемых полисахаридов: альгината, желатина, гиалуроновой кислоты, хитозана, коллагена, метилцеллюлозы, агарозы, каррагинана - главные «экологичные» кандидаты для чернил в экструзионной 3D печати [26,27]. Процесс 3D печати в этом случае включает целый набор технических параметров, которыми отличаются 3D принтеры и которые определяют во многом необходимые механические свойства чернил: давление подачи чернил, скорость печати, диаметр иглы, температуру при экструзии, температуру поверхности нанесения, разрешение печати [26]. В результате гидрогели, пригодные для экструзионной 3D печати, должны обладать необходимыми реологическими и физико-химическими свойствами при течении, восстановлении, послойном нанесении (взаимодействие слоев) и при финальном сшивании (рис.1.7). Гидрогели должны достаточно быстро сшиваться, а их сшивки должны быть, с одной стороны, достаточно прочными, а с другой стороны, лабильными и способными к диффузии и восстановлению. В итоге приготовленные на основе гидрогелей материалы должны обладать высокой стабильностью, прочностью и упругостью.

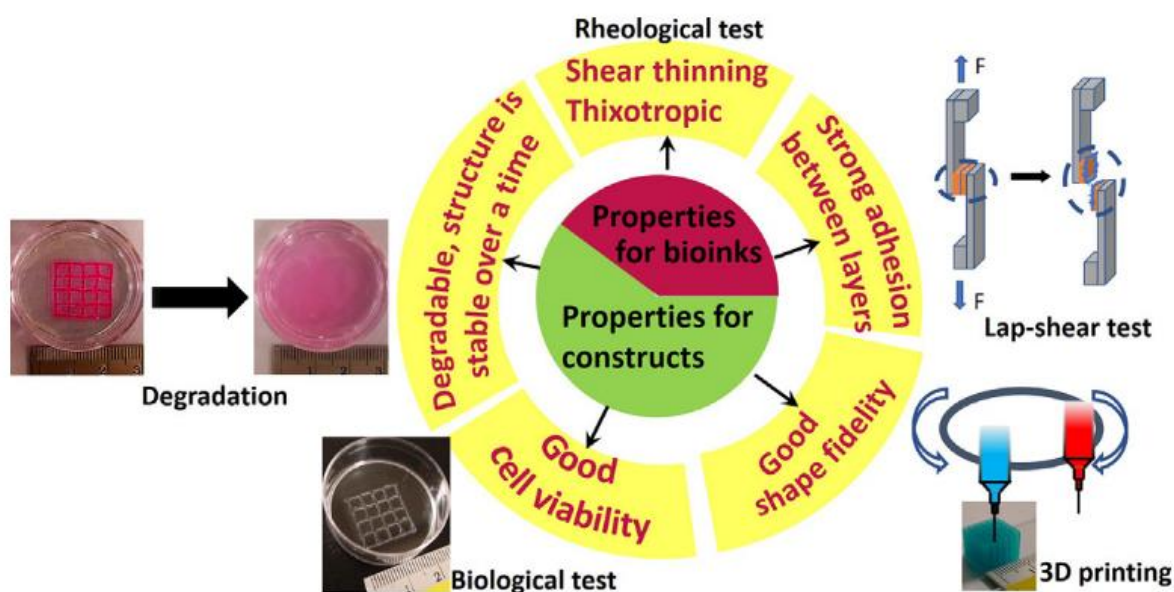


Рисунок 1.7. Схема с основными свойствами, которыми должны обладать современные гидрогели для применения в качестве чернил для экструзионной 3D печати [26].

Таким образом целый ряд свойств определяют применимость материала в качестве чернил для экструзионной 3D печати. Гидрогели на основе полисахаридов во многом соответствуют требованиям, предъявляемым к чернилам, но их физико-химические свойства при сшивании, при течении ограничены и недостаточны для многих приложений экструзионной 3D печати.

Один из перспективных подходов для обеспечения необходимых свойств – введение нанонаполнителей. Высокие требования к экологичности и безопасности чернил в таком случае относятся и к нанонаполнителям. В результате из всего многообразия нанонаполнителей, используемых для традиционных нанокомпозитных гидрогелей, лишь часть из них исследуется в качестве перспективных экологичных наполнителей для гидрогелей полисахаридов для 3D печати.

**Нанокомпозиты со сферическими частицами.** Наночастицы оксида кремния, поверхность которых достаточно легко модифицировать функциональными группами, используются как наполнители, активно взаимодействующие с матрицей [28]. Амино группы, пришитые к поверхности наночастиц, образуют динамические ковалентные связи с альдегидными группами модифицированного альгината, что приводит к увеличению предела текучести гидрогелей в несколько раз. Показано, что такие сшивки обеспечивают образование более стабильных гелей альгината, чем традиционные сшивки мультивалентными ионами металлов [28] (рис.1.8).



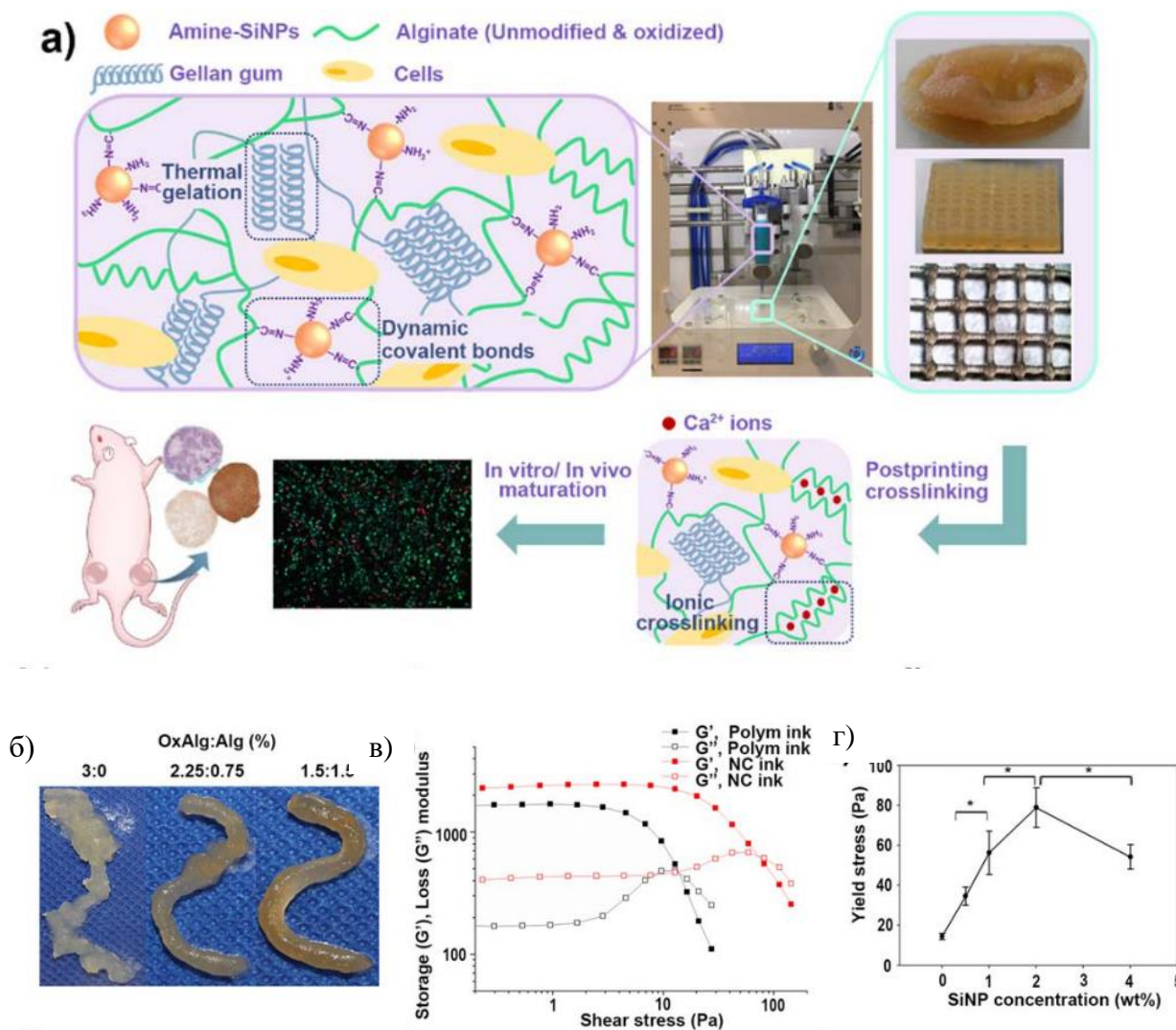


Рисунок 1.8. (а) Чернила для 3D биопечати на основе альгината и желатина, усиленные аминоксидированными частицами диоксида кремния [28]. (б) Чернила для биопечати с разным соотношением наночастиц и цепей альгината натрия. (в) Зависимость модулей накопления и потерь от амплитуды деформации для чернил на основе альгината и нанокомпозитных чернил с модифицированными частицами диоксида кремния. (г) Зависимость предела текучести от концентрации модифицированных наночастиц диоксида кремния в чернилах альгината [28].

Наночастицы серебра, внедренные в гидрогели альгината, усиленные нанокристаллами целлюлозы, придают гидрогелям антимикробные и цитотоксичные свойства при сохранении высоких механических свойств [29]. Наночастицы золота могут выступать в роли multifunctional динамических сшивок тиол-модифицированной гиалуроновой кислоты. Динамические ковалентные связи обеспечивают образование прочного геля и течение геля при экструзии [30].

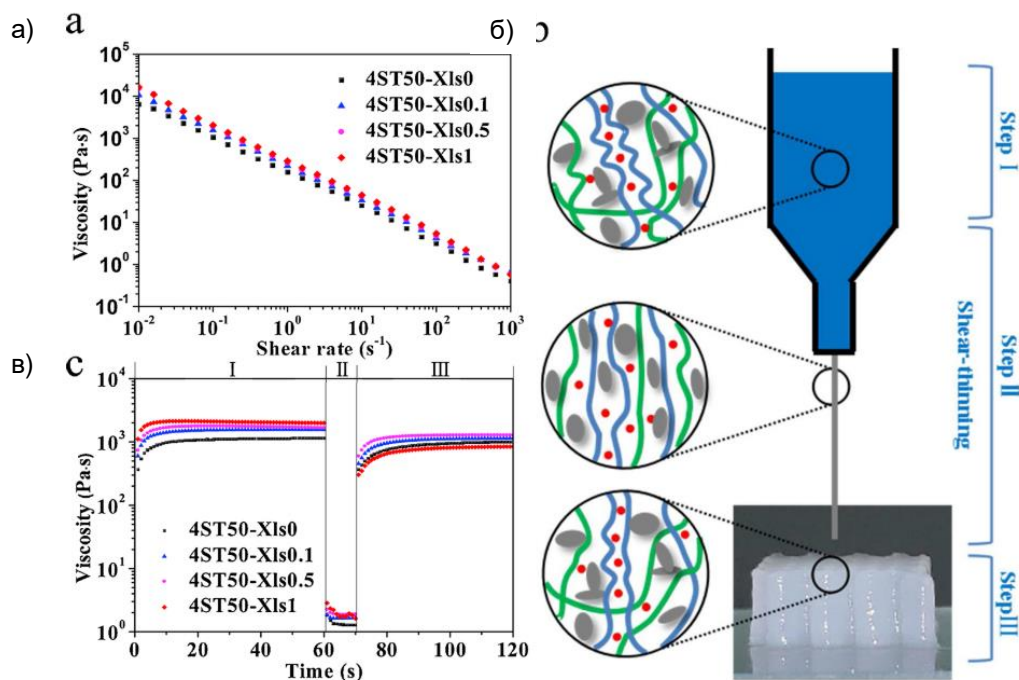


Рисунок 1.9. а) Кривые вязкости нанокомпозитных чернил альгината и нанокристаллов целлюлозы. б) Схематическое изображение тиксотропных свойств нанокомпозитных чернил, используемых при 3D печати. в) Кривые зависимости вязкости от времени при разной скорости сдвига ( $0,1 \text{ c}^{-1}$ , затем  $300 \text{ c}^{-1}$ , и снова  $0,1 \text{ c}^{-1}$ ) (восстановления вязкости) нанокомпозитных чернил того же состава [37].

Наноразмерная синтезированная глина лапонит, пластины которой обычно имеют толщину 1 нм и диаметр 25 нм, широко используется как модификатор реологических свойств полимерных гидрогелей [35], в том числе полисахаридов [36,37]. Показано, что нанопластины лапонита увеличивают прочность гидрогелей целлюлозы и альгината, вязкость при течении и стабильность после сшивания [37] (рис.1.9). В нанокомпозитной системе при концентрациях лапонита больше  $C^*$  образуется структура типа «карточный домик» за счет электростатического притяжения положительно заряженных торцов нанопластин и отрицательно заряженной поверхности. Данная структура обладает упругим гелеподобным откликом при малых механических воздействиях и пределом текучести. А при достаточно высоком напряжении сдвига течет. После снятия нагрузки структура восстанавливается. Благодаря этим свойствам лапонит при достаточно высокой концентрации образует гелеподобную структуру совместно с полимерными цепями, подходящую для экструзионной 3D печати [36]. После нанесения на поверхность такая система помещается в раствор сшивателя для фиксации структуры и увеличения прочности изделия. Таким образом нанопластины лапонита обеспечивают подходящие реологические свойства раствора полимера для экструзии и формировании образца при 3D печати.

**Наноккомпозиты с 1D частицами.** Природные нанотрубки глины галлуазита, зарекомендовавшие себя как нанонаполнитель для укрепления композитных полимерных материалов, привлекли внимание исследователей и как наполнитель для гидрогелей для 3D печати [38,39]. Высокое соотношение между толщиной (50-100 нм) и длиной (100-1000 нм) частиц и их прочность обеспечивают резкое усиление механических свойств полимерной матрицы, что было показано на примере гидрогеля хитозана и альгината [40] и геллановой камеди [41]. Благодаря наличию полости (20–40 нм), нанотрубки слабо увеличивают плотность матрицы. Благодаря силоксановым функциональным группам на поверхности, нанотрубки модифицировали карбоксиметилцеллюлозой. Ковалентно связанные нанотрубки и полимерные цепи образовали гидрогель, способный к течению при сдвиге и быстрому восстановлению исходных свойств [39]. Другим замечательным свойством нанотрубок является возможность инкапсулирования веществ в полость, причем особенность такого наноконтейнера в пролонгированном выходе вещества, например антибактериального, защищающего матрицу природного полисахарида от деградации [42].

Было показано, что углеродные нанотрубки, обладая исключительно высоким соотношением размеров, при малых концентрациях в гелях позволяют придать системе свойство проводимости, но при этом не нарушают структуру геля и необходимые механические свойства сохраняются [43].

Нанокристаллы и нанофибриллы на основе целлюлозы и эфиров целлюлозы (метилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы) являются биосовместимыми и имеют структуру, близкую к полисахаридной матрице, что делает их перспективными для модификации гидрогелей для 3D печати [44–47]. Нанокристаллы целлюлозы получают кислотным гидролизом целлюлозы, они обладают высокими механическими свойствами и низким коэффициентом теплового расширения. В гидрогелях альгината и желатина нанокристаллы целлюлозы встраиваются в матрицу за счет образования водородных связей, делают гели более стабильными, увеличивают упругость матрицы на порядок [45], растёт разрешение 3D печати и прочность материала [44]. Нанофибриллы как и нанокристаллы при концентрациях выше  $C^*$  образуют гидрогели с перспективными для 3D печати реологическими свойствами [48,49] и используются в сочетании с другими полисахаридами для создания чернил [49,50].

Таким образом, особенность современных наноккомпозитных гидрогелей полисахаридов, перспективных для использования в качестве чернил для экструзионной 3D печати состоит в том, что нанонаполнители не только приносят высокие механические свойства, но могут действовать как дополнительные коллоидные сетки, альтернативные сшивки или как наноконтейнеры. Более того, они могут дополнительно придавать антимикробные свойства или проводимость. В

результате полисахаридные гидрогели приобретают новые функциональные свойства и необходимые реологические свойства, что делает возможным применение экологичных гидрогелей на основе полисахаридов в экструзионной 3D печати.

### **1.1.3. Гели на основе альгината для 3D печати**

Среди различных полисахаридов альгинат натрия является одним из широко исследуемых для создания гелей для 3D печати [6,51]. Альгинат натрия, который экстрагируют из клеточных стенок бурых водорослей, нетоксичен, биосовместим и биоразлагаем. Кроме того, как показано выше, за счет ионотропного сшивания он может легко формировать гидрогели, перспективные для 3D печати.

Показано, что наиболее перспективным методом 3D печати гелей является послойная экструзия благодаря своей простоте, низкой стоимости и высокому качеству печати [52]. Однако 3D печатные изделия из традиционных гидрогелей характеризуются низкой механической прочностью с модулями упругости в десятки кПа или ниже [53], что ограничивает их использование. Кроме того, разрешение 3D печати может быть низким из-за растекания материала, вызванного недостаточной вязкоупругостью [54]. Проблемы 3D печати традиционных гидрогелей, по сути, обусловлены их довольно низкими механическими свойствами.

Для преодоления этих недостатков в литературе предложено несколько методов «упрочнения» полисахаридных гидрогелей, описанных в предыдущей главе. Один из способов повышения механических свойств гидрогелей альгината заключается во включении различных армирующих наполнителей [55]. Например, альгинатные гидрогели были усилены наполнителями, такими как нанопластины глины [56] и оксида графена [18], наночастицы гидроксиапатита [57], углеродные нанотрубки [58], нановолокна полимолочной кислоты [59] и желатина [60], мягкая дендритная сетка из альгината натрия [61]. Показано, что нанонаполнители с высоким соотношением сторон особенно эффективны для армирования гелевой матрицы [60,61], обеспечивая усиление механических свойств уже при низких концентрациях наполнителя.

Одними из наиболее перспективных наполнителей с высоким соотношением сторон являются нанотрубки глины галлуазита (НТГ). НТГ являются легкодоступным природным материалом - глинистым алюмосиликатным минералом с низкой плотностью и большой площадью поверхности на единицу массы, что позволяет взаимодействовать с добавленным полимером. НТГ характеризуются низкой токсичностью [62], хорошей биосовместимостью [63]

и высокой биобезопасностью [64], что делает их особенно привлекательными для различных практических применений, включая биомедицинские.

Было продемонстрировано, что НТГ являются эффективным армирующим наполнителем для ряда полимерных гелей, включая альгинатные гели [65–68]. Кроме того, НТГ способны не только укреплять гидрогели, но и обеспечивать им новую функциональность благодаря пустому пространству внутри нанотрубок, которое может служить наноконтейнером для активных молекул (например, лекарств, красителей, антисептиков и т. д.) [69].

Таким образом, разработка гелей на основе альгината, с нанонаполнителем, формирующим собственную жесткую сетку, являются актуальным направлением в области создания чернил для экструзионной 3D печати, а нанотрубки природной глины галлуазита являются перспективным нанонаполнителем для данной цели.

## **1.2. Восприимчивые вязкоупругие сетки ассоциирующих полимеров и червеобразных мицелл ПАВ**

### **1.2.1. Сетки ассоциирующих полимеров**

Ассоциирующие в воде полимеры обычно являются сополимерами или терполимерами и состоят из гидрофильной части, отвечающей за растворимость в воде, и гидрофобной части, отвечающей за ассоциацию. К ассоциирующим в воде полимерам относят линейные полимеры, состоящие из гидрофильных (заряженных или незаряженных) звеньев и содержащие боковые гидрофобные группы (рис.1.10). В качестве гидрофобного заместителя часто выступает  $n$ -алкильная цепь  $(\text{CH}_2)_n$ , где количество атомов углерода  $n$  может быть различным. Чем больше длина алкильной цепи и количество таких цепей, тем больше гидрофобность полимера и хуже растворимость в водных растворах.

Исследованию водорастворимых ассоциирующих полимеров посвящено большое количество работ [70–76]. Показано, что в водной среде гидрофобные группы таких полимеров способны ассоциировать друг с другом и образовывать мицеллоподобные домены (рис.1.10), в которых гидрофобные группы формируют ядро домена, а гидрофильные группы цепей, экранируя гидрофобное ядро от окружающей полярной среды растворителя, образуют гидрофильную оболочку домена. При этом гидрофобные группы ассоциирующих полимеров в водной среде могут образовывать как внутримолекулярные домены (состоящие из звеньев одной макромолекулы), так и межмолекулярные домены (состоящие из звеньев различных макромолекул).

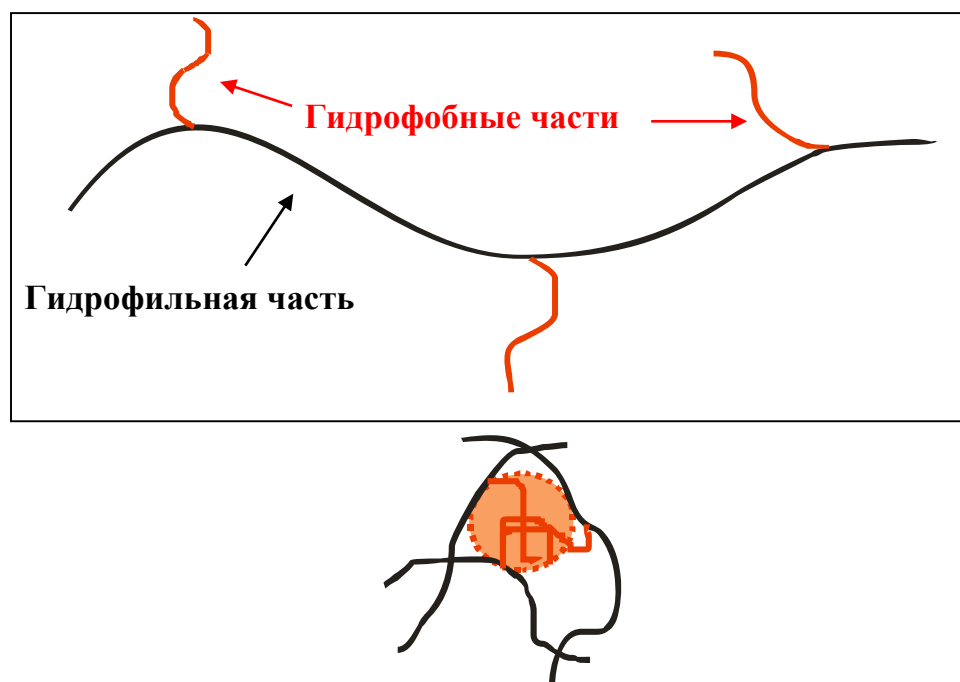


Рисунок 1.10. (вверху) Схематическое изображение водорастворимого ассоциирующего полимера с боковыми гидрофобными звеньями. (внизу) Схематическое изображение мицеллоподобного межмолекулярного домена, образованного гидрофобными боковыми группами различных цепей ассоциирующего полимера.

Образование гидрофобных доменов определяется балансом взаимодействий гидрофильных и гидрофобных групп макромолекул. В то время, как гидрофобные взаимодействия неполярных групп полимера способствуют образованию доменов, отталкивание гидрофильных частей макромолекулы, а также трансляционная и конформационная энтропия цепей полимера ограничивают рост гидрофобных доменов. Если ассоциирующий полимер заряжен, то основными факторами, препятствующими гидрофобной ассоциации, являются кулоновское отталкивание одноимённо заряженных гидрофильных звеньев и трансляционная энтропия противоионов. Для слабо заряженных полиэлектролитов роль кулоновских взаимодействий обычно много меньше, чем трансляционная энтропия противоионов. Для сильно заряженных полиэлектролитов роль электростатического взаимодействия возрастает.

Образование межмолекулярных доменов, состоящих из звеньев различных макромолекул, может оказывать сильное влияние на реологические свойства растворов ассоциирующих полимеров. На концентрационных зависимостях реологических характеристик растворов ассоциирующих полимеров обычно выделяют три качественно различных режима (рис.1.11) [70,75,77]:

(1) Разбавленный режим, где отдельные полимерные клубки изолированы друг от друга (рис.1.11а). В этом режиме вероятность образования межмолекулярных доменов мала, и преимущественно образуются внутримолекулярные домены.

(2) Полуразбавленный режим без зацеплений (рис.1.11б). В этом режиме вероятность образования межмолекулярных доменов возрастает, и образуются узлы физических связей.

(3) Полуразбавленный режим с зацеплениями (рис.1.11в). В этом режиме концентрация зацеплений становится больше концентрации гидрофобных доменов.

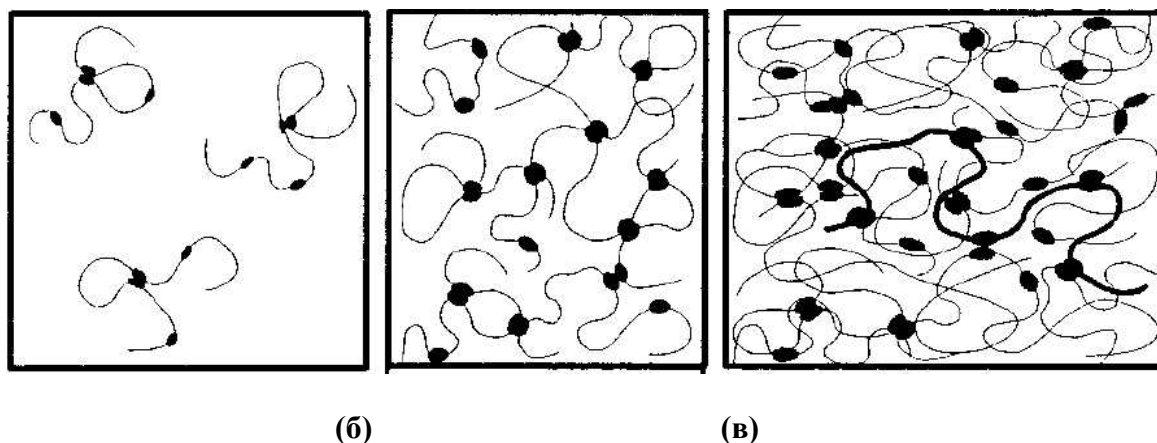


Рисунок 1.11. Схематическое изображение концентрационных режимов растворов ассоциирующих водорастворимых полимеров [78]:

- (а) разбавленный режим;
- (б) полуразбавленный режим без зацеплений;
- (в) полуразбавленный режим с зацеплениями.

Концентрацию полимера, соответствующую переходу из разбавленного в полуразбавленный раствор, называют концентрацией перекрывания. Переход от разбавленного в полуразбавленный режим (переход от внутри- к межмолекулярной ассоциации) легко наблюдать по изменению вязкости раствора.

Типичный вид концентрационной зависимости вязкости водных растворов гидрофобно модифицированного (ГМ) полиакриламида с *n*-алкильными боковыми группами представлен на рис.1.12. Видно, что при  $C < C^*$  (область разбавленного режима), где  $C^*$  - концентрация перекрывания, значение вязкости водных растворов полимера порядка вязкости воды. При  $C < C^* < C^{**}$  (в области полуразбавленного раствора без зацеплений) наблюдается резкий рост вязкости, связанный с межмолекулярным объединением гидрофобных групп в микродомены, создающие узлы физических связей. При  $C > C^{**}$  (в области полуразбавленного раствора с зацеплениями) рост вязкости с увеличением концентрации полимера происходит в меньшей степени, чем в средней области  $C^* < C < C^{**}$ . При этом вязкость растворов ГМ полимеров



изменяется пропорционально концентрации полимера в степени 4 [72,78], что хорошо согласуется с теоретически предсказанной величиной [79,80]. Отметим, что значения вязкости растут пропорционально степени блочности полимера, что указывает на увеличение прочности межмолекулярных доменов [78]. Увеличение времени релаксации и вязкости показано при увеличении доли гидрофобных групп в полимере [78], что объясняется образованием большего количества физических сшивок между макромолекулами. Аналогичные результаты были получены для других ассоциирующих полимеров [81,82].

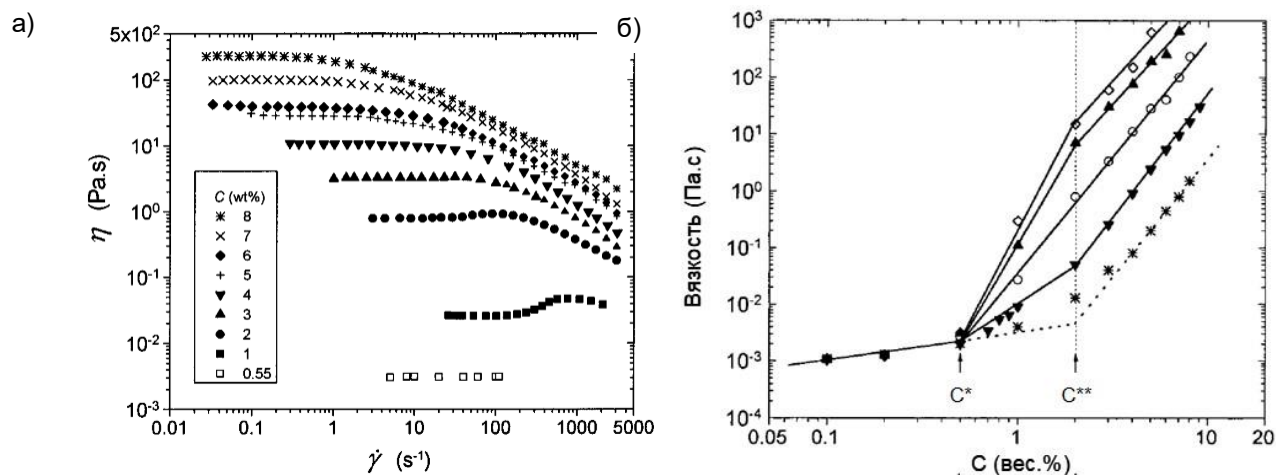


Рисунок 1.12. а) Зависимость вязкости от скорости сдвига для растворов ассоциирующего полимера ГМ полиакриламида с N,N – дигексилакриламидными гидрофобными группами при разных концентрациях полимера (степень блочности 5). б) Зависимости вязкости от концентрации водных растворов ГМ полиакриламида с N,N – дигексилакриламидными гидрофобными группами с разной степенью блочности:  $N_h=7$  (◇),  $N_h=5$  (▲),  $N_h=3,2$  (○),  $N_h=2$  (▼),  $N_h=0$  (\*) при 20 °С. Молекулярная масса полимеров:  $0,5 \cdot 10^6$  г/моль; степень гидрофобности  $[H]=1$  мол.%.  $N_h$  – количество гидрофобных молекул мономеров, приходящихся в среднем на одну мицеллу ПАВ в полимеризационной смеси [78].

Благодаря тому, что энергия связи в гидрофобных доменах невелика, они достаточно лабильные: они могут разрушаться и снова восстанавливаться в результате теплового движения или вследствие приложенного внешнего напряжения. В области полуразбавленных растворов с зацеплениями растворы проявляют вязкоупругие свойства, которые характеризуют частотные зависимости модуля накопления  $G'$  и модуля потерь  $G''$  (рис.1.13). Такие зависимости характерны для малого количества гидрофобных сшивок или образования сшивок с малым временем жизни.



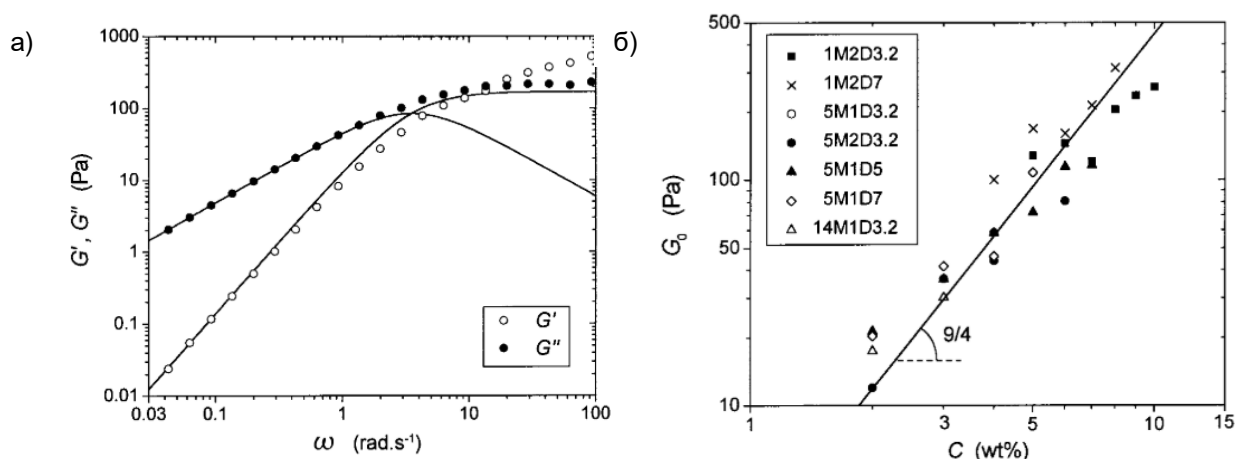


Рисунок 1.13. а) Частотная зависимость модуля накопления  $G'$  (незакрашенные символы) и модуля потерь  $G''$  (закрашенные символы) для 5 вес.%-ного раствора ГМ полиакриламида с N,N – дигексилакриламидными гидрофобными группами со степенью блочности 2. Молекулярная масса полимеров:  $0,16 \cdot 10^6$  г/моль; степень гидрофобности  $[H]=1$  мол.%. б) Концентрационные зависимости модуля накопления на плато для растворов ГМ полиакриламида с разной степенью гидрофобности ( $[H]=0,5-2$ ), разной степенью блочности (1-7) и разной молекулярной массы ( $100-2700 \cdot 10^3$  г/моль) [78].

В области малых времен воздействия значения модуля накопления выше модуля потерь, так как гидрофобные домены и зацепления создают физическую сетку. Так как представленные растворы обладают конечной вязкостью, очевидно, что домены могут обратимо разрываться, поэтому при больших временах воздействия модуль потерь выше модуля накопления, т.е. раствор переходит к режим вязкого течения. В данной области кривые хорошо аппроксимируются моделью Максвелла с одним временем релаксации, как показано на рис.1.13, поэтому время релаксации можно определить по обратной величине частоты, при которой  $G'=G''$  [78]. Данная модель Максвелла будет подробно описана в следующей главе.

Концентрационная зависимость значения модуля накопления на плато от количества ГМ полиакриламида при разных степенях гидрофобности, блочности, разной молекулярной массе слабо отклоняется от классической зависимости 2,25, типичной для растворов полуразбавленных растворов не модифицированных линейных полимеров, т.е. количество эластически активных субцепей в сетке растет преимущественно за счет увеличения количества топологических зацеплений [78].

Мицеллоподобные домены, включающие в себя гидрофобные группы разных цепей, могут играть роль достаточно прочных сшивок между полимерными цепями. Для терполимера акриламида (86 мол.%), 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (12 мол.%) с гидрофобными группами N,N-дигексилакриламида (2 мол.%) при степени блочности 7 это

приводило к образованию физического геля (рис.1.14) [83]. На рис.1.14б видно, что модуль накопления слабо зависит от времени воздействия и значительно превышает модуль потерь, т.е. раствор проявляет свойства геля. Такой раствор обладает кажущимся пределом текучести, т.е. необходимо приложить напряжение выше критического, чтобы разрушить прочные физические сшивки гидрофобных доменов и перевести образец в вязкотекучее состояние [83].

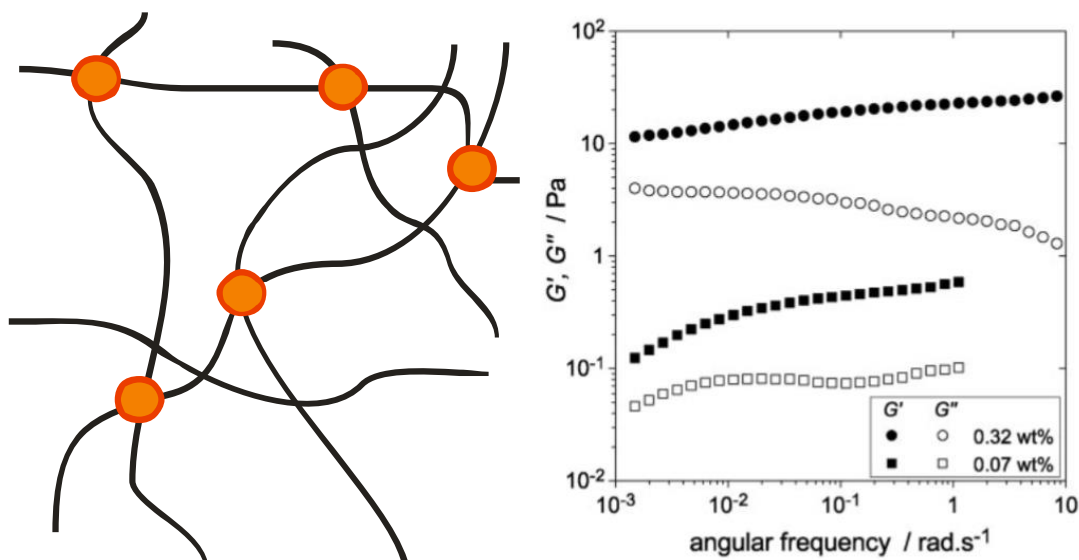


Рисунок 1.14. Схематическое изображение физического геля на основе ассоциирующего полимера. Физический гель состоит из набухшей в воде полимерной сетки, в узлах которой находятся гидрофобные домены, связывающие различные полимерные цепи между собой. Частотные зависимости модуля накопления  $G'$  (закрашенные символы) и модуля потерь  $G''$  (незакрашенные символы) для растворов ассоциирующего полимера, содержащего 86 мол.% акриламида, 12 мол.% 2- акриламидо-2-метилпропансульфат натрия, 2 мол.% N,N-дигексилакриламид, степень блочности 7. [83].

Благодаря возможности резко повышать вязкость растворов, ассоциирующие полимеры (называемые ассоциирующими загустителями) находят широкое применение в косметике, в медицине, в пищевой промышленности и в производстве красок на водной основе [84]. Кроме того, их широко применяют для очистки воды, а также они перспективны для технологий интенсификации нефтедобычи [85].

Таким образом, ассоциирующие полимеры с боковыми гидрофобными группами, образуют гидрофобные межмолекулярные домены в полуразбавленных водных растворах, создавая сетку с физическими сшивками, что придает растворам вязкоупругие свойства или гелеподобные свойства в зависимости от прочности физических сшивок. Поэтому они перспективны для использования в качестве загустителей для применения в различных областях, включая технологии интенсификации добычи нефти.

### 1.2.1. Сетки полимероподобных червеобразных мицелл ПАВ

**Самоорганизация ПАВ, основные формы агрегации.** Молекулы ПАВ имеют амфифильное строение, они состоят из двух частей: гидрофильной и гидрофобной (рис.1.15а). Гидрофильная часть содержит полярную или заряженную группу. Гидрофобная часть является незаряженной и часто представляет собой алкильную цепь, состоящую из 10–22 атомов углерода. Наличие одновременно гидрофильной и гидрофобной частей в одной и той же молекуле приводит к исключительным свойствам молекул ПАВ. Выше некоторой концентрации ПАВ, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), становится выгодной агрегация молекул в растворе с образованием мицелл [86,87]. Гидрофобные группы ПАВ образуют центральную часть (ядро) мицеллы, а гидрофильные располагаются на поверхности мицеллы, контактирующей с водой (рис.1.15б,в,г).

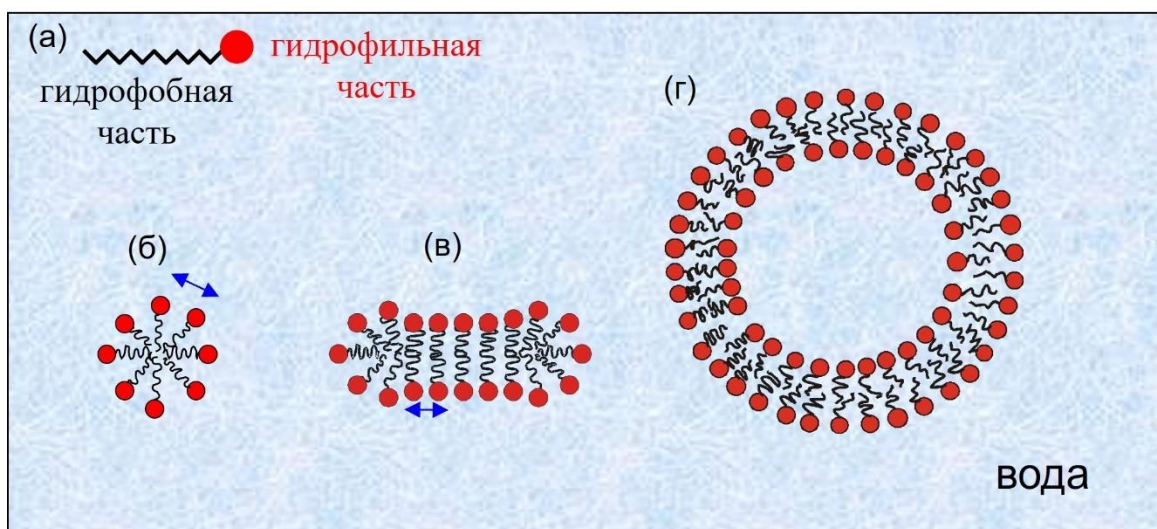


Рисунок 1.15. Структура амфифильных молекул ПАВ (а). Сферическая (б), цилиндрическая (в) и бислойная (везикула) (г) форма агрегатов ПАВ в воде.

Тэнфорд [86,88] выделяет несколько основных факторов, влияющих на агрегацию молекул ионогенных ПАВ в растворе. С одной стороны, образование мицелл выгодно, поскольку уменьшается контакт гидрофобных групп с водой. С другой стороны, агрегации препятствует электростатическое отталкивание между одноименно заряженными гидрофильными группами на поверхности мицеллы. В результате оболочка мицелл становится неплотной, и часть воды проникает в ядро мицеллы, что невыгодно.

Поскольку молекулы ПАВ амфифильные, то в водном растворе необходимо учитывать вклад в свободную энергию как гидрофобной, так и гидрофильной частей молекулы. Гидрофобные взаимодействия тесно связаны со структурой воды как растворителя [89]. При внесении гидрофобного вещества в водную среду термодинамические параметры изменяются следующим

образом:  $\Delta S < 0$ ,  $\Delta H < 0$  и  $\Delta F > 0$ . Это означает, что с точки зрения энтальпии растворение гидрофобного вещества выгодно ( $\Delta H < 0$ ), а с точки зрения энтропии – невыгодно ( $\Delta S < 0$ ). При этом проигрыш в энтропии не компенсируется выигрышем в энтальпии  $|T\Delta S| > |\Delta H|$ . В результате свободная энергия системы увеличивается ( $\Delta F > 0$ ), т.е. растворение гидрофобного вещества в воде термодинамически невыгодно. Помещение чисто гидрофобного вещества в воду приводит к фазовому расслоению. Следует отметить, что энергия гидрофобных взаимодействий невелика – порядка нескольких кДж/моль [89,90]. В то же время растворение гидрофильных веществ в воде является термодинамически выгодным ( $\Delta F < 0$ ). Поэтому гидрофильные группы ПАВ препятствуют фазовому расслоению в водном растворе. В итоге взаимодействие гидрофильной и гидрофобной частей ПАВ с молекулами воды приводит к образованию агрегатов, в которых на границе с водой располагаются гидрофильные группы, стабилизирующие систему.

Для описания формы агрегатов ПАВ в растворах принято использовать параметр молекулярной упаковки (ПМУ) [86,88,91]. Вводят следующие величины:  $a$  – эффективную площадь, приходящуюся на одну гидрофильную группу на поверхности мицеллы,  $l$  – длину гидрофобной группы и  $v$  – объем гидрофобной группы. Форма агрегатов зависит от соотношения между этими величинами:  $\frac{v}{a \cdot l}$ , называемого ПМУ (табл.1.1).

Табл.1.1. Значение параметра упаковки молекул в агрегатах ПАВ основных базовых форм.

Величина	Форма агрегата		
	Сфера	Цилиндр	Бислой (везикула)
ПМУ $\frac{v_0}{al}$	$0 < \frac{v_0}{al} < 1/3$	$1/3 < \frac{v_0}{al} < 1/2$	$1/2 < \frac{v_0}{al} < 1$

Величина отношения  $\frac{v}{l}$  зависит от химического строения молекулы ПАВ, величина  $a$  – от ее взаимодействия с соседними молекулами ПАВ. Таким образом, для одного ПАВ могут реализоваться разные формы агрегатов, например, при добавлении соли в раствор. В случае сферических мицелл при добавлении соли происходит экранирование электростатического отталкивания между гидрофильными частями мицеллы: величина  $a$  уменьшается, ПМУ увеличивается. В результате становится выгодной более плотная упаковка молекул, и образуются цилиндрические мицеллы [92].

Таким образом, на форму мицелл могут влиять как условия среды (состав растворителя, концентрация соли, pH среды), так и характеристики самого ПАВ (концентрация, химическое строение). Более того, в литературе широко исследуют смешанные системы двух ПАВ [93,94] или ПАВ с гидротропными солями [95,96], ионы которых за счет гидрофобной части адсорбируются на поверхности мицеллы, изменяя ПМУ. В результате в растворе образуются агрегаты различной формы: сферические, линейные и разветвленные цилиндрические мицеллы, насыщенные сетки цилиндрических мицелл, диски, перфорированные везикулы, везикулы [97–101].

**Полимероподобные мицеллы ПАВ и их сетки.** Итак, молекулы ПАВ самоорганизуются в водных растворах за счет их амфифильного строения. При этом форма агрегатов определяется как структурой молекул, так и балансом гидрофобных и электростатических взаимодействий [86]. На рис.1.16 видно, что в растворах ионогенных ПАВ при достаточно большой концентрации ПАВ (ось ординат) и соли (ось абсцисс) образуются длинные изгибающиеся цилиндрические мицеллы (червеобразные мицеллы) [102].

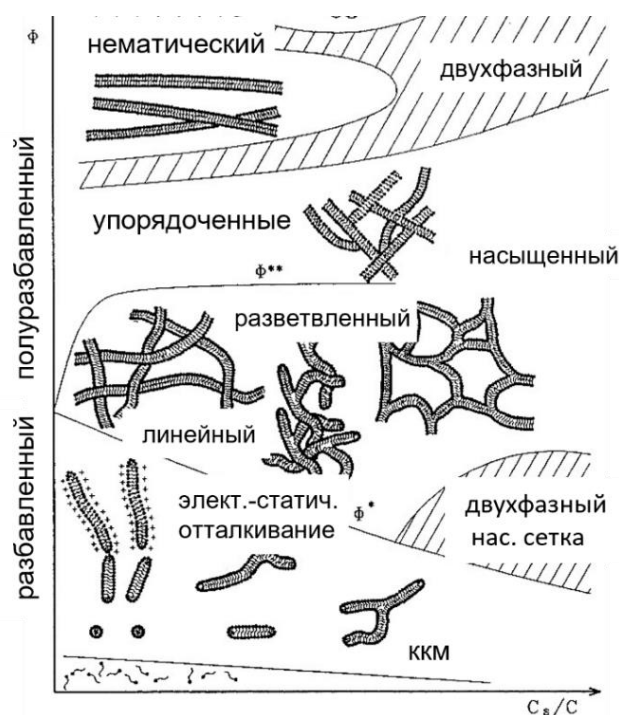


Рисунок 1.16. Схематическое изображение влияния концентрации ПАВ  $\phi$  (ось ординат) и относительной концентрации соли  $C_s/C$  (отношение концентрации соли к концентрации ПАВ) (ось абсцисс) на структуру червеобразных мицелл и сеток на их основе [102].

Червеобразные мицеллы обычно образуются в водных растворах ПАВ с относительно длинной гидрофобной частью («однохвостые» ПАВ), содержащей от 16 до 22 атомов углерода [102–104], что обеспечивает сильные гидрофобные взаимодействия, благодаря которым образуются чрезвычайно длинные мицеллы, содержащие сотни тысяч молекул ПАВ. Длина

таких мицелл может достигать десятков микрометров. В случае ионогенных ПАВ для образования червеобразных мицелл необходимо частично экранировать отталкивание одноименно заряженных групп на поверхности мицелл. Для этого в растворы анионных и катионных ПАВ добавляют низкомолекулярные соли [105], в том числе гидротропные [106,107], или со-ПАВ [108]. Червеобразные мицеллы также образуются в растворах цвиттерионных ПАВ, где отталкивание между гидрофильными группами относительно мало [109] и их смеси с анионными ПАВ [97,110].

На схеме видно (рис.1.16), что при увеличении количества ПАВ и/или соли в растворе линейные червеобразные мицеллы становятся разветвленными. Возможно образование насыщенной сетки, где нет торцевых частей, а мицеллы объединены точками ветвления в единую сетку. Образование насыщенных сеток может приводить к фазовому разделению на область, насыщенную ПАВ, и область с низким содержанием ПАВ [111,112]. Фаза, обогащенная ПАВ - мицеллярный гель, в котором цилиндрические субцепи, связаны точками ветвления. Такие теоретически предсказанные структуры редко наблюдаются экспериментально и остаются малоизученными. Считается, что такие структуры являются промежуточными между червеобразными мицеллами и везикулами. Так, по мере уменьшения силы отталкивания на поверхности мицелл и/или при увеличении объема гидрофобной части за счет гидротропной соли или со-ПАВ наблюдают переход от разветвленных мицелл к везикулам (не показано на схеме) [113,114]. Далее подробно обсудим влияние соли и концентрации ПАВ на структуру и вязкоупругие свойства растворов.

**Изменение формы мицелл при добавлении соли.** Зависимость вязкости растворов ионогенных ПАВ от концентрации соли, описанная для многих систем [96,115–117], имеет характерный вид, представленный на рис.1.17 для катионного ПАВ эруцил бис-(гидроксиэтил)метиламмоний хлорида (ЭГАХ) в присутствии соли KCl. Кривая проходит через максимум. В отсутствие соли вязкость раствора ПАВ низкая. В этих условиях в растворе присутствуют сферические либо короткие цилиндрические мицеллы. Добавление соли приводит к образованию длинных цилиндрических (червеобразных) мицелл, которые пересекаются, образуют топологические зацепления, поэтому вязкость начинает значительно расти.

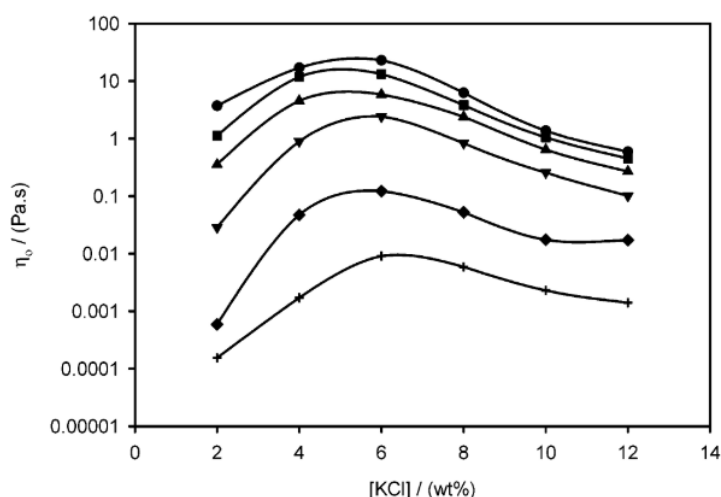


Рисунок 1.17. (а) Зависимость вязкости раствора катионного ПАВ ЭГАХ от концентрации соли KCl при 40 °С при разной концентрации ПАВ: 4,5 - круги, 3,5 - квадраты, 2,5 - треугольники, 1,5 – перевернутые треугольники, 0,5 - ромбы, 0,25 вес.% - плюсы [118].

Увеличение вязкости объясняют ростом длины цилиндрических мицелл. Мицелла помимо центральной цилиндрической части имеет две торцевые полусферические части (рис.1.15в). По мере увеличения концентрации соли усиливается экранировка отталкивания одноименно заряженных групп на поверхности мицелл, параметр упаковки растет, сферическая упаковка молекул ПАВ на концах мицелл становится все менее выгодной, в результате количество полусферических частей уменьшается, и увеличивается доля цилиндрических центральных частей, т.е. мицеллы становятся длиннее за счет их объединения. Максимальная длина цилиндрических мицелл наблюдается при максимальной вязкости раствора.

После прохождения через максимум вязкость растворов уменьшается. Падение вязкости при высокой концентрации соли объясняют образованием разветвленных цилиндрических мицелл [119–121] (рис.1.18). Отмечается, что это происходит при сильной экранировке отталкивания на поверхности мицелл, так как в этом случае возможно образование точки ветвления, где гидрофильные группы ПАВ близко расположены друг к другу. Образование точек ветвления – еще один способ избавления от полусферических частей в мицеллах, когда концевая полусферическая часть встраивается в центральную цилиндрическую часть. В этом случае не только пропадает полусферическая концевая часть, но и образуется точка разветвления, содержащая фрагмент бислоя, что приносит дополнительную выгоду при высококом ПМУ [111]. В случае разветвленных мицелл релаксация напряжения происходит путем скольжения точек разветвления вдоль цепи, что требует малой затраты энергии по сравнению с процессами релаксации напряжения в линейных мицеллах, поэтому вязкость падает [116,122,123] (рис.1.18). Вязкость растворов линейных мицелл в 10 000 раз выше вязкости вода (рис.1.17), а сверхразветвленных



мицеллярных сеток всего в 100 раз выше вязкости воды [121]. Изменение формы и размеров мицелл ПАВ с ростом концентрации соли подтверждено при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [119,124].

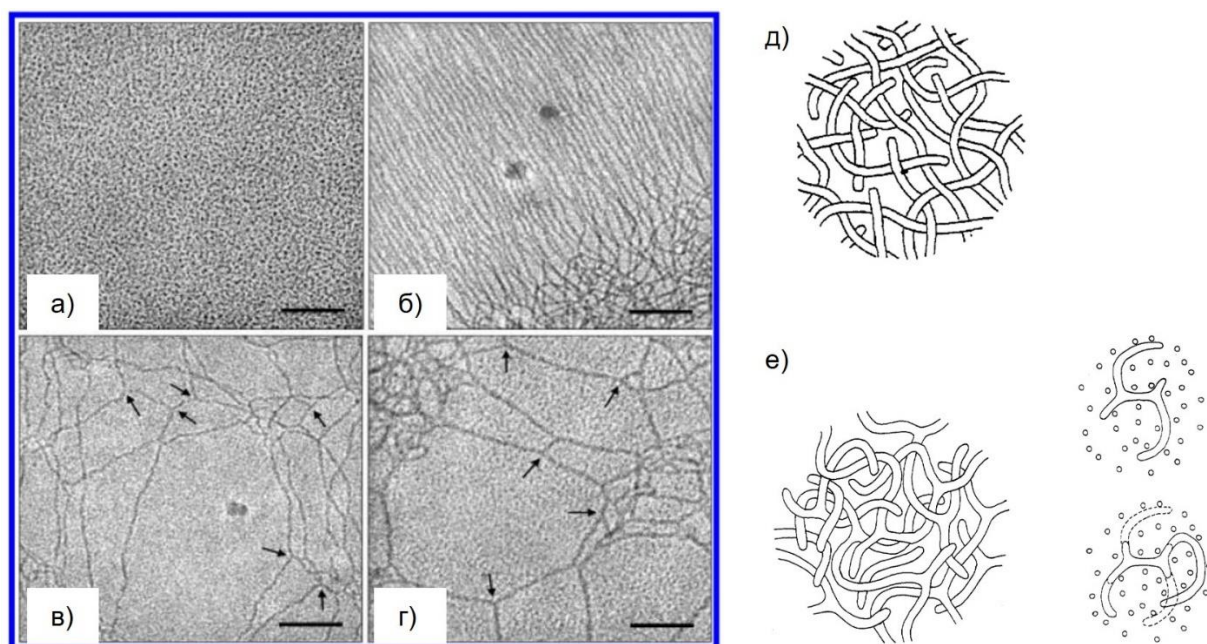


Рисунок 1.18. Крио-ЭМ изображения растворов 4,5 вес.% катионного ПАВ ЭГАХ: (а) сферические мицеллы при 0 вес.% KCl, (б) линейные цилиндрические мицеллы при 2 вес.% KCl, (в) разветвленные цилиндрические мицеллы при 6 вес.% KCl, (г) разветвленные цилиндрические мицеллы при 12 вес.% KCl [118]. (д) Схематическое изображение сетки переплетенных линейных цилиндрических мицелл [116]. (е) Схематическое изображение сетки переплетенных разветвленных цилиндрических мицелл и релаксации напряжения в сетке разветвленных цилиндрических мицелл за счет перераспределения молекул в мицелле [122].

Таким образом, путем добавления соли в раствор ПАВ можно получить секту линейных или разветвленных цилиндрических мицелл. Переход от первой системы ко второй соответствует максимуму на концентрационной зависимости вязкости растворов. Учет влияния соли позволяет получить раствор с высокой вязкостью при использовании минимального количества ПАВ. Для этого необходимо подобрать условия, соответствующие образованию линейных цилиндрических мицелл максимальной длины.

**Влияние концентрации ПАВ.** По мере концентрирования раствор червеобразных мицелл ПАВ проходит два качественно различных режима: разбавленный, где отдельные мицеллы ПАВ изолированы друг от друга, и полуразбавленный, в котором мицеллярные цепи переплетаются друг с другом. Концентрацию ПАВ, соответствующую переходу из разбавленного в полуразбавленный раствор, называют концентрацией перекрытия  $C^*$ . При большой длине линейные червеобразные мицеллы уже при небольших концентрациях (несколько мМ) могут



образовывать сетку топологических зацеплений (полуразбавленный режим на рис.1.16), которая придает растворам вязкоупругие свойства [109,125]. При кратковременных механических воздействиях зацепления не успевают распутаться, и сетка проявляет упругость [102,104]. При временах, превышающих время релаксации, наблюдается вязкотекучее состояние раствора. Такие растворы во многом схожи с полуразбавленными растворами линейных полимеров. В литературе подобная аналогия прослеживается как в названиях статей [126–128] и обзоров [102], так и в подходах к описанию свойств растворов мицелл [104,121,128–130]. Червеобразные мицеллы способны изгибаться за счет тепловых флуктуаций; персистентная длина мицелл ионогенных ПАВ варьируется от 15 нм (в случае полностью экранированного отталкивания на их поверхности) до 250 нм (в отсутствие экранирования) [102,103]. Таким образом, согласно полимерной классификации [131], червеобразные мицеллы с экранированным отталкиванием на поверхности мицелл представляют собой гибкие цепи, так как персистентная длина (15-30 нм) превышает толщину (4-5 нм) в несколько раз, с при отсутствии экранирования (персистентная длина 150-250 нм), представляют собой полужесткие цепи.

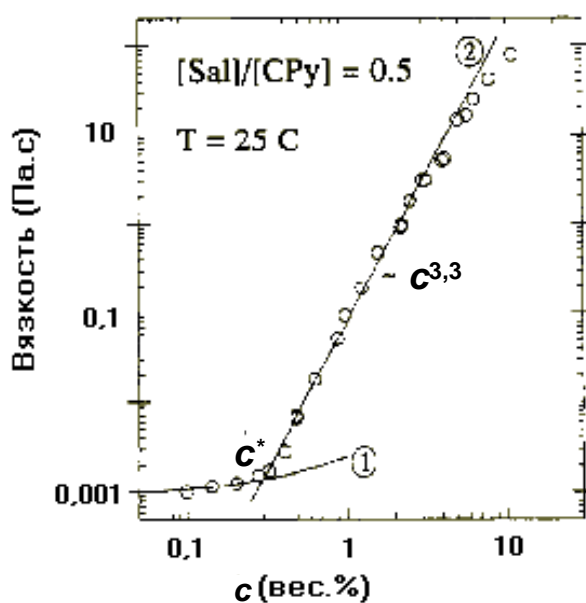


Рисунок 1.19. Зависимость вязкости от концентрации ПАВ для водных растворов катионного ПАВ цетилпиридиний хлорида в присутствии гидротропной соли салицилата натрия (мольное отношение 0,5 к ПАВ). Растворитель: 0,5 мас. %-ный раствор NaCl [132].

Типичная кривая концентрационной зависимости вязкости раствора ионогенного ПАВ в присутствии соли представлена на рис.1.19. Видно, что на этой зависимости имеет место чётко выраженная граница, разделяющая области разбавленного и полуразбавленного растворов, соответствующая концентрации перекрывания цилиндрических мицелл ПАВ  $C^*$ . При  $C < C^*$

вязкость водных растворов ПАВ близка к вязкости воды. При  $C > C^*$  наблюдается резкий рост вязкости водных растворов ПАВ, что связано с перекрыванием цилиндрических мицелл ПАВ.

В ряде экспериментальных и теоретических работ показано, что средняя контурная длина мицелл ПАВ зависит от концентрации ПАВ [104,132–134]. В статье Макинтоша было теоретически продемонстрировано, что в области разбавленного режима осуществляется медленный рост длины мицелл, а в области полуразбавленного режима – быстрый рост длины мицелл при увеличении содержания ПАВ [134].

При высоких концентрациях ПАВ рост вязкости замедляется, и затем вязкость начинает уменьшаться. Падение вязкости в литературе объясняется формированием разветвленных мицелл [102,135,136]. Как было отмечено выше, в системе переплетенных разветвленных цилиндрических мицелл релаксация напряжения происходит путем скольжения точек разветвления вдоль мицеллярных цепей.

Таким образом, свойства растворов червеобразных мицелл сильно зависят от концентрации ПАВ не только из-за увеличения количества мицелл, но и из-за изменения их длины и формы.

**Модель Кейтса полимероподобных мицелл.** В конце восьмидесятых годов Кейтс предложил теорию для описания вязкоупругих растворов переплетенных «живых полимеров» - червеобразных мицелл ПАВ [137]. Она основывается на двух основных принципах. Первый принцип - мицеллярные цепи движутся относительно друг друга путем рептации, при которой отдельная цепь проползает, подобно змее, в эффективной трубке, образованной соседними мицеллами, т.е. полностью аналогично классическому представлению о полимерных цепях [80,138]. Второй принцип – мицеллы в растворе постоянно разрываются и рекомбинируют. Поскольку молекулы в мицеллах связаны нековалентно, то их энергия связи сравнима с энергией тепловых колебаний молекул, и мицеллы находятся в тепловом равновесии с одиночными молекулами в растворе (их концентрация в растворе порядка ККМ). Процессы разрыва и рекомбинации характеризуются временем жизни  $\tau_{ж}$  мицеллы – временным интервалом между двумя последовательными разрывами мицеллы. Вероятность разрыва мицеллы одинакова вдоль всей длины, значит, чем длиннее мицелла, тем чаще она претерпевает процессы разрыва и рекомбинации. Согласно Кейтсу [137], время жизни мицелл обратно пропорционально ее средней длине  $\bar{L}$ :

$$\tau_{ж} = \frac{1}{k\bar{L}}, \quad (1.1)$$

где  $k$  – константа релаксационного процесса обратимого внутримицеллярного разрыва, зависящая от природы ПАВ и температуры, но не зависящая от концентрации ПАВ [137].

Процесс обратимого разрыва протекает за характерное время от 0.01 до 10 секунд, называемое временем жизни или временем разрыва мицелл [104]. В связи с такими особенностями в литературе в отношении червеобразных мицелл широко используется термин «живые полимеры» [119,128,137,139,140].

Важно отметить, что согласно представлению Кейтса в растворе сосуществуют мицеллы разной длины. Количество мицелл  $N$  длины  $L$  можно выразить следующей формулой [104]:

$$N \sim \exp(-L/\bar{L}), \quad (1.2)$$

где  $\bar{L}$  – средняя контурная длина мицелл. Была получена следующая зависимость средней длины мицелл  $\bar{L}$  от концентрации  $C$  ПАВ, температуры  $T$  и энергии разрыва  $E_{раз}$ :

$$\bar{L} \sim C^{0.6} \exp(E_{раз} - E_{эл}/2k_B T), \quad (1.3)$$

где  $k_B$  – константа Больцмана. Энергия разрыва  $E_{раз}$  – это избыток свободной энергии двух полусферических торцевых частей мицеллы по сравнению с цилиндрической частью при равном количестве молекул.  $E_{эл}$  – отрицательный вклад электростатического отталкивания на поверхности мицелл. Заметим, что средняя длина цепи сильнее зависит от энергии разрыва цепи  $E_{раз}$  и температуры, чем от концентрации ПАВ.

Теоретические оценки величины энергии разрыва мицеллы ПАВ находятся в интервале от 10 до 25 кТ [141]. Такие невысокие значения близки к энергии теплового движения молекул, поэтому связи в мицелле лабильные. В результате величиной длины мицеллы можно легко управлять изменением внешних условий или состава растворителя. Это приводит к исключительно высокой восприимчивости вязкоупругих растворов ПАВ, например, к изменению температуры.

Развивая описание реологического поведения полуразбавленных растворов червеобразных мицелл, Кейтс с соавторами показали [104,129], что в вязкоупругих растворах ПАВ можно выделить два реологических режима в зависимости от соотношения времени жизни  $\tau_{жс}$  и времени рептации  $\tau_{рен}$  мицелл:

(1) Режим «неразрывных» цепей, при котором время жизни мицелл существенно больше времени рептации:  $\tau_{жс} \gg \tau_{рен}$ . В этом режиме преобладающим механизмом релаксации напряжения является рептация цепей вдоль эффективных трубок, образованных соседними цепями. При этом за время рептации цепочки не успевают разорваться. В этом случае процесс релаксации напряжения характеризуется широким спектром времён. В этом режиме

реологические свойства раствора мицелл описываются аналогично растворам линейных полимерных цепей с высокой полидисперсностью (широким распределением по длинам).

(2) Режим часто разрушающихся мицеллярных цепей (в литературе его часто называют режимом «живых» цепей), при котором время жизни мицелл существенно меньше времени рептации:  $\tau_{ж} \ll \tau_{рен}$ . В этом режиме мицеллярные цепи разрушаются и восстанавливаются настолько часто, что в процессе рептации они успевают многократно разорваться и рекомбинировать. В этих условиях время релаксации  $t_{рел}$  зависит от времени, в течение которого мицеллярная цепь рептирует,  $\tau_{рен}$  и времени жизни  $\tau_{ж}$ :

$$t_{рел} = (\tau_{ж} \cdot \tau_{рен})^{1/2} \quad (1.4)$$

В пределе  $\tau_{ж} \ll \tau_{рен}$  функция релаксации напряжения приближается к моноэкспоненциальной, так как до того, как данный сегмент трубки релаксирует, цепочка, находящаяся в ней, многократно претерпевает разрушение и рекомбинации так, что не сохраняет память ни о своей исходной длине, ни о положении, которое она занимала первоначально в сегменте трубки.

Для указанных двух режимов мицеллярных цепей были получены различные концентрационные зависимости реологических характеристик: максимальной ньютоновской вязкости  $\eta_0$  и времени релаксации  $t_{рел}$  (табл.1.2) [129]. Отметим, что зависимости модуля упругости  $G_0$  одинаковые для двух режимов. Предсказанные зависимости, соответствующие режиму «живых» цепей, нашли своё экспериментальное подтверждение во многих работах [120,132,140,142,143]. Зависимости, соответствующие режиму «неразрывных» цепей, были обнаружены лишь в двух работах [140,144], при этом для создания вязкоупругой системы использовали катионные ПАВ.

Табл.1.2. Теоретические степенные зависимости реологических характеристик растворов червеобразных мицелл: вязкости  $\eta_0$ , времени релаксации  $t_{рел}$  и модуля упругости  $G_0$  от концентрации  $C$  растворов ПАВ [129].

	«неразрывные» цепи	«живые» цепи
$\eta_0$	$C^{5,3}$	$C^{3,3}$
$t_{рел}$	$C^{3,4}$	$C^{0,88}$
$G_0$	$C^{2,25}$	$C^{2,25}$

Переход от одного режима к другому наблюдали в литературе при повышении концентрации катионного ПАВ в растворе [140]. Авторы предположили, что при низкой концентрации ПАВ наблюдается область «неразрывных» цепей, поскольку мицеллы короткие, время их жизни  $\tau_{ж}$  большое, и за время рептации  $\tau_{rep}$  они не успевают разорваться ( $\tau_{ж} \gg \tau_{rep}$ ). При повышении концентрации наблюдают область «живых» цепей, поскольку мицеллы длинные, время их жизни  $\tau_{ж}$  гораздо меньше, и за время рептации  $\tau_{rep}$  они многократно разрываются и рекомбинируют ( $\tau_{ж} \ll \tau_{rep}$ ).

Таким образом, червеобразные мицеллы в полуразбавленных растворах могут вести себя как полимерные неразрывные цепи или живые цепи в зависимости от отношения характерных времен процессов в системе (времени жизни мицелл и времени их рептации), что критически отражается на реологическом поведении раствора.

**Простая модель Максвелла вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации.** В литературе показано, что реологические свойства полуразбавленных растворов ПАВ в области «живых» цепей хорошо описываются простой моделью Максвелла вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации [84,132,139,143,145]. Реологические свойства полуразбавленных растворов ассоциирующих полимеров, в которых образуются сетки с физическими сшивками за счет межмолекулярных гидрофобных доменов с небольшим временем жизни, тоже хорошо описываются этой моделью, как было показано в предыдущей главе [78].

Реология – это область механики, которая устанавливает зависимости между деформацией, напряжением и релаксационными процессами в среде, исследует их изменение во времени. Реологическое поведение можно описать с помощью механических моделей [139,141,146,147], состоящих из набора упругих пружин и вязких демпферов. Модель Максвелла вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации состоит из комбинации последовательно соединенных пружины (упругий элемент) и демпфера – шарика, передвигающегося в цилиндре с вязкой жидкостью (элемент, описывающий необратимую деформацию) (рис.1.20а). Сила прикладывается к цилиндру с жидкостью. Если параметрами, характеризующими упругое тело и ньютоновскую жидкость, являются модуль упругости  $G_0$  и вязкость  $\eta_0$ , соответственно, то вязкоупругую систему характеризует время релаксации  $t_{rel} = \eta_0/G_0$  - время, необходимое для перестройки структуры системы, подвергающейся воздействию, за которое деформация в образце уменьшается в  $e$  раз (рис.1.20а).

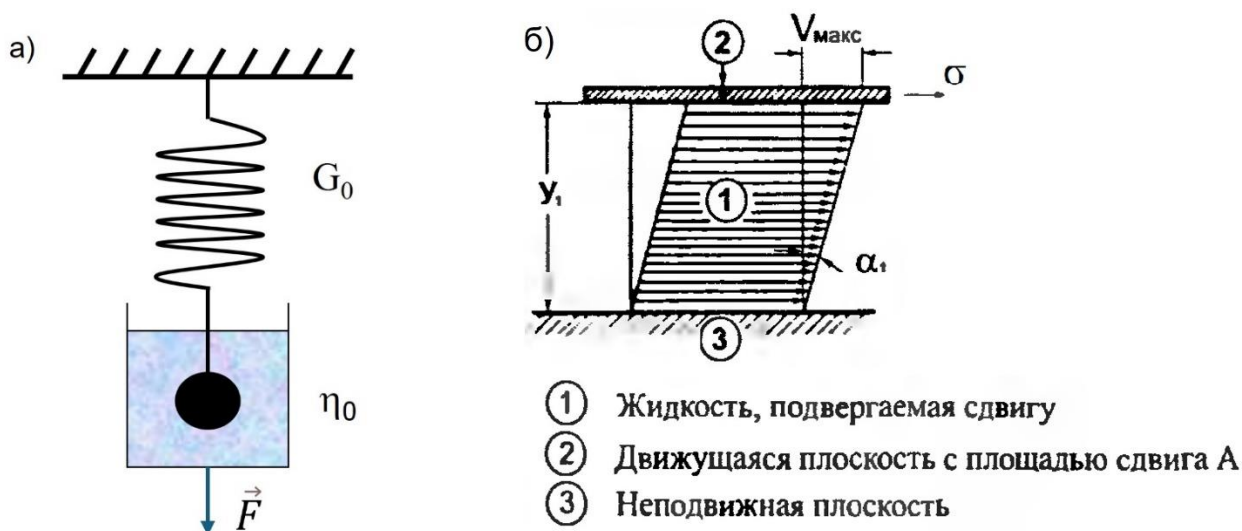


Рисунок 1.20. а) Механическая модель, описывающая реологическое поведение Максвелловской вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации. б) Течение жидкости при деформации сдвига.

В реологических экспериментах образец подвергается сдвиговой деформации (рис.1.20б). Сдвиговое напряжение  $\sigma$  вдоль оси  $x$  вызывает послойное распределение скоростей в жидкости. Максимальная скорость течения  $v_{\text{макс}}$  наблюдается у верхней границы. По мере удаления от подвижной плоскости скорость течения снижается и на границе с неподвижной плоскостью,  $v_{\text{мин}}=0$ . Градиент скорости поперек зазора называют скоростью сдвига или скоростью деформации, которая математически выражается как [148]:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \left[ \frac{m/c}{m} = c^{-1} \right]$$

Соответственно, деформация сдвига выражается, как:

$$\gamma = \frac{dx}{dy} \left[ \frac{m}{m} \right]$$

Рассмотрим реологическое поведение жидкости при линейном сдвиге вдоль оси  $x$ .

$$\sigma(t) = G(t) \cdot \gamma(t),$$

где  $G(t) = G_0 \cdot \mu(t)$ ,  $G_0$ - модуль упругости,  $\mu(t)$ - функция памяти:  $\mu(t)=e^{-t/\tau}$  для Максвелловской жидкости.

Если сдвиг осцилляционный (гармонический):

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot e^{i\omega t},$$

то переходим к комплексным величинам  $\sigma^* = G^* \cdot \gamma^*$ , где комплексный модуль упругости:

$$G^*(\omega) = |G^*(\omega)| \cdot e^{i\omega t} = |G^*(\omega)| \cos \omega t + i \cdot |G^*(\omega)| \sin \omega t$$

$$\text{или } G^*(\omega) = G'(\omega) + i \cdot G''(\omega),$$

$G^*(\omega)$  связан с  $G(t)$  по линейной теории отклика Фурье преобразованием:

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^\infty G(t) e^{-i\omega t} dt.$$

Тогда частотные зависимости для данной системы имеют следующий вид:

$$G'(\omega) = \frac{G_0(\omega \cdot t_{\text{рел}})^2}{1 + (\omega \cdot t_{\text{рел}})^2}, \quad (1.5)$$

$$G''(\omega) = \frac{G_0 \cdot \omega \cdot t_{\text{рел}}}{1 + (\omega \cdot t_{\text{рел}})^2}, \quad (1.6)$$

где  $G'$  - модуль накопления – упругая составляющая, а  $G''$  - модуль потерь - неупругая составляющая комплексного динамического модуля упругости  $G^*$ ,  $G_0$  – величина модуля накопления на плато (модуль упругости) и время релаксации:

$$t_{\text{рел}} = \eta_0 / G_0 \quad (1.7)$$

При гармонической деформации вязкость описывается модулем комплексной вязкости:

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{|G^*|}{\omega} = \frac{(G'^2 + G''^2)^{1/2}}{\omega}$$

Из данных выражений легко получить, что:

$$\frac{G'(\omega)}{G''(\omega)} = \omega \cdot t_{\text{рел}}$$

Таким образом, время релаксации можно определить как величину, обратную частоте, при которой  $G'(\omega) = G''(\omega)$ . Для оценки времени релаксации  $t_{\text{рел}}$  также используют зависимость  $G''$  от  $G'$ , называемую зависимостью Коула-Коула (рис.1.21). В случае Максвелловской жидкости график зависимости  $G''$  от  $G'$  имеет вид полуокружности, согласно следующему уравнению:

$$G_0^2/4 = (G' - G_0/2)^2 + G''^2. \quad (1.8)$$

Время релаксации  $t_{\text{рел}}$  соответствует вершине полуокружности.

Таким образом, при помощи простой модели Максвелла для вязкоупругой жидкости можно описать поведение вязкоупругого раствора при гармонических деформациях и определить упругие и вязкие свойства системы.

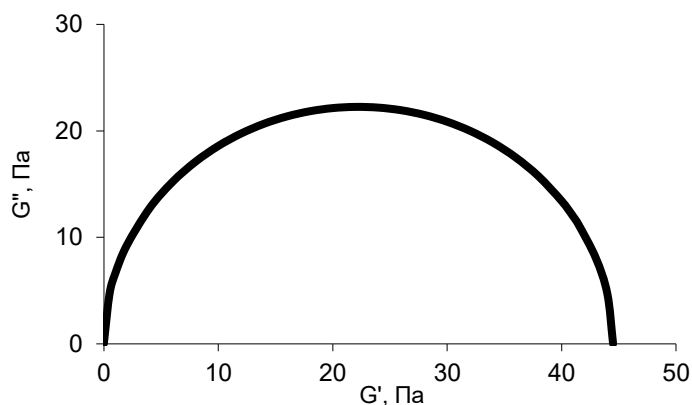


Рисунок 1.21. Зависимость модуля потерь  $G''$  от модуля накопления  $G'$  (зависимость Коула-Коула) для идеальной Максвелловской жидкости с одним временем релаксации.

**Описание сетки зацеплений червеобразных мицелл и процессов релаксации из реологических данных.** Структуру вязкоупругого раствора ПАВ можно описать на основании анализа реологических данных. Как отмечено выше, процессы релаксации в вязкоупругом растворе «живых» цепей, для которых  $\tau_{жс} \ll \tau_{рен}$  или  $\tau_{жс}/\tau_{рен} \ll 1$ , хорошо описывает простая модель Масквелла вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации.

Реальные растворы имеют зависимости модуля накопления от модуля потерь (Коул-Коул зависимости), близкие к теоретической. В случае несоблюдения условия  $\tau_{жс}/\tau_{рен} \ll 1$  наблюдается отклонение от модели Максвелла. Кейтс и Гранек показали [128], что можно оценить отношение  $\tau_{жс}/\tau_{рен}$  из анализа степени отклонения графиков Коула-Коула от идеальной полуокружности в области высоких частот. Метод основан на аппроксимации зависимостей Коула-Коула теоретическими кривыми, полученными из численного решения системы уравнений [128], составленной на основе предложенной обновленной модели Пуассона процессов обратимого разрыва и рекомбинации червеобразных мицелл ПАВ. Было показано, что при увеличении отношения  $\tau_{жс}/\tau_{рен}$  кривые все дальше отклоняются от полуокружности, при этом можно найти значения  $\tau_{жс}/\tau_{рен}$ , обеспечивающие совпадение экспериментальных и теоретических зависимостей. Предложенный метод использовали для оценки  $\tau_{жс}/\tau_{рен}$  в сетке червеобразных мицелл в растворах катионных ПАВ [116,149]. Позднее было показано [139], что оценка величины  $\tau_{жс}/\tau_{рен}$  может быть проведена без учета высокочастотных нерецептационных эффектов (рис.1.22), связанных с мелкомасштабным движением мицелл, описываемым моделью Рауза, т.е. без использования высокочастотного диапазона. Тогда экспериментальные кривые в области отклонения от полуокружности могут быть аппроксимированы прямой, пересекающей ось абсцисс, и по точке пересечения с осью  $x$  можно оценить отношение времен [120].



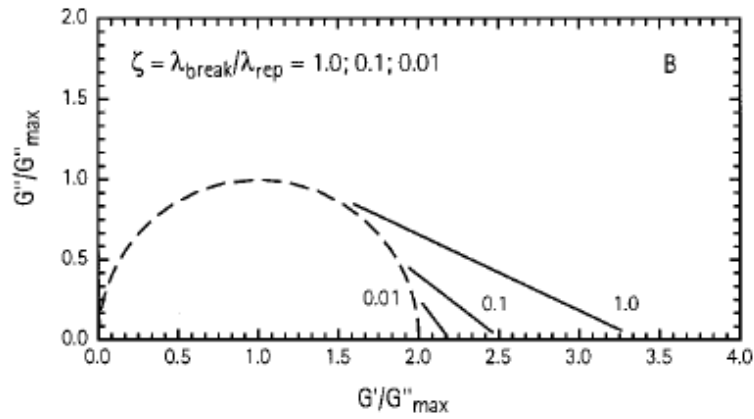


Рисунок 1.22. Нормированные теоретические зависимости Коула-Коула, рассчитанные для разных соотношений  $\tau_{ж}/\tau_{rep}$  [139].

Как было показано выше, время релаксации растворов «живых» цепей можно вычислить, зная модуль упругости раствора и вязкость (формула 1.7). С другой стороны, время релаксации связано со временем рептации и временем жизни мицелл формулой (формула 1.4). Это позволяет получить численные значения времени жизни и времени рептации мицелл в вязкоупругом растворе ПАВ.

Также Гранек и Кейтс [128] показали, что переход к раузовским временам воздействия отмечается минимумом  $G''_{мин}$  на зависимости Коула-Коула, связанным с контурной длиной мицеллы между двумя зацеплениями  $l_e$  в системе формулой:

$$\frac{G_0}{G''_{мин}} \cong \frac{\bar{L}}{l_e}, \quad (1.9)$$

где  $\bar{L}$  - средняя контурная длина мицелл. Данная формула применима при  $\tau_{ж} \gg \tau_{рауза}$ , что на частотных зависимостях выражается в достаточно больших значениях отношения  $\frac{G_0}{G''_{мин}}$  не менее 5 [128]. Следовательно, из анализа реологических данных можно оценить среднюю контурную длину мицелл. Для оценки величины  $\bar{L}$  сначала вычисляют корреляционную длину, связанную с модулем упругости системы по классическому уравнению для переплетенных полимерных цепей [138]:

$$\xi \cong \left( \frac{k_b \cdot T}{G_0} \right)^{1/3} \quad (1.10)$$

Величину участка контурной длины между двумя зацеплениями  $l_e$  получают, используя формулу для набухшей цепи в хорошем растворителе:

$$l_e \cong \frac{\xi^{5/3}}{l_p^{2/3}}, \quad (1.11)$$

где  $l_p$  - персистентная длина мицелл. В литературе данный метод широко используется для анализа структуры сетки переплетенных червеобразных мицелл [102,120,125,139,150].

Таким образом, в случае вязкоупругих растворов «живых» цепей анализ реологических данных позволяет получить оценки характерных времен жизни мицелл и рептации, оценить плотность сетки зацеплений и среднюю контурную длину мицелл.

**Определение формы и размеров мицелл методом МУРН.** Другой широко используемый метод исследования структуры мицелл в растворах ПАВ - метод малоуглового рассеяния нейтронов. Он позволяет оценить форму и размер мицелл ПАВ как в полуразбавленных, так и в разбавленных растворах. Измеряют зависимость интенсивности рассеяния от вектора рассеяния  $q$  (также используется обозначение  $Q$ ). Вектор рассеяния пропорционален углу рассеяния  $\theta$ :

$$q = |k - k_0| = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2),$$

где  $\lambda$  – длина волны нейтрона. Рассеяние при низких  $q$  соответствует большим масштабам (объектам), а рассеяние при высоких  $q$  – малым масштабам. Одним из важнейших параметров, которые можно оценить из кривых рассеяния, является радиус инерции  $R_{ин}$ . Для начальной части кривой рассеяния для изотропной частицы, например сферической мицеллы, согласно приближению Гинье [151]:

$$I(q) = K \cdot I(0) \exp\left(-\frac{q^2 R_{ин}^2}{3}\right), \quad (1.12)$$

где  $K$  – некоторый коэффициент,  $I(0)$  – интенсивность рассеяния при нулевом  $q$ . Следовательно, экспериментальная кривая должна спрямляться в координатах  $\ln(I)$  от  $q^2$ . Для частицы цилиндрической формы на масштабах поперечного сечения объекта ( $2\pi/l_p < q < 1/R_{ин}$ ) действует приближение Гинье промежуточного масштаба:

$$I(q) = K \cdot \frac{I(0)}{q} \exp\left(-\frac{q^2 R_{ин}^2}{2}\right) \quad (1.13)$$

В данном случае кривая рассеяния должна спрямляться в координатах  $\ln(Iq)$  от  $q^2$ . Из угла наклона прямолинейных зависимостей можно получить значение радиуса инерции рассеивающих объектов  $R_{ин}$ . Далее, если объект однородный (с точки зрения плотности рассеяния), предполагаемая форма объектов достаточно простая, например, шар или цилиндр, то радиус шара или, соответственно, цилиндра можно вычислить по значению  $R_{ин}$ .

В литературе данный метод широко используется для подтверждения формирования червеобразных мицелл ПАВ в растворах и определения поперечного радиуса мицелл [152–156]. Например, в работе [154] таким способом был определен поперечный радиус цилиндрических мицелл, образованных гексадецилпиридиний бромидом (рис.1.23) и гексадецилтриметиламмоний бромидом. Для обоих веществ значения радиусов не зависят от количества ПАВ в растворе и лежат в узком интервале значений: от 20 до 21 Å. Экспериментальные значения радиусов обычно равны длине гидрофобных групп молекул ПАВ.

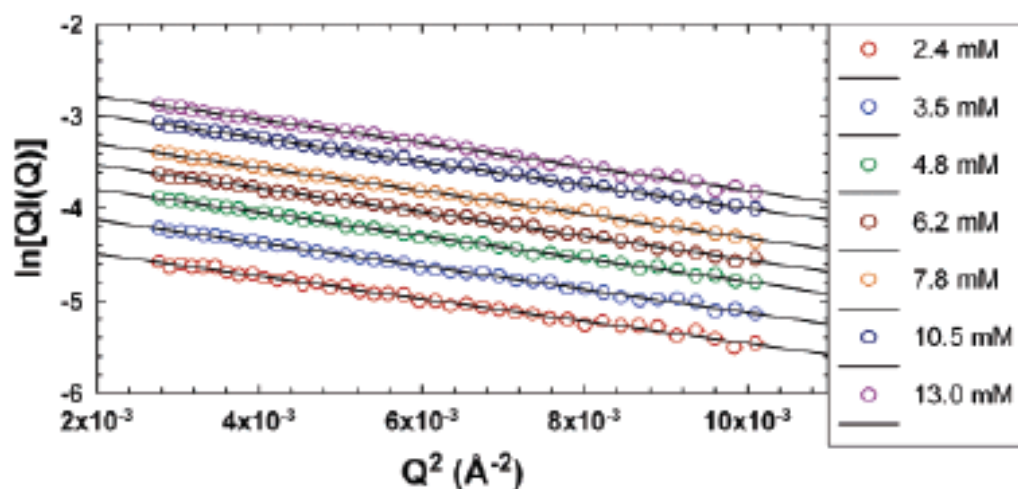


Рисунок 1.23. Зависимости интенсивности рассеяния от вектора рассеяния в координатах Гинье ( $\ln I(Q^2)$ ) для цилиндрических объектов, полученных для водных растворов гексадецилпиридиний бромида разной концентрации, указанных на рисунке, в присутствии 0,5 мол.% NaBr при 40 °C [154].

Важной особенностью кривых рассеяния от червеобразных мицелл является степенная зависимость  $q^{-1}$  в области малых векторов рассеяния, типичная для рассеяния от прямолинейных участков полимерных цепей и наблюдающаяся для аналогичных участков цилиндрических мицелл [127,153,157]. С другой стороны, для сферических мицелл в данной области интенсивность не зависит от вектора рассеяния  $q$  [158]. В связи с этим изменение наклона степенной зависимости можно использовать для подтверждения перехода от сферических мицелл к цилиндрическим.

Другой важный структурный параметр – персистентная длина, также может быть определена из кривых малоуглового рассеяния нейтронов [102,103,159]. При уменьшении значений вектора рассеяния и, соответственно, переходе от рассеяния от прямолинейного участка мицеллы к рассеянию от клубка по аналогии с рассеянием от полимерных цепей наблюдается изменение зависимости интенсивности от вектора рассеяния от  $q^{-1}$  к более сильной степенной зависимости  $q^{-2}$ .

<sup>5/3</sup> (рис.1.24). Значение вектора рассеяния  $q^*$  данного перехода связано с персистентной длиной червеобразных мицелл по формуле [102,103,159]:

$$q^* = 1,91/l_p \quad (1.14)$$

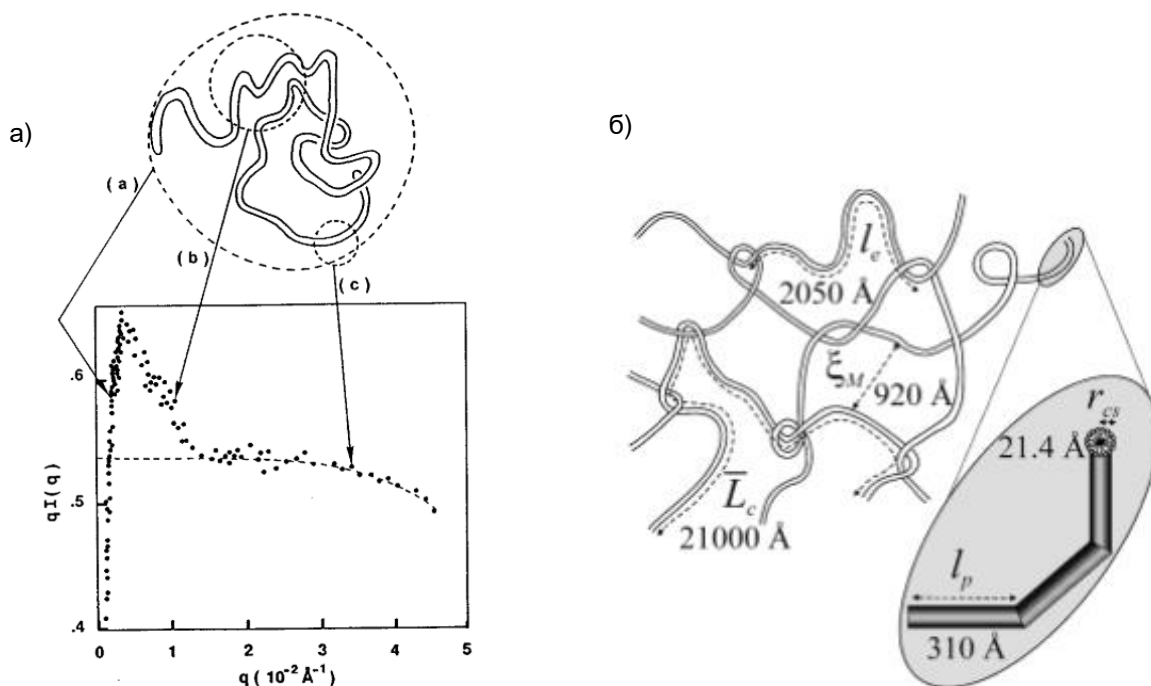


Рисунок 1.24. а) Кривая МУРН в координатах Холтцера (зависимость  $Iq$  от  $q$  в линейных координатах) для червеобразных мицелл, показывающая отклонение кривой от рассеяния жесткого цилиндра [102]. б) Схематическое изображение сетки переплетённых червеобразных мицелл с указанием характерных параметров структуры [93]: средней контурной длины  $\bar{L}_c$ , контурной длины между зацеплениями  $l_e$ , размера ячейки сетки  $\xi_M$ , персистентной длины  $l_p$  и поперечного радиуса мицелл  $r_{CS}$ .

С развитием программного обеспечения популярным стал метод аппроксимации экспериментальных данных теоретической кривой форм-фактора с учетом структурного фактора взаимодействия агрегатов в растворе. Он широко стал применяться в случае относительно простых форм агрегатов таких, как шары, сферические структуры типа ядро-оболочка, гибкие цилиндры. В таком случае используются численные методы подбора параметров модели, например, радиуса шара, толщины сферической оболочки, позволяющие наиболее точно описать рассеяние от исследуемых структур в растворе. В литературе этот метод используется для описания, например, заряженных цилиндрических мицелл [127], перехода от сферических обратных мицелл к цилиндрическим [160] или каплями микроэмульсии [161]. В работе [161] исследовали капли обратной микроэмульсии тяжелой воды в циклогексане, стабилизированные ПАВ 1,4-бис(2-этилгексил)сульфосукцинатом натрия (АОТ). Аппроксимируя кривую рассеяния форм-фактором шара (рис.1.25), получили численное значение радиуса ядра капли, заполненного

D<sub>2</sub>O. Он составил 26 Å. При использовании дейтерированного ПАВ экспериментальная кривая представляла собой рассеяние от целой капли, включающей ядро и оболочку из ПАВ. Ее аппроксимация теоретической кривой форм-фактора шара большого размера позволила получить радиус капли равный 29 Å, что близко к ожидаемому (30 Å). Таким образом авторы использовали вариацию контраста для анализа сложной структуры двухкомпонентной системы.

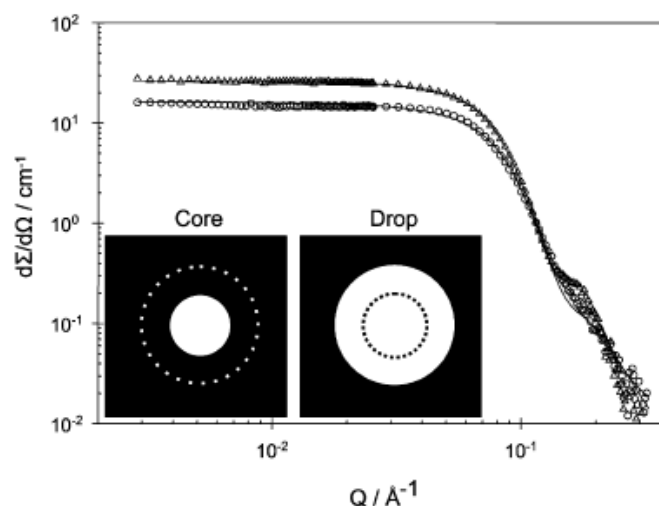


Рисунок 1.25. Кривая МУРН для растворов, содержащих капли обратной микроэмульсии тяжелой воды в циклогексане исходного (круги) и дейтерированного 1,4-бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (треугольники) концентрации 0,56 об.% после добавления 8,44 об.% тяжелой воды и их аппроксимации форм-фактором шара разного радиуса: 26 Å (1) и 29 Å (2) при 25 °С [161].

Таким образом, метод МУРН позволяет подтвердить образование сферических мицелл, цилиндрических мицелл, капель микроэмульсии, получить данные о размерах объектов, а также определить персистентную длину червеобразных мицелл.

### 1.2.3. Восприимчивость вязкоупругих свойств червеобразных мицелл

Как было показано, полимероподобные мицеллы ПАВ способны образовать сетку зацеплений в растворах и придавать им вязкоупругие свойства. Так как мицеллы построены за счет нековалентных взаимодействий, их длина и форма лабильны, а свойства растворов восприимчивы к целому ряду факторов.

**Влияние температуры.** В литературе показано, что свойства вязкоупругих растворов ПАВ существенно зависят от температуры [116,120,125,139,150,162]. Повышение температуры приводит к значительному падению вязкости растворов (рис.1.26). При этом модуль упругости раствора остается постоянным в широком диапазоне изменения температуры, так как при уменьшении длины увеличивается количество мицелл, а количество зацеплений в системе

остается неизменным (рис.1.27). Но в то же время увеличивается частота, при которой пересекаются кривые модуля накопления  $G'$  и модуля потерь  $G''$ , т.к. уменьшается время релаксации. Таким образом, падение вязкости происходит за счет ускорения релаксационных процессов в растворах. Авторы утверждают, что основной причиной этого является уменьшение средней длины мицелл ПАВ, которая зависит от температуры, согласно формуле Кейтса (формула 1.3). Отметим, что падение вязкости и времени релаксации значительно сильнее, чем в полуразбавленных растворах линейных полимеров, так как не только ускоряются диффузионные процессы, но и уменьшается средняя длина цепей.

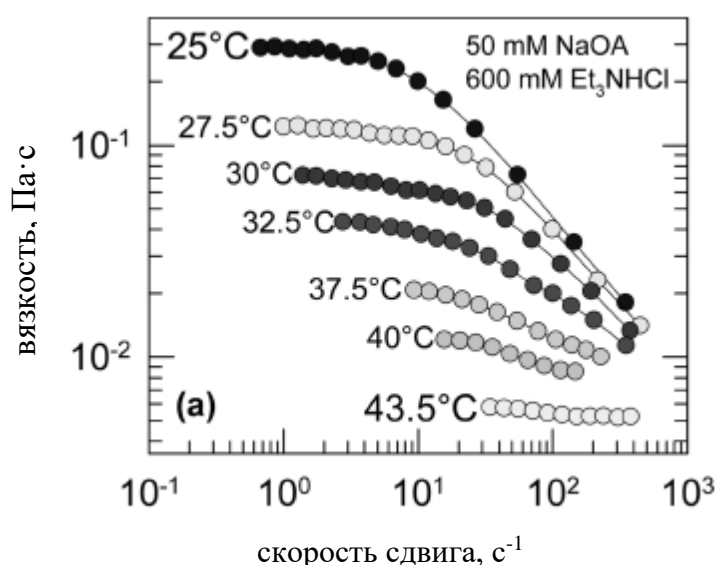


Рисунок 1.26. Зависимость вязкости от скорости сдвига для водного раствора олеата натрия концентрации 50 мМ в присутствии соли триэтиламмоний хлорида концентрации 600 мМ при разных температурах [162].

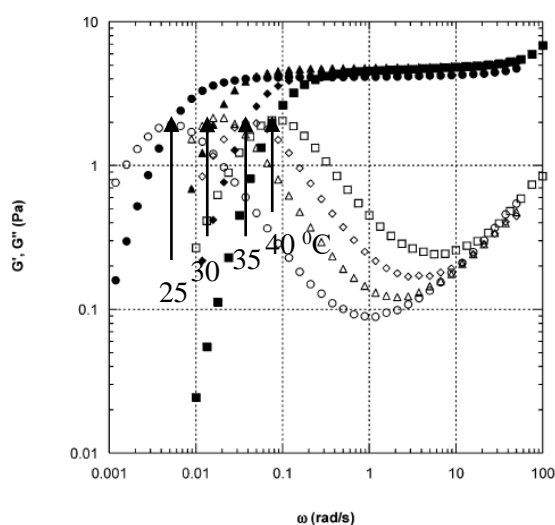


Рисунок 1.27. Частотные зависимости модуля накопления  $G'$  и модуля потерь  $G''$  2 мас.%-ных водных растворов катионного ПАВ ЭГАХ в присутствии 4 мас.% соли KCl при разных температурах [150].

Однако, в литературе также описана система, в которой вязкость растворов увеличивается при нагревании в некотором диапазоне температур [163] (рис.1.28). Это водный раствор катионного ПАВ ЭГАХ в присутствии органической соли гидроксинафталинкарбоксилата натрия (ГНКН). Ионы соли адсорбируются на поверхности червеобразных мицелл благодаря гидрофобному фрагменту. В результате значительного добавления этой соли в раствор катионного ЭГАХ (количество соли на порядок больше, чем ПАВ) мицеллы становятся отрицательно заряженными, возникающее отталкивание на поверхности мицелл увеличивает площадь, приходящуюся на одну гидрофильную головку в мицелле  $a$ , что приводит к уменьшению ПМУ и уменьшению средней длины мицелл. Более того авторы отмечают, что из-за большого размера гидрофобной части иона соли при их адсорбции на поверхности мицелл также увеличивается  $a$ . При нагревании в результате ускорения теплового движения ионы соли десорбируются, заряд мицелл уменьшается, поэтому длина мицелл растет в некотором интервале, но при дальнейшем увеличении температуры вязкость все же падает.

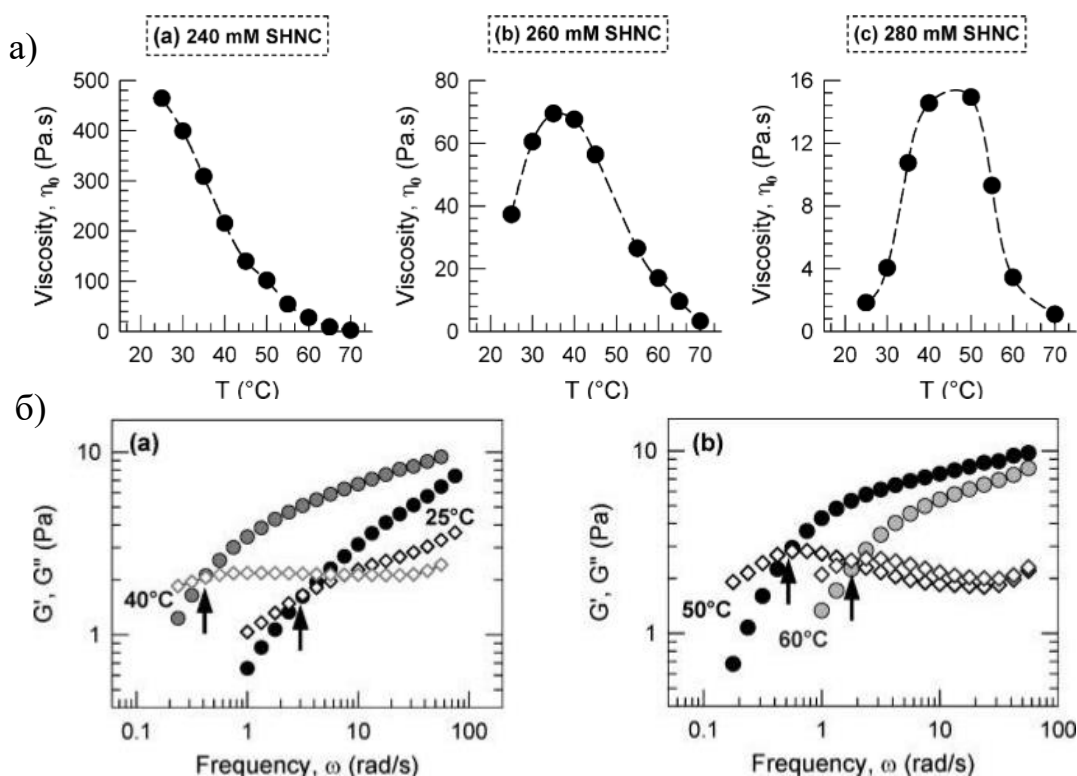


Рисунок 1.28. а) Зависимости вязкости растворов катионного ПАВ ЭГАХ концентрации 40 мМ в присутствии разного количества гидротропной соли ГНКН от температуры. б) Частотные зависимости модулей накопления (закрашенные символы) и потерь (незакрашенные символы) для растворов 40 мМ катионного ПАВ ЭГАХ в присутствии 280 мМ гидротропной соли ГНКН при разных температурах [163].

Таким образом, показано, что обычно при нагревании цилиндрические мицеллы ПАВ становятся короче, как было предсказано теорией Кейтса, так как молекулы в мицеллах связаны нековалентными взаимодействиями. Вследствие этого вязкость растворов ПАВ существенно падает, но модуль упругости остается неизменным в некотором диапазоне температур, так как количество зацеплений изменяется слабо. Для некоторых систем вязкости может расти с температурой в некотором интервале, но при дальнейшем нагревании вязкость все равно падает.

**Восприимчивость к добавлению низкомолекулярных углеводов.** В литературе широко описан эффект добавления неполярных соединений в растворы сферических мицелл ПАВ [86,164,165]. Показано, что они солюбилизируются в гидрофобных ядрах мицелл и образуют капли микроэмульсии, стабилизированные ПАВ. Размер капель микроэмульсии зависит от соотношения количества ПАВ в растворе и количества солюбилизируемого вещества. При фиксированной концентрации неполярного соединения с ростом количества ПАВ уменьшаются размеры капель микроэмульсии.

В то же время, эффект добавления гидрофобных веществ в вязкоупругий раствор переплетенных цилиндрических мицелл ПАВ мало изучен. В работе [140] показано, что добавление избытка н-гептана и н-декана в вязкоупругий раствор катионного ПАВ ЭГАХ приводит к падению вязкости на 4-6 порядков до значений, близких к вязкости воды, и раствор теряет упругие свойства. Авторы предположили, что это связано с переходом цилиндрических мицелл ПАВ в сферические мицеллы, вызванным проникновением углеводорода в гидрофобные ядра мицелл. В другой работе [150] было исследовано влияние малых добавок н-гексана и этанола на свойства растворов ЭГАХ. Показано, что постепенное увеличение доли неполярных соединений в растворе приводит уменьшению времени релаксации, значения модуля упругости и в конечном счете к потере вязкоупругих свойств (рис. 1.29). Авторы отмечают, что этот эффект сопровождается уменьшением энергии разрыва мицелл в растворе, и предполагают, что неполярные соединения приводят к разрушению сетки вследствие перехода от цилиндрических мицелл в сферический (табл.1.3). Отметим, что в этих работах никаких доказательств образования сферических мицелл или капель микроэмульсии в растворе приведено не было.



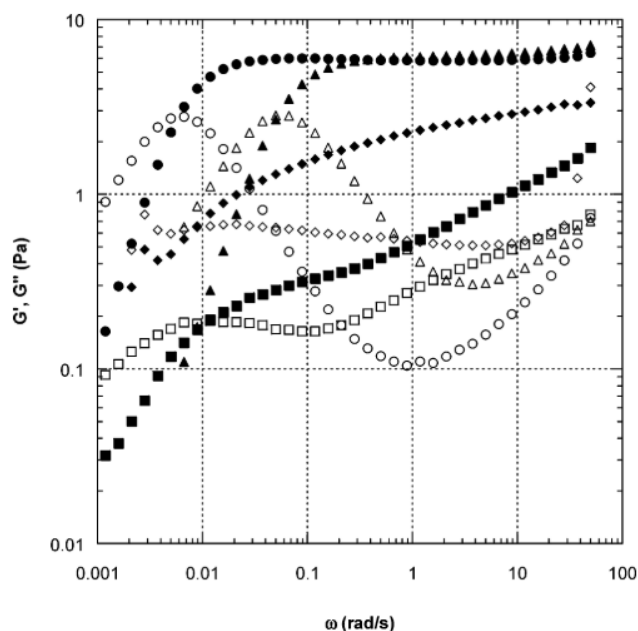


Рисунок 1.29. Частотные зависимости модулей накопления (закрашенные символы) и потерь (незакрашенные символы) для растворов 46 мМ катионного ПАВ ЭГАХ в присутствии 537 мМ соли КСl при разных количествах добавленного углеводорода гексана: 0 мМ – круги, 70 мМ – треугольники, 93 мМ – ромбы, 116 мМ – квадраты. Температура 25 °С [150].

Табл.1.3. Значения вязкости растворов, соотношения между длиной мицелл и расстояния между зацеплениями и энергия разрыва червеобразных мицелл при разном количестве добавленного н-гексана [150].

Концентрация н-гексана, мМ	Вязкость, Па·с	$\frac{\bar{L}}{\bar{l}_e}$	Энергия разрыва, кДж/моль
0	1000±25	57	81±8
46	270±7	29	78±8
70	120±3	20	76±8
93	50±1	5	72±8

Таким образом, полимероподобные мицеллы являются восприимчивыми к добавлению небольшого количества низкомолекулярных углеводородов, что критически отражается на вязкоупругих свойствах их растворов. Растворы переходят в низковязкие ньютоновские жидкости, что связывают с разрушением сетки переплетенных червеобразных мицелл, однако реологические данные не были подтверждены структурными исследованиями.

#### 1.2.4. Взаимодействие полимеров с червеобразными мицеллами ПАВ

Как было показано в предыдущих главах червеобразные мицеллы ПАВ – полимероподобные объекты, растворы которых во многом похожи на растворы полимерных цепей и которые исследуются на основе классических подходов к исследованию полимеров. Стимул-чувствительные свойства растворов ПАВ могут быть как достоинством, так и недостатком в случае практических применений. Например, слабая устойчивость вязкоупругих растворов червеобразных мицелл ПАВ к нагреванию ограничивает их использование как «умных» загустителей в нефтедобыче. Полуразбавленные растворы полимеров обладают вязкоупругими свойствами и более устойчивы к нагреванию. Но они, например, не обладают восприимчивостью к углеводородам, описанной выше для червеобразных мицелл ПАВ, которая необходима для технологий в нефтедобыче. Поэтому одним из актуальных направлений в литературе стало исследование смешанных систем полимеров и полимероподобных мицелл ПАВ с целью получения растворов, обладающих комбинацией свойства каждого из типов цепей.

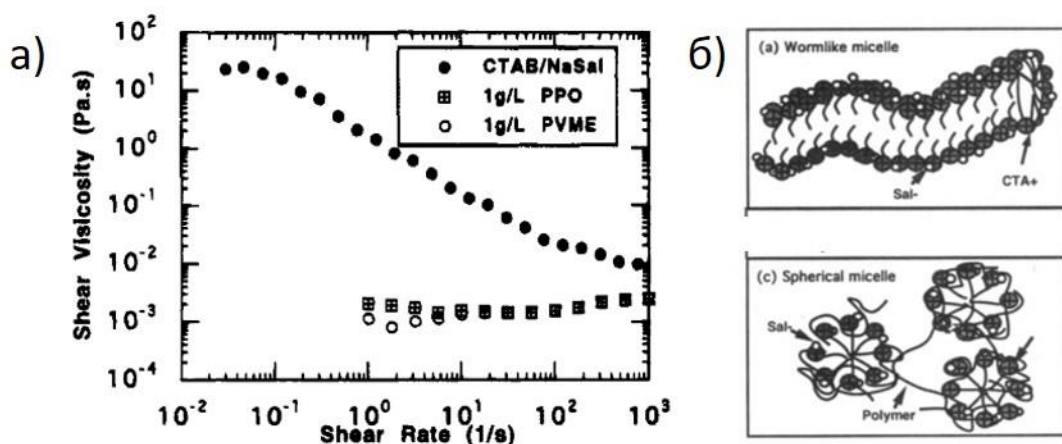


Рисунок 1.30. а) Зависимость вязкости от скорости сдвига водного раствора катионного ПАВ ЦТАБ (25 мМ) в присутствии гидротропной соли салицилата натрия (NaSal) (15 мМ) без полимера (закрашенные круги) и при добавлении 1г/л полипропиленоксида (молярная масса ) (квадраты) и 1 г/л поливинилметилэфира (молярная масса 27000 г/моль) (незакращенные круги) при 25 °С. б) Схема разрушения червеобразных мицелл и образования сферических мицелл, в коболочке которых располагается цепь полимера, основанная на данный крио-ЭМ [175].

Взаимодействие полимерных цепей со сферическими мицеллами ПАВ широко исследовано в литературе [166–171]. С развитием исследований, посвященных червеобразным мицеллам ПАВ, ученые обратились к теме взаимодействия полимеров с мицеллярными цепями [85,140,172–175]. Было показано, что полимеры могут как разрушать, так и усиливать сетку, сформированную переплетенными червеобразными мицеллами. Добавление назаряженных полимеров поливинилметилэфира и полипропиленоксида в водный раствор катионного ПАВ

цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ) приводит к разрушению мицеллярной сетки [175]. Об этом свидетельствует падение вязкости растворов на 4 порядка (рис.1.30а). Методом криогенной просвечивающей электронной микроскопии показано, что в результате добавления полимера происходит переход от цилиндрической формы мицелл к сферической. Авторы отмечают, что, если полимер содержит гидрофобные участки в каждом повторяющемся звене, это приводит к адсорбции полимерных цепей на поверхности мицелл (рис.1.30б), в результате чего уменьшается невыгодный контакт гидрофобной части мицеллы с водой. Из-за полимера на поверхности мицеллы расстояние между головками ПАВ увеличивается, что приводит к уменьшению ПМУ и к переходу цилиндр – сфера (рис.1.30б).

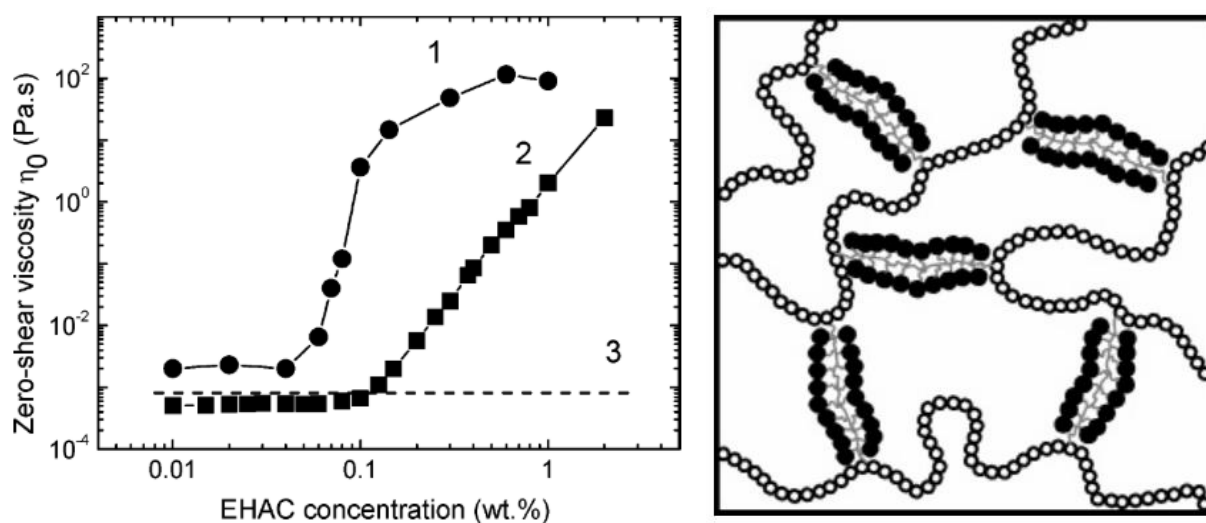


Рисунок 1.31. (слева) Зависимости вязкости  $\eta_0$  растворов катионного ПАВ ЭГАХ и 0,5 вес.% модифицированного полимера, соержжащего 0,2 мол.% звеньев с н-додецильными боковыми цепями (1) и растворов червеобразных мицелл катионного ПАВ ЭГАХ (2) от концентрации ПАВ при 60 °С. Растворитель: 3 вес.%-ный раствор КСl в воде. Для сравнения пунктирной линией представлено значение вязкости 0,5 вес.%-ного раствора данного полимера (3). (справа) Схематическое изображение совместной сетки цилиндрических мицелл ПАВ и макромолекул модифицированного полимера с н-додецильными боковыми цепями, которые проникают в мицеллы [140].

Принципиально другой результат получен для смеси червеобразных мицелл с гидрофобно модифицированными полимерами – гидрофильными полимерами, которые содержат небольшое количество боковых гидрофобных сегментов [85,140]. Предполагается, что такие полимеры преимущественно расположены в объеме и контактируют с мицеллами только посредством гидрофобных групп. Такой подход для получения совместной сетки полимер/червеобразные мицеллы ПАВ был реализован в нашей лаборатории при использовании гидрофильного незаряженного полиакриламида с малой долей гидрофобных звеньев (0,1-0,2 мол.%) [140]. В работе показано, что добавление ассоциирующего полимера ГМ ПАА в вязкоупругий раствор

червеобразных мицелл катионного ПАВ ЭГАХ вызывает рост вязкости на несколько порядков (рис.1.31). Более того, при увеличении количества гидрофобных групп в полимере эффект возрастания вязкости усиливается. Увеличение значений реологических характеристик связывают с формированием сетки, в которой часть субцепей образована цилиндрическими мицеллами, а другая часть субцепей – полимерными цепями (рис.1.31). При наличии полимера в системе появляются дополнительные топологические зацепления, а также сшивки за счет образования гидрофобных доменов боковыми звеньями полимера и сшивок за счет проникновения гидрофобных боковых групп полимера в цилиндрические мицеллы ПАВ.

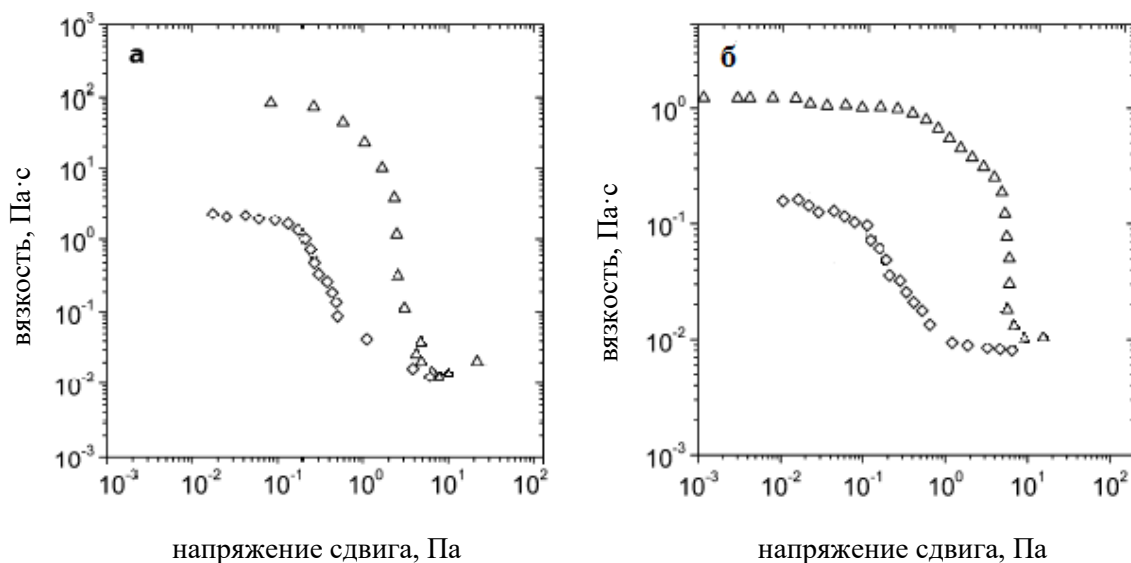


Рисунок 1.32. Зависимости вязкости от напряжения сдвига для 0,375 вес.%-ного раствора катионного ПАВ ЭГАХ (ромбы) и его смеси с 0,3 вес.% полимера ГМ ПАА (треугольники) при температурах: (а) 25 °С, (б) 60 °С. Растворитель: 0,4 М КСl в воде [140].

Поведение системы ПАВ/полимер при комнатной температуре достаточно хорошо изучено. Показано, что добавление полимера может существенно повысить вязкость и модуль накопления на плато растворов ПАВ. Кроме того, обнаружено, что при 60 °С растворы ПАВ/полимер имеют достаточно высокие значения вязкости (рис.1.32) [29]. Можно предположить, что совместные сетки должны быть более устойчивы к нагреванию по сравнению с мицеллярными сетками, поскольку полимерные цепи, образованные прочными ковалентными связями, не разрушаются при нагревании так, как мицеллярные цепи, но подробных исследований при постепенном повышении температуры до сих пор не проводили. Также плохо изученным остается вопрос определения соотношения концентрации полимера, обеспечивающей максимальный эффект создания общей сетки. До сих пор исследования проводили при постоянной концентрации полимера, близкой с  $C^*$ . Влияние ни более низких, ни более высоких концентраций полимера исследовано не было. Также показано, что существенного эффекта при добавлении полимера

можно добиться уже при очень низком содержании гидрофобных групп (0,1-0,2 мол.%) [140]. Можно предположить, что при более высоком содержании боковых гидрофобных групп влияние полимера на реологические свойства будет усиливаться.

Таким образом, с одной стороны, добавление полимеров в вязкоупругий раствор ПАВ может приводить к разрушению сетки червеобразных мицелл при сильном взаимодействии компонентов и образованию комплексов полимер-сферические мицеллы ПАВ и уменьшать вязкость раствора до вязкости воды. С другой стороны, полимер может создавать совместные сетки с червеобразными мицеллами и увеличивать вязкость и упругость раствора. Для создания вязкоупругого раствора, содержащего как полимерные цепи, так и червеобразные мицеллы ПАВ необходимо использовать ГМ водорастворимый полимер с малой долей гидрофобных звеньев. Взаимодействие компонентов в таких совместных сетках и их структура остаются малоизученными. Но данная область является перспективной для создания вязкоупругих растворов, сохраняющих высокие вязкости при высоких температурах за счет полимерных цепей и при этом обладающих восприимчивостью к добавлению низкомолекулярных углеводов за счет червеобразных мицелл ПАВ.

### **1.3. Нанокompозитные сетки червеобразных мицелл ПАВ**

Поскольку хорошо известно, что ПАВ взаимодействуют с наночастицами в растворе, например, адсорбируясь на их поверхности [176], логично предположить, что добавление последних будет модифицировать свойства раствора мицеллярных цепей. Первые исследования в данной области появились в конце 2000х годов. Было показано, что реологические свойства растворов мицеллярных цепей можно варьировать, вводя в них неорганические наночастицы [177–180]. В данных исследованиях были использованы наночастицы диоксида кремния, причем в большинстве из этих исследований использованы одноименно заряженные мицеллы и частицы, поскольку в этом случае значительно проще избежать фазового расслоения в системе [178]. В тоже время было отмечено, что даже для такой системы увеличение количества неорганической соли либо добавление гидротропной соли также может приводить к фазовому расслоению системы. Таким образом были получены стабильные суспензии только ограниченной области соотношения компонентов.

В работах [178,179] было изучено влияние положительно заряженных наночастиц двуокиси кремния (диаметр 30 нм) на вязкоупругие свойства катионного ПАВ бромид ацетилтриметиламмония (ЦТАБ). Было показано, что добавление наночастиц (1 об.%) к растворам, не обладающим вязкоупругими свойствами (50 мМ ЦТАБ и 150 мМ NaNO<sub>3</sub> в воде),

вблизи концентрации перекрывания червеобразных мицелл приводит к возникновению вязкоупругости, происходит рост вязкости в 15 раз (рис.1.33а,б). В случае, если исходный раствор уже обладает вязкоупругими свойствами, добавление наночастиц увеличивает их не так значительно: модуль накопления на плато  $G_0$  растет менее чем в 1,5 раза, а вязкость в 2 раза (рис.1.33в,г), при этом частота, при которой  $G'=G''$ , сдвигается влево, то есть увеличивается время релаксации. Количество адсорбированного ПАВ было определено и учтено при анализе эффектов.

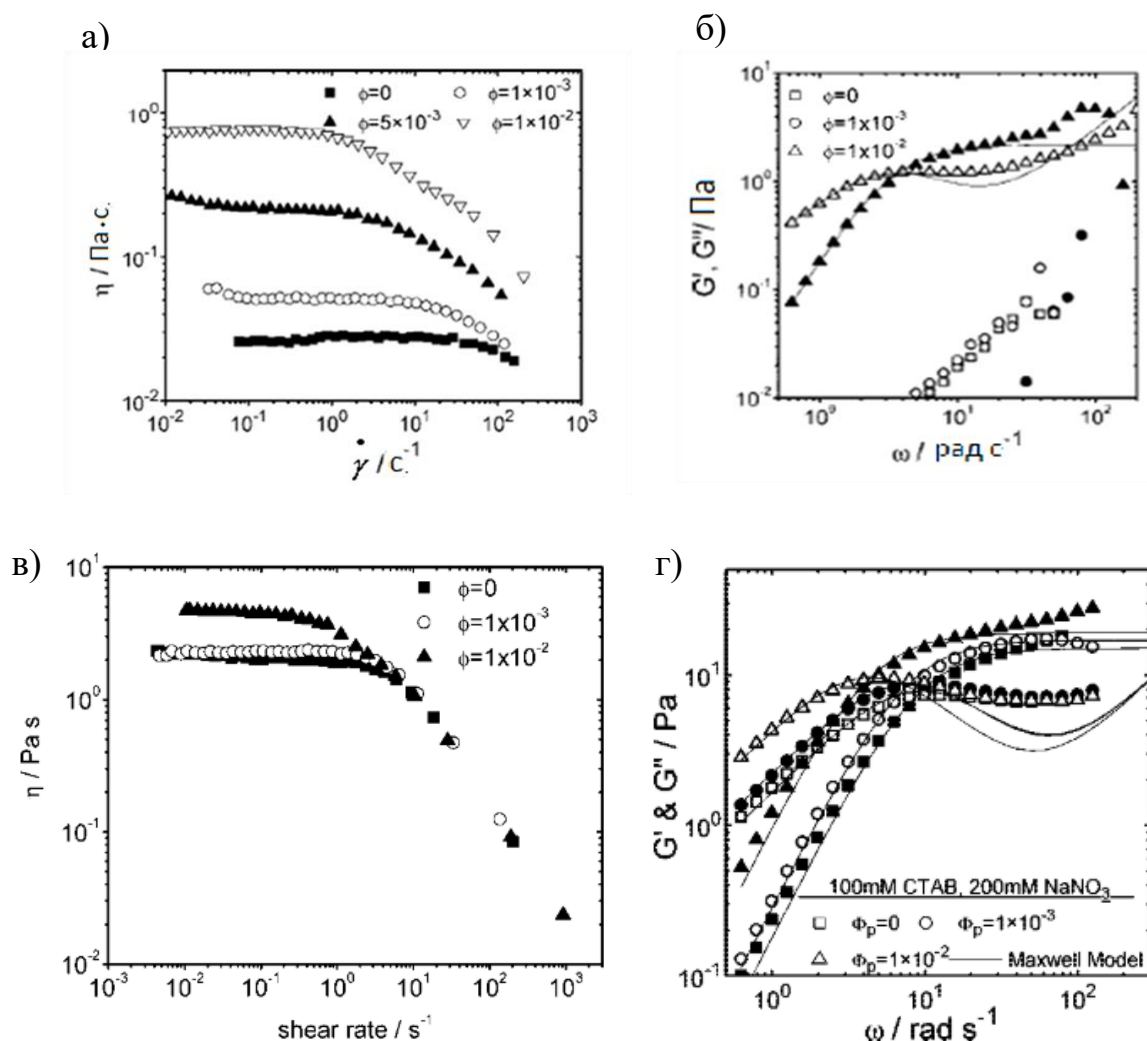


Рисунок 1.33. Зависимость вязкости  $\eta$  от скорости сдвига (а,в) и частотные зависимости модуля накопления  $G'$  (закрашенные символы) и модуля потерь  $G''$  (незакрашенные символы) (б,г) для водных растворов, содержащих 50 мМ ЦТАБ и 150 мМ NaNO<sub>3</sub> (а,б) и 100 мМ ЦТАБ и 200 мМ NaNO<sub>3</sub> (в,г) и различные концентрации наночастиц двуокиси кремния (в объемных долях), указанные на рисунке [178].

Для объяснения полученных данных авторами была выдвинута гипотеза о том, что наночастицы участвуют в образовании общей сетки с червеобразными мицеллами.

Действительно, в том случае, если частицы способны свободно диффундировать через сетку, то добавление всего 1 об.% частиц должно вызывать рост вязкости на 2,5%, а в эксперименте вязкость увеличивалась гораздо сильнее. Рост модуля упругости (рис.1.33г) также свидетельствует об увеличении плотности сетки зацеплений, то есть увеличении числа сшивок за счет дополнительного связывания мицелл введенными наночастицами.

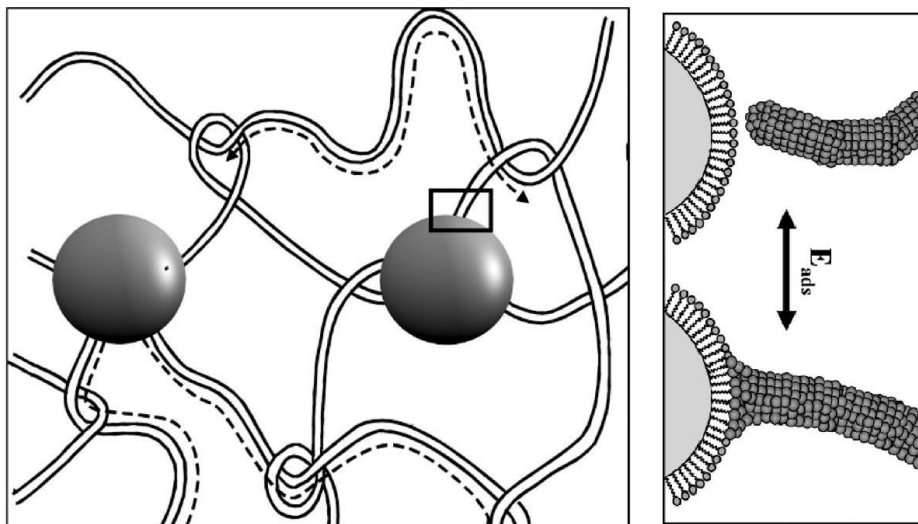


Рисунок 1.34. Схематическое изображение присоединения торцевой части цилиндрической мицеллы к поверхности наночастицы, покрытой адсорбированным ПАВ, и встраивания наночастицы в сетку цилиндрических мицелл [179].

Калер и Вагнер [179] предложили механизм встраивания наночастиц в сетку из переплетенных мицеллярных цепей (рис.1.34). Несмотря на одноименный заряд молекулы ПАВ способны адсорбироваться на поверхности частиц за счет гидрофобных взаимодействий. Это доказано с помощью изотермического калориметрического титрования путем определения теплоты адсорбции ПАВ на поверхности частицы. Встраивание таких наночастиц в мицеллярную сетку происходит за счет присоединения к ним мицелл торцевыми полусферическими частями (рис.1.34).

Как отмечалось выше, червеобразные мицеллы состоят из торцевых полусферических частей и центральной цилиндрической части. Энергия полусферических частей (в условиях существования червеобразных мицелл) больше, чем цилиндрических, и цилиндрические мицеллы стремятся уменьшить неблагоприятную энергию формирования концов, что можно сделать, присоединившись к наночастице (рис.1.34). В результате наночастицы начинают связывать разные мицеллярные цепи между собой. По оценкам авторов [179], к наночастицам диоксида кремния с диаметром 30 нм прикрепляются 2-3 червеобразные мицеллы, т.е. происходит как эффективное увеличение контурной длины мицелл (при присоединении 2

мицелл), так и образование новой сшивки в сетке (при присоединении 3 мицелл), что объясняет увеличение времени релаксации, времени рептации, вязкости и модуля накопления. Таким образом, введение наночастиц является перспективным методом повышения вязкости растворов червеобразных мицелл и придания вязкоупругости разбавленным растворам. Можно ожидать, что при увеличении размера наночастиц количество червеобразных мицелл, прикрепляющихся к одной частице будет расти и количество новых сшивок в сетке будет увеличиваться, но исследований на эту тему не проводилось.

В отличие от одноименно заряженных систем суспензии, содержащие мицеллярные цепи и противоположно заряженные неорганические частицы, значительно менее изучены [177,181], поскольку обычно в таких системах происходит фазовое расслоение. На примере червеобразных мицелл катионного ПАВ тозилата цетилтриметиламмония и отрицательно заряженных частиц диоксида кремния было показано, что зависимости вязкости, модуля накопления на плато и времени релаксации проходят через максимум при увеличении содержания частиц. Возрастание объясняли сильным экранированием электростатического взаимодействия на поверхности мицелл за счет добавленных в систему заряженных частиц, приводящим к увеличению длины мицелл. Падение после достижения максимума связывали с уменьшением общей концентрации ПАВ в растворе в результате адсорбции значительного количества ПАВ на поверхности введенных частиц. Однако, в этих экспериментах два параметра (концентрация частиц и концентрация ПАВ) изменялись одновременно, что не позволило выявить чистый эффект влияния частиц на реологические свойства. Кроме того, осталось неясным, является ли образование дополнительных сшивок между мицеллярными торцевыми частями и частицей определяющим изменение реологических характеристик, вызванных добавлением противоположно заряженных частиц в растворы червеобразных мицелл, как это было в случае одноименно заряженных частиц.

Наиболее выраженное влияние наночастиц на вязкость растворов ПАВ наблюдали для анионных ПАВ метилового эфира жирных кислот сульфоната натрия (МЭС)  $RCH(SO_3Na)COOCH_3$  ( $R=C16-C18$ ) и отрицательно заряженных наночастиц титаната бария  $BaTiO_3$  размером 20-40 нм. В этом случае добавление 0,9 мас. % наночастиц в раствор червеобразных мицелл при концентрации близкой к переходу в полуразбавленный раствор приводило к увеличению вязкости на три порядка [182] (рис.1.35а). Показано, что наночастицы могут значительно увеличить вязкость при повышенных температурах. Пироэлектрические наночастицы титаната бария подвергаются спонтанной поляризации, вызванной нагревом, что приводит к увеличению их поверхностного заряда. Авторы предположили, что это способствует их более сильному взаимодействию с мицеллами, что приводит к удлинению и сшиванию



червеобразных мицелл. Методом электронной микроскопии «замораживания-скола» было подтверждено встраивание частиц в сетку мицелл (рис.1.35б,в).

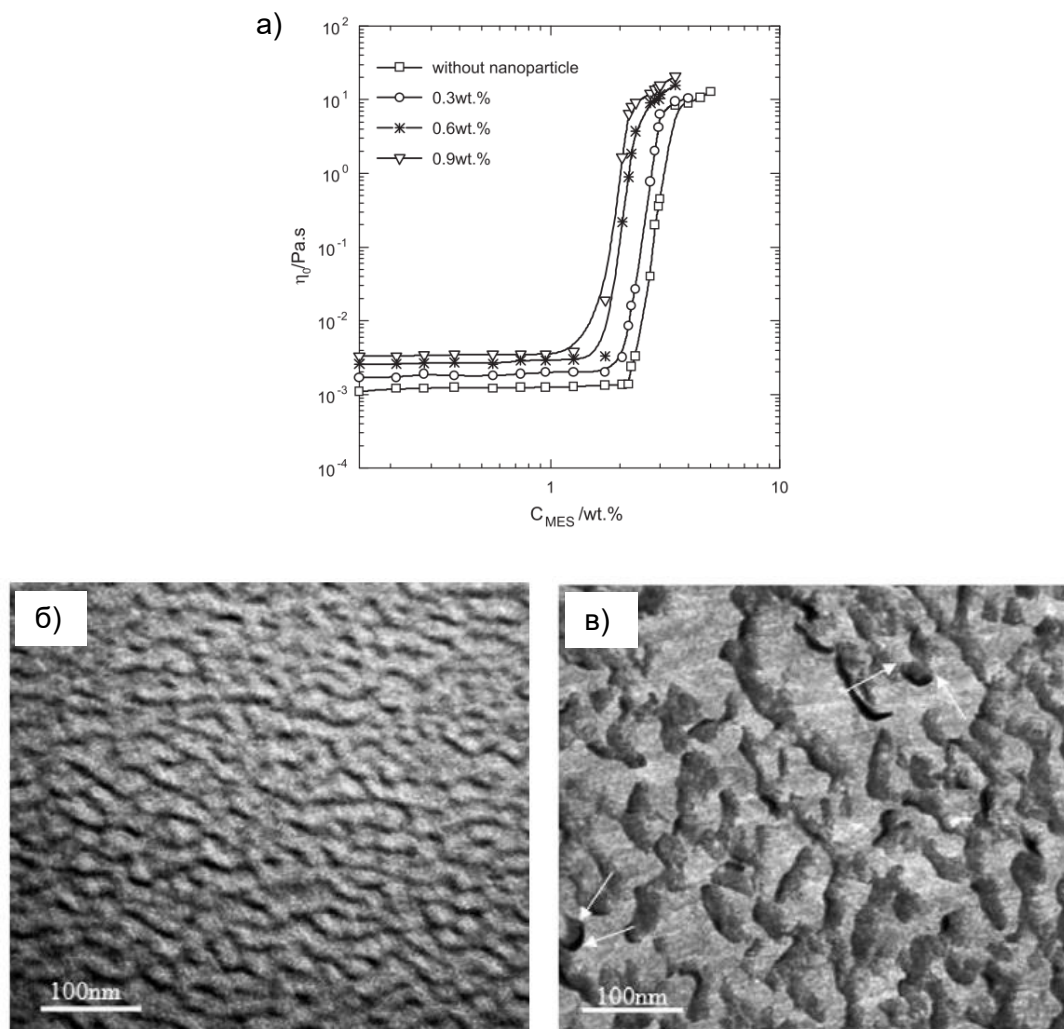


Рисунок 1.35. а) Зависимость вязкости растворов червеобразных мицелл от количества анионного ПАВ (МЭС) при добавлении разного количества наночастиц титаната бария в присутствии 4 вес.% NaCl при 25 °С. Изображения крио-ЭМ, полученные методом «замораживание-скалывание» для растворов червеобразных мицелл анионного ПАВ МЭС в отсутствие (б) и в присутствии наночастиц титаната бария (в). Стрелками отмечены точки сшивки мицелл и наночастиц [182].

Существует две работы, в которых сравнивается влияние различных типов наночастиц на реологические свойства вязкоупругих растворов ПАВ. В обеих работах рассматривается одинаковая система: 30-нм частицы MgO и ZnO в растворах ПАВ на основе оксида амидоamina [183,184]. Однако они показывают противоречивые результаты. В одной из работ [183] увеличение вязкости более выражено при добавлении наночастиц MgO, что, авторы связывают с их более сильными взаимодействиями с мицеллами, приводящими к образованию более прочной сетки. Напротив, в другой статье [184] было показано, что наночастицы ZnO оказывают большее

влияние на вязкость. Вероятно, в таких системах следует в первую очередь определять количество и тип функциональных групп на поверхности частицы, ответственных за взаимодействие с ПАВ. К сожалению, в литературе до сих пор нет исследований, изучающих эту проблему. Влияние химического состава частиц (особенно их поверхности) на реологические показатели все еще недостаточно изучено. Необходимы дальнейшие исследования, чтобы выявить роль этих факторов.

В последние годы появилось несколько работ, посвященных нанокомпозитным сеткам, образованных червеобразными мицеллами ПАВ и полимерными органическими частицами – нанокристаллами (наностержнями) или нанофибриллами целлюлозы [185–187]. Органические полимерные частицы обладают рядом преимуществ: биолазгаемые, боисовместимые, нетоксичные и их получают из возобновляемых источников. Целлюлоза - наиболее распространенный на Земле природный полимер. Этот полисахарид является основным структурным компонентом клеточных стенок растений.

Для суспензий нанофибрилл и червеобразных мицелл обнаружено, что при небольших количествах нанофибрилл вязкость растет, но при условии формирования сетки нанофибрилл вязкость падает [186,187]. Были исследованы червеобразные мицеллы анионных ПАВ олеата калия и олеата натрия в присутствии соли KCl и одноименно заряженные нанофибриллы с разными функциональными группами на поверхности. Авторы предположили, что добавление значительного количества нанофибрилл может экранировать электростатическое взаимодействие на поверхности мицелл и приводить к образованию разветвленных мицелл [187], что уменьшает вязкость сеток.

Для суспензий с нанокристаллами целлюлозы получены более перспективные результаты [188,189]. В случае суспензий червеобразных мицелл на основе цвиттерионного ПАВ эруцил диметил амидопропил бетаина и отрицательно заряженных нанокристаллов целлюлозы получено, что вязкость совместной сетки может превышать вязкость раствора ПАВ на несколько порядков (рис.1.36). В другой публикации показано, что при добавлении нанокристаллов целлюлозы в сетку червеобразных мицелл катионного и анионного ПАВ растет как вязкость, так и модуль накопления на плато. Более того, при нагревании суспензии с нанокристаллами обладают устойчивостью к нагреванию не характерную для сеток червеобразных мицелл [189]. Авторы предположили, что катионный ПАВ взаимодействует электростатически с нанокристаллами, а анионный ПАВ за счет водородных связей. Таким образом образуются сшивки между мицеллами и поверхностью нанокристаллов, что объясняет увеличение реологических параметров сетки. Образование жесткой сетки из нанокристаллов целлюлозы авторами не обсуждалось. Структура сеток мицелл и целлюлозы не была исследована ни в случае

нанокристаллов, ни в случае нанофибрилл, поэтому взаимодействие между червеобразными мицеллами и полимерными частицами остается малоизученным, а наблюдаемые реологические эффекты недостаточно хорошо объяснены.

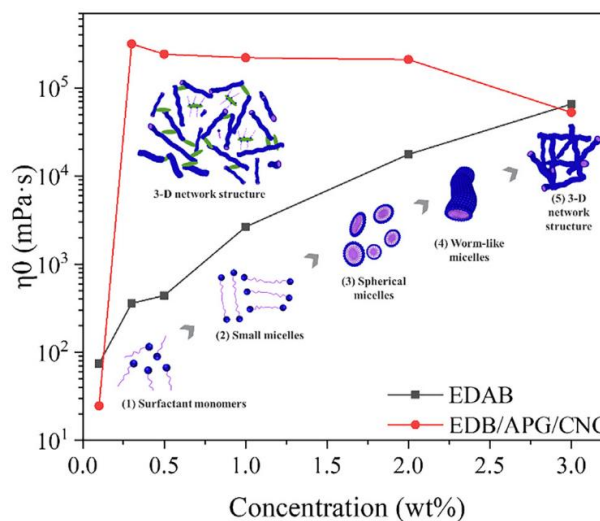


Рисунок 1.36. Зависимость вязкости 1,5 вес.-%-ной суспензии нанокристаллов целлюлозы при увеличении количества цвиттерионного ПАВ в сетке (красная кривая) и вязкость растворов цвиттерионного ПАВ в отсутствие целлюлозы (черная кривая) [188].

Таким образом, нанокompозитные сетки червеобразных мицелл ПАВ с неорганическими частицами и органическими полимерными частицами являются новыми перспективными объектами исследования. Наночастицы могут придавать раствору вязкоупругие свойства или увеличивать вязкость, модуль упругости и время релаксации растворов и делать их более устойчивыми к нагреванию. Но представленные в литературе данные пока плохо согласуются друг с другом и не позволяют сформулировать общие закономерности изменения реологических свойств и представить модель взаимодействия, учитывающую свойства поверхности частиц, адсорбцию ПАВ, форму частиц, а также состав и морфологию червеобразных мицелл ПАВ.

## 1.4. Применение адаптивных вязкоупругих растворов

**Применение в нефтедобыче.** Вязкоупругие растворы ПАВ в настоящее время нашли широкое применение в технологиях по увеличению эффективности добычи нефти: заводнении [190], бурении [191], кислотной обработке [192]. Восприимчивые к углеводородам растворы червеобразных мицелл ПАВ применяются в нефтедобыче как основа для жидкостей для гидроразрыва пласта [193] (рис.1.37). Данная технология используется для улучшения продуктивности нефтеносного пласта, т.е. для увеличения площади сбора и для извлечения нефти из труднодоступных участков пласта. Она основана на создании в пласте трещины длиной

в несколько километров, которую заполняют проппантом (песком, металлическими или керамическими шариками), что позволяет увеличить проницаемость пласта при течении нефти. На первом этапе создания трещины жидкость для гидроразрыва должна обладать достаточно высокой вязкостью для переноса проппанта, сохранять необходимые свойства при высокой температуре и сдвиговой деформации. На втором этапе после создания трещины и наполнения ее проппантом, жидкость должна сильно уменьшать свою вязкость при контакте с нефтью, чтобы не мешать течению нефти к скважине. Ранее для создания таких жидкостей использовали полимеры, для разрушения которых на втором этапе служили брейкеры (дополнительные реагенты для разрушения полимерных цепей), что увеличивало стоимость и усложняло технологию. В конце прошлого века было впервые предложено вместо растворов полимеров применять растворы червеобразных мицелл ПАВ как более эффективную основу для жидкостей для гидроразрыва пласта [194]. В качестве основного преимущества растворов червеобразных мицелл выделяют восприимчивость их вязкоупругих свойств к углеводородам, обеспечивающую высокую проницаемость создаваемой с их помощью среды по отношению к нефти на втором этапе без добавления брейкеров. К другим преимуществам растворов червеобразных мицелл относят их низкое сопротивление давлению, способность нести большое количество проппанта [195], а также простоту приготовления [196] на первом технологическом этапе.

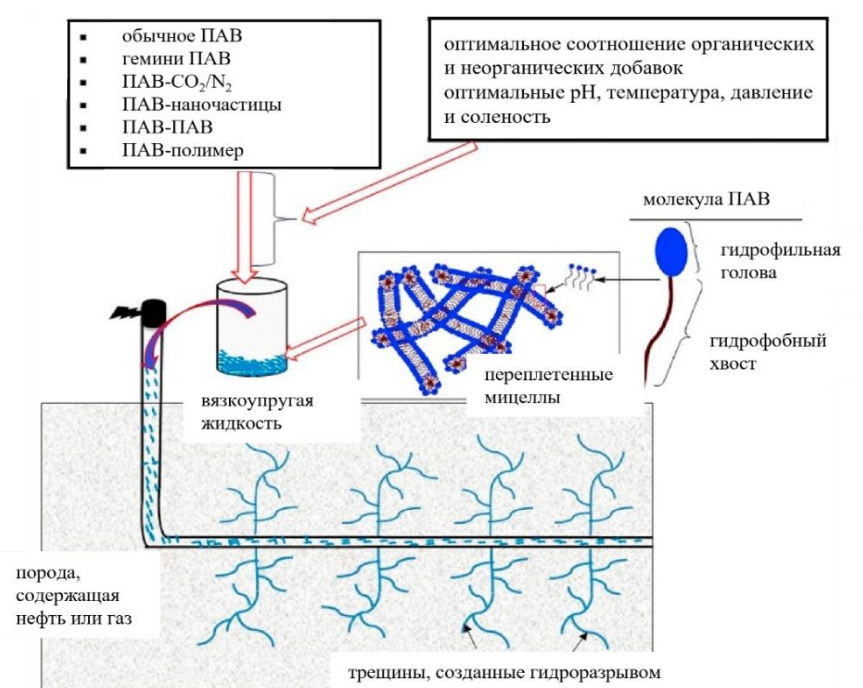


Рисунок 1.37. Схематическое изображение применения вязкоупругих растворов на основе червеобразных мицелл ПАВ, включая системы ПАВ-полимер и ПАВ-наночастицы для гидроразрыва пласта в нефтедобывающей промышленности [193].

В последние годы все больше появляется публикаций, в которых отмечают преимущества использования в жидкостях для гидроразрыва пласта нанокompозитных сеток червеобразных мицелл [183,186,190,197–200]. Отмечается, что наночастицы способствуют увеличению вязкости растворов при высоких температурах и высоких скоростях сдвига, улучшают способность раствора нести проппант и уменьшают проникновение ПАВ из раствора в окружающую породу.

**Применение в качестве противотурбулентных присадок.** Противотурбулентные присадки используются для увеличения скорости потока при транспортировке жидкостей по трубопроводам, а также при выкачивании нефти из скважин. В качестве противотурбулентных присадок наиболее эффективны полимеры и ПАВ [201,202]. Начиная с 1950-х годов, научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы по турбулентным присадкам, снижающим сопротивление, были сосредоточены на полимерах с высокой молярной массой [201]. Они в настоящее время широко используются в трубопроводном транспорте углеводородных жидкостей, таких как сырая нефть. Однако полимерные добавки, снижающие сопротивление течению, необратимо разрушаются при сдвиге, например, при прохождении через насосы, что сокращает возможности их применения. С начала 90х годов акцент в исследованиях по снижению сопротивления сместился на добавки червеобразных мицелл ПАВ [202–204] из-за способности мицелл полностью восстанавливать структуру после механического разрушения или изменения температуры, что позволяет использовать их в системах рециркуляции, таких как системы централизованного теплоснабжения и охлаждения.

Измерения растворов червеобразных мицелл ПАВ методом рео-МУРН (исследование при течении) показали, что при течении мицеллы ориентируются параллельно направлению потока [205]. В результате этого колебания скорости перпендикулярные потоку (нормальные к стенке), значительно уменьшаются по сравнению с колебаниями скорости чистого растворителя при той же скорости потока, в то время как колебания осевой скорости остаются большими. Усредненное по времени произведение этих двух флуктуаций скорости в любой точке турбулентного потока называется напряжением Рейнольдса. Оно представляет собой основной компонент локального напряжения в турбулентной области вдали от стенки. Пониженное напряжение Рейнольдса в совокупности с более низким градиентом скорости в пристеночной области приводит к значительному уменьшению сопротивления. Более того, в условиях вытягивания мицелл вдоль направления течения они объединяются в более длинные цепи, что усиливает их действие как противотурбулентных добавок [206] (рис.1.38).

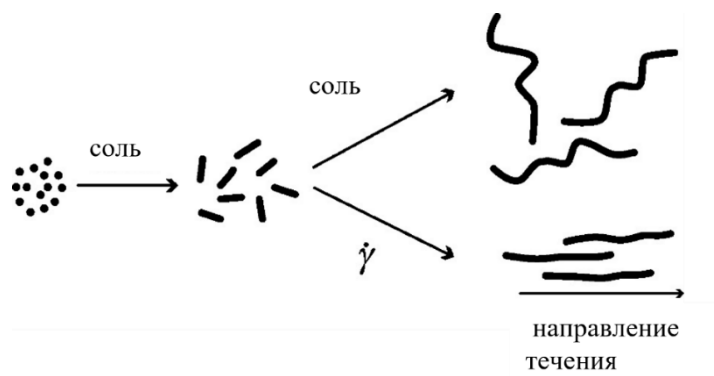


Рисунок 1.38. Схематическое изображение изменения формы и длины мицелл ПАВ при добавлении соли и/или при течении (при сдвиговой деформации) [206].

В последние годы вышли публикации, показывающие, что противотурбулентные свойства червеобразных мицелл можно усилить за счет добавления наночастиц. Обнаружено, что в нанокомпозитной системе, содержащей червеобразные мицеллы, образованные ЦТАБ и салицилатом натрия, и многостенные углеродные нанотрубки [207], успешно сочетаются противотурбулентные свойства обоих компонентов, которые выстраиваются вдоль направления течения. Более того, за счет нанотрубок усиливается способность системы проводить тепло.

В недавней публикации [208] было показано, что добавление магнитных наночастиц размером 20 нм в растворы червеобразных мицелл делает мицеллы более устойчивыми к нагреванию и снижает необходимое для прокачивания жидкости давление. По всей видимости, наночастицы усиливают противотурбулентные свойства мицелл за счет связывания мицелл в более длинные агрегаты [208].

**Применение в качестве микрореакторов или шаблонов для синтеза частиц.** Червеобразные мицеллы применяются в качестве микрореакторов с контролируемым размером [209], а также в качестве шаблонов (template) для синтеза сферических или анизотропных частиц [210–212]. Поскольку ионы металлов часто выступают в роли противоионов для создания условий для образования червеобразных мицелл ионогенных ПАВ, их используют как центры роста наночастиц. Например, так синтезированы дендритные частицы серебра при воздействии УФ излучения на червеобразные мицеллы, образованные смесью анионного и цвиттерионного ПАВ додецилсульфат натрия (ДСН)/тетрадецилдиметиламмонийпропансульфонат/  $\text{AgNO}_3$  [213]. Сферические наночастицы серебра получены при добавлении  $\text{AgNO}_3$  в раствор червеобразных мицелл цетилтриметиламмоний хлорида, содержащих гидротропную соль салицилат натрия [211] (рис.1.39а). Со временем в этой системе образовывались также наностержни (рис.1.39б).

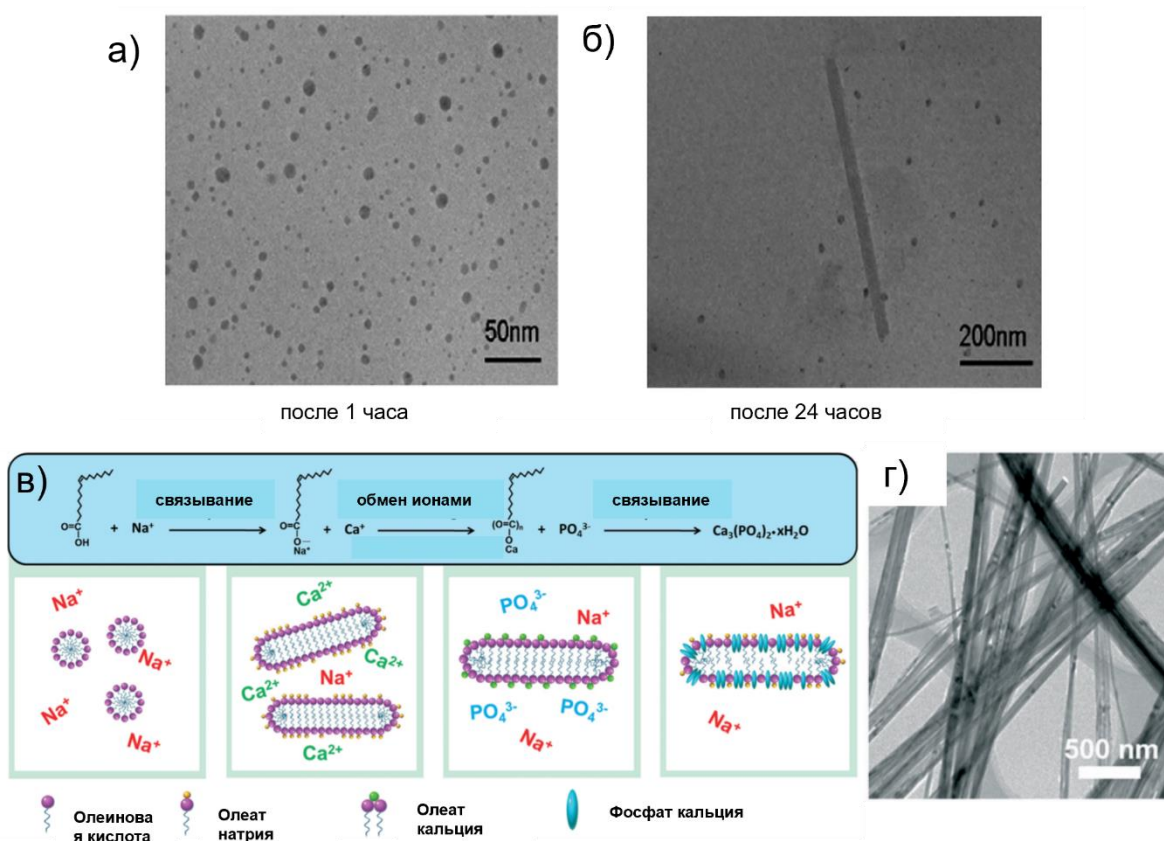


Рисунок 1.39. а) Образование сферических наночастиц бромида серебра в растворе червеобразных мицелл ПАВ (50 мМ ЦТАБ и 100 мМ салицилата натрия) через час после начала синтеза и б) стержнеобразных наночастиц спустя 24 часа после начала синтеза [211]. в) Схема образования стержнеобразных наночастиц гидроксиапатита в растворе червеобразных мицелл ПАВ с ионами кальция на поверхности, которые взаимодействуют с фосфат-ионами. г) Крио-ЭМ изображение стержнеобразных частиц гидроксиапатита [212].

Наностержни серебра получены также при добавлении предварительно синтезированных наночастиц AgCl или AgBr к червеобразным мицеллам цетилтриметиламмоний хлорида (или бромида) и салицилата натрия [214]. Магнитные наностержни гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с узким распределением по размерам были синтезированы в растворе червеобразных мицелл цетилтриметиламмоний хлорида и салицилата натрия при добавлении  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{NH}_3$  [214].

В растворах червеобразных мицелл были получены сферические квантовые точки. Для этого было использовано ионогенное ПАВ 1-гексадецил-3-октилимидазол бромид, содержащее прекурсор, необходимый для синтеза квантовых точек CdS [215]. В этой системе замедленная диффузия мицелл за счет формирования сетки топологических зацеплений препятствует сближению синтезированных частиц и их агрегации друг с другом.

Были синтезированы сверхдлинные стержнеобразные наночастицы гидроксиапатита при использовании в качестве мягкого шаблона червеобразных мицелл олеата натрия, на



поверхности которых располагаются ионы кальция, вступающие в реакцию с фосфат-ионами  $\text{PO}_4^{3-}$  (рис.1.39в) [212], в результате чего формируются прекурсоры, которые при гидролизе образуют наностержни гидроксиапатита (рис.1.39г).

Таким образом, ионы, концентрирующиеся в гидрофильной оболочке мицелл за счет электростатических взаимодействий, используются для синтеза наночастиц, а замедленная диффузия в среде длинных мицелл ограничивает сближение и агрегацию частиц друг с другом.

**Применение в косметике и бытовой химии.** Мицеллы ПАВ – основа для большинства продуктов бытовой химии, средств по уходу за телом и косметики. Благодаря амфифильному строению и самоорганизации, они эффективны для удаления загрязнений, таких как себум (кожное сало) и твердые частицы, но они также важны для вспенивания, повышения вязкости продукта, суспендирования активных веществ и растворения отдушек [216]. Помимо способности солюбилизировать различные вещества растворы червеобразных мицелл обеспечивают необходимые вязкоупругие свойства. На примере гидрофобного лекарственного средства ибупрофена было показано, что вязкоупругие свойства растворов определяют скорость выхода солюбилизированного веществ из мицелл [217]. Сетка зацеплений мицелл замедляет выход гидрофобного вещества. А изменяя pH, который стимулирует переход к сферическим мицеллам, можно увеличивать скорость выхода солюбилизированного вещества.

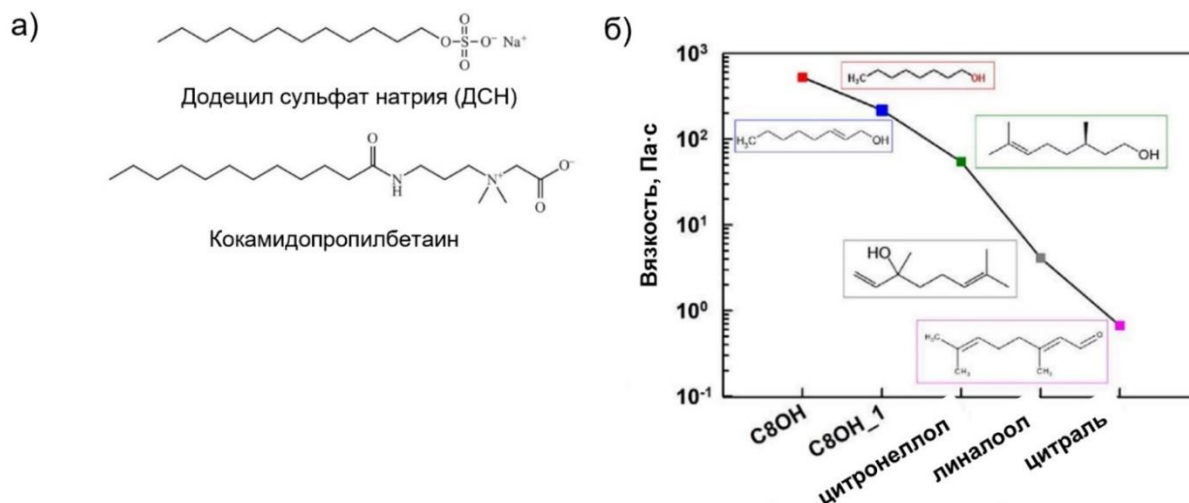


Рисунок 1.40. а) Структура анионного ПАВ додецилсульфата натрия и цвиттерионного ПАВ кокамидопропилбетаина, совместно используемых в средствах по уходу за телом в качестве загустителей [218]. б) Вязкость растворов триметиламмоний бромида в зависимости от типа добавленного к ним вещества. Слева направо в добавленных веществах увеличивается количество двойных связей и степень разветвления молекулы [220].



Получение червеобразных мицелл в смеси цвиттерионного ПАВ кокоамидопропилбетаина и анионного ПАВ ДСН (рис.1.40а) является типичным способом придания вязкоупругих свойств таким продуктам для личной гигиены, как мыло, шампуни и зубные пасты [218]. Отмечается, что образованию червеобразных мицелл способствует экранировка диполь-дипольного отталкивания за счет выгодного взаимодействия между заряженной группой анионного ПАВ и диполем цвиттерионного ПАВ [219].

Используемые на практике композиции являются многокомпонентными: они содержат до 30 различных веществ. В то же время [218,220] небольшие добавки низкомолекулярных солей, жирных спиртов или других амфифильных соединений могут сильно влиять на структуру мицелл и, соответственно, на их способность к солюбилизации и на реологические свойства системы (рис.1.40б), поэтому развитие данной области применения червеобразных мицелл ПАВ должно быть тесно связано с фундаментальными исследованиями многокомпонентных растворов червеобразных мицелл. Так, недавние публикации [221–223], посвященные нанокомпозитным сеткам червеобразных мицелл, в которых частицы глины встраиваются как многофункциональные физические сшивки и увеличивают на порядки вязкость и время релаксации системы, могут быть полезны для расширения использования червеобразных мицелл в косметических средствах, содержащих частицы глины [224].

Таким образом, червеобразные мицеллы ионогенных ПАВ могут служить удобной основой для создания стимул-восприимчивых растворов с управляемыми реологическими характеристиками. Это связано с тем, что формирование самих мицелл, а также сеток на их основе происходит за счет самосборки низкомолекулярных веществ, при этом форма и длина мицелл зависят от баланса гидрофобных и электростатических взаимодействий, которыми достаточно легко управлять. Более того, изменение формы и длины мицелл, их разрыв или полное разрушение, вызывающие кардинальные изменения реологических свойств, являются обратимыми процессами. Такие растворы нашли широкое применение в многообразных современных практических приложениях.

Дополнительные возможности управления реологическими характеристиками возникают в результате добавления к червеобразным мицеллам наночастиц различной природы. Анализ публикаций последних лет показывает, что фокус исследований смещается именно в сторону совместных сеток полимерных и мицеллярных цепей, которые обладают преимуществами обоих типов цепей, и нанокомпозитных мицеллярных сеток, где существует широкая область для разработки и развития мягких материалов с оригинальными свойствами за счет функциональных нанонаполнителей.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Материалы

**Полимеры.** Альгинат натрия (рис.2.1) компании Сигма-Олдрич использовали без дальнейшей очистки. Состав и блочную структуру макромолекул альгината определяли с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии [225]. Показано, что исследуемый альгинат натрия содержит 65 мол.% гулурановой кислоты (G) и 35 мол.% маннурановой кислоты (M) со следующим содержанием блоков: 45 мол.% блоков GG, 15 мол.% MM блоков, 40 мол.% блоков GM/MG. Молекулярная масса полимера равна 220000 г/моль (степень полимеризации 1110), что было определено по данным характеристической вязкости  $[\eta]$  с использованием уравнения Марка-Хаувинка с параметрами  $K=2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$  и  $a=0,97$  [6,226].

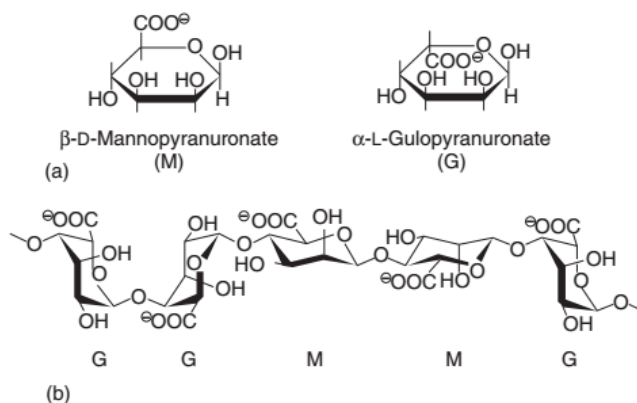


Рисунок 2.1. (а) Химическая структура маннурановой кислоты (M) и гулурановой кислоты (G) в солевой форме, из которых состоит полимер альгината натрия. (б) Схематическое изображение структуры блоков GG, GM, MM, MG.

ГМ ПАА (рис.2.2) был синтезирован свободной радикальной мицеллярной сополимеризацией акриламида, акрилата натрия и н-додецилакриламида с персульфатом аммония в качестве инициатора и додецилсульфатом натрия (ДСН) в качестве ПАВ, солюбилизующего гидрофобный мономер в водной среде, согласно методике, описанной в литературных источниках [227,228]. Полимеризацию проводили в течение 2–3 часов при 50 °С. Затем полимер дважды осаждали в смесь метанол/ацетон. Были получены полимеры с разным количеством гидрофобных звеньев и заряженных гидрофильных звеньев и с разной степенью блочности. Поскольку инициатор хорошо растворим в воде, рост полимерной цепи начинается в водной среде, а когда цепь встречается с мицеллой ПАВ, все гидрофобные мономеры, находящиеся в ней, присоединяются к цепи. Если в растворе на одну мицеллу приходится менее одного гидрофобного мономера, говорят о статистическом распределении гидрофобных звеньев

по цепи, в противном случае распределение считают микроблочным. В нашем случае на одну мицеллу ДСН приходилось от 2 до 5,6 гидрофобных мономеров, что свидетельствует о микроблочном распределении н-додецилакриламидных звеньев вдоль цепи. Молекулярную массу полученных полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии. Все используемые ГМ ПАА (табл.2.1) были синтезированы в ИНЭОС РАН к.х.н. Н.А. Чурочкиной и к.х.н. Т.А. Пряжиной.



Рисунок 2.2. Химическая структура ГМ терполимеров акриламида, акрилата натрия и н-додецилакриламида.

Табл.2.1. Используемые ассоциирующие полимеры ГМ ПАА: гидрофобные боковые алкильные группы С12, незаряженные гидрофильные группы акриламида АА, заряженные группы акрилата натрия АН, степень блочности N, молекулярная масса ММ.

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

Полимерные наночастицы - нанокристаллы  $\alpha$ -хитина (рис.2.3) были получены Ольгой Богдановой (Курчатовский институт) в виде водных дисперсий концентрации 2 и 6 вес.%. Источником частицы был панцирь камчатского краба. Согласно описанной в литературе методике были получены нанокристаллы  $\alpha$ -хитина, что подтверждено результатами изучения параметров кристаллической структуры методом рентгеновской дифракции [229]. Была проведена депротеинизация, а затем частицы декальцинировали. Потом хитин нагревали в концентрированном щелочном растворе. Эта обработка приводит к снижению степени ацетилирования. Степень деацетилирования полученных наностержней хитина 8%. После

очистки в суспензию добавляли уксусную кислоту, чтобы протонизировать аминогруппы, что способствует лучшему диспергированию наночастиц под действием ультразвука. Используя этот метод, из панцирей крабов были получены нанокристаллы (наностержни) со средним диаметром  $10 \pm 1$  нм и средней длиной  $200 \pm 40$  нм. (рис.2.4).

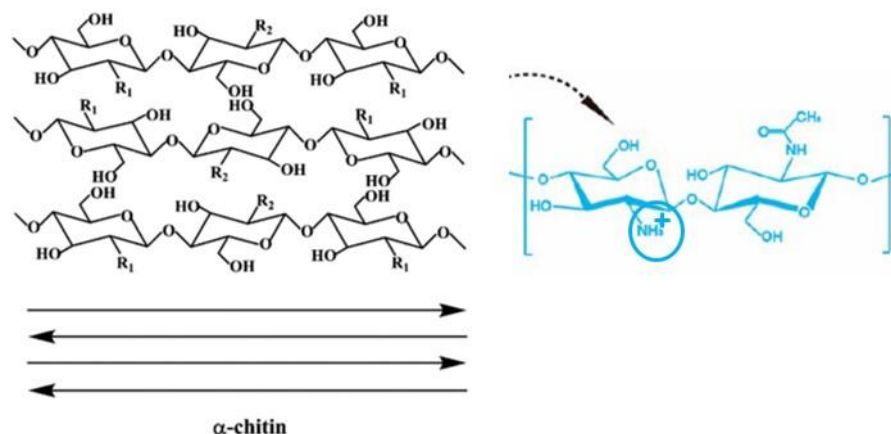


Рисунок 2.3. Структура нанокристаллов  $\alpha$ -хитина [230].

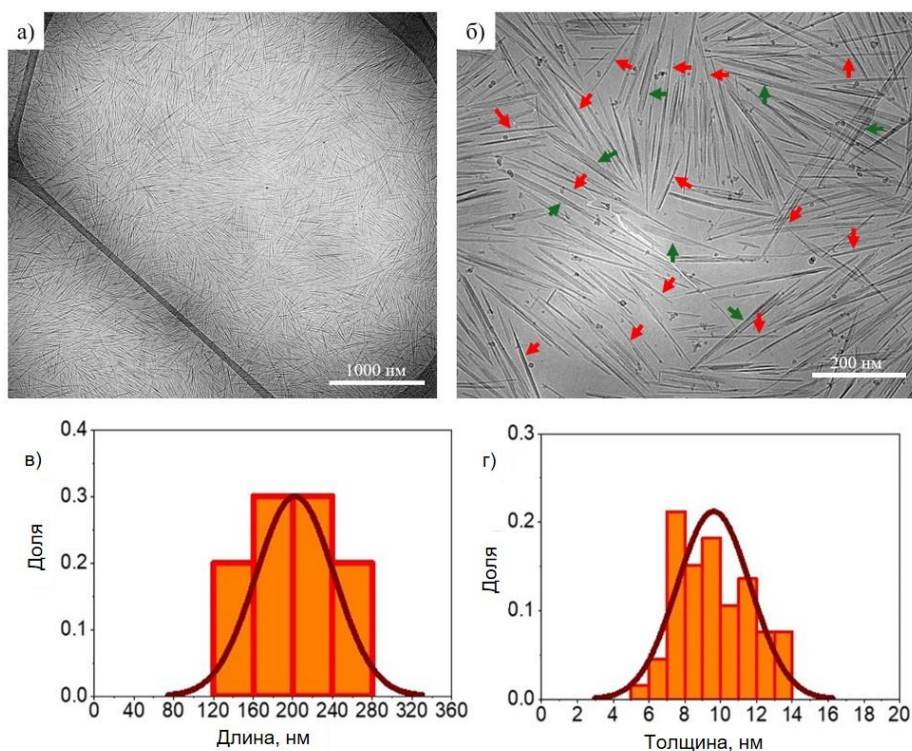


Рисунок 2.4. а,б) Кристо-ЭМ изображения суспензии нанокристаллов хитина (1 вес.%) без добавок при pH=5 и 20 °C. Отдельные нанокристаллы хитина показаны красными стрелками, а тонкие агрегаты — зелеными стрелками. в,г) Гистограммы распределения длины (в) и толщины (г) отдельных нанокристаллов хитина.

На основе потенциометрического титрования было определено значение  $pK_a = 6,5$ , которое хорошо согласуется с литературой [231]. Показано, что 1 г нанокристаллов хитина содержит 0,43

мМ аминогрупп (рис.2.3). В условиях эксперимента они находятся в протонированном заряженном состоянии, так как рН в исследуемых суспензиях (рН 5) был существенно ниже рКа.

**ПАВ.** Анионное ПАВ олеат калия (рис.2.5) компании Олдрич в виде 40% водного раствора использовали без дополнительной очистки.

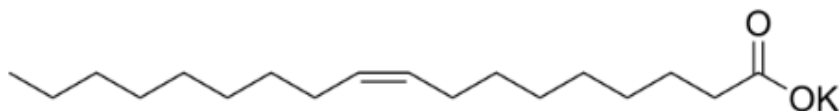


Рисунок 2.5. Химическая структура молекулы анионного ПАВ олеата калия.

Катионное ПАВ ЭГАХ с длинным моновенасыщенным хвостом C22 (рис.2.6) в виде водно-спиртового раствора, содержащего 25 вес.% 2-пропанола, было предоставлено компанией Akzo Nobel. Для очистки от 2-пропанола раствор разбавляли деионизированной водой (1:10) и лиофилизировали. Отсутствие 2-пропанола в полученном таким образом ПАВ было подтверждено данными  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии.

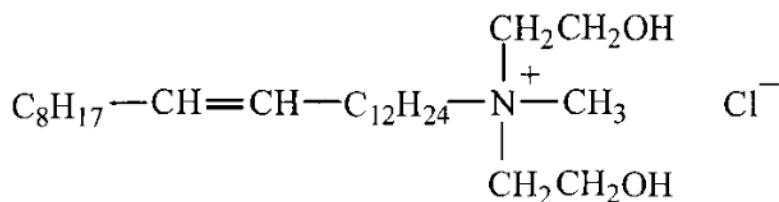


Рисунок 2.6. Химическая структура молекулы катионного ПАВ ЭГАХ.

Цвиттерионное ПАВ олеиламидопропилдиметил карбоксибетаин (цв-ОАПБ) (рис.2.7) было предоставлено компанией ООО НПО «НИИПАВ» (Россия) в виде раствора, содержащего 33 вес.% цв-ОАПБ (включая противоионы ионы натрия и хлора в эквимольном отношении), 0,5 вес.% олеиламидопропилдиметил амина (ОАПА) (рис.2.8), 17,0 вес.% изопропанола и 49,5 вес.% воды. Синтез цв-ОАПБ проводили в 2 стадии (рис.2.9). Сначала получали олеиламидопропилдиметиламин из олеиновой кислоты и диметиламинопропропиламина (160 °С, под вакуумом). Затем синтезировали олеиламидопропилдиметил карбоксибетаин из олеиламидопропилдиметил амина и монохлорацетата натрия при 80 °С. Побочным продуктом в процессе реакции являлся хлорид натрия.

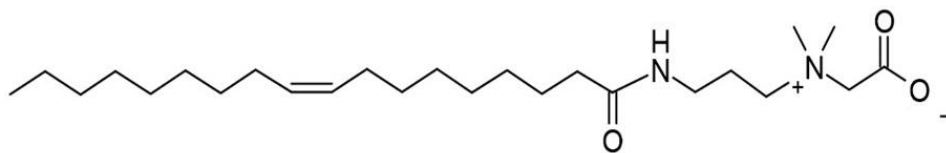


Рисунок 2.7. Химическая структура молекулы цвиттерионного ПАВ цв-ОАПБ.

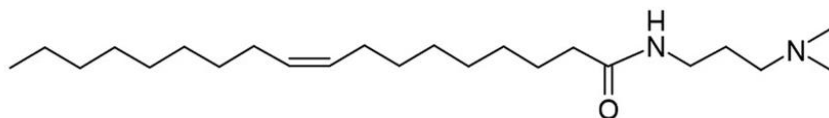
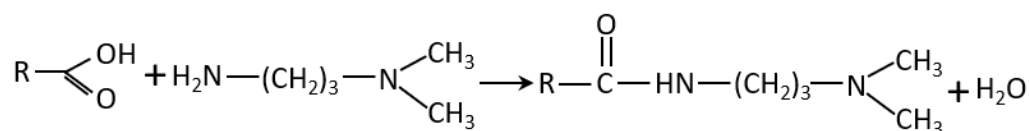


Рисунок 2.8. Химическая структура молекулы незаряженного ПАВ ОАПА.

1 стадия:



2 стадия:

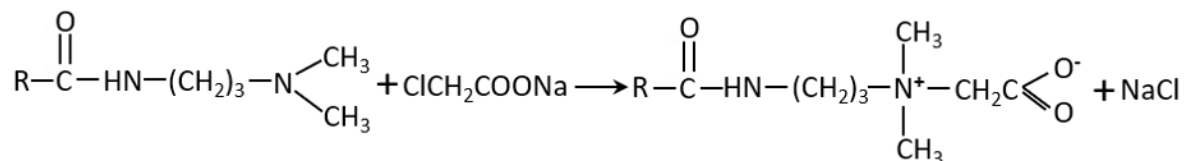


Рисунок 2.9. Стадии синтеза цвиттерионного ПАВ цв-ОАПБ.

Для удаления изопропанола исходный раствор ПАВ, разбавленный дистиллированной водой в 5 раз, замораживали в жидком азоте и лиофильно высушивали. Отсутствие изопропанола было подтверждено  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопией. Таким образом, в порошке, используемом для приготовления растворов, помимо основного ПАВ присутствует небольшое количество примеси ОАПА (1 молекула ОАПА на 70 молекул цв-ОАПБ), оставшегося после синтеза и очистки основного цвиттерионного ПАВ (рис.2.10). Далее при расчете концентрации ПАВ мы будем указывать суммарную концентрацию цв-ОАПБ и ОАПА. В слабокислой среде ( $pK_B \approx 5 - 6$ ) ОАПА переходит из незаряженной в катионную форму за счет протонирования аминогруппы. Для использования незаряженной формы ПАВ поддерживали pH в диапазоне 11÷11,2. В этих условиях ОАПА был незаряжен, а цв-ОАПБ находился в цвиттерионной форме ( $pK_a$  цв-ОАПБ

равен 2 [90]). Для исследования смесей ОАПА и цв-ОАПБ использовали ОАПА (чистота >99%), предоставленный компанией «НИИПАВ».

Анионное ПАВ додецилсульфат натрия (ДСН) (рис.2.8) компании Хеликон (Россия) (>97 %) использовали без дополнительной очистки.

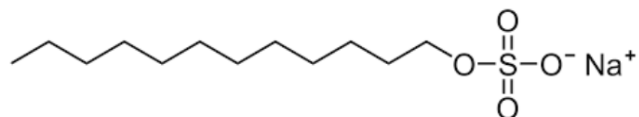


Рисунок 2.10. Химическая структура молекулы анионного ПАВ ДСН.

Катионное ПАВ бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) (Рис. 2.11) с чистотой >90% было куплено в компании Геликон (Россия). Гидротропная соль салицилат натрия с чистотой > 99,5% был куплен у Sigma-Aldrich (производство Китай). Материалы использовали без дополнительной очистки.

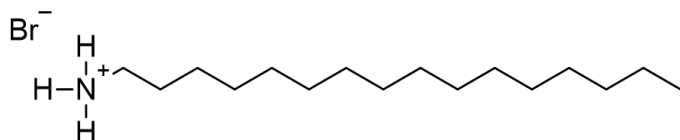


Рисунок 2.11. Химическая структура катионного ПАВ ЦТАБ.

**Неорганические частицы.** Частицы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  были куплены в компании Сигма-Олдрич. Они обладают следующими магнитными свойствами: намагниченность насыщения 100 Гс·см<sup>3</sup>/г, остаточная намагниченность 19 Гс·см<sup>3</sup>/г, коэрцитивная сила 95 Э. Они обладают ферримагнитными свойствами [232–234]. Их средний диаметр, оцененный по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), составлял около 250 нм (рис.2.12а,б). pH водных растворов, в которые погружали частицы, поддерживали на уровне 11, чтобы обеспечить сильный отрицательный заряд поверхности частиц в результате депротонирования ОН-групп [235] (рис.2.12в). Для приготовления водных суспензий магнитных частиц использовали погружной диспергатор [236].

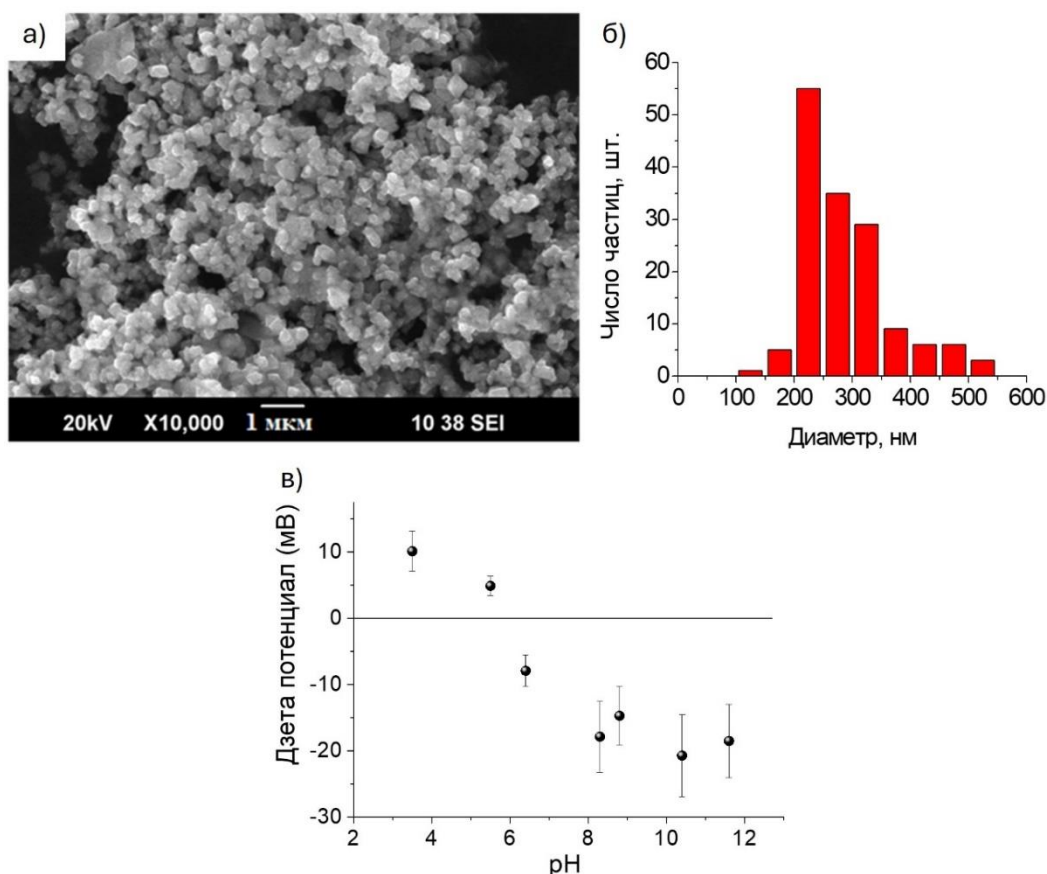


Рисунок 2.12. (а) СЭМ изображение частиц магнетита. (б) Диаграмма распределения частиц магнетита по размерам. (в) Дзета-потенциал поверхности частиц магнетита в зависимости от рН раствора.

Нанотрубки природной глины галлуазит (НТГ) (рис.2.13а) были куплены в компании Олдрич. Они представляют собой алюмосиликатную глину с химической формулой  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [237]. Их средний наружный диаметр составляет 50 нм, внутренний диаметр — 15 нм, длина варьируется от 100 нм до 2 мкм (рис.2.13б,в). Стенки НТГ состоят из 10–15 слоев с межслойным расстоянием примерно 0,72 нм. Плотность НТГ составляет  $2,53 \text{ г/см}^3$  [237,238]. Для приготовления водных суспензий нанотрубок глины галлуазита их предварительно озвучивали [223].



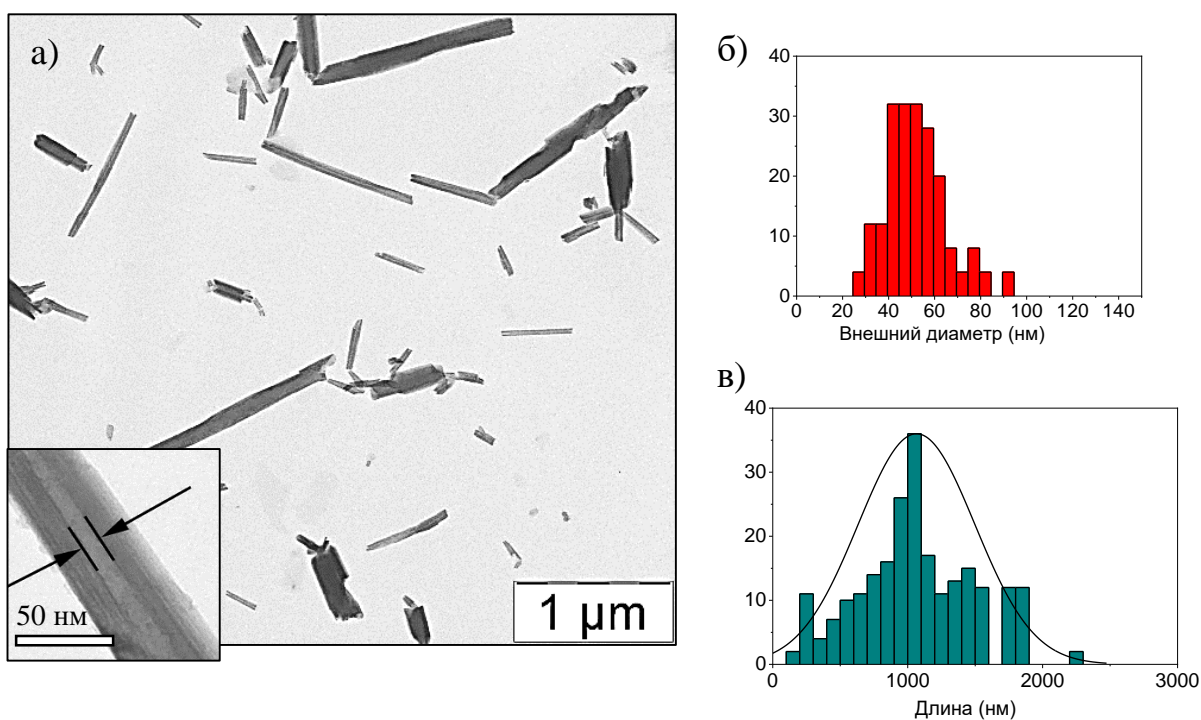


Рисунок 2.13. (а) Изображение нанотрубок галлуазита, полученные при помощи ПЭМ. б,в) Гистограммы распределения наружного диаметра (б) и длины (в).

Нанопластины природной глины бентонит (рис.2.14) были куплены в компании Сигма-Олдрич. Их удельная поверхность составляет  $63 \text{ м}^2/\text{г}$  [239]. Поверхность содержит функциональные группы Al–ОН, Mg–ОН и Si–ОН [240]. При исследуемых рН ( $\text{pH}=11\div 11,2$ ) глина несет отрицательный заряд как на поверхности, так и по краям нанопластин [241]. Дзета-потенциал равен  $-26 \text{ мВ}$ . ПЭМ использовали для визуализации наночастиц глины и оценки их размера (рис.2.14а,б). Гистограмма распределения наночастиц глины по размерам представлена на рис.2.14в. Можно видеть, что частицы имеют широкое распределение по размерам, основной размер составляет от 50 до 100 нм. Для приготовления водных суспензий нанопластин глины бентонита их предварительно озвучивали [221].

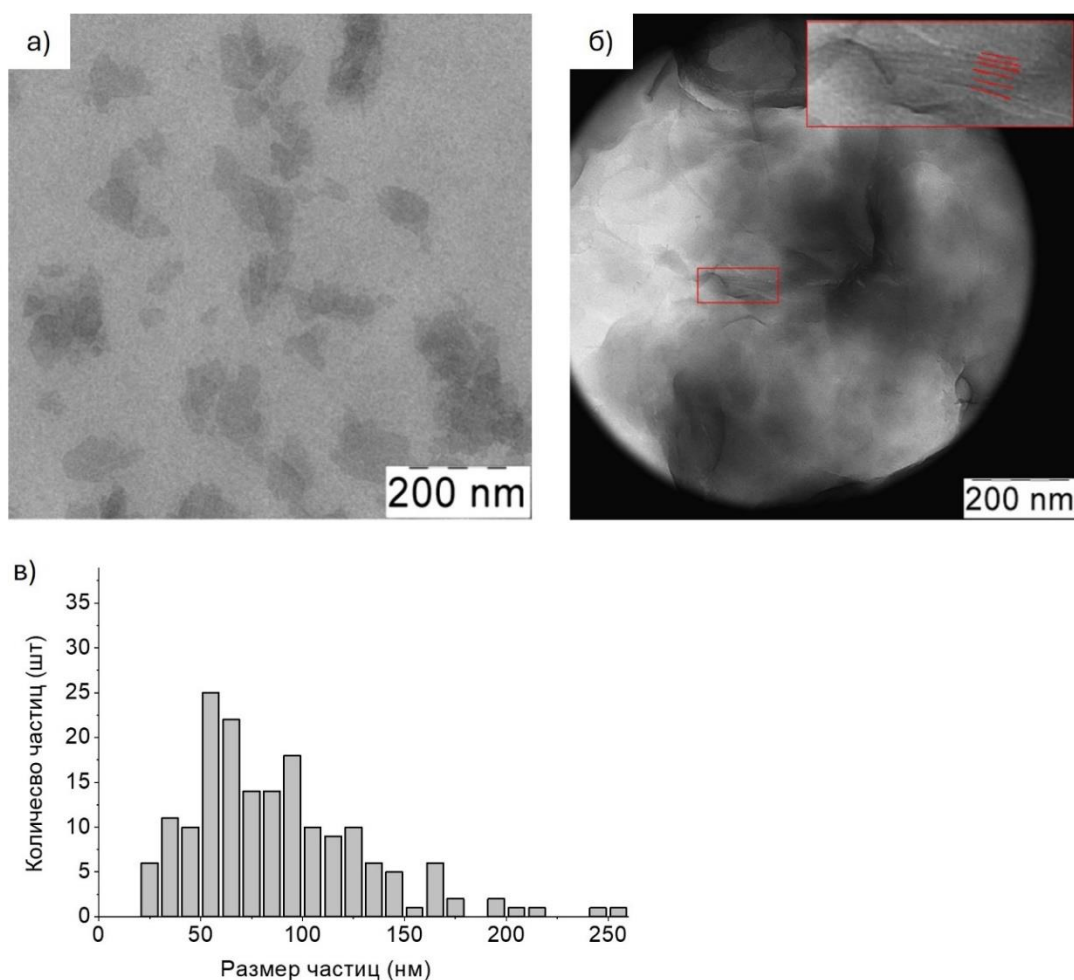


Рисунок 2.14. (а,б) Изображения нанопластин бентонита и их тактоидов, полученные при помощи ПЭМ и (в) гистограмма распределения средней ширины частиц по размерам.

## 2.2. Методы исследования

**Реометрия.** Реологические свойства исследовали с помощью реометра Физика МЦР 301 (Антон Паар, Австрия) с контролем температуры на элементах Пельтье и реометра РеоСтресс ЛС 150 (Хааке, Германия). К образцу прикладывали напряжение сдвига, и деформацию сдвига измеряли как функцию времени. Исследование гидрогелей проводили в измерительной ячейке «плоскость-плоскость». Вязкоупругие растворы измеряли в ячейке «конус-плоскость», а низковязкие растворы - в ячейке «коаксиальные цилиндры». При динамических испытаниях измеряли частотные зависимости модулей накопления  $G'$ , потерь  $G''$  и модуля комплексной вязкости при небольших амплитудах в линейном вязкоупругом диапазоне. Для определения диапазона линейного вязкоупругого отклика получали зависимости модулей  $G'$  и  $G''$  от амплитуды деформации или напряжения при частотах 1 и 10 рад/с. Для определения предела текучести к образцу последовательно прикладывали напряжение сдвига разной величины и измеряли скорость деформации. Аналогично получали зависимость вязкости растворов от

деформации сдвига или от напряжения сдвига. Для изучения восстановления вязкости тиксотропных образцов проводили измерения при двух различных скоростях сдвига:  $0,1 \text{ с}^{-1}$  (в течение 60 с) и  $50 \text{ с}^{-1}$  (в течение 60 с), согласно стандартному протоколу для чернил для экструзионной 3D печати.

Реологические свойства нанокомпозитных мицеллярных сеток в магнитном поле исследовали с помощью реометра Физика МЦР 301 (Антон Паар, Австрия) с магнитной приставкой. Геометрия измерительной ячейки представляла собой специальные немагнитные параллельные пластины диаметром 20 мм. Толщина зазора между пластинами составляла 300 мкм. Поскольку мы выбрали широко используемую толщину зазора для такого рода экспериментов, это позволило нам количественно сравнить наши результаты с литературными данными, избегая возможного влияния толщины зазора на свойства образцов [242]. Внешнее магнитное поле с индукцией от 0,001 Тл до 1 Тл (напряженность поля от 10 Э до 10 кЭ) генерировалось в направлении, перпендикулярном сдвигу (течению). Магнитное поле, создаваемое ячейкой, имеет слабый радиальный градиент с псевдоплато на среднем радиальном расстоянии [243]. Такая слабая неоднородность поля должна учитываться только в высококонцентрированной магнитной системе [243]. В настоящей работе использовали разбавленные суспензии частиц, в связи с чем поле предполагается однородным. Для измерений развертки деформации частоту поддерживали на уровне 1 рад/с. Для измерений частотной развертки амплитуда деформации была выбрана из диапазона линейной вязкоупругости.

**Механические свойства при одноосном сжатии.** Для определения модуля Юнга гелей использовали метод одноосного сжатия образцов цилиндрической формы при скорости деформации 250 мм/мин на одноколонной универсальной испытательной машине Ллойд ЛС (США) с использованием датчика максимальной нагрузки 100 Н.

**Ядерный магнитный резонанс (ЯМР).**  $^1\text{H}$  ЯМР-измерения проводили с помощью ЯМР-спектрометра Эджилент 400, работающего на частоте 400 МГц и оснащенного автоматизированным тройным широкополосным детектором. Образцы, подготовленные в  $\text{D}_2\text{O}$ , помещали в стандартные 5-миллиметровые кварцевые трубки (Norell); спектры регистрировали при  $25^\circ\text{C}$  и накапливали по результатам 8 сканирований. Данные были обработаны с помощью программного обеспечения MestReNova, включая коррекцию базовой линии и эталонных значений, а также расчет пиковых интегралов.

**Малоугловое рассеяние нейтронов.** Для исследования структуры образцов использовали метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Эксперименты проводили на времяпролетном спектрометре ЮМО с двухдетекторной системой [244] реактора ИБР-2

лаборатории нейтронной физики имени М.В. Франка Объединенного Института Ядерных Исследований (г. Дубна, Россия) в динамическом диапазоне векторов рассеяния  $q$  от 0,006 – до 0,7 Å<sup>-1</sup> в термостатируемой ячейке при 25 °С. Было получено распределение интенсивности рассеяния в зависимости от величины вектора рассеяния  $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ , где  $\lambda$  длина волны нейтронов, а  $\theta$  - угол рассеяния. Для получения контрастного рассеяния в качестве растворителя использовали D<sub>2</sub>O. Для исследования структуры отдельных компонентов комплексных систем использовали метод вариации контраста при смешивании D<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O в пропорции, соответствующей плотности длины рассеяния одной из компонент. Полученные кривые интенсивности МУРН были нормированы на ванадиевый рассеиватель, скорректированы по пропусканию образца, толщине образца и фоновому рассеянию при использовании программы SAS [245].

**Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей.** Эксперименты по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей (МУРР) были проведены на приборе Ригаку ХайФлюкс Хомлаб (Токио, Япония) [246]. Прибор был оснащен камерой-обскурой, прикрепленной к генератору рентгеновского пучка с вращающимся анодом (MicroMax 007-HF, Токио, Япония), работающему при напряжении 40 кВ и токе 30 мА (1200 Вт). Длина волны рентгеновского излучения  $\lambda$  составляла 1,54059 Å. Многопроволочный газонаполненный детектор Rigaku ASM DTR Triton 200 (диаметр активной области составлял 200 мм, размер пикселя ~260 мкм) размещался на расстоянии 2,0 м от образцов (охватываемый диапазон добротности составлял 0,006–0,19 Å<sup>-1</sup>) и/или 0,5 м ( $0,024 \text{ Å}^{-1} \leq q \leq 0,8 \text{ Å}^{-1}$ ). Азимутальная интеграция полученных 2D-изображений была выполнена с использованием программного обеспечения SaxsGui (Rigaku Innovative Technologies, Inc., Токио, Япония) и рентгеновской системы JJ X-ray System Aps (Хорсхольм, Дания). Температура была зафиксирована на уровне  $25 \pm 0,1$  °С.

**Дифракция рентгеновских лучей.** Порошковые рентгенограммы были записаны на паналитическом дифрактометре Empyrean в геометрии  $\theta$ -2 $\theta$  с использованием излучения CuK $\alpha$  ( $\lambda_{\text{Cu}} = 0,15406$  нм). Результаты были обработаны с использованием программного обеспечения HighScore и структурной базы данных JCPDS.

**Элементный анализ.** Элементный анализ образцов проводили с помощью элементного анализатора Vario Micro Cube (Германия). Методика основана на количественном методе мгновенного сжигания. В процессе горения (при температуре около 1000 °С) углерод превращается в диоксид углерода, водород - в воду, азот - в газообразный азот/оксиды азота. Затем газы пропускают через абсорбирующие ловушки, чтобы оставить только диоксид углерода, воду и азот, а затем анализируют их.

**ИК-спектроскопия.** ИК-спектры образцов измеряли с помощью ИК-спектрометра Bruker Vertex 70 В в режиме неполного внутреннего отражения (НПВО) с помощью прибора PIKE GladyATR с алмазным блоком НПВО. Образцы плотно прижимали к поверхности блока НПВО с помощью специального зажимного устройства. Спектры регистрировали в диапазоне 4000-400  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 2  $\text{см}^{-1}$  для высушенных образцов и 3  $\text{см}^{-1}$  для гелей и растворов. Из спектров для гидрогелей и водных растворов вычитали поглощение воды.

**Криогенная электронная микроскопия (Крио-ЭМ) и криогенная электронная томография (крио-ЭТ).** Для визуализации структуры образцов использовали методы крио-ЭМ и крио-ЭТ. Образцы изучали в замороженном гидратированном состоянии, что является прямым способом визуализации объектов самоорганизующихся систем практически в том виде, в каком они существуют в растворе. Образцы исследовали на микроскопе Титан Криос 60-300 TEM/STEM (FEI), с корректором сферических аберраций (Cs-corrector), прямым детектором электронов (DDE Falcon II) и фазовой пластиной (Volta phase plates). Крио-ЭМ изображения были получены при ускоряющем напряжении 300 кВ в режиме параллельного пучка, доза облучения составляла не более 100  $\text{e}/\text{\AA}^2$ . Для обработки изображений использовали программы Digital Micrograph и TIA. Образцы для крио-ЭМ измерений готовили путем нанесения исследуемого раствора или суспензии через боковой порт Витробота (Vitrobot Mark IV, FEI) непосредственно на 3 мм микроскопическую медную сеточку, покрытую углеродным слоем [247]. После нанесения образца на сеточку ее погружали в жидкий этан для быстрого замораживания.

Для трехмерной визуализации образцов использовали криогенную электронную томографию. Криоэлектронная томография (крио-ЭТ) – один из методов криоэлектронной микроскопии для получения трехмерных изображений рассеивающих объектов. Трехмерное изображение объекта является результатом обработки серии проекционных изображений криоэлектронной просвечивающей микроскопии под разными углами наклона образца в диапазоне от  $-60^\circ$  до  $60^\circ$  с шагом  $2^\circ$ . Серии собирали автоматически в режиме низких доз с помощью программы Tomography4 (Thermo Fisher Scientific). Для сбора данных применяли увеличение 8700х или 18000х с расфокусом  $-5$  мкм. Калиброванный размер пикселя для этого увеличения составил 7,4  $\text{\AA}$  и 3,7  $\text{\AA}$  соответственно, а накопленная общая доза составила  $\sim 150 \text{ e}^{-1}\text{\AA}^{-2}$ .

Изотропное разрешение томограмм было улучшено с помощью программного обеспечения IsoNet [248]. Томограммы были деконволюционированы с помощью функции передачи контраста, а недостающий клин исправлен с использованием параметров по умолчанию. Сегментация, анализ данных и визуализация были выполнены с использованием Avizo 2019.4

(Thermo Fisher Scientific, США) с удлинителем XFiber для получения томограмм с толщиной образца от 100 до 150 нм.

При помощи метода криоэлектронной томографии получали несколько типов изображений: «томографический срез», изображение изоповерхности и 3D модель, полученную скелетизацией изоповерхности сетчатых структур. «Томографический срез» — это двухмерное изображение одного слоя трехмерной изоповерхности. Такие изображения позволяют наблюдать объекты, расположенные в одной плоскости в отличие от изображений классической крио-ЭМ, где накладываются проекции объектов, расположенных выше и ниже, что сильно усложняет анализ данных. Трехмерную визуализацию называют изображением изоповерхности рассеивающих объектов или изображением поверхности образца, полученным методом криоэлектронной томографии. Такие изображения позволяют исследовать образцы со сложной структурой. Для численного анализа изображений изоповерхности сетчатых структур, получаемых в нашей работе, они были подвергнуты скелетизации (программа Auto Skeleton). Были получены пространственные графы, в которых для удобства сегменты представляли в виде гибких цилиндров, так как это соответствовало локальной цилиндрической структуре получаемых объектов. Полученные трехмерные модели называли "3D-модель, полученная скелетизацией". Такой подход позволяет оценивать длину субцепей в сетке и количество точек соединения субцепей, степень сшивки сетки. Трехмерные сетки были проанализированы с последующим построением гистограмм распределения субцепей по длинам. 3D модель была использована для получения информации о персистентной длине полимероподобных червеобразных мицелл ПАВ, используя определение персистентной длины [248].

Для суспензий нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл использовали программу автоматической сегментации с помощью нейронных сетей для объектов различного типа. Таким образом получили изображение изоповерхности двойных сеток, в которых разные объекты выделены разными цветами. Получение и анализ данных крио-ЭМ и криоэлектронной томографии были проведены в сотрудничестве с научным сотрудником Курчатовского Института к.ф.-м.н. Чесноковым Юрием Михайловичем.

**Сканирующая электронная микроскопия (ЭСЭМ).** Морфология образцов была исследована с помощью двухлучевого трехмерного сканирования Versa электронным микроскопом Термо Фишер Сайнтифик (Уолтем, Массачусетс, США), оснащенным газовым детектором вторичных электронов (GSED). Для проведения СЭМ-исследования окружающей среды (ЭСЭМ) образец помещали на подставку с охлаждением на элементах Пельтье при температуре 10 °С в камеру микроскопа, а затем вакуумировали до давления 1224 Па. Изображения в режиме ЭСЭМ были получены с помощью GSED при ускоряющем напряжении

10 кВ и токе 83 пА при снижении влажности со 100% до 70% для выявления морфологических особенностей образца. Анализ ЭСЭМ проводили на подложках в гидратированном состоянии.

**Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).** ПЭМ использовали для визуализации исходных наночастиц и определения их формы и размера. Эксперименты проводили на просвечивающем электронном микроскопе LEO912 AB OMEGA. Для подготовки образцов разбавленные водные суспензии наночастиц наносили на сетку и сушили.

**Измерения дзета-потенциала.** Дзета-потенциал измеряли с помощью анализатора размера частиц и дзета-потенциала Compact Z (Фотокор, Россия).

**Динамическое рассеяние света (ДРС).** Эксперименты ДРС проводили на компактной гониометрической системе ALV/ДРС/SLS-5000 с гелий-неоновым лазером (632,8 нм) в качестве источника света при 25 °С. Для оценки размера объектов рассеяния по их коэффициентам диффузии использовалось уравнение Эйнштейна-Стокса [249].

**Термогравиметрический анализ (ТГА).** ТГА использовался для оценки количества адсорбированного полимера или ПАВ на наночастицах. Эксперименты ТГА проводили на установке Netzsch STA 449 C Jupiter при нагревании от комнатной температуры до 700 °С со скоростью 10 °С/мин в атмосфере азота. Данные были обработаны с использованием программного обеспечения Proteus Analysis.

### ГЛАВА 3. ГЕЛИ ПОЛИСАХАРИДА АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И НАНОТРУБОК ГЛИНЫ

#### Введение

Полисахарид альгинат натрия является перспективным природным полимером для создания чернил экструзионной 3D печати, так как образует гели за счет ионотропного сшивания. Механические свойства гелей альгината натрия, как и многих полисахаридов, требуют модификации; чтобы соответствовать широкому спектру требований для применения в 3D печати. В работе предложено создать сетчатые структуры альгината натрия и нанотрубок природной глины галлуазита (НТГ) 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 экструзионной 3D печати. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что наиболее выраженное усиление механических свойств можно ожидать при концентрациях НТГ выше порога перколяции, когда нанотрубки образуют собственные трехмерные структуры (сетки). Ожидается, что перколированные структуры, образованные НТГ, не только усилят гидрогель, но и улучшат процесс экструзии при 3D печати [250].

Следует отметить, что при наличии наполнителя может отсутствовать необходимость дополнительно сшивать альгинатные цепи ионами кальция, как было показано недавно на примере системы альгинат/желатин/нанокристаллы целлюлозы [45]. Более того, такое сшивание даже может ухудшить целостность печатного образца [45]. Это означает, что в нанокомпозитных гидрогелях взаимодействия полимер-наполнитель и наполнитель-наполнитель становятся доминирующими факторами в определении свойств для печати, тогда как сшивки между полимерными цепями могут препятствовать диффузии макромолекул и их взаимодействию с наполнителем, тем самым ухудшая некоторые свойства важные для печати, такие как течение, восстановление после экструзии или склеивание нанесенных слоев. Поэтому было важно оценить свойства для печати гидрогелей альгината/галлуазита как в отсутствие, так и в присутствии сшивок между полимерными цепями.

Таким образом, настоящая работа направлена на исследование поведения гидрогелей альгинат/НТГ, содержащих перколированные нанотрубки галлуазита в комбинации с полимерной сеткой. Объектами исследования являлись два типа гидрогелей: а) гели из переплетенных цепей альгината *без сшивателя* и нанотрубок галлуазита, образующих трехмерную сетку, и б) гели альгината, сшитые ионами кальция и наполненные нанотрубками галлуазита, образующих трехмерную сетку.



### 3.1. Гели альгината натрия и нанотрубок глины без сшивателя

#### 3.1.1 Растворы полисахарида альгината натрия

Для определения концентрационных режимов растворов макромолекул альгината натрия в водной среде были получены зависимости вязкости от скорости сдвига для образцов, содержащих от 0,01 до 12 вес.% полимера (рис.3.1а). Температура всех растворов и гелей в данной части работы была фиксирована 25 °С.

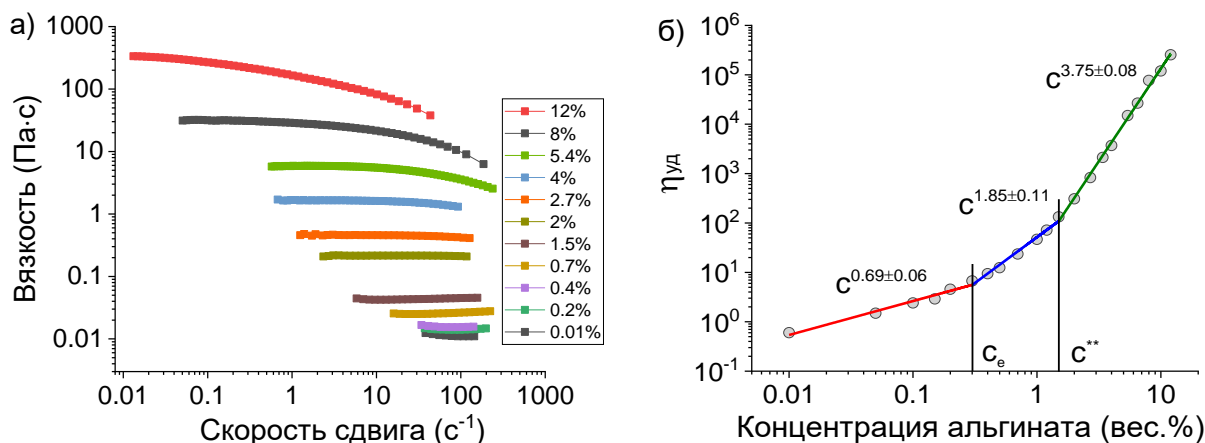


Рисунок 3.1. а) Зависимости вязкости от скорости сдвига для растворов альгината натрия разной концентрации, указанной на рисунке (вес.%), при pH 7,2 и температуре 25 °С. б) Зависимость удельной вязкости от концентрации альгината натрия.  $C_e$  - концентрация перехода к полуразбавленному раствору с зацеплениями,  $C^{**}$  - концентрация перехода от полуразбавленного режима с зацеплениями с незранированными электростатическими взаимодействиями к полуразбавленному режиму с частично экранированными электростатическими взаимодействиями.

При низких концентрациях альгината натрия вязкость не зависит от скорости сдвига при измеренных скоростях сдвига, что соответствует разбавленным растворам, но при более высоких концентрациях наблюдаем максимальное ньютоновское плато при низких скоростях и область падения вязкости при более высоких скоростях, что соответствует полуразбавленным растворам полимера, в которых при течении топологические зацепления распутываются [251].

На рис.3.1б показана зависимость удельной вязкости  $\eta_{уд}$  этих растворов от содержания полимера (в двойном логарифмическом масштабе), по которой определяют концентрационные режимы [8,9]. Можно выделить диапазоны с разными степенными зависимостями. Первые два режима ( $\eta_{уд} \sim C^{0,69}$  и  $\eta_{уд} \sim C^{1,85}$ ) имеют показатель степени, близкий к теоретическим предсказаниям (0,5 и 1,5) для полуразбавленных растворов полиэлектролитов без зацеплений и с зацеплениями в отсутствие соли, соответственно [8,9]. Переход от режима без зацеплений к

режиму с зацеплениями происходит при концентрации альгината  $C_e=0,3$  вес.%. Третий режим ( $\eta_{уд} \sim C^{3,75}$ ) наблюдается при концентрациях выше  $C^{**}=1,5$  вес.%. Такая зависимость ( $\eta_{уд} \sim C^{3,75}$ ) была предсказана для полуразбавленных растворов полиэлектролитов с зацеплениями в присутствии соли [8,9]. Все три показателя степени (рис.3.1) близки к ранее определенным экспериментально для растворов альгината натрия близкой молекулярной массы: 0,55-0,71 (первый режим), 1,48-1,73 (второй режим), 2,88-3,4 (третий режим) [9,252].

Таким образом, обнаружены две различные концентрационные зависимости удельной вязкости в полуразбавленном режиме с зацеплениями: одна, характерная для бессолевых растворов, и другая, характерная для растворов в присутствии противоионов, экранирующих электростатические взаимодействия. Данный переход при повышении концентрации альгината натрия может быть объяснен экранированием, обеспечиваемым противоионами альгината натрия.

Оценим экранирование электростатических взаимодействий в растворе альгината натрия при переходе между этими двумя полуразбавленными режимами при  $C^{**}=1,5$  вес.%. При pH 7,2 все карбоксильные группы альгината в 1,5 вес.% (0,07 мономоль/л) растворе депротонированы, так как  $pK_a$  альгиновой кислоты в бессолевой воде составляет 3,72-4,36 в зависимости от ее состава [253]. Среднее расстояние между карбоксильными группами ( $b =$  около  $5 \text{ \AA}$  [9]) короче длины Бьеррума  $l_B$  в воде ( $l_B = 7,135 \text{ \AA}$  [254]), что указывает на то, что некоторые из противоионов будут конденсироваться. Доля свободных противоионов может быть оценена как [254]  $(l_B/b)^{-1} = 0,71$ . Свободные противоионы создают ионную силу  $I$  [131]:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (3.1)$$

где  $c_i$  и  $z_i$  — концентрация и валентность ионов данного типа, соответственно. В нашем случае это ионы натрия ( $z_i = 1$ ) с концентрацией  $0,71 \times 0,070 \text{ мМ} = 0,05 \text{ мМ}$ , которые создают ионную силу  $0,025 \text{ мМ}$ . Характерная длина электростатических взаимодействий (длина Дебая-Хюккеля)  $r_D$  при этой ионной силе может быть получена с помощью следующего уравнения [131]:

$$r_D = \sqrt{\epsilon_0 \epsilon k_B T / 4\pi e^2 I} \quad (3.2)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $e$  — элементарный заряд. Рассчитанное значение  $r_D$  равно  $2,1 \text{ нм}$ . Это расстояние больше, чем среднее расстояние между карбоксильными группами ( $0,5 \text{ нм}$ ), что означает, что при  $1,5$  вес.% альгината противоионы частично экранируют электростатические взаимодействия. При увеличении концентрации альгината натрия до  $12$  вес.%  $r_D$  уменьшается до  $0,7 \text{ нм}$ , что уже сравнимо с расстоянием между соседними карбоксильными группами.

Далее эксперименты проводили при концентрации альгината натрия 2,7 вес.%, соответствующей третьему режиму, то есть полуразбавленному режиму с зацеплениями с частично экранированными электростатическими взаимодействиями.

### 3.1.2. Суспензии нанотрубок глины

Частицы природной глины галлуазит имеют трубчатую структуру, в которой внутренняя полость [63], а также края [255], содержащие алюминольные группы, заряжены положительно (дзета-потенциал  $\zeta = +24$  мВ), а внешняя поверхность, содержащая силанольные группы, заряжена отрицательно ( $\zeta = -35$  мВ) [63].

Суспензии НТГ в воде нестабильны: нанотрубки оседают вскоре после диспергирования ультразвуком. При концентрациях НТГ ниже 2 об.% время оседания составляет несколько минут. При более высоких концентрациях время оседания увеличивается до нескольких десятков минут. Такое поведение связано с агрегацией НТГ. Агрегация происходит, несмотря на одноименный заряд поверхности агрегирующих нанотрубок, возникающий в результате ионизации силанольных групп:  $\text{Si-OH} \rightarrow \text{SiO}^-$ . Скорее всего, электростатическое отталкивание не препятствует агрегации из-за низкой плотности поверхностных силанольных групп НТГ [256]. Одной из движущих сил агрегации нанотрубок может быть притяжение противоположно заряженных участков НТГ: положительно заряженных краев и отрицательно заряженной внешней поверхности. Концентрация перколяции НТГ  $C_{\text{НТГ}}^*$  была оценена из среднего размера нанотрубок как 2,1 об.% при использовании следующего выражения [257]:

$$C_{\text{НТГ}}^* = \frac{v}{v_{\text{ex}}} \quad (3.3)$$

где  $v$  — объем НТГ:

$$v = \frac{4}{3}\pi r^3 + \pi r^2 L$$

и  $v_{\text{ex}}$  является исключенным объемом:

$$v_{\text{ex}} = \frac{32}{3}\pi r^3 + 8\pi r^2 L + \pi r L^2$$

Это согласуется с экспериментальными значениями, представленными в литературе ( $C_{\text{нтг}}^* = 1,7\text{-}2,3$  об.% [258]). Низкая объемная доля, соответствующая образованию перколяционной сетки НТГ, обусловлена большим соотношением сторон нанотрубок ( $L/D = 20$ ).

Таким образом, увеличение времени оседания суспензий НТГ при  $C_{\text{нтг}}$  выше 2 об.% может быть связано с достижением порога перколяции, соответствующего образованию сетки

нанотрубок, стабилизированных посредством взаимодействий между положительно заряженными краями и отрицательно заряженными центральными частями. Однако суспензии НТГ в воде имеют тенденцию выпадать в осадок даже при концентрациях выше порога перколяции. Для стабилизации перколированной сетки добавляли альгинат натрия.

### 3.1.3. Диаграмма стабильности

Добавление альгината натрия критически повышает стабильность суспензий НТГ. На диаграмме стабильности альгинатно-галлуазитной системы, представленной на рис.3.2. Видно, что при любом содержании НТГ возрастающая концентрация альгината повышает стабильность суспензий. Это может быть связано с адсорбцией полимерных цепей на нанотрубках, предотвращающей их агломерацию и оседание.

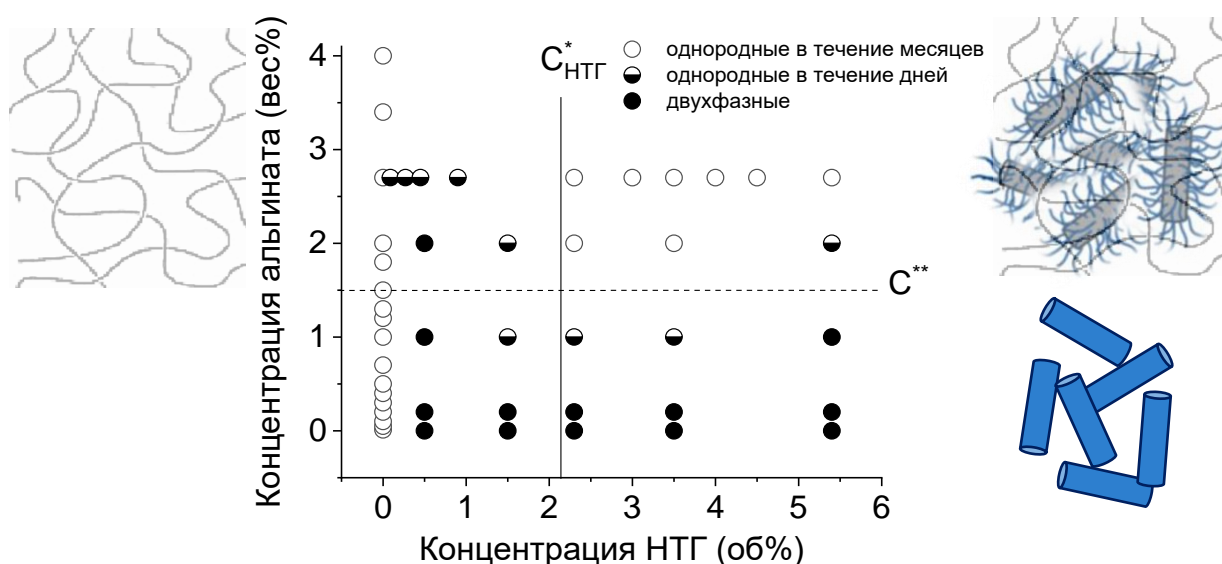


Рисунок 3.2. Диаграмма стабильности состояния системы альгинат натрия/НТГ при pH 7,2 и 25 °C. Незакрашенные символы обозначают однородные образцы стабильные в течение нескольких месяцев, полузаполненные символы – однородные образцы стабильные в течение нескольких дней, заполненные символы – двухфазные образцы (седimentация в течение минут или часов). Пунктирной линией обозначена  $C^{**}$  концентрация альгината в отсутствие НТГ. Сплошная линия представляет собой концентрацию  $C^*_{нтг}$  перколяции НТГ в отсутствие альгината натрия.

Полимеры часто используют для стабилизации суспензий НТГ в воде. Известно, что анионные полимеры, такие как амилоза [259] или эфиры целлюлозы [260], адсорбируются на НТГ, обеспечивая стерическую стабилизацию. Предлагается, что анионные полимеры, такие как пектин [260] или полистиролсульфонат натрия [261] обеспечивают в основном электростатическую стабилизацию за счет увеличения отрицательного заряда нанотрубок [260]. Принимая это во внимание, разумно предположить, что адсорбированные альгинатные

полианионы также придают более высокий поверхностный отрицательный заряд НТГ, тем самым усиливая электростатическое отталкивание между ними и стабилизируя суспензию.

На рис.3.2 показано, что при концентрации альгината натрия выше 1 вес.% стабильность суспензий растет с увеличением содержания НТГ. Это может быть связано с образованием сетки нанотрубок, которая стабилизируется не только посредством взаимодействия между положительно заряженными краями и отрицательно заряженными центральными частями (как в исходных НТГ), но и путем соединения соседних НТГ, адсорбированными полимерными молекулами, как будет показано ниже.

На диаграмме стабильности состояния (рис.3.2) можно видеть, что наиболее устойчивые суспензии наблюдаются, когда содержание альгината натрия превышает 1,5 вес.% ( $C^{**}$ ), а содержание галлуазита превышает 2 об.%, что близко к порогу перколяции ( $C^*_{НТГ} = 2,1$  об.%). Такие суспензии однородные и сохраняют свои реологические свойства в течение не менее трех месяцев. Дальнейшие эксперименты проводили со стабильными суспензиями при фиксированной концентрации альгината 2,7 вес.% и различных концентрациях НТГ, варьируемых в диапазоне от 2,3 до 5,4 об.%.

#### 3.1.4. Взаимодействие компонентов и структура геля

**Взаимодействие альгината натрия и галлуазита.** Для изучения адсорбции альгината натрия на поверхности нанотрубок готовили суспензию, содержащую 0,5 об.% НТГ и 0,53 вес.% альгината натрия. Далее нанотрубки отделяли центрифугированием и несколько раз промывали дистиллированной водой (при  $pH=7,2$ ) для удаления неадсорбированного полимера. Полученные НТГ с адсорбированным полимером (Альг/НТГ) анализировали с помощью ТГА. На рис.3.3 показана кривая потери массы для НТГ с адсорбированным альгинатом натрия в сравнении с порошками альгината натрия и НТГ, взятыми по отдельности. Видно, что потеря массы для Альг/НТГ выше, чем для исходных нанотрубок, что подтверждает адсорбцию альгинатных цепей. Для оценки количества альгината натрия в Альг/НТГ мы использовали значение потери массы при  $540^{\circ}C$ , скорректированное на массу воды, испарившейся из образца при температуре ниже  $200^{\circ}C$ . Оценка показывает, что на 1 г НТГ адсорбировалось 0,09 г альгината натрия. Это согласуется со значением, полученным из данных МУРН (0,097 г альгината натрия на 1 г галлуазита [262]).

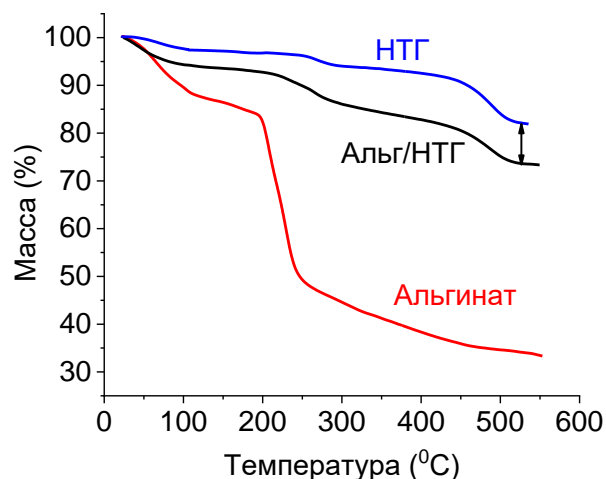


Рисунок 3.3. Термогравиметрические данные образца галлуазита с адсорбированным альгинатом натрия Альг/НТГ (черная кривая) и его компонентов: альгината натрия (красная кривая) и нанотрубок галлуазита (синяя кривая).

Для однородной в течение нескольких месяцев суспензии (рис.3.2) при наибольшей концентрации НТГ (5,4 об.%) 46% альгината натрия из 2,7 вес.%-ного раствора полимера будет адсорбировано на нанотрубках, а концентрация свободного полимера в растворе составит 1,5 вес.%, что по-прежнему соответствует полуразбавленному режиму с зацеплениями (рис.3.1). Таким образом, не адсорбированные альгинатные макромолекулы в растворе будут образовывать подвижную сетку зацеплений, которая будет сосуществовать с перколированной сеткой НТГ. Стоит отметить, что при более низкой концентрации альгината натрия суспензии становятся менее устойчивыми к седиментации (рис.3.2), что указывает на важную роль сетки зацеплений полимерных макромолекул в стабилизации перколяционной сетки нанотрубок. Значительное количество адсорбированного альгината натрия может увеличить эффективный размер НТГ и снизить концентрацию перколяции [262]. Это должно способствовать образованию сетчатых структур, укрепляющих гидрогель даже при относительно низкой концентрации нанотрубок.

Наиболее подходящим способом изучения взаимодействия НТГ и полимера является ИК спектроскопия. Для выявления функциональных групп, участвующих во взаимодействии альгината натрия с НТГ, была использована ИК-спектроскопия. На рис.3.4 показан ИК-спектр НТГ с адсорбированными цепями альгината Альг/НТГ (приготовленными так же, как и для ТГА), а также спектры его компонентов: НТГ и альгината натрия. Для альгината натрия отсутствует полоса поглощения  $C=O$  валентных колебаний протонированных  $COOH$ -групп при  $1720\text{ см}^{-1}$  [263], что подтверждает тот факт, что все карбоксильные группы находятся в форме карбоксилат-анионов.

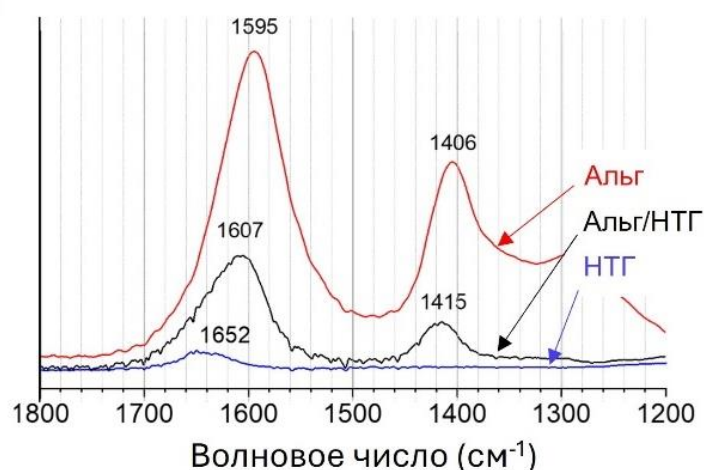


Рисунок 3.4. ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения НТГ с адсорбированным альгинатом натрия Альг/НТГ (черная кривая) и компонентов: альгината натрия (красная кривая) и НТГ (синяя кривая) при 25 °С.

На рис.3.4 видно, что ИК-спектр НТГ, выделенных из раствора альгината натрия и промытых несколько раз водой (Альг/НТГ), содержит характерные пики альгината натрия, например, асимметричные и симметричные валентные колебания  $\text{COO}^-$ -групп, которые смещаются с 1595 на 1605 и с 1406 на 1415  $\text{см}^{-1}$ , соответственно. Аналогичное поведение было объяснено уменьшением колебательного движения альгината, помещенного в полость НТГ и взаимодействующего с ионами кальция. При этом проникновение звеньев альгината натрия в полость НТГ было независимо подтверждено ПЭМ и рентгеновской спектроскопией [264]. Это позволяет предположить, что в настоящей системе альгинат также проникает, по меньшей мере, частично в полость НТГ. Несмотря на то, что в нашей системе нет ионов кальция, аналогичное смещение полос может быть результатом электростатических взаимодействий  $\text{COO}^-$ -групп с положительно заряженными участками в полости НТГ или на их торцах.

ИК-спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения применима для исследования набухших в воде гелей [265]. Это позволило получить ИК-спектр гидрогеля альгината натрия с НТГ, представленный на рис.3.5. Можно видеть, что в гидрогеле положения полос  $\text{COO}^-$  (1595 и 1415  $\text{см}^{-1}$ ) альгината такие же, как и в водном растворе альгината натрия, что указывает на то, что большинство альгинатных цепей в геле находится в окружении воды. Отметим, что по данным ТГА, в этом образце только 34% альгината адсорбируются на нанотрубках. Поэтому большая часть адсорбированных альгинатных цепей находится в водной среде. При этом положение широкой полосы валентных колебаний  $\text{OH}$  группы альгината натрия

смещается с 3445 до 3420  $\text{см}^{-1}$  при добавлении галлуазита (рис.3.5). Это может указывать на водородную связь гидроксильных групп альгината натрия с галлуазитом [266].

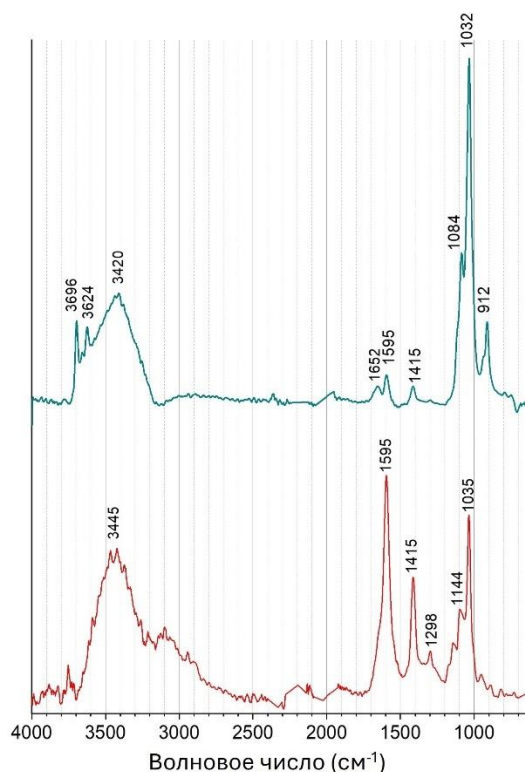


Рисунок 3.5. ИК спектры нарушенного полного внутреннего отражения образца гидрогеля альгинат натрия/НТГ (синяя верхняя кривая), содержащего 2,7 вес.% альгината натрия и 4 об.% НТГ, и 5,4 вес.% водного раствора альгината натрия (красная нижняя кривая) при 25 °С.

Таким образом, можно полагать, что макромолекулы альгината адсорбируются на нанотрубках в результате взаимодействия их карбоксилатной и гидроксильной групп с галлуазитом. Адсорбция гидрофильного полимера стабилизирует суспензию НТГ в воде.

**Структурные исследования.** Важно выявить локализацию адсорбированных цепей альгината натрия на НТГ. Можно было ожидать, что полианионы альгината будут преимущественно взаимодействовать с положительно заряженной внутренней частью нанотрубок, как было предложено в некоторых работах [262,264]. Однако не очевидно, что большинство альгинатных цепей находятся внутри трубок по следующим причинам. Во-первых, внедрение значительных количеств различных веществ (даже с низкой молекулярной массой) в полость нанотрубок требует специальных методов [267,268]. Во-вторых, расположение альгината исключительно внутри нанотрубок не может существенно повысить стабильность суспензий НТГ, так как для этого необходимо, чтобы плотность заряда их поверхности заметно увеличилась и гидрофильные полимерные цепи были расположены на их поверхности.



В работе [65] было предположено, что адсорбция альгинатных цепей может происходить на двух участках НТГ через различные механизмы: 1) инкапсуляция карбоксилатной группы в полость за счет электростатических взаимодействий с противоположно заряженными аминольными группами и 2) дипольные/дипольные взаимодействия между незаряженными силоксановыми группами на внешней поверхности и гидроксильные группы альгината. Мы полагаем, что возможна еще одна локализация альгинатных макромолекул – вблизи противоположно заряженных краев нанотрубок. Разумно предположить, что полианионы альгината также могут взаимодействовать с краями нанотрубок, которые несут заряд противоположного знака и находятся в окружении воды. При этом края нанотрубок пространственно более доступны для альгинатных цепей, чем полость. Мы считаем, что такая локализация адсорбированного альгината может быть доминирующей, учитывая, что края обеспечивают как сильное электростатическое притяжение, так и пространственную доступность.

Кроме того, нельзя полностью пренебрегать взаимодействием альгината с внешней поверхностью нанотрубок, даже несмотря на то, что они одноименно заряжены. Такое взаимодействие может происходить из-за низкой плотности заряда на поверхности НТГ. В литературе с помощью АСМ было показано, что в присутствии альгината средний диаметр НТГ увеличивается с 85 до 115 нм [269].

Для изучения возможной локализации адсорбированного альгината использовали метод крио-ЭМ. Хотя полимерные цепи имеют низкий контраст, можно обнаружить их накопление в определенной области образца [269]. Действительно, крио-ЭМ изображения показывают, что альгинатные цепи могут находиться на краях НТГ и проникать в их полость. В этом случае полость трубки становится темнее (рис.3.6а). В то же время другие НТГ содержат пустые полости (рис.3.6б). Можно отметить, что полости, заполненные полимером, наблюдаются преимущественно в коротких нанотрубках, так как в них легче проникнуть.

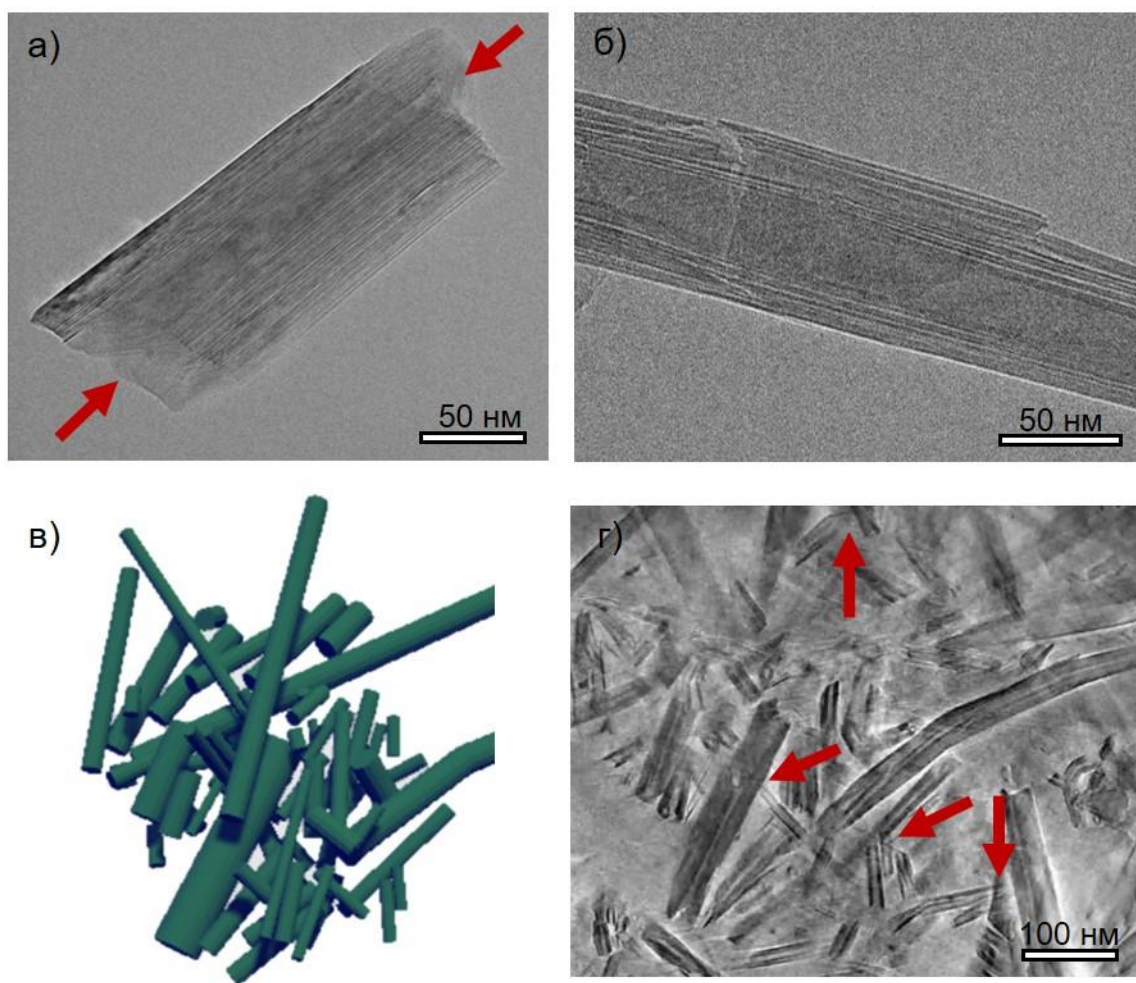


Рисунок 3.6. (а,б) Крио-ЭМ изображения НТГ с адсорбированным альгинатом натрия Альг/НТГ полученные из 0,01 об.%-ной водной суспензии. Стрелки указывают на альгинат, адсорбированный на краях нанотрубок. в) Изображение изоповерхности (3D томографическая реконструкция) сетки НТГ внутри гидрогеля с альгинатом, содержащего 2,7 вес.% альгината натрия и 2,3 об.% НТГ, по данным криоэлектронной томографии и г) «томографический срез», полученный для той же системы. Стрелки указывают на соединение края одной нанотрубки с центральной частью другой нанотрубки.

На рис.3.6д показана изоповерхность сетки НТГ (3D томографическая реконструкция) внутри гидрогеля альгината с НТГ. Видно, что нанотрубки полидисперсные и образуют перколяционную сетку. В этой сетке мы не видим много нанотрубок, ориентированных параллельно друг другу, что указывает на то, что во время пробоподготовки к крио-ЭМ исследованиям внутренняя структура осталась нетронутой и выравнивания НТГ по направлению блоттинга не наблюдается. В сетке обнаружены места контактов между НТГ, в большинстве из них край одной частицы взаимодействует с центральной частью другой частицы (видео томографии сетки НТГ в дополнительной файле к статье Glukhova S.A., Molchanov V.S. et al., Carbohydrate Polymers 2022).

Можно предположить, что, когда нанотрубки расположены близко друг к другу, цепь альгината может адсорбироваться одновременно на обеих нанотрубках, тем самым соединяя их, что должно стабилизировать перколированную сетку нанотрубок. Чтобы проверить это предположение НТГ с адсорбированными альгинатами натрия Альг/НТГ (те, которые используются для измерений ТГА и ИК) были диспергированы в воде в виде разбавленного раствора (0,01 об.%) стабильного в течение нескольких часов, что достаточно для изучения методом ДРС. Из рис.3.7а видно, что корреляционная функция Альг/НТГ частиц смещена в сторону больших интервалов времени, что указывает на наличие более крупных рассеивающих объектов. Кажущаяся функция распределения гидродинамического радиуса для исходных НТГ имеет один широкий пик с максимумом в 227 нм, что согласуется с предыдущими данными [270]. НТГ с адсорбированными альгинатными цепями также имеют один пик, но его максимум смещен в сторону большего размера (от 227 нм до 272 нм). Более того, появляется небольшой пик гигантских агрегатов с кажущимся гидродинамическим радиусом в несколько микрометров (рис.3.7б).

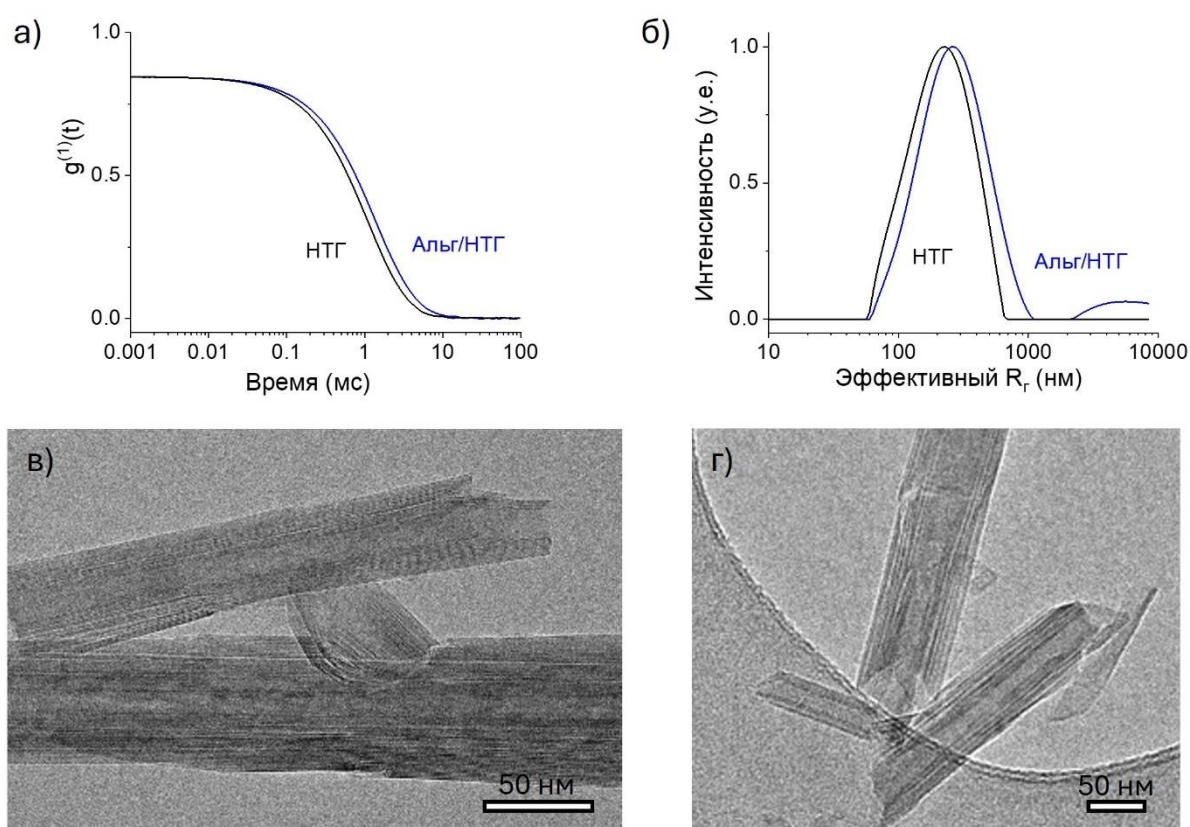


Рисунок 3.7. а) Автокорреляционная функция и б) распределение кажущегося гидродинамического радиуса по размерам для суспензии 0,01 об.% исходного галлуазита (черная кривая) и галлуазита с адсорбированными альгинатными цепями Альг/НТГ (синяя кривая) при 25 °С. (в,г) Крио-ЭМ изображения галлуазита с адсорбированными альгинатными цепями Альг/НТГ, полученные в водной суспензии 0,01 об.%.

Эти данные могут указывать на то, что адсорбированные альгинатные цепи связывают некоторые НТГ вместе. Это предположение подтверждается крио-ЭМ исследованиями Альг/НТГ (рис.3.7в,г), которые показывают, что некоторые из них агрегируют даже в разбавленной суспензии (0,01 об.%).

Таким образом, адсорбированные макромолекулы альгината могут соединять соседние нанотрубки галлузита. Мы полагаем, что это дополнительно стабилизирует перколяционную сетку НТГ.

### 3.1.5. Реологические свойства для 3D печати

Реологические свойства чернил имеют решающее значение для формирования трехмерных конструкций при 3D печати. Они определяют свойства материала, необходимые для нанесения на подложку с требуемым пространственным и временным разрешением и сохранять трехмерную форму после нанесения. Для успешного использования в 3D печати полимерные чернила должны соответствовать определенным реологическим требованиям [271]. Гель должен течь при нагрузке, чтобы свободно пройти через сопло печатающей головки, а затем быстро восстанавливать структуру после выхода из конца иглы на поверхность. На этом этапе требуются вязкости выше  $\sim 100$  Па·с [271]. Гель должен обладать пределом текучести, чтобы формировать структуру *in situ* по мере нанесения [56], и эта структура должна иметь довольно высокий модуль упругости, чтобы поддерживать свою трехмерную форму без деформаций. Ниже мы рассмотрим соответствие системы альгинат/НТГ этим требованиям.

**Течение.** Зависимости вязкости от скорости сдвига для растворов альгината натрия с нанотрубками и без них построены на рис.3.8а. Видно, что в присутствии НТГ образец демонстрирует 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<sup>-1</sup>). Из наклонов кривых был определен индекс течения  $n$  [272] согласно уравнению:

$$\eta = K \times \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3.4)$$

где  $\eta$  — вязкость, а  $K$  — коэффициент консистенции. Значения  $K$ , определяемые по кривым течения (рис.3.8а) перечислены в табл.3.1. Видно, что они значительно увеличиваются с увеличением содержания НТГ. Аналогичное поведение наблюдалось для нанокомпозитных чернил с дискообразной глиной лапонит в качестве нанонаполнителя [271]. Это было связано с более плотной упаковкой перколированных глинистых частиц, приводящих к общему увеличению вязкости при всех скоростях сдвига, что может иметь место и для настоящей

системы. Отметим, что максимальный коэффициент консистенции  $K$ , полученный для исследуемого геля альгинат/НТГ без сшивателя, превышает значения  $K$  для геля альгината/оксида графена со сшивателем, хотя в последнем случае концентрация альгината была в 3,7 раза выше [18].

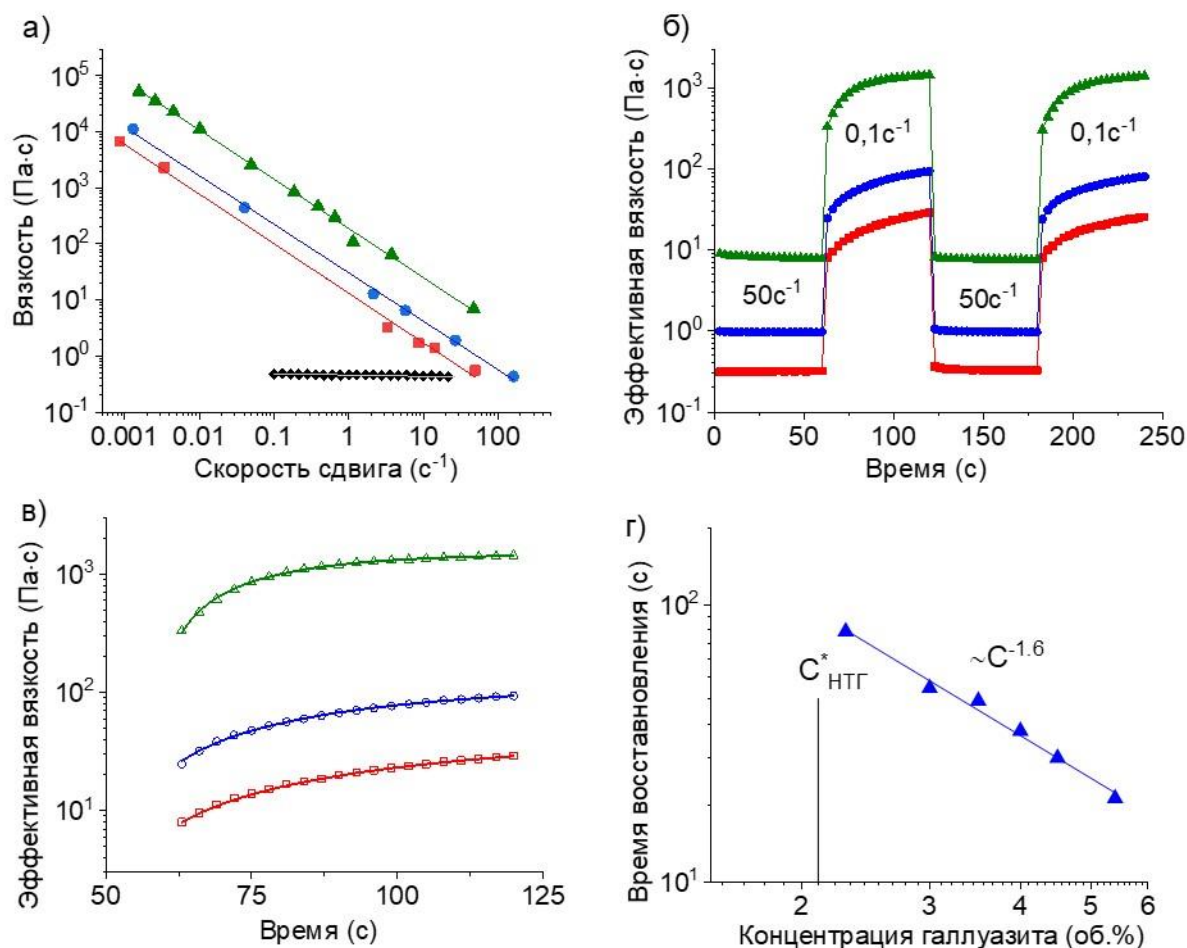


Рисунок 3.8. а,б,в) Зависимость вязкости от скорости сдвига (а), восстановление вязкости после высокой скорости сдвига (50 с<sup>-1</sup> 60 с, 0,1 с<sup>-1</sup> 60 с) (б) и аппроксимация кривой восстановления экспоненциальной функцией (в) для образцов 2,7 вес.% альгината натрия при различных концентрациях НТГ: 0 об.% (ромбы), 2,3 об.% (квадраты), 3 об.% (круги), 5,4 об.% (треугольники). г) Зависимость характерного времени восстановления вязкости от концентрации НТГ. Сплошная линия обозначает концентрацию перколяции НТГ в отсутствие альгината  $C_{\text{нтг}}^*$ .

Из табл.3.1 видно, что для чистого раствора альгината индекс течения  $n$  равен 0,97, что близко к ньютоновскому раствору ( $n = 1$ ). При добавлении галлуазита индекс  $n$  значительно снижается до 0,11-0,13, что указывает на то, что сетка нанотрубок придает свойство падения вязкости со скоростью сдвига (псевдопластичности) [273]. Увеличение скорости сдвига вызывает разрыв альгинатно-галлуазитной сетки в результате ослабления взаимодействия наполнитель-полимер и выстраивания нанотрубок по направлению течения. Течение облегчается за счет одноименного

заряда поверхностей нанотрубок [271], что приводит к их отталкиванию друг от друга. Отметим, что наблюдаемый индекс течения  $n$  в три раза ниже, чем для сшитого альгинатного гидрогеля, заполненного листами оксида графена [18], и в два раза ниже, чем для чернил полиэтиленоксида с дискообразной глиной лапонит в качестве нанонаполнителя [36,271]. Это указывает на то, что нанотрубки обеспечивают более эффективное свойство падения вязкости, чем пластинчатые или дискообразные 2D-частицы.

Табл.3.1. Коэффициент консистенции и индекс течения для 2,7 вес.% растворов и гелей альгината натрия при различных концентрациях НТГ

Концентрация НТГ, об.%	Коэффициент консистенции $K$ , Па·с <sup>n</sup>	Индекс течения $n$
0	0,5	0,97
2,3	20	0,13
3,0	35	0,13
5,4	190	0,11

Свойство псевдопластичности при сдвиге 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<sup>-1</sup> [18,36,37]. Показано, что вязкость адаптивного геля альгинат/НТГ при этих скоростях сдвига на несколько порядков меньше, чем при низкой скорости сдвига, и приближается к вязкости раствора альгината без нанотрубок, что указывает на возможность экструзии такого материала. Таким образом, нанокompозитная сетка способна протекать с низкой вязкостью при прохождении через тонкое сопло 3D принтера.

**Восстановление вязкости.** Будучи экструдированным на поверхность гель должен восстанавливать высокие значения вязкости, чтобы предотвратить растекание. Чтобы проверить это свойство измеряли восстановление вязкости с течением времени, вызванное изменением скорости сдвига (рис.3.86). Для этого использовали две скорости сдвига (0,1 и 50 с<sup>-1</sup>), моделирующие соответственно поведение после нанесения и при прохождении через сопло. Видно, что при применении скорости сдвига 50 с<sup>-1</sup> вязкость падает на два порядка, тогда как при переключении скорости сдвига на 0,1 с<sup>-1</sup> вязкость восстанавливается. Быстрое снижение вязкости при скорости сдвига 50 с<sup>-1</sup> указывает на то, что перколяционная структура нанотрубок разрушается. Можно полагать, что невысокая вязкость суспензии связана с движением разъединенных нанотрубок, покрытых полимером, которые могут выстраиваться вдоль



направления течения. Быстрое восстановление вязкости указывает на то, что 3D-структура сетки альгинат/НТГ может быстро перестраиваться, самозаживляться.

На рис.3.8б показано, что для образцов альгинат/НТГ вязкость увеличивается на 1,5 порядка величины за 3 с при переключении скорости сдвига на  $0,1 \text{ с}^{-1}$ . Образец с нанотрубками 5,4 об.% обладает требуемой минимальной вязкостью на стадии 3D печати –  $100 \text{ Па}\cdot\text{с}$  [271] уже через 2 с после падения скорости сдвига (рис.3.8б), тогда как 80% вязкости восстанавливается за 25 с. Эти значения близки значениям для сшитых альгинатных гелей, содержащих оксид графена, которые показывают 80% восстановления вязкости за 20-30 с [18]. Однако в геле альгинат/оксид графена [18] максимальный процент восстановления вязкости составил 85,5%. Более того, гель не смог восстановиться полностью даже за более длительное время. Это может быть связано, в частности, с очень медленным перераспределением кальциевых сшивок в восстанавливающейся структуре сетки. В то же время исследуемые гидрогели альгината/галлуазита способны восстанавливать 100% первоначальной вязкости после нескольких циклов изменения скорости сдвига (рис.3.8б). Высокая подвижность макромолекул альгината, которая не снижается кальциевыми сшивками, может способствовать этому эффекту. Это предположение подтверждается тем фактом, что гидрогели альгинат/лапонит без кальциевых сшивок демонстрируют быстрое восстановление до 90 % в течение 10 с при высокой концентрации наполнителя [36].

Показано, что кривые восстановления могут быть аппроксимированы (рис.3.8в) экспоненциальной функцией, позволяющей определить характерное время восстановления  $\tau$ . Достаточно неожиданно было обнаружить, что время восстановления  $\tau$  уменьшается с возрастанием концентрации галлуазита по степенному закону  $\tau \sim C_{\text{НТГ}}^{-1,6}$  (рис.3.8г). Однако подобное снижение времени восстановления  $\tau$  с ростом числа наночастиц ранее наблюдалось для систем полиэтилен гликоль/лапонит [271] и альгинат/лапонит [36]. Это объясняли неполным разрушением структуры [271] при увеличении скорости сдвига. В растворе остаются крупные фрагменты сетки полимер/наночастицы. Эти фрагменты служат строительными блоками при восстановлении структуры, обеспечивая более быстрое восстановление. Можно предположить, что в нашем случае такие строительные блоки состоят из нескольких нанотрубок, соединенных альгинатными цепями. Во время восстановления эти строительные блоки связываются вместе макромолекулами альгината. Таким образом, мы полагаем, что высокая подвижность альгинатной цепи играет решающую роль в быстром восстановлении вязкости в отсутствии сшивок мультивалентными ионами.

Таким образом, разработанные гидрогели, релаксирующие после деформации, могут восстанавливаться до достаточно высоких значений вязкости для 3D печати за несколько секунд. Время восстановления сильно уменьшается с концентрацией НТГ, и можно ожидать, что оно может быть дополнительно сокращено при более высоком содержании нанотрубок.

**Модуль накопления (сдвиговый модуль упругости).** На рис.3.9а показана эволюция модулей накопления  $G'$  и потерь  $G''$  при увеличении количества НТГ.

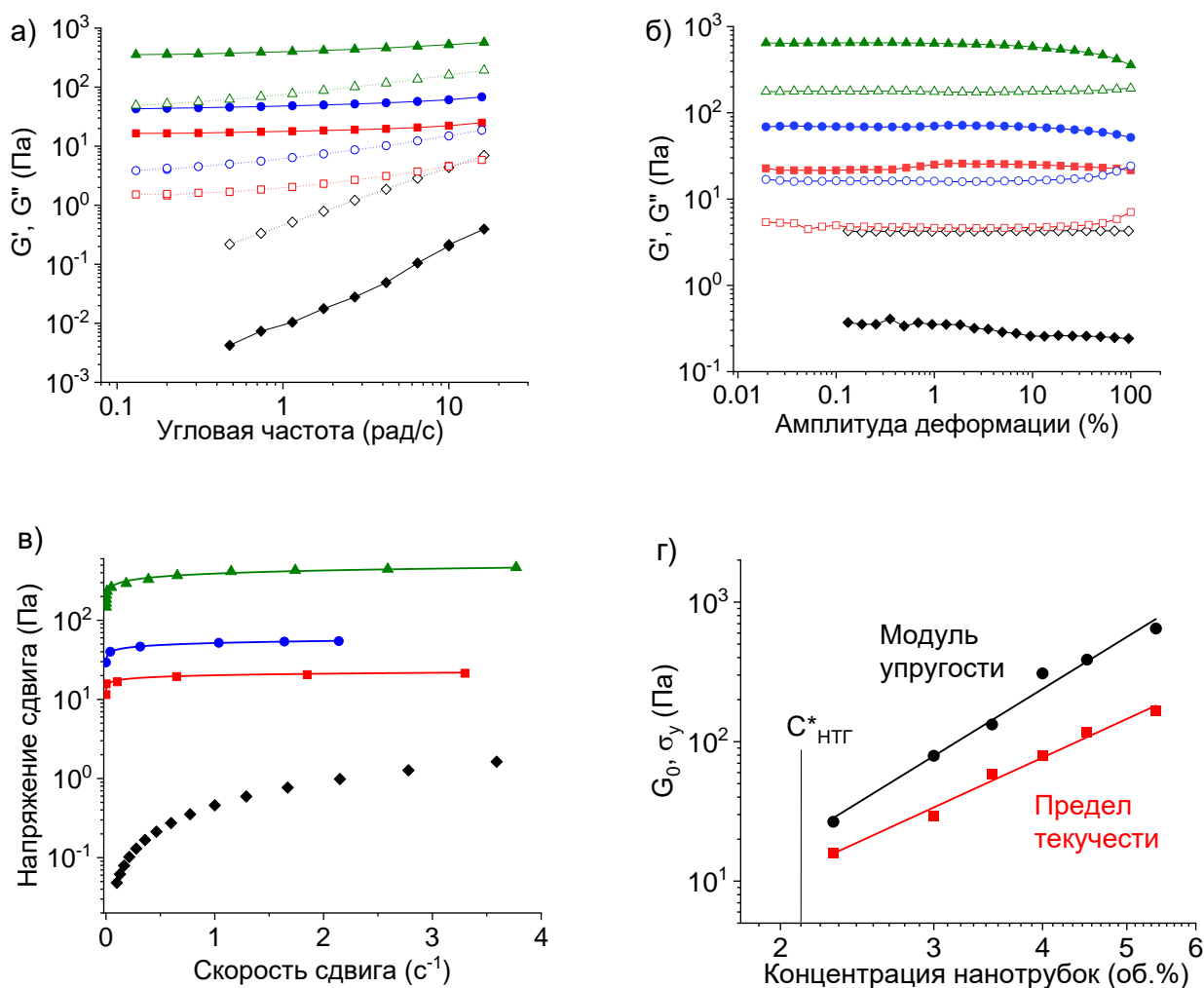


Рисунок 3.9. а,б,в) Зависимости модулей накопления  $G'$  и потерь  $G''$  от частоты (а) при фиксированной амплитуде 1%, от амплитуды деформации (б) при фиксированной частоте 10 рад/с, (в) зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для образцов 2,7 вес.% альгината натрия при различных концентрациях нанотрубок галлуазита: 0 об.% (ромбы), 2,3 об.% (квадраты), 3 об.% (круги), 5,4 об.% (треугольники). г) Концентрационные зависимости модуля упругости  $G_0$  (круги) и предела текучести  $\sigma_y$  (квадраты) для гелей альгинат/НТГ от количества НТГ. Сплошная линия обозначает концентрацию перколяции НТГ в отсутствие альгината  $C_{нтг}^*$ .



Видно, что в отсутствие нанотрубок полуразбавленный раствор переплетенных цепей альгината демонстрирует реологические свойства вязкоупругой жидкости: относительно низкую вязкость при нулевой скорости сдвига  $\eta_0$ , а значения модуля накопления  $G'$  ниже модуля потерь  $G''$  при измеренных частотах. Точка пересечения модулей для такого раствора переплетенных цепей альгината находится в области высоких частот, недоступных для обычных реологических испытаний, но измеренных в литературе методом микрореологии [9]. При добавлении нанотрубок модуль накопления  $G'$  увеличивается на несколько порядков и становится выше модуля потерь  $G''$ . Кроме того, модуль накопления не зависит от частоты, образуется плато сдвигового модуля упругости. Это указывает на формирование геля альгинат/НТГ. Кроме того, такие гели обладают широким диапазоном линейной вязкоупругости (значения слабо зависят от амплитуды деформации до  $\gamma_0 = 100\%$ ) (рис.3.9б), намного превышающим значения, которые обнаружили ранее для сшитых альгинатных гелей (1-10%) [274,275]. Это означает, что гели не разрушаются при высокой амплитуде деформации и обеспечивают устойчивые упругие свойства, что полезно для 3D печати.

Зависимость модуля накопления на плато (модуля упругости) сетки от концентрации нанотрубок (рис.3.9г) следует степенному закону  $G_0 \sim C_{\text{НТГ}}^{3,9}$ , который намного сильнее, чем типичная зависимость для гелей альгината, сшитых мультивалентными катионами  $C_{\text{альг}}^{1,1-2,9}$  [276,277], указывая на значительный вклад жесткой сетки нанотрубок в упругие характеристики сетки. Согласно литературным данным, суспензии жестких пластинчатых глинистых частиц показывают зависимость  $G_0 \sim C_{\text{глины}}^{2,35}$  для небольших нанопластин лапонита [278] и более сильную зависимость  $G_0 \sim C_{\text{глины}}^{3,0}$  для более крупных пластин монтмориллонита [279]. В то же время суспензии 1D объектов углеродных нанотрубок (соотношение сторон 100) демонстрируют сильное увеличение модуля с концентрацией  $G_0 \sim C_{\text{унт}}^{6,3}$  [280], когда они образуют плотно упакованную сетку значительно выше порога перколяции. Таким образом, наблюдаемая степенная зависимость (3,9) лежит между значениями для пластинчатых частиц (2,35-3,0) и углеродными нанотрубками (6,3). Следует обратить внимание на то, что в настоящей сетке кроме взаимодействия наполнитель-полимер способствовать обнаруженной сильной степенной зависимости могут взаимодействия наполнитель-наполнитель, поскольку они передают напряжение между полимерными цепями и наполнителем.

Были получены концентрационные зависимости модуля упругости для гидрогелей при фиксированном количестве НТГ 5,4 об.% и разной концентрации альгината (рис.3.10). Полученная степенная зависимость для модуля упругости  $G_0 \sim C_{\text{альг}}^{2,4 \pm 0,1}$  превышает полученную в литературе  $G_0 \sim C_{\text{альг}}^{1,7}$  для гидрогелей альгината, сшитых ионами кальция [276] и сравнима с зависимостью,  $G_0 \sim C_{\text{пол}}^{2,3}$ , предсказанной [138] и экспериментально обнаруженной для

вязкоупругих растворов переплетенных гибких синтетических полимеров [281] и полужестких полисахаридных цепей [282] за счет увеличения плотности эластически активных цепей. Таким образом, полученная степенная зависимость хорошо согласуется с теорией и данными для полимерных растворов без наполнителей и показывает, что в нашей сетке при увеличении количества альгината увеличивается в первую очередь количества топологических зацеплений между макромолекулами в сетке.

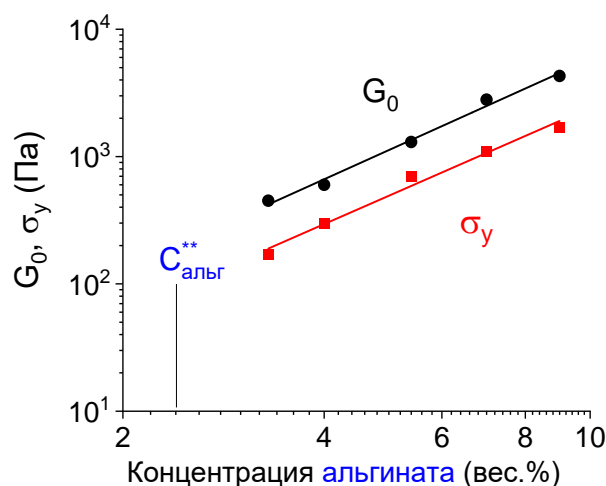


Рисунок 3.10. Концентрационные зависимости модуля упругости  $G_0$  (круги) и предела текучести  $\sigma_y$  (квадраты) для гелей альгинат/НТГ, содержащих 5,4 об.% галлуазита от количества альгината. Сплошная линия обозначает концентрацию перехода альгината в область полуразбавленных растворов с зацеплениями с учетом адсорбированного альгината.

Таким образом, присутствие нанотрубок галлуазита переводит раствор в состояние геля, а увеличение количества нанотрубок и цепей альгината приводит к быстрому степенному увеличению модуля упругости до кПа при 5,4 об.% НТГ, что важно для прочности 3D-конструкций.

**Предел текучести.** Зависимость напряжения сдвига  $\sigma$  от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  (рис.3.9в) показывает, что сетка альгинат/НТГ обладает пределом текучести  $\sigma_y$ : когда приложенное напряжение сдвига  $\sigma$  ниже критического значения  $\sigma_y$  ( $\sigma < \sigma_y$ ), образец не течет; при более высоком напряжении ( $\sigma > \sigma_y$ ) он начинает течь, и скорость сдвига быстро увеличивается из-за разрушения геля. Значение предела текучести оценивались по  $\sigma(\dot{\gamma})$  (рис.3.9в) путем аппроксимации уравнением Гершеля-Балкли [272,283,284]:

$$\sigma = \sigma_y + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3.5)$$

Обнаружено, что изменение предела текучести  $\sigma_y$  с концентрацией галлуазита следует степенному закону  $\sigma_y \sim C_{\text{нтг}}^{2,9}$  (рис.3.9г). Увеличение предела текучести должно зависеть от формы наполнителя, так как известно, что сферические наполнители приводят к небольшому росту предела текучести, пластинчатые наполнители к более существенному, а цилиндрические наполнители наиболее эффективны в этом [285]. Полученная зависимость намного сильнее зависимостей предела текучести  $\sigma_y$  от концентрации магнитных частиц  $\sigma_y \sim C_{\text{ч}}^{0,8-1,3}$  для мягких магнитных нанокомпозитов на основе запутанных червеобразных мицелл ПАВ, где намагниченные частицы образуют чрезвычайно длинные колончатые структуры [286]. Фактически это зависимость от концентрации стержнеподобного наполнителя. Значительное увеличение предела текучести может быть напрямую связано не только с формой и размерами наполнителя, но и с адгезией полимер-наполнитель. В настоящей системе сильная адгезия между альгинатными цепями и НТГ была продемонстрирована данными ТГА и крио-ЭМ. Это может объяснить значительное увеличение предела текучести с концентрацией нанотрубок. Взаимодействующие полимер и наполнитель имеют механические свойства промежуточные между свойствами полимерного геля и НТГ [287], тем самым обеспечивая быстрый рост предела текучести для композитного геля.

Для зависимости предела текучести от концентрации полимера получена тоже довольно сильная степенная зависимость  $\sigma_y \sim C_{\text{альг}}^{2,3 \pm 0,2}$  (рис.3.10). Она чуть меньше, чем полученная экспериментально зависимость для физических гелей хитозана  $\sigma_y \sim C_{\text{хит}}^{2,8 \pm 0,2}$  [288], где сетка образуется за счет фрактальных кластеров, связанных гидрофобными взаимодействиями и водородными связями. Показатель степени зависит от размерности фрактала [289] и в нашем случае соответствует низкому значению около 1,3.

Таким образом, нековалентные взаимодействия наполнитель-наполнитель, а также наполнитель-полимер позволяют жестким нанотрубкам образовывать устойчивую перколированную структуру, которая ведет себя тиксотропный гель (как упругое тело с пределом текучести). Такие системы называются также вязкопластичные жидкостями, Бингамовскими жидкостями [290], или телами Шведова-Бингама [284]. Предел текучести является довольно важным свойством для 3D печати. Это позволяет нанести чернила с помощью 3D-принтера и сохранять форму детали, а впоследствии провести процесс отверждения созданной детали. Низкие значения предела текучести приводят к тому, что под тяжестью собственного веса деталь деформируется в процессе печати [61] и не сохраняет заданную форму.

Исследуемые гидрогели альгината/галлуазита могут иметь высокий модуль накопления до 4,5 кПа и высокий предел текучести до 1,7 кПа, что выше значений, полученным для чернил с

дискообразными частицами лапонита с сопоставимыми концентрациями полимера [266]. Таким образом, наполнитель трубчатой формы из глины демонстрирует преимущества перед дискообразным наполнителем из глины.

Таким образом, было показано, что галлуазит в присутствии альгинатных цепей может образовывать гели, обладающие выраженным течением при сдвиге, быстрым восстановлением структуры, высоким модулем упругости и пределом текучести. В большинстве реологических свойств исследуемых гидрогелей, по-видимому, доминирует вклад сетки нанотрубок. Однако полимер играет довольно важную роль: (i) он стабилизирует сетку НТГ, покрывая нанотрубки и связывая их друг с другом и (ii) он образует собственную сетку зацеплений, которая быстро адаптируется к изменению внешних условий. Например, подвижные полимерные цепи играют решающую роль в быстром восстановлении структуры после значительных деформаций.

**3D печать.** Чтобы продемонстрировать пригодность гидрогелей альгината/галлуазита к 3D печати, поперечные структуры были изготовлены путем прямой экструзии со скоростью печати 2 мм/с через сопло 30G (диаметр 0,3 мм), соответствующее скорости сдвига в сопле  $50 \text{ с}^{-1}$  в соответствии с уравнением [271]:

$$\dot{\gamma} = \frac{3n+1}{4n} \times \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (3.6)$$

где  $n$  — индекс течения,  $Q$  — объемный расход (0,9 мл/мин), а  $R$  — радиус сопла. Эти условия находятся в диапазоне обычно используемых параметров экструзии в 3D-принтерах [18,45,271].

Были получены печатные конструкции высотой 15 слоев. Было обнаружено, что слои хорошо прилипают к нижележащим, 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 [26]. Можно предположить, что в настоящей системе несшитые альгинатные цепи, которые диффундируют в соседнем слое, могут адсорбироваться там на нанотрубках, тем самым соединяя фрагменты сетки галлуазита, расположенные в разных слоях.

Несколько примеров напечатанных конструкций показаны на рис.3.11а-г. Видно, что качество печати значительно улучшается с увеличением количества добавляемых НТГ, так как усиленные гидрогели быстрее восстанавливаются после нанесения, имеют выше механические свойства, лучше сохраняют форму и, в результате значительно уменьшается уширение линий. Наименьшее уширение наблюдается для гидрогеля альгината/галлуазита с наибольшей из изучаемых концентрацией 5,4 об.% НТГ. Это визуальное наблюдение подтверждается измерениями ширины и высоты нанесенных полос гидрогелей. Из рис.3.11д,е видно, что ширина

полосы уменьшается в 3,75 раза, тогда как высота увеличивается на 14% при изменении содержания НТГ от 2,3 до 5,4 об.%. Оба эти эффекта связаны с уменьшением растекания с увеличением содержания наполнителя, усиливающего гель. Суспензия, содержащая 5,4 об.% НТГ была использована в качестве чернил для печати на 3D принтере Allevi с хорошим разрешением (рис.3.11ж).

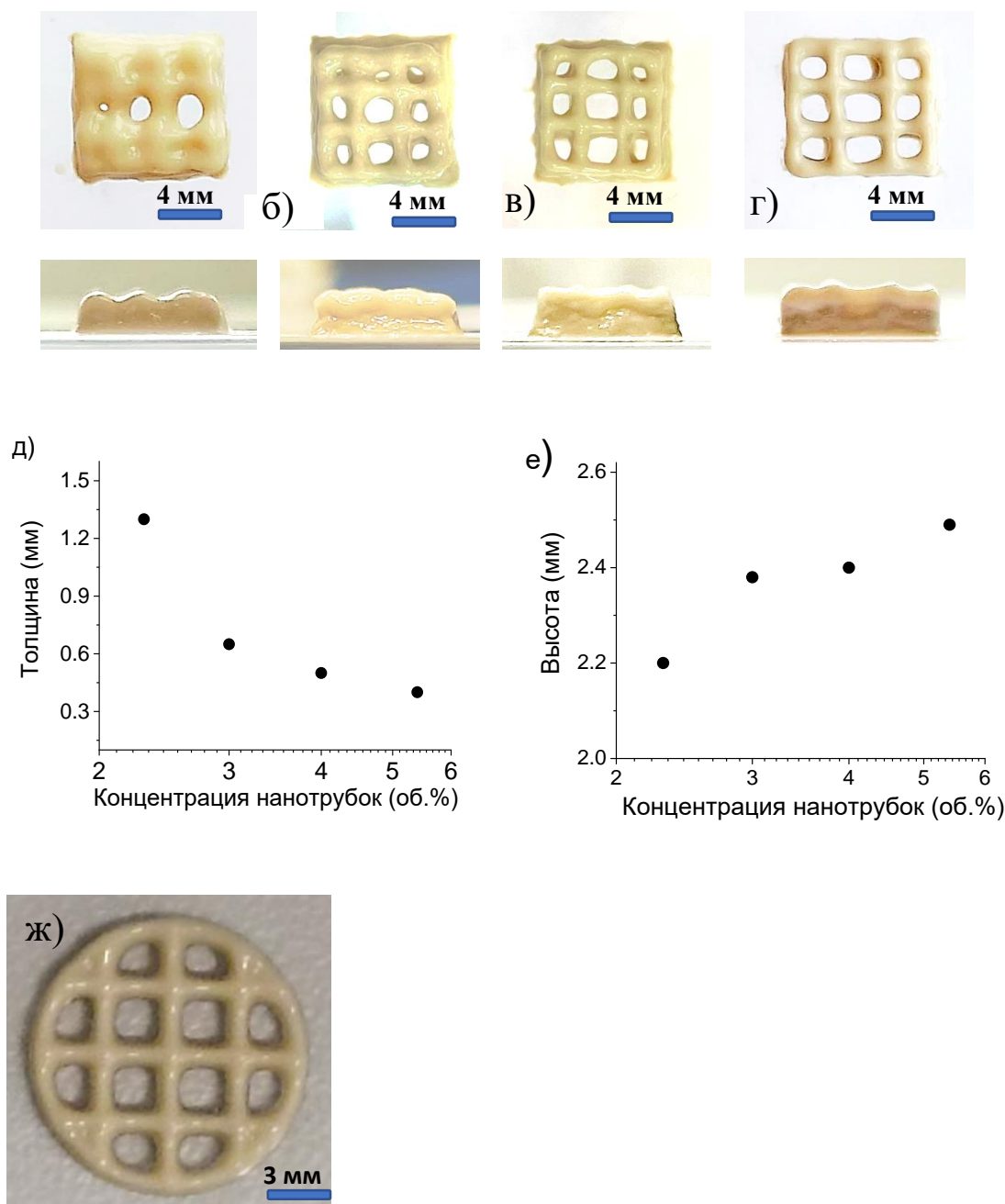


Рисунок 3.11. (а,б,в,г) 3D печатная перекрестная структура, изготовленная путем экструзии гидрогеля альгинат/НТГ, содержащего 2,7 вес.% альгината натрия и различные концентрации НТГ: 2,3 (а), 3 (б), 4 (в) и 5,4 об.% (г). Структуры состоят из 15 слоев, экструдированных из сопла 30 G (0,3 мм) при скорости 2 мм/с (д,е). Средняя толщина полос (д) и высота структуры (е) в зависимости от концентрации НТГ. ж) Сетчатая структура, напечатанная на 3D принтере из чернил 5,4 об.% НТГ и 2,7 вес.% альгината натрия (30 слоев).

Таким образом, было показано, что гидрогели альгинат/НТГ, усиленные жесткой сеткой наполнителя НТГ, подходят для экструзионной 3D печати при комнатной температуре.

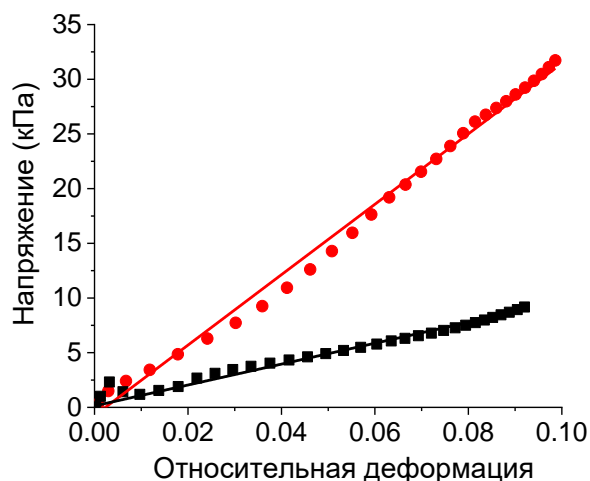


Рисунок 3.12. Зависимость напряжения сжатия от относительной деформации цилиндрических образцов нанокompозитного геля альгината 4 вес.% и НТГ 5,4 об.% после финального сшивания в бане 10 вес.%  $\text{CaCl}_2$  и аналогичного образца без НТГ.

Табл.3.2. Значения модуля Юнга, полученные методом одноосного сжатия, композитных образцов гелей альгината и образцов без НТГ после финального сшивания.

Концентрация НТГ, об.%	Концентрация альгината натрия, вес.%	Модуль Юнга, кПа
0	4,0	95±1
0	5,4	143±1
0	7,0	203±2
5,4	4,0	322±2
5,4	5,4	630±5
5,4	7,0	1330±20

Согласно принятой в литературе процедуре после печати образец помещается в высоконцентрированный раствор мультивалентных ионов для финальной сшивки [291]. Мы помещали образцы в раствор 10 вес.%  $\text{CaCl}_2$  на сутки. Для исследования механических свойств образцов после финального сшивания мы использовали гели цилиндрической формы (диаметр 1

см, высота 1 см) и изучали их методом одноосного сжатия (рис.3.12). Концентрация НТГ была фиксирована 5,4 об.%, а концентрация альгината варьировалась от 4 до 7 вес.%. Для сравнения были приготовлены образцы без добавления НТГ, которые аналогично финально сшивали в концентрированном растворе ионов кальция. Результаты влияния НТГ на модуль Юнга образцов после финального сшивания представлены в табл.3.2.

Показано (табл.3.2), что модуль Юнга образцов, полученных из нанокompозитных чернил с сеткой НТГ, в 3–6 раз превосходит аналогичные образцы без добавления НТГ. С другой стороны, данные механические свойства композитных образцов соответствуют высоким значениям для напечатанных образцов, полученным в литературе из подобных композитных чернил на основе альгината, усиленных нанопластинами глины лапонита (220-270 кПа) [37] и углеродными фибриллами (400-500 кПа) [292]. Полученные для образцов альгинат/НТГ значения соответствуют, например, требованиям для искусственных хрящей 240-850 кПа [293].

### **Заключение**

В данной главе показано, что гидрогели альгината и галлуазита могут быть пригодны для 3D печати, даже если полимер не сшивать катионами, как обычно делают в литературе. При этом сетка должна содержать жесткую сетку перколированных нанотрубок глины, которая образуется при относительно малой концентрации нанотрубок (2,3-5,4 об.%). Что касается альгинатных цепей, то некоторые из них адсорбируются на НТГ, тем самым стабилизируя сетку нанотрубок в водной среде. Другие альгинатные цепи, которые остаются в воде, переплетаются друг с другом, образуя сетку зацеплений, взаимопроникающих с жесткой трехмерной структурой НТГ.

Показано, что гидрогели альгината и галлуазита сочетают в себе полезные свойства жесткой сетки НТГ и мягкой сетки альгината. Даже при низкой концентрации ( $< 5,4$  об.%) нанотрубки вызывают существенное улучшение свойств гидрогеля, важных для 3D печати. Во-первых, они обеспечивают выраженное падение вязкости со скоростью сдвига (уменьшение вязкости более чем на 4 порядка и низкие значения индекса течения 0,11-0,13), облегчающим течение чернил через сопло при экструзии. Во-вторых, нанотрубки усиливают гидрогель, увеличивая его модуль накопления (модуль упругости) до 4,5 кПа, тем самым укрепляя создаваемый 3D объект. В-третьих, они вызывают появление предела текучести до 1,7 кПа, что придает прочность конструкции. Что касается альгинатных цепей, то они помогают ускорить восстановление вязкости после экструзии за счет быстрого восстановления структуры сетки. В результате требуемая для экструзионной 3D печати минимальная вязкость (100 Па·с) достигается уже через 2 с, тогда как 80% вязкости восстанавливается через 25 с после уменьшения скорости сдвига. Это свойство позволяет зафиксировать нужную форму 3D конструкции без растекания полос.

Кроме того, альгинатные цепи обеспечивают быстрое склеивание между слоями, нанесенными при 3D печати. Эти свойства показывают, что гидрогели альгинат/НТГ подходят для экструзионной 3D печати, что было подтверждено при печати. Образцы, полученные после финальной сшивки в концентрированном растворе ионов кальция, обладают высокими механическими свойствами за счет внедрения сетки НТГ.

Таким образом, использование перколированных НТГ в качестве наполнителя значительно улучшило реологические свойства и свойства для печати альгинатных гидрогелей. Учитывая природное происхождение и биосовместимость обоих компонентов гидрогелей, они перспективны для получения экологичных материалов, в частности, методами 3D печати.

### **3.2. Нанокompозитные гели альгината натрия, сшитые ионами кальция**

В литературе широко используется практика частичного сшивания альгинатных нанокompозитных гелей, перспективных для экструзионной 3D печати, так как такие сшивки улучшают механические свойства, сохраняя способность образца течь при экструзии за счет обратимого разрыва сшивок. Поэтому далее мы провели сравнительное исследование влияния количества сшивок на свойства композитных гелей альгината и НТГ при разном количестве нанонаполнителя в сравнении со сшитыми гелями без НТГ.

#### **3.2.1. Полуразбавленные растворы альгината натрия**

Для исследований использовали растворы альгината натрия концентрации 2,7 вес.%. Эта концентрация превышает концентрацию перекрывания - 1,5 вес.% и соответствует полуразбавленному раствору с зацеплениями. Из рис.3.13а видно, что вязкость такого раствора 0,5 Па·с, т.е. в 500 раз выше вязкости воды, поскольку зацепления макромолекул препятствуют течению.

Получены частотные зависимости модуля накопления и модуля потерь (рис.3.13б). Видно, что в большом диапазоне частот модуль потерь выше модуля накопления, т.е. образец течет. Только при высоких частотах модуль накопления становится сравним с модулем потерь. Аналогичные частотные зависимости были получены для полуразбавленных растворов альгината натрия с малым количеством зацеплений [9]. Показано, что персистентная длина альгината в бессолевом растворе 15 нм и при таких условиях раствор слабо зацепленных полужестких макромолекул проявляет упругий отклик ( $G' > G''$ ) только при высоких частотах более 300 рад/с [9]. Наши измерения были ограничены пределом измерения прибора (300 рад/с).



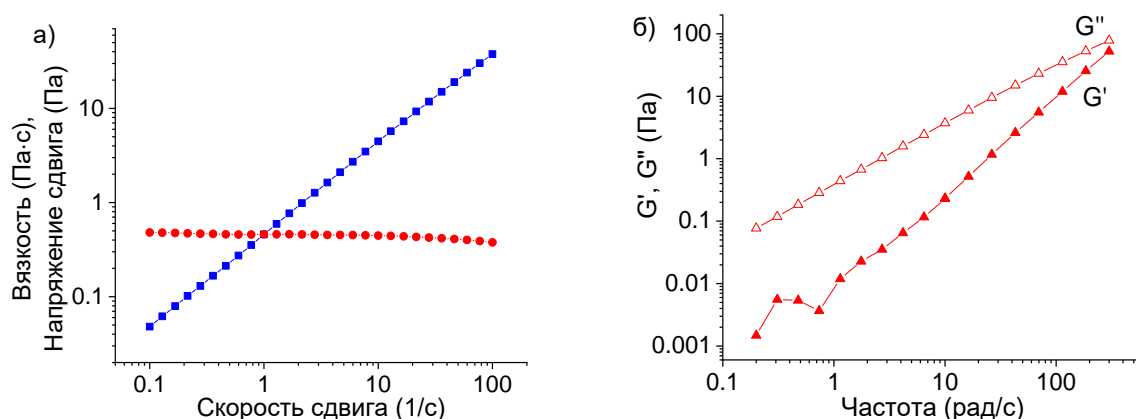


Рисунок 3.13. а) Зависимости вязкости (круги) и напряжения сдвига (квадраты) от скорости сдвига для 2,7 вес.% раствора альгината натрия в воде. б) Зависимости модуля накопления  $G'$  (закрашенные символы) и модуля потерь  $G''$  (незакрашенные символы) от частоты для того же раствора.

### 3.2.2 Гидрогели сшитого альгината при небольшом количестве нанотрубок

Для образования гелей в раствор альгината натрия добавляли неорганическую соль  $\text{CaCl}_2$ . Необходимая концентрация соли была выбрана на основе литературных данных [12].

Из рис.3.14а видно, что при приложении напряжения сдвига ниже некоторого критического значения образцы не текут. Эти данные указывают на то, что гель обладает пределом текучести. Значения предела текучести были рассчитаны согласно модели Гершеля-Балкли. Такое изменение свойств объясняется кооперативным сшиванием жестких GG блоков соседних макромолекул ионами кальция по принципу «коробки яиц», который хорошо описан в литературе [17]. Благодаря кооперативности, т.е. сшиванию целого ряда соседних GG блоков, данные сшивки достаточно прочные. Они могут быть разрушены только достаточно сильным механическим воздействием (при напряжении выше предела текучести), при котором образец течет.

При добавлении небольшого количества НТГ галлуазита 0,1 - 0,3 об.%, что гораздо ниже концентрации перколяции НТГ (2,3 об.%), предел текучести значительно возрастает с 30 до 100 Па, т.е. увеличивается прочность геля.

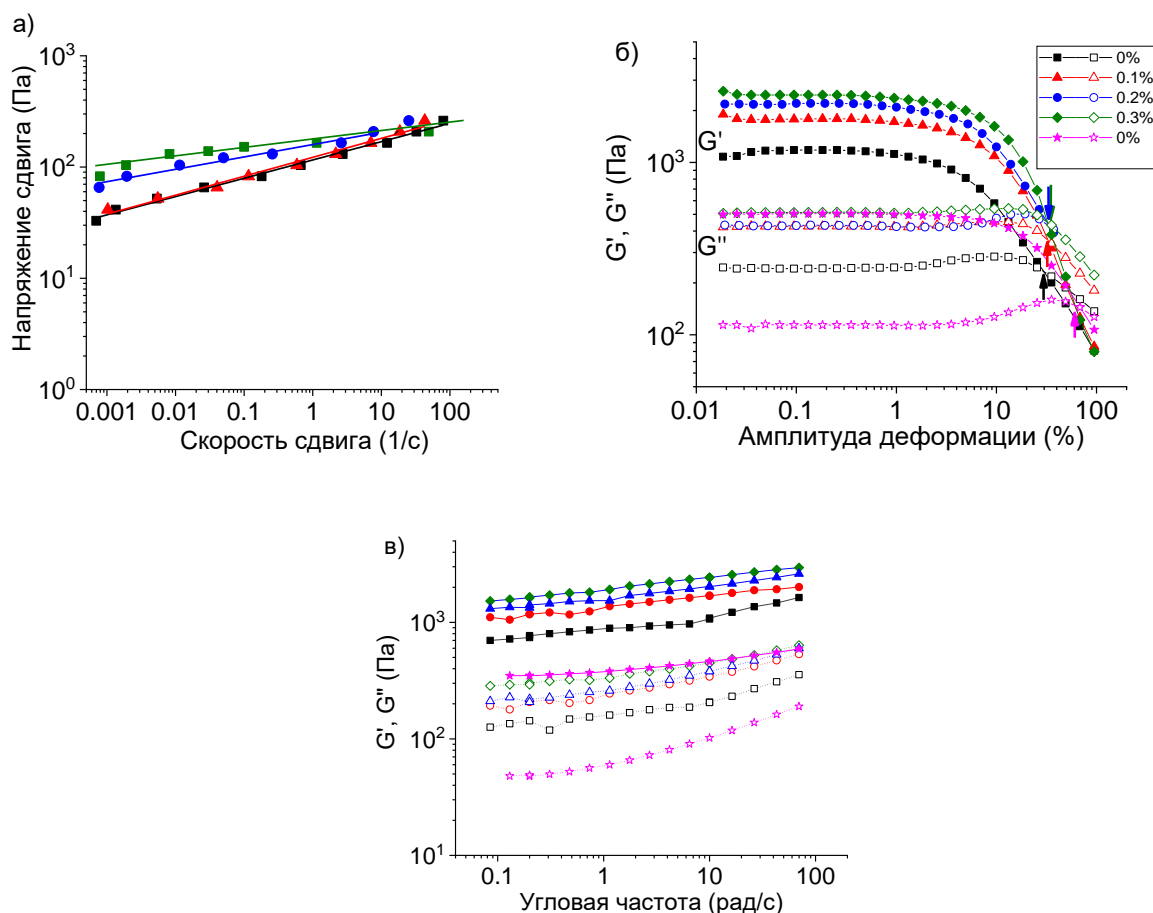


Рисунок 3.14. а) Зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига (прямые линии – аппроксимация моделью Гершеля-Балкли). б,в) Зависимости модуля накопления  $G'$  (закрашенные символы) и модуля потерь  $G''$  (незакрашенные символы) от амплитуды сдвига (б) и от угловой частоты (в) для гелей альгината натрия, содержащих 2,7 вес.% полимера, 25 мМ  $\text{CaCl}_2$  (звезды), 50 мМ  $\text{CaCl}_2$  (квадраты) без НТГ, и с разным количеством НТГ: 0,1 об.% (треугольники), 0,2 об.% (круги), 0,3 об.% (ромбы). Стрелками отмечены точки перехода гелей к вязкому течению.

При небольших амплитудах и соответственно небольших напряжениях модуль накопления имеет значение 1100 Па и на порядок превышает модуль потерь. Значения модулей слабо зависят от частоты. Это типичное поведение гелей альгината, сшитых ионами кальция [12,17,18]. Модуль накопления на плато (модуль упругости) характеризует упругие свойства геля при напряжениях ниже предела текучести. Из рис.3.14б,в видно, что при увеличении количества сшивок в 2 раза (25 мМ и 50 мМ  $\text{CaCl}_2$ ) модуль упругости растет в 2 раза, но уменьшается область амплитуд, где гель проявляет упругие свойства и не течет с 62 до 30%, поэтому добавление НТГ оказывается более предпочтительным способом увеличения упругости геля, чем увеличение количество ионных сшивок.

Таким образом, добавление НТГ приводит к увеличению модуля упругости геля без уменьшения диапазона упругого отклика.

Изучены зависимости вязкости образцов гелей от скорости сдвига в вязкотекучем состоянии при приложении напряжения сдвига выше предела текучести (рис.3.15а). Вязкость геля без НТГ при скорости сдвига  $0,1 \text{ с}^{-1}$  очень высокая и превышает  $1000 \text{ Па}\cdot\text{с}$ , но по мере увеличения нагрузки на образец она падает и при  $100 \text{ с}^{-1}$  уже составляет  $3 \text{ Па}\cdot\text{с}$ . Такое сильное падение вязкости со скоростью сдвига объясняется разрывом сшивок и выстраиванием цепей вдоль направления течения [26]. Это свойство используется для экструзии геля при 3D печати. Условия экструзионной печати обычно соответствуют скоростям сдвига  $50\text{-}100 \text{ с}^{-1}$  [36,271]. При добавлении НТГ вязкость при малых скоростях растет, что согласуется с увеличением предела текучести за счет дополнительных сшивок альгината с НТГ, но при высоких скоростях значения вязкости практически не отличаются от значений для ненаполненного геля, что можно объяснить тем, что эти связи тоже рвутся, а НТГ выстраиваются вдоль потока.

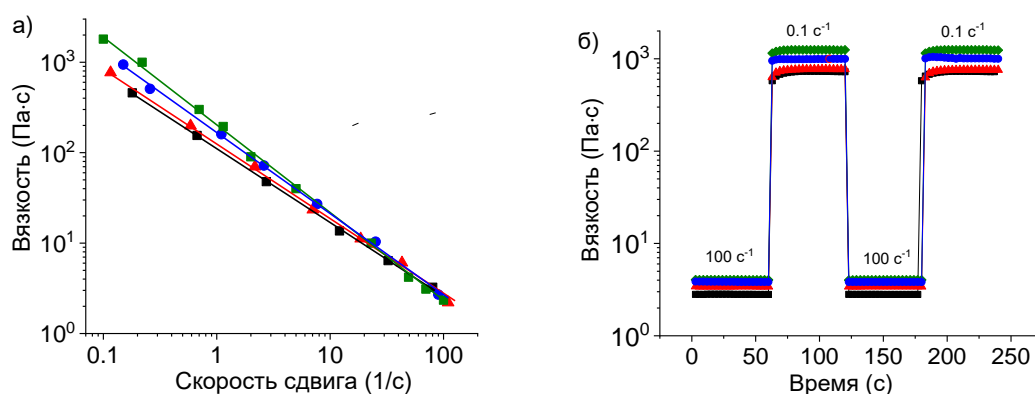


Рисунок 3.15. а) Зависимости вязкости от скорости сдвига при увеличении скорости сдвига для гелей альгината натрия, содержащих 2,7 вес.% полимера, 50 мМ вес.%  $\text{CaCl}_2$  и разное количество НТГ галлуазита: 0 об.% - квадраты, 0,1 об.% - треугольники, 0,2 об.% - круги, 0,3 об.% - ромбы. б) Зависимости вязкости от времени при изменении скорости сдвига от  $100 \text{ с}^{-1}$  до  $0.1 \text{ с}^{-1}$  (по 60 с) для тех же растворов.

Таким образом, показано, что при добавлении НТГ сохраняется свойство сильного падения вязкости со скоростью сдвига, а при условиях, соответствующих экструзии, вязкости не изменяются.

Исследовано восстановление свойств гелей после течения при высоких скоростях сдвига (рис.3.15б). К образцам прикладывали напряжение сдвига, соответствующее скорости деформации  $100 \text{ с}^{-1}$  в течение минуты, а затем уменьшали нагрузку на образец до скоростей  $0,1 \text{ с}^{-1}$ . Измерения вязкости проводили в течение нескольких таких циклов. Это стандартный

протокол исследования свойства восстановления свойств гелей для экструзионной 3D печати [26]. Из рис.3.15б видно, что после уменьшения нагрузки на образец в первые секунды вязкость скачкообразно росла до значений, близких к значениям вязкости при  $0,1 \text{ с}^{-1}$ . Для ненаполненного геля альгината натрия через 3 с после уменьшения нагрузки вязкость возрастала в 200 раз, а через 6 с вязкость восстанавливалась на 85%. Это высокие показатели для гелей для экструзионной 3D печати [26,271]. При добавлении НТГ скорость восстановления остается высокой (рис.3.15б). При добавлении 0,3 об.% НТГ через 3 с после уменьшения нагрузки вязкость возрастает в 270 раз, а после 6 с вязкость восстанавливается на 82%. Этот эффект можно объяснить тем, что разрыв нековалентных связей альгината и НТГ полностью обратим.

Таким образом, добавление небольшого количества (до 0,3 об.%) НТГ (гораздо меньше концентрации перколяции) в несколько раз увеличивает модуль упругости и предел текучести геля, т.е. делает его более прочным. При добавлении НТГ гели сохраняют свойство псевдопластичности при напряжениях выше предела текучести и свойство быстрого восстановления вязкости и, соответственно, структуры после снятия нагрузки. Таким образом, добавление малого количества галлуазита в гели альгината натрия позволяет создавать более прочные гели, перспективные для применения в качестве чернил для экструзионной 3D печати.

### **3.2.3. Гидрогели сшитого альгината при концентрации нанотрубок выше порога перколяции**

При увеличении количества НТГ выше порога перколяции были исследованы гели с разной степенью сшивки в присутствии 25 и 50 мМ  $\text{CaCl}_2$ . В обоих случаях при увеличении количества НТГ в гелях модуль упругости меняется немонотонно (рис.3.16а). При достижении концентрации, близкой к концентрации образования сетки НТГ, наблюдаем его уменьшение, что может быть связано с увеличением количества адсорбированного альгината на НТГ и уменьшении количества полимера, образующего сшитую ионами сетку. Например, при 1 об.% НТГ концентрация адсорбированного на нанотрубки полимера увеличивается до 0,23 вес.%, что составляет около 9% от концентрации альгината натрия. Увеличение количества НТГ может препятствовать образованию сшивок между цепями альгината. При концентрациях НТГ выше порога перколяции обнаружено резкое увеличение модуля упругости. Можно полагать, что образующаяся при данных концентрациях сетка НТГ вносит основной вклад в полученные высокие значения модуля упругости.

На концентрационной зависимости предела текучести (рис.3.16б) при 25 мМ  $\text{CaCl}_2$  наблюдали рост при увеличении количества НТГ и наибольшие значения при образовании перколяционной сетки НТГ. Но в отличие от зависимости для модуля упругости не наблюдается

минимум. Отсутствие минимума в этом случае может быть связано с тем, что при уменьшении количества сшивок в сетке увеличение количества НТГ в меньшей степени препятствуют ионотропному сшиванию. В случае более плотно сшитой сетки альгината натрия при 50 мМ  $\text{CaCl}_2$  зависимость передела текучести от количества НТГ повторяет зависимость для модуля упругости (наблюдается минимум при промежуточных концентрациях НТГ). Можно предположить, что значительное количество НТГ препятствует образованию такой плотной сетки, учитывая, что увеличение количества адсорбированного полимера должно приводить к дополнительному увеличению плотности сшивки альгината в объеме геля. В литературе обычно наблюдается монотонное возрастание реологических свойств в подобных системах [36,38,271], но это может быть связано с большим количеством используемого полимера по сравнению с концентрацией нанонаполнителя и/или высокой степенью сшивки полимера, что уменьшает эффект от адсорбции части полимера на нанонаполнителе.

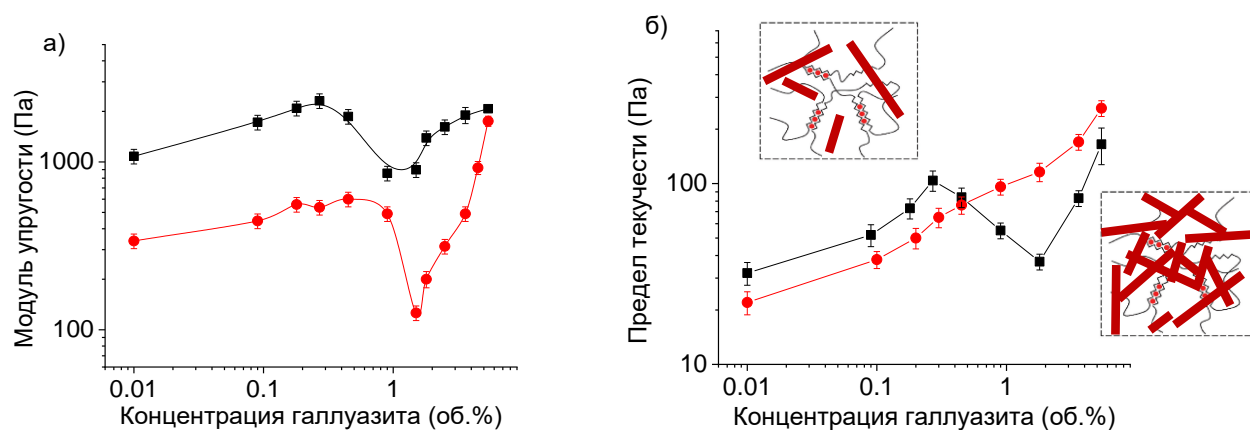


Рисунок 3.16. а,б) Зависимости модуля упругости (а) и предела текучести (б) от концентрации НТГ для гелей, содержащих 2,7 вес.% альгината натрия и 25 мМ (круги) или 50 мМ (квадраты)  $\text{CaCl}_2$ .

Таким образом, композитные гели обладают наибольшими механическими свойствами при концентрациях НТГ выше порога перколяции, когда в растворе сосуществуют две сетки: перколированных НТГ и альгината, сшитого ионами кальция. Полученные эффекты зависят от количества сшивателя, поэтому далее мы подробно исследовали композитные гели при фиксированном количестве НТГ 5,4 об.% и разной степени сшивки.

**Течение.** На рис.3.17а представлены зависимости вязкости от скорости сдвига для гелей альгината с НТГ и без них. Измеренные значения вязкости находятся в пределах диапазона вязкости для экструзии через сопло 3D-принтера [37]. Видно, что образец демонстрирует

выраженное падение вязкости  $\eta$  на 4–5 порядков при увеличении скорости сдвига от 0,001 до 100  $\text{с}^{-1}$  (рис.3.17а). По наклонам этих кривых оценили индекс течения  $n$  по формуле [272]:

$$\eta = K \times \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3.7)$$

где  $K$  — коэффициент консистенции, определяемый как вязкость при скорости сдвига 1  $\text{с}^{-1}$ , а  $n$  — индекс течения. Полученные таким образом значения индексов течения  $n$  приведены в табл.3.3. Следует отметить, что для несшитого раствора альгината индекс течения при сдвиге  $n$  равен 0,97, т.е. он ведет себя как ньютоновский раствор ( $n = 1$ ). Как видно из табл.3.3, для сшитого альгината без НТГ показатели  $n$  значительно ниже, что указывает на псевдопластическое поведение, для которого  $n \ll 1$ . Показатели  $n$  уменьшаются с 0,3 до 0,15 при увеличении концентрации сшивающего агента с 12,5 до 50 мМ. Эти данные согласуются с литературными данными, показывающими значения  $n$  в диапазоне 0,13–0,16 [294]. Таким образом, альгинат, сшитый  $\text{CaCl}_2$ , даже в отсутствие галлуазита проявляет ярко выраженные псевдопластические свойства.

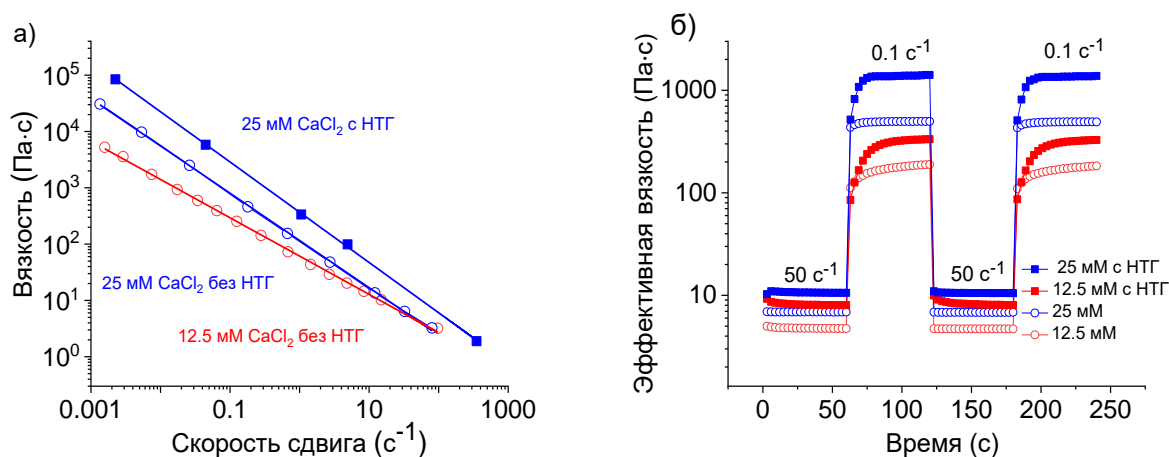


Рисунок 3.17. а) Зависимость вязкости от скорости сдвига для гелей с 2,7 вес. % альгината натрия, сшитого  $\text{CaCl}_2$  12,5 мМ (красные пустые круги) или 50 мМ (синие пустые круги) в отсутствие НТГ и с 25 мМ  $\text{CaCl}_2$  в присутствии 5,4 об.% НТГ (синие закрашенные квадраты). б) Восстановление вязкости после периодического изменения скорости сдвига (50  $\text{с}^{-1}$  в течение 60 с, 0,1  $\text{с}^{-1}$  в течение 60 с) для гелей с 2,7 вес.% альгината натрия, сшитого  $\text{CaCl}_2$  12,5 мМ (красные символы) или 25 мМ (синие символы)  $\text{CaCl}_2$  в отсутствие НТГ (незакрашенные символы) и в присутствии 5,4 об.% НТГ (закрашенные символы).

Для альгинатных гидрогелей, содержащих НТГ, псевдопластическое поведение при течении становится более выраженным. Например, индекс течения уменьшается с 0,3 до 0,07 при добавлении 5,4 об. % НТГ к альгинату, сшитому 12,5 мМ  $\text{CaCl}_2$ . Это означает, что перколяционная сетка галлуазита также разрушается при течении. Аналогичное значение  $n$  для альгинатного гидрогеля с НТГ (0,0754) указано в литературе [266] как самое низкое. В настоящем исследовании самый низкий из обнаруженных индексов течения для гидрогеля с НТГ равен 0,02.

Насколько нам известно, это один из наиболее низких индексов течения  $n$ , наблюдаемых для подобных систем, что полезно для экструзионной 3D печати. Таким образом, настоящая сетка демонстрирует выраженное псевдопластическое поведение при течении (при напряжении выше предела текучести). Это может быть связано с разрывом двойной сетки альгината/галлуазита в результате разрушения физических поперечных сшивок в сетке альгината и нарушения взаимодействия наполнитель-наполнитель в сетке НТГ, а также выстраивания полимерных цепей и нанотрубок вдоль направления течения. Одинаковый знак заряда поверхностей нанотрубок [271], вызывающий их отталкивание друг от друга, также может способствовать течению.

Табл.3.3. Коэффициенты консистенции и индексы течения для гелей с 2,7 вес.% альгината натрия при различных концентрациях сшивающего агента  $\text{CaCl}_2$  в присутствии и в отсутствие НТГ

Концентрация НТГ, об.%	Концентрация $\text{CaCl}_2$ , mM	Коэффициент консистенции $K$ , $\text{Па}\cdot\text{с}^n$	Индекс течения $n$
0	12,5	$55 \pm 5$	$0,30 \pm 0,01$
0	25	$76 \pm 7$	$0,16 \pm 0,01$
0	50	$112 \pm 11$	$0,15 \pm 0,01$
5,4	6,2	$100 \pm 9$	$0,03 \pm 0,01$
5,4	12,5	$110 \pm 10$	$0,02 \pm 0,01$
5,4	25	$335 \pm 30$	$0,07 \pm 0,01$

Что касается коэффициента консистенции  $K$ , то он значительно увеличивается с увеличением сшивки полимерных цепей и увеличением содержания нанотрубок (табл.3.3), поскольку эти факторы повышают вязкость при всех исследованных скоростях сдвига.

Падение вязкости при увеличении скорости сдвига критически важно для систем, используемых в экструзионной 3D печати, на этапе, когда чернила проходят через сопло. Этот процесс происходит при скоростях сдвига  $50\text{--}300\text{ с}^{-1}$  [18,36,37]. Из рис.3.17а видно, что при  $50\text{ с}^{-1}$  вязкость двойных сеток альгинат/НТГ падает почти на 4 порядка по сравнению с данными при низкой скорости сдвига. Столь выраженное псевдопластическое поведение при течении должно значительно облегчить экструзию при 3D печати.

**Восстановление вязкости.** Нанесенные методом экструзии чернила должны быстро восстанавливать свою структуру и высокую вязкость. Чтобы проверить это поведение, было

исследовано восстановление вязкости со временем после резкого изменения приложенной скорости сдвига (рис.3.176). Для этого эксперимента использовали две скорости сдвига ( $50$  и  $0,1 \text{ c}^{-1}$ ), моделирующие, соответственно, условия экструзии и восстановления. Было замечено, что при скорости сдвига  $50 \text{ c}^{-1}$  вязкость падает более чем на два порядка, тогда как при переключении скорости сдвига на  $0,1 \text{ c}^{-1}$  вязкость восстанавливается. Быстрое снижение вязкости при скорости сдвига  $50 \text{ c}^{-1}$  свидетельствует о быстром разрушении обеих сеток альгината и галлуазита. Быстрое восстановление предполагает быструю перестройку двойной сетчатой структуры.

Из рис.3.176 видно, что при снижении скорости сдвига до  $0,1 \text{ c}^{-1}$  вязкость возрастает на 1,5-2 порядка уже через 3 с и достигает требуемой минимальной вязкости на данном этапе 3D печати -  $100 \text{ Па}\cdot\text{с}$  [271]. При этом 95% вязкости восстанавливается за 18 с (для образца с  $25 \text{ mM CaCl}_2$ ), что быстрее, чем в случае описанных в литературе гелей альгината/оксида графена, которые восстанавливают 80% вязкости за 20–30 с [18].

Сетки альгината без НТГ полностью восстанавливают свою вязкость намного быстрее (за 3–6 с), чем гидрогели с двойной сеткой (20–30 с) (рис.3.176), но вязкость нанокомпозитных гелей при малых скоростях воздействия намного больше, поэтому высокие значения вязкости при восстановлении достигаются еще быстрее, чем для гелей без НТГ, что уменьшает растекаемость чернил при экструзии на поверхность. На рис.3.176 видно, что через 3 с после переключения скорости сдвига на  $0,1 \text{ c}^{-1}$  двойная сетка имеет ту же вязкость, что и одиночная сетка альгината, что свидетельствует о том, что сетка альгината восстанавливается первой, а оставшееся время необходимо для восстановления второй сетки из НТГ. Следовательно, перколяционная структура НТГ восстанавливается медленнее, чем структура полимерной сетки.

Из рис.3.176 видно, что с увеличением количества сшивающего агента скорость восстановления вязкости растет. Например, 90 % вязкости восстанавливается за 27 и 12 с для образцов с  $12,5$  и  $25 \text{ mM CaCl}_2$ , соответственно. Это может быть связано с быстрой диффузией небольших ионов сшивающего агента, способствующей быстрому восстановлению.

Таким образом, исследуемые гидрогели альгината со сшивками ионами кальция и перколяционной сеткой НТГ способны восстанавливаться до достаточно высокой для 3D печати вязкости ( $100 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ) за короткое время, и далее их вязкости растут в несколько раз по сравнению с гелями без НТГ. Данное свойство уменьшает растекаемость чернил при экструзии на поверхность и показывает перспективность применения гелей с перколяционной сеткой НТГ.

**Модуль накопления.** На рис.3.18 показана эволюция зависимостей модулей накопления  $G'$  и потерь  $G''$  при добавлении НТГ в гели альгината с различным содержанием сшивающего агента. Из рис.3.18а видно, что при небольшом количестве сшивающего агента ( $3,1 \text{ mM CaCl}_2$



или 1 ион кальция на 48 мономерных звеньев альгината) эффект добавленных НТГ значительный. Без нанотрубок модуль потерь  $G''$  выше модуля накопления  $G'$  во всем исследованном диапазоне частот. Таким образом, образец демонстрирует поведение вязкой жидкости. При добавлении 5,4 об.% нанотрубок ситуация существенно меняется. Модуль накопления  $G'$  становится выше модуля потерь  $G''$  при всех исследованных частотах. Более того,  $G'$  становится независимым от частоты, поэтому в дальнейшем его значение будем называть модулем упругости  $G_0$ . Это указывает на то, что нанотрубки индуцируют переход от жидкой к гелеобразной системе. При этом значение модуля упругости увеличивается на 4 порядка. Эти данные предполагают, что НТГ образуют перколяционную сетку, которая отвечает за наблюдаемое гелеобразное поведение.

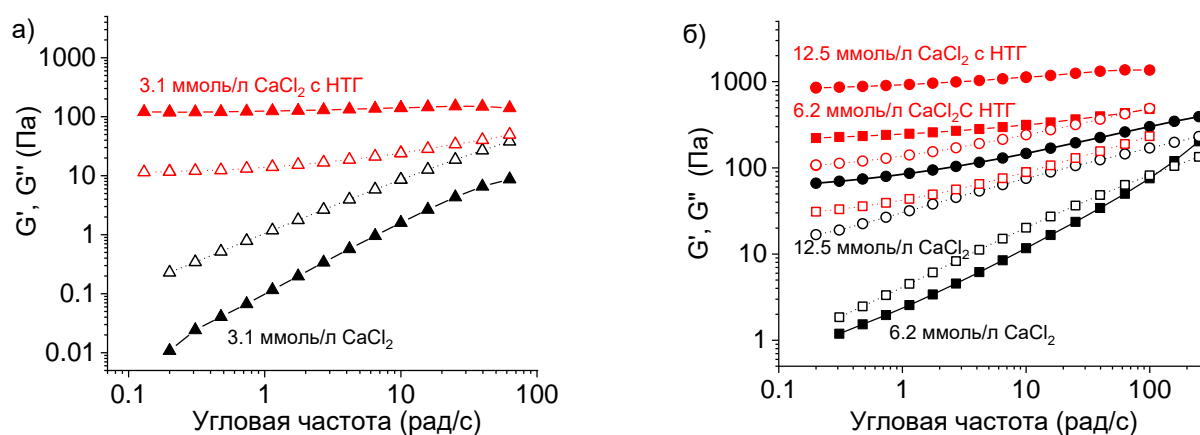


Рисунок 3.18. а,б) Частотные зависимости модулей накопления  $G'$  (закрашенные символы) и потерь  $G''$  (незакрашенные символы) для 2,7 вес.% растворов и гелей альгината натрия при различных концентрациях  $\text{CaCl}_2$  без НТГ (черные символы): 3,1 мМ (треугольники) (а), 6,2 мМ (квадраты), 12,5 мМ (круги) (б) и с 5,4 об.% НТГ (красные символы) (б): 3,1 мМ (треугольники) (а), 6,2 мМ (квадраты) (б), 12,5 мМ (круги) (б).

При увеличении сшивающего агента (6,2 мМ  $\text{CaCl}_2$ ) раствор альгината без НТГ проявляет реологические свойства вязкоупругой жидкости: модуль потерь превышает модуль накопления  $G'' > G'$  при низких частотах, а модуль накопления становится больше модуля потерь  $G' > G''$  при высоких частотах (рис.3.18б). При добавлении нанотрубок модуль накопления  $G'$  увеличивается на 2 порядка и становится выше модуля потерь  $G''$  во всем исследованном диапазоне частот. Кроме того, он слабо зависит от частоты, демонстрируя плато  $G_0$  (рис.3.18б). Это свидетельствует о формировании гелеподобной сетки. Величина  $G_0$  возрастает от 130 до 270 Па

при двукратном увеличении количества сшивающего агента (с 3,1 до 6,2 мМ), что говорит о вкладе обоих компонентов (сшивающих ионов кальция и НТГ) в упругость гелей.

В случае концентрации сшивающего агента 12,5 мМ  $\text{CaCl}_2$  упругие свойства геля преобладают над вязкими ( $G' > G''$ ) во всем исследованном диапазоне частот (рис.3.18б). Таким образом, при этой концентрации  $\text{CaCl}_2$ , соответствующей 1 иону кальция на 12 мономерных звеньев полимера, альгинат образует гель. Это соотносится с данными для перехода золь-гель для альгината натрия, сшиваемого ионами кальция, представленными ранее [295]. Добавление НТГ вызывает увеличение модулей  $G'$  и  $G''$  на порядок. Таким образом, при 12,5 мМ  $\text{CaCl}_2$  образуется двойная сетка: сшитые кальцием цепи альгината и перколяционная сетка НТГ.

При 12,5 мМ  $\text{CaCl}_2$   $G_0$  для гидрогеля альгината/галлуазита составляет 1160 Па, тогда как  $G_0$  для соответствующего геля альгината без нанотрубок составляет 90 Па (при частотах ниже 10 рад/с). Таким образом, НТГ увеличивают модуль упругости более чем на порядок. Этот вклад сетки галлуазита значительно выше, чем в образце с минимальным количеством сшивателя (3,1 мМ), когда полимерная сетка еще не сформирована ( $G_0 = 130$  Па). Это может указывать на то, что  $\text{CaCl}_2$  может укрепить сетку НТГ. Одна из возможных причин такого поведения заключается в следующем. Как показано выше, НТГ взаимодействуют с альгинатными цепями, так как они содержат поверхности, противоположно заряженные по отношению к полимеру (внутреннюю часть нанотрубок и края [255]). Это взаимодействие приводит к электростатическому связыванию альгината с нанотрубками, в связывание могут вносить вклад также водородные связи [266]. В результате этих взаимодействий на 1 г галлуазита адсорбируется 0,097 г альгината [262]. Можно ожидать, что ионы кальция способны сшивать не только свободные цепи, но и цепи альгината, связанные с нанотрубками. Это должно привести к усилению перколяционной сетки НТГ.

В отличие от случая гелей альгината и галлуазита без сшивателя, описанного в предыдущей главе, для данных гелей нет возможности выделить нанотрубки, покрытые альгинатом из-за присутствия сшивателя, поэтому не было определено количество адсорбированного альгината на НТГ. Тем не менее можно полагать, что взаимодействие между полимером и частицами глины происходит по аналогичному механизму.

На рис.3.19а представлена зависимость модуля упругости  $G'$  сетки альгинат/НТГ от концентрации  $\text{CaCl}_2$ . Видно, что при малом количестве добавленного сшивателя  $G'$  падает, но дальнейшее добавление  $\text{CaCl}_2$  увеличивает модуль упругости до значений (2070 Па), которые в 4 раза выше, чем у исходного несшитого геля альгинат/НТГ (550 Па). Начальное падение модуля упругости может быть связано с очень низким количеством  $\text{CaCl}_2$ , которого было недостаточно

для сшивания большинства полимерных цепей с образованием сетки, занимающей весь объем системы. Частичное сшивание некоторых макромолекул альгината приводит к образованию микрогелей, которые могут уменьшать эластичность всей системы, так как разрушается сетка переплетенных цепей альгината во всем объеме образца. Минимальное значение модуля накопления обнаружено при добавлении 1 иона кальция на 48 повторяющихся звеньев альгинатных цепей. Выраженное увеличение модуля накопления происходит между 6,2 и 12,5 мМ  $\text{CaCl}_2$ , где происходит образование сшитого геля во всем объеме образца, как следует из представленных реологических данных (рис.3.19б).

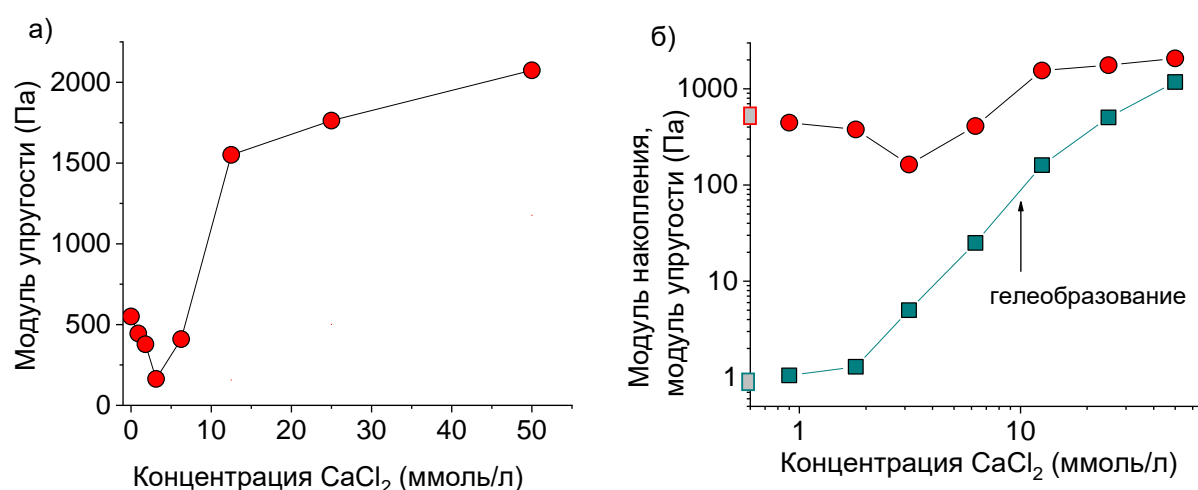


Рисунок 3.19. а) Модуль упругости в зависимости от концентрации  $\text{CaCl}_2$  для 2,7 вес.% гелей альгината натрия, содержащих 5,4 об.% НТГ. б) Зависимость модуля накопления на частоте 50 рад/с и модуля упругости от концентрации  $\text{CaCl}_2$  для 2,7 вес.%-ных растворов и гелей альгината натрия в отсутствие НТГ (квадраты) и в присутствии 5,4 об.% НТГ (круги). Серые квадраты на оси ординат показывают соответствующие значения в отсутствие  $\text{CaCl}_2$ . Стрелкой указаны условия гелеобразования для раствора альгината (без НТГ).

Рис.3.19б позволяет сравнить значения модуля накопления  $G'$  для геля альгинат/НТГ и для альгината без галлуазита. Видно, что значения для геля альгинат/НТГ всегда выше, что указывает на то, что НТГ увеличивают упругие свойства. Наиболее выраженное влияние нанотрубок наблюдается для раствора несшитого альгината. В этом случае 5,4 об.% НТГ вызывают увеличение модуля накопления от 1 до 550 Па. Для сшитой сетки влияние нанотрубок на  $G'$  меньше и уменьшается с увеличением количества сшивающего агента. При самой высокой концентрации сшивающего агента, используемого в этом исследовании (50 мМ), нанотрубки увеличивают модуль упругости с 1180 до 2070 Па. Таким образом, при таком большом количестве сшивающего агента вклад полимерной сетки в упругость сетки становится сравним с вкладом от сетки галлуазита.

Из рис.3.19б видно, что увеличение  $G'$ , обозначающее начало сшивания альгината без НТГ, начинается при концентрации ионов кальция 2 мМ. В случае сетки альгинат/НТГ увеличение  $G'$  наблюдается при несколько большей концентрации  $\text{CaCl}_2$  (3 мМ). Это может быть связано с адсорбцией части альгинатных цепочек на нанотрубках. Действительно, в суспензии, содержащей 5,4 об.% нанотрубок, 1,2 вес.% альгината натрия должно адсорбироваться на наполнителе, тем самым снижая концентрацию свободного альгината натрия в растворе с 2,7 до 1,5 вес.%. Уменьшение концентрации свободных альгинатных цепей в растворе снижает количество контактов полимер-полимер, тем самым уменьшая образование поперечных связей.

Таким образом, нанотрубки усиливают гидрогель альгината при разных степенях сшивки, увеличивая его модуль упругости до 2 кПа.

**Предел текучести.** На рис.3.20а представлены типичные зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига для гидрогелей альгината с НТГ и без них. Видно, что оба геля обладают пределом текучести  $\sigma_y$ : ниже некоторого значения напряжения образец не течет; выше него ( $\sigma > \sigma_y$ ) начинается течение, что выражается в значительном увеличении скорости сдвига в результате разрушения геля. Значения предела текучести оценивали по кривым зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига путем аппроксимации их уравнением Гершеля-Балкли. На рис.3.20б представлена зависимость предела текучести  $\sigma_y$  от концентрации сшивателя  $\text{CaCl}_2$ . Видно, что для альгината без НТГ предел текучести обнаружен при концентрациях  $\text{CaCl}_2$  выше 12,5 мМ, т.е. это условие гелеобразования. Значения  $\sigma_y$  еще больше увеличиваются с ростом концентрации сшивающего агента от 12,5 до 50 мМ, что связано с образованием более плотной сетки.

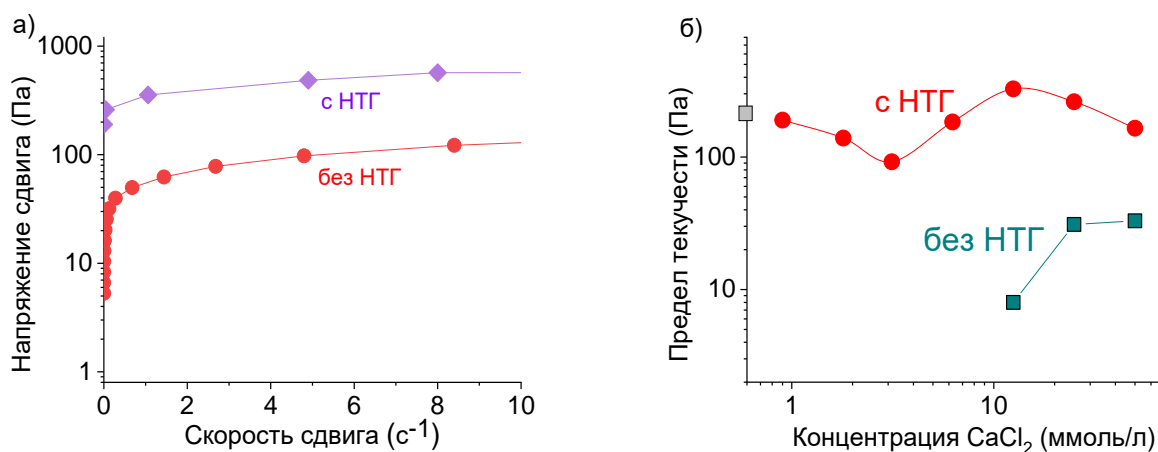


Рисунок 3.20. а) Напряжение сдвига как функция скорости сдвига для 2,7 вес.% альгината натрия, сшитого с 12,5 мМ  $\text{CaCl}_2$  в отсутствие (красные круги) и в присутствии 5,4 об.% НТГ (фиолетовые ромбы). б) Зависимость предела текучести от  $\text{CaCl}_2$  для 2,7 вес.% альгината натрия в отсутствие НТГ (квадраты) и в присутствии 5,4 об.% НТГ (круги). Серый квадрат на оси ординат обозначает предел текучести геля альгината с НТГ без  $\text{CaCl}_2$ .

В сетке альгинат/НТГ сшивание полимера приводит сначала к снижению значений  $\sigma_y$ , а затем к их увеличению, что отражает рассмотренную выше эволюцию модуля упругости  $G_0$  (рис.3.19б). Но в отличие от  $G_0$ , не наблюдается существенного увеличения  $\sigma_y$  при увеличении степени сшивки полимера. Действительно, значения  $\sigma_y$  без сшивания (175 Па) и в присутствии 50 мМ  $\text{CaCl}_2$  (165 Па) существенно не различаются. Следовательно, сшивание не оказывает заметного влияния на значения предела текучести нанокомпозитного геля.

В то же время эти значения значительно увеличиваются при добавлении НТГ. Например, для 2,7 вес.% альгината, сшитого 12,5 мМ  $\text{CaCl}_2$ , предел текучести увеличивается с 8 до 327 Па при добавлении 5,4 об. % НТГ. Значительное увеличение предела текучести в присутствии НТГ может быть связано с образованием второй сетки, состоящей из нанотрубок, и ее упрочнением адсорбированным полимером. Таким образом, 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. Величина предела текучести, наблюдаемая для данного геля, довольно высока для гелей, используемых для чернил 3D печати. Например, полученное значение в 20 раз больше, чем для геля альгинат/желатин [275], и близко к пределу текучести для геля ПЭГ/лапонит [271].

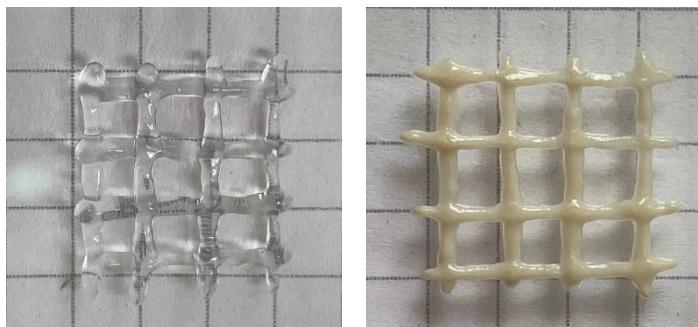


Рисунок 3.21. Напечатанные при помощи экструзии поперечные структуры, изготовленные из геля, содержащего 2,7 вес.% альгината натрия и 25 мМ  $\text{CaCl}_2$ , в отсутствие НТГ (слева) и в присутствии 5,4 об.% НТГ (справа). Структуры экструдировали из сопла диаметром 0,4 мм со скоростью 5 мм/с.

Предел текучести очень важен для 3D печати. Это позволяет чернилам зафиксировать свою форму. В противном случае гели некоторое время остаются жидкими после экструзии [61] и не могут должным образом сформировать заданную форму. Этот эффект можно увидеть на рис.3.21,

где гидрогели с НТГ, обладающие высоким пределом текучести, демонстрируют более высокую точность печати без значительного растекания чернил.

Таким образом, показано, что сшивание полимера играет важную роль в свойствах гидрогелей альгинат/НТГ для 3D печати, поскольку оно улучшает свойства псевдопластичности (падения вязкости со скоростью сдвига), ускоряет восстановление вязкости и увеличивает модуль упругости. В то же время на предел текучести сшивка полимера оказывает незначительное влияние, так как он обеспечивается в основном перколяционной сеткой нанотрубок.

**Структура.** Структуру сеток изучали с помощью МУРР. На рис.3.22а показана эволюция кривых рассеяния с увеличением количества сшивающего агента для альгината в отсутствие НТГ. Для исходного раствора альгината без сшивающего агента виден широкий пик около  $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ , связанный с корреляцией, возникающей из-за электростатического отталкивания между одноименно заряженными полимерными цепями [296]. Это доказывает тот факт, что в присутствии  $250 \text{ mM NaCl}$  (ионы натрия не сшивают альгинат) пик исчезает из-за экранирующего действия ионов соли (рис.3.22а).

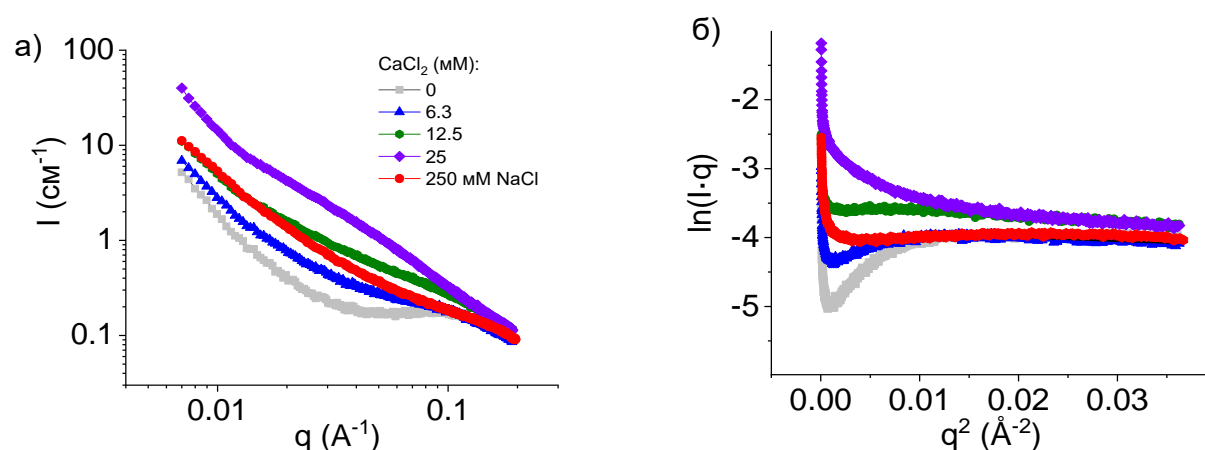


Рисунок 3.22. а) Кривые МУРР для образцов, содержащих 2,7 вес.% альгината натрия и различное количество  $\text{CaCl}_2$ : 0 мМ (серые квадраты), 6,3 мМ (синие треугольники), 12,5 мМ (зеленые шестиугольники), 25 мМ (фиолетовые ромбы) и для 2,7 вес.% альгината натрия в присутствии 250 мМ  $\text{NaCl}$  в воде (красные круги). б) Зависимости  $\ln(Iq)$  от  $q^2$  (графики Гинье) для тех же образцов.

На рис.3.22а видно, что при сшивании хлоридом кальция интенсивность рассеяния резко возрастает. Это связывают 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 участки субцепей геля между сшивками [17,296] (рис.3.23).

Одновременно корреляционный пик исчезает в результате экранирования электростатического отталкивания солью ( $\text{CaCl}_2$ ). Образование кооперативных участков сшивания отражается на толщине жестких фрагментов блоков GG в геле, которую можно оценить по данным МУРР. Альгинат имеет относительно большую персистентную длину около 15 нм [9], и поэтому на малых масштабах локальная структура альгинатных цепей может быть аппроксимирована как стержнеобразная, как было продемонстрировано ранее [17,296]. Функция рассеяния для такой структуры может быть описана в приближении Гинье для цилиндрических объектов. Радиус инерции поперечного сечения  $R_{ин}$  может быть получен из наклона линейного фрагмента графика Гинье (рис.3.22б), представляющего данные рассеяния в виде зависимости  $\ln(Iq)$  от  $q^2$ . Чтобы избежать вклада структурного пика, эксперименты с раствором несшитого альгината натрия проводили в присутствии 250 мМ NaCl (рис.3.22б). В этих условиях оценка дает значение радиуса инерции поперечного сечения альгинатных цепей, равное  $2,8 \pm 0,2 \text{ \AA}$  (табл.3.4), что согласуется с ранее полученными данными для несшитого альгината ( $2,9\text{--}3,6 \text{ \AA}$  [17,296]). При добавлении сшивателя значения  $R_{ин}$  увеличиваются, достигая  $5,6 \text{ \AA}$  при 25 мМ  $\text{CaCl}_2$  (табл.3.4).

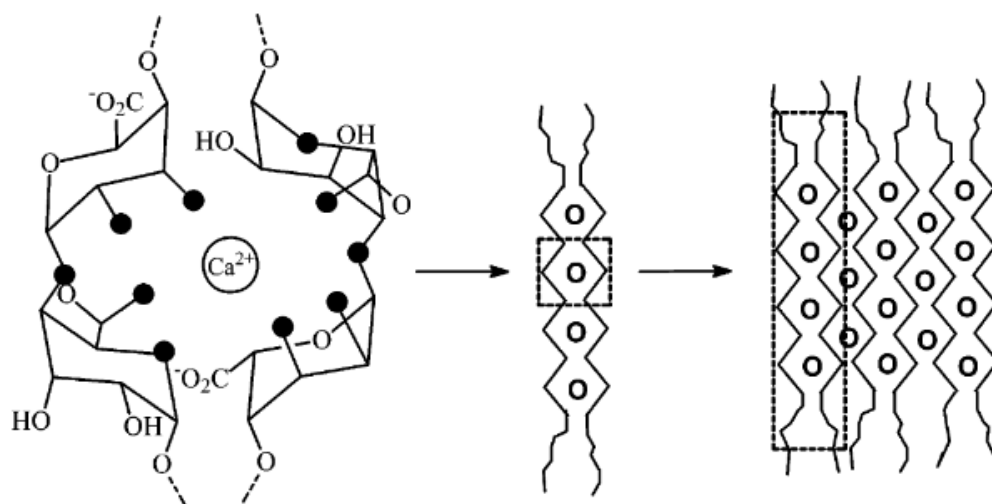


Рисунок 3.23. Образование зон сшивания альгината ионами кальция при увеличении количества сшивателя в геле [297].

Согласно Stokke et al. [17] толстые стержнеподобные структуры указывают на латеральную агрегацию GG-блоков, сшитых ионами кальция. Так как радиус инерции увеличивается в 2 раза мы можем предположить, что в нашем случае латерально сшиваются около 4 участков цепей. Таким образом, гулурановые последовательности агрегируют друг с другом при гелеобразовании, что соответствует модели зон агрегации «коробки яиц» в сшитом ионами кальция альгинате. Таким образом, сшивание блоков GG альгинатных цепей ионами кальция

сопровождается образованием зон сшивания, состоящих из двух латерально расположенных фрагментов цепи. Такие зоны делают поперечные связи более прочными и приводят к выраженному повышению механических свойств.

Табл.3.4. Радиусы инерции поперечного сечения для альгинатных цепей, сшитых хлоридом кальция в 2,7 вес.% водных растворах и гелях альгината натрия

Концентрация $\text{CaCl}_2$ , мМ	Поперечный радиус инерции $R_{ин}$ , Å
0*	$2,8 \pm 0,2$
6,3	$3,3 \pm 0,3$
12,5	$4,2 \pm 0,1$
25	$5,6 \pm 0,1$

\* в присутствии 250 мМ NaCl.

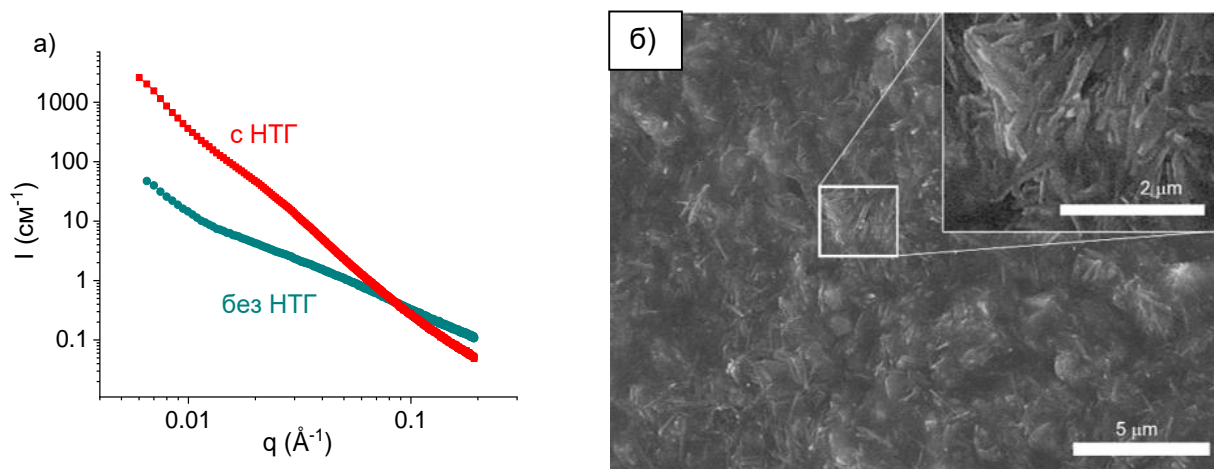


Рисунок 3.24. (а) Кривые МУРР для образцов, содержащих 2,7 вес.% альгината натрия и 25 мМ  $\text{CaCl}_2$  без НТГ (кружки) и с 5,4 об.% НТГ (квадраты) в воде. (б) Изображение ЭСЭМ для образца, содержащего 2,7 вес.% альгината натрия и 25 мМ  $\text{CaCl}_2$  с 5,4 об.% НТГ.

На рис.3.24 представлены кривые рассеяния альгинатных гидрогелей в присутствии и в отсутствие галлуазита. Видно, что добавление НТГ значительно увеличивает интенсивность рассеяния при  $q < 0,08 \text{ Å}^{-1}$  и вызывает появление подъема при очень низких  $q$  ( $0,015 \text{ Å}^{-1}$ ). Подобные кривые были ранее получены для гидрогелей альгинат/НТГ Cavallaro et al. [270]. Подъем при очень низком  $q$  рассматривался как указание на наличие перколяционной сети НТГ



[270]. Сильное рассеяние на НТГ не позволяет выявить структурные изменения, вызванные сшиванием полимерных цепей, но можно ожидать, что сшивание происходит так же, как и для альгинатных гидрогелей без НТГ, т.е. агрегируют два латерально расположенных фрагмента сшитых цепей. Структура гидрогеля альгинат/НТГ была визуализирована с помощью ЭСЭМ в гидратированном состоянии (рис.3.24б). Изображение подтверждает, что нанонаполнитель хорошо диспергируется внутри матрицы и образует перколяционную структуру.

Таким образом, данные МУРР и ЭСЭМ указывают на наличие перколяционной сети НТГ в гидрогелях альгината/галлуазита и показывают образование зон агрегации, включающих несколько латерально расположенных фрагмента сшитых цепей в гидрогелях альгината. Обе эти структуры отвечают за обнаруженное увеличение реологических свойств.

### Заключение

В настоящей главе представлены исследования с целью оценки применимости для 3D печати гидрогелей альгината и нанотрубок глины с разной степенью сшивки ионами кальция. Гидрогели были основаны на двойной сетчатой структуре, состоящей из жесткой сетки перколированных НТГ, встроенной в мягкую сетку альгинатных цепей, сшитых ионами кальция. Показано, что сетка обладает сильно выраженным псевдопластическим поведением, приводящим к падению вязкости на 4–5 порядков при увеличении скорости сдвига, что важно для обеспечения течения образца через сопло 3D принтера. После нанесения вязкость быстро восстанавливалась, достигая 100 Па·с за 3 с и до 1400 Па·с за 18 с. Восстановление вязкости наблюдалось после нескольких циклов переключения скорости сдвига. Это свидетельствует о способности гидрогеля быстро восстанавливать реологические свойства после экструзии и при необходимости многократно использоваться повторно.

Модуль накопления  $G'$  гидрогеля растет с концентрацией сшивающего агента. Он достигает значения 2070 Па при концентрации  $\text{CaCl}_2$  50 мМ, что в 4 раза выше, чем для исходного несшитого геля альгинат/НТГ (550 Па). Выраженное влияние сшивания на эластичность геля связано с образованием зон сшивания с участием латерально расположенных фрагментов цепей альгината натрия, что было продемонстрировано структурными исследованиями МУРР. Высокие значения модуля упругости важны для укрепления 3D напечатанных объектов.

Гидрогели альгината/галлуазита демонстрируют предел текучести до 330 Па, что важно для фиксации формы напечатанной конструкции сразу после нанесения. Следует отметить, что сшивание не оказало заметного влияния на значения предела текучести нанокомпозитного геля, и его значение определялось в основном жесткой перколяционной сеткой НТГ, которая ведет

себя как упругое тело ниже предела текучести. Формирование этой сетки было подтверждено МУРР.

Таким образом, использование сетки перколированных НТГ в качестве наполнителя вместе со сшиванием полимерных цепей увеличило реологические свойства гидрогелей альгинат/НТГ, так что они стали соответствовать требованиям, предъявляемым к чернилам, предназначенным для экструзионной 3D печати. Учитывая природное происхождение и биосовместимость обоих компонентов гидрогелей, данные системы весьма перспективны для изготовления экологически чистых 3D конструкций различного назначения, например, для мягкой робототехники и гибкой электроники.

### **Заключение к главе**

Были разработаны и исследованы композитные гидрогели природного полисахарида альгината натрия и природных нанотрубок глины галлуазита. Впервые показана возможность создания тиксотропных гелей с пределом текучести на основе трехмерной перколяционной структуры НТГ и переплетенных цепей альгината *без* добавления сшивателя.

Обнаружено, что разработанные гели обладают высокими значениями модуля упругости, предела текучести, невысокой вязкостью при течении и способностью быстро восстанавливать исходные свойства после течения, т.е. обладают реологическими свойствами, необходимыми для применения в качестве чернил для экструзионной 3D печати.

Показано, что образцы на основе жесткой перколяционной сетки НТГ и мягкой сшитой сетки альгината после финального сшивания в концентрированном растворе ионов кальция обладают высокими механическими свойствами, соответствующим, например, требованиям к композитным материалам для регенеративной медицины.

Таким образом, был разработан новый подход к созданию адаптивных гелей с пределом текучести на основе нековалентных взаимодействий природных компонентов: полисахарида альгината натрия и нанотрубок глины галлуазита. Это открывает возможность создания гелей для 3D печати нового типа.

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

### Введение

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 литературном обзоре показано, что было исследовано достаточно большое количество катионных ПАВ и их смесей с анионными ПАВ, образующих вязкоупругие системы червеобразных мицелл в водной среде. В то же время вязкоупругие свойства анионных ПАВ исследованы мало [162,173,298,299]. Предполагают [136], что это в первую очередь объясняется формой и свойствами гидрофильной части молекул анионных ПАВ [102], определяющей плотность оболочки мицеллы. В случае катионных ПАВ (например, солей аммония) гидрофильная часть имеет такое строение, что заряд находится в окружении других групп, экранирующих электростатическое отталкивание между одноименными зарядами, что благоприятствует образованию плотной оболочки мицеллы. В случае анионных ПАВ гидрофильная часть обычно не содержит групп, экранирующих заряд, поэтому велики силы отталкивания и оболочка менее плотная. В таком случае вода частично проникает в ядро мицеллы, что невыгодно. В результате мицеллы чаще разрываются, и снижается вероятность получения длинных цилиндрических мицелл.

В литературе показано, что анионное ПАВ с относительно короткой гидрофобной группой C12 - додецилсульфат натрия (ДСН) - может образовывать мицеллы цилиндрической формы, но в этом случае вязкости растворов невысокие (до 10 Па·с) [299]. Авторы это объясняют тем, что отталкивание гидрофильных частей мицеллы ДСН настолько сильно, что агрегаты часто разрушаются, и их средняя длина остается небольшой (до 100 нм).

Длинные червеобразные цилиндрические мицеллы обнаружены в случае другого анионного ПАВ с более длинной гидрофобной группой C18 - олеата калия [173,174]. Их образование происходит в присутствии относительно большого количества низкомолекулярной соли KCl, что было показано в литературе методом просвечивающей электронной микроскопии [174]. При концентрации соли 2-6 вес.% длина червеобразных мицелл составляет несколько микрон. В отсутствие соли или при низких концентрациях соли в системе преобладают сферические мицеллы. Несмотря на полученные данные об образовании длинных червеобразных мицелл, реологические свойства полуразбавленных растворов данного ПАВ практически не были изучены. Можно предположить, что растворы данного анионного ПАВ с более длинной гидрофобной частью, чем ДСН, будут обладать высокими значениями вязкости и модуля упругости.

Таким образом, большинство исследований в области червеобразных мицелл было посвящено растворам на основе катионных ПАВ, которые являются токсичными, поэтому в данной работе было предложено исследовать условия получения вязкоупругих растворов с высокими реологическими свойствами на основе анионного ПАВ с относительно длинной гидрофобной группой, что, согласно нашим предположениям, должно было обеспечить образование червеобразных мицелл с большим агрегационным числом.

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. Как было показано в литературном обзоре, перспективными кандидатами для решения этой задачи являются гидрофобно модифицированные полимеры с основной гидрофильной цепью и боковыми алкильными заместителями, например, терполимеры на основе акриламида, акрилата натрия и н-додецилакриламида (боковые алкильные заместители). На момент постановки задачи растворы и гели терполимеров подобной структуры были изучены в литературе, но их растворы с червеобразными мицеллами оставались малоизученными.

Таким образом, в данной главе диссертации была поставлена задача разработать вязкоупругие сетки ГМ терполимера и червеобразных мицелл анионного ПАВ и исследовать их восприимчивость температуре и добавлению углеводорода. Растворы анионного ПАВ олеата калия без полимера были исследованы как системы сравнения.

## 4.1. Вязкоупругие сетки червеобразных мицелл анионного ПАВ

### 4.1.1. Реологические свойства

**Влияние низкомолекулярной соли.** Растворы анионного ПАВ олеата калия готовили при концентрации 1 вес.%, намного превышающей критическую концентрацию мицеллообразования в отсутствие соли (0,026 вес.%) [300]. Гидрофобные взаимодействия обеспечивают притяжение молекул ПАВ, но электростатическое отталкивание одноименно заряженных головок анионного ПАВ препятствует этому. Для образования червеобразных мицелл ионогенных ПАВ в раствор добавляют со-ПАВ или соль, экранирующие отталкивание на поверхности мицелл [92,119]. На первом этапе исследования была изучена зависимость вязкости растворов олеата калия от концентрации низкомолекулярной неорганической соли. Для этого при фиксированной концентрации олеата калия (1 вес.%) варьировали концентрацию соли KCl от 0 до 10 вес.%.

В отсутствие соли растворы олеата калия показывали ньютоновское поведение (т.е. вязкость не зависела от величины скорости сдвига и приложенного касательного напряжения) и их вязкость была порядка вязкости воды (рис.4.1а), что типично для разбавленных растворов сферических или коротких цилиндрических мицелл [301].

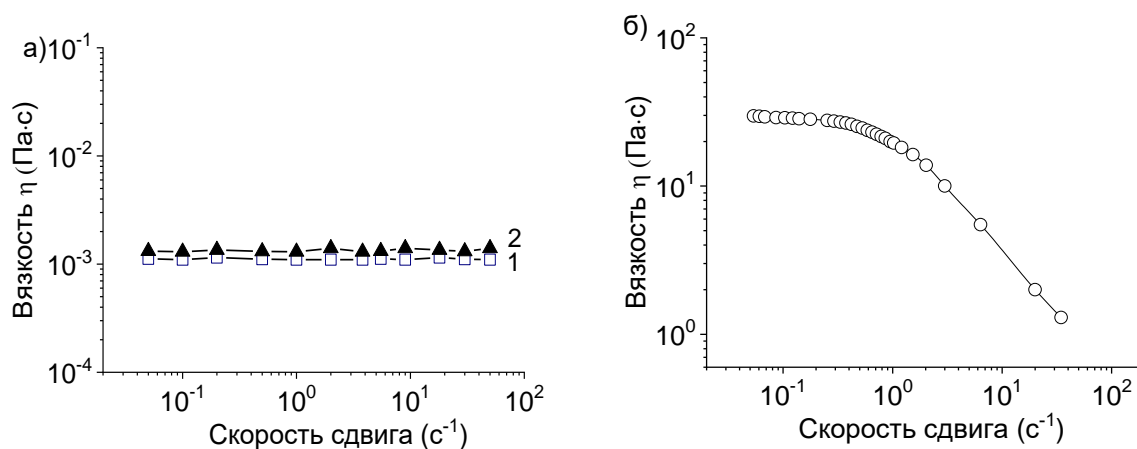


Рисунок 4.1. а,б) Зависимость вязкости водных растворов ПАВ олеата калия от скорости сдвига при концентрации ПАВ (а) 0,03 вес.% (1), 0,06 вес.% (2) и (б) 1,3 вес.% при 20 °С. Растворитель: водный раствор KCl концентрации 6 вес.%.

При повышении концентрации соли растворы показывали более сложное псевдопластическое реологическое поведение (рис.4.1б), характерное для растворов переплетенных червеобразных мицелл ПАВ [104]. При низких скоростях сдвига вязкость не изменялась. Это значение называют максимальной ньютоновской вязкостью или вязкостью при нулевой скорости сдвига  $\eta_0$  образца. При более высоких скоростях сдвига вязкость уменьшается.

Это объясняется выстраиванием червеобразных мицелл вдоль направления течения [302]. Далее мы будем называть *вязкостью раствора* максимальную ньютоновскую вязкость  $\eta_0$ .

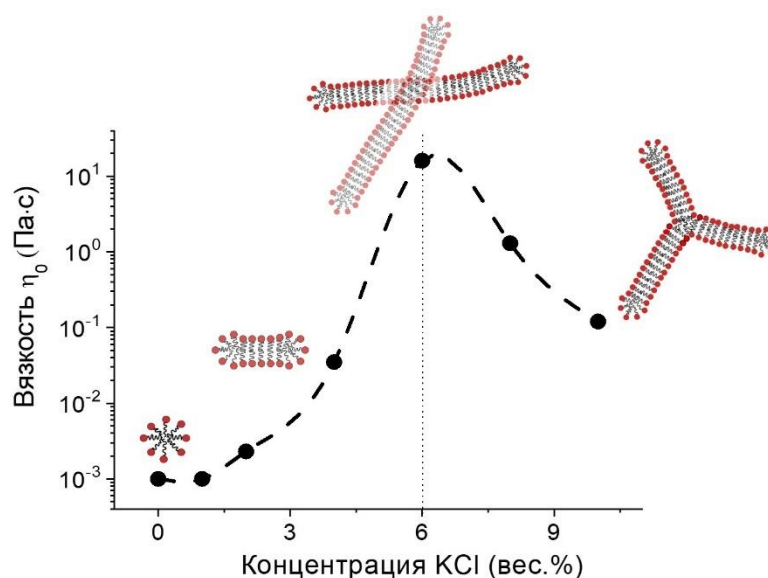


Рисунок 4.2. Зависимости вязкости растворов олеата калия концентрации 1 вес.% от концентрации соли KCl при 20 °С. На графике схематически изображены мицеллы, предположительно образующиеся в растворе при разном количестве соли.

Полученная зависимость ньютоновской вязкости (при малом количестве соли) и вязкости при нулевой скорости сдвига (при концентрации соли более 2 вес.%) представлена на рис.4.2. Видно, что зависимость проходит через максимум при увеличении количества соли. Подобные зависимости были получены в литературе для различных ионогенных ПАВ [92,116,119]. Возрастание вязкости объясняют образованием цилиндрических мицелл в результате экранирования ионами соли электростатического отталкивания одноименно заряженных групп на поверхности мицелл. Благодаря экранировке расстояние между гидрофильными группами на поверхности мицеллы уменьшается, увеличивается параметр молекулярной упаковки, и выгодным становится цилиндрическая форма мицеллы вместо сферической [86]. Увеличение вязкости объясняется ростом длины цилиндрических мицелл, т.е. объединением мицелл в более длинные. Цилиндрические мицеллы состоят из центральной цилиндрической и двух торцевых полусферических частей (рис.4.2). По мере сближения одноименно заряженных групп на поверхности мицелл, цилиндрическая форма становится более выгодной. Мицеллы объединяются в более длинные, чтобы уменьшить количество полусферических частей и увеличить долю цилиндрических центральных частей мицелл. Длина таких цилиндрических мицелл может достигать нескольких десятков микрон, а радиус поперечного сечения обычно составляет 2-3 нанометра, т.е. соответствует длине молекулы ПАВ [102,104]. Таким образом, их

длина сравнима с длиной высокомолекулярных полимерных цепей, но их толщина на порядок больше. Такие гигантские мицеллы называют червеобразными [104].

Мицеллы, образующиеся в растворах, были визуализированы методом крио-ЭМ. Подтверждено образование сферических мицелл в отсутствии соли (рис.4.3а) и образование сетки переплетенных цилиндрических мицелл при 6 вес.% соли (рис.4.3б). Темные точки с диаметром сравнимым с мицеллами на изображении сетки обычно относят к участкам мицелл, направленным перпендикулярно плоскости изображения [303].

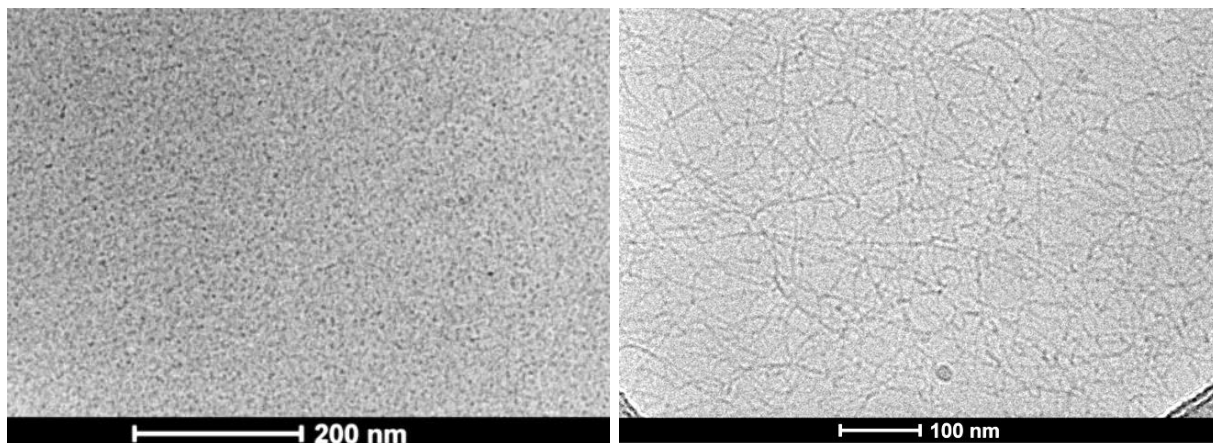


Рисунок 4.3. а,б) Изображения, полученные методом крио-ЭМ для сферических мицелл анионного ПАВ олеата калия без соли (а) и для сетки зацеплений червеобразных мицелл олеата калия в присутствии 6 вес.% KCl (б). В обоих случаях концентрация ПАВ составляла 1 вес.%.

Уменьшение вязкости при высоких концентрациях KCl (рис.4.2) связывают с образованием разветвленных мицелл. В отличие от растворов разветвленных полимерных цепей, где вязкость растворов растет по сравнению со случаем линейных цепей, точки ветвления в червеобразных мицеллах не фиксированы и свободно скользят вдоль основной цепи, поэтому релаксация напряжения в сетке ускоряется, и вязкость падает [122]. Данное явление подробно описано в следующей главе.

Таким образом, было показано, что в растворах анионного ПАВ олеата калия образуются червеобразные мицеллы ПАВ, которые переплетаясь, создают вязкость растворов на 4 порядка больше, чем вязкость растворителя, уже при невысоких концентрациях ПАВ (1 вес.%).

Для изучаемых растворов анионного ПАВ олеата калия далее мы зафиксируем концентрацию соли KCl, соответствующую линейным червеобразным мицеллам, (6 вес.%) и далее изучим закономерности влияния концентрации ПАВ на свойства и структуру растворов.

**Влияние концентрации ПАВ олеата калия.** Были измерены зависимости вязкости растворов олеата калия от скорости сдвига при концентрациях ПАВ от 0,03 до 3 вес.%. Получена

зависимость вязкости  $\eta_0$  растворов от концентрации ПАВ (рис.4.4). На ней можно выделить три участка с разными степенными зависимостями. При низких концентрациях ПАВ ( $C < 0,15$  вес.%) вязкость растворов близка вязкости воды  $10^{-3}$  Па·с. Это область разбавленного режима, в котором мицеллы ПАВ еще не перекрываются друг с другом, так как их количество мало. Вязкость слабо растет с концентрацией олеата калия. Выше концентрации  $C^* = 0,15$  вес.%, наблюдаем резкое увеличение значений вязкости. Это объясняется переходом в полуразбавленный режим, где мицеллы переплетаются друг с другом [102]. В полуразбавленном режиме топологические зацепления червеобразных мицелл препятствуют течению раствора, поэтому вязкость возрастает.

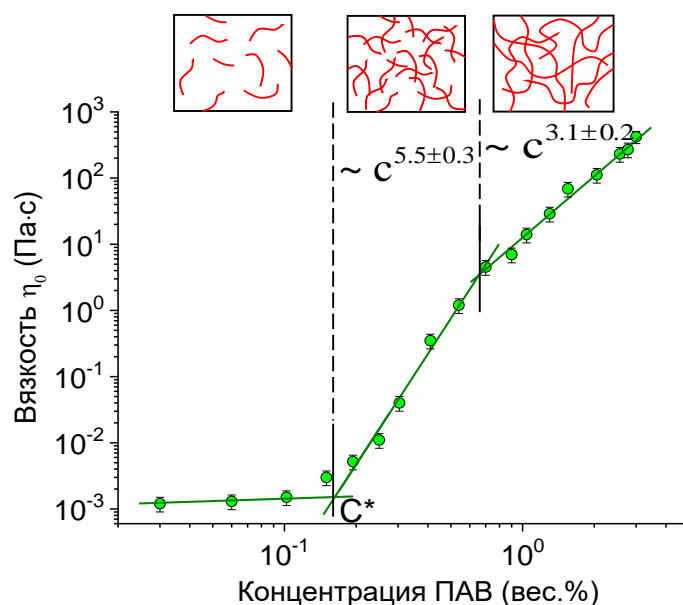


Рисунок 4.4. Зависимость вязкости  $\eta_0$  растворов олеата калия от концентрации ПАВ при 20°C. Растворитель: водный раствор KCl концентрации 6 вес.%.

В области полуразбавленных растворов ( $C > 0,15$  вес.%) можно выделить две степенные зависимости вязкости от концентрации ПАВ (рис.4.4). В первой области ( $C = 0,15 \div 0,7$  вес.%) зависимость вязкости от концентрации ПАВ:  $\eta_0 \sim C^{5,5 \pm 0,3}$ . Значение показателя степени близко к величине 5,25, теоретически предсказанной для системы «неразрывных» цепей [102,104]. В таком режиме мицеллы не успевают разорваться в течение характерного времени рептации (т.е. время рептации  $\tau_{pen}$  намного меньше времени жизни мицеллы  $\tau_{ж}$ : ( $\tau_{pen} \ll \tau_{ж}$ ). В этом случае релаксация определяется характерным временем рептации в сетке  $t_{rel} = \tau_{pen}$ . Можно предположить, что в данной области количество мицелл недостаточно, чтобы образовать сетку с большим количеством зацеплений, поэтому время рептации мицеллы в эффективной трубке, образованной зацеплениями соседних цепей, мало. Можно полагать, что длина мицелл



относительно небольшая, так как согласно теории длина мицелл растет с концентрацией ПАВ [102]. И так как вероятность разрыва червеобразной мицеллы одинакова вдоль всей длины [104], то, чем короче мицелла, тем реже она разрывается и рекомбинирует. В связи с этим для коротких червеобразных мицелл время жизни оказывается больше времени рептации, и в результате их реологические свойства соответствуют полуразбавленным растворам полимерных цепей. В данной работе впервые экспериментально обнаружено образование «неразрывных» цепей для анионного ПАВ. Немногим ранее формирование таких цепей было продемонстрировано для растворов катионного ПАВ [140].

Вторая область ( $C = 0,7 \div 3$  вес.%) характеризуется более низким показателем степени:  $\eta_0 \sim C^{3,3 \pm 0,2}$ . Такая концентрационная зависимость предсказана для случая, когда время рептации во много раз превосходит время жизни мицелл ( $\tau_{ж} \ll \tau_{rep}$ ). Это условие соответствует режиму быстро разрывающихся 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 среднее геометрическое между временем жизни  $\tau_{ж}$  и временем рептации  $\tau_{rep}$ :

$$t_{rel} = \sqrt{\tau_{ж} \cdot \tau_{rep}} \quad (4.1)$$

Переход от «неразрывных» к «живым» цепям наблюдается при увеличении концентрации ПАВ. Это объясняется ростом длины червеобразных мицелл, так как чем длиннее мицелла, тем больше время ее рептации и короче время жизни.

Таким образом, обнаружены две степенные зависимости вязкости растворов олеата калия в полуразбавленном режиме с разным реологическим поведением червеобразных мицелл. Первая соответствует области «неразрывных» цепей (полимерным цепям), релаксация которых определяется процессами рептации, другая — «живых» цепей, релаксация которых характеризуется одним временем, выражающимся через время рептации и время обратимого разрыва мицелл.

**Частотные зависимости модуля накопления и модуля потерь.** Переход от одного реологического режима к другому проявляется и на зависимостях модуля накопления  $G'$  и модуля потерь  $G''$  от частоты. На рис.4.5 представлены частотные зависимости модулей  $G'$  и  $G''$  для 0,6 вес.% раствора олеата калия, соответствующего области «неразрывных» цепей. При высоких частотах, т.е. при малом времени воздействия, модуль накопления  $G'$  превышает модуль потерь  $G''$ , т.е. упругий отклик преобладает над пластичным (вязким). При малых частотах, т.е. при большом времени воздействия,  $G''$  выше  $G'$ , т.е. вязкий отклик преобладает над упругим.

Такие жидкости называются вязкоупругими. При малом времени воздействия зацепления в сетке действуют как упругие элементы, поэтому преобладает упругий отклик  $G' > G''$ . Но при увеличении времени воздействия зацепления распутываются, и образец течет – преобладает вязкий отклик  $G' < G''$ . Данные частотные зависимости типичны для растворов переплетенных линейных полимерных цепей, например, высокомолекулярного полиакриламида [304].

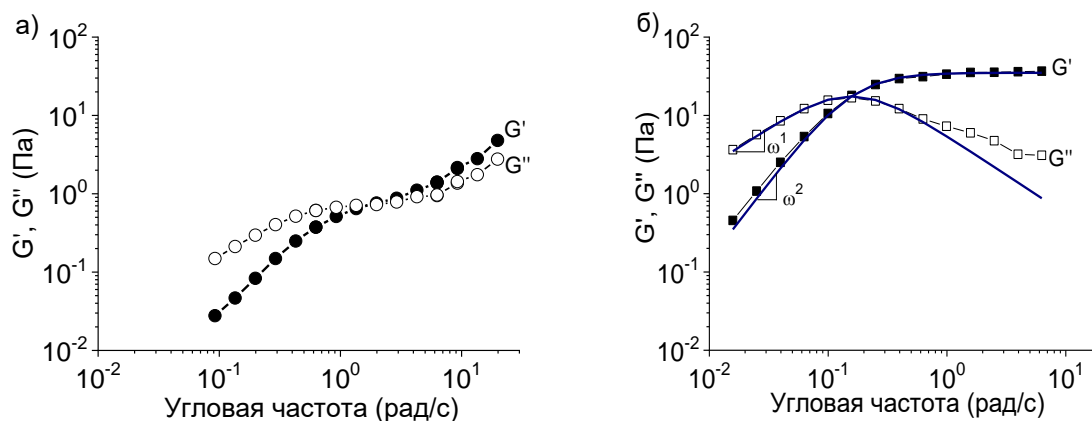


Рисунок 4.5. а,б) Частотные зависимости модуля накопления  $G'$  (закрашенные символы) и модуля потерь  $G''$  (незакрашенные символы) для раствора анионного ПАВ олеата калия концентрации 0,6 вес.% (а) и 2,5 вес.% (б) при 20 °С. Сплошными линиями на рис.4.5б представлена аппроксимация теоретическими зависимостями для простой модели Максвелла вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации. Растворитель: водный раствор KCl концентрации 6 вес.%.

При большей концентрации ПАВ в области «живых» цепей вид частотных зависимостей  $G'$  и  $G''$  меняется (рис.4.5б). В частности, при высоких частотах на зависимости модуля накопления  $G'$  наблюдается плато. А в области низких частот зависимости модуля накопления и потерь возрастают согласно степенным зависимостям  $\sim \omega^2$  и  $\sim \omega^1$  (уравнения 1.5 и 1.6), соответственно, что типично для простой реологической модели Максвелла вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации [116]. На рис.4.5 приведены теоретические зависимости для данной модели. Они хорошо согласуются с экспериментальными данными, особенно в области средних и низких частот. Аналогичное поведение было предсказано теоретически [128,305], его наблюдали экспериментально для растворов «живых» цепей других ПАВ [125,139,306].

Согласно данной модели Максвелла, значение модуля накопления на плато описывает модуль упругости  $G_0$ , а по частоте, при которой модули  $G'$  и  $G''$  оказываются равны, вычисляется единственное время релаксации  $t_{\text{рел}}$ :

$$t_{\text{рел}} = (\omega^*)^{-1} \quad (4.2)$$

Такое относительно простое реологическое поведение связывают с тем, что в режиме «живых» цепей усредняются релаксационные процессы в сетке. Таким образом, при времени воздействия меньше времени релаксации топологические зацепления в сетке действуют как упругие элементы, создавая гелеподобный отклик, при котором модуль накопления не зависит от частоты, поэтому образуется плато модуля упругости.

Итак, показано, что в двух областях концентраций ПАВ растворы олеата калия имеют принципиально разные частотные зависимости модулей  $G'$  и  $G''$ . 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 объясняется изменением соотношения между временем жизни цепей и временем рептации.

**Время релаксации и модуль упругости.** Для области «живых» цепей была получена зависимость времени релаксации от концентрации ПАВ (рис.4.6). Обнаружено, что время релаксации растет с концентрацией ПАВ по степенному закону  $t_{\text{рел}} \sim C^{0,83 \pm 0,05}$  (рис.4.6).

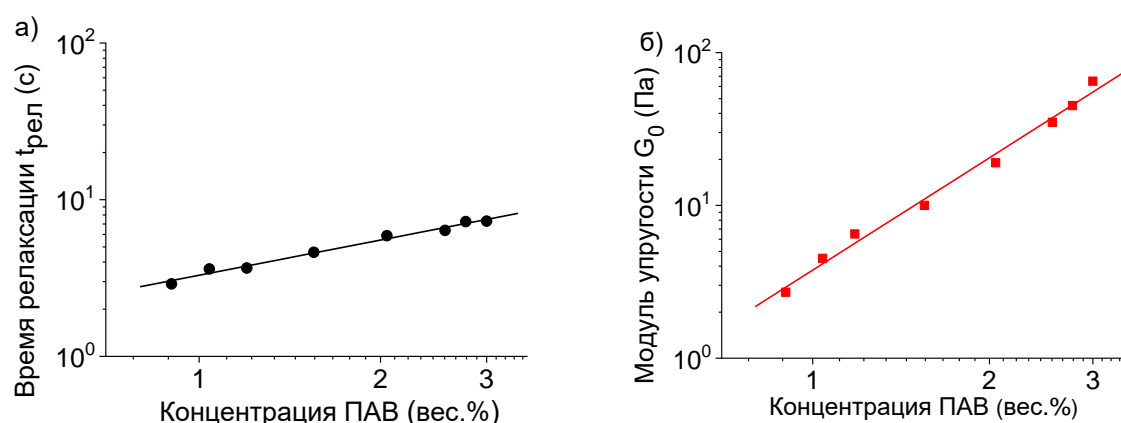


Рисунок 4.6. а,б) Концентрационная зависимость времени релаксации  $t_{\text{рел}}$  (а) и модуля упругости  $G_0$  (б) растворов олеата калия при 20 °С. Растворитель: водный раствор KCl концентрации 6 вес. %.

Увеличение времени релаксации с концентрацией ПАВ согласуется с увеличением средней длины червеобразных мицелл и их количества. Степенная зависимость также хорошо согласуется с теоретическим предсказанием для «живых» цепей, в которых ведущую роль играют процессы обратимого разрыва мицелл [129]:  $t_{\text{рел теор}} \sim C^{0,88}$ . Отметим, что из трех предложенных теоретически типов реакций разрыва мицелл и образования новых связей [129] ((1) конец одной мицеллы присоединяется к месту разрыва другой мицеллы, (2) две мицеллы разрываются в точке зацепления и соединяются друг с другом без образования зацепления, (3) разрыв мицеллы и ее

рекомбинация) именно последний процесс соответствует полученной зависимости. Этот тип обратимого разрыва происходит путем случайного разделения цепи на два участка и последующего их соединения друг с другом.

Получена зависимость модуля упругости от концентрации ПАВ (рис.4.6). Обнаружено, что модуль упругости  $G_0$  возрастает как  $G_0 \sim C^{2,17 \pm 0,11}$ , что близко к теоретически предсказанной зависимости для незаряженных переплетенных червеобразных мицелл:  $G_{0 \text{ теор}} \sim C^{2,25}$  [104]. Стоит отметить, что данная зависимость сначала была получена для *полуразбавленных растворов незаряженных линейных полимерных цепей в хорошем растворителе* [80,138], а потом использована для описания растворов полимероподобных червеобразных мицелл [104]. Возрастание модуля упругости объясняется тем, что при увеличении концентрации ПАВ возрастает количество топологических зацеплений мицелл за счет увеличения их количества (как и в сетке зацеплений полимерных цепей), а не длины мицелл.

Таким образом, модуль упругости и время релаксации растворов олеата калия в области «живых» цепей имеют степенные зависимости от концентрации ПАВ, согласующиеся с теоретически предсказанными зависимостями.

#### 4.1.2. Время жизни и время рептации

Для анализа реологического поведения используют зависимость  $G''$  от  $G'$ , называемую зависимостью Коула-Коула. Согласно модели Максвелла, эта зависимость описывается формулой:

$$(G' - G_0/2)^2 + G''^2 = G_0^2/4 \quad (4.3)$$

поэтому график имеет форму полуокружности. На рис.4.7 представлены нормированные на  $G''_{\text{макс}}$  кривые Коула-Коула. Зависимости близки к идеальной полуокружности в области низких частот, но затем отклоняются от нее. Более того, при высоких частотах модуль потерь начинает возрастать и на зависимостях Коула-Коула образуется минимум. Минимум объясняется переходом к малым временам воздействия, при которых в сетке проявляется Раузовское движение и так называемый «дышащий» режим (breathing mode) [139]. При таком малом времени воздействия отклик сетки определяется релаксационными процессами не совокупности червеобразных мицелл в растворе, а отдельных сегментов мицелл. В этом случае динамические свойства системы определяются флуктуациями длины трубок за счет процессов разрыва и рекомбинации («дышащий» режим), либо локальным Раузовским движением сегментов мицелл, заключённых между соседними зацеплениями, ограничивающими стенки трубки.

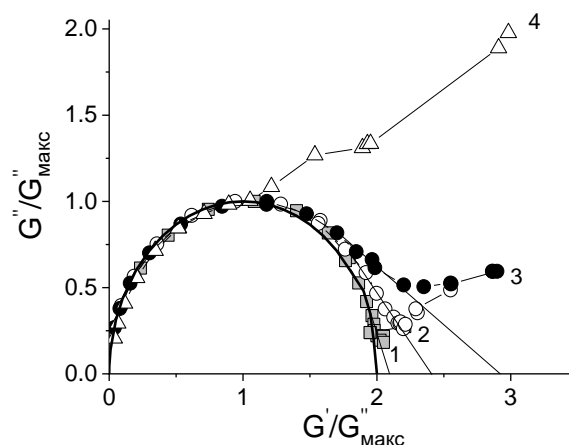


Рисунок 4.7. Нормированные зависимости Коула-Коула для растворов олеата калия разной концентрации: 3 вес.% (1), 2 вес.% (2), 1 вес.% (3), 0,6 вес.% (4) при 20 °С. Прямые линии в области высоких частот соответствуют теоретическим зависимостям с разными соотношениями  $\tau_{жс}/\tau_{rep}$ . Полуокружность соответствует зависимости для простой модели Максвелла вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации. Растворитель: водный раствор KCl концентрации 6 вес.%.

Из рис.4.7 видно, что экспериментальная кривая для большой концентрации ПАВ (3 вес.%) описывается Максвелловской полуокружностью. Это указывает на то, что для данной сетки червеобразных мицелл  $\tau_{жс} \ll \tau_{rep}$  [104,116]. Отклонение от полуокружности наблюдается при уменьшении концентрации олеата калия. Можно предположить, что это связано с уменьшением длины мицелл, в результате чего время жизни мицелл  $\tau_{жс}$  возрастает, и время рептации  $\tau_{rep}$  падает, удаляя систему от ситуации, когда  $\tau_{жс} \ll \tau_{rep}$ .

Как было описано в главе 1.2.1, отношение  $\tau_{жс}/\tau_{rep}$  можно оценить из анализа степени отклонения графиков Коула-Коула от полуокружности в области высоких частот. Данный подход для определения отношения времен был использован для анализа данных, полученных для растворов олеата калия (рис.4.8). Из времени релаксации  $t_{rel}$  (уравнение 4.2) находили произведение времени жизни и времени рептации (уравнение 4.1). Затем из величин отношения  $\tau_{жс}/\tau_{rep}$  и произведения  $\tau_{жс} \cdot \tau_{rep}$  рассчитывали значения  $\tau_{жс}$  и  $\tau_{rep}$ . Полученные данные представлены в табл.4.1. Видно, что при уменьшении концентрации ПАВ время жизни мицелл  $\tau_{жс}$  увеличивается, а время рептации  $\tau_{rep}$  уменьшается так, что система стремится к режиму «неразрывных» цепей, для которых  $\tau_{жс} \gg \tau_{rep}$ . Зависимость времени жизни мицелл  $\tau_{жс}$  от концентрации ПАВ хорошо описывается скейлинговой зависимостью  $\tau_{жс} \sim C^{-0,52 \pm 0,11}$  (рис.4.8а), которая хорошо согласуется с теорией:  $\tau_{жс} \sim 1/\bar{L} \sim C^{-(0,5 \pm 0,6)}$  [104,137].

Табл.4.1. Характерные значения параметров для сетки червеобразных мицелл в полуразбавленных растворах олеата калия при 20 °С. Растворитель: водный раствор KCl концентрации 6 вес.%.

концентрация ПАВ, вес.%	время релаксации, $t_{rel}$ , с	$\tau_{жс}/\tau_{рен}$	время жизни $\tau_{жс}$ , с	время рептации $\tau_{рен}$ , с
0,9	2,90	0,23±0,02	1,40±0,12	6,0±0,6
1,0	3,56	0,13±0,01	1,26±0,11	10,1±0,9
1,2	3,66	0,09±0,01	1,10±0,11	12,2±1,1
1,5	4,41	0,060±0,005	1,05±0,10	18,5±1,7
2,0	5,89	0,026±0,003	0,95±0,08	36±3
2,5	6,30	0,017±0,002	0,82±0,09	49±5
2,8	7,24	0,012±0,001	0,79±0,09	66±6
3,0	7,60	0,009±0,001	0,70±0,08	83±8

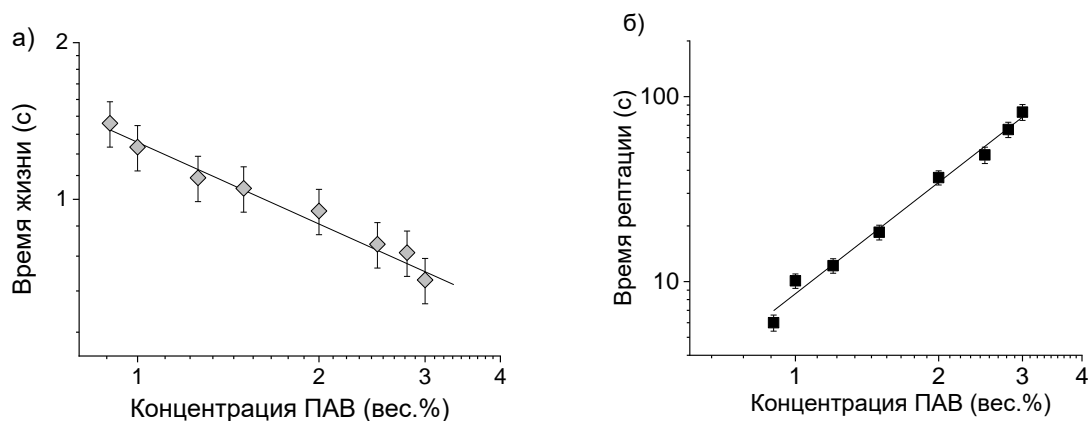


Рисунок 4.8. а,б) Зависимость времени жизни мицелл  $\tau_{жс}$  (а) и времени рептации  $\tau_{рен}$  (б) от концентрации олеата калия при 20 °С. Растворитель: водный раствор KCl концентрации 6 вес.%.

Таким образом для полуразбавленных растворов червеобразных мицелл олеата калия впервые получены закономерности изменения времени жизни и рептации с концентрацией ПАВ. Из анализа зависимостей Коула-Коула были оценены значения времени жизни и времени рептации и получены их концентрационные зависимости. Показано, что при низких концентрациях ПАВ  $\tau_{жс} \gg \tau_{рен}$ , что соответствует режиму «неразрывных» цепей. По мере

увеличения концентрации ПАВ соотношение  $\tau_{ж}/\tau_{pen}$  уменьшается, и система стремится к режиму «живых» цепей ( $\tau_{ж} \ll \tau_{pen}$ ), что согласуется с увеличением длины мицелл.

### 4.1.3. Структура

**Локальная структура и гибкость мицелл.** Для исследования структуры червеобразных мицелл в полуразбавленных растворах использовали метод МУРН. Для увеличения контраста в качестве растворителя использовали дейтерированную воду  $D_2O$ . На рис.4.9 представлены кривые рассеяния растворов ПАВ при разных концентрациях, причем на оси ординат приведена интенсивность рассеяния, нормированная на концентрацию ПАВ. Значение вектора рассеяния  $q$  обратно пропорционально размеру рассеивающих объектов, поэтому разные участки кривой необходимо соотносить со структурой червеобразных мицелл на разном масштабе. Рассмотрим область высоких значений  $q$ . В этой области интенсивность рассеяния убывает как  $I \sim q^{-4}$ . Это указывает на то, что граница раздела фаз резкая [103]. В нашем случае граница раздела фаз, имеющих разную плотность рассеяния, — это поверхность червеобразной мицеллы. Это означает, что молекулы в мицелле плотно упакованы так, что вода практически не проникает в мицеллу.

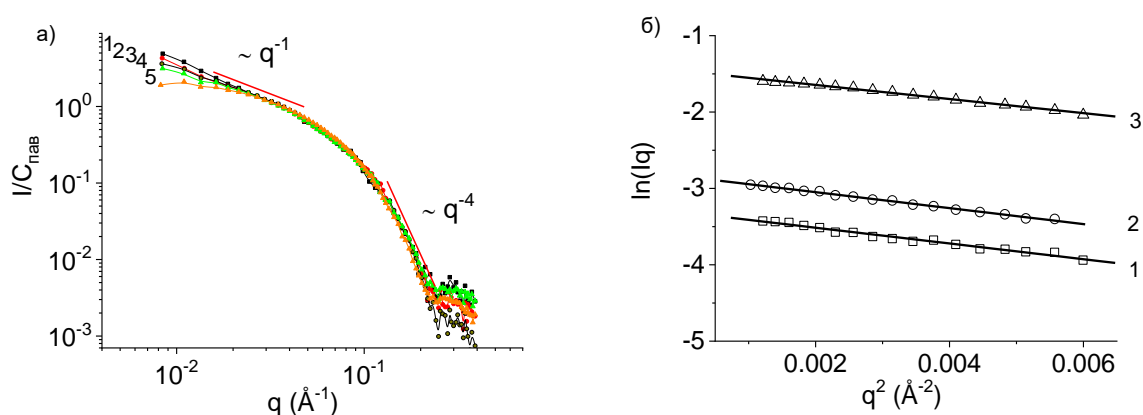


Рисунок 4.9. а) Приведенные кривые МУРН растворов олеата калия при разных концентрациях: 1 – 0,5 вес.%, 2 – 0,6 вес.%, 3 – 0,7 вес.%, 4 – 2 вес.%, 5 – 3 вес.% при 20 °С. б) Кривые МУРН в координатах Гинье для растворов олеата калия концентраций 0,6 вес.% (1) 2 вес.% (2) и 3 вес.% (3) при 20 °С. Растворитель: раствор KCl концентрации 6 вес.% в дейтерированной воде.

Из рис.4.9 видно, что при низких  $q$  кривые аппроксимируются степенной зависимостью  $I \sim q^{-1}$ , которая указывает на присутствие в растворах цилиндрических мицелл ПАВ [93,103,307]. Кривые при разных концентрациях совпадают друг с другом, что свидетельствует о том, что локальная цилиндрическая структура мицелл остается неизменной. Расхождения кривых наблюдаются при более низких  $q$ . Оно мало в случае растворов низкой концентрации. При повышении концентрации ПАВ интенсивность при малых  $q$  уменьшается. Это можно объяснить

тем, что при повышении концентрации возрастают межмицеллярные взаимодействия переплетенных мицелл (структурный фактор), уменьшающие интенсивность при малых векторах рассеяния [158,308,309].

Далее рассмотрим область средних значений  $q$ , соответствующих локальной структуре мицелл. Если предположить наличие объектов с одним выраженным масштабом, таких, как стержнеподобные объекты, то для данных  $q$  строят зависимость в координатах  $\ln(Iq)$  от  $q^2$  [95,153,155]. Из наклона зависимости определяют значение радиуса инерции (см. главу 1.2.1). Если объекты представляют собой однородные цилиндры, то из величины радиуса инерции определяют радиус поперечного сечения:

$$R = R_{ин} \cdot \sqrt{2} \quad (4.4)$$

Табл.4.2. Радиус инерции и радиус поперечного сечения червеобразных мицелл в растворах олеата калия при 20 °С, определенный из анализа данных МУРН. Растворитель: раствор KCl концентрации 6 вес.% в дейтерированной воде.

Концентрация ПАВ, вес.%	Радиус инерции $R_{ин}$ , Å	Радиус поперечного сечения $R$ , Å
0,5	14,9±0,6	21,1±0,9
0,6	14,4±0,7	20,3±1,0
0,7	14,5±0,7	20,6±1,0
2	14,5±0,8	20,5±1,1
3	13,6±0,1	19,2±1,6

Мы определили поперечные размеры цилиндрических мицелл, представленные в табл.4.2. Видно, что радиус поперечного сечения червеобразных мицелл ПАВ в широком диапазоне концентраций близок к 20 Å. Этот результат согласуется с геометрией цилиндрической мицеллы, поперечное сечение которой представляет собой окружность, образованную молекулами ПАВ, так как длина вытянутого акильного хвоста олеата калия 19 Å [310]. Некоторое уменьшение значений радиуса при большой концентрации ПАВ может быть результатом уменьшения



интенсивности рассеяния в данной области  $q$  за счет вклада структурного фактора, как было отмечено выше.

Таким образом, показано, что в широком диапазоне концентраций ПАВ мицеллы имеют одинаковую локальную цилиндрическую форму. Значение радиуса поперечного сечения червеобразных мицелл близко к длине молекулы ПАВ олеата калия, что согласуется со структурой цилиндрической мицеллы ПАВ.

Одним из важных параметров, который можно оценить из кривых МУРН, является персистентная длина, которая, как и в случае полимеров, характеризует гибкость цепи [159]. Гибкость мицеллы обусловлена тепловыми колебаниями составляющих ее молекул. Персистентную длину мицелл можно оценить по формуле [102,311]:

$$l_p q^* = 1,91 \quad (4.5)$$

используя величину вектора рассеяния  $q^*$ , при которой наблюдается изменение наклона степенной зависимости интенсивности. Интенсивность рассеяния от прямолинейного участка мицеллы характеризуется областью  $q^{-1}$ , а от объекта более крупного масштаба – клубка гибкой мицеллы – более высоким показателем степени. На рис.4.10а приведены кривые рассеяния растворов ПАВ при относительно невысоких концентрациях, где вклад структурного фактора от взаимодействия мицелл мал или отсутствует. В области малых векторов рассеяния наблюдается возрастание интенсивности.

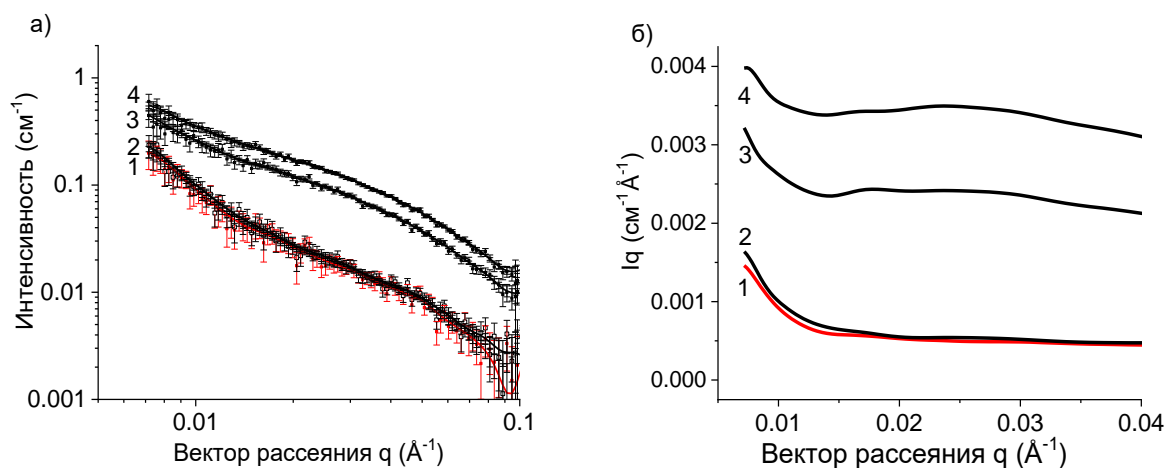


Рисунок 4.10. а,б) Зависимости интенсивности рассеяния от вектора рассеяния (а) и кривые рассеяния в координатах Хольтцера  $Iq(q)$  (б) для растворов олеата калия концентрации 0,11 вес.% (1), 0,13 вес.% (2), 0,19 вес.% (3), 0,34 вес.% (4) при 20 °С. На рисунке б) приведены линии по усредненным данным для визуализации перехода от горизонтального участка к увеличению интенсивности при низких значениях вектора рассеяния. Растворитель: раствор KCl концентрации 6 вес.% в дейтерированной воде.

Зависимости были перестроены в координатах Хольцера  $Iq(q)$  (рис.4.10б), которые используются для оценки значения  $q^*$ . Полученные значения персистентной длины были построены в зависимости от концентрации ПАВ (рис.4.11). Значения согласуются с литературными данными, согласно которым персистентная длина незаряженных мицелл анионных и катионных ПАВ (при условии экранирования отталкивания гидрофильных головок на поверхности мицелл) составляет 15-30 нм [102,103]. Принимая во внимание наблюдаемое уменьшение интенсивности рассеяния в области малых  $q$  при высоких концентрациях ПАВ можно предположить, что при низких концентрациях ПАВ оценка персистентной длины является более точной [159]. Значит, при экстраполяции значений к нулевой концентрации (рис.4.11) можно получить истинное значение персистентной длины червеобразных мицелл ПАВ олеата калия равное  $13,4 \pm 0,4$  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 полимеров являются *гибкими цепями* [131]. При этом они характеризуются персистентным механизмом гибкости, т.е. накоплением отклонений от прямого направления из-за тепловых флуктуаций вдоль цепи. Такой механизм гибкости встречается, например, у двойных спиралей ДНК, чья гибкость довольно сильно ограничена поперечными связями. Цепи с таким механизмом гибкости называют «червеобразными цепями», а в англоязычной литературе также полугибкими цепями [117,127,312].

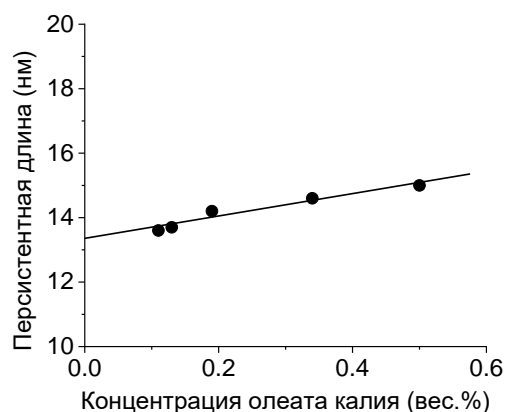


Рисунок 4.11. Зависимость эффективной персистентной длины червеобразных мицелл олеата калия от концентрации ПАВ при 20 °С. Растворитель: раствор KCl концентрации 6 вес.% в дейтерированной воде.

Таким образом, была численно охарактеризована структура червеобразных мицелл олеата калия ПАВ и их персистентная длина. Толщина мицелл соответствует длине молекулы ПАВ, а персистентная длина соответствует результатам, полученным в литературе для незаряженных

червеобразных мицелл катионных ПАВ, т.е. при условии сильного экранирования отталкивания на поверхности мицелл. Поскольку контурная длина червеобразных мицелл превышает масштабы объектов, которые можно анализировать методом МУРН, ее оценили с помощью анализа реологических данных.

**Контурная длина мицелл и структура сетки.** Для области «живых» цепей контурная длина мицелл была оценена с помощью анализа реологических данных [116,132]. В литературе различают два типа червеобразных мицелл: линейные и разветвленные. При анализе зависимости свойств растворов от количества соли было показано, при 6 вес.% KCl наблюдается максимум вязкости, что соответствует линейным червеобразным мицеллам [119,174]. Но при изменении концентрации ПАВ мицеллы могут становиться разветвленными [102,119,174]. О наличии разветвленных мицелл можно судить по зависимости отношения минимума модуля потерь  $G''_{\min}$  и модуля упругости  $G_0$  от концентрации ПАВ [116,132,153] (рис.4.12).

Как показано в литературе [102,116], для линейных мицелл отношение модулей  $G''_{\min}/G_0$  падает с концентрацией как  $C^{-1,75}$ , но для разветвленных мицелл – как  $C^{-0,75}$ . Для исследуемых растворов олеата калия данная зависимость представлена на рис.4.12б. Зависимость описывается соотношением  $G''_{\min}/G_0 \sim C^{-1,51}$ , что указывает на образование линейных червеобразных мицелл.

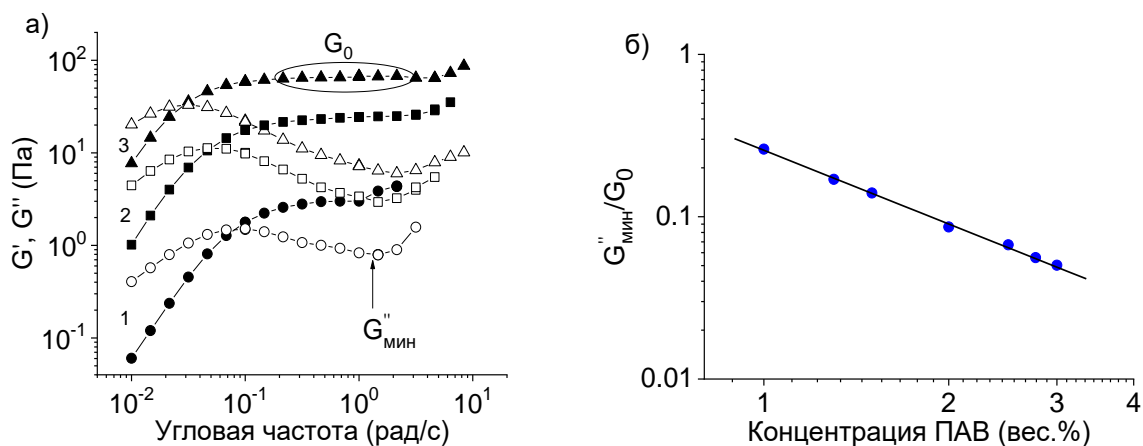


Рисунок 4.12. а) Частотные зависимости модуля накопления  $G'$  (закрашенные символы) и модуля потерь  $G''$  (незакрашенные символы) для растворов олеата калия разной концентрации: 1 вес.% (1), 2 вес.% (2), 3 вес.% (3). б) Концентрационная зависимость отношения модулей  $G''_{\min}/G_0$  для растворов олеата калия при 20 °С. Растворитель: водный раствор 6 вес.% KCl.

Для линейных червеобразных мицелл контурная длина была оценена из отношения значений модуля упругости  $G_0$  и минимума модуля потерь  $G''_{\min}$  согласно широко используемой методике Гранека и Кейтса [93,116,128] (см.1.2.1). Отношение равно отношению средней контурной длины

мицелл  $\bar{L}$  к длине участка мицеллы между двумя соседними зацеплениями в сетке  $l_e$  (I.9), т.е. количеству зацеплений, приходящихся на одну мицеллу средней длины:

$$\frac{\bar{L}}{l_e} \approx \frac{G_0}{G''_{\text{мин}}} \quad (4.6)$$

Длину участка мицеллы между двумя зацеплениями  $l_e$  можно определить следующим образом [102,116]:

$$l_e = \left( \frac{kT}{l_p^{6/5} G_0} \right)^{5/9} \quad (4.7)$$

Она связана с корреляционной длиной и модулем упругости сетки. Корреляционную длину  $\xi$  вычисляли по формуле [102,132]:

$$\xi = \left( \frac{kT}{G_0} \right)^{1/3} \quad (4.8)$$

Вычисленные значения корреляционной длины (сотки нанометров) и длины между зацеплениями (десятки нанометров) представлены на рис.4.13а. Обе величины уменьшаются с концентрацией ПАВ, что означает увеличение плотности зацеплений в сетке и хорошо согласуется с увеличением модуля упругости.

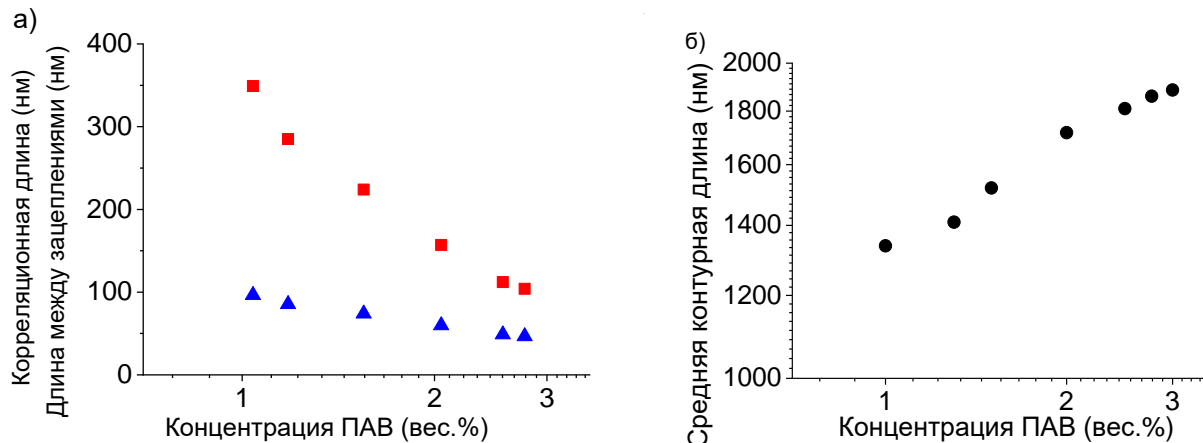


Рисунок 4.13. (а) Зависимость корреляционной длины  $\xi$  (треугольники), контурной длины участка мицеллы между двумя соседними зацеплениями  $l_e$  (квадраты) и (б) средней контурной длины червеобразных мицелл  $\bar{L}$  (круги) от концентрации олеата калия в растворе при 20 °С. Растворитель: водный раствор КСl концентрации 6 вес.%.

С помощью указанного подхода была вычислена средняя контурная длина  $\bar{L}$ . Она достигает 2 мкм (рис.4.13б). Мицеллы становятся длиннее с концентрацией ПАВ, как было показано выше. Длина мицелл растет за счет увеличения доли центральной цилиндрической части мицелл, где

молекулы плотно упакованы и уменьшения доли концевых полусферических частей. Ранее подобные закономерности и образование мицелл микронной длины были показаны для растворов катионных ПАВ и смеси катионного и анионного ПАВ [93,116].

Таким образом, были подробно изучены закономерности изменения реологических свойств растворов олеата калия и структуры мицелл и сетки от концентрации ПАВ. Впервые для анионного ПАВ обнаружено два реологических режима в области полуразбавленных растворов, один из которых соответствует «неразрывным» цепям, не успевающим разорваться за время рептации, т.е. проявляющих свойства сетки переплетенных полимерных цепей, а другой соответствует «живым» цепям, где учитывается процесс многократного разрыва и рекомбинации мицелл в процессе рептации. Показано, что причиной этого является рост средней длины мицелл, которая достигает 2 микрометров.

#### 4.1.4. Влияние температуры

Исследовано влияние температуры на свойства и структуру растворов олеата калия.

**Реологические свойства.** На рис.4.14а представлены концентрационные зависимости вязкости  $\eta_0$  растворов олеата калия при 20 и 60 °С. Видно, что во всем диапазоне концентраций вязкость растворов ПАВ при 60 °С ниже, чем при 20 °С. При повышенной температуре обнаружено две степенные зависимости в области полуразбавленных растворов с показателями степени  $3,6 \pm 0,3$  и  $1,5 \pm 0,2$ . Наклон в первой области при 60 °С соответствует режиму «живых» цепей, хотя при 20 °С первая область соответствовала режиму «неразрывных» цепей. Это может быть связано с тем, что при увеличении температуры уменьшается время жизни мицелл согласно теоретическому представлению Кейтса

$$\tau_{\text{ж}} = \frac{1}{k_1 L} \quad (4.9)$$

где  $k_1$  – вероятность разрыва фрагмента единичной длины червеобразной мицеллы в единицу времени, которая растет с температурой [136]. Уменьшение времени жизни может привести к изменению соотношения с временем рептации в сторону режима «живых» цепей. Данное соотношение при высокой температуре будет исследовано отдельно.

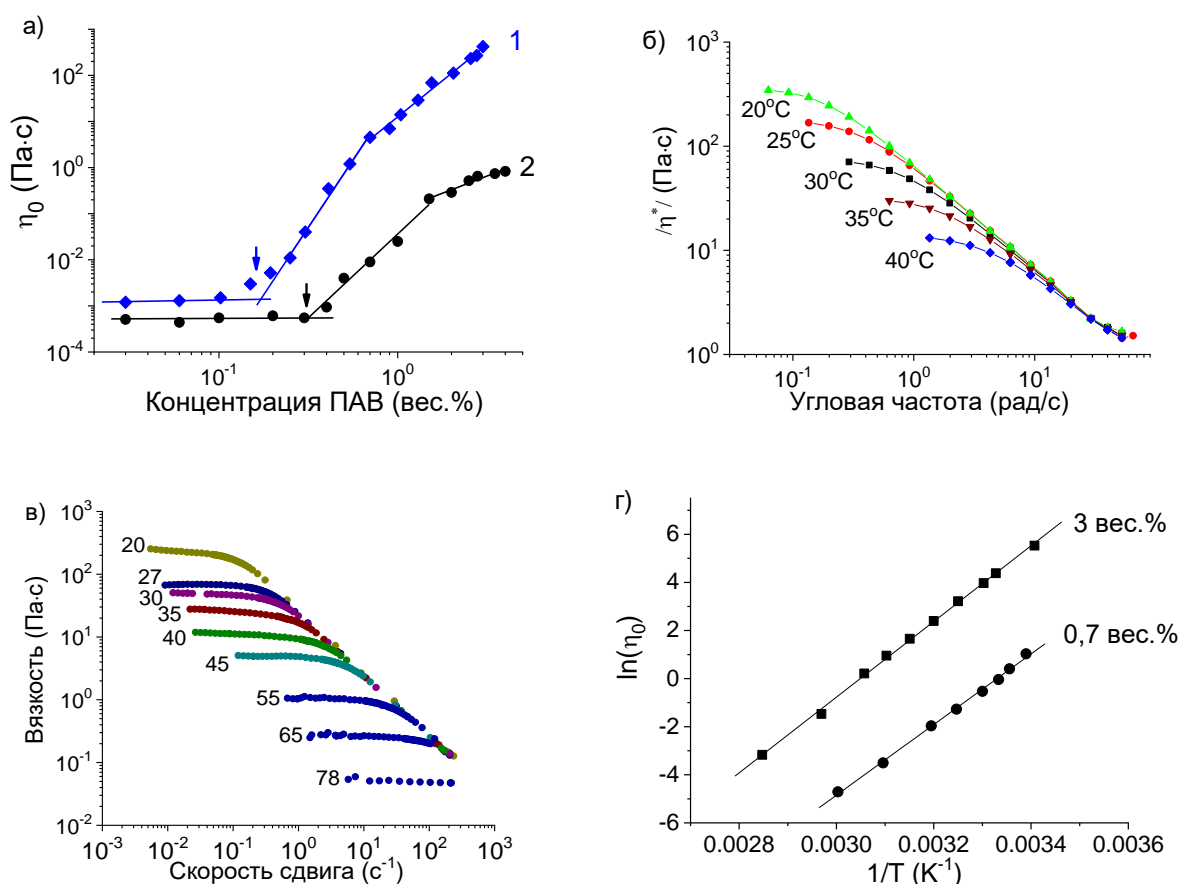


Рисунок 4.14. а) Концентрационные зависимости вязкости  $\eta_0$  растворов олеата калия при 20 °С (1) и 60 °С (2). Стрелками обозначены концентрации  $C^*$  перехода от разбавленного к полуразбавленному раствору. б) Зависимость модуля комплексной вязкости от угловой частоты для 0,7 вес.-%-ного раствора ПАВ олеата калия при разных температурах, указанных на графике. в) Зависимость вязкости от скорости сдвига для 3 вес.-%-ного раствора олеата калия при разных температурах, указанных на графике. г) Зависимости вязкости на плато от температуры при разных концентрациях олеата калия: 0,7 вес.-% (круги) и 3 вес.-% (квадраты), построенные в Аррениусовских координатах. Растворитель: водный раствор KCl концентрации 6 вес.-%.

Вторая область полуразбавленных растворов со слабой зависимостью вязкости от концентрации ПАВ  $\eta_0 \sim C^{1,5 \pm 0,2}$  может быть связана с образованием разветвленных мицелл [123,135,313]. Похожие степенные зависимости для растворов червеобразных мицелл катионных ПАВ (2,4 [116], 1 [123]) были получены ранее при относительно большой концентрации соли и объяснялись образованием слабо разветвленных мицелл. Возникновение небольшого числа разветвлений еще не приводит к падению вязкости и времени релаксации, но уже уменьшает рост вязкости. Увеличение выгодности образования точек ветвления при нагревании было ранее предположено в некоторых работах [95,162]. Согласно теоретическим представлениям Кейтса с соавторами [112], образование точек ветвления энтропийно выгодно, поскольку это увеличивает число возможных конформаций сетки, а с повышением температуры влияние энтропии

возрастает. Таким образом, можно полагать, что нагревание растворов линейных «живых» цепей анионного ПАВ олеата калия достаточно большой концентрации приводит к образованию слабо разветвлённых червеобразных мицелл.

Падение вязкости  $\eta_0$  с температурой при фиксированной концентрации олеата калия показано на рис.4.14б,в для растворов из первого и второго концентрационных режимов. Видно, что при нагревании вязкость раствора падает на порядки в обоих случаях. Важно отметить, что нагревание влияет и на концентрацию перехода от разбавленных к полуразбавленным растворам  $C^*$  (рис.4.14а): при нагревании величина  $C^*$  становится больше, т.е. необходимо большее количество молекул олеата калия для образования полуразбавленного раствора, поскольку мицеллы более короткие.

Температурные зависимости вязкости растворов были построены в Аррениусовских координатах (рис.4.14г). Из наклона прямых были определены величины энергии активации вязкого течения  $E_a$ :

$$\eta_0 = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.10)$$

где  $A$  – коэффициент,  $R$  – газовая постоянная. Обнаружено, что энергия активации  $E_a$ , т.е. энергия, необходимая для начала вязкого течения, в растворах олеата калия не зависит от концентрации в пределах погрешности измерений и составляет для 3 вес.% ПАВ  $124 \pm 3$  кДж/моль, для 0,7 вес.% ПАВ  $121 \pm 2$  кДж/моль или  $\sim 60$  кТ. Данные значения хорошо согласуются со значениями, полученными для растворов червеобразных мицелл катионных ПАВ (92-187 кДж/моль) [77,102,104,313,314].

Получены частотные зависимости модулей накопления и потерь для раствора олеата калия концентрации 3 вес.% при разных температурах (рис.4.15). Видно, что в некотором интервале температур значение модуля накопления на плато (модуль упругости)  $G_0$  остается неизменным. Это указывает на то, что число зацеплений в сетке, а, значит, и длина цепей между соседними зацеплениями  $l_e$  не изменяются. Данный эффект объясняется тем, что при уменьшении длины мицелл увеличивается их число, и в плотной сетке зацеплений эти два процесса компенсируют друг друга, сохраняя плотность зацеплений в сетке. При температурах выше  $45^\circ\text{C}$  пропадает плато модуля накопления и значения модулей уменьшаются даже при высоких частотах. Это указывает на уменьшение количества зацеплений, что может быть связано с тем, что часть мицелл становится короче длины между зацеплениями в сетке ( $l_e$ ). В то же время нагревание приводит к уменьшению времени релаксации (рис.4.15в). Это объясняется уменьшением длины мицелл и ускорением диффузии мицелл в сетке. Образование ветвлений мицелл,

предположенное выше, также может быть одной из причин уменьшения времени релаксации и вязкости при нагревании. Подобное изменение реологических свойств наблюдали ранее при нагревании растворов червеобразных мицелл катионных ПАВ [120,125,314].

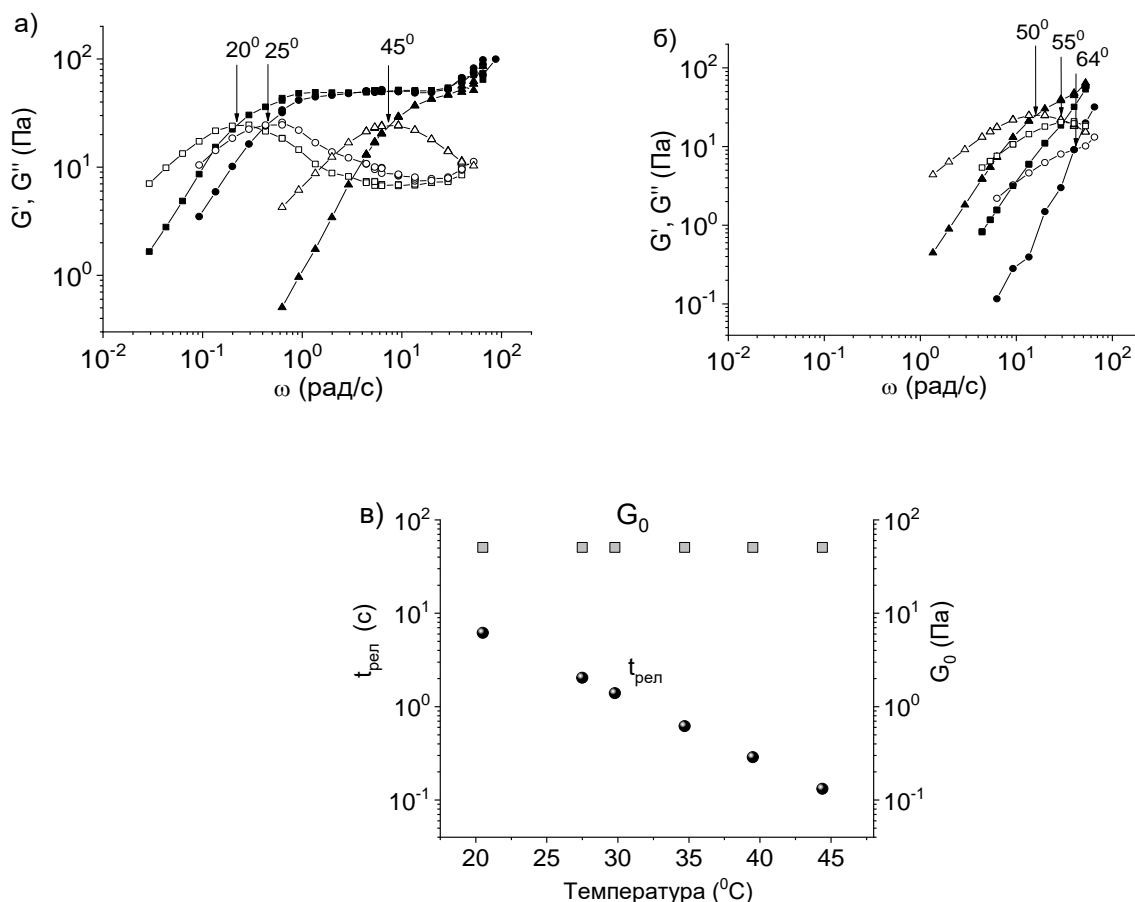


Рисунок 4.15. Частотные зависимости модуля накопления (закрашенные символы) и модуля потерь (незакрашенные символы) 3 вес.% раствора олеата калия при разных температурах: (а) 20 – квадраты, 25 – круги, 45 – треугольники, (б) 50 – треугольники, 55 – круги, 64 °С – квадраты. (в) Температурная зависимость времени релаксации  $t_{rel}$  (круги) и модуля упругости  $G_0$  (квадраты). Растворитель: водный раствор KCl концентрации 6 вес.%.

Таким образом, обнаружено, что при нагревании растворов олеата калия модуль упругости не меняется в некотором диапазоне температур, т.е. плотность сетки не меняется, но вязкость и время релаксации растворов падают на порядки, что объясняется уменьшением средней длины мицелл и одновременно увеличением их количества. Энергия активации вязкого течения для растворов переплетенных мицелл олеата калия не зависит от концентрации и ее значения сравнимы со значениями для растворов катионных ПАВ. При более высоких температурах значения модулей падают даже при высоких частотах, указывая на разрушение сетки зацеплений,



что объясняется уменьшением длины мицелл до размеров, при которых образование сетки зацеплений становится невозможным.

**Время жизни и время рептации.** На основе полученных частотных зависимостей модулей были построены и проанализированы зависимости Коула-Коула для определения изменения времени жизни  $\tau_{жс}$  и времени рептации  $\tau_{рен}$  мицелл (рис.4.16.). При температуре 20 °С кривая близка к максвелловской полуокружности. При увеличении температуры до 40 °С кривые отклоняются от полуокружности в области высоких частот. Согласно описанному выше подходу, из степени отклонения от полуокружности были оценены значения времени жизни  $\tau_{жс}$  и времени рептации  $\tau_{рен}$ . Они приведены в табл.4.3.

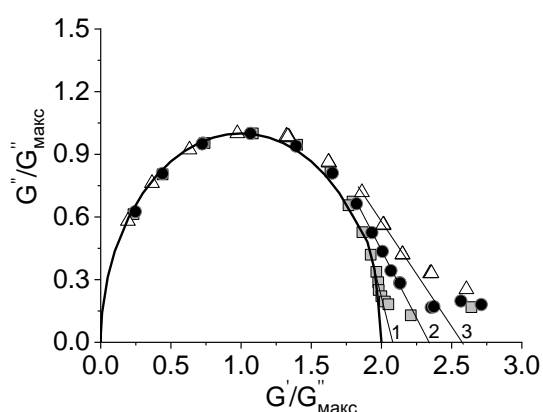


Рисунок 4.16. Нормированные зависимости Коула-Коула для раствора олеата калия концентрации 3 вес.% при разных температурах: 20 (1), 30 (2), 40 °С (3). Линия полуокружности описывает идеальное максвелловское поведение вязкоупругого раствора в пределе  $\tau_{жс} \ll \tau_{рен}$ . Прямые линии в области высоких частот соответствуют теоретическим зависимостям с разными соотношениями  $\tau_{жс}/\tau_{рен}$ . Растворитель: водный раствор KCl концентрации 6 вес.%.

Видно, что при нагревании уменьшается как время жизни  $\tau_{жс}$ , так и время рептации  $\tau_{рен}$ . Можно предположить, что время жизни уменьшается за счет увеличения коэффициента вероятности разрыва мицеллы. Этот эффект сильнее, чем увеличение времени жизни при уменьшения длины мицелл. Время рептации падает за счет уменьшения средней длины мицелл. При этом время жизни остается меньше времени рептации, хотя мицеллы стали короче, и возможно, стали частично разветвленными.

Табл.4.3. Характерные времена процессов релаксации в полуразбавленных растворах 3 вес.%-ного раствора олеата калия при разных температурах. Растворитель: водный раствор KCl концентрации 6 вес.%.

Температура, °C	Время релаксации $t_{рел}, c$	$\tau_{ж}/\tau_{рен}$	Время жизни $\tau_{ж}, c$	Время рептации $\tau_{рен}, c$
20	7,6	0,009±0,001	0,70±0,08	83±8
25	3,7	0,016±0,001	0,46±0,05	29±3
30	1,7	0,036±0,003	0,33±0,03	9±1
35	0,8	0,063±0,005	0,20±0,02	3,2±0,2
40	0,25	0,09±0,01	0,07±0,01	0,9±0,1

**Контурная длина.** Согласно описанному выше методу анализа реологических данных, была получена температурная зависимость средней длины червеобразных мицелл  $\bar{L}$  (рис.4.17а). Показано, что при нагревании от 20 до 45 °C длина  $\bar{L}$  падает в два раза. На рис.4.17а мы экстраполировали зависимость  $\bar{L}(T)$  до высоких температур и показали, что при температурах выше 70 °C длина мицелл станет короче расстояния между зацеплениями, определяемого из величины  $G_0$ , т.е. сетка разрушается (рис.4.17а,в). Действительно из рис.4.14в видно, что в этих условиях вязкость раствора близка к вязкости воды.

Согласно формуле Кейтса,

$$\bar{L} \sim C^{0,6} \exp\left(\frac{E_{раз}}{2kT}\right) \quad (4.11)$$

контурная длина мицелл зависит как от температуры, так и от значения энергии разрыва мицелл  $E_{раз}$ . Значение энергии разрыва для мицелл олеата калия было получено из температурной зависимости длины мицелл, построенной в координатах Аррениуса (рис.4.17б). Она составляет  $62 \pm 11$  кДж/моль (24 кТ), что хорошо согласуется с литературными данными для растворов червеобразных мицелл катионных ПАВ (42-160 кДж/моль) [120,136,313]. Можно утверждать, что значение  $E_{раз}$  достаточно высокое, чтобы молекулы олеата калия образовывали длинные червеобразные мицеллы.

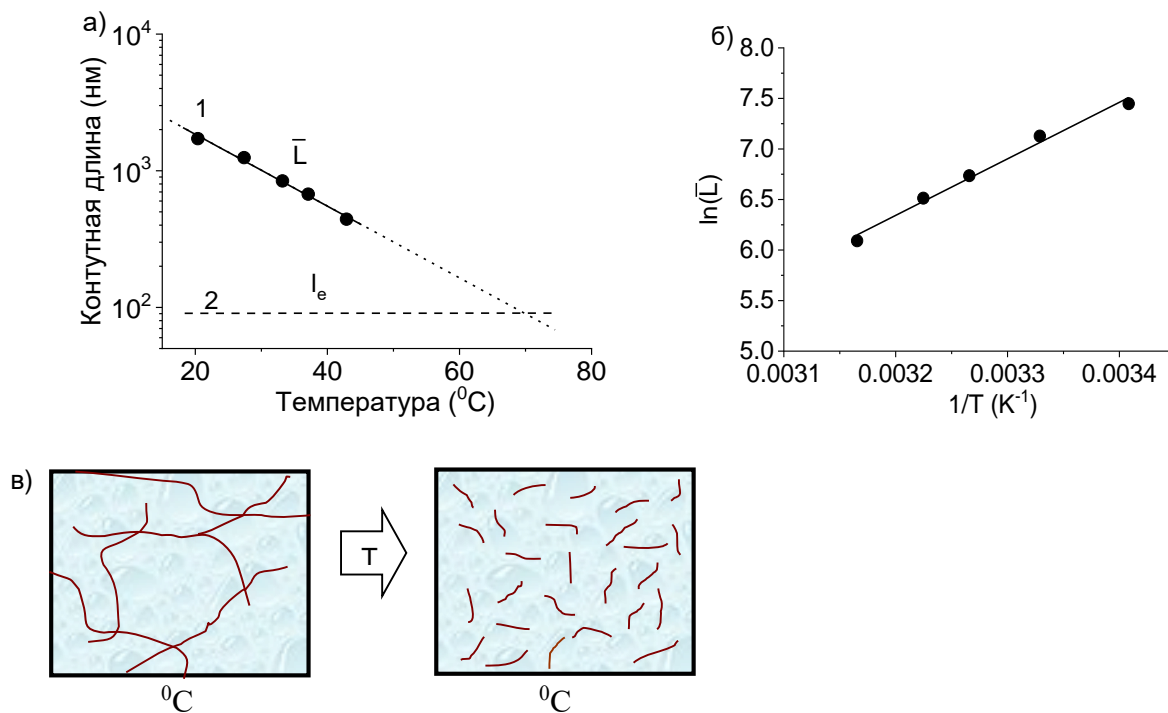


Рисунок 4.17. а) Температурная зависимость средней контурной длины мицелл  $\bar{L}$  (1) в растворе олеата калия концентрации 3 вес.%. Линией (2) обозначена длина мицелл между двумя соседними зацеплениями в сетке. б) Зависимость логарифма контурной длины от обратной величины абсолютной температуры. в) Схема разрушения сетки переплетенных мицелл при уменьшении средней длины при нагревании. Растворитель: водный раствор KCl концентрации 6 вес.%.

Отметим, что вязкость растворов олеата калия при  $60^{\circ}\text{C}$  ниже  $1 \text{ Па}\cdot\text{с}$  даже при самых больших исследованных концентрациях (рис.4.14а), значения модулей накопления и потерь тоже низкие (рис.4.15). Отметим, что при  $60^{\circ}\text{C}$  степенные зависимости вязкости от концентрации ПАВ гораздо ниже, чем при  $20^{\circ}\text{C}$ . Таким образом при нагревании полуразбавленных растворов червеобразных мицелл значения реологических свойств сильно уменьшаются за счет того, что мицеллы становятся короче и возможно появление ветвлений, что ограничивает их использование в качестве загустителей при повышенных температурах.

#### 4.1.5. Восприимчивость к углеводородам

**Вязкость.** При невысоких температурах растворы червеобразных мицелл ПАВ широко используются как загустители в технологии гидроразрыва пласта вместо полимеров, так как обладают уникальным свойством восприимчивости к низкомолекулярным углеводородам [315]. Восприимчивостью растворов червеобразных мицелл ПАВ к низкомолекулярным углеводородам называют значительное изменение их реологических свойств при добавке углеводородов [150]. Таким образом, при смешивании раствора ПАВ с нефтью раствор теряет

вязкоупругие свойства и переходит в состояние низковязкой жидкости. *Изменение структуры червеобразных мицелл при смешивании с низкомолекулярными углеводородами, аналогами нефти, ранее не исследовали.*

Для исследования влияния углеводородов в водный раствор олеата калия объемом 3 мл добавляли 1 мл н-додекана и перемешивали. В течение суток образец разделялся на две фазы: верхнюю фазу, в которой находился избыток н-додекана (плотность н-додекана  $0,75 \text{ г/см}^3$ , что ниже плотности водного раствора ПАВ), и нижнюю фазу, содержащую раствор олеата калия, солюбилизировавший н-додекан. Н-додекан практически не растворяется в воде (растворимость менее 0.1 вес.%), и его стабилизация обеспечивается его проникновением в гидрофобные ядра мицелл. Исследовали свойства нижней фазы – раствора ПАВ после солюбилизации н-додекана. На рис.4.18 приведены зависимости вязкости от напряжения сдвига для растворов, содержащих 0,3 и 0,4 вес.% олеата калия до и после добавления н-додекана. Видно, что после добавления н-додекана вязкость раствора падает на 4–5 порядков до вязкости воды, и раствор переходит в состояние ньютоновской жидкости. Такие растворы не проявляют упругие свойства.

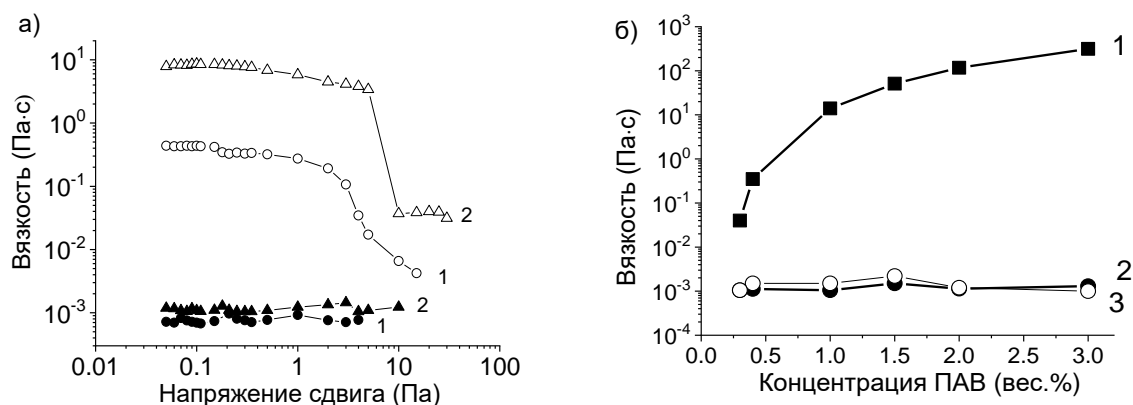


Рисунок 4.18. а) Зависимости вязкости от напряжения сдвига для растворов олеата калия концентрации 0,3 вес.% (1) и 0,4 вес.% (2) до (незакрашенные символы) и после (закрашенные символы) добавления н-додекана в избытке при  $20^\circ\text{C}$ . б) Концентрационные зависимости вязкости растворов ПАВ олеата калия до (1) и после добавления н-додекана (2) и н-гептана (3) в избытке при  $20^\circ\text{C}$ . Растворитель: водный раствор KCl концентрации 6 вес.%.

На рис.4.18 показано изменение вязкости растворов олеата калия растворов разной концентрации при добавлении н-додекана и н-гептана. Видно, что во всех случаях вязкость растворов падает на 4–6 порядков до значений, близких к вязкости воды, что указывает на разрушение сетки червеобразных мицелл ПАВ. Аналогичное падение вязкости было показано [150] при добавлении н-гексана в раствор червеобразных мицелл катионного ПАВ. Отмечено, что оно сопровождается понижением энергии разрыва мицелл, что указывает на уменьшение

средней длины мицелл. Однако структурных исследований проведено не было. Они были впервые проведены в нашей работе.

**Изменение формы мицелл.** Для анализа структуры растворов до и после добавления углеводорода был использован метод МУРН. Получены кривые рассеяния от растворов 0,5 вес.% и 3 вес.% олеата калия, соответствующих режимам «неразрывных» и «живых» цепей до и после добавления н-додекана (рис.4.19). В обоих случаях при добавлении углеводорода форма кривой рассеяния сильно изменяется.

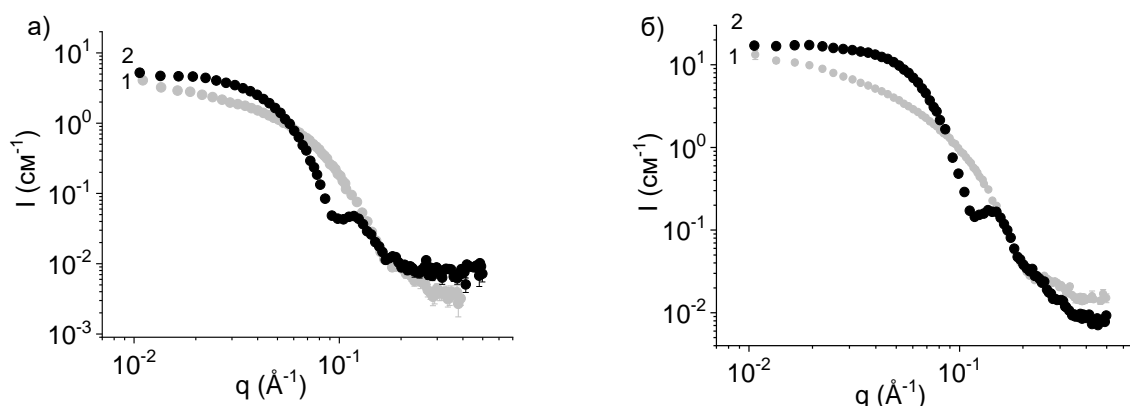


Рисунок 4.19. Кривые МУРН для растворов олеата калия 0,5 вес.% (а) и 3 вес.% (б) до (1) и после (2) добавления избытка н-додекана при 20 °С. Растворитель: раствор KCl концентрации 6 вес.% в дейтерированной воде.

Для растворов до добавления углеводорода кривые рассеяния были описаны выше. Они указывают на образование в растворе червеобразных мицелл ПАВ. После добавления углеводорода экспериментальные данные хорошо ложатся на прямую линию в координатах Гинье для шарообразных объектов  $\ln(I)$  от  $q^2$  (рис.4.20). Из угла наклона прямой был вычислен радиус инерции  $R_{ин} = 28,7 \pm 0,1$  Å. Если объекты - однородные шары, то их радиус вычисляется по формуле

$$R = R_{ин} \cdot \sqrt{5/3} \quad (4.12)$$

Полученные данным способом размеры объектов в растворах олеата калия после добавления углеводорода представлены в табл.4.4. Полученные радиусы в два раза больше длины молекулы ПАВ, что позволяет предположить, что шарообразные объекты представляют собой капли микроэмульсии, внутри которых находится солюбилизированный н-додекан. Он образует центральную часть, окруженную оболочкой из молекул олеата калия, обращенных к раствору гидрофильными группами (рис.4.21). Значение плотности рассеяния молекул н-додекана близко

к плотности рассеяния молекул олеата калия, поэтому капли микроэмульсии рассеивают как однородный шар.

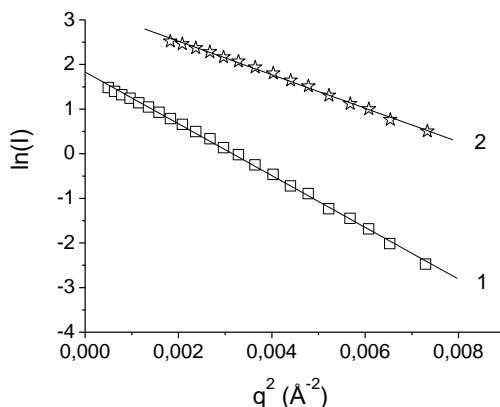


Рисунок 4.20. Зависимость логарифма интенсивности от квадрата вектора рассеяния (координаты Гинье) для растворов олеата калия концентраций 0,5 вес.% (1) и 3 вес.% (2) после добавления избытка н-додекана при 20 °С. Растворитель: раствор KCl концентрации 6 вес.% в дейтерированной воде.

Табл.4.4. Размеры капель микроэмульсии, рассчитанные из построения Гинье, и из аппроксимации форм-фактором шара  $R_{фит}$  в растворах анионного ПАВ олеата калия разных концентраций в присутствии избытка н-додекана при 20 °С. Растворитель: раствор KCl концентрации 6 вес.% в дейтерированной воде.

Концентрация ПАВ, вес.%	Радиус инерции $R_{ин}, \text{Å}$	Радиус шара $R, \text{Å}$	Радиус шара $R_{фит}, \text{Å}$
0,5	$30,5 \pm 1,1$	$39 \pm 2$	$44,0 \pm 0,1$
0,6	$29,8 \pm 0,9$	$39 \pm 2$	$42,2 \pm 0,1$
0,7	$29,5 \pm 1,1$	$38 \pm 2$	$38,7 \pm 0,1$
2	$28,7 \pm 1,2$	$37 \pm 2$	$36,5 \pm 0,1$
3	$28,0 \pm 1,1$	$36 \pm 2$	$39,0 \pm 0,1$

Таким образом, методом МУРН было впервые подтверждено предположение об образовании капель микроэмульсии при разрушении сетки червеобразных мицелл в результате добавления низкомолекулярного углеводорода. Изменение формы агрегатов от цилиндрической к сферической можно объяснить тем, что при увеличении радиуса шара уменьшается расстояние

между гидрофильными головками ПАВ и становится сравнимым с образованием плотноупакованных цилиндров. Более того, образование сферических объектов выгоднее с точки зрения энтропии из-за меньшего агрегационного числа по сравнению с цилиндрическими мицеллами.

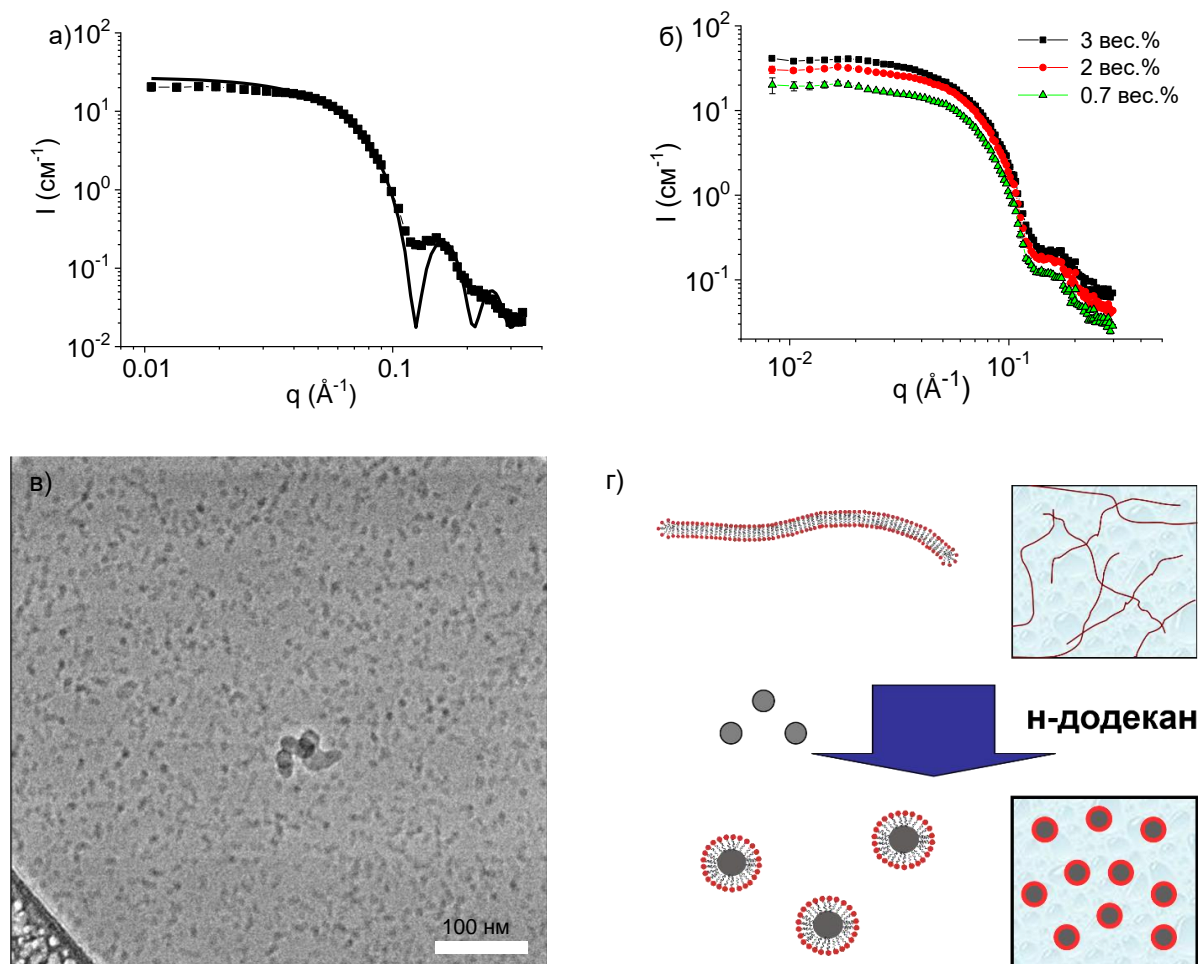


Рисунок 4.21. а) Кривая рассеяния раствора, содержащего 0,7 вес.% олеата калия в присутствии избытка н-додекана, и ее аппроксимация форм-фактором шара с радиусом 38,7 Å. б) Кривые рассеяния растворов олеата калия в присутствии избытка н-додекана при разных концентрациях ПАВ, указанных на графике. Растворитель: раствор KCl концентрации 6 вес.% в дейтерированной воде. в) Крио-ЭМ изображение капель микроэмульсии после добавления в 0,7 вес.%-ный раствор олеата калия н-додекана в избытке. г) Схема разрушения сетки переплетенных червеобразных мицелл при добавлении низкомолекулярного углеводорода н-додекана в результате образования капель микроэмульсии.

Кривые рассеяния хорошо аппроксимируются форм-фактором шара. Аппроксимация была проведена с использованием программы «Фиттер» [316] теоретическими кривыми для шаров разных радиусов. На рис.4.21а представлен результат аппроксимации кривой рассеяния раствора олеата калия концентрации 2 вес.% при солюбилизации н-додекана. Видно, что теоретическая кривая хорошо согласуется с экспериментальными данными.

На рис.4.21б показано, что форма кривой рассеяния не изменяется при варьировании концентрации ПАВ, т.е. во всех случаях образуются капли микроэмульсии. Результаты, полученные при анализе кривых растворов олеата калия разных концентраций, собраны в табл.4.4. Значения радиусов  $R_{fit}$  хорошо согласуются со значениями, полученными выше из построения Гинье (табл.4.4). Полученные результаты подтверждаются данными крио-ЭМ, полученными для 0,7 вес.%-ного раствора олеата калия после добавления избытка н-додекана (рис.4.21в).

При обоих способах оценки радиусов капель микроэмульсии наблюдается небольшое уменьшение радиусов при увеличении концентрации ПАВ. Это согласуется с фундаментальными закономерностями поведения микроэмульсий «масло-в-воде», стабилизированных ПАВ, так как при увеличении количества ПАВ выгоднее образовать большее количество капель меньшего размера [86,164].

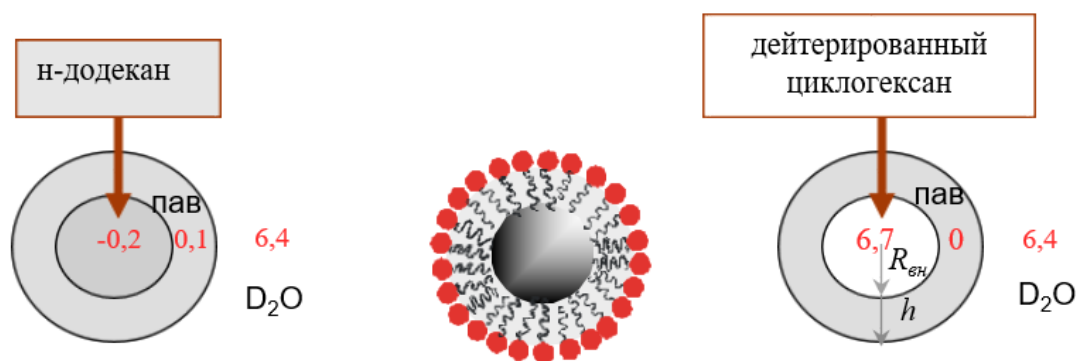


Рисунок 4.22. Схематическое изображение капель микроэмульсии «масло-в-воде», стабилизированных молекулами ПАВ, образованных в результате солюбилизации н-додекана (слева) и дейтерированного циклогексана (справа). Цифрами указаны плотности длин рассеяния соответствующих фрагментов капель ( $\cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ).

Для анализа внутренней структуры капель микроэмульсии использовали метод вариации контраста. Для этого использовали дейтерированный углеводород (дейтерированный циклогексан) в качестве солюбилизата, так как плотность его рассеяния сильно отличается от плотности рассеяния молекул олеата калия и близка к плотности рассеяния дейтерированной воды. (рис.4.22). В таком случае капля микроэмульсии должна рассеивать как полая сфера с некоторой толщиной оболочки  $h$ . Внутренний радиус  $R_{вн}$  полого объекта будет показывать размер области, занятой углеводородом. На рис.4.23а представлены кривые рассеяния растворов олеата калия концентраций 0,7 вес.% и 3 вес.% после добавления дейтерированного циклогексана. Сравнение с рис.4.21 показывает, что форма кривых рассеяния изменилась при замене солюбилизата, появились дополнительные экстремумы. Вместе с тем кривые рассеяния



при малых векторах рассеяния по-прежнему хорошо спрямляются в координатах Гинье для шарообразных объектов (рис.4.23б).

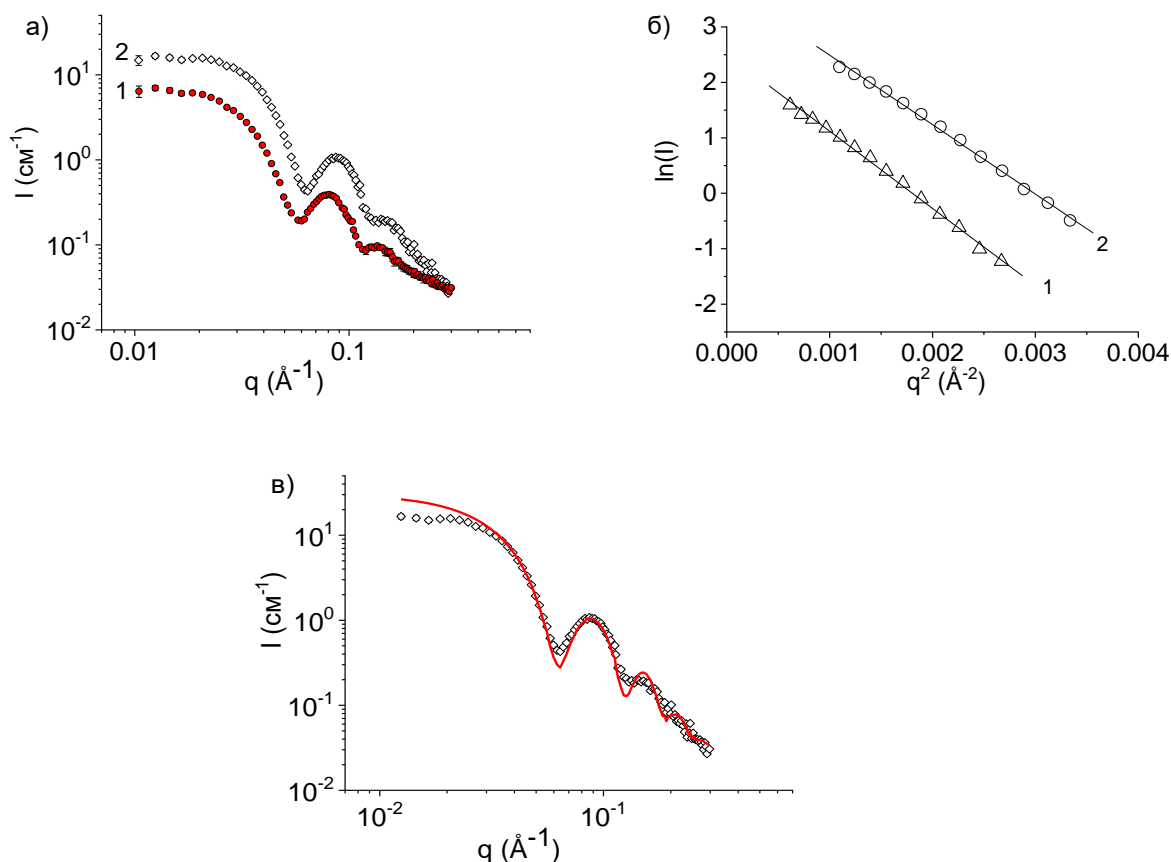


Рисунок 4.23. а) Кривые рассеяния раствора олеата калия концентрации 0,7 вес.% (1) и 3 вес.% (2) в присутствии избытка дейтерированного циклогексана. б) Зависимости в координатах Гинье для шарообразных объектов  $\ln(I)(q^2)$  в области малых векторов рассеяния. в) Кривая рассеяния для 3 вес.% раствора олеата калия в присутствии избытка дейтерированного циклогексана и ее аппроксимация форм-фактором сферического слоя с толщиной 18  $\text{\AA}$  и внутренним радиусом 41  $\text{\AA}$ . Растворитель: раствор KCl концентрации 6 вес.% в дейтерированной воде.

Кривые были аппроксимированы форм-фактором сферической оболочки с некоторым внутренним диаметром и толщиной оболочки при помощи программы «Фиттер». В табл.4.5 приведены результаты аппроксимации для растворов олеата калия разных концентраций. Видно, что толщина оболочки (18-18,5  $\text{\AA}$ ) близка к длине молекулы олеата калия (19  $\text{\AA}$ ), что подтверждает предположение о каплях углеводорода, окруженных молекулами ПАВ. Радиус капель углеводорода, окруженных молекулами ПАВ составляет около 12 нм. Увеличение размеров капель микроэмульсии при использовании дейтерированного углеводорода вместо н-додекана может быть связано с тем, что углеводород циклического строения плохо смешивается с линейными алкильными хвостами ПАВ [317].

Табл.4.5. Результаты аппроксимации форм-фактором сферической оболочки кривых рассеяния растворов олеата калия разных концентраций после добавления избытка дейтерированного циклогексана при 20 °С. Растворитель: раствор KCl концентрации 6 вес.% в дейтерированной воде.

Концентрация ПАВ, вес.%	Внутренний радиус $R_{вн}$ , Å	Толщина оболочки $h$ , Å
0,7	47,5	18,5
3	41,0	18

Таким образом, впервые показано при помощи структурных исследований, что растворы олеата калия при добавлении углеводов теряют вязкоупругие свойства в результате перехода от червеобразных мицелл к каплям микроэмульсии, стабилизированным ПАВ. Это приводит к разрушению сетки зацеплений в растворе и переходу к низковязкому разбавленному раствору.

### Заключение

Показано, что анионное ПАВ олеат калия в присутствии соли KCl образует червеобразные мицеллы микронной длины, которые, переплетаясь в сетку, придают раствору вязкоупругие свойства: при кратковременных воздействиях раствор проявляет упругие свойства, а при длительных воздействиях псевдопластическое поведение с вязкостями в  $10^4$ - $10^7$  Па·с. Эти растворы теряют вязкоупругие свойства при нагревании за счет уменьшения средней длины мицелл. Показано, что вязкоупругие растворы переплетенных мицелл олеата калия чувствительны к добавлению низкомолекулярных алканов и переходят в состояние низковязкой ньютоновской жидкости из-за разрушения червеобразных мицелл и образования капель микроэмульсии, стабилизированных ПАВ.

### 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. Но в большинстве публикаций

это не удавалось из-за сильных электростатических и/или гидрофобных взаимодействий, разрушающих мицеллы. В нашей лаборатории был предложен подход к созданию совместной сетки с относительно слабым взаимодействием между двумя типами цепей [140]. В данной работе впервые исследованы совместные сетки анионных червеобразных мицелл ПАВ и одноименно заряженных макромолекул терполимеров акриламида и акрилата натрия с боковыми алкильными гидрофобными группами.

При исследовании зависимости реологических свойств водных растворов олеата калия от температуры было обнаружено, что вязкость существенно падает при нагревании и растворы теряют упругие свойства. Данный эффект существенно затрудняет использование растворов ПАВ в технологии гидроразрыва пласта в нефтедобыче, поскольку на большой глубине температура может достигать 60-80 °С, 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. Согласно литературным данным, полимер не должен сильно взаимодействовать с червеобразными мицеллами, чтобы не разрушить их, поэтому был выбран ассоциирующий полимер, основная часть цепи которого слабо взаимодействует с мицеллами, взаимодействие возможно лишь посредством небольшого количества гидрофобных звеньев С12 (0,8-1,5 мол.%). Макромолекулы выбранных терполимеров (ГМ ПАА) состоят из трех типов звеньев: заряженных гидрофильных звеньев акрилата натрия (АН), незаряженных гидрофильных звеньев акриламида и небольшого числа гидрофобных звеньев н-додецилакриламида (С12) (рис.4.24).

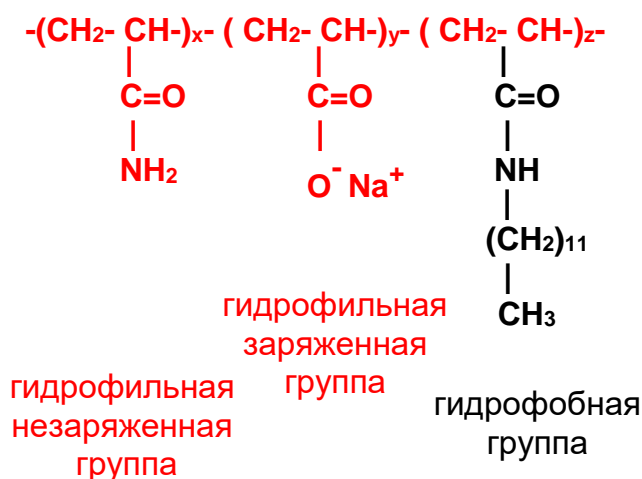


Рисунок 4.24. Химическое строение ассоциирующего полимера ГМ ПАА. Буквами отмечено содержание данного типа звеньев в мол.%.

В работе использованы ГМ ПАА различного состава (табл.4.6).

Табл.4.6. Используемые ассоциирующие полимеры ГМ ПАА: гидрофобные боковые алкильные группы C12, незаряженные гидрофильные группы АА, заряженные группы акрилата натрия АН, степень блочности N, молекулярная масса ММ.

Название полимера	C12, мол.%	АА, мол.%	АН, мол.%	N	ММ, г/моль
ГМ ПАА1	0,8	84,2	15	2	800000
ГМ ПАА2	0,5	94,5	5	2	850000
ГМ ПАА3	1,0	94,0	5	2	850000
ГМ ПАА4	1,5	83,5	15	5,6	1117000

Представленные полимеры несмотря на присутствие довольно длинных гидрофобных звеньев (C12) растворимы в воде в отсутствии соли благодаря заряженным гидрофильным звеньям (АН), но выпадают в осадок при добавлении KCl, которая экранирует электростатическое отталкивание заряженных звеньев. Например, для ГМ ПАА4 (1,5-C12/15АН Mw=1170000 г/моль) это происходит при концентрациях KCl уже выше 1 вес.%. Но в тоже время были получены гомогенные прозрачные растворы ГМ ПАА в присутствии червеобразных мицелл олеата калия при концентрациях соли по крайней мере до 8 вес.%. Предполагается, что отрицательно заряженные ГМ ПАА способны взаимодействовать с одноименно заряженными мицеллами анионного ПАВ олеата калия посредством гидрофобных звеньев, так как электростатическое отталкивание экранировано достаточно большим количеством ионов соли.

В данной части работы были исследованы свойства и структура растворов цепей ГМ ПАА различной архитектуры с червеобразными мицеллами анионного ПАВ олеата калия.

#### 4.2.1. Реологические свойства растворов ГМ ПАА и полимероподобных мицелл

**Вязкость.** При исследовании растворов ПАВ/полимер концентрация ГМ ПАА1 была фиксирована: 0,5 вес.%. Эта концентрация близка к концентрации перекрывания клубков полимера, определенной из характеристической вязкости. Такая концентрация выбрана для того, чтобы полимерные цепи преимущественно взаимодействовали с мицеллами, а не друг с другом. Вязкость такого раствора ГМ ПАА1 составляет 0,008 Па·с, что соответствует разбавленному раствору полимера, где формируются внутримолекулярные гидрофобные домены [83]. Концентрация соли KCl была постоянной и равной 6 вес.%, чтобы обеспечить образование линейных червеобразных мицелл олеата калия, как было показано в предыдущей главе.

Получена зависимость вязкости  $\eta_0$  растворов полимер/ПАВ от концентрации олеата калия при постоянной концентрации полимера (рис.4.25а). В области малых концентраций ПАВ (ниже

$C^*$  для мицелл) вязкости растворов ПАВ/полимер порядка вязкости раствора ГМ ПАА1. Это область разбавленных растворов, где длина и количество мицелл ПАВ малы, их перекрывания друг с другом и с цепями полимера не происходит. При концентрации ПАВ 0,08 вес.% наблюдается резкий рост вязкости, что указывает на переход в полуразбавленную область, где полимерные цепи и червеобразные мицеллы образуют трехмерную сетку. Заметим, что при добавлении ассоциирующего полимера в систему  $C^*$  меньше ( $C_1^* < C_2^*$ ), чем для «чистого» ПАВ, что и ожидаемо в случае образования совместной сетки полимерных цепей и червеобразных мицелл.

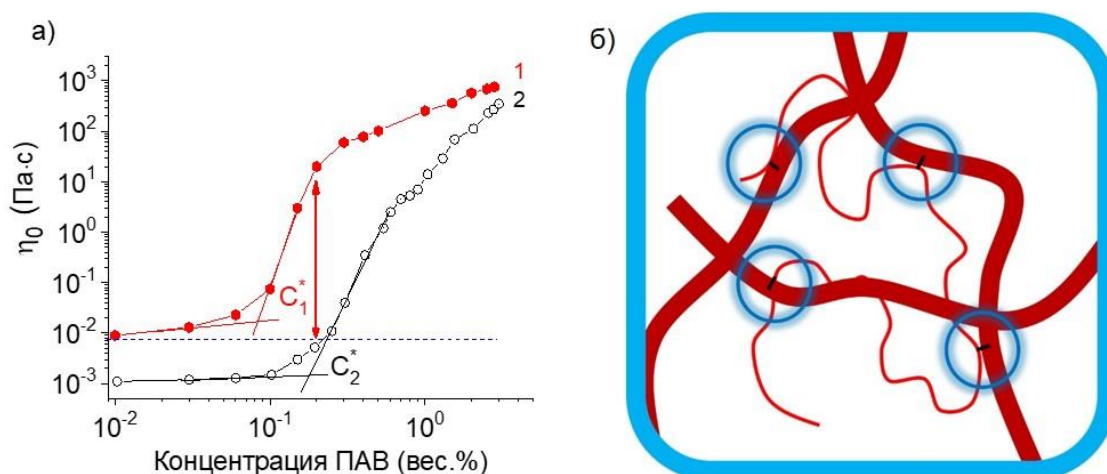


Рисунок 4.25. а) Зависимость вязкости  $\eta_0$  растворов ПАВ/полимер, содержащего 0,5 вес.% ГМ ПАА1 состава 0,8-С12/15АН, (круги) и растворов ПАВ (квадраты) от концентрации ПАВ. Штриховой линией отмечена вязкость  $\eta_0$  0,5 вес.%-ного раствора ГМ ПАА1.  $C_1^*$ ,  $C_2^*$  - концентрации перехода в полуразбавленный режим. Растворитель: 6 вес.%-ный водный раствор KCl. б) Схематическое изображение совместной сетки, в которой гидрофобные боковые группы полимера проникают в червеобразные мицеллы ПАВ (синие круги), образуя физические сшивки.

В области полуразбавленных растворов ПАВ/полимер получены высокие вязкости, превышающие вязкости растворов «чистого» ПАВ на 1–4 порядка. Подобный эффект наблюдали ранее для катионного ПАВ ЭГАХ при добавлении незаряженного ГМ полимера с меньшим количеством гидрофобных звеньев [140]. Объясняется он следующим образом: в присутствии полимера в сетке появляются дополнительные топологические зацепления, а также сшивки за счет проникновения гидрофобных боковых групп полимера в червеобразные мицеллы ПАВ (рис.4.25б). Это согласуется с тем, что ГМ ПАА1 в присутствии 6 вес.% KCl не растворим в воде, но в присутствии мицелл при той же концентрации соли он растворяется. Следует отметить, что подобный эффект увеличения вязкости возможен лишь в случае полимера, содержащего боковые гидрофобные звенья. Если использовать немодифицированный полиакриламид, то его

добавление вызывает падение вязкости, что согласуется с результатами, описанными в обзоре литературы.

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 зацеплений червеобразных мицелл и полимерных цепей.

**Модуль накопления и модуль потерь.** Теперь рассмотрим, как влияет полимер на частотные зависимости модулей накопления и потерь сетки червеобразных мицелл ПАВ. На рис.4.26а представлены частотные характеристики модуля накопления и модуля потерь раствора полимер/ПАВ в сравнении с раствором ПАВ той же концентрации

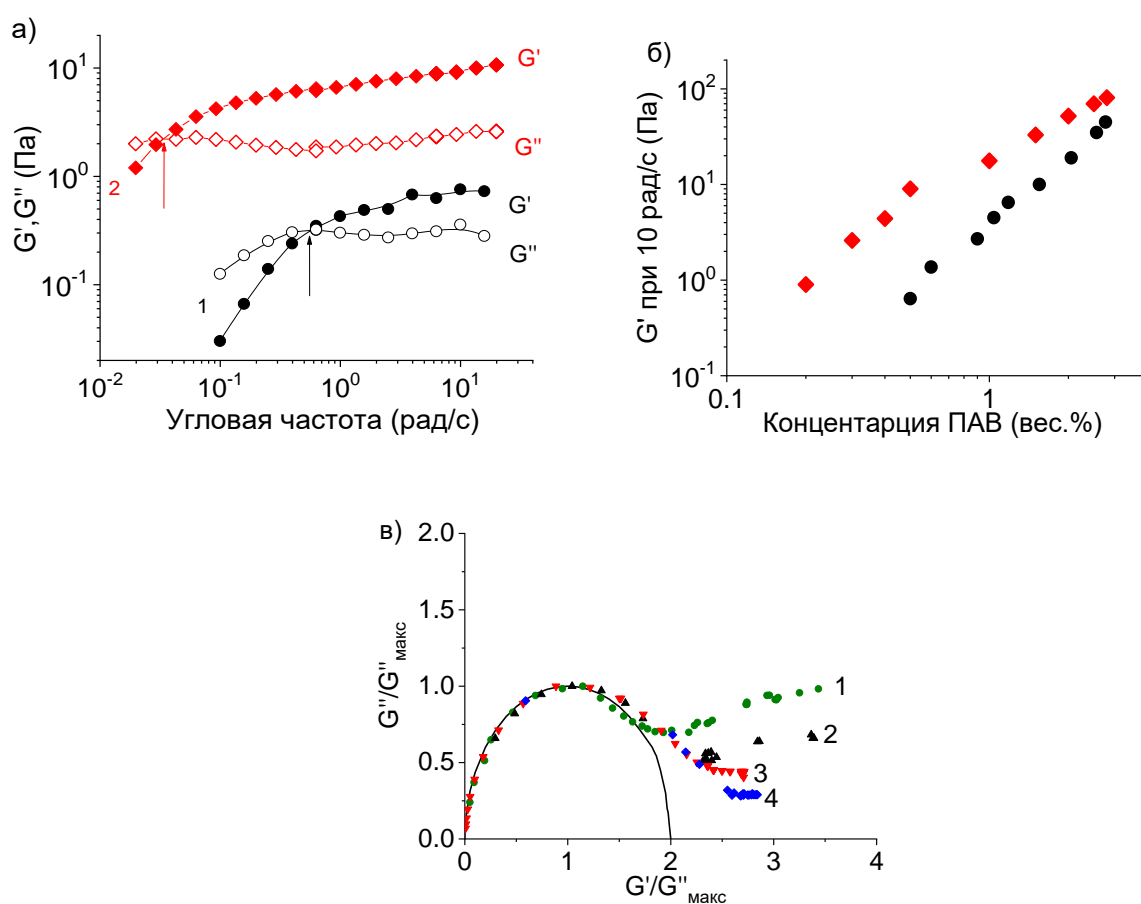


Рисунок 4.26. а) Частотные зависимости модуля накопления  $G'$  (закрашенные символы) и модуля потерь  $G''$  (незакрашенные символы) 0,5 вес.%-ного раствора олеата калия до (1) и после (2) добавления 0,5 вес.% ГМ ПАА1 (0,8-С12/15АН). б) Концентрационные зависимости модуля накопления  $G'$  при частоте 10 рад/с для растворов олеата калия в отсутствие (черные круги) и в присутствии (красные ромбы) 0,5 вес.% ГМ ПАА1 (2). в) Зависимости Коула-Коула для растворов олеата калия, содержащих 0,5 вес.% ГМ ПАА1 при концентрациях ПАВ 0,4 вес.% (1), 1 вес.% (2), 2 вес.% (3), 2,8 вес.% (4) при 20 °С. Растворитель: водный раствор KCl концентрации 6 вес.%.

. Добавление полимера приводит к увеличению на порядок обеих компонент комплексного модуля упругости. Возрастание значения модуля накопления на плато указывает на увеличение количества зацеплений в растворе, что согласуется с встраиванием ГМ ПАА1 в сетку червеобразных мицелл. В то же время увеличивается область гелеподобного состояния образца, в которой модуль накопления  $G'$  выше модуля потерь  $G''$ , т.е. более чем на порядок увеличивается время релаксации.

Чтобы оценить влияние полимера на упругость раствора ПАВ была построена зависимость модуля накопления  $G'$  при частоте 10 рад/с от концентрации ПАВ (рис.4.26б). Во всем диапазоне концентраций добавление полимера увеличивает значение модуля накопления раствора ПАВ. При высокой концентрации ПАВ (2 - 3 вес.%) относительный вклад полимера уменьшается, что можно объяснить уменьшением его доли в сетке по мере увеличения концентрации ПАВ.

Чтобы проанализировать, как добавление полимера влияет на характер релаксационных процессов, были построены зависимости Коула-Коула (рис.4.26в). Существенное отклонение нормированной зависимости  $G''$  от  $G'$  от полуокружности растворов указывает на то, что растворы полимер/ПАВ характеризуются спектром временени релаксации, что характерно для полуразбавленных растворов полимеров [84]. В таком случае точка пересечения модулей указывает на так называемое «терминальное» время релаксации. К данным кривым неприменим метод определения времени жизни мицелл и времени рептации в сетке, который использовали в предыдущих главах. Тем не менее с увеличением доли ПАВ кривые постепенно приближаются к полуокружности. Это можно объяснить тем, что увеличивается доля звеньев сетки, образованных мицеллами ПАВ, свойства которых описываются моделью Максвелла. Наличие спектра времени релаксации в присутствии полимера можно объяснить тем, что в образовавшейся сетке полимерные и мицеллярные цепи имеют разные механизмы релаксации и существует два вида зацеплений: топологические зацепления и сшивки за счет проникновения гидрофобных боковых групп полимера в мицеллы ПАВ.

#### **4.2.2. Структура мицелл в сетке с ГМ ПАА**

Как отмечено выше, значительное увеличение вязкости, времени релаксации и модуля накопления растворов при добавлении полимера в сетку червеобразных мицелл предположительно связано с образованием совместной сетки, где часть субцепей образована ГМ ПАА, а часть червеобразными мицеллами. При этом полимер ГМ ПАА, содержащий небольшое число гидрофобных звеньев, контактирует с мицеллами посредством проникновения этих групп в мицеллы, а основная гидрофильная часть полимера должна располагаться в растворе. Поэтому следует ожидать, что добавление такого полимера не будет влиять на форму червеобразных

мицелл ПАВ, в отличие от описанных в литературе случаев разрушения червеобразных мицелл при сильных электростатических или гидрофобных взаимодействиях с полимерными цепями [172,174].

Чтобы исследовать влияние цепей ГМ ПАА1 на структуру мицелл олеата калия, был использован метод МУРН. Согласно предварительным расчетам макромолекулы ГМ ПАА1 имеют низкую плотность рассеяния по сравнению с молекулами олеата калия. На рис.4.27 представлены кривые рассеяния 0,5 вес.%-ного раствора ГМ ПАА1 в отсутствие соли и 0,5 вес.%-ного раствора олеата калия в присутствии 6 вес.% KCl. Для олеата калия можно выделить характерный для червеобразных мицелл участок  $q^{-1}$  [103]. На кривой рассеяния для ГМ ПАА1 в области низких значений векторов рассеяния интенсивность падает как  $q^{-1,9\pm0,1}$ , что близко к рассеянию от Гауссова клубка ( $q^{-2}$ ) [318]. Видно, что интенсивность рассеяния раствора ГМ ПАА1 на порядок меньше, чем раствора ПАВ. Были получены картины рассеяния от раствора полимер/ПАВ, в котором количество ПАВ в 6 раз превышало количество полимера (рис.4.27б), где, соответственно, вкладом полимера можно пренебречь, и кривая рассеяния определяется вкладом мицелл ПАВ. Видно, что кривые рассеяния от растворов полимер/ПАВ и ПАВ полностью совпадают друг с другом. Следовательно, при добавлении ГМ ПАА1 структура червеобразных мицелл олеата калия не изменяется.

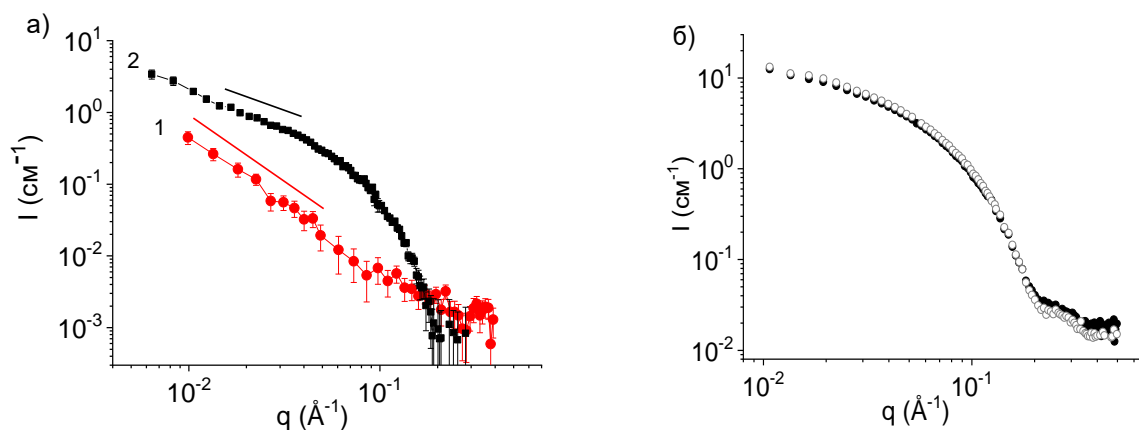


Рисунок 4.27. а) Кривые МУРН 0,5 вес.%-ного ГМ ПАА1 (0,8-С12/15АН) (1) и 0,5 вес.%-ного раствора олеата калия при 20 °С. б) Кривые МУРН для раствора олеата калия концентрации 3 вес.% в отсутствие полимера (закрашенные символы) и в присутствии 0,5 вес.% ГМ ПАА1 (незакрашенные символы) при 20 °С. Растворитель: раствор KCl концентрации 6 вес.% в дейтерированной воде.

Отметим, что эта работа одна из первых, в которой показано, что добавление полимера может не влиять на форму и размеры мицелл ПАВ, и при этом существенно увеличиваются вязкость и упругость растворов.



### 4.2.3. Влияние содержания гидрофобных звеньев ГМ ПАА

Согласно нашему предположению, именно гидрофобные группы ответственны за взаимодействие полимера с ПАВ, приводящее к образованию совместной сетки. Чтобы подтвердить это, 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) (рис.4.28).

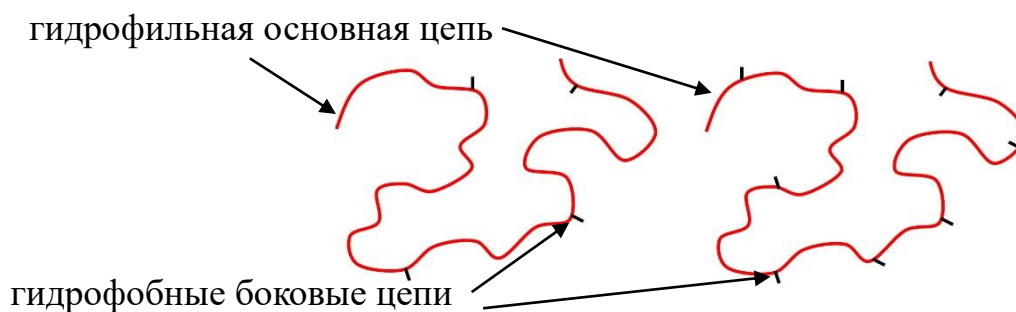


Рисунок 4.28. Схематическое изображение ГМ ПАА2 (0,5-С12/5АН) (слева) и ГМ ПАА3 (1-С12/5АН) (справа) с различным содержанием боковых гидрофобных групп и одинаковой молекулярной массой.

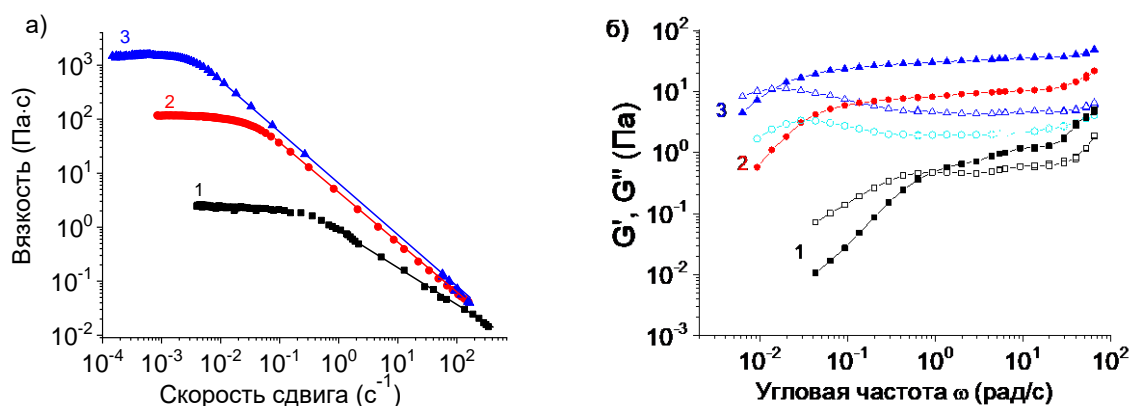


Рисунок 4.29. Зависимости вязкости  $\eta$  от скорости сдвига (а) и частотные зависимости модуля накопления  $G'$  (закрашенные символы) и модуля потерь  $G''$  (не закрашенные символы) (б) для раствора олеата калия (без полимера) (1) и двух систем олеат калия/ГМ ПАА, различающихся содержанием гидрофобных групп в полимере: 0,5 мол.% (2) и 1,0 мол.% (3) при 20 °С. Концентрация ПАВ олеата калия во всех растворах составляет 0,7 вес.%, концентрация полимеров ГМ ПАА2 (0,5-С12/5АН) и ГМ ПАА3 (1-С12/5АН) – 0,3 вес.%. Растворитель: 6 вес.% раствор KCl в воде.

На рис.4.29 представлены зависимости вязкости раствора  $\eta$  от скорости сдвига для двух систем ПАВ/полимер и раствора ПАВ. Видно, что при увеличении числа гидрофобных групп в два раза вязкость системы ПАВ/полимер возрастает на порядок. В области высоких скоростей

сдвига  $10-100 \text{ с}^{-1}$  выстраивание цепей по направлению сдвига снижает вязкость [206,302]. Эти значения скоростей сдвига соответствуют течению жидкости в технологии гидроразрыва пласта в нефтедобыче, поэтому являются практически важными [319,320]. Добавление полимеров к сетке мицелл приводит к значительному росту значений вязкости при этих скоростях сдвига (при скорости сдвига  $100 \text{ с}^{-1}$  значение вязкости  $35 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  без ГМ ПАА,  $52 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  с ГМ ПАА2,  $80 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  с ГМ ПАА3).

Кроме того, система ПАВ/полимер характеризуется более высоким значением модуля накопления на плато (модуль упругости) и более широкой областью упругого отклика в случае полимера с большим содержанием гидрофобных групп (1,0 мол.%). Так как концентрация червеобразных мицелл и ГМ ПАА была одинакова, то увеличение модуля упругости, пропорционального количеству эластически активных субцепей в сетке, указывает на увеличение количества физических сшивок в сетке с ростом количества гидрофобных боковых групп в полимере.

Таким образом, более высокие значения вязкости, времени релаксации и модуля упругости системы ПАВ/полимер в случае полимера с большим содержанием гидрофобных групп, но при той же концентрации, подтверждают предложенную модель, согласно которой эффект полимера объясняется образованием физических сшивок между полимером и мицеллами за счет встраивания гидрофобных групп полимера в червеобразные мицеллы ПАВ.

#### **4.2.4. Влияние концентрации ГМ ПАА**

Для исследования влияния концентрации ГМ ПАА на реологические свойства совместных сеток концентрация ПАВ олеата калия была фиксирована 0,25 вес.%, что соответствует области перехода от разбавленных к полуразбавленным растворам, где наблюдали наибольший эффект добавления полимера (рис.4.25). Концентрацию полимера ГМ ПАА4 состава 1,5-С12/15АН ( $M=1170000 \text{ г/моль}$ ) варьировали от 0,05 до 0,5 вес.%. Концентрация перекрывания клубков полимера, оцененная из характеристической вязкости, составляет 0,3 вес.%.

На рисунке 4.30а представлены зависимости вязкости от скорости сдвига для водных растворов олеата калия в присутствии ГМ ПАА4 различных концентраций. Для сравнения показана аналогичная зависимость для раствора ПАВ без полимера. Видно, что добавление полимера приводит к значительному увеличению вязкости растворов червеобразных мицелл ПАВ.

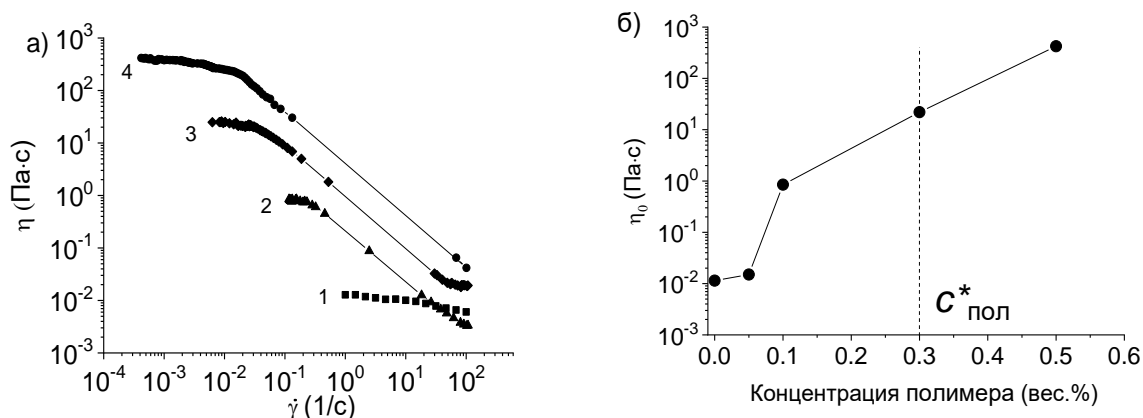


Рисунок 4.30. а) Зависимости вязкости  $\eta$  от скорости сдвига для раствора 0,25 вес.% олеата калия без полимера (1) и систем ПАВ/полимер с ГМ ПАА4 (1,5-С12/15АН) различных концентраций: 0,1 вес.% (2), 0,3 вес.% (3) и 0,5 вес.% (4) при 20 °С. б) Зависимость вязкости растворов ПАВ/полимер  $\eta_0$  от концентрации ГМ ПАА4 в водных растворах при 20 °С. Растворитель: 6 вес.% раствор КСl в воде.

На рис.4.30б приведены зависимости вязкости  $\eta_0$  от концентрации полимера. Видно, что добавление 0,05 вес.% полимера мало влияет на вязкость системы. Слабое влияние малой добавки полимера можно объяснить тем, что этого количества макромолекул недостаточно, чтобы вызвать формирование сетки. При дальнейшем увеличении концентрации полимера вязкость возрастает более, чем на 4 порядка. Вязкость резко возрастает за счет формирования общей сетки с мицеллами ПАВ.

Таким образом, показано, что добавление ГМ ПАА4 в раствор червеобразных мицелл ПАВ приводит к резкому увеличению вязкости уже при низких концентрациях полимера (0,1 вес.%), которые меньше концентрации перекрывания полимерных клубков. При добавлении 0,5 вес.% полимера, что превышает  $C^*$  для полимерных клубков, рост вязкости превышает 4 порядка.

Далее были исследованы реологические свойства растворов олеата калия в области образования плотной сетки переплетенных червеобразных мицелл (3 вес.%) с разными концентрациями полимера. Концентрации полимера были ниже (0,25 вес.%) и выше (1,5 вес.%) концентрации перекрывания клубков полимера (0,3 вес.%). На рис.4.31 представлены зависимости вязкости и модулей накопления и потерь для растворов, содержащих 3 вес.% ПАВ и 1,5 вес.% ГМ ПАА4, а также для систем сравнения: 3 вес.%-ного раствора ПАВ без полимера и 1,5 вес.%-ного раствора ГМ ПАА4 без ПАВ. Видно, что 3 вес.%-ный раствор ПАВ без полимера обладает высокими значениями вязкости и плато модуля накопления, т.е. в растворе образуется плотная сетка топологических зацеплений, проявляющая вязкоупругие свойства. В свою очередь модуль накопления системы, содержащей 1,5 вес.% ГМ ПАА4 без ПАВ не зависит от времени

воздействия и на порядок больше модуля потерь при всех частотах, т.е. система находится в состоянии физического геля (упругого тела). Соответственно, на зависимости вязкости от скорости сдвига плато максимальной ньютоновской вязкости не обнаружено. Образование физического геля происходит в полуразбавленном растворе полимера за счет формирования физической сетки, сшивками в которой являются гидрофобные домены, образованные боковыми алкильными цепями ГМ ПАА4, стремящимися уменьшить контакт с водой [73,74]. 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 [83]. Такие гидрофобные домены не разрушаются при малых воздействиях, поэтому система находится в состоянии геля (рис.4.32).

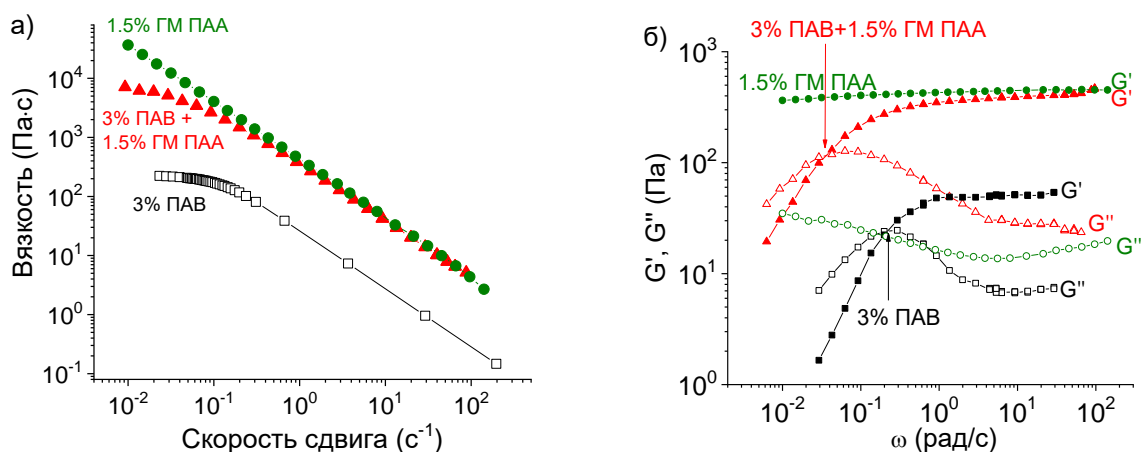


Рисунок 4.31. а) Зависимость вязкости от скорости сдвига и б) частотные зависимости модулей накопления (закрашенные символы) и потерь (незакрашенные символы) для раствора 3 вес.% олеата калия (квадраты), 1,5 вес.% ГМ ПАА4 (треугольники) и их совместной сетки (круги).

В смешанной сетке, содержащей 3 вес.% ПАВ и 1,5 вес.% ГМ ПАА4, снова наблюдаем вязкость при нулевой скорости сдвига, а на частотной зависимости пересечение модулей накопления и потерь (рис.4.31), т.е. совместная сетка представляет собой вязкоупругую жидкость. Можно полагать, что боковые гидрофобные звенья полимера в этом случае взаимодействуют с червеобразными мицеллами ПАВ, а не друг с другом (рис.4.25б). Такие физические сшивки более лабильные по сравнению с межмолекулярными гидрофобными доменами ассоциирующего полимера (рис.4.32), 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 с конечной вязкостью. По сравнению с раствором ПАВ вязкость совместной сетки возрастает более, чем на порядок, а плато модуля накопления на порядок, причем его значение становится сравнимым со значениями для геля, содержащего 1,5 вес.% ГМ ПАА4 без ПАВ.

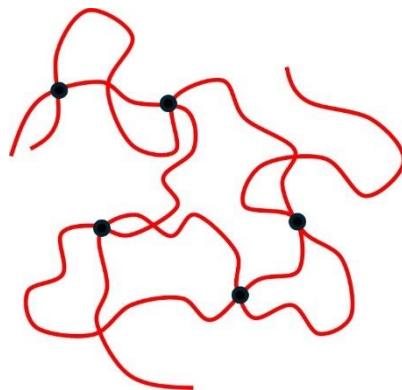


Рисунок 4.32. Схема сетки физического геля 1.5 вес.% ГМ ПАА4, в узлах которой формируются прочные межмолекулярные гидрофобные домены боковых гидрофобных групп соседних цепей.

При увеличении концентрации в растворах ПАВ без ГМ ПАА до 20 вес.% было обнаружено, что модуль накопления растет, так как растет число червеобразных мицелл в сетке, но время релаксации начинает падать при концентрациях ПАВ выше 7 вес.% (рис.4.33). Такой эффект был предсказан теоретически [321] и показан в литературе [136]. Он 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.

На рис.4.34 представлено сравнение реологических свойств растворов, состоящих из 3 вес.% ПАВ и 1,5 вес.% ГМ ПАА4, со свойствами растворов 7 вес.%-ного ПАВ (область максимальной вязкости растворов ПАВ) и 20 вес.%-ного ПАВ (максимальная исследованная концентрация ПАВ) без добавления полимера. Видно, что совместная система 3 вес.% ПАВ и 1,5 вес.% ГМ ПАА4 обладает более высокими значениями времени релаксации и вязкости, чем могут обладать растворы червеобразных мицелл олеата калия без полимера.

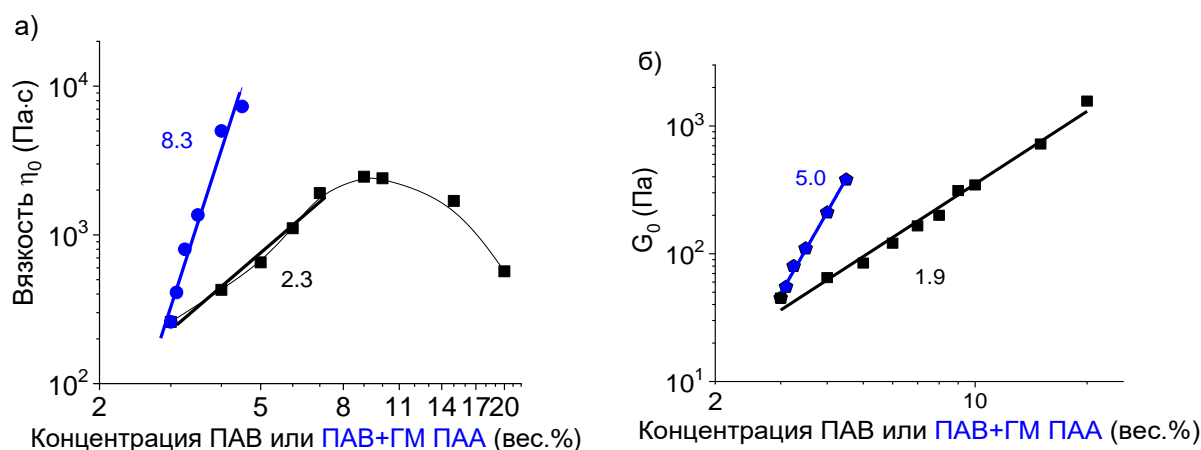


Рисунок 4.33. а) Зависимость вязкости  $\eta_0$  и б) модуля упругости  $G_0$  растворов олеата калия от концентрации ПАВ (черные символы) и вязкости растворов 3 вес.% олеата калия с ГМ ПАА4 (1,5-С12/15АН) разной концентрации от суммарной концентрации компонентов ПАВ+ГМ ПАА (синие символы). Растворитель: водный раствор 6 вес.% KCl.

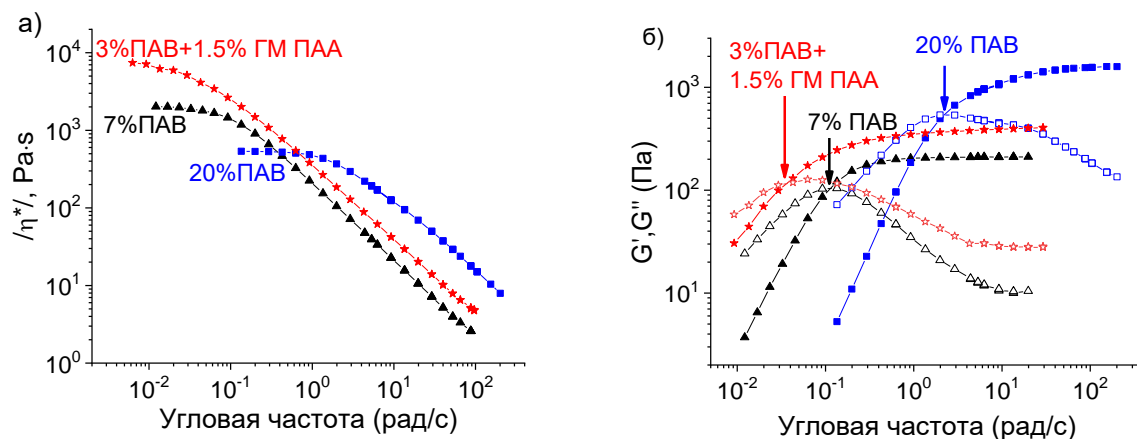


Рисунок 4.34. а,б) Зависимость вязкости  $\eta^*$  от скорости сдвига (а) и частотные зависимости модулей накопления  $G'$  (закрашенные символы) и модуля потерь  $G''$  (незакрашенные символы) (б) для растворов ПАВ разных концентраций: 7 вес.% (черные символы) и 20 вес.% (синие символы) и для совместной сетки, содержащей 3 вес.% олеата калия и 1,5 вес.% ГМ ПАА4 (1,5-С12/15АН) (красные символы).

Мы сравнили степенные зависимости роста вязкости и модуля упругости растворов ПАВ без полимера (черные прямые линии на рис.4.33) со степенными зависимостями роста вязкости и модуля упругости для растворов ПАВ и полимера, полученные при добавлении в 3 вес.-%-ный раствор ПАВ разного количества ГМПАА4 (синие прямые линии на рис.4.33). В последнем случае использовали суммарную концентрацию ПАВ и полимера в растворах. Для растворов мицелл ПАВ наклоны степенных зависимостей вязкости (2,3) и модуля упругости (1,9) немного ниже, чем описанные выше наклоны для более низкого диапазона концентраций. Это согласуется с тем, что в данной области начинается образование точек ветвления мицелл [106,136].

Степенные зависимости вязкости (8,3) и модуля упругости (5,0) для сеток полимера и мицелл гораздо выше, чем полученные в литературе для полуразбавленных растворов червеобразных мицелл (для  $\eta_0$  - 3,3-5,6 и для  $G_0$  - 2,1-2,3) [115,120,140,149] и для полуразбавленных растворов ГМ ассоциирующих полимеров, образующих гидрофобные домены (для  $\eta_0$  - 3,5-4,3 и для  $G_0$  - 2,1-2,55) [75,78,84]. Это связано с тем, что при увеличении общей концентрации цепей в сетке, кроме топологических зацеплений, образуются физические сшивки между гидрофобными группами ГМ ПАА и мицеллами. Также можно было бы ожидать образование межмолекулярных гидрофобных доменов ГМ ПАА, но так как зависимости реологических параметров ниже и выше концентрации перекрывания клубков полимера (0,3 вес.%) ложатся на одну степенную зависимость, то можно полагать, что преобладает взаимодействие мицелл и полимерных цепей. Более того, что касается гидрофобных взаимодействий между боковыми н-алкильными группами полимерных цепей, то, согласно литературным данным [170], они должны быть подавлены при концентрациях ПАВ выше ККМ. Таким образом, в результате сильного роста вязкости от концентрации ГМ ПАА4 в смешанных сетках с мицеллами вязкость раствора, содержащего 3 вес.% ПАВ и 1,5 вес.% ГМ ПАА, выше максимальной вязкости растворов ПАВ (при 9 вес.%) в четыре раза.

В растворах червеобразных мицелл ПАВ без ГМ ПАА модуль упругости растет одинаково как в области роста вязкости, так и в области падения вязкости, так как, несмотря на образование разветвленных мицелл, количество зацеплений в сетке растет [125]. В смешанной сетке, благодаря более сильному росту модуля упругости при добавлении ГМ ПАА4, получены высокие значения модуля упругости, превосходящие значения для растворов ПАВ без полимера (рис.4.33б и рис.4.34б).

Таким образом, показано, что ГМ ПАА является эффективной добавкой к сетке червеобразных мицелл ПАВ, позволяющей получить рекордные значения вязкости, превышающие значения для растворов червеобразных мицелл. Это связано с тем, что рост вязкости и времени релаксации растворов ПАВ без полимера при увеличении количества ПАВ ограничен из-за образования разветвленных мицелл. С другой стороны, добавление в раствор линейных мицелл ПАВ ГМ ПАА, образующего дополнительные физические сшивки с мицеллами, приводит к сильному степенному росту вязкости и модуля упругости совместных сеток и достижению значений, превышающих значения для растворов ПАВ без полимера.

#### 4.2.5. Влияние температуры

Исследовано влияние температуры на совместные сетки ГМ ПАА и червеобразных мицелл при разном количестве полимера ниже и выше  $C^*$  полимерных клубков, чтобы оценить вклад

полимера в устойчивость раствора к нагреванию. Как было показано нами выше, червеобразные мицеллы олеата калия высоко восприимчивы к нагреванию, так как одновременно с ускорением диффузионных процессов, характерным для полимерных цепей, уменьшается средняя длина мицелл, что приводит к уменьшению вязкости на порядки вплоть до разрушения сетки. Мы предположили, что интервал температур, в котором раствор проявляет вязкоупругие свойства, т.е. существует сетка зацеплений, может быть увеличен, если добавить полимерные цепи, образованные прочными ковалентными связями, не разрушающимися при нагревании по крайней мере до 80 °С.

Получены зависимости вязкости  $\eta_0$  от скорости сдвига для 1 вес.%-ных растворов ПАВ в присутствии 0,3 вес.% (ниже  $C^*$ ) полимера ГМ ПАА4 (1,5-С12/15АН,  $M=1170000$  г/моль) (рис.4.35а) и без полимера (рис.4.35б) при различных температурах. Сравнение показывает, что в обоих случаях вязкость падает более чем на 3 порядка при нагревании от 20 до 70 °С. Однако при всех температурах вязкость растворов в присутствии полимера на 2 порядка выше, чем в его отсутствие. В результате даже при высоких температурах растворы ПАВ/полимер сохраняют достаточно большие значения вязкости. Это можно объяснить тем, что, червеобразные мицеллы при данных условиях настолько короткие, что не образуют трехмерную сетку, но полимерные цепи связывают относительно короткие мицеллы в общую сетку, что позволяет системе сохранять высокую вязкость.

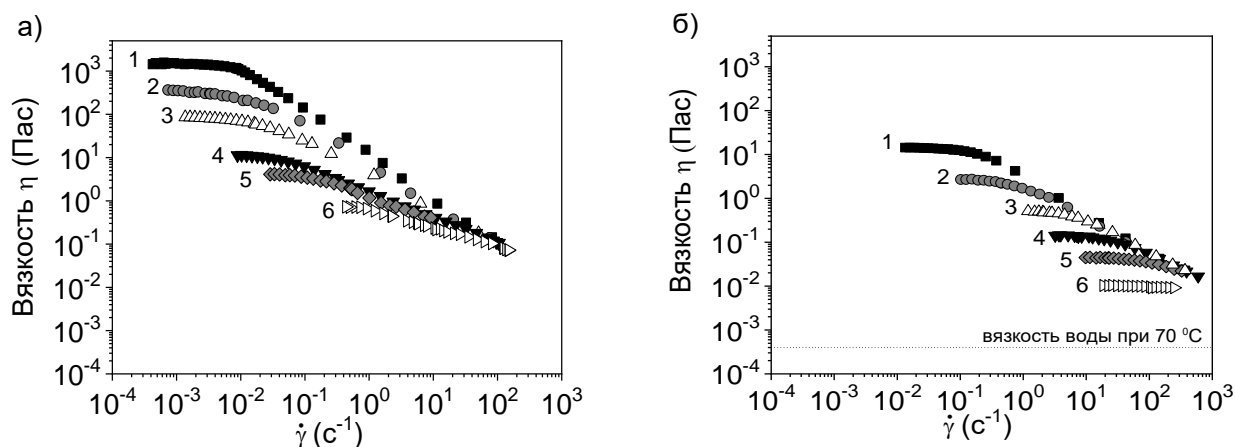


Рисунок 4.35. а) Зависимости вязкости  $\eta$  от скорости сдвига для раствора, содержащего 1 вес.% анионного ПАВ олеата калия и 0,3 вес.% ГМ ПАА4 (1,5-С12/15АН) при температурах 20 °С (1), 30 °С (2), 40 °С (3), 50 °С (4), 60 °С (5) и 70 °С (6). б) Зависимости вязкости  $\eta$  1 вес.%-ного раствора олеата калия от скорости сдвига при температурах 20 °С (1), 30 °С (2), 40 °С (3), 47,5 °С (4), 60 °С (5) и 70 °С (6). Растворитель: 6 вес.% раствор КСl в воде.



Получены частотные зависимости модуля накопления  $G'$  и модуля потерь  $G''$  при разных температурах (рис.4.36). В обоих случаях при повышении температуры значения  $G'$  и  $G''$  уменьшаются, а область упругого отклика (где  $G' > G''$ ) становится меньше. В случае растворов ПАВ без полимера (рис.4.36а) плато модуля накопления  $G_0$  пропадает уже при 30 °С, а при температурах выше 55 °С модуль потерь становится больше модуля накопления при всех исследованных частотах. При добавлении в сетку мицелл полимера (рис.4.36) оба модуля растут более, чем на порядок при всех исследуемых температурах. При нагревании раствора с полимером плато модуля накопления  $G_0$  сохраняется до 55 °С включительно (а не до 30 °С, как в случае растворов ПАВ). Таким образом, добавление полимера увеличивает упругие и вязкие свойства на порядки так, что растворы сохраняют вязкоупругий отклик до более высоких температур, несмотря на то, что червеобразные мицеллы становятся короче и ускоряются релаксационные процессы в сетке.

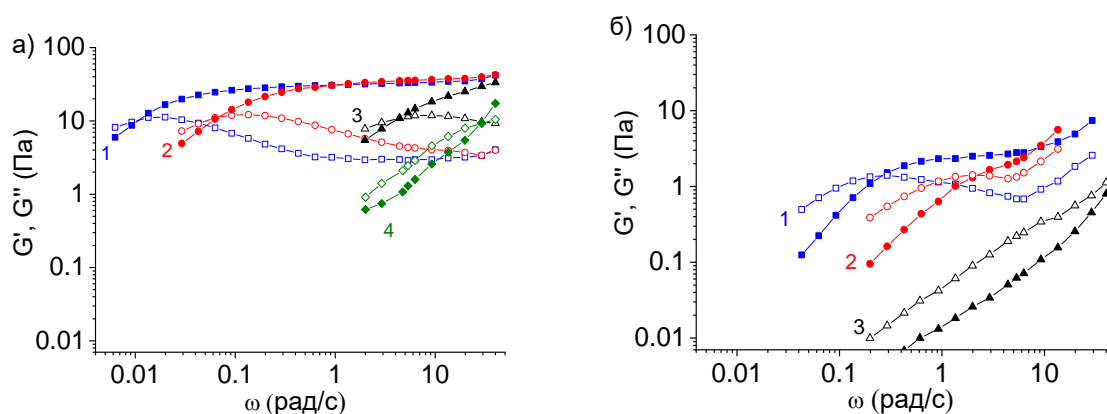


Рисунок 4.36. а,б) Частотные зависимости модуля накопления  $G'$  (закрашенные символы) и модуля потерь  $G''$  (незакрашенные символы) для (а) раствора, содержащего 1 вес.% олеата калия и 0,3 вес.% ГМ ПАА4 (1,5-С12/15АН), при температурах: 20 °С (1), 30 °С (2), 55 °С (3) и 70 °С (4) и для (б) 1 вес.%-ного раствора олеата калия при температурах: 20 °С (1), 30 °С (2) и 55 °С (3) Растворитель: 6 вес.%-ный раствор КСl в воде.

Проведено исследование реологических свойств совместных сеток олеата калия (3 вес.%) и ГМ ПАА4 при увеличении количества последнего выше концентрации перекрытия клубков полимера при разных температурах (рис.4.37). Видно, что при увеличении концентрации полимера максимальная ньютоновская вязкость растворов и модуль упругости растут на порядки как при низкой, так и при высокой температуре. Стоит отметить, что добавление полимера увеличивает вязкость растворов при высокой скорости сдвига при (100–200 с<sup>-1</sup>) более чем на порядок. Повышение вязкости при таких скоростях, особенно при высоких температурах, важно для практических приложений в нефтедобыче [315].

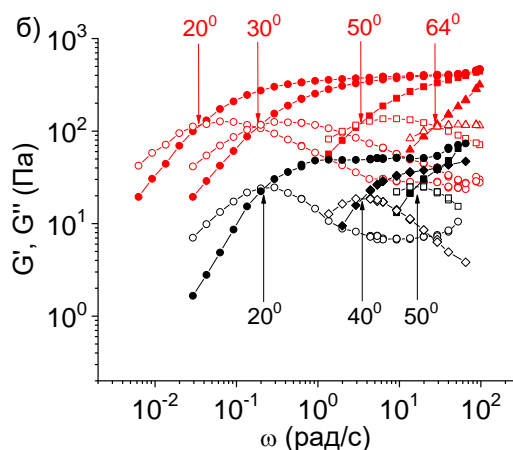


Рисунок 4.37. а) Зависимость вязкости от скорости сдвига для 3 вес.%-ного раствора олеата калия (черные символы) и совместной сетки, содержащей 3 вес.% олеата калия и 1,5 вес.% (красные символы) ГМ ПАА4 (1,5-С12/15АН) при 20<sup>0</sup>С (квадраты), 40<sup>0</sup>С (круги) и 78<sup>0</sup>С (треугольники). 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.% (красные символы) ГМ ПАА4 (1,5-С12/15АН) при разных температурах, указанных на рисунке.

На рис.4.38 показано изменение вязкости и модуля упругости при 20 и 50 <sup>0</sup>С для растворов олеата калия при увеличении концентрации ГМ ПАА4. Вязкость растет на порядки в обоих случаях. Модуль упругости совместной сетки не меняется при нагревании до 50 <sup>0</sup>С.

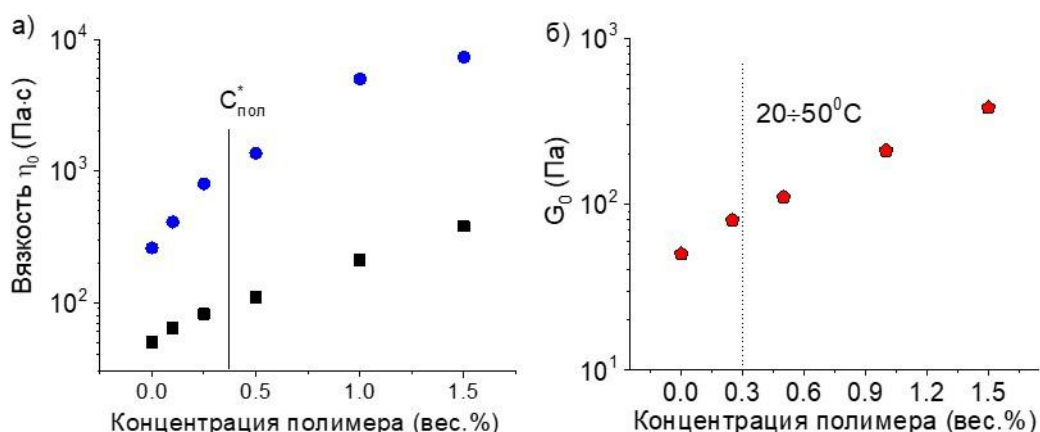


Рисунок 4.38. Концентрационная зависимость а) вязкости для растворов, содержащих 3 вес.% олеата калия и различные концентрации ГМ ПАА4 (1,5-С12/15АН) при 20 <sup>0</sup>С (синие символы) и 50 <sup>0</sup>С (черные символы) и б) модуля накопления на плато (модуль упругости) для тех же растворов в диапазоне температур от 20 до 50 <sup>0</sup>С. Растворитель: 6 вес.%-ный раствор КСl в воде.

Исследована обратимость температурных зависимостей вязкости 3 вес.%-ных растворов ПАВ в отсутствие и в присутствии 1,5 вес.% ( $C > C^*$ ) ГМ ПАА4 при нагревании от 20 до 80 <sup>0</sup>С и

обратно (рис.4.39а). В этих исследованиях прикладывали небольшое напряжение сдвига, соответствующее области плато максимальной вязкости при всех температурах (0,2 Па для раствора ПАВ и 10 Па для раствора ПАВ/полимер) и измеряли значение вязкости. Эффект увеличения вязкости при добавлении ГМ ПАА4 при повышении температуры сравним с эффектом при низкой температуре. Показано, что растворы ПАВ с 1,5 вес.% ГМ ПАА4 полностью восстанавливаются при нагревании и охлаждении так же, как и растворы ПАВ без полимера. Это указывает на обратимость процесса уменьшения средней длины мицелл и перестроения сетки физических сшивок полимера и мицелл при нагревании и охлаждении растворов. Данное свойство характерно для самоорганизующихся адаптивных структур.

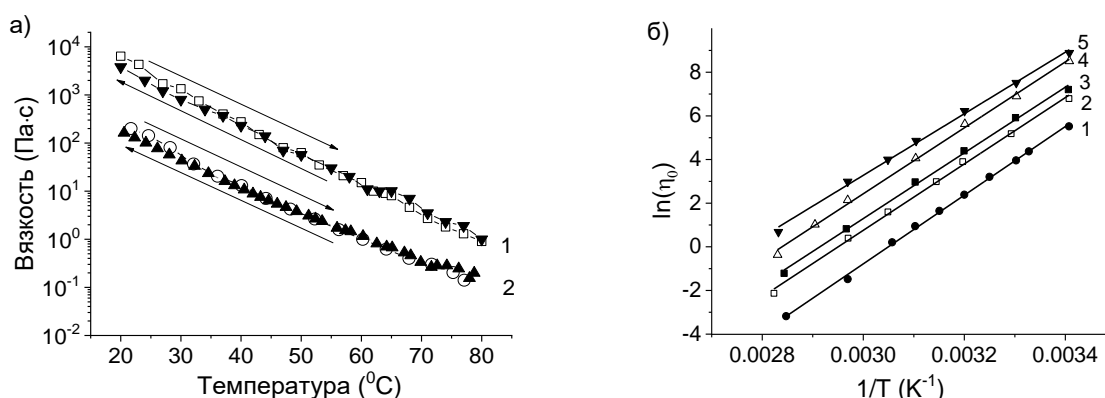


Рисунок 4.39. а) Вязкость 3 вес.% раствора олеата калия в присутствии 1,5 вес.% ГМ ПАА4 (1,5-С12/15АН) (1) и в отсутствие полимера (2) в зависимости от температуры при нагревании (пустые обозначения) и охлаждении (заполненные символы) образца. б) Зависимость вязкости от температуры, построенные в аррениусовских координатах, при разных концентрациях ГМ ПАА4: 1 - 0, 2 – 0,25, 3 – 0,5, 4 – 1, 5 – 1,5 вес.%. Растворитель: 6 вес.% КСl в воде.

Зависимости вязкости от температуры были построены в Аррениусовских координатах  $\ln \eta_0(1/T)$  (рис.4.39б):

$$\eta_0 = A \cdot e^{E_a/RT} \quad (4.13)$$

где  $E_a$  – энергия активации вязкого течения,  $R$  – газовая постоянная и  $A$  – коэффициент. Температурные зависимости показывают, что добавление ГМ ПАА позволяет увеличить диапазон температур, в котором раствор проявляет достаточно высокие вязкие свойства. Обнаружено, что по мере увеличения количества ГМ ПАА4 энергия активации совместной сетки медленно уменьшается от 130 до 117 кДж/моль, что можно объяснить увеличением 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 [83,322,323]. Даже при концентрации ГМ ПАА4 в 5 раз выше  $C^*$  цепей (1,5 вес.%), энергия активации составляет 117 кДж/моль, а для растворов ГМ ПАА типичные значения 20-40 кДж/моль [323]. Таким образом, показано, что сетка ГМПАА4 и червеобразных мицелл ПАВ восприимчива к температуре, как и растворы червеобразных мицелл.

Данный достаточно неожиданный результат может быть объяснен. В отличие от растворов ГМ ПАА без мицелл, в нашей совместной системе полимер не может образовать сетку за счет межмолекулярных гидрофобных доменов боковых цепей (рис.4.32), так как эти боковые цепи преимущественно проникают в соседние червеобразные мицеллы (рис.4.25б). При нагревании средняя длина червеобразных мицелл уменьшается, что приводит к сильному падению вязкости и времени релаксации совместных сеток, так как энергия активации в присутствии полимера близка значению для червеобразных мицелл. Таким образом, совместная сетка ПАВ/полимер остается высоко восприимчивой к нагреванию, как и растворы ПАВ без полимера, т.е. червеобразные мицеллы ПАВ вносят определяющий вклад в поведение совместных сеток с ГМ ПАА при изменении температуры.

Таким образом, полученные сетки ГМ ПАА и червеобразных мицелл олеата калия обладают преимуществами по сравнению с растворами червеобразных мицелл ПАВ (без полимера), в частности, бóльшей вязкостью в широком диапазоне температур. Показано, что в присутствии полимера изменение реологических свойств при нагревании хорошо описывается в рамках подхода, объясняющего результаты уменьшением средней длины мицелл. В то же время полученные закономерности указывают на то, что даже при высоких концентрациях ГМ ПАА4 выше  $C^*$  гидрофобные группы полимера взаимодействуют преимущественно с червеобразными мицеллами ПАВ олеата калия. Но, несмотря на резкое падение вязкости растворов ПАВ/полимер при нагревании, они сохраняют вязкоупругие свойства до более высоких температур, т.к. добавление полимера увеличивает реологические параметры системы на порядки. Благодаря этому такие системы перспективны для замены растворов вязкоупругого ПАВ при использовании в нефтедобывающей промышленности в составе жидкостей для гидроразрыва пласта при повышенных температурах, при которых растворы червеобразных мицелл теряют требуемые значения реологических свойств.

#### **4.2.6. Восприимчивость к углеводородам**

Добавление ГМ ПАА существенно увеличивает вязкость и модуль упругости растворов, но если рассматривать потенциальное применение в области гидроразрыва пласта в нефтедобыче, то необходимым свойством должна быть восприимчивость к углеводородам, характерная для

чистых растворов червеобразных мицелл олеата калия как показано выше. Поэтому была исследована восприимчивость к углеводородам растворов ГМ ПАА и червеобразных мицелл олеата калия. В растворы с фиксированной концентрацией 0,5 вес.% ГМ ПАА1 и разной концентрацией ПАВ добавляли низкомолекулярный углеводород н-додекан. На рис.4.40 представлены зависимости вязкости растворов от скорости сдвига до и после добавления избытка н-додекана и изменение вязкости при разных концентрациях ПАВ после добавления избытка н-додекана. После перемешивания избыток н-додекана выделялся в отдельную фазу сверху раствора ПАВ/полимер. Обнаружено, что н-додекан вызывает падение вязкости раствора ПАВ/полимер более чем на пять порядков, и вязкоупругий раствор становится жидкостью с вязкостью, близкой к вязкости воды (рис.4.40).

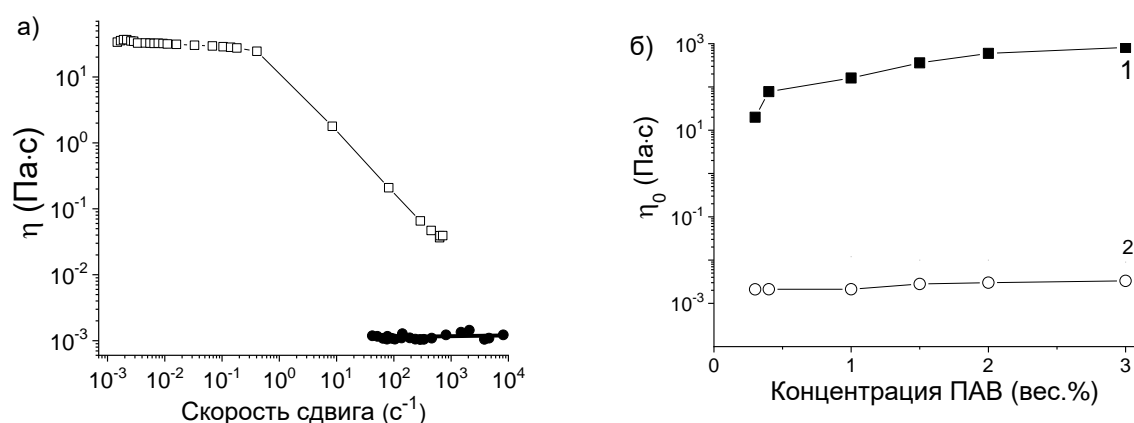


Рисунок 4.40. а) Вязкость 0,2 вес.%-ного раствора олеата калия, содержащего 0,5 вес.% ГМ ПАА1 (0,8-С12/15АН), до (незакрашенные символы) и после (закрашенные символы) добавления избытка н-додекана. б) Концентрационная зависимость вязкости растворов олеата калия и 0,5 вес.% ГМ ПАА1 (0,8-С12/15АН) от количества ПАВ до (1) и после (2) добавления избытка н-додекана при 20 °С. Растворитель: водный раствор KCl концентрации 6 вес.%.

Было сделано предположение о том, что наблюдаемый эффект при добавлении углеводорода объясняется разрушением сетки зацеплений червеобразных мицелл. Действительно, как было показано выше, мицеллы ПАВ сольбилизируют углеводород и становятся сферическими каплями микроэмульсии, а ГМ ПАА не образует собственную сетку из-за того, что гидрофобные боковые цепи связываются с каплями микроэмульсии, а не друг с другом, как было показано в литературе (рис.4.41) [170,324].

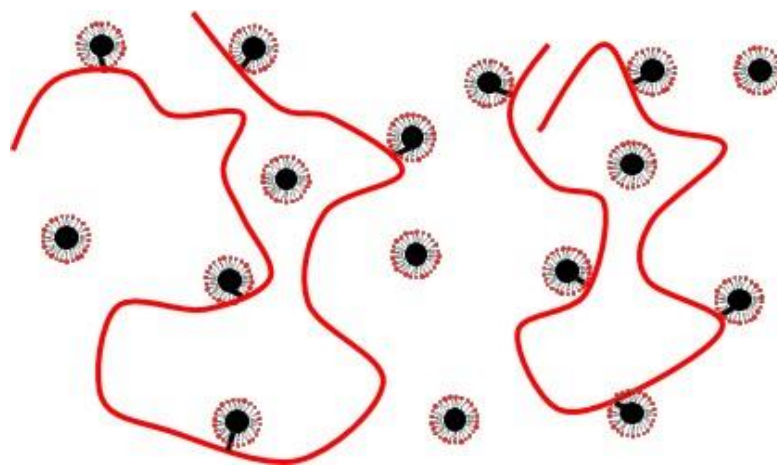


Рисунок 4.41. Схема взаимодействия ГМ ПАА и каплю микроэмульсии, стабилизированных ПАВ.

Методом МУРН было исследовано изменение формы мицелл при добавлении н-додекана в раствор ПАВ/ГМ ПАА1. Напомним, что контраст рассеяния от ГМ ПАА слишком слабый по сравнению с рассеянием от олеата калия и н-додекана, как было показано выше. Из рис.4.42а видно, что форма кривой рассеяния существенно изменяется после солюбилизации углеводорода.

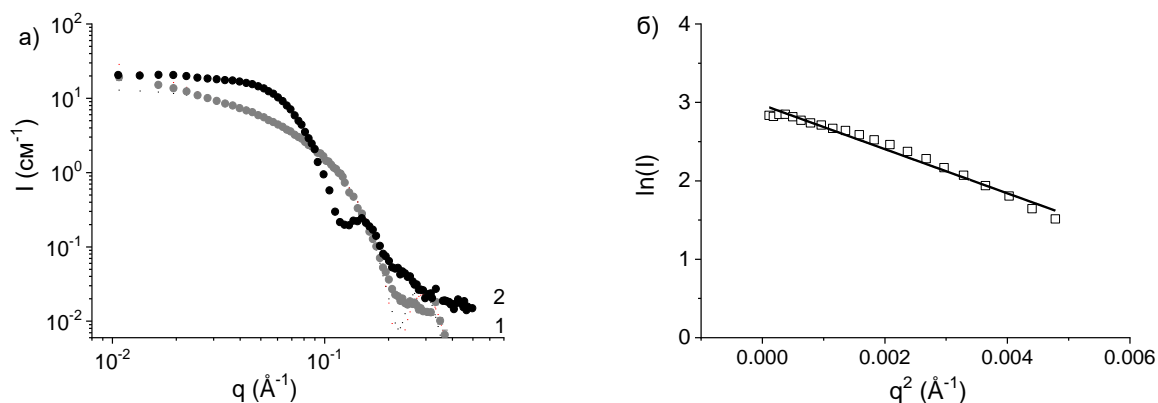


Рисунок 4.42. а) Кривые рассеяния растворов, содержащих 3 вес.% олеата калия и 0,5 вес.% ГМ ПАА1 (0,8-С12/15АН), до (1) и после (2) добавления избытка н-додекана при 20 °С. б) Зависимость логарифма интенсивности от вектора рассеяния в координатах Гинье для шарообразного объекта для того же раствора после добавления избытка н-додекана. Растворитель: раствор КСl концентрации 6 вес.% в дейтерированной воде.

В промежуточной области Гинье она хорошо спрямляется в координатах  $\ln(I)$  от  $q^2$  (рис.4.42б), что указывает на образование шарообразных объектов вместо цилиндрических мицелл. Из наклона прямой был определен радиус инерции  $R_{ин}$  шарообразных объектов.

Полученные величины  $R_{ин}$  представлены в табл.4.8. Исходя из предположения, что данные объекты – однородные шары (так как плотность рассеяния н-додекана близка плотности рассеяния хвоста олеата калия), был вычислен их радиус. Результаты вычислений приведены в табл.4.8.

Табл.4.8. Размеры капель микроэмульсии, рассчитанные из построения Гинье, и из аппроксимации форм-фактором шара  $R_{фит}$  в растворах олеата калия разных концентраций, содержащих 0,5 вес.% ГМ ПАА1, после добавления избытка н-додекана при 20 °С. Растворитель: раствор KCl концентрации 6 вес.% в дейтерированной воде.

Концентрация ПАВ, вес.%	Радиус инерции $R_{ин}, \text{\AA}$	Радиус шара $R, \text{\AA}$	Радиус шара $R_{фит}, \text{\AA}$
0,7	30±1	39±2	38,2±0,1
3	29±1	37±2	37,0±0,1

Кривые рассеяния после добавления углеводорода хорошо аппроксимируются форм-фактором шара (рис.4.43а). Полученные радиусы  $R_{фит}$  представлены в табл.4.8. Видно, что радиусы, полученные двумя способами, совпадают. Радиусы шаров в растворах ПАВ/ГМ ПАА1 более, чем в два раза, превосходят длину молекулы олеата калия (19 Å), что согласуется с образованием капель микроэмульсии, стабилизированных ПАВ.

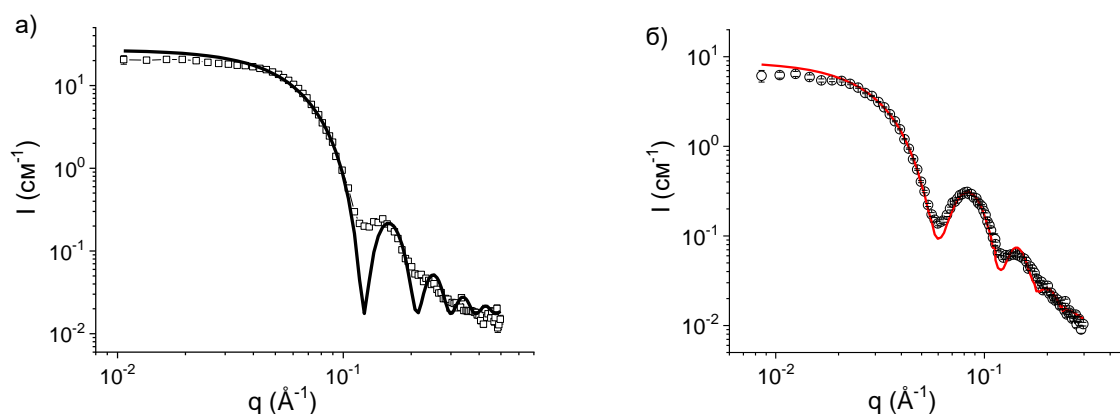


Рисунок 4.43. Кривая рассеяния для раствора, содержащего 3 вес.% олеата калия и 0,5 вес.% ГМ ПАА1 (0,8-С12/15АН), а) после добавления избытка н-додекана и ее аппроксимация форм-фактором шара с радиусом 37 Å и б) после добавления избытка дейтерированного циклогексана и ее аппроксимация форм-фактором сферического слоя с толщиной 18 Å. Растворитель: раствор KCl концентрации 6 вес.% в дейтерированной воде.

По аналогии с растворами олеата калия без ГМ ПАА для исследования структуры капель микроэмульсии в качестве солюбилизата использовали дейтерированный углеводород (дейтерированный циклогексан). Его плотность рассеяния существенно отлична от молекул ПАВ, и близка к плотности рассеяния дейтерированной воды, поэтому основной вклад в экспериментальную кривую будет вносить рассеяние от молекул ПАВ. Из рис.4.43б видно, что кривая рассеяния для растворов ПАВ/ГМ ПАА1 после добавления дейтерированного углеводорода хорошо аппроксимируется форм-фактором сферического слоя толщиной 18 Å. Толщина слоя близка к длине молекулы олеата калия (19 Å). Результаты аппроксимации представлены в табл.4.9. Этот результат указывает на то, что капля углеводорода окружена одним слоем молекул ПАВ (рис..4.40), что подтверждает наше предположение об образовании капель микроэмульсии углеводорода, стабилизированных ПАВ.

Табл.4.9. Результаты аппроксимации форм-фактором сферической оболочки кривых рассеяния растворов олеата калия разных концентраций, содержащих 0,5 вес.% ГМ ПАА1, после добавления избытка дейтерированного циклогексана при 20 °С. Растворитель: раствор КСl концентрации 6 вес.% в дейтерированной воде.

Концентрация ПАВ, вес. %	Внутренний радиус R, Å	Толщина оболочки, Å
0,7	44,4±0,1	18,5±0,1
3	40,0±0,1	18,0±0,1

Таким образом, показано, что в совместных сетках червеобразных мицелл олеата калия и ГМ ПАА образуются капли микроэмульсии, в результате солюбилизации низкомолекулярного углеводорода мицеллами ПАВ. Этот процесс сопровождается переходом от вязкоупругой сетки к низковязкому ньютоновскому раствору, что можно объяснить разрушением сетки червеобразных мицелл ПАВ и полимера и образованием разбавленного раствора ГМ ПАА, связанного боковыми группами с каплями микроэмульсии. Следовательно, сетки червеобразных мицелл ПАВ и ГМ ПАА обладают восприимчивостью к добавлению низкомолекулярных углеводов, что делает их перспективными для применения в технологии гидроразрыва нефтеносного пласта.



## Заключение к главе

Впервые показано, что ГМ ПАА с *n*-додецильными боковыми заместителями образуют совместную сетку с червеобразными мицеллами анионного ПАВ олеата калия, не разрушая их, а формируя физические сшивки за счет проникновения боковых гидрофобных групп в мицеллы. Данный эффект приводит к увеличению вязкости и упругости на порядки и позволяет получить рекордные значения вязкости по сравнению с растворами червеобразных мицелл ПАВ, которые ограничены процессами образования разветвленных мицелл при увеличении количества ПАВ.

Обнаружено, что даже при концентрациях полимера больше концентрации перекрывания клубков цепи ГМ ПАА взаимодействуют преимущественно с червеобразными мицеллами, а не друг с другом, что обеспечивает высокую восприимчивость сеток к температуре, от которой зависит длина червеобразных мицелл. При нагревании растворов длина червеобразных мицелл уменьшается, поэтому вязкость падает, но более устойчивый к нагреванию ГМ ПАА сохраняет вязкоупругость сетки до более высоких температур.

Вязкоупругие совместные сетки ГМ ПАА и червеобразных мицелл восприимчивы к углеводам как сетки мицелл без полимера. Они разрушаются в результате перехода червеобразных мицелл в капли микроэмульсии, стабилизированные ПАВ, что приводит к падению вязкости на 4–6 порядков до состояния низковязкой ньютоновской жидкости.

В части исследования сеток полимероподобных червеобразных мицелл ПАВ для анионного ПАВ впервые обнаружено, что с увеличением концентрации реологические свойства растворов соответствуют свойствам растворов линейных гибких полимеров, рептирующих в сетке зацеплений, а при более высокой концентрации ПАВ ведут себя как «живые» цепи за счет процессов обратимого разрыва в процессе рептации, что связано с увеличением длины цепей.

Таким образом, 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 углеводам за счет мицеллярных цепей, что делает их перспективными для использования в технологии гидроразрыва в нефтедобыче.

## ГЛАВА 5. НАНОКОМПОЗИТНЫЕ СЕТКИ ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ

### Введение

Как было показано в предыдущей главе и в литературном обзоре вязкоупругие сетки полимероподобных червеобразных мицелл ПАВ имеют ряд оригинальных свойств и характеризуются высокой восприимчивостью, благодаря чему они находят применение в разных областях и их исследование остается актуальным. Более широкому их использованию препятствует то, что они имеют ограниченные реологические характеристики, как было показано в предыдущей главе. В связи с этим актуальной задачей является разработка новых подходов для модификации вязкоупругих свойств растворов ПАВ, сохранив при этом их положительное свойство восприимчивости. Добиться этого можно путем введения различных веществ, взаимодействующих с мицеллами и делающих сетку из переплетенных мицеллярных цепей более «прочной».

Как было показано в литературном обзоре одним из новых способов повышения прочности мицеллярных сеток является введение неорганических коллоидных частиц и полимерных нанокристаллов. Было опубликовано всего несколько работ, в которых к вязкоупругим ПАВ добавляли неорганические частицы [179,182,325]. В большинстве из этих исследований были использованы частицы, имеющие такой же заряд, как и цилиндрические мицеллы [179,182], потому что в этом случае гораздо проще избежать фазового расслоения в системе. Было показано, что добавление наночастиц в разбавленные растворы мицелл придаёт системам вязкоупругость [179,182], а добавление частиц в полуразбавленные растворы, уже обладающие свойством вязкоупругости, приводит к увеличению вязкости, модуля упругости и времени релаксации. С полимерными частицами первые работы появились совсем недавно [188,189]. В них обнаружен реологический эффект, но структура сеток и взаимодействие компонентов остаются не изученными. В целом, нанокompозитные сетки червеобразных мицелл и частиц представляют собой новый класс самоорганизующихся сетчатых структур, многие фундаментальные закономерности в которых к моменту постановки задачи не были изучены.

Таким образом, задачей данной части диссертации было создание и исследование нанокompозитных сеток червеобразных мицелл ПАВ с различными частицами, включая неорганические частицы, а также с органическими полимерными частицами. 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 Наноккомпозитные 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 частицами магнетита субмикронного размера (250 нм), чтобы получить сильный магнитный отклик. Можно полагать, что использование противоположно заряженных частиц более перспективно, так как позволит обеспечить более сильное взаимодействие между компонентами. В результате суспензию можно рассматривать как новый тип магнитореологической жидкости (т.е. жидкости, содержащей субмикронные или микронные магнитные частицы, диспергированные в немагнитной жидкости).

Таким образом, целью данной части работы является модификация свойств растворов вязкоупругого ПАВ путем добавления противоположно заряженных частиц магнетита для улучшения реологических характеристик системы и придания ей новых свойств.

Для исследования совместной системы червеобразных мицелл и частиц магнетита сначала были исследованы реологические зависимости растворов мицелл без частиц в зависимости от количества соли и количества ПАВ, которые, как было показано в предыдущей главе, определяют структуру червеобразных мицелл в растворе.

#### **5.1.1. Вязкоупругие сетки червеобразных мицелл катионного ПАВ без частиц**

**Влияние соли.** Исследования проводили с катионным ПАВ эруцилбис(гидроксиэтил)метиламмоний хлоридом (ЭГАХ), который способен образовать червеобразные мицеллы в присутствии соли и используется как восприимчивый загуститель при гидроразрыве пласта в нефтяной промышленности [326]. Для получения данных об эффекте соли KCl мы зафиксировали концентрацию катионного ПАВ ЭГАХ на уровне 0,8 вес.%. Зависимости реологических свойств от концентрации KCl показаны на рис.5.1. Вязкость и время релаксации увеличиваются при концентрациях KCl до 3 вес.%, и затем уменьшаются, а модуль упругости при данных условиях растет и выходит на плато. Зависимости согласуются с данными, полученными в литературе для данного ПАВ [118,327]. Поэтому можно сделать вывод, что области увеличения вязкости соответствует рост длины линейных червеобразных мицелл, а области снижения вязкости - разветвление червеобразных мицелл. Такие изменения были подтверждены в литературе методом крио-ЭМ [118].

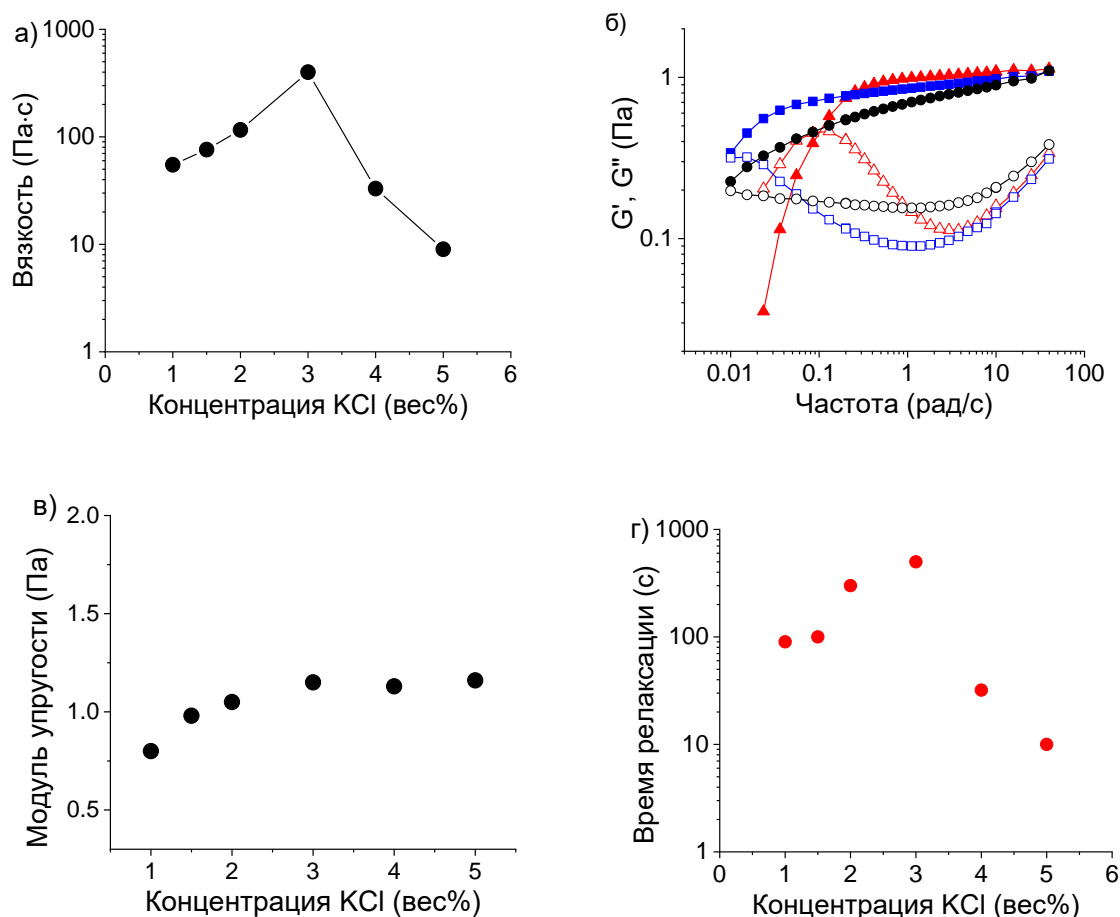


Рисунок 5.1. а) Зависимости вязкости от концентрации KCl для 0,8 вес.% водных растворов ПАВ ЭГАХ. б) Частотные зависимости модулей накопления  $G'$  (заполненные символы) и потерь  $G''$  (незаполненные символы) для 0,8 вес.% водных растворов ПАВ ЭГАХ в присутствии 1 вес.% (круги), 1,5 вес.% (квадраты) и 5 вес.% (треугольники) KCl. в) Модуль упругости и г) время релаксации в зависимости от количества соли для тех же растворов при 25 °C.

Таким образом, при содержании соли выше 3 вес.% образуются точки ветвления червеобразных мицелл. Эта концентрация соли соответствует длине экранирования Дебая  $\kappa^{-1}$  0,53 нм, что указывает на то, что в этих условиях электростатическое отталкивание между группами головок экранировано. Таким образом, варьирование содержания соли позволило оценить экранирующее влияние KCl на реологические свойства растворов ПАВ ЭГАХ и выявить переход от линейных к разветвленным червеобразным мицеллам.

С помощью МУРН изучали структуру мицелл и межмицеллярное электростатическое взаимодействие (структурный фактор). Измерения проводили с 0,6 вес.% раствором ПАВ ЭГАХ. Из кривой МУРН (рис.5.2а) видно, что в области низкой  $q$  интенсивность уменьшается как  $q^{-1}$ , что подтверждает образование червеобразных мицелл в растворе [103]. Из средней части кривой рассеяния проанализировали локальную форму и размер мицелл [153,327]. На рис.5.2б  $\ln(Iq)$

построена как функция  $q^2$ . Кривая представляет собой прямую линию, подтверждающую локальную цилиндрическую форму мицелл. Получено, что  $R_{ин} = 2,1 \pm 0,2$  нм и радиус поперечного сечения  $R_{пс} = 3,0 \pm 0,3$  нм. Последнее значение близко к длине молекулы ПАВ ЭГАХ, состоящей из гидрофобного хвоста 2,4 нм и объемной четвертичной аммониевой головной группы [328]. На кривой рассеяния (рис.5.2а) нет признаков структурного пика, означающего низкое электростатическое взаимодействие между червеобразными мицеллами в сетке в присутствии 1,5 вес.% соли KCl.

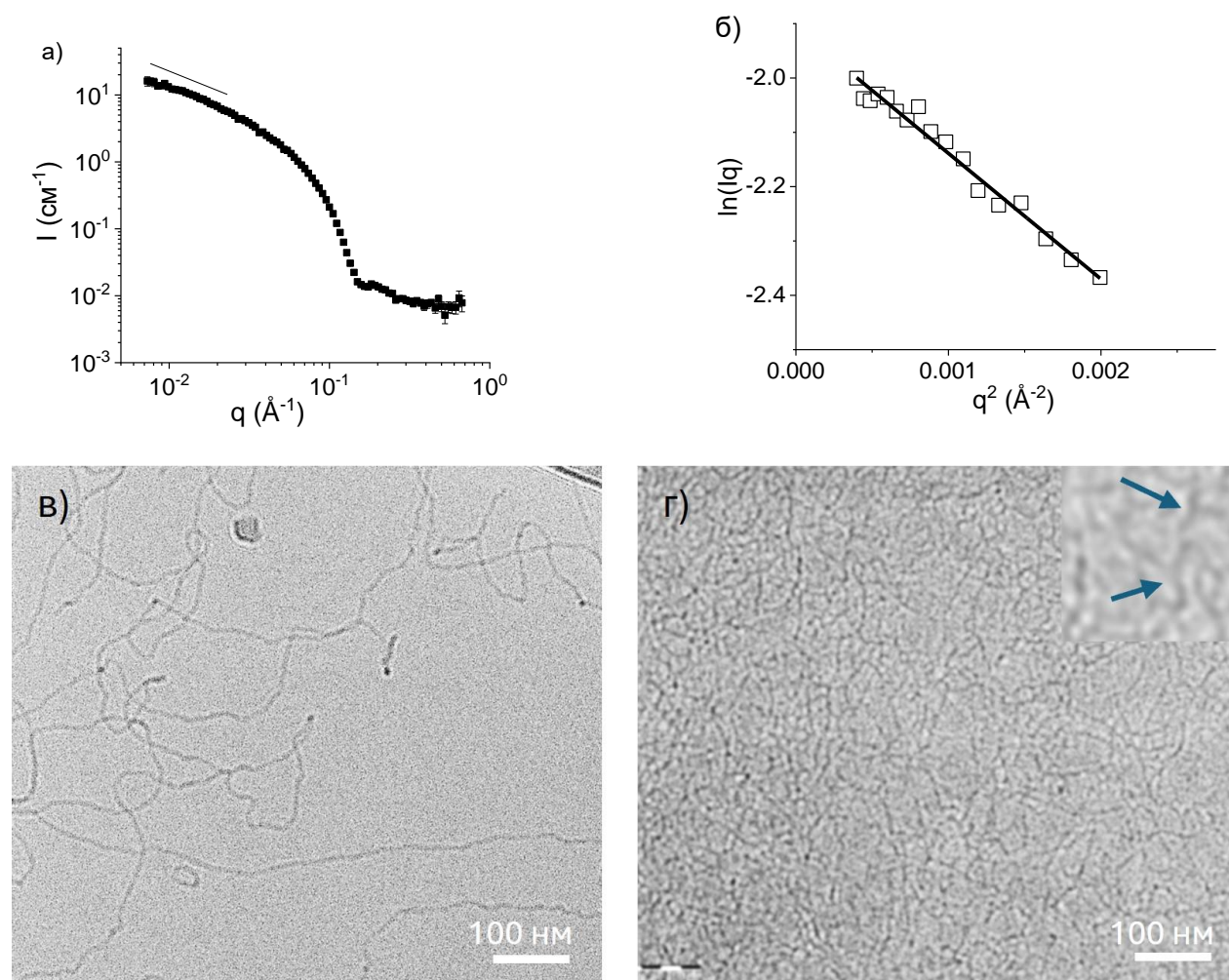


Рисунок 5.2. а) Кривая МУРН для 0,6 вес.% водных растворов (в качестве растворителя использовали D<sub>2</sub>O) катионного ПАВ ЭГАХ при 1,5 вес.% KCl при 25 °С. Сплошная линия показывает наклон зависимости  $I \sim q^{-1}$ . б) График зависимости в координатах Гинье  $\ln(Iq)$  от  $q^2$  для цилиндрических мицелл. в) Изображение линейных червеобразных мицелл, полученное при помощи крио-ЭМ 0,6 вес.% водного раствора катионного ПАВ ЭГАХ при 1,5 вес.% KCl и г) изображение разветвленных червеобразных мицеллы при 4 вес.% KCl при 25 °С.

На картине крио-ЭМ при 1,5 вес.% KCl видно образование длинных гибких линейных червеобразных мицелл, образующих топологические зацепления. Черные точки на мицеллах

означают, что некоторый участок мицеллы расположен перпендикулярно точки наблюдения [303]. При 4 вес.% KCl на картине крио-ЭМ видно червеобразные мицеллы. Причем тройные точки пересечения (Y-соединения) указывают на образование точек ветвления, т.е. разветвленных червеобразных мицелл [329]. Таким образом, картины крио-ЭМ подтвердили образование линейных и разветвленных червеобразных мицелл при концентрациях соли, соответствующих области возрастания и падения вязкости и времени релаксации, соответственно.

Таким образом, данные МУРН и крио-ЭМ подтвердили образование линейных червеобразных мицелл в полуразбавленных растворах катионного ПАВ ЭГАХ в присутствии 1,5 вес.% KCl при частичном экранировании электростатических взаимодействий.

Далее были исследованы закономерности изменения реологических свойств и структуры при изменении концентрации ПАВ при концентрациях соли, соответствующей области линейных мицелл (1 и 1,5 вес.%).

**Влияние концентрации ПАВ.** На рис.5.3 показана зависимости вязкости от концентрации ПАВ ЭГАХ. При обеих концентрациях соли 1 и 1,5 вес.% KCl они аналогичные, но «сдвинутые» по концентрации ПАВ, что объясняется разной средней длиной мицелл, как было описано выше. Можно наблюдать, что резкое увеличение вязкости начинается с 0,2 вес.% ПАВ ЭГАХ (1,5 вес.% KCl) и с 0,25 вес.% ПАВ ЭГАХ (1 вес.% KCl), что указывает на то, что это концентрации перехода к полуразбавленному режиму мицелл. В полуразбавленном режиме можно выделить две степенные зависимости: с более резкой зависимостью вязкости от концентрации ПАВ –  $10,5 \pm 1,5$ ,  $9,5 \pm 1,1$  и более слабой зависимостью  $4,4 \pm 0,2$ ,  $3,1 \pm 0,5$  при 1,5 и 1 вес.% KCl соответственно. Аналогичные степенные области концентрационной зависимости вязкости в полуразбавленной области ранее наблюдались в растворах ПАВ ЭГАХ при более высокой концентрации соли (3 вес.% KCl) [140], но показатели были значительно ниже:  $\eta_0 \sim C^{5,6}$  и  $\eta_0 \sim C^{3,6}$ . Похожие зависимости были получены в предыдущей главе для анионного ПАВ в присутствии 6 вес.% KCl. Значение первого показателя сопоставимо с теоретическим значением (5,25), предсказанным для «неразрывных» цепей, которые не разрываются в течение характерного времени рептации [102]. Второй показатель типичен для образования длинных «живых» цепей, которые многократно разрываются и рекомбинируют во время рептации. Как было показано для растворов червеобразных мицелл олеата калия, переход от одного режима к другому, происходящий при увеличении концентрации ПАВ, связан с ростом мицелл в длину: чем длиннее мицеллы, тем выше время рептации и тем больше вероятность их разрыва.

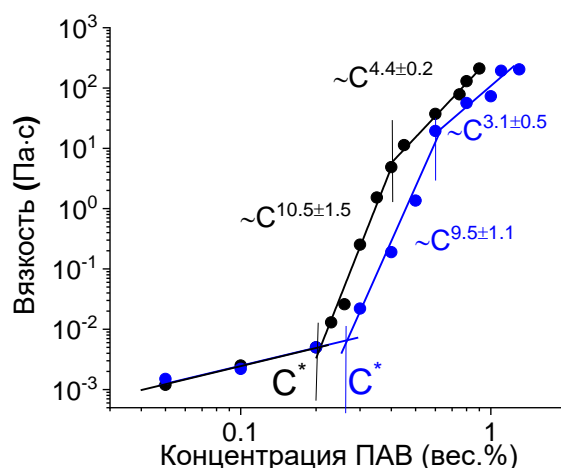


Рисунок 5.3. Вязкость растворов в зависимости от концентрации ПАВ ЭГАХ в присутствии 1 вес.% KCl (синие символы) и 1,5 вес.% KCl (черные символы) при 25 °C.

Насколько нам известно, такие высокие показатели в обоих режимах обнаружены впервые. Их можно объяснить высоким зарядом мицелл, слабо экранируемых солью. Макинтош и соавторы [134] показали, что червеобразные мицеллы ионного ПАВ при довольно низкой ионной силе (обычно при концентрации соли ниже 0,3 моль/л) начинают расти в полуразбавленной области гораздо быстрее, чем незаряженные мицеллы. Это объясняют тем, что длина коротких заряженных мицелл в разбавленном режиме ограничено растет из-за сильного отталкивания на поверхности (отрицательный вклад в энергию разрыва мицелл), так как длина дебая сравнима с размером мицелл, но, когда их длина больше длины дебая, часть отталкивания экранируется и длина мицелл растет быстрее. Таким образом, можно предположить, что незэкранированное электростатическое отталкивание является одной из причин резкого роста. Вязкость растет с увеличением длины мицелл  $\bar{L}$  и концентрации ПАВ как  $\eta = \bar{L}^3 \cdot C^{3,75}$  [136], следовательно, если  $\bar{L}$  растет быстрее, чем  $C^{0,6}$  (незаряженный случай), то можно ожидать более высоких степенных зависимостей.

Таким образом, в полуразбавленных растворах ПАВ ЭГАХ при 1,5 вес.% (0,2 мМ) и 1 вес.% (0,13 мМ) KCl наблюдались две области с сильными зависимостями вязкости от концентрации ПАВ. Это объясняется быстрым ростом мицелл в длину в случае слабой экранировки отталкивания между головками ПАВ в мицеллах.

Так как закономерности изменения вязкости от концентрации ПАВ близки для двух значений соли, далее мы зафиксировали концентрацию при 1,5 вес.% KCl.

В полуразбавленной области измерены частотные зависимости модулей накопления и потерь (рис.5.4а). Из рис.5.4а видно, что модуль накопления  $G'$  превышает модуль потерь  $G''$  в широком диапазоне частот, что указывает на упругий отклик сети. Наибольшее время релаксации, полученное из обратного значения частоты пересечения модулей, равно 85 с даже при 0,3 вес.% ПАВ. Столь длительное время можно объяснить большой длиной мицелл, обеспечиваемой сильным гидрофобным взаимодействием длинных хвостов C22. С увеличением концентрации ПАВ (рис.5.4а) модуль накопления становится независимым от частоты, демонстрирующей плато модуля накоплений (модуль упругости)  $G_0$ . Это указывает на формирование сетки зацеплений с увеличением числа и длины червеобразных мицелл [104].

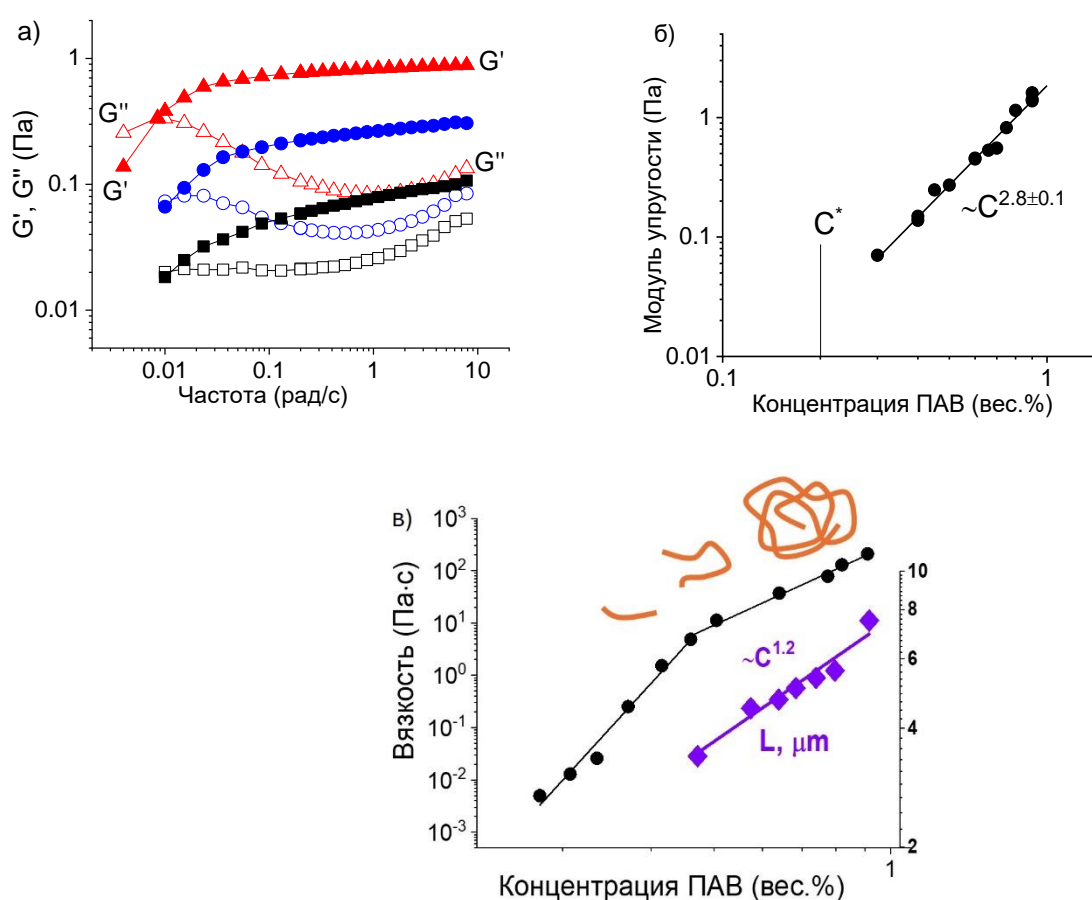


Рисунок 5.4. а) Частотные зависимости модулей накопления  $G'$  (заполненные символы) и потерь  $G''$  (незакрашенные символы) для водных растворов, содержащих 0,3 вес.% (квадраты), 0,45 вес.% (круги), 0,75 вес.% (треугольники) ПАВ ЭГАХ в присутствии 1,5 вес.% KCl при 25 °C. б) Концентрационная зависимость модуля упругости. Линия указывает на концентрацию  $C^*$ . в) Зависимость вязкости от концентрации ПАВ (левая ось) для тех же растворов и соответствующая зависимость средней контурной длины мицелл (правая ось).

Для получения концентрационной зависимости модуля упругости (рис.5.4б) использовали значение  $G'$  на частоте 5 рад/с. Из рис.5.4б видно, что значения  $G'$  для обоих полуразбавленных



режимов находятся на одной и той же зависимости  $G_0 \sim C^{2,8 \pm 0,1}$ . Показатель степени выше, чем теоретическое предсказанный [149] и экспериментально полученный [140] показатель степени для незаряженных мицелл (2,25). Он предполагает увеличение количества зацеплений из-за роста концентрации мицелл в сетке [104]. Но при низкой концентрации ПАВ самые короткие мицеллы не принимали участия в образовании сетки, потому что они короче, чем расстояние между зацеплениями. Следовательно, модуль на плато оказывается ниже, чем ожидалось. Дальнейший рост мицелл в длину вызывает большее увеличение зацеплений, поскольку все мицеллы включаются в сетку. В результате наблюдается более резкий рост модуля упругости от концентрации ПАВ. Аналогичный наклон 3,0 наблюдался для бессолевых растворов димерных ПАВ [136], что указывает на решающую роль низкой ионной силы для резкого роста модуля на плато.

Таким образом, было показано, что червеобразные мицеллы катионного ПАВ ЭГАХ при относительно низком содержании соли, обеспечивающим неполное экранирование электростатических взаимодействий, демонстрируют сильный степенной рост вязкости и модуля на плато с концентрацией ПАВ, что можно объяснить быстрым ростом контурной длины мицелл. Такой быстрый рост в растворах ионных ПАВ при относительно низком содержании солей был предсказан теоретически [134,330], но экспериментально не наблюдался. Этот результат позволяет разрабатывать адаптивные вязкоупругие растворы на основе катионного ПАВ ЭГАХ, поскольку небольшая добавка ПАВ может приводить к резкому увеличению вязкости и упругости, что может быть использовано в практических приложениях.

### **5.1.2. Нанокompозитные сетки полимероподобных мицелл с магнитными частицами**

**Стабильность суспензий.** Приготовление стабильных суспензий субмикронных магнитовосприимчивых частиц в водной среде имеет решающее значение для получения воспроизводимых результатов. Это особенно важно в данном случае, поскольку мы имеем дело с довольно большими субмикронными частицами, которые обычно седиментируют в водной среде в отсутствие матрицы, которая их может удерживать. Поэтому на первом этапе нашей работы была разработана методика приготовления стабильных суспензий с воспроизводимыми результатами. Суспензии готовили путем смешивания частиц и вязкоупругого раствора с помощью погружного гомогенизатора при оптимальной скорости и времени перемешивания, обеспечивавших диспергирование частиц. Далее образцы оставляли при комнатной температуре на 7 суток для релаксации и для выхода пузырей, после чего суспензии обладали стабильными вязкоупругими свойствами, по крайней мере в течение 6 месяцев [236].

Диаграмма стабильности для полученных систем представлена на рис.5.5. Видно, что стабильные суспензии получены при концентрациях ПАВ ЭГАХ выше 0,6 вес.% в широком диапазоне содержания частиц от 0,4 до 15 вес.% (0,08-3 об.%). Фазовая диаграмма не зависит от количества соли KCl в диапазоне от 1 до 3 вес.%. Значение pH раствора было фиксировано при 11, чтобы обеспечить отрицательный заряд частиц (рис.2.9в). Заряд ПАВ ЭГАХ не зависит от pH.

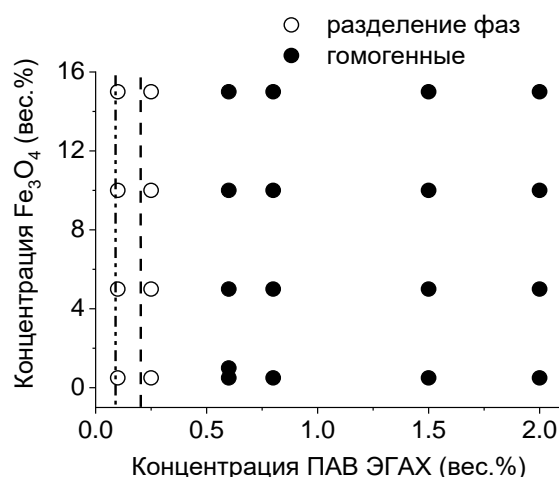


Рисунок 5.5. Диаграмма стабильности систем ПАВ ЭГАХ/магнетит в присутствии 1-3 вес.% KCl при 25 °С, pH 11. Заполненные круги обозначают однородные стабильные суспензии, открытые круги – суспензии с осадком частиц. Концентрации  $C^*$  для растворов ПАВ ЭГАХ в отсутствие частиц магнетита в 1 и 3 вес.% KCl отмечены пунктирными и точечно-пунктирными линиями соответственно.

Следует отметить, что предельная концентрация ПАВ, выше которой системы становятся стабильными, больше, чем концентрация  $C^*$ , равная 0,2 и 0,09 вес.% ПАВ для 1 и 3 вес.% растворов KCl соответственно, согласно полученным выше результатам и литературным данным [140]. Поэтому однородные суспензии получали в присутствии сетки переплетенных червеобразных мицелл ПАВ. Можно предложить две причины такого поведения. Во-первых, высоковязкая среда, образующаяся в полуразбавленном режиме, может замедлять осаждение, как это наблюдалось для полистирольных латексных частиц в растворе червеобразных мицелл [331,332]. С другой стороны частицы могут быть вовлечены в формирование общей сети с мицеллами [179]. Насколько нам известно, это первая система, основанная на противоположно заряженных червеобразных мицеллах и субмикронных частицах, которая демонстрирует столь широкий диапазон концентраций стабильных суспензий в течение длительного периода времени (не менее 6 месяцев). Дальнейшие эксперименты проводили только с однородными образцами.

**Структура и вязкоупругие свойства.** Можно ожидать, что при помещении заряженных частиц в раствор противоположно заряженного ПАВ некоторые молекулы ПАВ должны адсорбироваться на поверхности частиц (рис.5.6а).

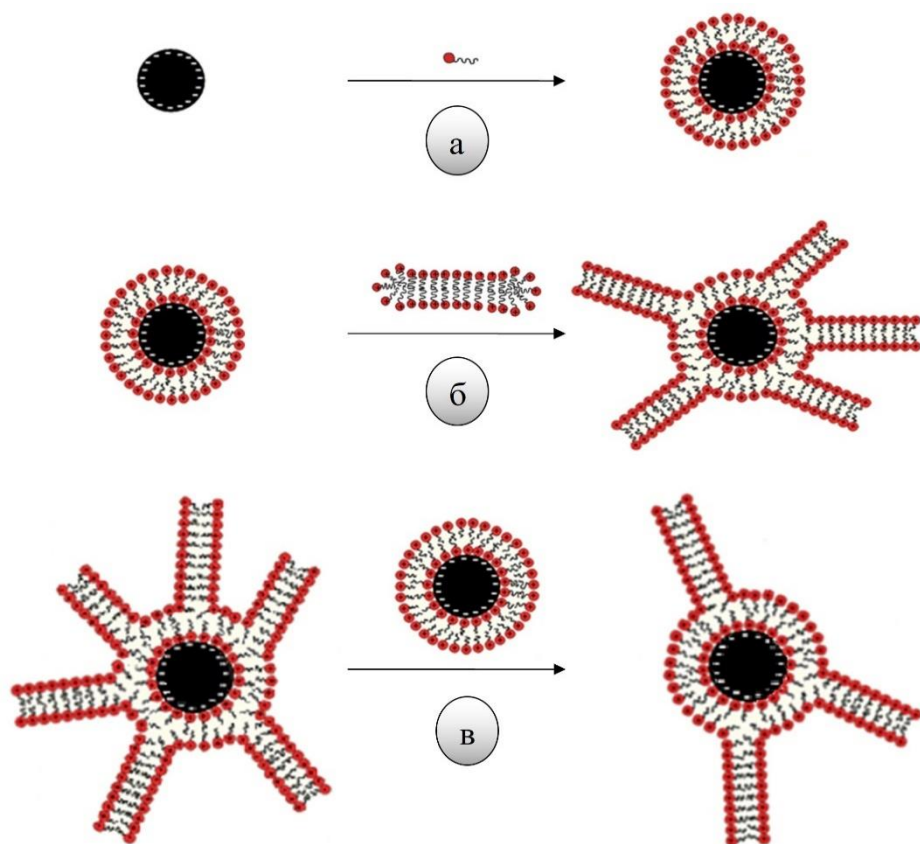


Рисунок 5.6. Схематическое изображение слоя катионного ПАВ на поверхности отрицательно заряженных частиц магнетита (а), прикрепление энергетически невыгодных мицеллярных концевых частей на частицах путем слияния со слоем ПАВ (б) и перераспределение сшивок между частицами в насыщенной сетке без свободных концов мицелл (в).

На изображении ПЭМ, (рис.5.7а) видно, что ПАВ полностью покрывает поверхность частиц, но его слой довольно неоднороден, так как его толщина значительно варьируется от 1,5 до 4 нм (рис.5.7б). Отметим, что средняя толщина оболочки 2,3 нм близка к длине полностью вытянутого хвоста ПАВ (2,4 нм). Это указывает на то, что молекулы ПАВ образуют преимущественно монослой с заряженными группами, расположенными на обеих его поверхностях (рис.5.8).

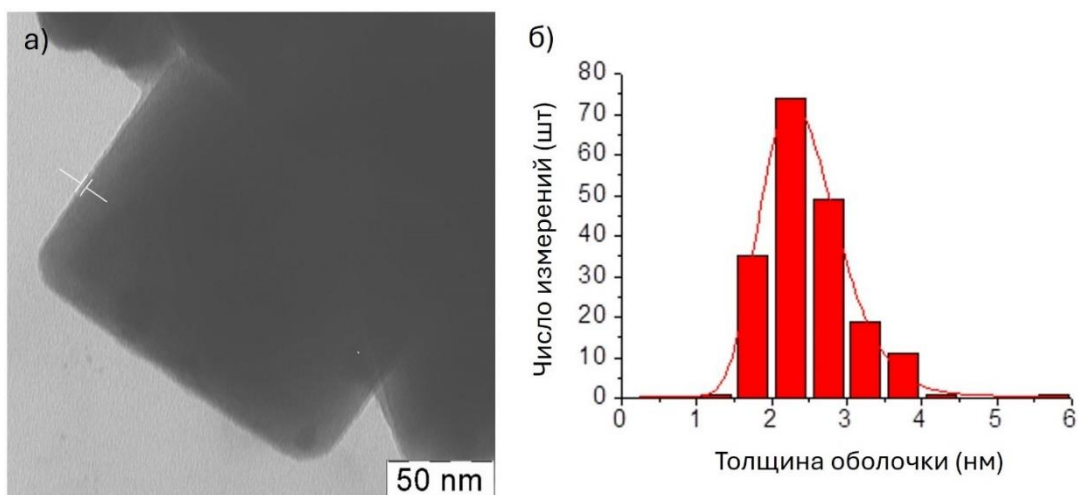


Рисунок 5.7. а) Изображение просвечивающей электронной микроскопии частиц магнетита с оболочкой ПАВ ЭГАХ на поверхности и б) гистограмма распределения толщины слоя ПАВ на поверхности частицы магнетита для 0,0025 вес.% водного раствора ЭГАХ, содержащего 0,005 об.% частиц магнетита.

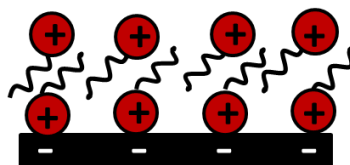


Рисунок 5.8. Схематическое изображение слоя катионного ПАВ на отрицательно заряженной поверхности частицы магнетита при условии перекрытия противоположно ориентированных гидрофобных хвостов.

Зная среднюю площадь поверхности одной частицы ( $2 \cdot 10^5 \text{ нм}^2$ ), можно оценить среднее количество ПАВ, необходимое для покрытия ее слоем толщиной 2,4 нм. Оно составляет 0,015 вес.% ПАВ для 1,5 вес.% частиц магнетита. Это количество пренебрежимо мало по сравнению с общей концентрацией ПАВ в системе (0,6 вес.%) даже с учетом высокой восприимчивости растворов к концентрации ПАВ, показанной выше.

Встраивание частиц магнетита в сетку цилиндрических мицелл было подтверждено с помощью электронной микроскопии методом «замораживание-скалывание». На рис.5.9 представлены изображения раствора цилиндрических мицелл ЭГАХ и суспензии ЭГАХ/частицы магнетита. В обоих образцах видны длинные переплетенные мицеллы ПАВ (желтые стрелки на рис.5.9а). В присутствии частиц видно на рис.5.9б, что мицеллы концами прикрепляются к поверхности частиц (зеленые стрелки). Это приводит к образованию дополнительных сшивок в системе. 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.

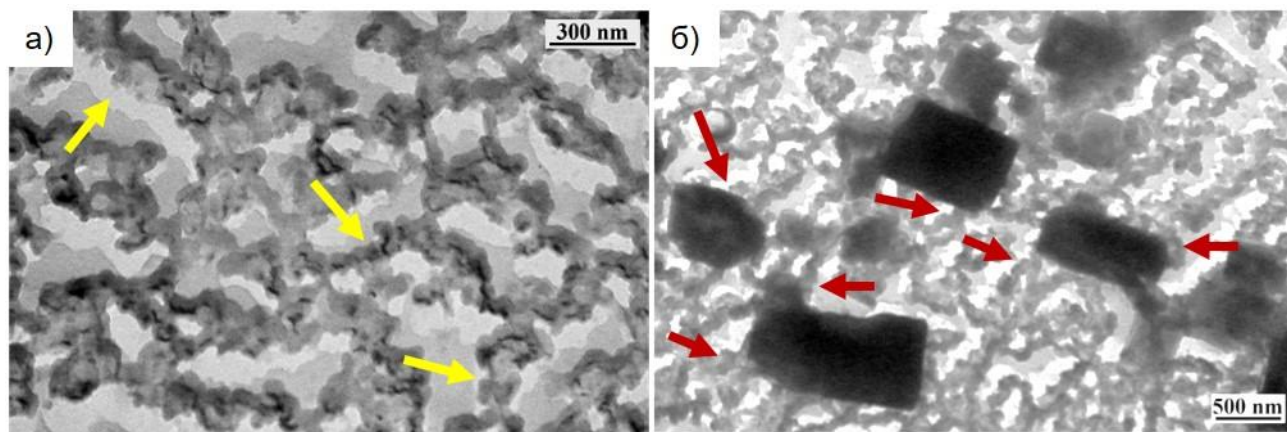


Рисунок 5.9. а) Изображения структуры 0,6 вес.% водного раствора ЭГАХ и б) суспензии ЭГАХ/частицы магнетита с 0,02 об.% частиц, полученные при помощи электронной микроскопии методом «замораживание-скалывание». Растворитель: 1,5 вес.% раствор KCl в воде.

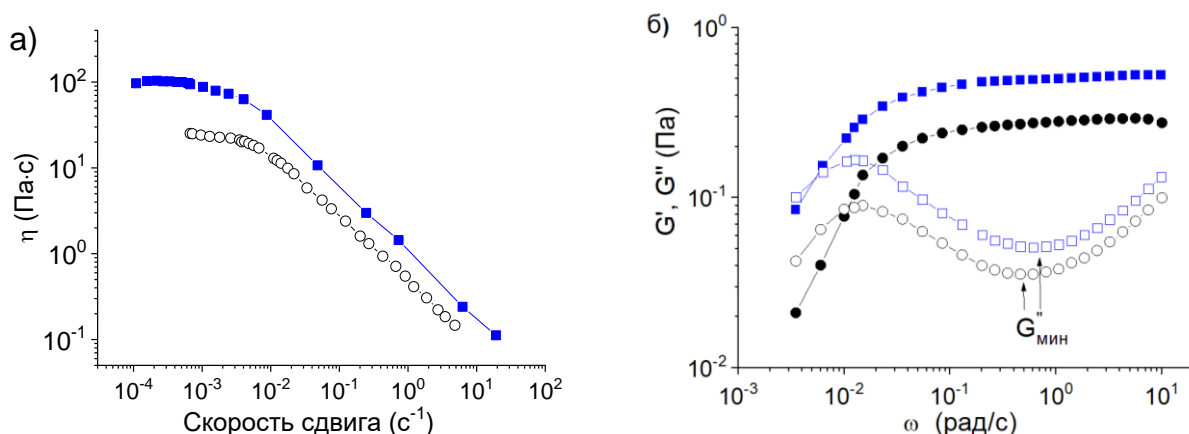


Рисунок 5.10. а) Зависимости вязкости от скорости сдвига и б) частотные зависимости модуля накопления  $G'$  (заполненные символы) и модуля потерь  $G''$  (незакрашенные символы) для 0,6 вес.% растворов ПАВ ЭГАХ в присутствии 1,5 вес.% частиц магнетита (квадраты) и в отсутствие частиц (круги) при 20 °С. Растворитель: 1,5 вес.% KCl в воде.

Типичные графики, демонстрирующие изменение вязкости, модуля накопления и времени релаксации при добавлении частиц в растворы червеобразных мицелл ПАВ, представлены на рис.5.10. Для сравнения приведены данные для растворов ПАВ ЭГАХ без частиц. Из рис.5.10 видно, что исходный раствор ПАВ ЭГАХ без частиц имеет довольно высокую вязкость  $\eta_0$  (на 4 порядка больше, чем у чистой воды) и ярко выраженное плато на частотной зависимости модуля накопления  $G'$ , указывающее на существование сетки длинных переплетенных мицеллярных цепей. Размер элементарной ячейки такой

сетки  $\xi$  (корреляционная длина), рассчитанный из значения модуля на плато  $G_0$  с использованием соотношения  $\xi \approx (kT/G_0)^{1/3}$ , равен 240 нм, что близко к среднему диаметру частиц магнетита.

В присутствии частиц система продолжает демонстрировать реологическое поведение, характерное для сетки мицелл (рис.5.10). Кроме того, частицы вызывают увеличение вязкости  $\eta_0$ , значений модуля накопления  $G'$  и модуля потерь  $G''$ , а также повышения времени релаксации (определяемой по частоте, где  $G'=G''$ ). Все эти эффекты хорошо объясняются появлением дополнительных физических сшивок, согласно описанной в литературе модели, в результате слияния энергетически невыгодных мицеллярных концевых полусферических частей со слоем ПАВ [178,179].

Влияние концентрации частиц на вязкость  $\eta_0$  и модуль на плато  $G_0$  проиллюстрировано на рис.5.11 в присутствии KCl разной концентрации. Приведены значения  $\eta_0$  и  $G_0$ , нормированные на соответствующие значения для раствора без частиц. Рассмотрим данные при 1,5 вес.% KCl, для которых только что были описаны данные о вязкости и динамических модулях. Из рис.5.11 видно, что наиболее выраженное повышение значений как  $\eta_0$ , так и  $G_0$  наблюдается при относительно низких концентрациях частиц (до 1,5 вес.%, т.е. до 0,3 об.%). При дальнейшем добавлении частиц вязкость увеличивается лишь незначительно, тогда как модуль упругости остается почти неизменным.

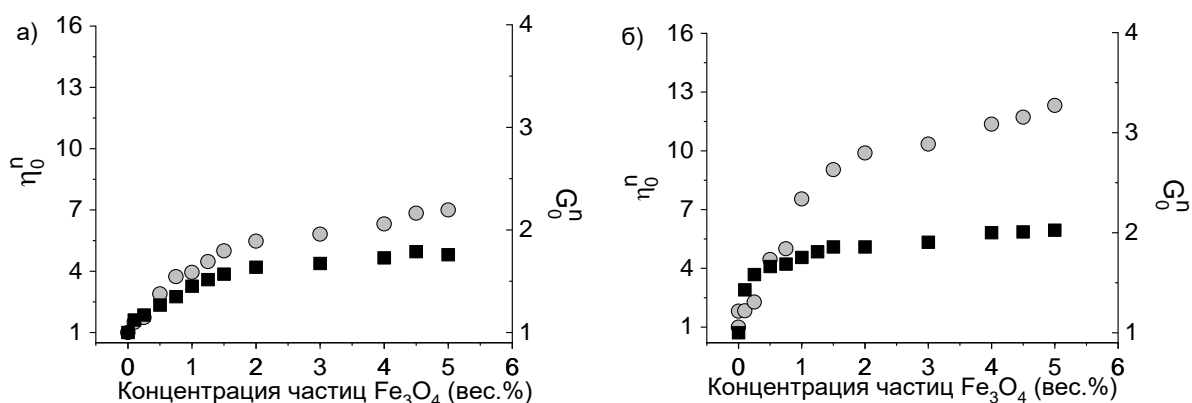


Рисунок 5.11. а,б) Зависимости нормированных значений вязкости (круги)  $\eta_0^n$  и модуля упругости (квадраты)  $G_0^n$  от концентрации частиц магнетита в 0,6 вес.% растворе ПАВ ЭГАХ, содержащем 1,5 вес.% KCl (а) и 1,0 вес.% KCl (б). Для сравнения значения  $\eta_0$  и  $G_0$  нормированы относительно соответствующих значений для растворов без частиц.

Наблюдаемое насыщение роста модуля накопления на плато может быть объяснено связыванием всех доступных в системе мицеллярных концевых групп с частицами магнетита, что приводит к насыщению сети. Дальнейшее добавление частиц может вызывать только

перераспределение концевых групп мицелл между частицами (рис.5.6в), что не должно влиять на количество эластически активных субцепей (пропорциональное модулю упругости).

Чтобы проверить это предположение, оценим среднюю концентрацию мицеллярных концевых полусферических частей в системе и влияние их связывания с частицами на величину модуля упругости  $G_0$ . Для этого сначала оценим среднюю контурную длину  $\bar{L}$  по реологическим данным, как было описано выше для растворов олеата калия. В расчетах использовали персистентную длину ( $l_p$ ) мицеллярных цепей ЭГАХ, равную 30 нм [328].

Для исходного раствора ПАВ (0,6 вес.% ПАВ ЭГАХ, 1,5 вес.% KCl) получили следующие оценки:  $l_e \approx 1$  мкм,  $\bar{L} \approx 10$  мкм. Такая гигантская цилиндрическая мицелла длиной 10 мкм с радиусом 2,4 нм должна состоять примерно из  $2,8 \cdot 10^5$  молекул ПАВ. Значение рассчитывали путем деления объема гидрофобного ядра мицеллы на молекулярный объем хвостовой группы ПАВ ЭГАХ, равный  $630 \text{ \AA}^3$ . Поэтому 0,6 вес.% раствор ПАВ ЭГАХ должен содержать  $3 \cdot 10^{16}$  1/дм<sup>3</sup> червеобразных мицелл или  $6 \cdot 10^{16}$  1/дм<sup>3</sup> мицеллярных концевых частей. Соединение всех этих концевых частей с частицами приводит к образованию  $6 \cdot 10^{16}$  1/дм<sup>3</sup> эластически активных субцепей в дополнение к  $8 \cdot 10^{16}$  1/дм<sup>3</sup> эластически активных субцепей, которые уже существовали в исходном растворе ПАВ ЭГАХ из-за зацеплений мицелл ( $G_0$  на рис.5.10). Поэтому, когда все концевые части становятся связанными с частицами, модуль на плато должен увеличиться на 75% (0,23 Па), что вполне соответствует экспериментальным данным (рис.5.11). Этот факт свидетельствует в пользу нашей гипотезы о том, что модуль на плато достигает своего предельного значения, когда все свободные концы мицелл прикреплены к добавленным в систему частицам.

Насколько нам известно, это первое наблюдение «насыщения» мицеллярной сетки частицами. В литературе показано, что  $G_0$  увеличивалось при добавлении частиц (вероятно, в этих экспериментах объемная доля частиц была слишком мала, чтобы достичь насыщения) [178]. Кроме того показано, что  $G_0$  может проходить через максимум, либо непрерывно уменьшаться при добавлении частиц [177]. Снижение  $G_0$  было отнесено к снижению концентрации ПАВ, образующего мицеллы, так как часть ПАВ расходуется для образования слоя на поверхности добавленных частиц. В нашем случае количество адсорбированного на частицах ПАВ пренебрежимо мало, как было показано выше, и, следовательно, мы изучаем влияние частиц на модуль плато при постоянной концентрации ПАВ в растворе.

Для дальнейшего описания системы оценим среднее количество мицеллярных концевых частей, связанных с одной частицей при условии выхода модуля упругости на плато (т.е. при 1,5 вес.% частиц). Фактически это функциональность сшивки, ее значение 160 при данных условиях.

Принимая во внимание что средняя площадь поверхности каждой частицы ( $R = 125 \text{ нм}$ ) составляет около  $2 \cdot 10^5 \text{ нм}^2$ , а поперечное сечение мицелл ( $R = 2,4 \text{ нм}$ ) -  $18 \text{ нм}^2$ , можно оценить, что только 1,6% площади поверхности частицы занимают мицеллярные сшивки. При этом средняя площадь поверхности частицы на одну прикрепленную мицеллярную цепь составляет  $1250 \text{ нм}^2$ , что соответствует  $0,0008 \text{ цепей/нм}^2$ . Чтобы получить представление о причине столь низкой плотности пришивки, сравнили радиус окружности, приходящейся на одну привитую цепь, с радиусом невозмущенной цепи. Радиус окружности можно найти из средней площади поверхности частицы на привитую мицеллярную цепь ( $1250 \text{ нм}^2$ ), приравняв ее к  $\pi R^2$ . Таким образом, получается  $R$ , равный  $20 \text{ нм}$ , что соответствует среднему расстоянию  $40 \text{ нм}$  между двумя точками пришивки на поверхности частицы. Радиус инерции мицеллярной подцепи  $R_{g,sub}$  с контурной длиной  $L_{sub} = l_e$  в сетке переплетенных мицелл можно оценить как [131]

$$R_{g,sub} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sqrt{2L_{sub}l_p}. \quad (5.1)$$

Он составляет  $100 \text{ нм}$ . Это значение в 5 раз больше радиуса окружности, приходящейся на одну привитую цепь. Другими словами, невозмущенные размеры одной мицеллярной цепи намного больше, чем среднее расстояние между привитыми цепями на поверхности частицы, что указывает на то, что привитые цепи растягиваются и/или перекрываются. Вероятно, такое растяжение может ограничивать дальнейшее прикрепление мицеллярных концевых частей к одной и той же частице.

Можно предположить, что довольно большая площадь свободной поверхности частицы (98,4%), значительно превышающая площадь, занимаемую прикрепленными цепями (1,6%), может обеспечить мицелле возможность перемещения вдоль поверхности частицы. Это делает менее выраженным уменьшение энтропии, связанное с адсорбцией мицеллярной концевой части. Данный процесс чем-то похож на скольжение точки ветвления вдоль основной цепи в случае образования точек ветвления в червеобразных мицеллах [108,116,122]. В разветвленных мицеллах этот процесс обеспечивает один из основных способов релаксации напряжения, что приводит к падению вязкости. Такого падения вязкости в настоящей системе не наблюдается, вероятно, потому что скольжение по поверхности частицы ограничено размерами частиц и соседними мицеллами.

Теперь рассмотрим влияние содержания частиц на вязкость  $\eta_0$ . Из рис.5.11 видно, что частицы увеличивают вязкость раствора мицелл. Наиболее выраженное увеличение наблюдается при более низких концентрациях частиц (менее 1,5 вес.% или 0,3 об.%). Такое поведение хорошо согласуется с тем, что частицы представляют собой функциональные сшивки, ограничивающие движение мицелл. Рис.5.11 показывает, что при добавлении частиц вязкость увеличивается



гораздо более заметно, чем значение  $G_0$ . Более высокий эффект частиц на вязкость может возникнуть при увеличении времени релаксации в системе, что проявляется смещением точки пересечения  $G'$  и  $G''$  на более низкие частоты (рис.5.10). Одновременно время жизни  $\tau_{жс}$  становится меньше, так как частота, соответствующая значению  $G''_{мин}$ , увеличивается [178] (рис.5.10). Поскольку время релаксации в сетках переплетенных червеобразных мицелл определяется временем жизни  $\tau_{жс}$  и временем рептации  $\tau_{рен}$ , наблюдаемое увеличение времени релаксации должно быть обусловлено значительным увеличением времени рептации  $\tau_{рен}$ , что с лихвой компенсирует снижение значения  $\tau_{жс}$ . Уменьшение  $\tau_{жс}$  при добавлении частиц ранее наблюдали для катионных червеобразных мицелл, смешанных с одноименно заряженными частицами оксида кремния [179]. Можно предположить, что соединения мицелла-частица представляют собой слабые места с довольно коротким временем жизни, и их разрыв становится доминирующим механизмом разрыва-рекомбинации в системе, что приводит к снижению наблюдаемого  $\tau_{жс}$ . В то время как уменьшение  $\tau_{жс}$  может быть связано со слабым связыванием мицелла-частица, увеличение времени рептации может возникнуть из-за затруднения рептационного движения мицеллярных цепей, когда их концевые части связываются с частицами. Поэтому наблюдаемое увеличение вязкости, по-видимому, обусловлено главным образом затрудненной рептацией мицелл. Интересно, что в настоящей системе вязкость продолжает незначительно увеличиваться даже при концентрации частиц более 1,5 вес.%, когда значение  $G_0$  достигает предельного значения и сетка частиц и мицелл становится насыщенной (все торцевые части прикреплены к частицами). Это может быть объяснено большим количеством частиц, с которыми мицелла может взаимодействовать в процессе рептации (рис.5.6в).

Поскольку концевые полусферические части червеобразных мицелл играют решающую роль во взаимодействии с частицами, было интересно выявить влияние их количества на реологические свойства системы. Простейший способ увеличения числа концевых частей при заданной концентрации ПАВ в исследуемой системе заключается в уменьшении количества добавленной соли, что способствует усилению электростатического отталкивания между одноименно заряженными группами ПАВ и делает полусферические концевые части термодинамически более выгодными. Это приводит к уменьшению средней длины мицелл и увеличению количества торцевых групп в сетке. Рис.5.11 позволяет сравнить эволюцию значений максимальной ньютоновской вязкости  $\eta_0$  и модуля накопления на плато  $G_0$  при добавлении частиц магнетита при двух различных концентрациях соли: 1 и 1,5 вес.% KCl. Видно, что при 1 вес.% KCl увеличение вязкости и модуля на плато более выражено, чем при 1,5 вес.% KCl. Это связано с большим количеством связей между мицеллами и частицами в первой

системе, потому что она содержит гораздо больше мицеллярных концевых частей, ответственных за образование этих связей. Заметим, что эти данные отличаются от результатов, полученных для системы, содержащей одноименно заряженные мицеллы и наночастицы [178,179]. В этом случае увеличение вязкости гораздо более значительно при более высокой концентрации соли, что может быть связано с усиленным экранированием электростатического отталкивания между аналогично заряженными взаимодействующими объектами.

Интересно, что в других аспектах (т.е. увеличение вязкости, модуля на плато и времени релаксации при добавлении частиц) полученные данные согласуются с результатами, описанными для катионных червеобразных мицелл с одноименно заряженными наночастицами оксида кремния [178,179]. Этот факт кажется довольно неожиданным, поскольку можно полагать, что взаимодействие между ПАВ и частицами представляет собой решающий фактор, лежащий в основе влияния частиц на реологию растворов мицелл. Действительно, образование сшивок между мицеллами и частицами протекает за счет слияния энергетически невыгодных мицеллярных концевых частей со слоем ПАВ на поверхности частиц и поэтому должно существенно зависеть от состояния этого слоя. В частности, теоретические расчеты показывают, что соединения между концевой частью мицеллы и слоем ПАВ на частице термодинамически стабильны только в том случае, если сам слой неоднороден [333]. Разрушение или реорганизация этого слоя в процессе слияния концевой части мицеллы с ним выгодно с точки зрения свободной энергии. Эта ситуация реализована, например, в системе, содержащей одноименно заряженное ПАВ и наночастицы [179], когда адсорбция ПАВ за счет гидрофобных взаимодействий приводит к образованию гемимицелл (или полумицелл), покрывающих только долю поверхности. Напротив, в нашей системе показано, что противоположно заряженное ПАВ образует плотный слой, но тем не менее адсорбция концевых частей остается энергетически благоприятной. Это может быть связано неоднородностью адсорбционного слоя, как было показано выше методом визуализации слоя ПАВ при помощи ПЭМ. Было отмечено, что ПАВ полностью покрывает поверхность частиц, но его слой довольно неоднороден, поскольку его толщина значительно варьируется от 1,5 до 4 нм (рис.5.7). Такая структура монослоя может быть обусловлена относительно низкой плотностью заряда на поверхности частиц магнетита (около  $-0,15 \text{ C/m}^2$  при pH 11 [334]), указывая, что средняя площадь, приходящаяся на один заряд на поверхности частиц составляет  $5 \text{ нм}^2$ . Это означает, что среднее расстояние между заряженными группами на поверхности 2,2 нм, что значительно превышает диаметр гидрофильной группы ПАВ (примерно 0,88 нм). Такая низкая поверхностная плотность заряда частиц магнетита может быть одной из основных причин, объясняющих неоднородность слоя ПАВ, который становится более

однородным при слиянии с мицеллярной торцевой частью, что делает этот процесс энергетически выгодным.

Таким образом, реологические данные показывают, что магнитные частицы вызывают увеличение как вязкости, так и модуля на плато  $G_0$  и времени релаксации. Это связано с их включением в сетку переплетенных червеобразных мицелл в результате связывания энергетически невыгодных концевых частей мицеллярных цепей со слоем ПАВ на поверхности частиц, как было показано с помощью электронной микроскопии методом «замораживания-скалывания». Обнаружено насыщение сетки частицами, когда большинство концевых частей мицелл прикрепляются к частицам, модуль упругости перестает расти, тогда как вязкость увеличивается лишь незначительно.

### 5.1.3. Магнитовосприимчивые свойства вязкоупругих нанокомпозитных сеток

**Влияние градиента магнитного поля.** Поскольку исследуемые частицы обладают магнитными свойствами, серия экспериментов была посвящена изучению поведения суспензий в магнитных полях. Макроскопические наблюдения показывают, что суспензия способна двигаться в направлении градиента магнитного поля, как показано на рис.5.12 и 5.13. Перемещение суспензии как единого целого указывает на достаточно сильную связь между частицами магнетита и сеткой мицелл. При низком градиенте магнитного поля 0,2 кЭ/см такая система стабильна и визуально однородна как минимум 10 дней (рис.5.12). Если градиент приложенного магнитного поля достаточно высокий (5 кЭ/см), то через несколько часов, система разделяется на прозрачный раствор мицелл без частиц и суспензию с частицами, расположенную рядом с областью максимального магнитного поля (рис.5.13).

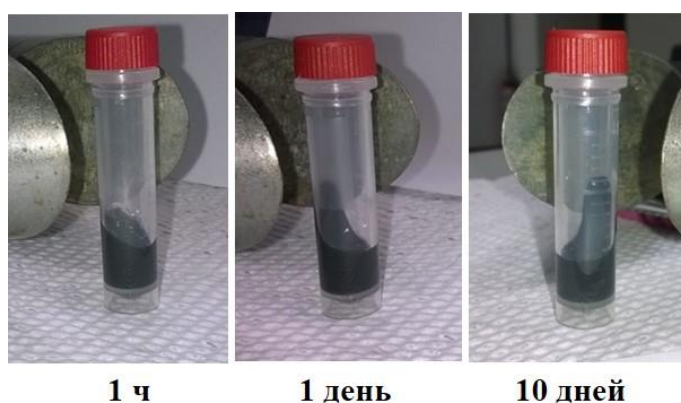


Рисунок 5.12. Фотографии суспензий, содержащих 0,6 вес.% ЭГАХ и 0,15 об.% частиц магнетита, при разном времени воздействия неоднородного магнитного поля 0,2 кЭ/см. Растворитель: 1,5 вес.% раствор KCl в воде.

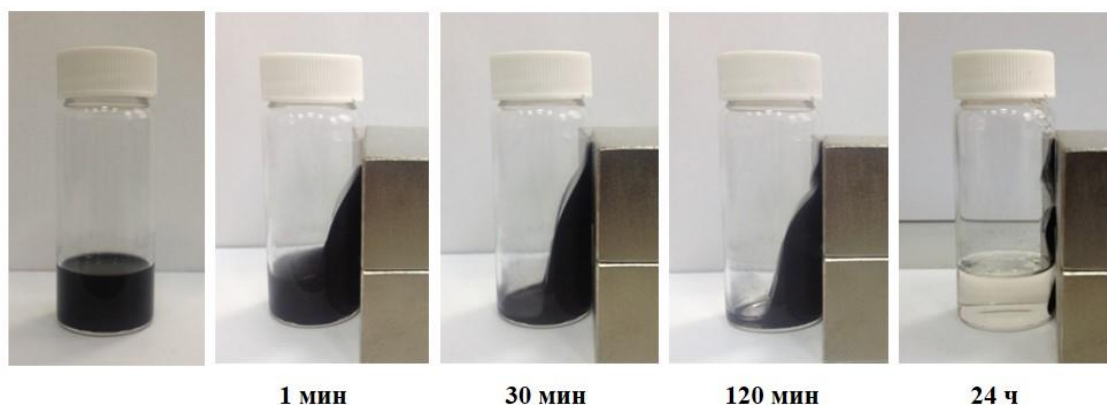


Рисунок 5.13. Фотографии, иллюстрирующие поведение суспензии, содержащей 0,6 вес.% ЭГАХ, 0,15 об.% частиц магнетита до и после воздействия постоянного магнита, который создает градиент магнитного поля 5 кЭ/см. Время действия магнитного поля указано на рисунке. Растворитель: 1,5 вес.% КСl в воде.

Интересно, что реологические свойства раствора супернатанта (прозрачного раствора мицелл после выделения частиц магнитным полем) полностью совпадают со свойствами исходного раствора ПАВ до добавления частиц магнетита (рис.5.14). Этот результат подтверждает то, что количество ПАВ, адсорбированного на частицах, ничтожно мало по сравнению с общим количеством ПАВ в системе. Наблюдаемое разделение фаз, вызванное магнитным полем, может быть полезно с практической точки зрения для удаления магнитных частиц из системы, когда это необходимо.

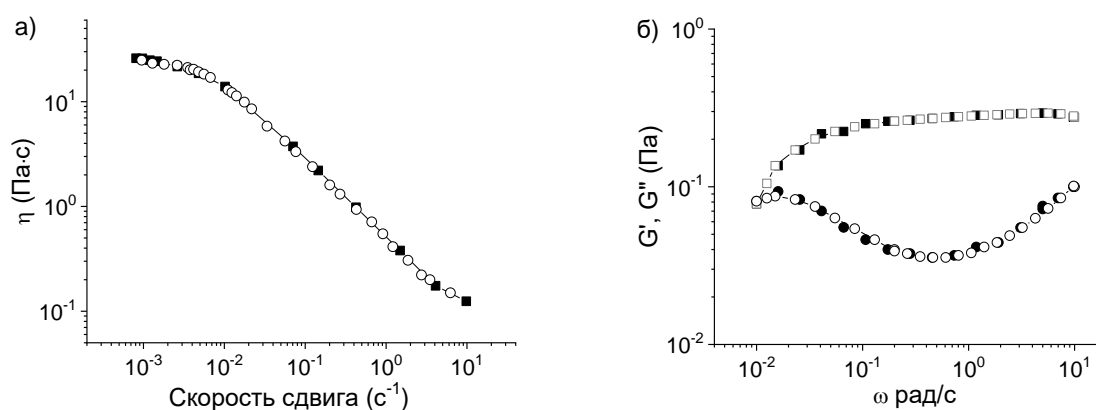


Рисунок 5.14. Зависимости вязкости от скорости сдвига (а) и модулей накопления  $G'$  и потерь  $G''$  от частоты (б) для 0,6 вес.% водного раствора ЭГАХ после удаления частиц магнетита (0,15 об.%) под действием постоянного градиента магнитного поля 5 кЭ/см в течение 24 часов (незакрашенные символы) и для исходного раствора ПАВ до добавления частиц (заполненные символы). Растворитель: 1,5 вес.% КСl в воде.

Обнаружено, что извлеченные таким образом магнитные частицы могут быть легко повторно диспергированы в растворе мицелл ПАВ путем встряхивания суспензии «вручную» (без применения гомогенизатора), что указывает на то, что слой ПАВ на поверхности частиц препятствует их агрегации. Реологические свойства суспензий с редиспергированными таким образом частицами магнетита полностью совпадают со свойствами первоначальных суспензий, измеренными до приложения магнитного поля (рис.5.15).

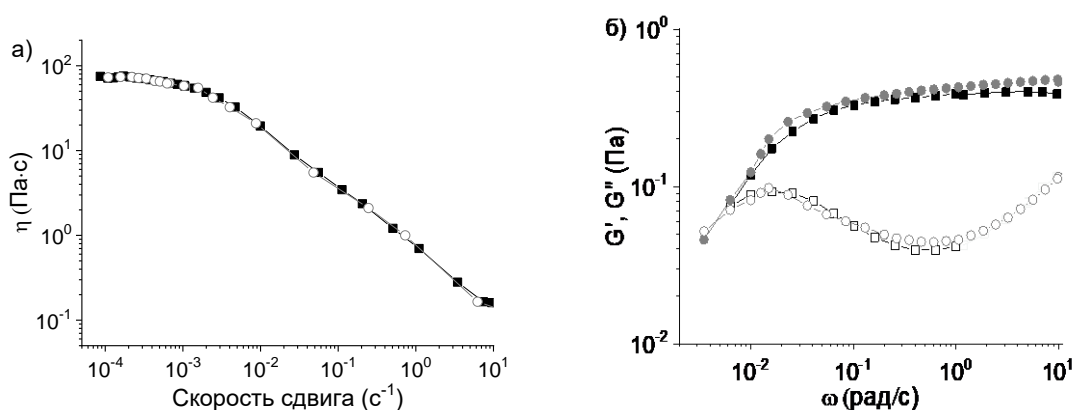


Рисунок 5.15. Зависимость вязкости  $\eta$  от скорости сдвига (а) и частотные зависимости модулей накопления  $G'$  (закрашенные символы) и потерь  $G''$  (незакрашенные символы) (б) для суспензий, содержащих 0,6 вес.% ЭГАХ и 0,15 об.% частиц магнетита, до извлечения частиц градиентом магнитного поля (квадраты) и после повторного диспергирования извлеченных частиц (круги). Растворитель: 1,5 вес.% раствор KCl, T=20 °C.

Таким образом, меняя градиент магнитного поля и время его приложения, можно либо перемещать суспензию как единое целое, либо удалять частицы магнетита из нее. При этом извлеченные частицы, покрытые ПАВ, могут быть легко повторно диспергированы в сетке мицелл.

**Реологические свойства суспензий в однородном магнитном поле.** Теперь 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.5.16а видно, что в отсутствие поля наблюдаются динамические реологические свойства, характерные для вязкоупругих растворов (5.16в), демонстрирующих упругий отклик на высоких частотах и вязкий на низких частотах, тогда как в поле 2 кЭ наблюдается гелеподобное поведение, т.е. модуль накопления  $G'$  не зависит от времени воздействия и намного выше модуля потерь  $G''$  при всех исследуемых частотах. Одновременно значение модуля упругости  $G_0$  увеличивается более, чем на порядок (рис.5.16а). Более того, в магнитном поле образец показывает вязкопластическое поведение, т.е.

при приложении напряжения ниже критического (предела текучести) образец не течет (рис.5.16б) и ведет себя как упругое тело (рис.5.16г). Такие системы еще называют бингамовскими жидкостями, или жидкостями с пределом текучести [335,336]. Все 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 линий поля (рис.5.16г). Поскольку линии поля перпендикулярны приложенному напряжению сдвига, такие агрегаты из частиц препятствуют течению суспензии. Аналогичное поведение наблюдали ранее в классических магнито реологических жидкостях, в которых магнитные частицы были диспергированы в (немагнитных) ньютоновских жидкостях или полимерных растворах [335,337–339].

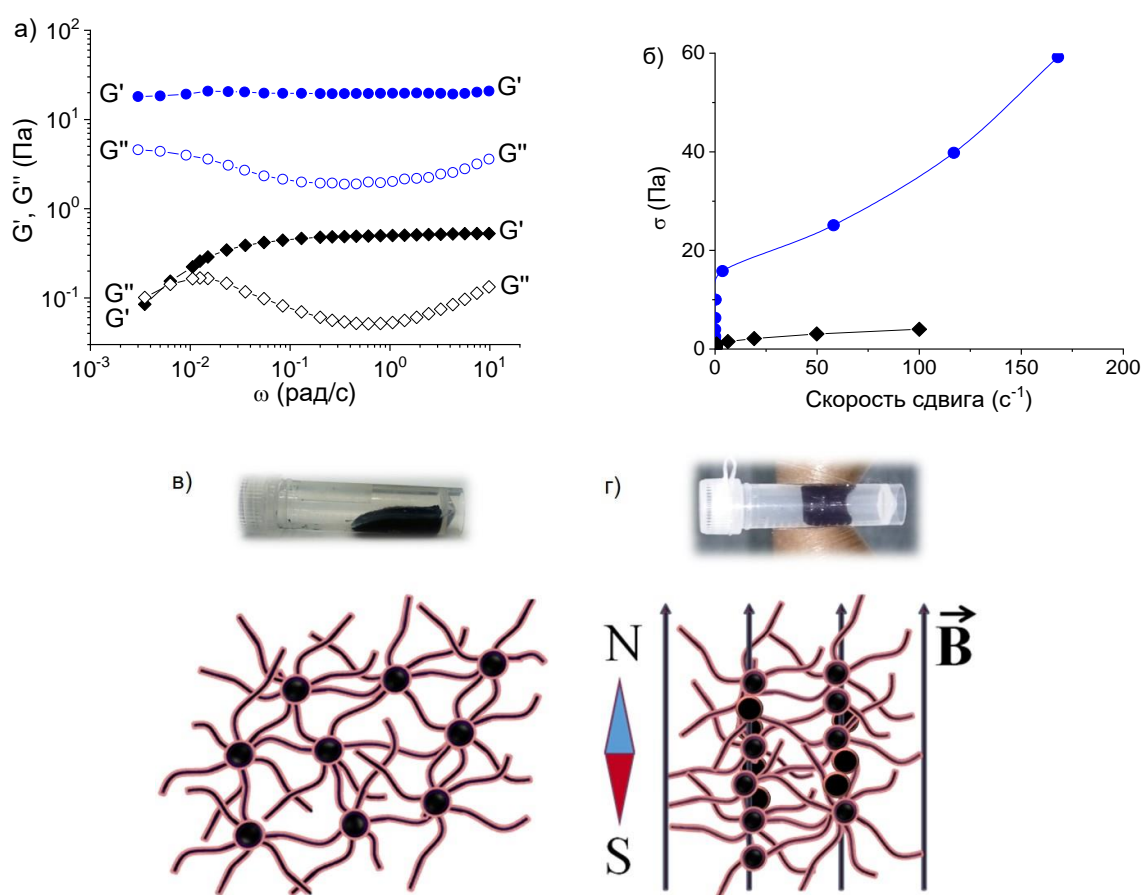


Рисунок 5.16. а) Частотные зависимости модулей накопления  $G'$  (заполненные символы) и потерь  $G''$  (незакрашенные символы) и б) зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига для 0,6 вес.% водного раствора ЭГАХ, содержащего 1,5 вес.% (0,3 об.%) частиц магнетита в отсутствие магнитного поля (ромбы) и в магнитном поле 2 кЭ (круги). Растворитель: 1,5 вес.% KCl в воде. Фото и схематическое изображение суспензии ЭГАХ/частицы магнетита без поля (в) и в однородном магнитном поле (г).

Величина предела текучести равна напряжению сдвига, которое необходимо приложить, чтобы вызвать течение суспензии (рис.5.16б). Она равна 18 Па. Предел текучести связывают с напряжением, которое должно быть достигнуто для того, чтобы разрушить цепочечные агрегаты магнитных частиц в их самом слабом месте [243]. Величина предела текучести, полученная в настоящей системе, сопоставима со значением для магнитореологических жидкостей, содержащих аналогичную низкую концентрацию субмикронных частиц магнетита [340]. Особенность настоящей системы заключается в том, что она содержит не только частицы, реагирующие на магнитное поле, но и умную «живую» сетку мицелл, свойства которой могут быть изменены различными способами: температурой, добавлением соли, углеводов, спиртов, гидротропных ионов [341]. Уникальное сочетание двух чувствительных компонентов (матрицы и наполнителя) и высокая стабильность против оседания делает такую систему весьма перспективной для различных практических применений, например, в демпферных устройствах, где может быть использована способность сетки мицелл полностью восстанавливать свои реологические свойства после снятия приложенного высокого напряжения сдвига или высокого давления.

#### **5.1.4. Магнитореологические эффекты в зависимости от состава суспензии и магнитного поля**

Переплетенные червеобразные мицелл ПАВ обеспечивают высокую устойчивость частиц к седиментации, поскольку частицы встраиваются в мицеллярную сетку, связываясь с концами мицелл. Полученные мягкие нанокомпозитные сетки стабильны в течение нескольких месяцев. В дополнение к улучшенной стабильности растворы мицелл могут обеспечить некоторые другие преимущества в качестве носителя для магнитных частиц. Во-первых, будучи образованными слабыми нековалентными взаимодействиями, структура мицелл может быть легко изменена [341] и можно ожидать, что они не будут ограничивать подвижность частиц под действием магнитного поля. Во-вторых, в динамических реологических измерениях растворы мицелл демонстрируют широкую область линейного вязкоупругого отклика [342], и можно ожидать, что она останется в присутствии частиц. Таким образом, сетка мицелл представляется перспективной для применения в качестве матрицы для магнитореологической жидкости.

Для исследования магнитореологических свойств использовали суспензию, содержащую 0,6 вес.% катионного ПАВ ЭГАХ (в виде линейных червеобразных мицелл) и 3 об.% (15 вес.%) 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.

На рис.5.17 значения модулей  $G'$  и  $G''$  представлены как функция частоты приложенного напряжения при фиксированной амплитуде (деформации сдвига) 1 % и при различных напряженностях магнитного поля. Без поля раствор показывает вязкоупругое поведение. В магнитном поле образцы демонстрирует линейное гелеподобное поведение: оба модуля почти не зависят от частоты, а модуль накопления  $G'$  значительно превышает модуль потерь  $G''$  в исследуемом диапазоне частот.

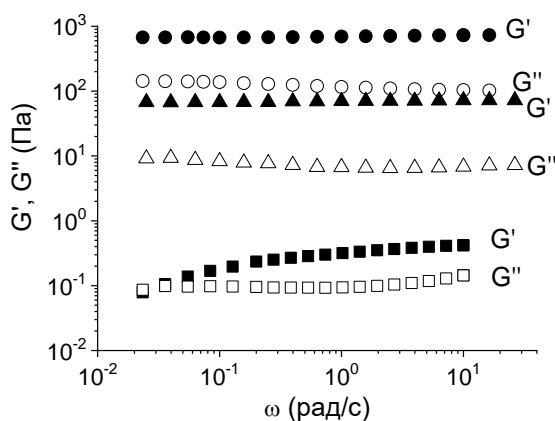


Рисунок 5.17. Частотная зависимость модулей накопления  $G'$  (заполненные символы) и потерь  $G''$  (незаполненные символы) при различных напряженностях магнитного поля: 0,2 кЭ (треугольник), 2 кЭ (круги) и без поля (квадраты) для суспензии, содержащей 3 об.% частиц магнетита и 0,6 вес.% ПАВ ЭГАХ. Растворитель: 1,5 вес.% водный раствор KCl.

Магнитореологический отклик вызван образованием цепочечных агрегатов, вытянутых вдоль линий магнитного поля [336,338,339]. Модуль упругости при образовании цепочечных структур более чем на 3 порядка выше, чем при их отсутствии. Самые длинные цепные структуры, распространяющиеся от одной пластины измерительной ячейки к другой, индуцируют увеличение модуля накопления  $G'$ , тогда как более короткие структуры (так называемые «свободные» струны) способствуют росту модуля потерь  $G''$  [336]. На рис.5.17 видно, что в настоящей системе модуль накопления  $G'$  выше модуля потерь  $G''$  на порядок, что характерно для вязкоупругих свойств матрицы - сетки переплетенных червеобразных мицелл [106,119].

Наблюдаемое реологическое поведение суспензий частиц в мицеллярной матрице (рис.5.17) сильно отличается от классических магнитореологических жидкостей, основанных на ньютоновских жидкостях в качестве дисперсной среды, где модуль накопления  $G'$  и модуль потерь  $G''$  обычно близки друг к другу в магнитном поле [336,343,344]. Гелеподобное поведение, похожее на наблюдаемое в нашей системе, было обнаружено для частиц карбонильного железа микронного размера, диспергированных в высоковязком кремниевом масле [336], но только при



чрезвычайно низкой амплитуде деформации 0,01% (в 100 раз ниже, чем в настоящей системе). В принципе, поведение суспензий частиц в мицеллярной матрице больше напоминает то, что часто наблюдается в магнитных эластомерах и гелях, демонстрирующих высокое соотношение модулей накопления и потерь  $G'/G''$  [345–347], обеспеченное свойствами полимерной матрицы. Однако в эластомерах и гелях выраженное увеличение модулей магнитного поля может быть достигнуто только при высокой объемной доле магнитных частиц (более 10 об.%) [346,348], которая требуется для формирования перколированных цепных структур внутри полимерной сетки, что связано с ограничениями, налагаемыми матрицей на подвижность встроенных в неё частиц. Но в нашей системе высокий отклик, т.е. высокие значения модуля  $G'$  и  $G''$ , получены уже при относительно небольшой концентрации частиц (0,2-4 об.%). Это объясняется свойствами «живой» самособирающейся матрицы из мицелл, которая может перестроиться для обеспечения перемещения частиц, вызванного полем. Таким образом, при воздействии магнитного поля суспензии магнетита в матрице мицелл даже с довольно малым содержанием частиц демонстрируют гелеподобное поведение, вызванное образованием цепочечных структур намагниченными частицами, и высокое соотношение  $G'/G''$ , связанное с вязкоупругими свойствами сетки червеобразных мицелл.

На рис.5.18 показано изменение модулей накопления  $G'$  и потерь  $G''$  с амплитудой приложенной деформации при гармоническом воздействии. Видно, что при низкой деформации оба модуля практически не изменяются, что соответствует линейному режиму вязкоупругости. При более высокой деформации система отклоняется от линейной вязкоупругости: модуль накопления уменьшается, тогда как модуль потерь увеличивается и затем проходит через максимум. Такое поведение обычно связывают с разрывом цепных структур частиц [339,345,349]. Это уменьшает долю агрегатов, прикрепленных к обеим пластинам измерительной ячейки, тем самым уменьшая  $G'$ . В то же время увеличивается доля «свободных» цепочек частиц, что приводит к росту модуля потерь  $G''$ . Отклонение от линейной вязкоупругости наблюдается при более низких амплитудах деформации при более высокой напряженности магнитного поля (рис.5.18а) и при более высоком содержании магнитных частиц (рис.5.18б), то есть в тех случаях, когда, вероятно, образуются более прочные колончатые структуры [336,337]. Толстые и жесткие колонны ломаются уже при небольших амплитудах деформации. В то же время тонкие и гибкие цепочечные структуры, которые образуются при меньшей объемной доле частиц и меньшей магнитной силе, могут способствовать линейной вязкоупругости.

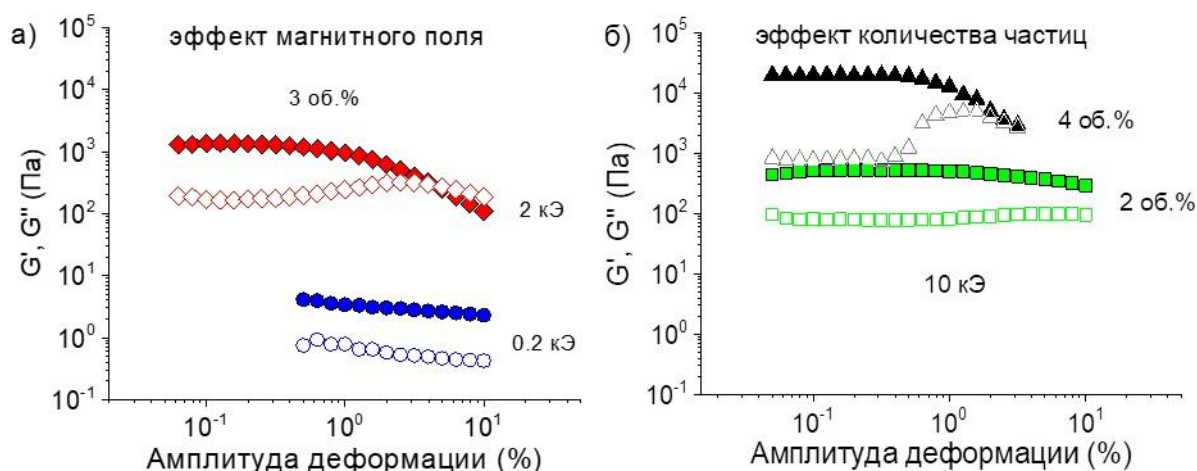


Рисунок 5.18. Значения модуля накопления  $G'$  (заполненные символы) и потерь  $G''$  (незакрашенные символы) в зависимости от амплитуды деформации при постоянной частоте 1 рад/с (а) для суспензии, содержащей 3 об.% частиц магнетита и 0,6 вес.% ПАВ ЭГАХ при различных напряженностях магнитного поля: 2 кЭ (красные алмазы) и 0,2 кЭ (синие круги) и (б) для суспензии, содержащей 2 об.% (зеленые квадраты) и 4 об.% (черные треугольники) частиц магнетита и 0,6 вес.% ЭГАХ при напряженности магнитного поля 10 кЭ. Растворитель: 1,5 вес.% водного раствора KCl.

Следует отметить, что в исследуемых системах область линейной вязкоупругости относительно широкая (рис.5.18). Например, для образца, содержащего 2 об.% частиц магнетита (рис.5.18б) линейный вязкоупругий отклик наблюдается до 5% при магнитном поле 10 кЭ. Это свойство важно в связи с тем, что многие магнитореологические устройства эксплуатируются в динамических условиях в области линейной вязкоупругости [344]. В классических магнитореологических жидкостях, где субмикронные или микронные магнитные частицы диспергированы в ньютоновских немагнитных жидкостях, вязкоупругой отклик часто нелинейный, тогда как линейная область вязкоупругости очень короткая, ограниченная сверхнизкими амплитудами деформации (менее 0,01%) при умеренном поле (1 кЭ) [232,336,343,350,351]. Этот недостаток заметно ограничивает возможность использования таких жидкостей в области, где применяется периодическое воздействие, например, в амортизаторах для контроля вибрации.

С другой стороны, в магнитных полимерных гелях наблюдалась гораздо более широкая линейная область вязкоупругости [348,349,353], что объяснялось линейным откликом самой полимерной сетки. Широкий диапазон линейной вязкоупругости в исследуемых суспензиях частиц в мицелярной матрице также может быть обеспечен сеткой мицелл. Однако можно ожидать дополнительного стабилизационного эффекта мицелл на цепочечные структуры частиц. Отметим, что исследуемые частицы магнетита заряжены отрицательно. Поэтому, когда такие

одинаково заряженные частицы начинают агрегировать под действием магнитного поля, они должны преодолеть электростатическое отталкивание между ними. Противоположно заряженные молекулы ПАВ, адсорбирующиеся на частицы, как было показано выше, и присутствие соли KCl (1,5 вес.%) экранируют отталкивание, способствуя росту и стабилизации цепочечных агрегатов частиц. Поэтому исследуемые суспензии обладают широкой областью линейных вязкоупругих свойств, где модуль накопления выше модуля потерь и оба они не зависят от времени и амплитуды гармонического напряжения. Наблюдаемые свойства свидетельствуют о том, что суспензии магнетита в матице мицелл ПАВ перспективны для многочисленных магнитореологических применений в динамических условиях.

**Влияние величины напряженности магнитного поля.** Эволюция динамических модулей  $G'$  и  $G''$  с постепенным увеличением напряженности магнитного поля с 0,01 кЭ до 10 кЭ проиллюстрирована на рис.5.19. Видно, что графики как для  $G'$ , так и для  $G''$  показывают довольно похожие S-образные кривые роста. На каждой кривой можно выделить три различных области: 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. Здесь магнитное поле настолько слабое, что частицы слабо намагничиваются [343] и поэтому не могут образовывать длинные вытянутые агрегаты, которые могут значительно влиять на модули. В этих условиях значения модулей определяются вкладом вязкоупругой сетки червеобразных мицелл ПАВ, и их незначительное усиление может быть отнесено к ограниченной рептации мицелл, прикрепленных к частицам, возникающей в результате ограничения движения намагничиваемых частиц.

Когда напряженность поля достигает 0,07 кЭ, оба модуля начинают резко возрастать (область II) (рис.5.19а). 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. Сравнение с литературными данными [343] показывает, что внутри сетки движение частиц, индуцированное магнитными силами, начинается при той же напряженности магнитного поля, что и в низковязкой ньютоновской среде. Это указывает на то, что мицеллы не ограничивают перемещение частиц. Скорее всего, это связано со способностью мицелл и их сшивок с частицами разрываться и рекомбинировать на относительно коротких временных

масштабах [104], что облегчает перегруппировку мицеллярной сети в ответ на перемещение частиц.

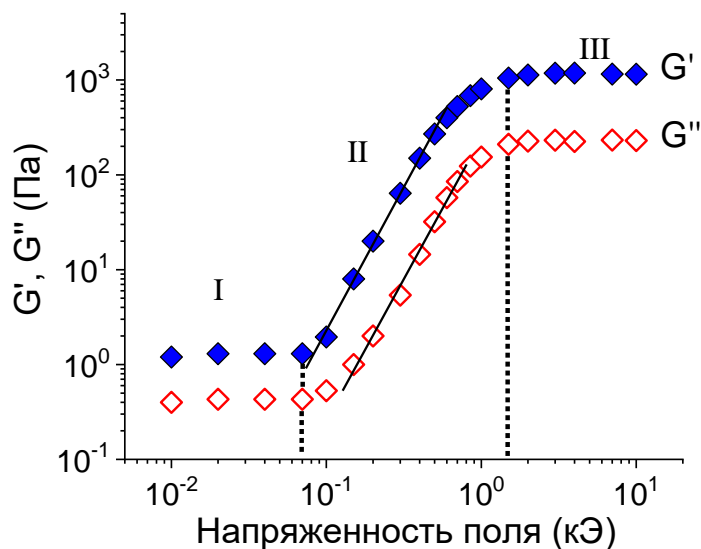


Рисунок 5.19. Влияние напряженности магнитного поля на модули накопления  $G'$  (синие символы) и потерь  $G''$  (зеленые символы) суспензии частиц в сетке мицелл, содержащей 3 об.% частиц магнетита и 0,6 вес.% ПАВ ЭГАХ. Растворитель: 1,5 вес.% водный раствор KCl.

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  $G'' \sim H^{3,0 \pm 0,2}$  (рис.5.19а). Показатель степени для модуля накопления  $G'$  выше, чем предсказанный теоретически (показатель степени 2) для магнитореологических жидкостей [335,352,353]. Поскольку теоретические оценки были получены для цепочечных структур, это может свидетельствовать о формировании более толстых колончатых структур в нашей системе. Подобное сильное увеличение  $G'$  наблюдалось в суспензиях субмикронного магнетита [354]. Это было связано с объединением цепочечных агрегатов в более толстые колончатые. Можно предположить, что в настоящей системе ПАВ способствует агрегации частиц в колонны. Как обсуждалось выше, агрегация может протекать через интеркаляцию катионных молекул ПАВ между отрицательно заряженными частицами магнетита.

При магнитном поле 1,5 кЭ модули  $G'$  и  $G''$  выходят на постоянное значение (область III). Это указывает на насыщение намагниченности частиц таким образом, что дальнейшее увеличение напряженности поля не влияет на цепные/колончатые структуры в системе [335,343]. Обратим внимание, что напряженность поля насыщения, наблюдаемая здесь (1,5 кЭ), такая же, как и для субмикронных частиц магнетита в низковязкой среде [343,345]. Наибольшие значения

модуля накопления  $G'$  также сопоставимы со значениями, наблюдаемыми в магнито реологических жидкостях с субмикронными частицами магнетита той же концентрации [343], но модуль потерь  $G''$  в настоящей системе значительно ниже. Это указывает на более низкую неупругую часть вязкоупругого отклика. Это может быть вызвано сшиванием частиц и их агрегатов мицеллами ПАВ. В целом, в настоящей системе суммарное увеличение модулей  $G'$  и  $G''$ , вызванное полем, превышает 3 порядка величины (рис.5.19а). Это указывает на то, что в сильном поле реологические свойства, вызванные образованием цепных/колончатых структур, преобладают над вкладом от сетки червеобразных мицелл ПАВ.

Что касается вязкоупругой матрицы мицелл, то при сильном напряжении поле ( $H > 0,3$  кЭ) она может перестроиться, чтобы адаптироваться к образующейся структуре из агрегатов частиц. Перестройка сопровождается процессом разрыва и рекомбинации физических сшивок частиц и мицелл. При этом мицеллы присоединяются к только что образованным цепочечным структурам частиц и образуют с ними общую сетку, как показано на рис.5.20. Эта особенность отличает сетку мицелл от полимерной, в которой движение частиц в полимерной матрице может быть ограничено [346].



Рисунок 5.20. Схематическое изображение изменения структуры нанокомпозитной сетки червеобразных мицелл ПАВ и частиц магнетита при возрастании напряженности однородного магнитного поля, соответствующей областям I (короткие агрегаты), II (длинные цепочечные структуры) и III (длинные толстые колончатые структуры), изображенным на рис.5.19а. Стрелки указывают направление силовых линий магнитного поля.

На рис.5.21 показано изменение модуля накопления  $G'$  с концентрацией частиц магнетита в поле 2 кЭ, соответствующем области насыщения намагниченности частиц. На этом графике можно выделить две степенные зависимости:  $G' \sim \phi^{1,5 \pm 0,1}$  (при  $\phi < 1$  об.%) и  $G' \sim \phi^{2,1 \pm 0,1}$  (при  $\phi > 1$  об.%). Согласно литературным данным [232,355], изменение степенного закона можно отнести к переходу от цепочечных структур магнитных частиц к более толстым колончатым структурам. Близкое значение экспоненты ( $2,2 \pm 0,4$ ) в аналогичном диапазоне концентраций частиц (0,5-5 об.%) наблюдалось для колончатых структур субмикронных частиц магнетита, диспергированных в силиконовом масле, содержащем полиэтилен [343]. На рис.5.21 видно, что

при высоком содержании частиц модуль упругости достигает значения 1,5 кПа, что на 3 порядка превышает модуль упругости сетки червеобразных мицелл.

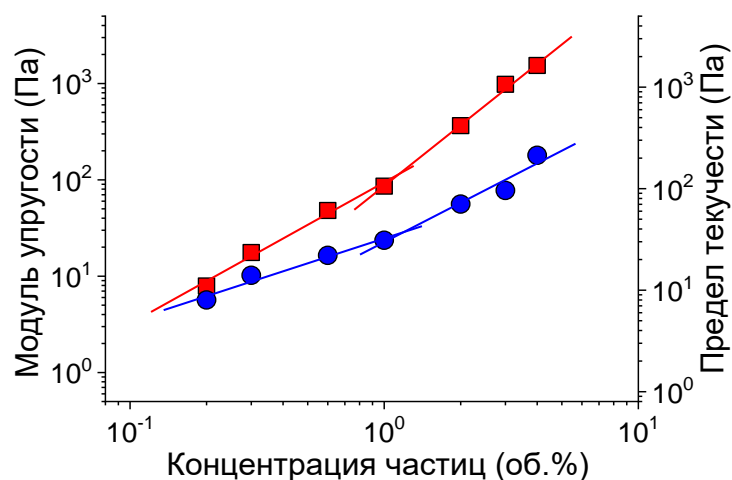


Рисунок 5.21. Модуль упругости при напряженности магнитного поля 2 кЭ (красные квадраты) и предел текучести при напряженности магнитного поля 10 кЭ (синие круги) в зависимости от концентрации частиц магнетита в суспензиях, содержащих 0,6 вес.% ПАВ ЭГАХ. Растворитель: 1,5 вес.% водный раствор KCl.

Таким образом, суспензии субмикронных частиц магнетита, диспергированные в сетке переплетённых червеобразных мицелл, демонстрируют линейный вязкоупругий отклик в необычно широкой области значений деформации, напряженности поля и количества частиц. Наибольшие значения модуля упругости согласуются с теоретическими предсказаниями для магнитореологических жидкостей на основе низковязких ньютоновских сред, где частицы движутся свободно. Величина модуля упругости определяется взаимодействиями намагниченных частиц и цепочечными или колончатыми структурами из них. Это указывает на слабые ограничения, налагаемые матрицей мицелл, что можно отнести к способности матрицы червеобразных мицелл ПАВ перестраиваться и самоорганизоваться [102].

**Предел текучести.** Описанные выше измерения проводили при малых амплитудах напряжения сдвига в динамическом реологическом режиме, что давало представление об исходной неразрушенной структуре системы. Минимальное напряжение сдвига, необходимое для течения образца, называется статическим (или фрикционным) пределом текучести. Этот предел текучести часто связывают со скольжением агрегатов частиц вдоль измерительных пластин, а не с разрывом их цепной структуры под сдвигом [336,339,356]. Зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига в различных магнитных полях показаны на рис.5.22а. Видно, что скорость сдвига начинает увеличиваться выше определенного значения напряжения,

которое представляет собой статический предел текучести образца  $\sigma_y$ . Далее, мы будем называть его пределом текучести. Из рис.5.22а очевидно, что предел текучести  $\sigma_y$  увеличивается с величиной магнитного поля, что может быть обусловлено более сильным взаимодействием частиц и образованием более толстых агрегатов, как описано выше.

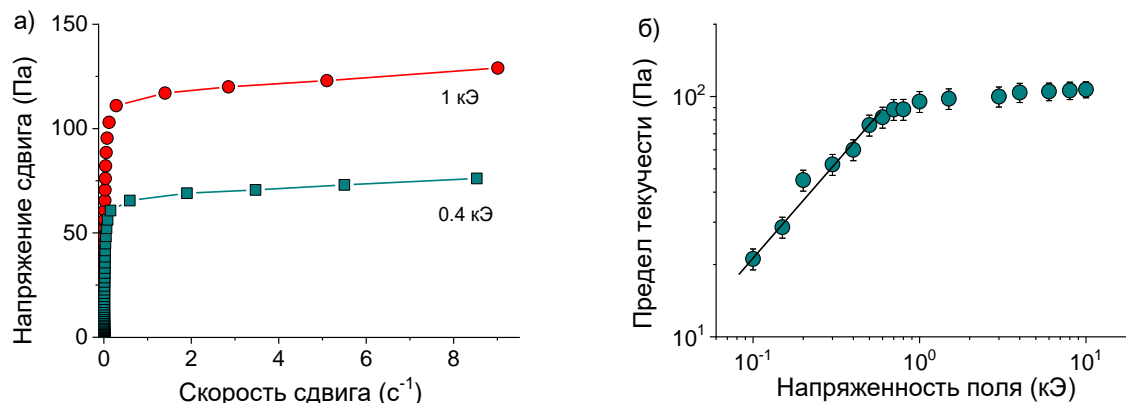


Рисунок 5.22. а) Напряжение сдвига в зависимости от скорости сдвига в магнитных полях: 0,4 кЭ (оливковые квадраты) и 1 кЭ (красные круги) и б) влияние напряженности магнитного поля на предел текучести  $\sigma_y$  суспензии, содержащей 3 об.% частиц магнетита и 0,6 вес.% ПАВ ЭГАХ. Растворитель: 1,5 вес.% водный раствор KCl.

Зависимость предела текучести  $\sigma_y$  от напряженности магнитного поля показана на рис.5.22б. Видно, что при низких значениях меньше 0,1 кЭ не наблюдается предел текучести, указывающий на то, что взаимодействия между частицами слишком слабы для построения перколяционных структур из агрегатов частиц. Предел текучести появляется при 0,1 кЭ и растет с дальнейшим увеличением магнитного поля по степенному закону  $\sigma_y \sim H^{0,8 \pm 0,1}$  (рис.5.22б), что можно отнести к усилению структуры агрегатов, образованных частицами. Для частиц магнетита, диспергированных в силиконовом масле, была получена зависимость с показателем степени немного превышающим единицу [232]. Наконец, предел текучести выходит на плато при том же напряжении магнитного поля, при котором значения  $G'$  и  $G''$  достигают плато (рис.2.19а), указывая на насыщение намагниченности частиц магнетита. Максимальное значение предела текучести, наблюдаемое в нашей системе (105 Па), сопоставимо со значением для классической магнореологической жидкости с субмикронными частицами магнетита [340].

На рис.5.21 представлена зависимость предела текучести  $\sigma_y$  от концентрации частиц магнетита при постоянном значении напряженности магнитного поля 10 кЭ, соответствующее области насыщения. На зависимости наблюдаются две области с разными степенными законами:  $\sigma_y \sim \phi^{0,8 \pm 0,1}$  и  $\sigma_y \sim \phi^{1,3 \pm 0,2}$  с границей при  $\phi \approx 1$  об.%. Показатель степени 0,8 хорошо согласуется с

линейной зависимостью предела текучести от содержания частиц, предсказанной теоретически [335] и подтвержденной несколькими экспериментальными результатами для суспензий с низким содержанием частиц [232,340]. При большем содержании частиц показатель степени становится выше, достигая  $1,3 \pm 0,2$ . Аналогичное поведение наблюдалось ранее для микронных частиц магнетита в силиконовом масле [232] и для микронных частиц карбонильного железа в силиконовом масле [356]. Изменение концентрационной зависимости предела текучести при большем содержании частиц объяснялось переходом от цепочечных к колончатым структурам магнитных частиц с увеличением их концентрации. Колончатые конструкции сильнее ограничивают деформацию, что приводит к увеличению значений предела текучести [232]. Заметим, что аналогичная зависимость двух степенных законов от концентрации магнитных частиц наблюдалась и для модуля упругости (рис.5.21), и переход между двумя степенными зависимостями обнаружили при одинаковой концентрации магнетита 1 об.%. Таким образом, переход от цепочечных агрегатов к колончатым структурам при возрастающей концентрации агрегирующих частиц магнетита отражается как на эволюции модуля упругости (измеряемого при низких деформациях), так и на пределе текучести (определяемого при более высоких деформациях).

### **Заключение**

Таким образом, были впервые получены нанокомпозитные мягкие сетки червеобразных мицелл ПАВ и магнитных частиц. Показано, что червеобразные мицеллы прикрепляются торцевыми частями к оболочке на поверхности частиц, образованной противоположно заряженным ПАВ, формируя физические сшивки. Показано, что при низком содержании частиц (до 1,5 вес.%) вязкость и модуль упругости растут с увеличением количества добавляемых частиц, что обусловлено образованием новых физических сшивок. Далее наблюдается насыщение роста модуля упругости. Такое поведение, впервые наблюдаемое в настоящей работе, было объяснено связыванием всех мицеллярных концевых частей, доступных в системе, с частицами магнетита, что приводит к насыщению сетки.

Полученные суспензии представляют собой магнитореологические жидкости. В однородном магнитном поле они демонстрируют переход из вязкоупругого состояния в вязкопластичное с пределом текучести. Это происходит в результате выстраивания намагниченных частиц вдоль силовых линий поля и образования цепочечных (или более толстых колончатых) структур перпендикулярно направлению приложенного сдвигового напряжения. Было отмечено, что впервые разработанные суспензии сочетают в себе преимущества, характерные как для классических магнитореологических жидкостей на основе низковязких ньютоновских



жидкостей, так и для магнитореологических гелей и эластомеров. Подобно магнитным эластомерам и гелям новые суспензии демонстрируют широкий диапазон линейной вязкоупругости и высокое отношение модулей накопления и потерь  $G'/G''$ , определяемые вязкоупругим вкладом мицеллярной матрицы. При этом, в отличие от эластомеров и гелей, эти высокие значения модулей  $G'$  и  $G''$  наблюдаются при относительно небольшой концентрации частиц (0,2-4 об.%), поскольку червеобразные мицеллы не препятствуют передвижению частиц, формирующих цепочечные агрегаты, как это происходит в полимерных сетках. Одновременно модуль упругости  $G'$  и предел текучести  $\sigma_y$  суспензий достигают высоких значений, сопоставимых со значениями для магнитореологических жидкостей, где частицы диспергированы в низковязкой ньютоновской среде и нет сетки, ограничивающей их движение под действием поля. Эта особенность объясняется нековалентными взаимодействиями как между частицами и мицеллами, так и внутри самих мицелл. Поэтому такая мицеллярная матрица не препятствует формированию цепочечных агрегатов частиц, а дополнительно стабилизирует их.

Таким образом, были разработаны самоорганизующиеся нанокомпозитные сетки, сочетающие в себе адаптивные свойства наполнителя (частицы магнетита) и матрицы (переплетенные червеобразные мицеллы). Широкая область линейной вязкоупругости, продемонстрированная суспензиями, позволяет измерять их механические свойства при значительном гармоническом воздействии, моделируя тем самым условия практического применения магнитовосприимчивых интеллектуальных материалов в качестве демпфирующего или амортизационного материала. Таким образом, самоорганизующаяся сетка переплетенных мицелл ПАВ является перспективной матрицей для получения магнитовосприимчивых вязкоупругих жидкостей с перспективными механическими свойствами, пригодными для различных применений.

## **5.2. Нанокомпозитные сетки червеобразных мицелл и наночастиц глины**

В данной части мы использовали два вида наночастиц глины (нанотрубки природной глины галлуазита (НТГ) и нанопластины природной глины бентонита) в качестве нанонаполнителя для сетки переплетенных червеобразных мицелл ПАВ. Галлуазит представляет собой доступный природный биосовместимый материал с высокой удельной поверхностью, хорошей термической стабильностью и высокой механической прочностью [357–359]. Кроме того, полость НТГ может быть использована в качестве наноконтейнера для пролонгированного высвобождения различных веществ [268]. Таким образом, НТГ являются перспективным наполнителем для создания нанокомпозитов [360]. Поскольку внешняя поверхность НТГ заряжена отрицательно,

простейшим способом получения нанокомпозитов является использование положительно заряженных мицелл ПАВ, которые будут электростатически взаимодействовать с нанотрубками. Ожидается, что свойства системы будут зависеть от pH, поскольку заряд поверхности галлуазита зависит от pH из-за депротонирования силанольных Si–ОН-групп [361].

Настоящая работа направлена на изучение влияния НТГ на реологические свойства и структуру сеток, образованных переплетенными червеобразными мицеллами ПАВ. Эксперименты проводили с катионным ПАВ эруцилбис(гидроксиэтил)метиламмоний хлоридом (ЭГАХ), который используется в нефтяной промышленности при гидроразрыве пласта [326]. 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.

#### **5.2.1. Нанокомпозитные сетки червеобразных мицелл и нанотрубок глины: свойства и структура**

**Стабильность суспензий.** Для образования в растворе сетки переплетенных линейных червеобразных мицелл были выбраны следующие концентрации: 2 вес.% KCl и 0,3-0,8 вес.% ПАВ ЭГАХ [362]. Суспензии готовили при концентрациях НТГ значительно ниже порога перколяции нанотрубок (1,7-2,3 об.% [258,363]). Значение pH было зафиксировано на уровне 7,5, что соответствует отрицательному заряду поверхности НТГ. Показано (рис.5.23а), что в этих условиях суспензии стабильны в широком диапазоне концентраций ПАВ и НТГ, несмотря на наличие соли, которая экранирует электростатическое отталкивание между нанотрубками [258]. Стабилизация суспензии может быть обусловлена включением наночастиц в сетку мицелл ПАВ [178,199,236].

**Реологические свойства.** На рис.5.23б показано влияние содержания НТГ на модули накопления и потерь суспензий. Видно, что добавление 0,05 об.% НТГ приводит к увеличению диапазона частот упругого отклика ( $G' > G''$ ). Добавление 0,2 об.% НТГ увеличивает модуль накопления  $G'$ , который становится почти независимым от частоты, и уменьшает модуль потерь  $G''$  так, что  $G'$  становится больше, чем  $G''$  при всех исследуемых частотах (рис.5.23б), демонстрируя гелеобразное поведение, сходное с поведением сетки очень длинных червеобразных мицелл при высоких концентрациях ПАВ [104,125,128].

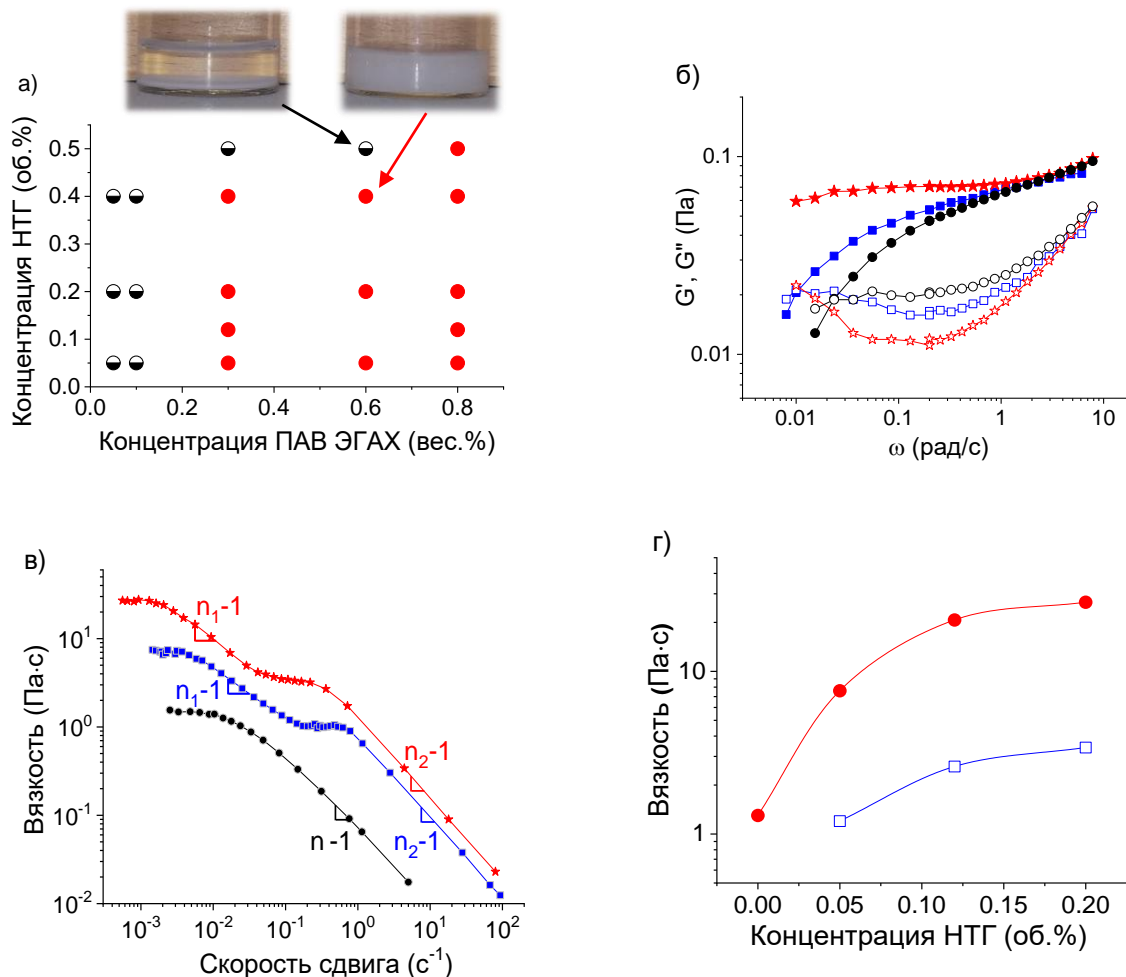


Рисунок 5.23. а) Диаграмма стабильности системы ПАВ ЭГАХ-НТГ (круги – устойчивая однородная система, квадраты – системы с осадком). Фотографии показывают типичные однородные и неоднородные образцы. б) Частотные зависимости модулей накопления  $G'$  (заполненные символы) и потерь  $G''$  (незакрашенные символы) и в) зависимость вязкости от скорости сдвига для 0,3 вес.% растворов ПАВ ЭГАХ при различных концентрациях НТГ: 0 об.% (круги), 0,05 об.% (квадраты), 0,2 об.% НТГ (звезды). г) Значения вязкости на плато при наименьших скоростях сдвига (круги) и вязкости на промежуточном плато (квадраты) 0,3 вес.% раствора ПАВ ЭГАХ в зависимости от концентрации НТГ. Растворитель: 2 вес.% КСl в воде, рН 7,5.

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.5.24а,б). Это препятствует рептации мицелл и, следовательно, увеличивает время релаксации, что отражается в смещении пересечения кривых  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$  к меньшим частотам (рис.5.23б). Заметим, что ускорение обратимого разрыва (времени жизни) физических сшивок мицелл с НТГ может ускорить релаксацию. Наблюдаемое увеличение времени релаксации говорит о том, что время жизни физических сшивок достаточно велико. Таким образом, 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, в результате чего мы не наблюдаем точку пересечения модулей при исследованных частотах (рис.5.23б).

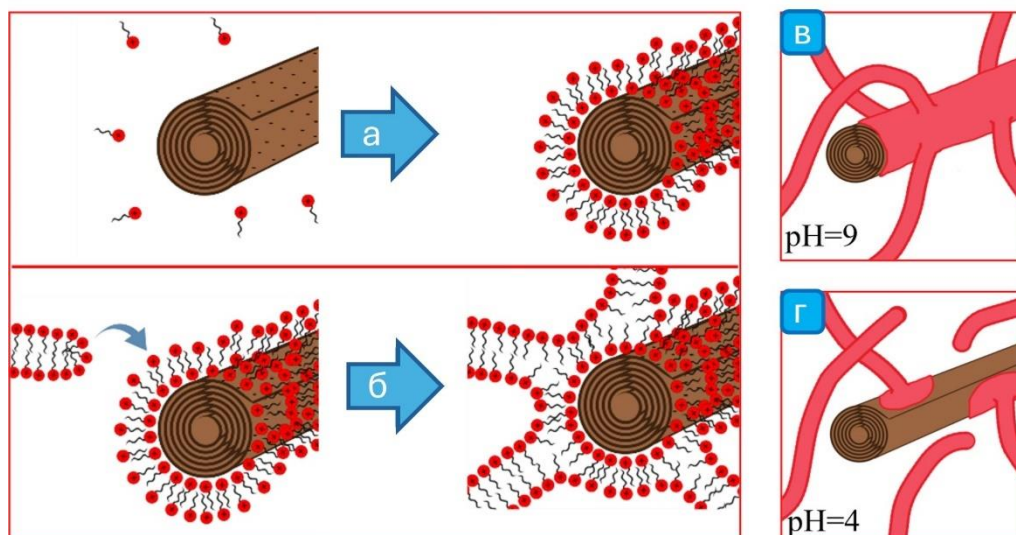


Рисунок 5.24. а) Адсорбция молекул ПАВ на противоположно заряженную поверхности НТГ. б) Образование физических сшивок в результате слияния торцевых частей червеобразных мицелл ПАВ со слоем ПАВ на поверхности НТГ. в) НТГ как многофункциональная физическая сшивка мицелл при  $\text{pH} = 9$ . г) Снижение функциональности сшивки НТГ из-за низкой адсорбции ПАВ на поверхности НТГ при  $\text{pH} = 4$ .

На рис.5.23в,г показано, что добавление НТГ увеличивает вязкость суспензии более чем на порядок. Более того, НТГ вызывают появление еще одного плато на зависимости вязкости от скорости сдвига (рис.5.23в). Зависимости вязкости от скорости сдвига с двумя областями степенного падения и двумя плато (рис.5.23в) являются оригинальным свойством сетки червеобразных мицелл и НТГ, которое ранее не наблюдалось ни в одном нанокомпозите на основе червеобразных мицеллам ПАВ. В то же время аналогичное плато вязкости между двумя степенными зависимостями вязкости от скорости сдвига было обнаружено в растворах амфифильных пептидных нанотрубок, покрытых аргинином [364] и в полимерных нанокомпозитах с глиной [365,366]. В этих растворах плато было отнесено к промежуточному стабильному состоянию, когда часть образца [364] или один из двух компонентов, составляющих образец [365,366], ориентированы вдоль направления течения. Заметим, что в описанных в литературе случаях плато вязкости наблюдали в диапазоне скоростей сдвига  $0,01-1 \text{ c}^{-1}$ , как и в настоящей суспензии. На основе этих данных можно предположить, что первая область 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 от скорости сдвига (при скоростях сдвига выше промежуточного плато) может соответствовать выпрямлению и ориентации червеобразных мицелл вдоль направления течения (классическое объяснение падения вязкости при увеличении скорости сдвига в растворах червеобразных мицелл). Такие необычные зависимости вязкости от скорости сдвига обеспечивают повышенную вязкость при высоких скоростях сдвига ( $10-100 \text{ с}^{-1}$ ), что требуется для жидкостей гидроразрыва пласта в нефтедобыче [197]. К настоящему времени при высоких скоростях сдвига наибольшее увеличение вязкости червеобразных мицелл за счет добавления наночастиц было четырехкратным; оно наблюдалось для сферических частиц  $\text{MgO}$  [197]. В существующей системе НТГ обеспечивают гораздо более значительное (10-кратное) увеличение вязкости при высоких скоростях сдвига. Была показана восприимчивость нанокомпозитных сеток к добавлению углеводорода, необходимая для практического применения. Сетки червеобразных мицелл и НТГ разрушаются при добавлении *n*-додекана (1 вес.%) и система переходит в низковязкое состояние ( $0,002 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ).

Свойство падения вязкости  $\eta$  при сдвиговой деформации часто описывают индексом течения  $n$  [272]:

$$\eta = K \times \dot{\gamma}^{n-1} \quad (5.2)$$

где  $\dot{\gamma}$  — скорость сдвига, а  $K$  — коэффициент консистенции. Значения  $n$  для обоих участков представлены в табл. 5.1. Видно, что индекс течения во второй области  $n_2$  близок к таковому для червеобразных мицелл без нанотрубок  $n$  (рис.5.23в, табл.5.1). Несколько более низкие значения  $n_2$ , чем в растворах мицелл, позволяют предположить, что ориентированные НТГ способствуют выравниванию и ориентации мицелл в направлении течения. Этот процесс может сопровождаться разрывом сшивок между НТГ и мицеллами. Что касается индекса течения в первой области  $n_1$ , то, к сожалению, мы не можем сравнить его со значением  $n$  для суспензии НТГ без мицелл, потому что суспензии НТГ нестабильные. Тем не менее, можно отметить, что значения  $n_1$  далеки от значений индекса течения  $n$ , характерных для растворов мицелл [367], поскольку НТГ не запутываются друг с другом.

Табл.5.1. Количественные характеристики зависимости вязкости от скорости сдвига для растворов ЭГАХ и суспензий ЭГАХ с НТГ в присутствии 2 вес.% KCl

Концентрация ПАВ ЭГАХ, вес. %	Концентрация НТГ, об. %	Индекс течения первой области $n_1$	Индекс течения второй области $n_2$
0,3	0	0,15±0,01*	
0,3	0,05	0,42±0,01	0,09±0,01
0,3	0,12	0,39±0,01	0,08±0,01
0,3	0,2	0,37±0,01	0,08±0,01
0,8	0	0,09±0,01*	
0,8	0,05	0,24±0,01	0,03±0,01
0,8	0,12	0,21±0,01	0,03±0,01
0,8	0,2	0,19±0,01	0,02±0,01

\* кривая вязкости для растворов червеобразных мицелл имеет один индекс течения  $n$

В данной сетке увеличение вязкости, вызванное добавлением НТГ, может достигать 30 раз (рис.5.23в,г) при относительно низкой концентрации наполнителя 0,2 об.%. Такое выраженное увеличение вязкости превосходит ранее наблюдавшиеся эффекты добавления наночастиц в полуразбавленные растворы переплетенных мицелл с сопоставимой начальной вязкостью [199,368,369]. Например, наблюдаемый эффект НТГ значительно выше, чем эффект углеродных нанотрубок [199,369], который не превышает 3 раз (максимальный эффект наблюдается при 0,3 вес.% углеродных нанотрубок длиной 10–30 мкм). Это может быть связано с сильным взаимодействием мицелл с противоположно заряженной поверхностью НТГ по сравнению с взаимодействием с незаряженной поверхностью углеродных нанотрубок. Насколько нам известно, настоящая работа является первой, в которой рассматриваются червеобразные мицеллы ПАВ, взаимодействующие с противоположно заряженными нанотрубками. При использовании вместо нанотрубок сферических наночастиц наблюдается слабое увеличение вязкости (в 2-4 раза) сетки переплетенных мицелл [178,370]. Это может быть связано как с большой длиной НТГ, участвующих в создании сетки с мицеллами, так и с меньшей удельной поверхностью сферических частиц по сравнению с нанотрубками, что снижает их способность

взаимодействовать с мицеллами. Таким образом, выраженное влияние нанотрубок на вязкость плотной сети переплетенных червеобразных мицелл может быть обусловлено их сильным взаимодействием с противоположно заряженными мицеллами и их большой длиной.

**Структура.** Изображения крио-ЭМ (рис.5.25) демонстрируют сетку червеобразных мицелл, содержащую 0,3 вес.% ПАВ ЭГАХ, до и после добавления НТГ. До добавления НТГ можно видеть сетку переплетенных линейных мицелл (рис.5.25а), как и предполагалось, исходя из реологических данных. Наблюдается лишь несколько торцевых частей, поэтому нельзя точно оценить контурную длину мицелл, но, исходя из масштаба изображения можно предположить, что она превышает 1 мкм. После добавления НТГ (рис.5.25б) сетка мицелл остается однородной, в том числе вблизи НТГ, т.е. последние встраиваются в сетку. В то же время можно обнаружить контакты между мицеллами и нанотрубками, указанные на рисунке стрелками. Они представляют собой сшивки между мицеллами и поверхностью НТГ. Большой размер НТГ обеспечивает большое количество возможностей для образования сшивок с мицеллами, что объясняет выраженное влияние нанотрубок на реологические свойства.

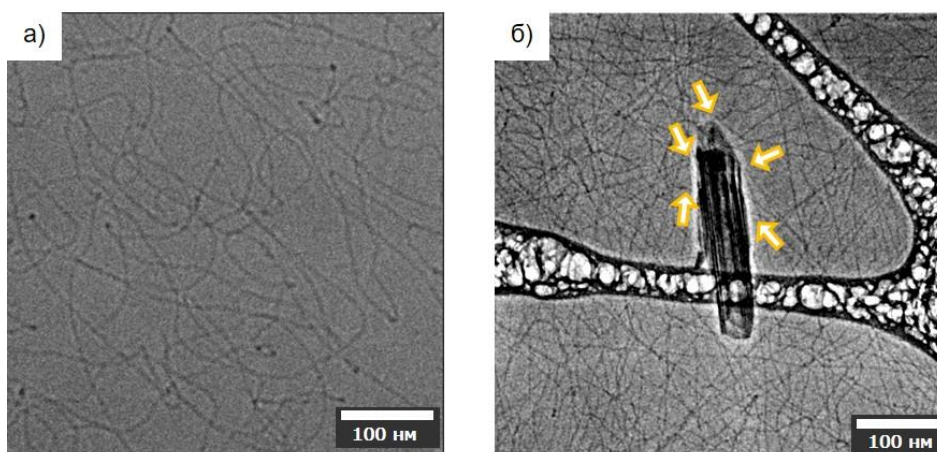


Рисунок 5.25. Изображения крио-ЭМ 0,3 вес.% растворов ПАВ ЭГАХ без НТГ (а) и с 0,05 об.% НТГ (б). Растворитель: 2 вес.% KCl в воде.

Таким образом, НТГ образуют стабильные суспензии с червеобразными мицеллами ПАВ и вызывают значительное повышение вязкости, что объясняется образованием физических сшивок между компонентами. Далее рассмотрим, как заряд НТГ влияет на свойства суспензий.

### 5.2.2. Нанокompозитные сетки червеобразных мицелл и нанотрубок глины: влияние заряда нанотрубок

**Взаимодействие компонентов.** Заряд частиц галлуазита изменяется в зависимости от pH среды [42], так как силанольные группы Si–ОН на поверхности приобретают отрицательный заряд за счет депротонирования при высоком pH. С другой стороны группы Al–ОН,

представленные преимущественно на внутренней поверхности и краях, получают положительный заряд за счет протонирования при низком pH [42,371–373]. Измерения поверхностного дзета-потенциала показывают (рис.5.26а), что для исследуемого галлуазита изoeлектрическая точка составляет около 3,1, что согласуется с литературными данными [42,371]. При pH выше 3,1 НТГ имеют отрицательный заряд, хотя их внутренняя поверхность, а также края, заряжены положительно [361]. Общий отрицательный заряд возникает из-за большего количества депротонированных силанольных групп по сравнению с протонированными алюминольными группами [372].

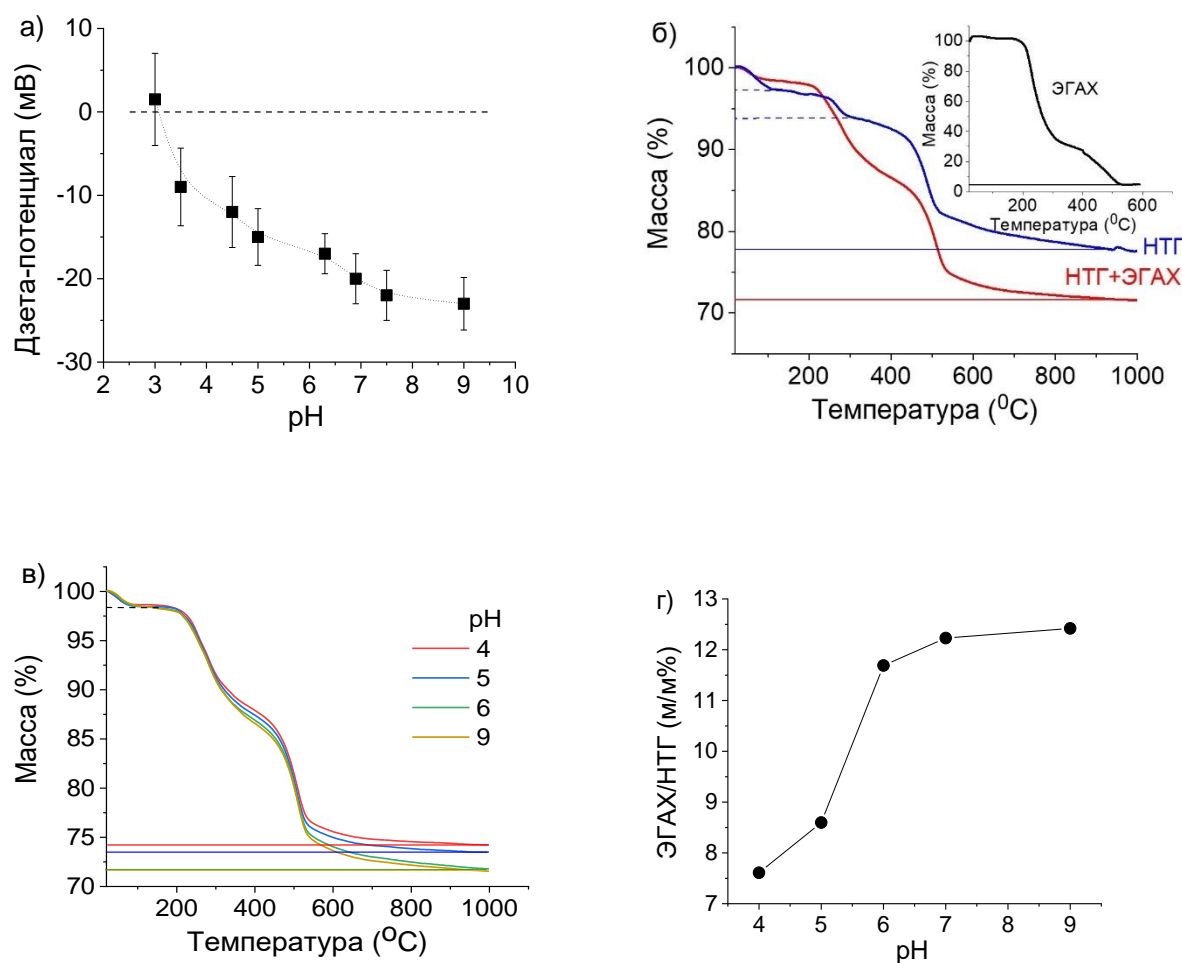


Рисунок 5.26. а) Дзета-потенциал НТГ в зависимости от pH. б) Термогравиметрические кривые для НТГ и НТГ с адсорбированным ПАВ ЭГАХ при pH 9. Вставка: Термогравиметрическая кривая для ПАВ ЭГАХ. в) Термогравиметрические кривые для НТГ с адсорбированным ПАВ ЭГАХ при различных значениях pH, указанных на рисунке. г) Зависимость отношения массы адсорбированного ПАВ ЭГАХ к массе НТГ в процентах от pH.

Исследовано влияние pH на стабильность суспензий ПАВ ЭГАХ/галлуазита. Показано, что при pH 4 - 9 суспензии стабильны и сохраняют свои первоначальные вязкоупругие свойства по



меньшей мере в течение одного года. Однако при pH ниже 4 наблюдалось осаждение нанотрубок. Это указывает на то, что суспензии стабильны, когда НТГ имеют высокий отрицательный заряд и могут электростатически связывать противоположно заряженное ПАВ ЭГАХ. Адсорбированные молекулы ПАВ образуют слой на поверхности частиц, и торцевые части мицелл могут прикрепляться к нему, тем самым минимизируя их энергию [179]. В результате формируется стабильная сетка мицелл со встроенными НТГ. Но когда заряд НТГ значительно уменьшается (при pH ниже 4), количество адсорбированного ПАВ уменьшается, и взаимодействия мицелл ПАВ и галлуазита становятся слабее.

Для исследования адсорбции ПАВ на нанотрубках использовали ТГА. Исследовано поведение НТГ без ПАВ, НТГ с адсорбированным ПАВ ЭГАХ и ПАВ (рис.5.26б). Для НТГ потери массы связаны с испарением воды (в том числе структурной) [63,374] и с дегидроксилированием галлуазита [63,374,375]. При сравнении с термограммой для НТГ с адсорбированным ПАВ ЭГАХ (рис.5.26б), при нагреве от 200 °С до 400 °С мы наблюдаем разницу в потерях массы. Разница, которая соответствует потере массы 6,4%, может быть связана с разложением адсорбированного ПАВ [376], поскольку основная потеря массы чистого ПАВ ЭГАХ происходит в этом диапазоне температур (рис.5.26б, вставка). По термограммам количество ПАВ, адсорбированного на НТГ, оценивали путем корректировки общей потери массы от 200 до 1000 °С с потерей массы исходного галлуазита (22%) [377].

На рис.5.26г представлены кривые ТГА НТГ с ПАВ ЭГАХ, адсорбированным при разном pH раствора. Видно, что потеря массы увеличивается с pH. Результаты расчетов количества ПАВ, адсорбированного на НТГ в зависимости от pH, приведены на рис.5.26г. При pH = 7 на 1 г НТГ адсорбируется 0,125 г ПАВ ЭГАХ. Чем ниже значение pH, тем меньше количество адсорбированного ПАВ, как и ожидалось из-за уменьшения электростатического притяжения между компонентами. Заметим, что сильное снижение адсорбции ПАВ происходит при pH ниже 6, когда отрицательный заряд внешней поверхности нанотрубок значительно уменьшается [373].

Таким образом, заряд НТГ определяет количество ПАВ ЭГАХ, адсорбированного на их поверхности.

**Реологические свойства.** Для изучения влияния заряда НТГ на реологические свойства суспензии ПАВ ЭГАХ/галлуазит концентрации ЭГАХ и НТГ были зафиксированы на уровне 0,3 вес.% и 0,2 об.% соответственно, а pH раствора варьировали от 4 до 9 (рис.5.27). Видно, что и вязкость, и модуль накопления  $G'$  уменьшаются с уменьшением pH (т.е. с уменьшением заряда НТГ).

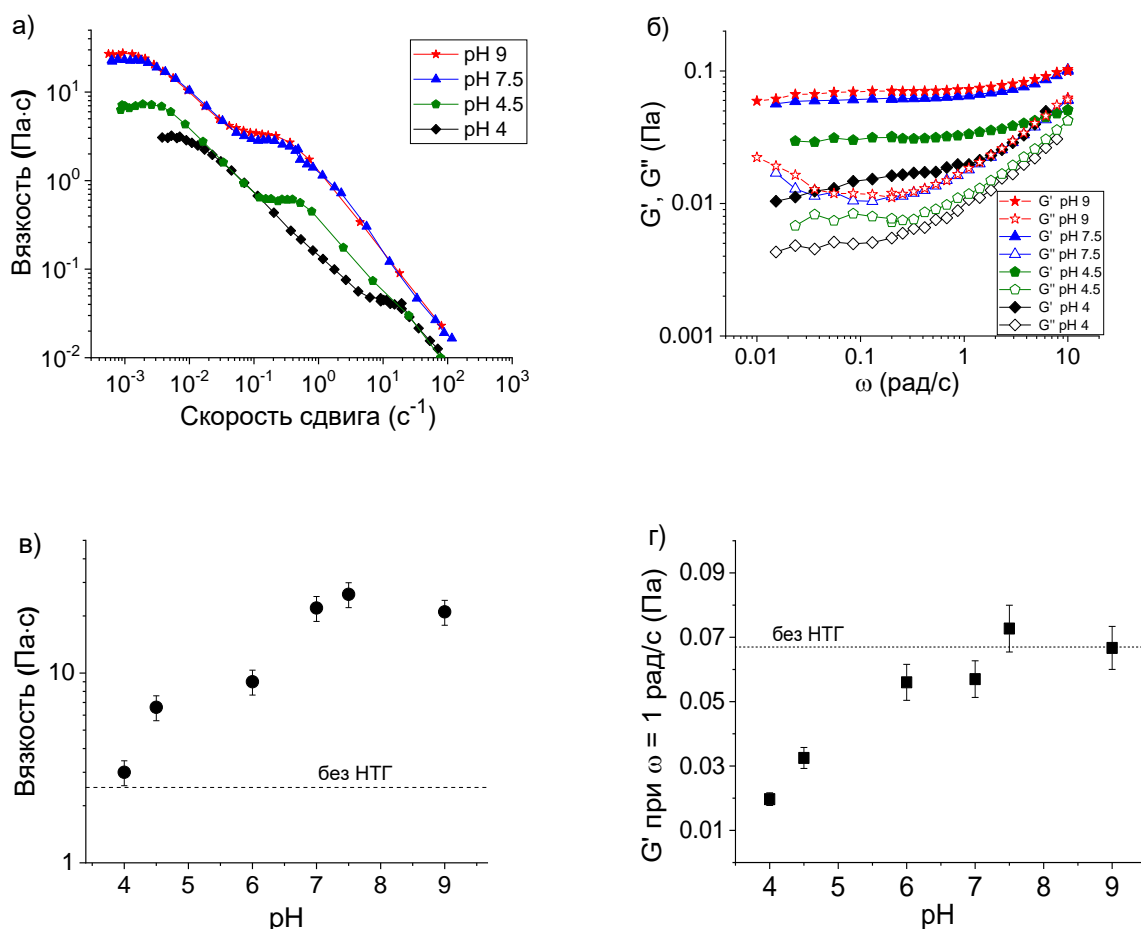


Рисунок 5.27. а) Зависимость вязкости от скорости сдвига и б) частотные зависимости модулей накопления  $G'$  (заполненные символы) и потерь  $G''$  (незакрашенные символы) для суспензии ПАВ ЭГАХ/галлуазит, содержащей 0,3 вес.% ПАВ ЭГАХ и 0,2 об.% НТГ при различных рН: 4 (ромбы), 4,5 (пятиугольники), 7,5 (звезды), 9 (треугольники). в) Вязкость  $\eta_0$  и г) модуль накопления  $G'$  при частоте  $\omega=1$  рад/с в зависимости от рН для тех же суспензий. Растворитель: 2 вес.% KCl в воде.

Снижение вязкости  $\eta_0$  и модуля накопления  $G'$  при уменьшении рН хорошо коррелирует с уменьшением количества ПАВ, адсорбированного на НТГ (рис.5.27г). 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 ЭГАХ/галлуазит и снижению их прочности (рис.5.24в,г). В то же время широкий диапазон упругого отклика  $G' > G''$  даже при рН ниже 4,5 позволяет предположить, что сшивки все еще сохраняются в системе.

На рис.5.27в,г показано, что вязкость суспензий ПАВ ЭГАХ/галлуазит всегда выше, чем у соответствующего чистого раствора ПАВ ЭГАХ, тогда как модуль накопления падает ниже значения  $G'$  для чистого ПАВ ЭГАХ. Увеличение вязкости можно объяснить взаимодействием между мицеллами и НТГ, которое замедляет рептацию мицеллярных цепей. Снижение модуля накопления может быть объяснено нарушением структуры сетки мицелл большими НТГ и, возможно, их агрегатами, в условиях когда взаимодействие мицелл и НТГ становится неблагоприятным при низком pH.

Таким образом, можно управлять реологическими свойствами нанокомпозитной сетки ЭГАХ/галлуазит, изменяя pH.

### Заключение

В данной части работы впервые выполнено исследование мягких вязкоупругих нанокомпозитов на основе червеобразных мицелл ПАВ и нанотрубок природной глины заряд поверхности которых влияет на свойства нанокомпозитной сетки. Показано, что нанотрубки вызывают увеличение вязкости полуразбавленных растворов переплетенных линейных червеобразных мицелл до 30 раз. Показано, что этот эффект связан с эффективным сшиванием и/или удлинением мицелл в результате прикрепления мицеллярных торцевых концов к слою противоположно заряженного ПАВ на поверхности нанотрубок.

Одним из ключевых результатов является обнаружение того, что нанотрубки придают pH-чувствительные свойства сеткам. Было обнаружено, что вязкость увеличивается более чем на один порядок при изменении pH с 4 до 7. Принимая во внимание, что мицеллы ПАВ ЭГАХ нечувствительны к pH, это наблюдение можно объяснить увеличением заряда НТГ, который контролирует электростатические взаимодействия между противоположно заряженными мицеллами и нанотрубками. Количество ПАВ ЭГАХ, связанного с поверхностью нанотрубок, определялось непосредственно из ТГА при различных значениях pH, и было показано, что повышение вязкости при увеличении pH хорошо коррелирует с увеличением количества ПАВ ЭГАХ, образующего адсорбционный слой на нанотрубках. Таким образом, чем выше заряд поверхности нанотрубок, тем сильнее их взаимодействие с противоположно заряженным ПАВ и больше возрастание вязкости суспензии от присутствия НТГ, что указывает на образование большего количества физических сшивок мицелла/НТГ и/или увеличение прочности этих сшивок. Это первое экспериментальное наблюдение влияния заряда наночастиц на реологические свойства нанокомпозитных сеток на основе червеобразных мицелл ПАВ. Данный подход может быть использован для разработки адаптивных мягких нанокомпозитных сеток со

стимул-восприимчивыми вязкоупругими свойствами, перспективными для практических приложений.

### 5.2.3. Нанокompозитные сетки смешанных червеобразных мицелл и нанопластин глины

В данной части работы были исследованы нанокompозитные 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 нанокompозитных сеток. В прошлой главе показано, что заряд наночастиц влияет на реологические свойства суспензий, что может быть связано с количеством физических сшивок с червеобразными мицеллами и/или их прочностью. В литературе показано, что одноименно заряженные червеобразные мицеллы образуют нанокompозитные сетки с наночастицами диоксида кремния, но не образуют с такими же противоположно заряженными [178]. Более того, при увеличении концентрации соли, т.е. экранировании взаимодействия на поверхности мицелл и в целом в сетке, наблюдается фазовое разделение системы [178]. В другой работе анионные наночастицы диоксида кремния образовали нанокompозитные сетки со смешанными червеобразными мицеллами на основе анионного олеата натрия и катионного октилтриметиламмония бромиды [378]. Особенно значимое увеличение вязкости суспензий наблюдали в области перекрывания линейных заряженных червеобразных мицелл, а при переходе к разветвленным мицеллам эффект пропадает. Адсорбция ПАВ на наночастицы не была исследована, поэтому сложно понять, как изменялся состав мицелл и какой именно фактор повлиял на обнаруженные эффекты.

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 [379], выбранное цвиттерионное ПАВ образует червеобразные мицеллы без добавок, а добавление анионного ПАВ в растворы цвиттерионных мицелл позволяет получить разветвленные мицеллы. Смешанные мицеллы выбранных ПАВ ранее не были исследованы.

**Взаимодействие компонентов.** Получены стабильные суспензии в широком диапазоне концентраций компонентов: 1,2-2,4 вес.% цвиттерионного ПАВ ОАПБ, 0-0,25 вес.% анионного ПАВ ДСН и 0-0,5 вес.% наночастиц глины бентонит. В этих условиях в растворе образуются червеобразные ПАВ, о чем свидетельствуют данные МУРН, показывающие, что интенсивность рассеяния в низком  $q$ -диапазоне изменяется как  $I \sim q^{-1}$  (рис.5.28а) [127]. В приготовленных суспензиях концентрация цвиттерионного ПАВ всегда соответствовала полуразбавленному

режиму. При этом концентрация нанопластин была ниже концентрации перекрытия частиц (3-5 вес.%) [380]. В полученных суспензиях червеобразных мицелл и глины не образовывалось осадка и реологические свойства были стабильны, по крайней мере, в течение одного года. Отметим, что разбавленная водная суспензия бентонита (0,01-0,5 вес.%) в отсутствие ПАВ была стабильной только в течение нескольких часов, а затем оседала.

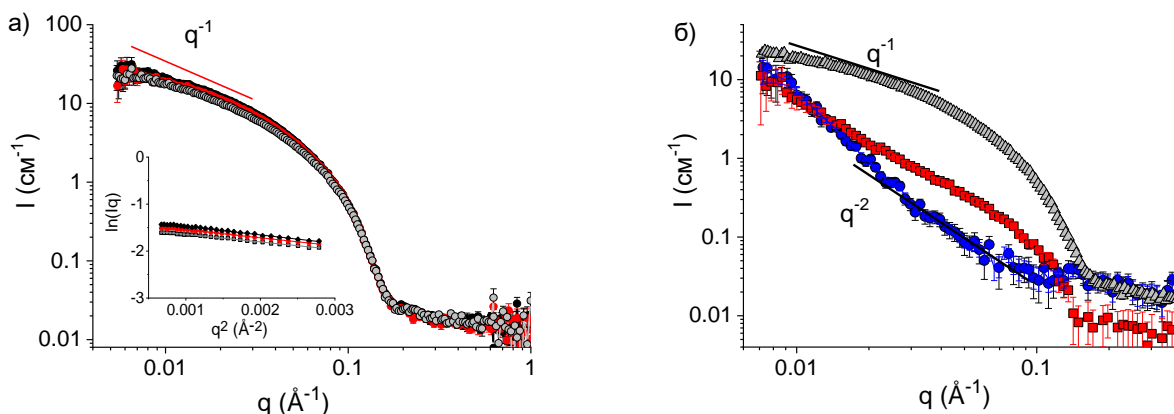


Рисунок 5.28. а) Кривая МУРН для 2 вес.% водных растворов цвиттерионного ПАВ цв-ОАПБ (серые символы) и их смесей с 0,1 вес.% (красные символы) и 0,2 вес.% (черные символы) анионного ПАВ ДСН в D<sub>2</sub>O. Прямая показывает наклон зависимости  $I \sim q^{-1}$ . Вставка: зависимость  $\ln(Iq)$  от  $q^2$  для тех же растворов. б) Кривые МУРН нанокompозитной сетки червеобразных мицелл ПАВ, содержащей 2 вес.% цв-ОАПБ, 0,1 вес.% ДСН и 0,04 об.% (0,1 вес.%) нанопластин глины бентонит, в D<sub>2</sub>O (квадраты) и в смеси D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O (круги), обеспечивающей рассеяние только от нанопластин глины, и кривая МУРН соответствующей мицеллярной сетки цв- ОАПБ/ДСН без глины в D<sub>2</sub>O (треугольники).

Кривая МУРН от наночастиц глины бентонит (рис.5.28б) в области средних  $q$  имеет наклон  $q^{-2}$ , характерный для случайно ориентированных пластинчатых объектов [381]. В области малых  $q$  можно заметить небольшое отклонение от данного наклона, указывающее на взаимодействие заряженных нанопластин друг с другом [381]. Структурный пик электростатического взаимодействия отсутствует, что связано с относительно слабым зарядом мицеллярных цепей цв-ОАПБ/ДСН, содержащих только 10% анионного ПАВ по отношению к цв-ОАПБ.

Что касается кривой рассеяния от нанокompозитной сетки в дейтерированной воде, то в области малых  $q$  (характеризующей рассеивающие объекты крупного размера) она близка к кривой рассеяния нанопластин, а в области больших  $q$  (характеризующей рассеивающие объекты малого размера) она согласуется с кривой рассеяния от мицеллярной сетки. Из данных рассеяния для мицеллярных сеток, построенных как  $\ln(Iq)$  в зависимости от  $q^2$  (рис.5.28а), был получен радиус поперечного сечения  $R_{nc}$  2 вес.% раствора цв-ОАПБ в отсутствие и в присутствии до 0,2 вес.% ДСН. Показано, что он равен 26 Å, что близко к длине алкильного хвоста цв-ОАПБ [379].

Таким образом, можно полагать, что при добавлении наночастиц мицеллярные цепи сохраняют локальную цилиндрическую структуру, а наночастицы равномерно распределены по сетке, то есть не возникает дополнительного структурирования или сильного электростатического взаимодействия между нанопластинами в сетке.

Методом ТГА было определено суммарное количество адсорбированного ПАВ на частицах глины. Оно равно примерно 1 мас.% относительно массы глины [221]. Этот результат совпадает с данными элементного анализа (табл.5.2). Можно полагать, что адсорбция цвиттерионного ПАВ обеспечивается электростатическими и гидрофобными взаимодействиями, а адсорбция анионного ПАВ гидрофобными взаимодействиями [382,383]. Аналогичные эксперименты были проведены с глиной, насыщенной только цвиттеронным ПАВ цв-ОАПБ. Его адсорбция составила 8% по массе. Количество адсорбированного ПАВ намного меньше, чем емкость катионного обмена (ЕКО) бентонита, равная 90-110 ммоль/100г [384], которая характеризует потенциальное количество внедренных молекул катионного ПАВ в результате удаления всех ионов из межплоскостного пространства, способных к обмену. Глину, адсорбировавшую ПАВ называют органоглиной.

Табл.5.2. Взаимодействие ПАВ и наночастиц глины бентонита по результатам рентгеновской дифракции и элементного анализа.

Образец	Межплоскостное пространство $d_{001}$ , нм	Адсорбция ПАВ, мас.%
Бентонит	1,301	0
Бентонит с цв-ОАПБ и ДСН	1,358	0,7-0,9
Бентонит с цв-ОАПБ	1,458	8

При адсорбции ПАВ межплоскостное пространство между слоями глины увеличивается из-за большого размера молекул ПАВ [382]. Для измерения зазора между пластинами глины был использован метод рентгеновской дифракции. На рис.5.29 представлены рентгенограммы бентонита и органоглины с цв-ОАПБ и смеси цв-ОАПБ и ДСН. Анализ пиков с использованием базы данных по глинам JSPDS показывает, что наиболее близкой структурой, которая описывает положение дифракционных пиков, является монтмориллонит, основной компонент бентонита. Дифракционные диаграммы показывают, что положение этих пиков аналогично для бентонита и органобентонитов. Пик (001) при наименьшем угле соответствует расстоянию между пластинами. Другие пики соответствуют внутренней кристаллической структуре, и их

положение не зависит от присутствия молекул ПАВ. Что касается пика (001), то в органоглинах он смещен в сторону меньших углов (рис.5.29), что указывает на увеличение межслоевого расстояния  $d$ , которое оценивали по формуле  $d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$ , где  $\lambda = 0,154$  нм.

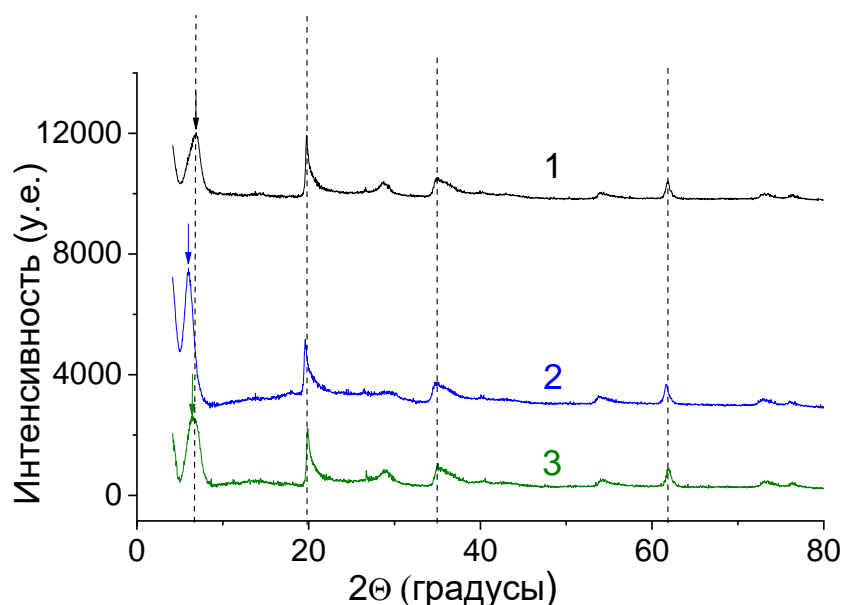


Рисунок 5.29. Рентгенограмма бентонита (кривая 1) и органоглины с абсорбированным цв-ОАПБ (кривая 2) и смесью цв-ОАПБ с ДСН (кривая 3). Для визуализации интенсивность кривой 1 умножена на 30, а кривой 2 умножена на 10. Стрелками отмечены положения пиков, соответствующих межплоскостному расстоянию.

Значения расстояния  $d$  между слоями приведены в табл.5.2. Видно, что для немодифицированного бентонита расстояние  $d$  составляет 1,301 нм, а для органоглины со смесью ПАВ оно увеличивается до 1,358, а с цв-ОАПБ до 1,458 нм, что свидетельствует о проникновении ПАВ в межслоевое пространство глины. Важно отметить, что в органоглине интеркаляция ПАВ не приводит к значительной эксфолиации, так как пик, соответствующий периодической упаковке нанопластин в тактоидах, сохраняет свою форму. Большинство наблюдаемых тактоидов состоят из 6–10 нанопластин глины (см. экспериментальную часть), следовательно, высота тактоидов составляет около 10-15 нм. Соотношение толщины и ширины тактоидов составляет примерно 1:8, поскольку средний размер нанопластин глины составляет около 100 нм. Далее для приготовления суспензий с червеобразными мицеллами ПАВ будет использоваться глина, предварительно насыщенная ПАВ, из которых состоят мицеллы.

Таким образом, было показано, что молекулу анионного и цвиттерионного ПАВ проникают в тактоиды глины, но в небольших количествах, так что эксфолиации не происходит. Это говорит о том, что глина, насыщенная цв-ОАПБ и ДСН, которая используется в качестве

нанонаполнителя сетки червеобразных мицелл, сохраняет полезные свойства исходной глины – находится в форме тактоидов и, поэтому, может служить, например, средством доставки различных веществ, находящихся между пластинами.

Таким образом, суспензии бентонита могут быть эффективно стабилизированы червеобразными мицеллами ПАВ. Этот результат согласуется с предыдущими данными, демонстрирующими, что неорганические частицы различной формы и размера могут образовывать стабильные суспензии в полуразбавленных растворах червеобразных мицелл [179,182,370,378]. Предполагается, что стабильность систем обеспечивается включением наночастиц в мицеллярную сетку путем образования физических сшивок между мицеллами и наночастицами.

**Реологические свойства.** Исследовано влияние глины на реологические свойства растворов червеобразных мицелл цвиттерионного ПАВ цв-ОАПБ (без добавления анионного ДСН). Показано, что до добавления глины растворы демонстрируют реологические свойства, характерные для сетки переплетенных червеобразных мицелл ПАВ [102,139] (рис.5.30). Они имеют выраженный упругий отклик ( $G' > G''$ ) в широком диапазоне частот и плато на зависимости  $G'(\omega)$  (рис.5.30б). Вязкость на 4-5 порядков выше, чем у воды, и система проявляет псевдопластическое поведение при увеличении скорости сдвига (рис.5.30а), возникающее из-за выстраивания мицелл по направлению потока [302].

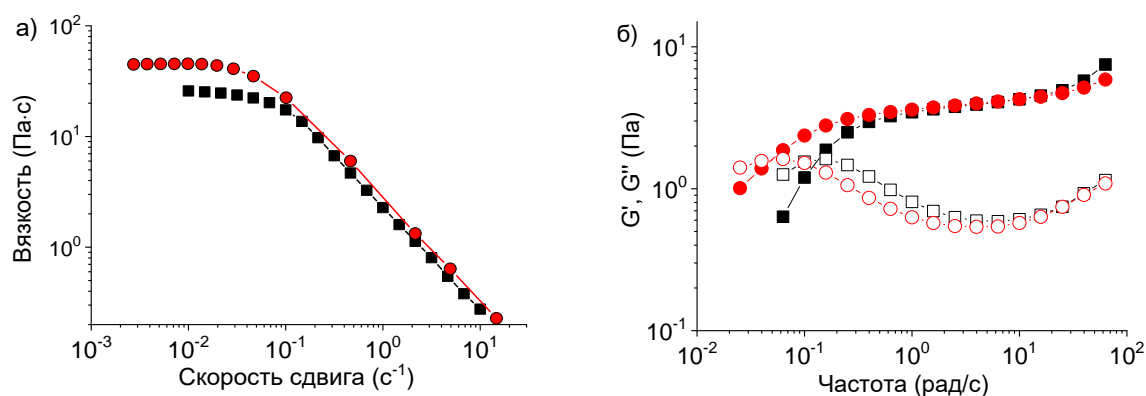


Рисунок 5.30. а) Вязкость как функция скорости сдвига и б) частотные зависимости модулей накопления  $G'$  (заполненные символы) и потерь  $G''$  (незакрашенные символы) для 2 вес.%-ного растворов цвиттерионного ПАВ ОАПБ до (квадраты) и после (окружности) добавления 0,1 вес.% нанопластин бентонита.

В присутствии 0,1 вес.% частиц глины раствор ПАВ сохраняет вязкоупругость (рис.5.30). Кроме того, вязкость увеличивается (рис.5.30а), а упругая область ( $G' > G''$ ) становится шире (рис.5.30б), что указывает на увеличение наибольшего времени релаксации. При этом добавление



глины не влияет на модуль упругости (значение модуля накопления на плато). Аналогичный умеренный эффект на реологические свойства при добавлении различных видов наночастиц, включая сферические наночастицы и нанотрубки, ранее наблюдали для плотных сеток червеобразных мицелл [179,199,370]. Это объяснялось затруднением движения мицеллярных цепей в результате их связывания с наночастицами. Мы предполагаем, что в нашей системе аналогичная причина объясняет влияние нанопластин на реологические свойства.

Таким образом, нанопластины глины, добавленные в вязкоупругий раствор червеобразных мицелл цвиттерионного ПАВ, умеренно увеличивают вязкость и время релаксации, что согласуется с результатами, ранее описанными в литературе.

Влияние частиц глины на реологические свойства растворов мицелл существенно изменяется в случае использования смешанных червеобразных мицелл, образованных цвиттерионным и анионным ПАВ (рис.5.31). Увеличение вязкости при добавлении нанопластин становится значительно более выраженным и достигает более чем одного порядка (рис.5.31). Диапазон упругого отклика ( $G' > G''$ ) становится настолько широким (рис.5.31), что частота пересечения кривых  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$   $\omega_c$  оказывается вне исследуемого диапазона частот, т.е. ниже  $10^{-2}$  рад/с. Это указывает на то, что самое длинное время релаксации  $t_{rel}$  становится выше 100 с ( $t_{rel} = 1/\omega_c$ ). Когда  $\omega_c$  выходит за пределы измеряемого диапазона частот, наибольшее время релаксации оценивалось по зависимости вязкости от скорости сдвига как обратное значение скорости сдвига, соответствующее началу степенного падения вязкости [120]. На рис.5.31в,г показано, что при добавлении нанопластин модуль потерь ( $G''$ ) уменьшается по сравнению с модулем накопления ( $G'$ ). Неупругая составляющая отклика  $G''$  в сетке мицелл обеспечивается разрывом/рекомбинацией и рептацией мицелл. Частицы глины делают свойства сетки ближе к свойствам полимерного гидрогеля [385], где модуль накопления  $G'$  не зависит от частоты, а отношение  $G'/G''$  обычно значительно выше 10. Таким образом, в случае смеси ПАВ эффект нанопластин глины значительно более выражен по сравнению с описанным выше случаем мицелл, образованных только цвиттерионным ПАВ цв-ОАПБ. Это может быть связано с большим количеством сшивок мицелла-нанопластины и/или более высокой прочностью сшивок, увеличивающих их время жизни.

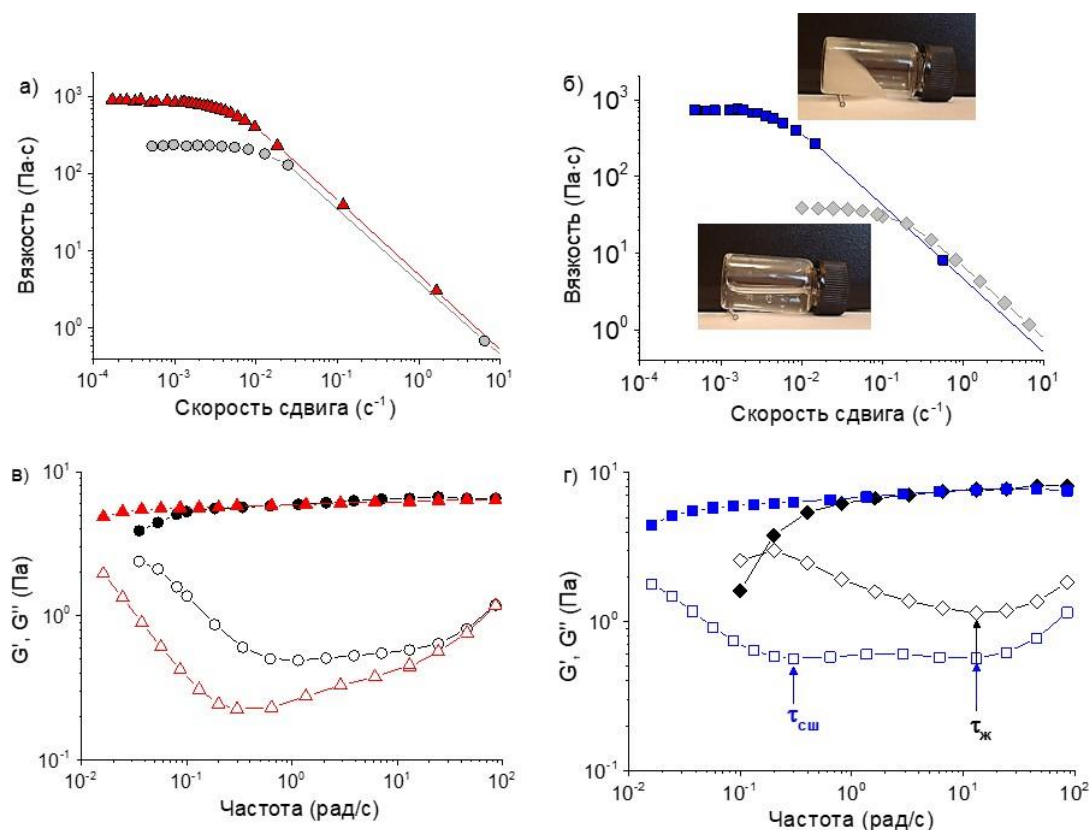


Рисунок 5.31. а,б) Зависимости вязкости от скорости сдвига и в,г) частотные зависимости модулей накопления  $G'$  (заполненные символы) и потерь  $G''$  (незакрашенные символы) для растворов, содержащих 2 вес.% цв-ОАПБ и 0,1 вес.% ДСН в отсутствие (круги) и в присутствии 0,1 вес.% нанопластин бентонита (треугольники) и для растворов, содержащих 2 вес.% цв-ОАПБ и 0,16 вес.% ДСН в отсутствие (ромбы) и в присутствии 0,1 вес.% нанопластин бентонита (квадраты). На рис.5.31б показаны фото растворов до и после добавления глины.

Для понимания разницы во влиянии нанопластин на цвиттерионные и смешанные мицеллы исследованы зависимости реологических параметров растворов цвиттерионного ПАВ цв-ОАПБ при добавлении анионного ПАВ ДСН в отсутствие нанопластин. Результаты представлены на рис.5.32. Видно, что вязкость  $\eta_0$  и время релаксации  $t_{rel}$  проходят через максимум с увеличением содержания добавленного ДСН. Аналогичное поведение наблюдалось для многих смешанных червеобразных мицелл ПАВ [108,110,153,386,387]. Увеличение  $\eta_0$  было связано с ростом червеобразных мицелл в длину, тогда как его дальнейшее падение объяснялось образованием разветвленных мицелл [110]. Причина такого поведения может быть следующей. Анионные головные группы ДСН экранируют отталкивание между положительно заряженными фрагментами бетаиновых групп ОАПБ, способствуя более плотной упаковке молекул в мицеллах, что уменьшает выгодность образования торцевых полусферических частей по сравнению с цилиндрическими частями мицелл [219,388]. По мере усиления экранировки,

становится выгодным образование точек ветвления подобно описанному выше эффекту добавления соли к мицеллам анионных или катионных ПАВ.

Корреляционная длина сетки мицелл  $\xi$  была рассчитана на основе значений модуля упругости (уравнение 4.8). Получено, что она уменьшается от 100 до 75 нм, когда количество анионного ПАВ увеличивается с 0 до 0,2 вес.%. Таким образом, корреляционная длина в сетке мицелл сопоставима со средним размером нанопластин глины (100 нм).

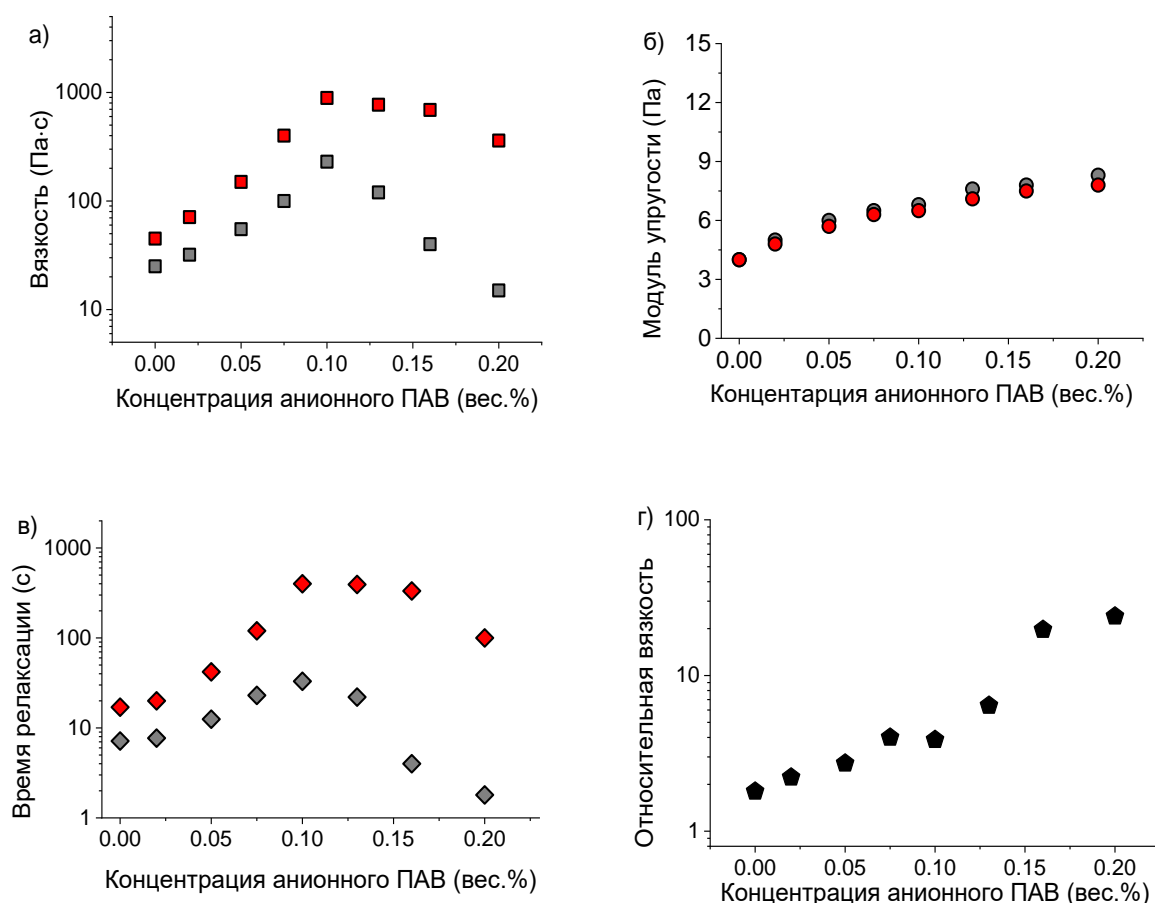


Рисунок 5.32. Зависимости а) вязкости б) модуля упругости и в) времени релаксации от концентрации анионного ПАВ ДСН в смеси с 2 вес.% цвиттерионного ПАВ цв-ОАПБ в отсутствие (серые символы) и в присутствии 0,1 вес.% нанопластин глины (красные символы). г) Относительная вязкость – отношение вязкости систем после добавления нанопластин к вязкости систем до добавления.

Рассмотрим, что происходит при добавлении нанопластин глины в сетку мицелл при разном количестве анионного ПАВ в смеси с цвиттерионным ПАВ. Рис.5.32а показывает, что наночастицы не влияют на положение максимума вязкости, следовательно, не влияют на переход от линейных мицелл к разветвленным. В то же время они вызывают сильное увеличение вязкости и времени релаксации как для линейных, так и для разветвленных червеобразных мицелл.

Относительное увеличение вязкости при добавлении глины показано на рис.5.32г), где вязкость систем мицеллы-наночастицы поделена на вязкость соответствующих растворов до добавления наночастиц. Видно, что увеличение вязкости пропорционально концентрации анионного ПАВ и может достигать более одного порядка величины для сетки разветвленных червеобразных мицелл.

Насколько нам известно, это первое экспериментальное наблюдение значительного увеличения вязкости и времени релаксации при добавлении наночастиц в случае плотной сетки разветвленных червеобразных мицелл ПАВ. Ранее выраженное увеличение вязкости, вызванное наночастицами, было достигнуто только в слабо переплетенных мицеллах или даже в растворах мицелл без зацеплений [179,182,378]. В таких системах наночастицы эффективно сшивали относительно короткие мицеллы и вызывали образование вязкоупругой сетки вместо маловязкой жидкости. В нескольких работах при достижении области разветвленных мицелл эффект наночастиц пропадал [182,378]. Способность нанопластин сшивать сетки как линейных, так и разветвленных мицелл делает вязкоупругие свойства более стабильными к изменению состава суспензии (рис.5.32). Такие суспензии перспективны для применения в качестве загустителей жидкостей для технологии гидроразрыва пласта в нефтедобыче, поэтому было исследовано влияние добавления углеводорода н-додекана на свойства суспензии. Было показано, что нанокompозитные сетки разветвленных мицелл смеси цвиттерионного ПАВ цв-ОАПБ (2 вес.%) и анионного ПАВ ДСН (0,2 вес.%), сшитые нанопластинами глины (0,1 вес.%) могут быть разрушены до состояния жидкости с вязкостью воды (0,001 Па·с) при добавлении 1,5 вес.% н-додекана аналогично тому, что было показано для вязкоупругих растворов червеобразных мицелл анионного ПАВ олеата калия в главе 3. При этом аналогичные сетки без добавления нанопластин переходят в состояние жидкости с вязкостью воды при добавлении 1 вес.% н-додекана, что объясняется эффектом сшивания частично разрушенной сетки нанопластинами глины. Таким образом, было показано, что нанокompозитные сетки восприимчивы к углеводородам.

Было проанализировано изменение реологических свойств сетки мицелл при добавлении нанопластин глины. В отличие от вязкости, модуль упругости не подвержен влиянию глины, что указывает на то, что концентрация эластически активных субцепей в мицеллярной сетке слабо изменяется. Чтобы объяснить это наблюдение, оценим среднюю контурную длину мицелл ( $\bar{L}$ ) и длину между зацеплениями ( $l_e$ ). Персистентная длина червеобразных мицелл цв-ОАПБ 40 нм, что было продемонстрировано методом ультра малоуглового рассеяния нейтронов [379]. Расчеты дают среднюю контурную длину, равную 1800 нм, и длину между зацеплениями 135 нм. Следовательно, количество зацеплений в сетке, приходящееся на одну мицеллу равно 12,5. Даже

если бы все торцевые части мицелл были прикреплены к наночастицам, это дало бы две дополнительные эластически активные субцепи на мицеллу. В этом случае можно ожидать увеличение модуля упругости всего на 16%. Поэтому представляется вполне обоснованным, что физические сшивки мицелл и нанопластин не оказывают выраженного влияния на модуль упругости плотной сетки мицелл.

На Рис.5.31г показано, что в присутствии нанопластин частотные зависимости модулей потерь  $G''(\omega)$  обладают двумя минимумами, и высокочастотный минимум находится в том же положении, что и в исходном растворе мицелл до добавления глины. Таким образом, можно предположить, что высокочастотный минимум относится к червеобразным мицеллам [139], тогда как низкочастотный минимум может быть результатом взаимодействия мицелл и наночастиц. Эти данные могут свидетельствовать о формировании двойной сетки, в которой один тип зацеплений образован переплетениями между мицеллярными цепями (как в исходной сетке без глины), а другой тип зацеплений – физические сшивки мицелл и наночастиц. Образование такой двойной сетки при добавлении наночастиц было впервые предложено Вагнером с соавторами [179], но до сих пор реологические измерения не демонстрировали явного двухкомпонентного вклада.

Исходя из обратного значения частоты  $\omega^*$ , соответствующего минимуму модуля потерь  $G''_{мин}$  в растворах червеобразных мицелл можно оценить время жизни  $\tau_{жс}$  мицелл как  $\tau_{жс} = 1/\omega^*$  [367,389]. Следовательно, высокочастотный минимум можно отнести к времени жизни мицелл  $\tau_{жс}$ . Что касается низкочастотного минимума, то его можно отнести к времени жизни сшивок мицелла-наночастица  $\tau_{сш}$ . Полагаем, что он позволяет оценить время разрыва  $\tau_{сш}$ , как обратное значение частоты  $\omega_{сш}^*$ , соответствующее низкочастотному минимуму  $G''_{мин}$ :  $\tau_{жс} = 1/\omega_{сш}^*$ . На рис.5.33 время жизни  $\tau_{жс}$  мицелл и время жизни сшивок  $\tau_{сш}$  построены в зависимости от концентрации анионного ПАВ. Видно, что без нанопластин время разрыва мицелл сначала увеличивается, но затем падает, когда начинают формироваться ветвления. В присутствии наночастиц при низких концентрациях ДСН наблюдается только высокочастотный минимум  $G''_{мин}$ . Низкочастотный минимум  $G''_{мин}$  появляется при добавлении 1 вес.% ДСН, но в этих условиях два минимума не могут быть однозначно разделены. Четко определенный низкочастотный минимум  $G''_{мин}$  появляется только при больших количествах ДСН когда возникают разветвленные мицеллы. Этот результат указывает на то, что образование сшивки становится более благоприятным с увеличением концентрации анионного ПАВ и при появлении точек ветвления. Полученные значения времени жизни сшивок на порядок превышают значения времени жизни мицелл (рис.5.33). Образование долгоживущих сшивок мицелл и наночастиц

было предсказано теоретически [180], но, насколько нам известно, экспериментально еще не наблюдалось.

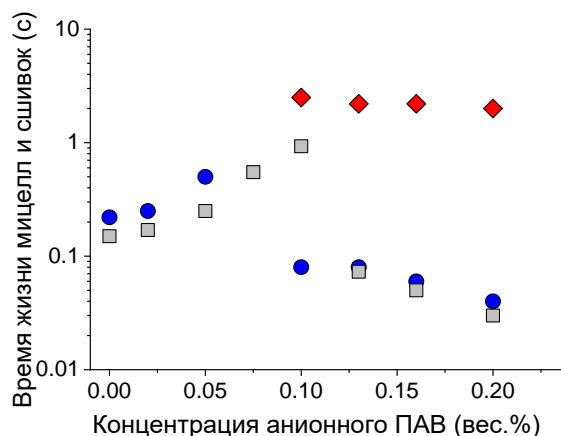


Рисунок 5.33. Время жизни  $\tau_{жс}$  смешанных червеобразных мицелл без нанопластин глины (квадраты), время жизни мицелл  $\tau_{жс}$  (круги) и время жизни сшивок (ромбы) смешанных червеобразных мицелл и нанопластин (0,1 вес.%) в зависимости от концентрации анионного ПАВ ДСН в смеси с 2 вес.% цвиттерионного ПАВ цв-ОАПБ.

Таким образом, взаимодействие нанопластин глины со смешанными червеобразными мицеллами цвиттерионного и анионного ПАВ приводит к необычно высоким эффектам увеличения вязкости и времени релаксации, особенно в случае разветвленных червеобразных мицелл, где обнаружены прочные долгоживущие сшивки мицелл с частицами, ранее предсказанные теоретически.

**Структура сеток.** Для объяснения реологических данных исследовали эволюцию структуры сеток с помощью крио-ЭМ (рис.5.34). Рассмотрим сначала влияние анионного ПАВ на структуру системы (при отсутствии глины). Изображения крио-ЭМ наглядно демонстрируют червеобразную структуру мицелл как до, так и после добавления анионного ПАВ (рис.5.34а,б). Более того, они показывают, что цвиттерионные мицеллы в 2 вес.%-ном растворе цв-ОАПБ (до добавления анионного ПАВ) линейные (рис.5.34а), тогда как при добавлении 0,1 вес.% ДСН они становятся частично разветвленными (рис.5.34б). Точки ветвления указаны на рис.5.34б кругами. Они имеют тройные пересечения (Y-образные точки) - ветвления в отличие от линейных цепей, которые имеют только четверные точки пересечения (точки X-образной формы) - зацепления [329,390]. Ветвления мицелл, вызванное анионным ПАВ, которое наблюдается с помощью крио-ЭМ, согласуется с реологическими данными при этих концентрациях.

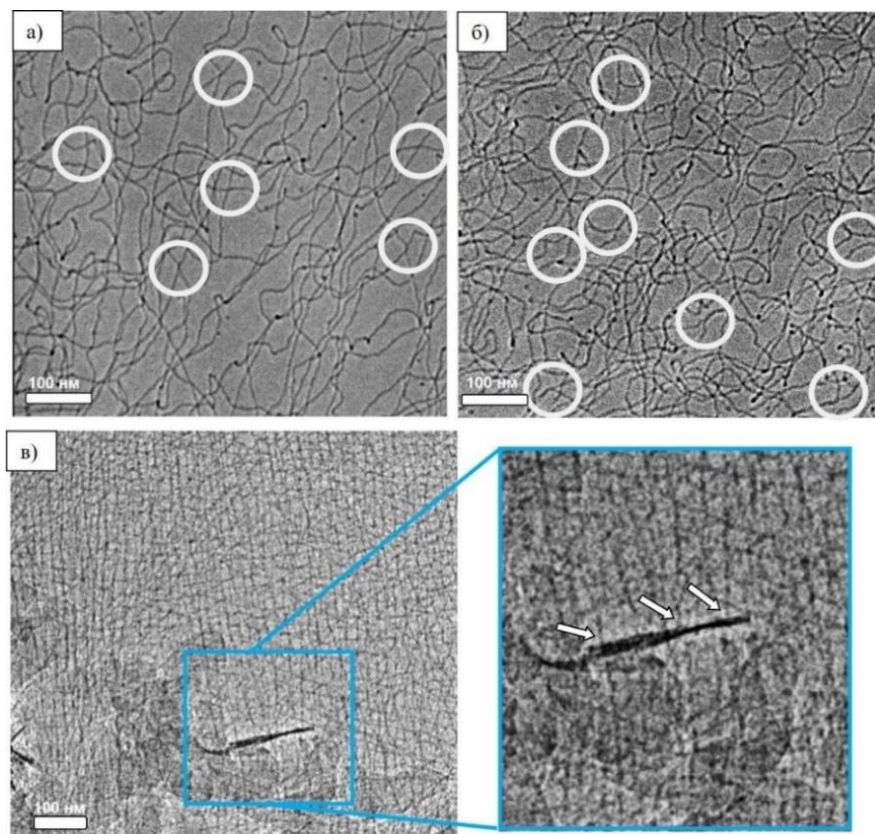


Рисунок 5.34. Крио-ЭМ изображения (а) линейных червеобразных мицелл в 2 вес.%-ном растворе цв-ОАПБ, (б) слабо разветвленных червеобразных мицелл в растворе, содержащем 2 вес.% цв-ОАПБ и 0,1 вес.% ДСН. Белые круги обозначают точки Х-образной формы (четыре луча) для линейных переплетенных мицелл (а) и Y-образные точки (три луча) для разветвленных мицелл (б). (в) Изображения крио-ЭМ нанокомпозитных сеток при 2 вес.% цв-ОАПБ, 0,1 вес.% ДСН и 0,1 вес.% нанопластин глины бентонита. Стрелками обозначены сшивки мицелл и нанопластин.

Червеобразная структура мицелл сохраняется при добавлении нанопластин глины (рис.5.34в). Частицы глины, которые имеют форму тактоидов, идеально встраиваются в сетку мицелл без деформации сетки, хотя размер частиц больше, чем расстояние между мицеллами. Видно, что мицеллы образуют физические сшивки торцами прикрепляясь к поверхности нанопластин (обозначено стрелками). Особенно важно отметить, что на рис.5.34в частица глины расположена перпендикулярно по отношению к плоскости изображения, поэтому мицеллы, обозначенные стрелками, не могут проходить ни ниже, ни выше нанопластины, а значит прикрепляются к ее поверхности.

**Модель взаимодействия.** Для обсуждения причин наблюдаемых реологических эффектов мы будем опираться на основные положения модели взаимодействия червеобразных мицелл и наночастиц, предложенные Вагнером и соавторами [179] и полученные нами новые эффекты. Итак, образование физической сшивки происходит путем слияния полусферических торцевых полусферических частей червеобразных мицелл со слоем ПАВ, адсорбированным на

поверхности частицы. Считается, что во взаимодействии участвуют главным образом торцевые части мицелл, так как там упаковка ПАВ менее благоприятна (полусфера), чем в центральной цилиндрической части, из-за большего расстояния между головными группами, позволяющими проникать воде внутрь мицеллы, что невыгодно.

Однако в исследуемой системе эффект нанопластин глины становится более выраженным, когда мицеллы становятся длиннее и разветвляются. Такое поведение довольно неожиданно, потому что в этих условиях количество мицеллярных торцевых концов, доступных для взаимодействия с наночастицами, уменьшается. Это говорит о том, что в существующей системе вступает в игру еще один фактор, управляющий взаимодействием мицелл и наночастиц. Этот фактор может возникнуть из-за присутствия в системе двух ПАВ, различающихся по заряду и структуре их головных групп и по длине гидрофобных хвостов. Можно предположить, что наличие двух ПАВ обеспечивает оптимальную упаковку ПАВ в точках прикрепления мицелл к поверхности частиц, что приводит к их более высокой стабильности, что проявляется в появлении еще одного минимума на кривой  $G''(\omega)$  на низких частотах, которые мы связываем с большим временем жизни сшивок.

Напомним, что анионные ПАВ способствует более плотной упаковке гидрофильных групп ПАВ на поверхности мицелл и выгоды цилиндрических частей мицелл и точек ветвления по сравнению с полусферическими торцевыми менее плотно упакованными частями. Мы предполагаем, что аналогичные причины ответственны за стабилизацию области соединения мицелл и нанопластин, где гидрофильные группы ПАВ должны быть плотно упакованы из-за высокой обратной кривизны поверхности зоны сшивки (рис.5.35). Обратим внимание, что кривизна поверхности в области соединения мицелл и наночастиц близка к кривизне поверхности в области ветвления мицеллы (рис.5.35). Поэтому в условиях, благоприятных для образования ветвлений, сшивка мицеллы с нанопластиной глины становится также благоприятной, что приводит к увеличению времени ее жизни, т.е. делает ее более прочной.

В то же время, в отличие от ветвлений, которые могут скользить вдоль мицеллы, тем самым снижая вязкость, точки соединения мицелл и наночастиц могут скользить только по ограниченной поверхности частиц и поэтому не вызывают выраженного падения вязкости. Это предположение согласуется с результатами моделирования суспензии червеобразных мицелл и сферических частиц [391], которые показывают, что сшивки наночастиц и мицелл достаточно неподвижны, что позволяет усилить сетку и повысить ее вязкоупругие свойства, в отличие от свободно скользящих ветвлений мицелл [391].



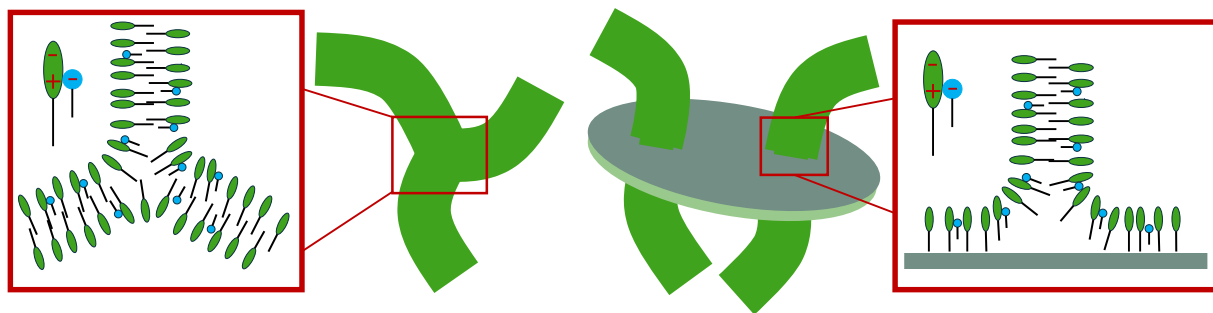


Рисунок 5.35. Схематическое изображение образования ветвления смешанной червеобразной мицеллы цв-ОАПБ и ДСН (слева) и физической сшивки червеобразной мицеллы и нанопластины глины бентонита (справа).

Поскольку в нашей системе анионное ПАВ, способствующее образованию плотно упакованных точек ветвления, занимает около 10-15 мол.% по отношению к общей сумме молекул ПАВ, то можно предположить, что в областях точек ветвления их концентрация выше, чем в других частях мицелл. Перераспределение молекул ПАВ в мицеллах было предположено Фаном [378] для системы, состоящей из смешанных мицелл катионного и анионного ПАВ и отрицательно заряженных частиц диоксида кремния. Теоретически предсказана возможность неравномерного распределения молекул ПАВ в мицеллах, образованных двумя разными ПАВ [392,393]. Это объяснялось выигрышем свободной энергии за счет уменьшения площади контакта гидрофобного ядра с водой [392].

Таким образом, анионное ПАВ эффективно повышает прочность сшивок мицелл цвиттерионного и анионного ПАВ и нанопластин глины, особенно в условиях, когда выгодно образование точек ветвления, что приводит к увеличению времени жизни сшивки. Такое поведение связано с экранированием анионным ПАВ отталкивания между положительно заряженными фрагментами цвиттерионных гидрофильных групп.

### Заключение

В данной части разработаны мягкие нанокомпозиты на основе сеток линейных и разветвленных переплетенных червеобразных мицелл, сшитых нанопластинами глины бентонита. Физические сшивки между нанопластинами глины и червеобразными мицеллами были подтверждены данными криогенной электронной микроскопии.

Было обнаружено, что добавление нанопластин глины увеличивает вязкость и время релаксации в сетках смешанных червеобразных мицелл цв-ОАПБ и ДСН, причем эффект усиливается пропорционально количеству анионного ДСН. 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 ДСН экранировать отталкивание между цвиттерионными головками основного ПАВ цв-ОАПБ, тем самым способствуя образованию плотно упакованных поверхностностей обратной кривизны, которые необходимы для образования как ветвлений мицелл, так и сшивок мицелла-нанопластина.

Впервые наблюдалось выраженное влияние наночастиц на вязкость сетки, образованной разветвленными мицеллами. Это контрастирует с предыдущими опубликованными работами, где наиболее выраженное влияние наночастиц наблюдалось для растворов мицелл в непосредственной близости от концентрации перекрывания червеобразных мицелл из-за большого количества торцевых частей и низкой плотности сетки зацеплений.

Реологические данные свидетельствуют о том, что сшивки мицелла-частица имеют гораздо большее время жизни, чем сами мицеллы. Это может быть связано с большой длиной мицелл, что обеспечивает их малое время жизни, так как вероятность обратимого разрыва обратно пропорциональна длине мицеллы.

Внутри нанокомпозитной сетки нанопластины глины образуют тактоиды. Тактоиды могут адсорбировать различные вещества между пластинами для их доставки. Таким образом, глина представляет собой перспективный функциональный нанонаполнитель для нанокомпозитных сетей, и разработка систем доставки на основе адаптивных сеток мицелл может быть полезна для широкого спектра практических применений, включая контролируемую доставку активных химических веществ для аграрных, биомедицинских [394] и нефтепромысловых применений [395].

### **5.3. Нанокомпозитные сетки червеобразных мицелл и полимерных нанокристаллов**

*В данной подглаве работы были частично использованы результаты из совместной публикации [396]. Вклад автора состоит в получении, обработке и анализе реологических данных для растворов ЦТАБ/NaSal с большой концентрацией хитина (1,4 вес.%) и без хитина, но с разным соотношением ЦТАБ/NaSal, а также обработке и анализе данных криоэлектронной микроскопии и криоэлектронной томографии для суспензии с хитином.*

Как показано в предыдущих главах, неорганические частицы могут встраиваться в сетку переплетенных полимероподобных червеобразных мицелл ПАВ и играть роль физических сшивок. Обнаружены условия для изменения вязкоупругих свойств сеток на порядки. Показано, что частицы могут придавать им функциональные свойства (восприимчивость к магнитному полю, к изменению pH). Но нерешенной остается задача создания сеток на основе червеобразных мицелл, устойчивых к нагреванию. Она связана с тем, что длина червеобразных мицелл

значительно уменьшается при нагревании, что приводит к переходу к низковязким растворам. Этот эффект ограничивает практическое применение червеобразных мицелл в качестве загустителей во многих отраслях промышленности. Для решения проблемы перспективным представляется создание сеток червеобразных мицелл и органических полимерных наночастиц, например, нанокристаллов (наностержней) хитина.

Двухкомпонентные сетки восприимчивых червеобразных мицелл и органических полимерных частиц – новое направление исследований, в котором публикации начали появляться только в 2020х годах. Как показано в литературном обзоре, были созданы сетки червеобразных мицелл и нанокристаллов целлюлозы и в одной публикации [189] обнаружены устойчивые к нагреванию суспензии. Но остается открытым вопрос взаимодействия объектов, структуры двухкомпонентной системы и причин изменения поведения при нагревании. В литературе реологические эффекты были получены при использовании отрицательно заряженных нанокристаллов целлюлозы и смеси ПАВ разного знака, что усложняет анализ результатов.

В нашей работе было предложено использовать положительно заряженные нанокристаллы (наностержни) хитина для создания нанокомпозитных сеток с одноименно заряженными червеобразными мицеллами катионного ПАВ ЦТАБ. С одной стороны червеобразные мицеллы данного ПАВ, образующиеся в присутствии гидротропной соли салицилата натрия, хорошо изучены в литературе [308,397] и являются удобной модельной системой для исследования. С другой стороны показано, что дисперсии хитина в отсутствие мицелл проявляют устойчивость к нагреванию при условии образования перколяционной сетки [398]. Таким образом в данной части работы была поставлена задача исследовать совместные сетки червеобразных мицелл катионного ПАВ и одноименно заряженных нанокристаллов хитина при условии образования ими перколяционной сетки.

### **5.3.1. Добавление полимерных нанокристаллов хитина в сетку мицелл**

**Взаимодействие компонентов.** Заряженные анионы салицилата, содержащие гидрофобный фрагмент, адсорбируются на поверхности мицелл, экранируя отталкивание между положительно заряженными гидрофильными группами ПАВ на поверхности мицелл, способствуя образованию червеобразных мицелл [308]. Формирование червеобразных мицелл ЦТАБ в присутствии NaSal было показано методом МУРН [308,399,400].

Измерены вязкости  $\eta_0$  и модули упругости  $G_0$  растворов при фиксированной концентрации ЦТАБ (1 вес.%) и разных мольных соотношениях NaSal/ЦТАБ (рис.5.36). Полученные зависимости типичны для растворов червеобразных мицелл по мере увеличения концентрации

соли, экранирующей отталкивание на поверхности мицелл. Увеличение вязкости вызвано ростом длины червеобразных мицелл, а следующее за ним падение вязкости объясняется разветвлением мицелл [308,397]. Модуль упругости растет по мере увеличения длины мицелл (Рис.5.36б), но после появления ветвлений его рост существенно замедляется. На основе полученных данных для создания сетки переплетенных червеобразных мицелл выбрали концентрацию гидротропной соли 0,44 вес.%, соответствующую эквимолярному соотношению между ЦТАБ и NaSal.

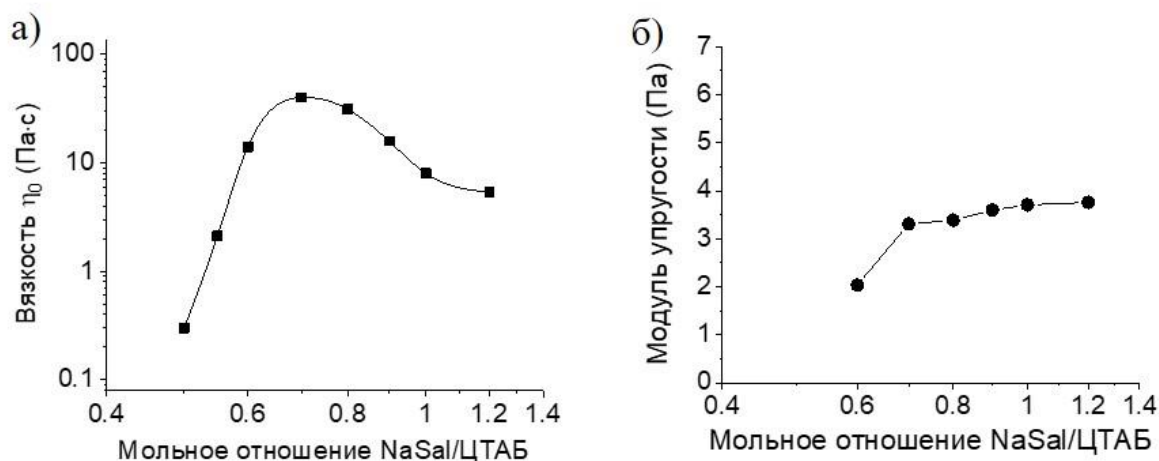


Рисунок 5.36. а,б) Зависимости вязкости  $\eta_0$  (а) и модуля упругости ( $G_0$ ) от мольного отношения NaSal/ЦТАБ для 1 вес.-%-ного водного раствора катионного ПАВ ЦТАБ при 30 °С.

Получены стабильные суспензии нанокристаллов  $\alpha$ -хитина (до 1,4 вес.% хитина) и червеобразных мицелл. Для сравнения была приготовлена суспензия, содержащая 1,4 вес.% нанокристаллов хитина без добавления ПАВ и соли. Она имеет низкую вязкость 0,005 Па·с сравнимую с вязкостью воды. Данная суспензия до добавления ПАВ и соли полностью прозрачна, но после добавления червеобразных мицелл ЦТАБ/NaSal она становится опалесцирующей (но не расслаивается на фазы в течение как минимум 6 месяцев). При этом при добавлении соли NaSal без ПАВ наблюдается выпадение осадка. Можно полагать, что добавление соли NaSal вызывает агрегацию и флокуляцию нанокристаллов хитина, а присутствие червеобразных мицелл препятствует этому процессу.

Согласно литературным данным, стабильность суспензий нанокристаллов хитина (без червеобразных мицелл) существенно зависит от pH и ионной силы [231,398,401]. При изменении pH меняется заряд на поверхности нанокристаллов, тогда как увеличение ионной силы приводит к экранировке отталкивания между заряженными частицами. При небольшой величине заряда нанокристаллов или существенном экранировании отталкивания нанокристаллы хитина могут

агрегировать с образованием тиксотропного коллоидного геля [398]. В нашей суспензии положительно заряженных нанокристаллов отталкивание может быть экранировано как противоионами молекул ПАВ (ионы  $Br^-$ ), так и ионами салицилата  $Sal^-$ , которые в основном расположены на поверхности червеобразных мицелл [117,400]. В отличие от ионов  $Br^-$ , ионы салицилата имеют гидрофобную часть, которая может способствовать взаимодействию с нанокристаллами хитина. Таким образом, нанокристаллы хитина могут конкурировать с мицеллами ЦТАБ за взаимодействие с ионами салицилата.

Адсорбция ЦТАБ и NaSal на нанокристаллы была исследована методами УФ-спектроскопии и ТГА. Нанокристаллы помещали в раствор с ЦТАБ и NaSal, а затем выделяли их центрифугированием и изучали количество и тип адсорбированных молекул. Содержание салицилат-ионов определяли методом УФ-спектроскопии, используя полосу поглощения бензольного кольца NaSal при 296 нм. Было получено значение  $0,04 \pm 0,02$  г ионов салицилата на 1 г нанокристаллов хитина. Данные ТГА/ДСК показали, что катионное ПАВ не адсорбируется на одноименно заряженной поверхности хитина, поскольку пик плавления ЦТАБ не наблюдался на данных ДСК нанокристаллов хитина, выделенных из суспензии нанокристаллов с ПАВ и солью (рис.5.37а). В то же время данные ТГА показали (рис.5.37а), что на 1 г нанокристаллов хитина адсорбируется  $0,06 \pm 0,01$  г ионов салицилата, что соответствует  $0,44 \pm 0,07$  мМ NaSal. Таким образом, данные двух методов хорошо согласуются.

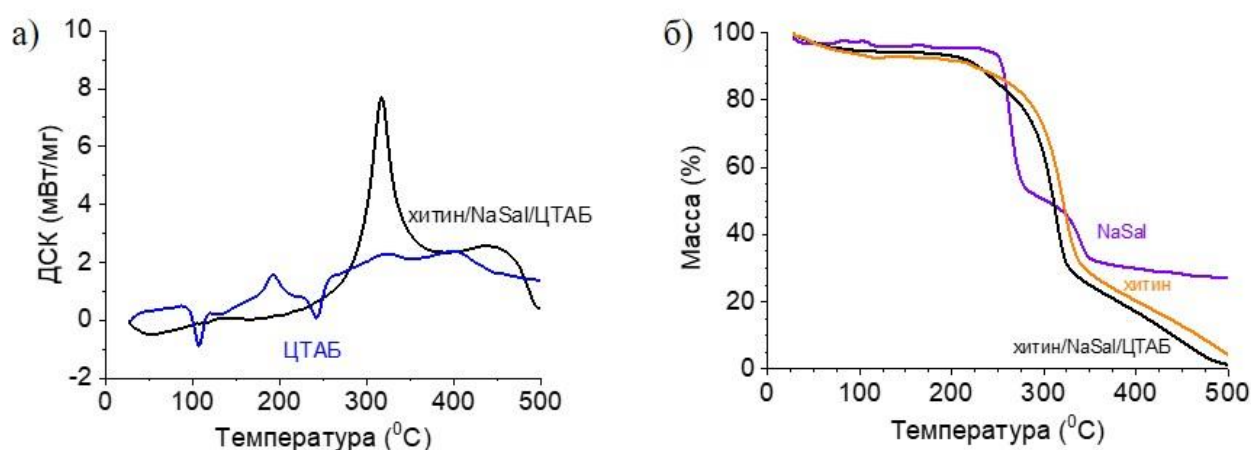


Рисунок 5.37. а) Данные дифференциальной сканирующей калориметрии того же образца нанокристаллов хитина (черная кривая) и ЦТАБ (синяя кривая). б) Данные термогравиметрического анализа для образца нанокристаллов хитина, выделенного из суспензии с NaSal и ЦТАБ (черная кривая), содержащей 0,1 вес.% нанокристаллов хитина, 0,1 вес.% ЦТАБ, 0,036 вес.% NaSal, и их компонентов: нанокристаллов хитина (фиолетовая кривая) и NaSal (оранжевая кривая), взятых по отдельности.

При помощи титрования нами было показано, что 1 г нанокристаллов  $\alpha$ -хитина содержит 0,43 мМ аминогрупп, значит количество адсорбированных ионов салицилата близко к количеству противоположно заряженных аминогрупп на поверхности нанокристаллов. Таким образом, на поверхности нанокристаллов хитина адсорбировались противоположно заряженные ионы салицилата, но не адсорбировались одноименно заряженные молекулы ПАВ ЦТАБ.

**Реологические свойства при увеличении количества хитина.** До добавления наностержней хитина раствор ЦТАБ/NaSal имеет вязкость на плато 8 Па·с (Рис.5.38а), что соответствует наличию сетки переплетённых червеобразных мицелл [312,397]. Частотные зависимости данного раствора демонстрируют типичное вязкоупругое поведение (Рис.5.38б) с вязким откликом ( $G' < G''$ ) при низких частотах и упругим откликом ( $G' > G''$ ) при высоких частотах зацеплений червеобразных мицелл. Из его значения была оценена корреляционная длина ячейки сетки  $\xi$  как 105 нм. Эта величина больше толщины наностержня хитина (10 нм), но меньше его средней длины равной 200 нм.

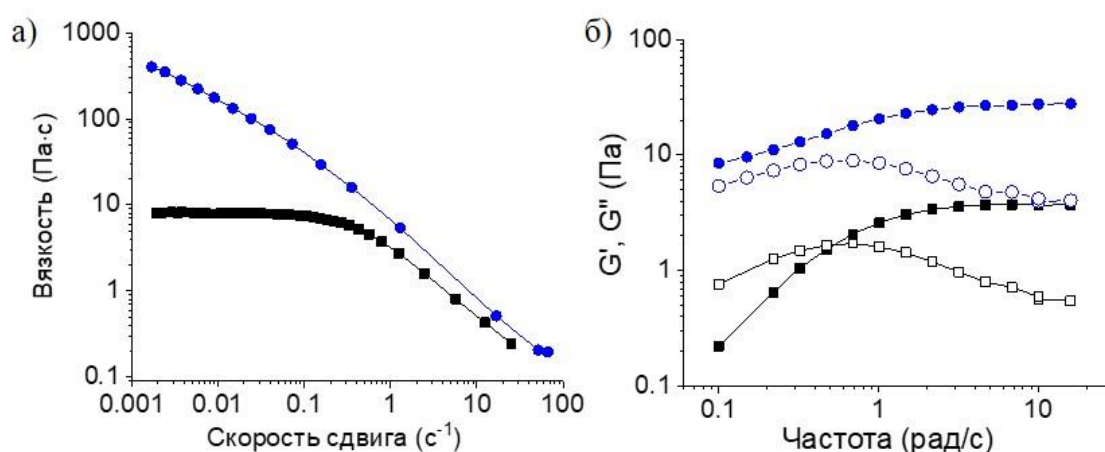


Рисунок 5.38. а) Зависимость вязкости от скорости сдвига для растворов червеобразных мицелл, содержащих 1 вес.% ЦТАБ и 0,44 вес.% NaSal, в присутствии различных концентраций нанокристаллов хитина: 0 вес.% (квадраты), 1,4 вес.% (круги). б) Зависимость вязкости при нулевой скорости сдвига от концентрации нанокристаллов хитина для тех же систем. Пунктирная линия показывает вязкость растворов червеобразных мицелл без нанокристаллов хитина с учетом частичной адсорбции NaSal на нанокристаллы. Температура 30 °С.

При добавлении 1,4 вес.% наностержней хитина значение вязкости растет при всех исследованных скоростях сдвига (рис.5.38а). В области низких скоростей сдвига вязкость выше на порядки, при этом плато вязкости отсутствует. Значение модуля упругости увеличивается до 28 Па, что в 7 раз выше значения для раствора червеобразных мицелл (рис.5.38б), при этом при всех исследуемых частотах наблюдается упругий отклик ( $G' > G''$ ), т.е. значительно увеличивается

время релаксации. Обнаруженные эффекты увеличения вязкости и модуля упругости значительнее, чем наблюдаемые в литературе при добавлении нанокристаллов целлюлозы к смешанным червеобразным мицеллам анионного и катионного ПАВ [189]. Мы предположили, что в нашем случае изменение вязкоупругих свойств сетки переплетенных мицелл при добавлении наностержней хитина может быть связано с образованием хитином перколяционной сетки.

Исследовано изменение вязкоупругих свойств сеток при добавлении наностержней хитина. Так как с увеличением количества хитина растет доля ионов салицилата, адсорбирующихся на поверхности частиц, уменьшается их соотношение в червеобразных мицеллах, что влияет на их структуру и реологических свойства (рис.5.36). Этот эффект учитывали при сравнении вязкоупругих свойств сеток с хитином с сетками без хитина. На рис.5.39 представлены зависимости относительного увеличения эффективной вязкости  $\eta_{хит}/\eta_{миц}$  (рис.5.39а), где  $\eta_{хит}$  - значения для растворов с хитином, а  $\eta_{миц}$  - значения для растворов сравнения без хитина, и зависимости относительного увеличения модуля упругости  $G_{0хит}/G_{0миц}$  (рис.5.39б). Обнаружено, что при добавлении наностержней хитина в сетку червеобразных мицелл указанные значения растут немонотонно. При концентрациях ниже 0,4 вес. % наблюдается небольшое увеличение вязкости и слабый рост модуля упругости. Такие эффекты сравнимы с добавлением углеродных нанотрубок в плотную сетку червеобразных мицелл [199]. А при более высокой концентрации хитина значения вязкости и модуля упругости растут в несколько раз, что согласуется с предположением о том, что в суспензиях образуется перколяционная сетка наностержней хитина.

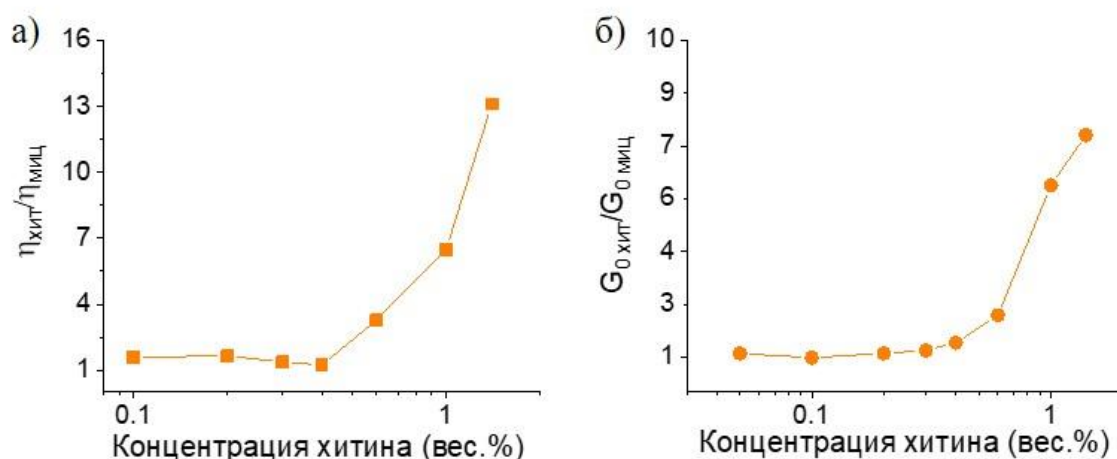


Рисунок 5.39. а) Отношение  $\eta_{хит}/\eta_{миц}$  значения эффективной вязкости при малой скорости сдвига ( $0.002\text{ с}^{-1}$ ) для сеток мицелл с хитином  $\eta_{хит}$  к значению для растворов сравнения без хитина  $\eta_{миц}$  как функция количества добавленного хитина в сетку червеобразных 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 количества добавленного хитина в ту же сетку мицелл. Температура  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Структура двойных сеток.** Структуру суспензий нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл исследовали при помощи оптической микроскопии, крио-ЭМ и криоэлектронной томографии. При более высокой концентрации (1 вес.%) на микрофотографиях, полученных при помощи оптической микроскопии, обнаружено микрофазное разделение с образованием неупорядоченной биконтинуальной структуры [396]. Отметим, что ни в суспензии с небольшим количеством нанокристаллов (0,3 вес.%), ни в растворе червеобразных мицелл в отсутствие нанокристаллов микрофазное разделение не наблюдалось. Микрофазное расслоение и биконтинуальная структура, содержащая области высокой и низкой концентрации нанокристаллов, была обнаружена ранее в водных суспензиях нанокристаллов целлюлозы в присутствии различных полимеров, включая незаряженные полиэтиленоксид и декстран [402], а также одноименно заряженную карбоксиметилцеллюлозу [403]. Было сделано предположение, что основной причиной образования этих структур является вытеснение полимерных молекул из областей между соседними коллоидными наночастицами – так называемая депляция (depletion) [403,404]. В случае, когда расстояние между частицами меньше эффективного диаметра полимерного клубка, нахождение полимерных цепей между наночастицами энтропийно невыгодно, что приводит к вытеснению полимера из пространства между наночастицами и к эффективному притяжению между частицами («выталкиванию» частиц из объема, занимаемого полимером), что может вызвать их агрегацию и микрофазное разделение [405,406]. Учитывая многочисленные аналогии, мы предполагаем, что добавление полимероподобных червеобразных мицелл в суспензию наночастиц хитина может вызвать такой же эффект, как и добавление полимерных цепей к наночастицам целлюлозы, описанный выше. Толщина обеих биконтинуальных областей, определенная из представленных данных, была в диапазоне 1-3 мкм.

Для анализа структуры на меньшем масштабе использовали изображения крио-ЭМ и криоэлектронной томографии (рис.5.40). Обнаружены вытянутые, фибриллоподобные агрегаты нанокристаллов, образующие перколяционную сетку (рис.5.40а,б). На трехмерных изображениях изоповерхности (рис.5.40д,е) видно, что толщина агрегатов составляет около 50-100 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 [401]. Мы полагаем, что агрегации нанокристаллов хитина способствует адсорбция NaSal, которая уменьшает отталкивание между нанокристаллами.



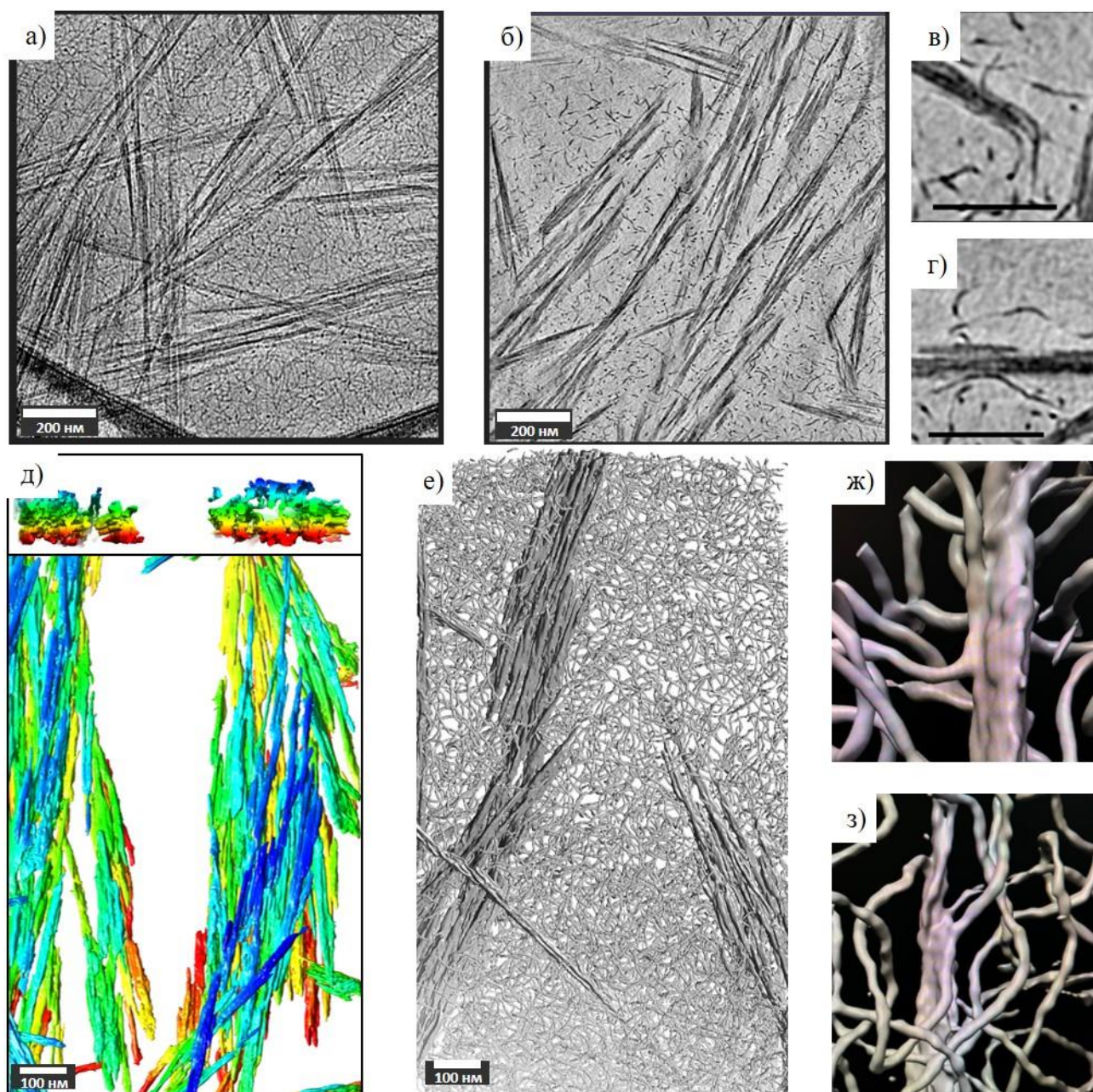


Рисунок 5.40. а) Изображение сетки нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл ПАВ, полученное при помощи крио-ЭМ, б) «томографический срез» этой сетки, в,г) увеличенные изображения физических сшивок на «томографическом срезе», д) изображение изоповерхности фибриллоподобного агрегата хитина в двух проекциях, полученное сегментированием томограммы сетки (цветом отмечены участки на разной высоте), е) сегментированное изображение изоповерхности сетки хитина и червеобразных мицелл, ж,з) увеличенные изображения изоповерхности областей образования физических сшивок мицелл и хитина. Данные представлены для образца суспензии, содержащей 1 вес.% нанокристаллов хитина, 1 вес.% ЦТАБ и 0,44 вес.% NaSal при 30 °С.

Сетка переплетенных червеобразных мицелл хорошо видна на изображениях на рис.5.40а,б,е, причем часть мицелл расположена в пространстве внутри агрегата нанокристаллов, так как его структура неплотная. Сетка вокруг агрегатов хитина равномерная, т.е. адаптивная сетка червеобразных мицелл подстраивается под образовавшуюся перколяционную сетку

фибриллоподобных агрегатов. Толщина мицелл была оценена в  $4 \pm 1$  нм, что соответствует удвоенной длине молекулы ПАВ ЦТАБ [400]. Точки ветвления не были обнаружены, поэтому можно полагать, что в образце формируются линейные червеобразные мицеллы. Концевых частей мицелл тоже не обнаружено, поэтому можно утверждать, что контурная длина мицелл не менее микрометра. Из реологических данных средняя контурная длина червеобразных мицелл оценена в 1,3 микрона.

На «томографических срезах», полученных с помощью криоэлектронной томографии, обнаружены физические сшивки между червеобразными мицеллами и поверхностью нанокристаллов хитина (рис.5.40в,г). Место присоединения червеобразной мицеллы к поверхности наностержня хорошо видно на трехмерном изображении участков изоповерхности сетки (рис.5.40ж,з). В месте присоединения значительные фрагменты мицеллы длиной около 30-50 нм латерально прикрепляются к боковой части нанокристаллов. Благодаря большой длине мицелл, такие сшивки могут связывать соседние частицы хитина. Такой вид сшивки между червеобразными мицеллами ПАВ и наночастицами обнаружен впервые. Он принципиально отличается от физических сшивок между неорганическими частицами и мицеллами, где сшивки образуются посредством присоединения червеобразных мицелл торцевыми частями к слою ПАВ на поверхности наночастицы. Мы полагаем, что это может быть связано с тем, что в данном случае ПАВ не адсорбируется на поверхность наночастиц хитина. С другой стороны, на них адсорбируются ионы гидротропной соли. Мы предположили, что адгезия фрагмента червеобразной мицеллы к поверхности нанокристалла хитина происходит из-за взаимодействия ионов салицилата, адсорбированных на поверхности нанокристаллов, с боковой частью червеобразной мицеллы. Такое взаимодействие выгодно, поскольку гидрофобные части ионов салицилата, адсорбированных на поверхности нанокристалла, оказываются в гидрофобной среде мицеллы ПАВ. Физические сшивки между нанокристаллами хитина и червеобразными мицеллами могут способствовать стабильности системы, увеличению вязкости и времени релаксации суспензий. Можно полагать, что их вклад должен быть значительным при относительно низких концентрациях нанокристаллов ( $< 0,4$  вес.%), когда еще не сформировалась жесткая сетка фибриллоподобных нанокристаллов хитина.

Стоит отметить, что взаимодействие между нанокристаллами хитина и червеобразными мицеллами не предотвращает эффект депляции (вытеснение полимерных молекул из областей между соседними коллоидными наночастицами), поскольку в литературе на примере нескольких систем полимер/наночастицы показано, что депляция может быть вызвана как в суспензиях с неадсорбирующимися, так и с адсорбирующимися на наночастицах полимерными цепями [402].

Таким образом, обнаружено значительное увеличение вязкости и упругости сетки червеобразных мицелл катионного ПАВ в присутствии соли NaSal при добавлении нанокристаллов хитина, вызванное образованием перколяционной сетки хитина. Показано, что нанокристаллы хитина собираются в фибриллоподобные агрегаты микронной длины, формирующие жесткую сетку, которая переводит вязкоупругий раствор в гелеподобное состояние. Обнаружен новый тип физических сшивок между полимерными нанокристаллами хитина и червеобразными мицеллами путем прикрепления значительного участка червеобразной мицеллы к боковой поверхности нанокристалла. Предложена модель образования сшивки.

### **5.3.2. Влияние температуры на сетки нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл**

Исследовано влияние температуры на реологические свойства и структуру суспензий полимерных частиц хитина и червеобразных мицелл ПАВ.

**Реологические свойства.** Для исследования были выбраны суспензии, содержащие 1,4 вес.% хитина, где формируются двойные сетки. Для сравнения были использованы растворы червеобразных мицелл без хитина (рис.5.41). Показано, что при нагревании растворов червеобразных мицелл (без нанокристаллов) от 30 до 60 °C вязкость и время релаксации падают на порядки, модуль упругости уменьшается (рис.5.41), что в итоге приводит к потере вязкоупругости при 60 °C. Вязкость такого раствора при 60 °C составляет 0,05 Па·с. Это типичное поведение растворов, содержащих сетку зацеплений червеобразных мицелл, при нагревании. Оно объясняется уменьшением средней длины червеобразных мицелл, как было показано выше.

Для суспензий, содержащих 1,4 вес.% нанокристаллов хитина, обнаружено принципиально иное реологическое поведение при нагревании (рис.5.42). При нагревании от 30 °C до 50 °C вязкость суспензии и модуль упругости увеличиваются. При высоких частотах можно наблюдать максимум на частотных зависимостях модуля потерь  $G''_{\text{макс}}$ , характеризующий время релаксации сетки червеобразных мицелл [139]. При повышении температуры максимум  $G''_{\text{макс}}$  смещается в сторону более высоких частот, аналогично случаю червеобразных мицелл без хитина (рис.5.41), указывая на уменьшение времени релаксации, вызванное 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.

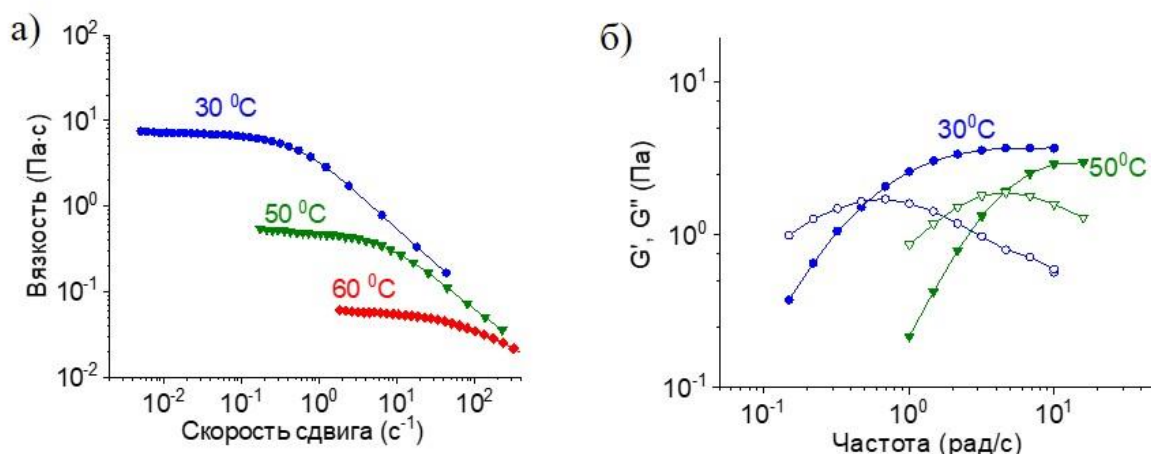


Рисунок 5.41. а) Зависимость вязкости от скорости сдвига для раствора 1 вес.% ЦТАБ и 0,44 вес.% NaSal при разных температурах: 30°C (круги), 50°C (перевернутые треугольники), 60°C (ромбы). б) Частотные зависимости модуля накопления  $G'$  (заполненные символы) и модуля потерь  $G''$  (незаполненные символы) этого же раствора при разных температурах: 30°C (круги), 50°C (перевернутые треугольники).

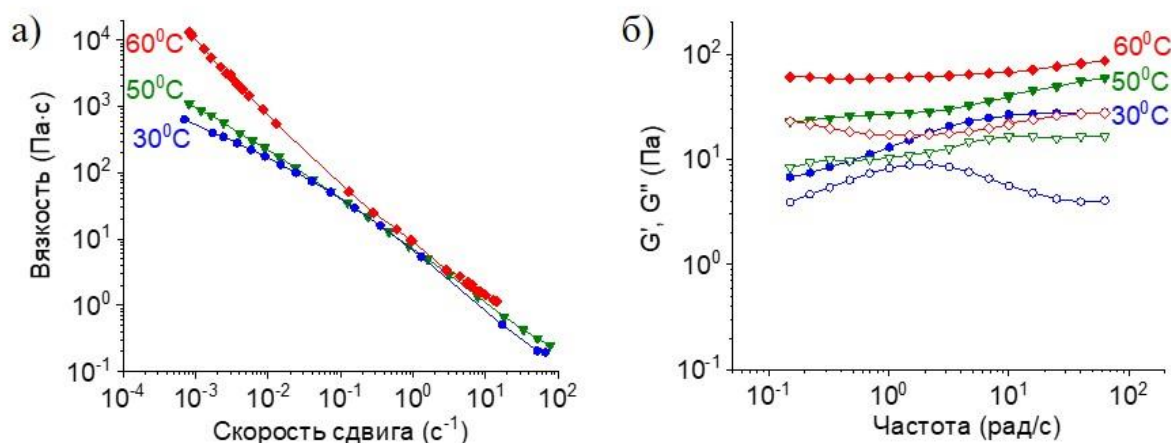


Рисунок 5.42. а) Зависимость вязкости от скорости сдвига для суспензии, содержащей 1,4 вес.% нанокристаллов хитина, 1 вес.% ЦТАБ и 0,44 вес.% NaSal, при разных температурах: 30°C (круги), 50°C (обратные треугольники) и 60°C (ромбы). б) Частотные зависимости модуля накопления  $G'$  (заполненные символы) и модуля потерь  $G''$  (незаполненные символы) для той же суспензии при разных температурах: 30°C (круги), 50°C (обратные треугольники) и 60°C (ромбы).

Для данной суспензии при увеличении температуры от 50 °С до 60 значения вязкости увеличиваются на порядок. Если же проводить сравнение с раствором червеобразных мицелл без хитина, то при нагревании до 60 °С вязкость при низких скоростях сдвига суспензии с перколяционной сеткой хитина превышает вязкость раствора червеобразных мицелл без хитина на 5 порядков (рис.5.43а) и достигает огромных значений - 10000 Па·с. Отметим, что при 30 °С эти значения отличались всего на 2 порядка.



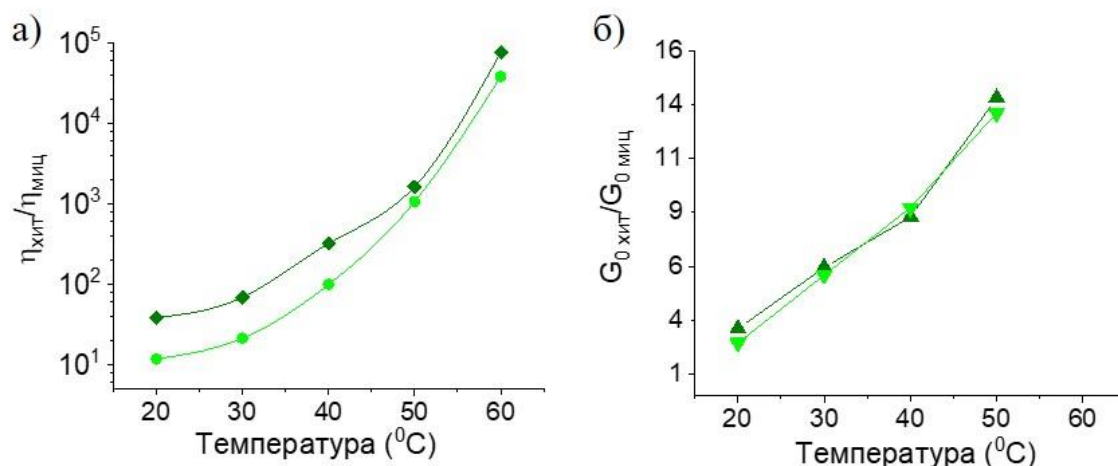


Рисунок 5.43. а) Отношение  $\eta_{xum}/\eta_{mic}$  значения эффективной вязкости при малой скорости сдвига ( $0.001 \text{ c}^{-1}$ ) для сеток мицелл с 1,4 вес.% (ромбы) и 1 вес.% (круги) хитина  $\eta_{xum}$  к значению для раствора, содержащего 1 вес.% ЦТАБ и 0,44 вес.% NaSal, без хитина  $\eta_{mic}$  как функция температуры. б) Отношение  $G_{0xum}/G_{0mic}$  значения модуля упругости для сеток мицелл с 1,4 вес.% (треугольники) и 1 вес.% (обратные треугольники) хитина  $G_{0xum}$  к значению для раствора без хитина  $G_{0mic}$  как функция температуры для тех же образцов.

При 60°C образуется относительно слабый тиксотропный гель, предел текучести которого около 1 Па. Для такого геля модуль накопления не зависит от частоты и значительно превосходит модуль потерь (рис.5.42), что указывает на гелеподобное состояние. Возникновение такого реологического поведения суспензии можно объяснить ведущей ролью перколяционной сетки нанокристаллов хитина при одновременном уменьшении длины мицелл. В литературе для суспензий перколированных нанокристаллов хитина были получены подобные реологические свойства [407]. При 60°C гель, содержащий перколированные нанокристаллы хитина и червеобразные мицеллы ПАВ, имеет модуль упругости 50 Па, в то время как раствор червеобразных мицелл той же концентрации, но без нанокристаллов хитина не обладает вязкоупругостью и является низковязкой жидкостью (рис.5.41). Подобный эффект при нагревании – редкое явление и, насколько нам известно, ранее он наблюдался только в одной недавней публикации в суспензиях нанокристаллов целлюлозы и смешанных червеобразных мицелл на основе анионного и катионного ПАВ [189]. Увеличение вязкости и модуля накопления при нагревании объяснялось повышением десорбции ионов, что, по мнению авторов, приводило к удлинению червеобразных мицелл и более сильным электростатическим взаимодействиям между червеобразными мицеллами и нанокристаллами целлюлозы. Структурные исследования не проводились и роль сетки нанокристаллов не обсуждалась.

В нашем случае реологическое поведение суспензий червеобразных мицелл с наностержнями хитина при нагревании объясняется ведущей ролью перколяционной сетки агрегатов хитина. Для суспензий с более низким содержанием нанокристаллов хитина 1 вес.%,

где также обнаружено образование перколяционной сетки хитина, показано аналогичное реологическое поведение при нагревании (рис.5.43).

**Структура сеток.** Для суспензий червеобразных мицелл ПАВ с 1 вес.% полимерных наностержней хитина были проведены структурные исследования. Показано, что микрофазное расслоение в суспензиях сохраняется при нагревании до 50 °С, что было подтверждено оптической микроскопией. Изображения крио-ЭМ и криоэлектронной томографии структуры сеток при 50°С представлены на рис.5.44.

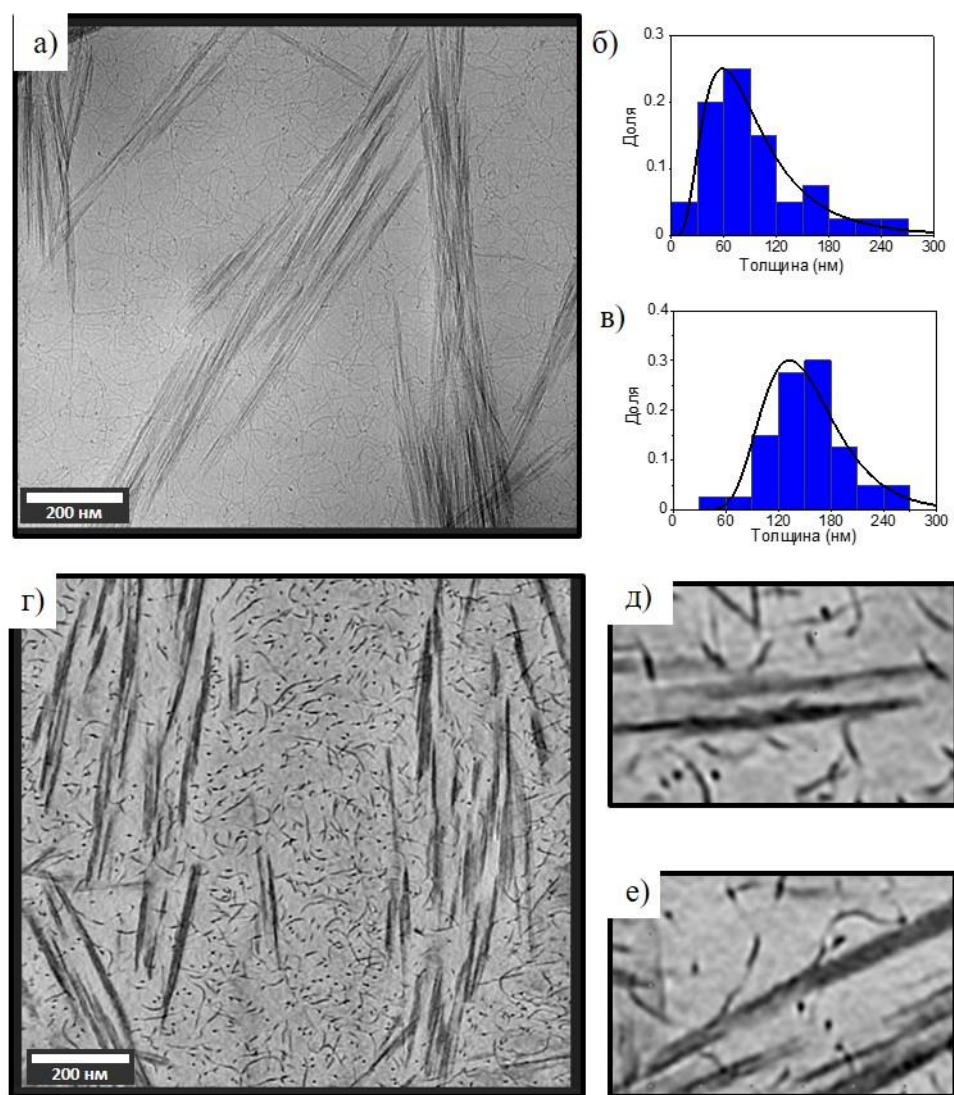


Рисунок 5.44. а) Крио-ЭМ изображения суспензии, содержащей 1 вес.% нанокристаллов хитина, 1 вес.% ЦТАБ и 0,44 вес.% NaSal при 50 °С. б,в) Гистограммы распределения толщины агрегатов хитина в той же суспензии при 20 °С (б) и 50 °С (в). г) «Томографический срез» той же суспензии при 50 °С. д,е) Увеличенные участки «томографического среза» в области сшивок червеобразных мицелл с боковой поверхностью нанокристаллов хитина.

На изображении криоэлектронной микроскопии (рис.5.44а) видна перколяционная сетка агрегатов нанокристаллов хитина, а также сетка переплетенных червеобразных мицелл, т.е. структура подобна той, что была обнаружена для суспензий при более низкой температуре.

Различие в структуре сеток суспензии при разных температурах обнаружены при анализе размеров агрегатов нанокристаллов хитина. На гистограммах (рис.5.44б,в) видно, что средняя толщина агрегатов увеличивается в 2 раза (с 60 до 130 нм), что может быть связано с усилением гидрофобного притяжения между нанокристаллами хитина при нагревании. Рост размеров агрегатов хитина является, по нашему мнению, основной причиной увеличения вязкости и модуля упругости суспензии.

На «томографическом срезе» криоэлектронной томографии (рис.5.44г) видно, что мицеллы располагаются в том числе между наностержнями в неплотно упакованных фибриллоподобных агрегатах хитина. На увеличенных участках «томографического среза» (рис.5.44д,е) обнаружены физические сшивки между червеобразными мицеллами и агрегатами нанокристаллов, аналогичные тем, которые наблюдали при более низкой температуре. Таким образом, обнаружено, что при нагревании физические сшивки между червеобразными мицеллами и наностержнями сохраняются, а агрегаты хитина растут в толщину.

Данные криоэлектронной микроскопии и томографии показывают, что при 50 °С червеобразные мицеллы образуют сетку зацеплений, что соответствует вязкоупругому отклику раствора червеобразных мицелл при данной температуре (рис.5.41). Из данных криоэлектронной томографии была определена персистентная длина червеобразных мицелл в соответствии с формулой [408] (3.5):

$$\langle \cos\theta \rangle = e^{-\frac{L}{l_p}} \quad (5.3)$$

где  $\theta$  представляет собой угол между касательными векторами сегментов червеобразной мицеллы вдоль контурной длины. Значения косинуса усредняли по всем парам касательных векторов для каждой червеобразной мицеллы в сетке. Персистентная длина червеобразных мицелл составила  $41 \pm 1$  нм при 20 °С и  $38 \pm 1$  нм при 50 °С. Данные значения близки к литературным (45-65 нм), полученным из анализа данных МУРН для растворов ЦТАБ/NaSal близких концентраций при 25 °С [135]. Таким образом, персистентная длина червеобразных мицелл, образованных ЦТАБ/NaSal, остается примерно одинаковой при повышении температуры от 20 до 50 °С.

Таким образом, структурные исследования показали, что физические сшивки, обнаруженные при 20 °С, сохраняются и при нагревании до 50 °С, что способствует стабилизации двойной сетки. Показано, что увеличение вязкости и модуля упругости при нагревании суспензии с перколяционной сеткой хитина вызвано увеличением толщины фибриллоподобных агрегатов хитина, формирующих жесткую перколяционную сетку.

## **Заключение**

В данной части работы показано, что в сетках полимерных наностержней хитина и одноименно заряженных червеобразных мицелл ЦТАБ/NaSal вязкоупругие свойства сильно зависят от концентрации хитина и температуры. При некоторой концентрации происходит формирование жесткой сетки агрегатов наночастиц хитина, что приводит к увеличению вязкости и модуля упругости на порядки. Самоорганизация наностержней в фибриллоподобные агрегаты может быть вызвана адсорбцией ионов салицилата, экранирующей отталкивание наночастиц. Между агрегатами хитина и червеобразными мицеллами формируются физические сшивки нового типа, принципиально отличающиеся от описанных выше для неорганических частиц. Суспензии с жесткой сеткой наностержней хитина при нагревании проявляют необычное реологическое поведение: вязкость и модуль упругости растут в отличие от сеток червеобразных мицелл без хитина. В результате при 60 °C вязкость совместной сетки оказывается на 5 порядка выше, чем вязкость червеобразных мицелл в отсутствие нанокристаллов. Этот эффект может существенно расширить применение вязкоупругих растворов на основе червеобразных мицелл, в частности, в качестве загустителей жидкостей для гидроразрыва пласта в случае высокотемпературных скважин.

## **Заключение к главе**

В данной главе исследован ряд новых нанокомпозитных сеток червеобразных мицелл ПАВ и частиц. Это малоизученный вид современных самособирающихся сетчатых структур. Обнаружены новые закономерности изменения свойств и структуры в зависимости от особенностей используемых червеобразных мицелл и частиц. Предложены модели взаимодействия компонентов и образования физических сшивок различного вида. Получены сетки с оригинальными стимул-восприимчивыми свойствами за счет свойств используемых частиц. С одной стороны частицы модифицируют структуру сетки и придают оригинальные вязкоупругие свойства, а с другой стороны сетка червеобразных мицелл эффективно стабилизирует частицы в водной среде. Разработанные нанокомпозитные сетки перспективны для использования, например, в нефтедобыче, косметике и аграрных технологиях.



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

### 6.1. Долгоживущие червеобразные мицеллы, образующие гелеподобные упругие сетки

#### Введение

Растворы переплетенных в трехмерные сетки 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  $\tau_{rep}$  и характерного времени между обратимыми разрывами мицелл – временем жизни  $\tau_{жс}$  (уравнение 1.4). 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 полимероподобные мицеллы микронной длины были впервые получены на основе цвиттерионного ПАВ эруцилдиметиламидопропил бетаина, содержащего длинный гидрофобный хвост C22 [109]. Было обнаружено, что такие мицеллы образуют упругий гель, для которого модуль накопления  $G'$  превышает модуль потерь  $G''$ , причем оба модуля слабо зависят от частоты. Образование упругих гелей объяснили исключительно большим временем жизни мицелл микронной длины, обусловленным сильным гидрофобным взаимодействием между большими хвостами C22 и относительно слабым отталкиванием дипольных гидрофильных групп на поверхности мицелл цвиттерионного ПАВ [109]. Благодаря большому времени жизни, оно не оказывает значимого влияния на релаксацию сетки, и мицеллярные цепи ведут себя, подобно полимерным [409]. Таким образом, было показано, что цвиттерионные ПАВ являются весьма многообещающими кандидатами для получения упругих гелей из мицелл, но к настоящему

времени такие сетки были получены только с использованием довольно труднодоступных ПАВ с длинной гидрофобной группой, содержащей 22 атома углерода.

Что касается растворов цвиттерионных ПАВ с более коротким хвостом, то они характеризуются более типичными вязкоупругими свойствами с преобладанием вязкого отклика ( $G'' > G'$ ) на низких частотах и преобладанием упругого отклика ( $G' > G''$ ) на более высоких частотах. Однако, вязкоупругость растворов цвиттерионных ПАВ может быть значительно усилена добавлением небольших количеств анионного ПАВ [410,411], как было показано, например, для N-тетрадецил-N,N-диметил-3-аммонио-1-пропансульфоната/ДСН [410] и растворов оксида олеилдиметиламина/ДСН [411]. Синергетические эффекты, наблюдаемые в полученных системах, были объяснены притяжением между отрицательной головной группой анионного ПАВ и противоположно заряженными фрагментами головки цвиттерионных ПАВ, что способствует образованию более длинных червеобразных мицелл. Эти эксперименты не привели к образованию упругих гелей, вероятно, из-за слишком короткого гидрофобного хвоста цвиттерионного ПАВ (C12). Можно предположить, что правильный выбор пары цвиттерионного ПАВ (с довольно длинным хвостом) и анионного ПАВ сможет стабилизировать червеобразные мицеллы в достаточной степени для создания упругих гелей. В нашей работе в главе 5.3 было показано, что добавление анионного ПАВ ДСН в червеобразные мицеллы цвиттерионного ПАВ С18 цв-ОАПБ является перспективным для создания длинных червеобразных мицелл.

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 соотношении и разной суммарной концентрации ПАВ. Данные ПАВ дешевые и коммерчески доступные.

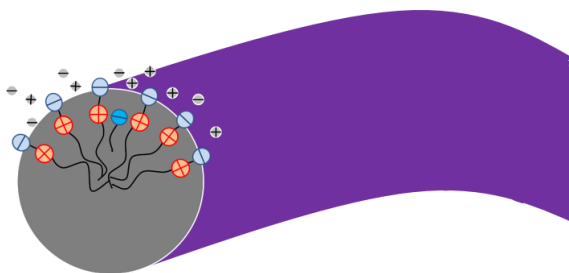


Рисунок 6.1. Схематическое изображение поперечного сечения мицеллы цв-ОАПБ/ДСН, иллюстрирующее взаимодействие между цвиттерионным и анионным ПАВ. Малые ионы являются противоионами анионного ПАВ ДСН и отрицательно и положительно заряженных групп цвиттерионного ПАВ цв-ОАПБ.

Исследование проводили при постоянном молярном соотношении цв-ОАПБ/ДСН, равном 7. Как было показано выше, при достаточно большой общей концентрации ПАВ это соотношение соответствует образованию разветвленных червеобразных мицелл, т.е. условиям, когда молекулы цв-ОАПБ и ДСН способны образовать плотную упаковку в мицеллах. Но как было показано в главах 4.1 и 4.2 концентрация ПАВ может влиять на длину мицелл, время жизни и степень их разветвлённости. Важно отметить, что на момент постановки задачи подобные исследования для смеси цвиттерионного и анионного ПАВ не были проведены.

### **6.1.1. Линейные долгоживущие червеобразные мицеллы**

При сохранении постоянного мольного соотношения цв-ОАПБ/ДСН были исследованы свойства смешанной системы ПАВ при различных общих концентрациях ПАВ в диапазоне от 1,5 до 97 мМ.

Рассмотрим сначала диапазон низких концентраций ПАВ  $C$ : 1,5–32 мМ (область 1 рис.6.2в). Частотные зависимости модулей накопления  $G'$  и потерь  $G''$  при этих концентрациях представлены на рис.6.2а. Видно, что при концентрации выше 10 мМ упругий отклик (с модулем накопления, превышающим модуль потерь  $G' > G''$  на порядок) наблюдается во всем диапазоне исследуемых частот  $\omega$ . При концентрациях ПАВ выше 18 мМ модуль накопления  $G'$  становится независимым от частоты  $\omega$  (рис.6.2а). При этом  $G''$  остается частотно зависимым. Из рис.6.2а видно, что  $G''$  увеличивается с понижением частоты, что позволяет предположить, что при некотором  $\omega^*$  он может достичь значения  $G'$ . Однако никакого пересечения между  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$  не наблюдается до 0,003 рад/с. Подобные частотные зависимости были получены для цвиттерионного ПАВ С22 [109]. Это говорит о том, что время релаксации  $\tau_{\text{рел}}$  в этой системе (определяемое как обратное значение частоты  $\omega$ , при которой  $G' = G''$ ) превышает 5 мин. Это время релаксации представляет собой самое длинное время релаксации в системе. Такая чрезвычайно медленная релаксация при относительно небольших концентрациях ПАВ является довольно неожиданной.

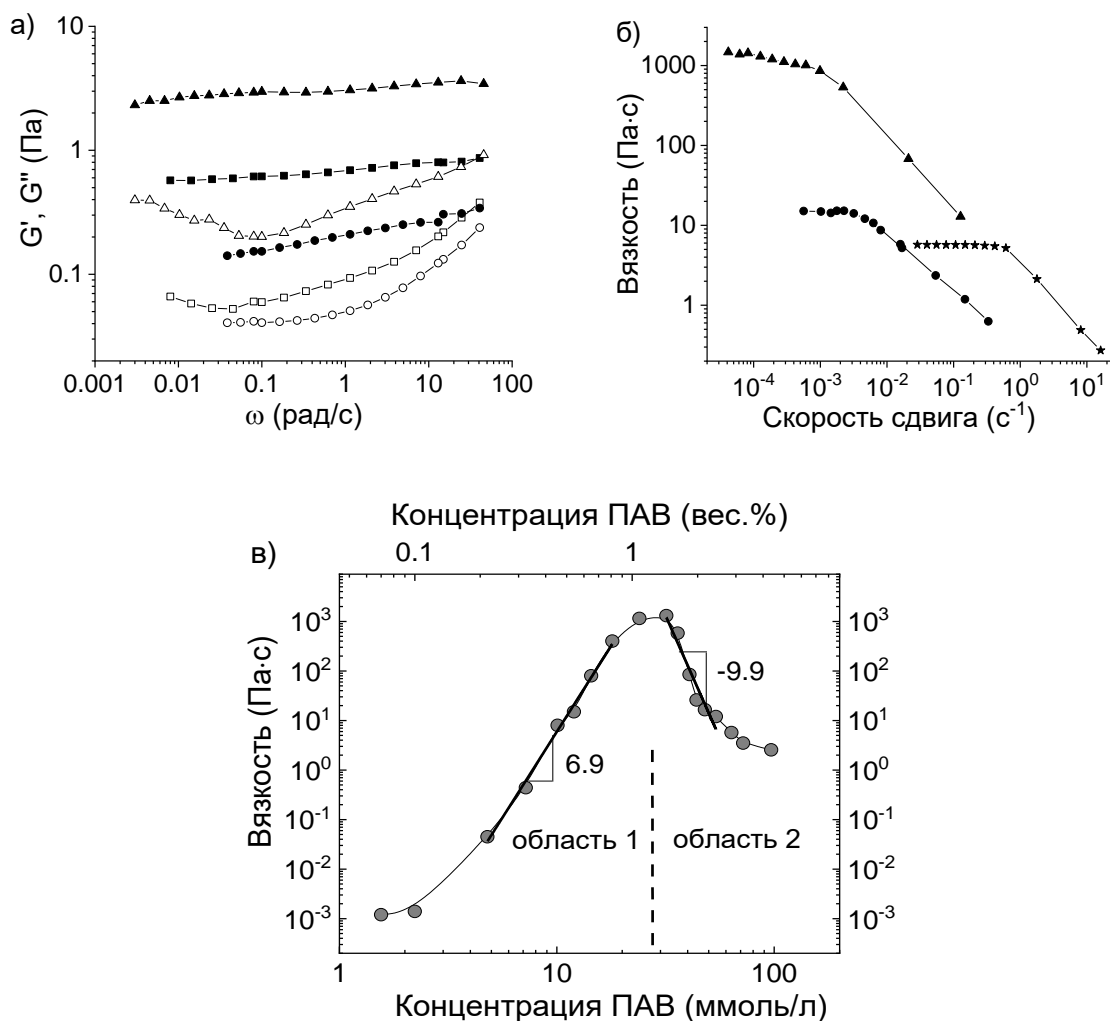


Рисунок 6.2. а) Частотные зависимости модулей накопления  $G'$  (заполненные символы) и потерь  $G''$  (незаполненные символы) для растворов цв-ОАПБ/ДСН при различных суммарных концентрациях ПАВ, соответствующих области 1: 10 (круги), 18 (квадраты), 32 мМ (треугольники) при 25 °С. б) Зависимость вязкости от скорости сдвига для растворов цв-ОАПБ/ДСН при различных суммарных концентрациях ПАВ, соответствующих области 1: 10 (круги), 32 мМ (треугольники) и области 2: 64 мМ (ромбы). в) Вязкость водных растворов цв-ОАПБ/ДСН в зависимости от общей концентрации ПАВ. Мольное соотношение ПАВ цв-ОАПБ/ДСН равно 7.

Ранее подобное поведение с преобладающим упругим откликом во всем исследуемом диапазоне частот наблюдали лишь в нескольких растворах червеобразных мицелл, но они основывались либо на ПАВ с очень длинными гидрофобными хвостами (например, цвиттерионные бетаиновые ПАВ с хвостом C22 [109,412]), либо на ПАВ с особенной структурой (например, дендритной [413]). Такое поведение объяснялось образованием упругой гелеподобной сетки из-за большого времени жизни червеобразных мицелл, обеспечиваемого сильными гидрофобными взаимодействиями [109,413]. Что касается смесей цвиттерионного и

анионного ПАВ, то они демонстрировали такое поведение только в присутствии сшивающего агента (поливалентных катионов) [213]. В нашей работе мы впервые получили упругую гелеподобную сетку на основе более доступных ПАВ с гидрофобными хвостами (C18 и C12) и классической структурой без какого-либо сшивающего агента.

Динамические реологические свойства, наблюдаемые в настоящей системе, напоминают свойства физических гелей гидрофобно модифицированных ассоциирующих полимеров с долгоживущими сшивками [47,414,415]. Однако принципиальным отличием исследуемых растворов от физически сшитых полимерных сеток является конечная вязкость при малых скоростях сдвига. Типичные зависимости вязкости от скорости сдвига для растворов цв-ОАПБ/ДСН представлены на рис.6.2б. При низких скоростях сдвига они демонстрируют плато, тогда как при более высоких скоростях сдвига они показывают псевдопластическое поведение, что можно объяснить выстраиванием длинных мицелл вдоль направления потока [302]. Такие кривые течения характерны для растворов переплетенных червеобразных мицелл или полимеров [313,416,417]. Особенность зависимостей вязкости от скорости сдвига в том, что плато наблюдается при необычно малых скоростях сдвига  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  с $^{-1}$ .

На рис.6.2в значения вязкости построены в зависимости от концентрации ПАВ. Видно, что вязкость начинает резко увеличиваться при концентрациях выше 2 мМ ПАВ. Таким образом, концентрация перекрытия  $C^*$  мицеллярных цепей в растворе цв-ОАПБ/ДСН можно оценить как 2 мМ. На рис.6.2в показано, что вязкость возрастает при увеличении концентрации ПАВ с 2 до 32 мМ и достигает довольно высокого значения 1400 Па·с. Это связано с увеличением длины и количества червеобразных мицелл [102]. Эта часть кривой демонстрирует очень резкий рост вязкости в соответствии со степенным законом  $C^{6,9 \pm 0,3}$  (табл.6.1). Значение показателя степени (6,9) значительно выше значения (3,5), предсказанного для живых цепей в пределе быстрого разрыва ( $\tau_{ж} < \tau_{pen}$ ) [102,130], который чаще всего наблюдается в экспериментах [132,227]. Более того, это значение даже выше предсказанного [129] и наблюдаемого нами экспериментально для незаряженных коротких неразрывных цепей ( $\tau_{ж} > \tau_{pen}$ ) (5,5) [130]. Столь быстрое увеличение вязкости, как в данной системе, ранее было получено только для заряженных червеобразных мицелл катионного ПАВ при условии ( $\tau_{ж} > \tau_{pen}$ ) в предыдущих главах и в литературе [416]. Следовательно, степенной закон концентрационной зависимости вязкости в растворе ОАПБ/ДСН указывает на образование неразрывных заряженных 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. Такие короткие мицеллы рептируют так быстро (время рептации  $\tau_{pen}$  настолько мало), что они не успевают разорваться во время рептации:  $\tau_{ж} > \tau_{pen}$  [140]. При более высоких концентрациях ПАВ режим неразрывных

цепей всегда менялся на режим быстрого разрыва, т.е. живых цепей, что обусловлено ростом мицелл в длину [140]. Действительно, для более длинных мицелл время рептации увеличивается, тогда как время жизни сокращается (более длинные мицеллы имеют больше участков для разрыва), тем самым приближаясь к пределу быстрого разрушения ( $\tau_{ж} \ll \tau_{pen}$ ). Поэтому для большинства систем основной причиной, объясняющей отсутствие разрыва при рептации, была малая длина мицелл. Растворы, содержащие такие короткие неразрывные цепи, демонстрировали переход от упругого ( $G' > G''$ ) к вязкому отклику ( $G' < G''$ ) при уменьшении частоты гармонического воздействия и относительно небольшое время релаксации около 1-10 с [140]. Напротив, в данной системе режим неразрывных цепей наблюдается во всем диапазоне концентраций, соответствующих возрастанию вязкости (рис.6.2в). Эти 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.

Табл.6.1. Показатели степени для степенных зависимостей различных реологических параметров от суммарной концентрации ПАВ в растворах ОАПБ/ДСН.

Реологические параметры	Область 1 Линейные мицеллы (C = 2–32 мМ)	Область 2 Разветвленные мицеллы (C = 32,5–97 мМ)
Модуль упругости $G_0$ , Па	2,5±0,1	2,5±0,1
Вязкость $\eta_0$ , Па·с	6,9±0,3	-9,9±1,3
$G_0/G''_{мин}$	2,4±0,1	-1,3±0,1
Время релаксации $\tau_{рел}$ , с	-	-8,2±0,7
Время жизни $\tau_{ж}$ , с	-	-2,1±0,2

Известно, что значение соотношения  $G_0/G''_{мин}$  пропорционально контурной длине  $\bar{L}$  червеобразных мицелл [128]. Наблюдаемый степенной закон  $G_0/G''_{мин} \sim C^{2,4 \pm 0,1}$  (рис.6.3а, табл.6.1) выше предсказания теории ( $G_0/G''_{мин} \sim C^{1,75}$ ) для линейных незаряженных живых цепей [102,116], что указывает на более выраженный рост мицелл при увеличении концентрации ПАВ. Быстрый рост длины червеобразных мицелл был ранее нами показан для заряженных мицелл катионного ПАВ ЭГАХ при неполном экранировании отталкивания на поверхности.

Значение частоты минимума модуля потерь  $G''_{мин}$  часто используется для оценки времени жизни червеобразных мицелл [367,389,418]. Для растворов цв-ОАПБ/ДСН эта частота необычно

низкая, указывающая длинное время жизни в десятки секунд (рис.6.3б), что намного превышает типичное значение для живых цепей (0,01-1 с [102,104]). Высокие значения времени жизни подтверждают наше предположение об образовании долгоживущих червеобразных мицелл. Таким образом, комбинация длиннохвостого (C18) цвиттерионного ПАВ ОАПБ с более короткохвостым (C12) анионным ПАВ ДСН обеспечивает электростатическое притяжение между анионной и цвиттерионной головными группами и оптимальное соотношение объем/длина гидрофобных групп, влияя на параметр молекулярной упаковки таким образом [86], что делает более выгодной цилиндрическую упаковку молекул и более неблагоприятными полусферические торцевые части. Ранее стабилизирующий эффект ДСН наблюдали для более коротких цвиттерионных бетаинов [419]. Здесь мы демонстрируем, что он еще более выражен для длиннохвостого цвиттерионного ПАВ. Кроме того, водородные связи между амидными группами ОАПБ могут дополнительно стабилизировать мицеллы [320]. Для таких долгоживущих червеобразных мицелл рептация, по-видимому, является основным процессом релаксации ( $\tau_{ж} \gg \tau_{pen}$ ), который является более важным, чем разрыв-рекомбинация.

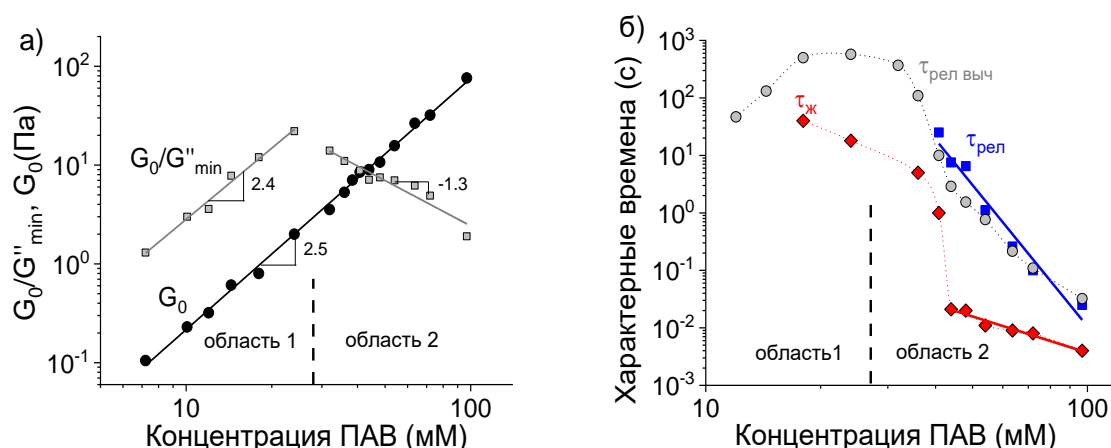


Рисунок 6.3. а) Модуль упругости  $G_0$  (круги) и его отношение к минимальному значению модуля потерь  $G_0/G''_{min}$  (квадраты) в водных растворах ОАПБ/ДСН в зависимости от общей концентрации ПАВ при 25 °С. б) Экспериментальное время релаксации  $\tau_{рел}$  (синие квадраты), время релаксации  $\tau_{рел\ выч}$ , рассчитанное как  $\eta_0/G_0$  (круги), и время жизни  $\tau_{ж}$ , рассчитанное на основе частоты  $G''_{min}$  (ромбы) для водных растворов ОАПБ/ДСН в зависимости от общей концентрации ПАВ. Мольное соотношение ПАВ ОАПБ/ДСН равно 7.

Достаточно большая контурная длина червеобразных мицелл ОАПБ/ДСН даже при достаточно низких концентрациях ПАВ была подтверждена экспериментами при помощи крио-ЭМ. Из рис.6.4а можно оценить, что при низкой концентрации ПАВ 10 мМ, контурная длина мицелл превышает 4 мкм (выделенные мицеллы). Это значение можно рассматривать как наиболее низкую оценку длины, так как мы не нашли концов мицеллы и не учитывали наклон

участков мицеллы в направлении плоскости изображения [303]. Обратим внимание, что это довольно редкий случай, когда можно идентифицировать одну исключительно длинную мицеллу без большого количества зацеплений с другими мицеллами. Обычно длинные червеобразные мицеллы наблюдаются при высоких концентрациях ПАВ, при которых изображение крио-ЭМ неизбежно показывает большое количество сильно запутанных мицелл, где сложно выделить одну для оценки длины (как на рис.6.4б). Таким образом, образование длинных червеобразных мицелл при низких концентрациях ПАВ дает возможность получить изображение мицеллы в довольно разбавленном окружении. Обратим внимание, что длинные мицеллы соседствуют с короткими стержневидными и сферическими мицеллами и с петлями. Последние указывают на то, что торцевые части крайне невыгодны по сравнению с цилиндрическими центральными частями мицелл [130]. Аналогичная смесь различных агрегатов ПАВ была обнаружена ранее чуть выше  $C^*$  [301,420], но контурная длина мицелл была намного меньше, чем в нашем случае. Из рис.6.4б можно видеть, что при более высокой концентрации ПАВ (24 мМ) присутствуют только гигантские линейные червеобразные мицеллы и некоторое количество петель. Плотность сетки становится выше так, что нет возможности оценить длину отдельных мицелл, что хорошо согласуется с увеличением модуля упругости, наблюдаемым в реологических экспериментах.

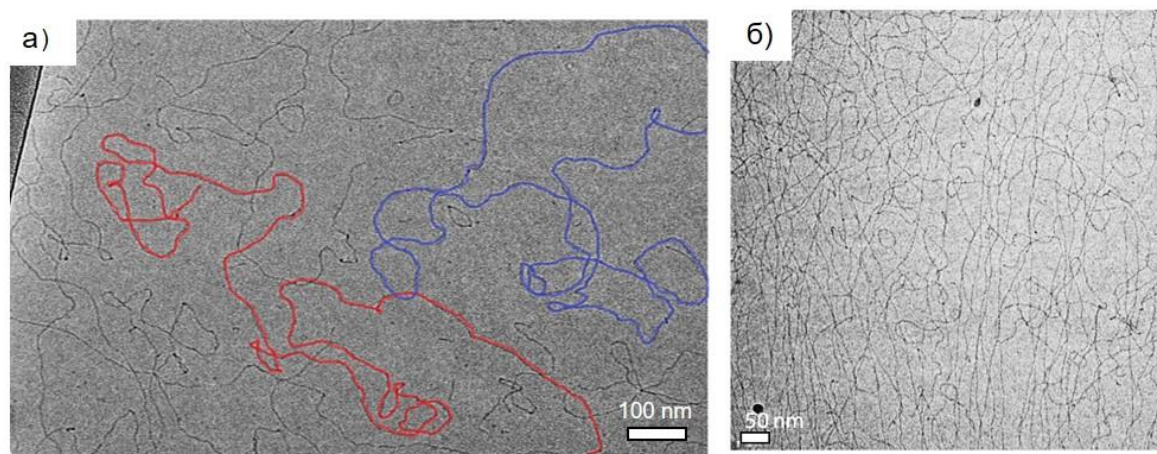


Рисунок 6.4. Крио-ЭМ изображения водных растворов, содержащих а) 10 мМ и б) 24 мМ ПАВ цв-ОАПБ/ДСН (область 1). Цветом выделены отдельные червеобразные мицеллы длиной более 4 мкм.

Таким образом, можно сделать вывод, что упругие сетки червеобразных мицелл, имеющих необычно длительное время релаксации, образованы гигантскими долгоживущими линейными червеобразными мицеллами, которые не разрушаются во время рептации, несмотря на их огромную контурную длину. Насколько нам известно, это первое наблюдение упругих сеток долгоживущих мицелл на основе смеси цвиттерионного и анионного ПАВ.



### 6.1.2. Разветвленные быстро разрывающиеся мицеллы

При более высоких концентрациях ПАВ (32,5–97 мМ) реологическое поведение резко меняется. Вязкость уменьшается (рис.6.2в). Динамические реологические данные становятся более типичными для растворов червеобразных мицелл (рис.6.5). Зависимости  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$  пересекаются друг с другом: на низких частотах доминирует вязкий отклик ( $G'' > G'$ ), тогда как на более высоких частотах преобладает упругий отклик ( $G' > G''$ ). Эти результаты противоположны результатам для области 1, где упругий отклик  $G' > G''$  наблюдался во всем диапазоне частот (рис.6.2а). В области 2 зависимости  $G'(\omega)$  по-прежнему имеют плато  $G_0$ , которое увеличивается с увеличением концентрации ПАВ по тому же степенному закону, что и в первом диапазоне концентраций:  $G_0 \sim C^{2,5 \pm 0,1}$  (рис.6.3а, табл.6.1). Время релаксации (оцениваемое как обратное значение частоты на пересечении  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$ ) удивительно быстро уменьшается с концентрацией ПАВ:  $\tau_{\text{рел}} \sim C^{-8,2 \pm 0,7}$  (рис.6.3б, табл.6.1). Это время релаксации близко к значению, оцененному из значений вязкости и модуля упругости как  $\tau_{\text{рел выч}} = \eta_0/G_0$  (рис.6.3б), справедливое для растворов, описывающихся моделью Максвелла вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации. Такое выраженное падение времени релаксации отвечает за снижение вязкости [93]. Падение вязкости при увеличении концентрации ПАВ наблюдалось во многих растворах червеобразных мицелл [93,110,125,136,153,420]. Его связывали с образованием разветвленных червеобразных мицелл, что обеспечивает новый механизм релаксации напряжений - скольжение точек ветвления вдоль мицеллы. В то же время в некоторых работах, описывающих смешанные системы ПАВ, падение вязкости объяснялось укорочением мицелл [110,153].

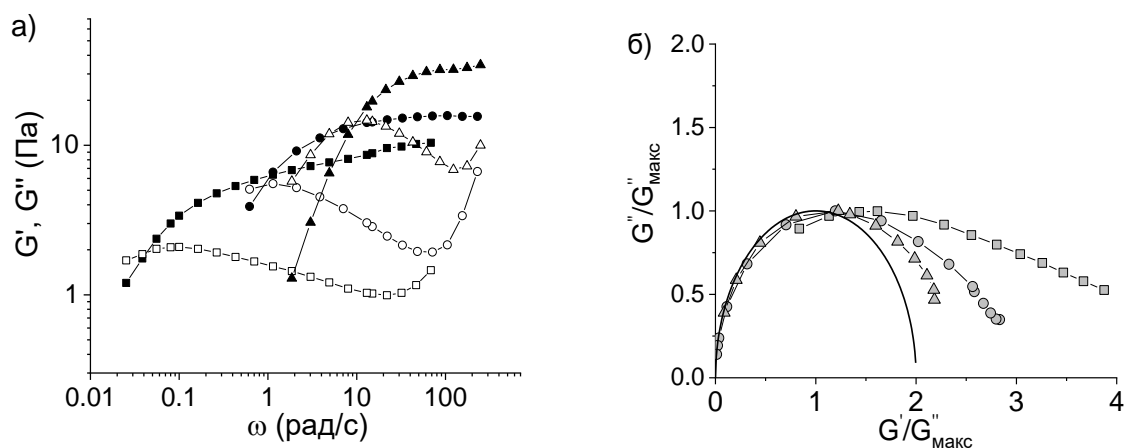


Рисунок 6.5. а) Частотные зависимости модулей накопления  $G'$  (заполненные символы) и потерь  $G''$  (незакрашенные символы) и б) нормализованные зависимости модуля потерь  $G''$  от модуля накопления  $G'$  (графики Коула-Коула) для растворов ОАПБ/ДСН при разных общих концентрациях ПАВ, соответствующих области 2: 41 (квадраты), 54 (круги) и 72 мМ (треугольники) при 25 °С. Линия представляет собой полукруг для идеальной вязкоупругой жидкости Максвелла. Мольное соотношение ПАВ цв-ОАПБ/ДСН равно 7.

Частота, соответствующая минимуму модуля потерь  $G''_{\min}$ , увеличивается с концентрацией ПАВ на порядки, что указывает на значительное падение времени жизни  $\tau_{\text{жс}}$  (рис.6.3б). Похожие закономерности наблюдали в бессолевых растворах катионного ПАВ [136] и в растворах смеси катионного и анионного ПАВ [153], что объяснялось увеличением доли разветвлений в сетке червеобразных мицелл. Таким образом, из анализа реологических данных можно предположить, что образование ветвлений может быть причиной значительного падения времени релаксации и вязкости.

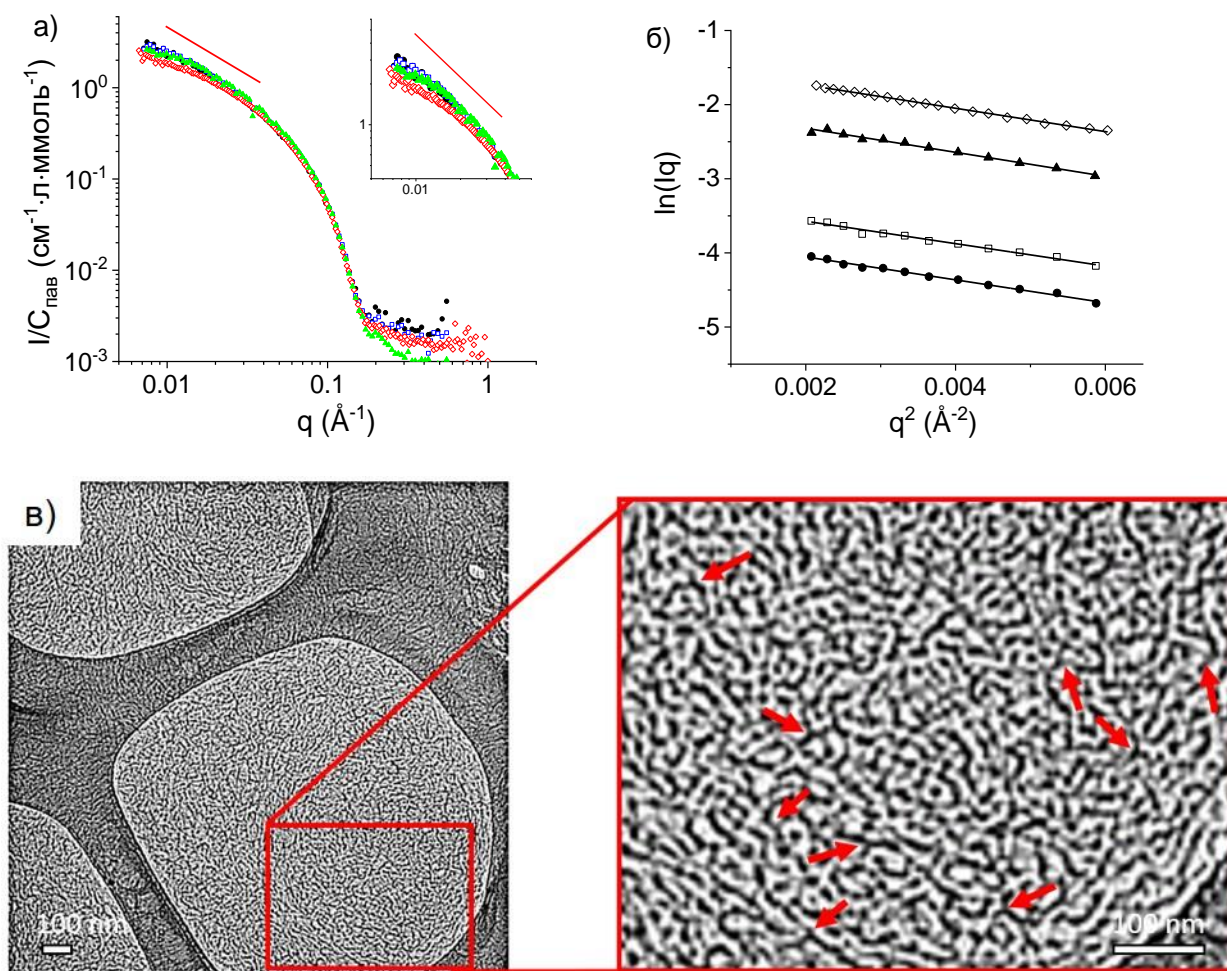


Рисунок 6.6. а) Кривые МУРН, нормированные на концентрацию ПАВ, для растворов ОАПБ/ДСН в D<sub>2</sub>O при различных концентрациях ПАВ: 4,5 (круги), 10 (квадраты), 24 (треугольники) и 48 мМ (ромбы) при 25 °С. Прямая показывает наклон зависимости  $I \sim q^{-1}$ . б) Зависимости  $\ln(Iq)$  от  $q^2$  (координаты Гинье для цилиндров) для растворов ОАПБ/ДСН в D<sub>2</sub>O при различных концентрациях ПАВ: 4,5 (круги), 10 (квадраты), 24 (треугольники) и 48 мМ (ромбы), подтверждающие локальную цилиндрическую форму мицелл. в) Изображение крио-ЭМ 97 мМ водного раствора ОАПБ/ДСН, соответствующего области 2. Стрелками обозначены Y-образные соединения (точки ветвления). Мольное соотношение ПАВ ОАПБ/ДСН равно 7.

Несмотря на резкое изменение реологического поведения с увеличением концентрации ПАВ, локальная структура червеобразных мицелл остается неизменной, как следует из данных МУРН (рис.6.6). В широком диапазоне концентраций, включая увеличение и уменьшение вязкости, кривые МУРН указывают на цилиндрическую локальную структуру, что подтверждается зависимостью  $I \sim q^{-1}$  в области низких  $q$  (рис.6.6а) и прямыми линиями графиков  $\ln(Iq)$  от  $q^2$  (рис.6.6б). Исходя из наклона зависимостей  $\ln(Iq)$  от  $q^2$  можно оценить, что при всех исследуемых концентрациях ПАВ радиус поперечного сечения цилиндрических мицелл одинаковый (25 Å) и близок к длине гидрофобного хвоста ПАВ [379], находящегося в избытке в смеси цв-ОАПБ/ДСН. Можно обнаружить лишь небольшие изменения кривых рассеяния с увеличением концентрации ПАВ. Они наблюдаются в низком  $q$ -диапазоне, где интенсивность рассеяния несколько снижается при высоких концентрациях. Это можно объяснить взаимодействием между переплетенными мицеллами, как было показано во многих исследованиях [108,109,154,327,421].

В то же время данные крио-ЭМ показывают существенное различие в структуре червеобразных мицелл в двух исследуемых концентрационных областях. Как обсуждалось выше, в первой области длинные червеобразные мицеллы являются линейными (рис.6.4). В то же время, при высокой концентрации ПАВ (97 мМ), соответствующей второй области, можно увидеть множество Y-образных пересечений (рис.6.6в), соединенных короткими линейными участками, что указывает на то, что мицеллы сильно разветвленные [99,329,420]. Эта концентрация далека от пика вязкости, а значение вязкости на 3 порядка ниже максимального значения, несмотря на 3-кратное увеличение концентрации ПАВ (рис.6.2в).

Таким образом, как реологические, так и крио-ЭМ данные свидетельствуют об образовании разветвленных червеобразных мицелл при высоких концентрациях ПАВ. Таким образом мы показали, что переход от линейных к разветвленным мицеллам является основной причиной огромного падения вязкости и времени релаксации с концентрацией ПАВ.

Рис.6.5б показывает, что с увеличением концентрации ПАВ (32,5–97 мМ) графики Коула-Коула демонстрируют постепенный переход от немаквелловского поведения, типичного для неразрывных цепей, к маквелловскому поведению (полукруг), типичному для живых цепей. Аналогичная эволюция графика Коула-Коула, вызванная образованием ветвлений, была получена для катионных червеобразных мицелл [327]. Это можно объяснить уменьшением времени жизни мицеллы и/или более быстрым разрывом мицелл в точках ветвления. Высокая предрасположенность к разрыву в точках ветвления может быть обусловлена образованием только одной энергетически неблагоприятной торцевой части при разрыве в точке ветвления (в отличие от двух торцевых частей, образующихся при разрыве линейного фрагмента мицеллы).

Это согласуется с уменьшением времени жизни разветвленных мицелл на несколько порядков (рис.6.3б). Поскольку в сетке разветвленных мицелл появляются новые, более быстрые механизмы релаксации, можно ожидать, что процессы релаксации усредняются так, что реологическое поведение может быть описано одним временем релаксации. В результате в области 2, где доля разветвленных мицелл увеличивается с увеличением концентрации ПАВ, реологические свойства постепенно изменяются от полимероподобного немаксвелловского поведения (характеризующегося спектром времени релаксации, обеспечиваемым неразрывными цепями с широким распределением по длинам) к максвелловскому поведению (характеризующемуся одним временем релаксации, обеспечиваемым быстро разрывающимися и быстро релаксирующими разветвленными мицеллами).

Разветвление в заряженных мицеллах обычно объясняется усилением экранирования электростатического отталкивания между головными группами ПАВ. Поскольку в существующей системе увеличивалась концентрация ПАВ, экранирование может быть вызвано увеличивающейся концентрацией противоионов обоих ПАВ. Хотя основное цвиттерионное ПАВ цв-ОАПБ формально является электронейтральным, оно содержит  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  (противоионы карбоксильных и аминогрупп соответственно) в дополнение к ионам  $\text{Na}^+$ , обеспечиваемым анионным ПАВ ДСН. Можно оценить, что пик вязкости, соответствующий началу образования ветвлений, наблюдается при ионной силе 46 мМ, тогда как сильно разветвленные мицеллы визуализированные с помощью крио-ЭМ (рис.6.6в) образуются при ионной силе 138 мМ. Эти ионные силы, соответствующие длинам Дебая 1,4 и 0,8 нм, соответственно, кажутся достаточно высокими, чтобы экранировать электростатическое отталкивание на поверхности мицелл, особенно с учетом того, что доля заряженного анионного ПАВ в мицеллах в 7 раз меньше, чем цвиттерионного ПАВ, а среднее расстояние между ионами ДСН вдоль основной цепи составляет около 2 нм (оценивали для случая гексагональной упаковки головок ПАВ на поверхности мицелл). Мы считаем, что эффективное экранирование позволяет сблизить головные группы, что необходимо для формирования точки ветвления [105,327,422]. Значительная роль противоионов в экранировании электростатического отталкивания в короне мицелл цвиттерионного анионного ПАВ была продемонстрирована в литературе ранее [213,423]. В настоящей работе мы полагаем, что это основная причина образования разветвленных мицелл при увеличении концентрации ПАВ.

### **Заключение**

В настоящей работе показано, что в смешанных растворах цвиттерионного ПАВ цв-ОАПБ и анионного ПАВ ДСН образуются гигантские долгоживущие линейные червеобразные мицеллы

при относительно низких концентрациях ПАВ (12-32 мМ). Такое поведение довольно неожиданно, поскольку наблюдаемые ранее долгоживущие (или неразрывные) мицеллярные цепи обладали довольно небольшой длиной. Именно короткая длина объясняла неразрывность мицелл, поскольку короткие цепи рептируют так быстро, что не разрываются во время рептации. В данной системе неразрывные цепи настолько длинные, что запутываются друг с другом при низкой концентрации ПАВ и образуют сетку с выраженными упругими гелеподобными свойствами. Это неожиданное поведение было объяснено сильными взаимодействиями между молекулами ПАВ внутри мицеллы из-за включения анионных головок ДСН между положительно заряженными фрагментами гидрофильных групп цвиттерионного ПАВ, а также водородной связью между амидными группами соседних цвиттерионных ПАВ, когда между ними нет ДСН, что обеспечивает выгодность и стабильность образования цилиндрической формы агрегатов ПАВ.

При увеличении концентрации ПАВ эти долгоживущие линейные червеобразные мицеллы превращаются в быстро разрывающиеся живые разветвленные мицеллы из-за экранирования электростатических взаимодействий в короне мицеллы, делая выгодным образование точек ветвления, где гидрофильные группы ПАВ должны быть плотно упакованы. Обнаруженное малое время жизни в сетках разветвленных мицелл, предположительно, было связано с малым временем жизни точек ветвления.

Исследованная система на основе цвиттерионного и анионного ПАВ является перспективной для различных применений, например, для получения эластичных гелей ПАВ с использованием небольшого количества доступных ПАВ.

## **6.2. Эволюция насыщенных сеток в перфорированные везикулы**

### **Введение**

*В данной подглаве работы были частично использованы результаты из совместной публикации [248]. Вклад автора состоит в исследовании условий и закономерностей сосуществования насыщенных сеток и перфорированных везикул, обработке и анализе данных криоэлектронной микроскопии и криоэлектронной томографии насыщенных сеток и перфорированных везикул.*

Напомним, что форма агрегатов из молекул ПАВ зависит от параметра молекулярной упаковки  $P$ , описанного в литературном обзоре (табл.1.1). Он определяется следующими параметрами:  $v$  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)  $1/2 \leq P \leq 1$  [86]. Это основные формы агрегатов ПАВ.

Площадь  $a_e$  зависит от взаимодействий между головными группами ПАВ, и поэтому изменение взаимодействия между ними позволяет вызвать изменение формы агрегатов. Переход от сферических к цилиндрическим агрегатам хорошо изучен как теоретически, так и экспериментально [88,102,174,424]. В то же время превращение цилиндров в бислои или везикулы изучено гораздо меньше [98,111,114]. Основываясь на теоретических соображениях, Порте [111] 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.

Насыщенная сетка состоит из сильно разветвленных червеобразных мицелл без торцевых частей [99,123,425]. Ее образование часто сопровождается разделением фаз, когда сетка с высокой плотностью сшивок самопроизвольно сжимается и вытесняет растворитель [111]. Первые насыщенные сетки червеобразных мицелл были обнаружены в растворах катионных ПАВ (цетилпиридиний бромида [121,142], эруцил бис (гидроксиэтил)метиламмоний хлорида [95]), когда для экранирования электростатического отталкивания между одноименно заряженными гидрофильными группами добавляли соль. Недавно сообщалось о появлении насыщенной сетки в смеси анионного (сульфат лаурилового эфира натрия) и цвиттерионного (кокамидопропил бетаин) ПАВ [426]. В отличие от сетки переплетенных червеобразных мицелл, обладающих высокой вязкостью и гелеобразными свойствами, насыщенные сети демонстрируют ньютоновское поведение с низкой вязкостью 0,1-1 Па·с, поскольку сшивки могут свободно скользить вдоль основной мицеллы, что приводит к релаксации напряжения [123,142]. Однако структура этих агрегатов и ее эволюция с увеличением параметра молекулярной упаковки  $P$  в сторону везикул практически не были изучены.

Согласно Порте, при дальнейшем увеличении параметра молекулярной упаковки  $P$  насыщенная сетка может трансформироваться в перфорированные везикулы (стоматосомы), содержащие оболочку, образованную бислоем с отверстиями. Перфорированные везикулы - редко наблюдаемые структуры. Они были обнаружены в смесях фосфолипидов с ионными ПАВ [427-429] и в смесях катионных ПАВ с длинноцепочечными спиртами [430] и анионными ПАВ [100]. На изображениях, полученных методом крио-ЭМ, перфорированные везикулы имеют вид «колбасы типа салями» (salami-type sausage) с некоторыми более светлыми участками,

указывающими на поры, и неровной границей агрегата [431]. Однако анализ структуры поверхности по проекционным изображениям крио-ЭМ ограничен наложением двойной структуры везикул. Средний радиус пор и их доля могут быть оценены косвенно по данным МУРН путем вычитания доли пор из форм-фактора идеального (непористого) бислоя. В частности, данные МУРН показывают, что в смеси катионного/анионного ПАВ, содержащего 10 мол.% гексадецилтриметиламмоний бромида и 90 мол.% октилсульфата натрия, радиус пор увеличивается с 55 до 120 нм при увеличении общей концентрации ПАВ с 10 до 40 мМ [431]. Но, к сожалению, данные МУРН не совпадают с данными крио-ЭМ [431,432], полученными теми же авторами. Таким образом, структура стоматосом нуждается в дальнейшем изучении.

Хотя переход от насыщенной сетки к перфорированным везикулам был предсказан теоретически [111], он не был обнаружен экспериментально. Обычно наблюдали либо насыщенную сетку, либо перфорированные везикулы по отдельности. В некоторых смесях ПАВ с сильно различающимися структурами (например, цвиттерионный фосфолипид с двумя хвостами и однохвостовое неионогенное ПАВ [433] превращение цилиндров в бислои (везикулы) происходило путем образования дискообразных двухслойных мицелл (бицелл), когда один из компонентов (двуххвостый фосфолипид) составлял основную часть дисков, а другой (однохвостое неионогенное ПАВ) образовал сильно изогнутый периметр [433]. В таких смесях с изменением их состава изменялись как электростатические взаимодействия между головками, так и гидрофобные взаимодействия между хвостами. Представляло интерес исследовать переход в условиях, когда изменяется только один из этих параметров (например, взаимодействия между головными группами), в то время как другой (гидрофобные взаимодействия) остается неизменным.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование структурных преобразований, сопровождающих переход от насыщенных сеток и перфорированным везикулам. Для этого в качестве модельной системы использовали смесь цвиттерионного ПАВ олеиламидопропилдиметил карбоксибетаина (цв-ОАПБ) и незаряженного ПАВ олеиламидопропилдиметил амина (ОАПА) с идентичными гидрофобными группами (рис.6.7). Исследования проводили при pH 11, чтобы обеспечить незаряженное состояние ОАПА. Цв-ОАПБ способен образовать линейные червеобразные мицеллы без добавок. Добавление незаряженного ПАВ уменьшает диполь-дипольное отталкивание между цвиттерионными головками, тем самым постепенно увеличивая параметр молекулярной упаковки  $P$ , в то же время гидрофобные взаимодействия остаются неизменными.



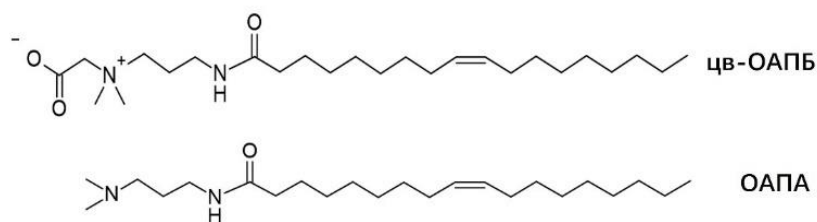


Рисунок 6.7. Структура цвиттерионного ПАВ цв-ОАПБ и назаряженного ПАВ ОАПА.

### 6.2.1. Насыщенные сетки

Обнаружено, что когда доля ОАПА достигает 0,1, происходит фазовое разделение с образованием двух несмешивающихся жидких фаз, что характерно для образования в растворе насыщенной сетки [162].

**Верхняя фаза.** Действительно, данные крио-ЭМ (рис.6.8а) показывают, что верхняя фаза содержит сильно разветвленную сетку с короткими субцепями без торцевых частей. В этой сетке субцепи представляют собой линейные участки цилиндрических мицелл между соседними сшивками. Аналогичные изображения сеток были получены для димерного ПАВ диметилен-1,2-бис (додецилдиметиламмоний бромида) [434] и смеси назаряженного N-додецил- $\delta$ -D-глюкопиранозида и анионного ПАВ ДСН [390]. В таких сетках, называемых насыщенными, отсутствует торцевые полусферические участки мицелл.

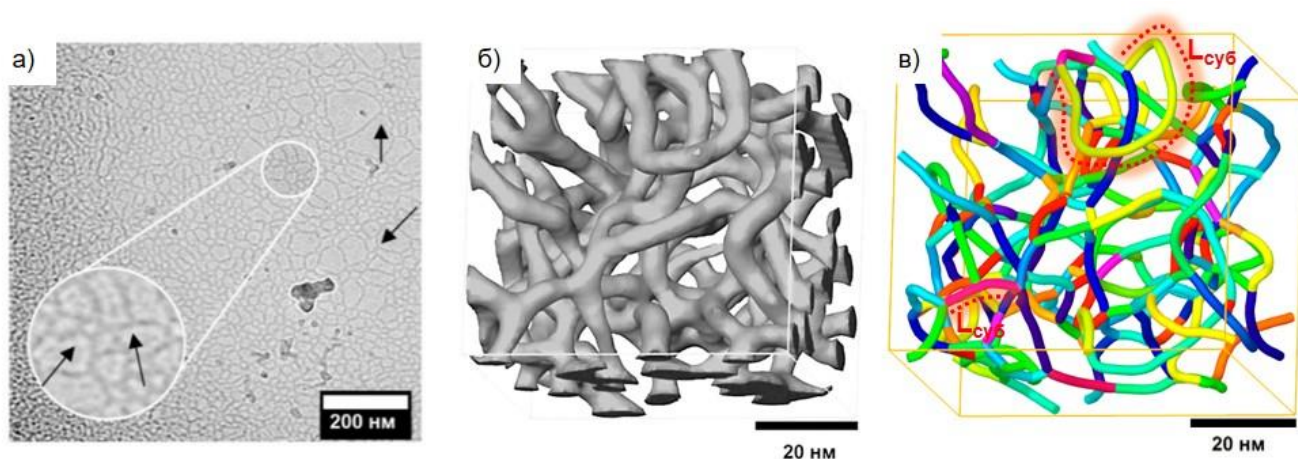


Рисунок 6.8. а) Крио-ЭМ изображение фазы, обогащенной ПАВ, (насыщенной сетки) в растворе цв-ОАПБ и ОАПА при  $\delta=0,14$ . б) Изображение изоповерхности этой сетки, полученное из криоэлектронной томографии. в) 3D-модель, полученная скелетизацией изоповерхности этой насыщенной сетки. Субцепи выделены разным цветом для ясности. Длины субцепей  $L_{суб}$  показаны на рис.6.8в. Концентрации ПАВ в фазе, с высоким содержанием ПАВ, составляет 195 мМ. Суммарная концентрация ПАВ (в обеих фазах) в растворе 46 мМ.



Данные МУРН для верхней фазы насыщенной сетки с 0,11 демонстрируют зависимость  $I \sim q^{-1}$  при низких значениях вектора рассеяния  $q$  (рис.6.9б), что позволяет предположить, что преобладает цилиндрическая форма мицелл в сетке. Диаметр поперечного сечения, рассчитанный по данным крио-ЭМ, составляет  $5,2 \pm 0,5$  нм, что согласуется с длиной молекул ПАВ ОАПБ и ОАПА (около 2,5 нм [435]).

При помощи криоэлектронной томографии визуализирована трехмерная структура насыщенной сетки мицелл ПАВ при  $\delta=0,14$ . Изоповерхность сетки позволяет оценить морфологию структуры (рис.6.8б), а 3D-модель используется для подсчета длины, количества субцепей и количества сшивок (рис.6.8в). Из изображения изоповерхности и соответствующей 3D-модели можно ясно видеть, что она представляет собой мицеллярный гель, подобный полимерному гелю, в котором короткие гибкие цилиндрические субцепи соединены сшивками с функциональностью 3 без топологических зацеплений. Иными словами, все червеобразные мицеллы связаны в единую трехмерную сетчатую структуру.

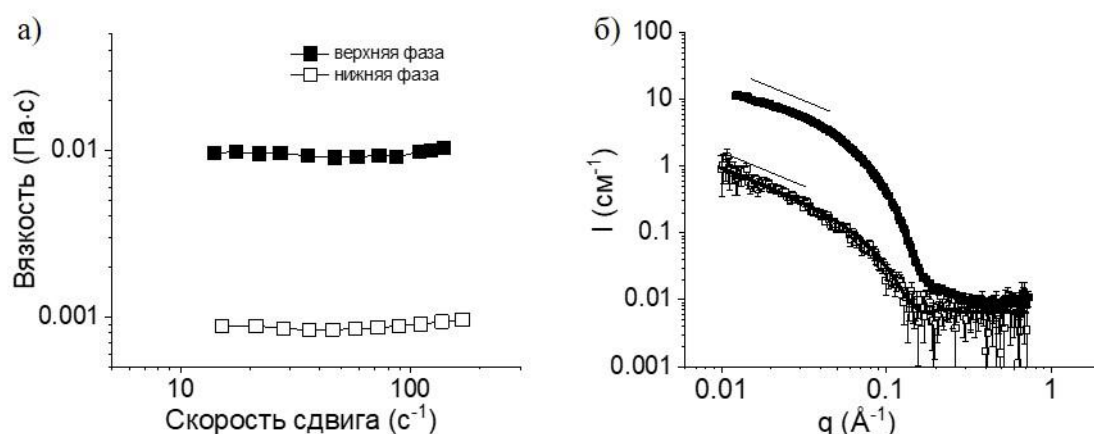


Рисунок 6.9. а) Зависимость вязкости от скорости сдвига для верхней фазы, с высоким содержанием ПАВ (насыщенная сетка) (закрашенные квадраты) и нижней фазы с низким содержанием ПАВ (незакрашенные квадраты) в водном растворе цв-ОАПБ и ОАПА с мольной долей ОАПА  $\delta = 0,11$ . б) Кривые МУРН для верхней фазы (насыщенной сетки) (закрашенные квадраты) и для нижней фазы (с низким содержанием ПАВ) (незакрашенные квадраты), образованной в том же растворе. Сплошная линия – аппроксимация данных МУРН для нижне фазы форм-фактором цилиндра с радиусом поперечного сечения 2,5 нм. Прямыми линиями указан наклон  $q^{-1}$ .

Средняя контурная длина субцепей в насыщенной сетке была определена на основе данных криоэлектронной томографии с использованием двух подходов. В первом подходе она была рассчитана как общая длина всех мицеллярных цепей в исследуемой ячейке, деленная на количество субцепей. Полученные таким образом значения средней контурной длины субцепей

обозначены как  $\bar{L}_{\text{суб}}$ . Они равны 23 нм и 18 нм для систем с  $\delta=0,11$  и  $\delta=0,14$ , соответственно (табл.6.2).

Табл.6.2. Характеристики насыщенных сеток и перфорированных везикул, образованных при разной мольной доле ОАПА в смеси с цв-ОАПБ.

Мольная доля ОАПА $\delta$	Вид агрегата	Средняя контурная длина субцепей		Персистентная длина <sup>#</sup>	
		$\bar{L}_{\text{суб}}$ (нм)	$\bar{L}_{\text{суб}}^*$ (нм)	$l_p^*$ (нм)	$l_p^{**}$ (нм)
0,11	Насыщенные сетки	23	20	32	35
0,14	Насыщенные сетки	18	13	28	33
0,25	Насыщенные сетки	12	6	14	21
0,25	Перфорированные везикулы	-	9,3	14	-
0,27	Перфорированные везикулы	-	7,8	-	-

Во втором подходе средняя контурная длина субцепей была оценена на основе закономерности 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. Из рис.6.10а,б,в видно, что длины субцепей  $\bar{L}_{\text{суб}}$  варьируются от 7 до 130 нм. Их функция распределения экспоненциальная, как видно из полулогарифмического представления, где экспериментальные точки идеально ложатся на прямые линии (рис.6.11г). Фактически экспоненциальное распределение было предсказано теоретически для насыщенных сеток [104,112]:

$$c(L) \sim \exp\left(-\frac{L}{\bar{L}}\right) \quad (6.1)$$

где  $c(L)$  – концентрация мицелл длиной  $L$ ,  $\bar{L}$  – средняя контурная длина субцепей. Насколько нам известно, экспоненциальное распределение ранее не было подтверждено экспериментально. Значения средних длин субцепей, полученные из функции распределения, обозначены как  $\bar{L}_{\text{суб}}^*$  в табл.6.2. Эти значения немного меньше значений, определенных первым методом.

В обоих случаях с увеличением содержания назаряженного ПАВ значения  $\bar{L}_{\text{суб}}$  существенно уменьшаются, т.е. сетка становится более плотной, так что концентрация сшивок увеличивается, тогда как доля цилиндрических фрагментов сетки уменьшается.

В чем причина увеличения концентрации сшивок при увеличении доли назаряженного ПАВ ОАПА в червеобразных мицеллах с цвиттерионным ПАВ цв-ОАПБ? Цвиттерионные группы цв-ОАПБ при плотной упаковке на поверхности мицеллы вынуждены быть ориентированными перпендикулярно поверхности мицеллы, поэтому одноименные заряды соседних групп оказываются расположенными рядом друг с другом [86], что приводит к электростатическому отталкиванию между ними. Энергия электростатического взаимодействия цвиттерионных головок на поверхности мицелл была подробно описана Израелашвили и соавторами [86]. Внедрение незаряженной головки между цвиттерионными головками уменьшает отталкивание, и, соответственно, уменьшает предпочтительную кривизну упаковки ПАВ, тем самым способствуя образованию сшивки, геометрически представляющих собой треугольный участок бислоя, окруженный тремя полуцилиндрическими элементами [436]. Заметим, что согласно теоретическим оценкам, параметр молекулярной упаковки  $P$  в сшивках составляет около 0,8 [437], что выше, чем значения для цилиндрических частей мицелл ( $\frac{1}{3} \leq P \leq \frac{1}{2}$ ).

Криоэлектронная томография также позволяет изучить влияние назаряженного ПАВ на гибкость мицелл. С этой целью было проведено вычисление персистентной длины  $l_p$  с использованием двух подходов. В первом подходе использовали определение персистентной длины, сформулированное для полимерных цепей, которое широко применяется для описания гибкости полимероподобных мицелл ПАВ [127,159]:

$$\langle \cos \theta \rangle = e^{-\frac{L}{l_p^*}}, \quad (6.2)$$

где  $\theta$  - угол между касательными векторами, а  $L$  – контурная длина субцепи, усредненные по всем парам касательных векторов для всех субцепей. Касательные векторы для субцепей были проанализированы путем изучения различий в их взаимном расположении на выборке точек на расстоянии 1,5 нм вдоль всей длины субцепей. Были построены зависимости косинуса угла между касательными векторами от расстояния между ними вдоль субцепи в полулогарифмических координатах в соответствии с уравнением (6) [408]. Они представлены на рис.6.10д, а полученные с их помощью значения  $l_p^*$  приведены в табл.6.2.

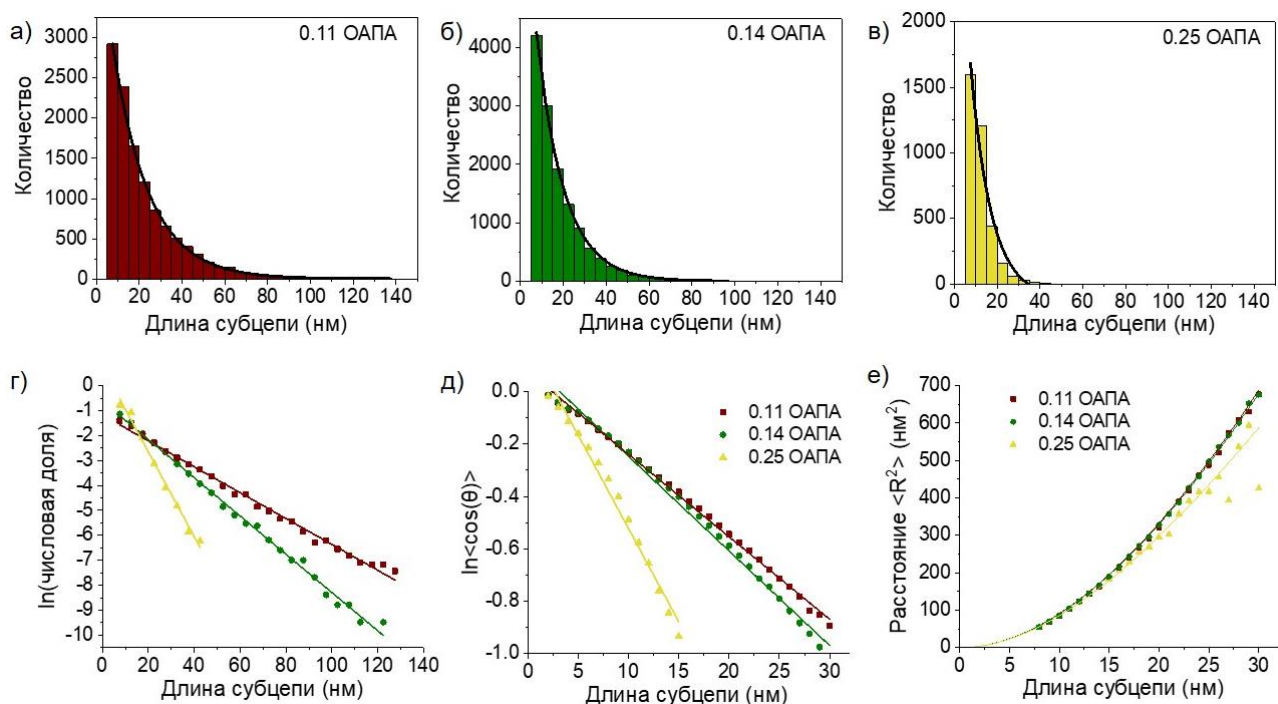


Рисунок 6.10. а,б,в) Гистограммы распределения длин субцепей в насыщенных сетках смеси цв-ОАПБ и ОАПА с разными мольными долями ОАПА  $\delta$ : 0,11 (а), 0,14 (б), 0,25 (в) и их аппроксимация (сплошные линии). г) Полулогарифмическое представление распределения длин субцепей в насыщенных сетках для растворов с разными мольными долями ОАПА  $\delta$ : 0,11 (квадраты), 0,14 (круги) и 0,25 (треугольники). д) Усредненные зависимости косинуса угла между участками субцепи от длины субцепи для насыщенных сеток в растворах с разными  $\delta$ : 0,11 (квадраты), 0,14 (круги) и 0,25 (треугольники). е) Зависимость среднеквадратичного расстояния между концами субцепи от длины субцепей для раствора с разными  $\delta$ : 0,11 (квадраты), 0,14 (круги) и 0,25 (треугольники).

Во втором подходе персистентная длина  $l_p^{**}$  была определена на основе измерений среднеквадратичного расстояния между концами субцепей  $\langle R^2 \rangle$  с использованием выражения [408]:

$$\langle R^2 \rangle = 2l_p^{**}L\left(1 - \frac{l_p^{**}}{L}\left(1 - e^{-\frac{L}{l_p^{**}}}\right)\right) \quad (6.3)$$

Полученные зависимости среднеквадратичного расстояния  $\langle R^2 \rangle$  от длины субцепей представлены на рис.6.11е, а полученные значения  $l_p^{**}$  приведены в табл.6.2. В обоих подходах самые длинные субцепи были исключены из расчетов, поскольку в пределах относительно тонкого слоя образца в криоэлектронной томографии (100–150 нм) цепи вынуждены изменять свою “естественную” конформацию вблизи границы образца (загибаются вблизи границы образца). Субцепи с такими участками не могут быть аппроксимированы моделью свободно-сочлененной цепи (free-jointed chain model [131]). В то же время конформации субцепей с

длинами, значительно меньшими толщины образца, которые расположены далеко от границ, хорошо согласуются с уравнениями 6,7 (рис.6.10д,е). Из табл.6.2 видно, что значения, полученные с помощью этих двух подходов, близки.

Можно видеть, что персистентная длина зависит от мольной доли ОАПА в смеси с цв-ОАПБ. С увеличением доли ОАПА от 0,11 до 0,25 персистентная длина уменьшается от 32-35 нм до 14–21 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. Этот результат согласуется с литературными данными, показывающими уменьшение персистентной длины заряженных червеобразных мицелл при добавлении соли, экранирующей электростатическое отталкивание между гидрофильными группами в мицеллах [93,367,438]. Таким образом, увеличение плотности сшивок в сетках сопровождается повышением гибкости мицелл. Оба эффекта обусловлены уменьшением отталкивания между головными группами на поверхности мицелл.

Наблюдаемые насыщенные сетки имеют очень низкую вязкость, составляющую 0,009 Па·с (рис.6.9а), что согласуется с предположением о свободном скольжении сшивок вдоль субцепей [112]. В то же время насыщенные сетки, описанные в литературе, обычно обладали более высокой вязкостью: 0,1-1 Па·с [99,426,439]. Более низкая вязкость, наблюдаемая в нашей системе, может быть объяснена полным отсутствием топологических зацеплений, как было показано методом криоэлектронной томографии.

**Нижняя фаза.** Нижняя фаза, находящаяся в равновесии с насыщенной сеткой, имеет вязкость, близкую к вязкости воды (рис.6.9а). Согласно аппроксимации данных МУРН фактором цилиндра, она содержит мицеллы с локально цилиндрической структурой и диаметром 5 нм. На наличие рассеивающих объектов цилиндрической формы указывает также зависимость  $I \sim q^{-1}$  (Рис.6.9б) [440]. Таким образом, можно сделать вывод, что нижняя фаза представляет собой разбавленный раствор червеобразных мицелл.

Таким образом, при доле незаряженного ПАВ выше 0,1 происходит фазовое разделение на разбавленный раствор червеобразных мицелл и фазу с большим количеством ПАВ, в которой обнаружены насыщенные сетки. Они представляют собой мицеллярные гели, образованные гибкими цилиндрическими субцепями с широким распределением по длинам, сшитыми между трехфункциональными сшивками. Сшивки в сетке являются подвижными, а сами субцепи

образованы нековалентными взаимодействиями, поэтому вязкость системы лишь незначительно превышает вязкость воды. Обнаружено, что по мере увеличения доли незаряженного ОАПА и уменьшения отталкивания на поверхности агрегатов средняя длина субцепей уменьшается, плотность сшивки растет, и при этом персистентная длина субцепей уменьшается.

Таким образом, при доли незаряженного ПАВ выше 0,1 происходит фазовое разделение на разбавленный раствор червеобразных мицелл и фазу с большим количеством ПАВ, в которой обнаружены насыщенные сетки. Они представляют собой мицеллярные гели, образованные гибкими цилиндрическими субцепями с широким распределением по длинам, сшитыми тройными точками (ветвлениями). Сшивки в сетке являются подвижными и сами субцепи тоже образованы нековалентными взаимодействиями, поэтому вязкость системы лишь незначительно превышает вязкость воды. Обнаружено, что по мере увеличения доли незаряженного ОАПА и уменьшения отталкивания на поверхности агрегатов средняя длина субцепей уменьшается, плотность сшивки растет, и при этом персистентная длина субцепей уменьшается.

**Фазовое поведение.** При формировании насыщенной сетки она сжимается в соответствии с плотностью сшивки и больше не может занимать весь объем раствора. Показано, что это приводит сначала к разделению фаз, а затем к уменьшению объема фазы, содержащей насыщенную сетку (верхняя фаза). Обнаружено, что при увеличении доли незаряженного ПАВ ОАПА с 0,11 до 0,2 объем верхней фазы уменьшается с 35 до 10 об.% и одновременно концентрация ПАВ в этой фазе увеличивается с 4,6 до 13,6 вес.% и становится почти в 7 раз выше, чем в однофазной системе, т.е. в верхней фазе концентрируется большая часть ПАВ (66-85% от всего ПАВ). При этом концентрация ПАВ в нижней фазе остается около 0,5 вес.%.

Наблюдаемое поведение соответствует теоретическим предсказаниям [111,112,441]. В частности, Порте [111] предположил, что когда добавка способствует более тесному сближению головок ПАВ, тем самым увеличивая параметр молекулярной упаковки  $P$ , сшивка становится более благоприятной, и плотность сшивок в сетке увеличивается. В результате при некоторой степени сшивки сетка самопроизвольно сжимается и вытесняет избыток растворителя, что приводит к разделению фаз. Это происходит потому, что сетка не может расшириться за пределы условия, при котором для каждой субцепи существует одна сшивка (теорема о  $c^*$  - предельной концентрации полимерных субцепей в полимерном геле) [80]. Фазовое разделение в случае образования насыщенной сетки – мицеллярного геля подобно явлению синерезиса, хорошо известному для полимерных гелей при увеличении концентрации сшивок и описанному детально Леблером с соавторами [442]. Синерезис, т.е. уменьшение объема геля с вытеснением излишка

растворителя, происходит, когда число сшивок между цепями в геле превышает число естественных контактов цепей.

### 6.2.2. Перфорированные везикулы

При увеличении доли ОАПА до  $\delta = 0,25$  раствор становится однофазным. Согласно данным криоэлектронной томографии, такой раствор содержит два типа агрегатов: фрагменты насыщенной сетки и перфорированные везикулы (рис.6.11). В отличие от обычных везикул, образованных бислоем ПАВ, формирующим сферическую оболочку, поверхность перфорированной везикулы образована бислоем с отверстиями [427].

Анализ нескольких последовательных «томографических срезов» - плоских изображений одного слоя трехмерной реконструкции объекта (толщиной 1–2 нм), полученных при анализе данных криоэлектронной томографии, позволяет однозначно различить эти два типа структур. «Томографические срезы», полученные на разной глубине образца (рис.6.11а,б), показывают, что насыщенная сетка (красные стрелки на рис.6.11а,б) имеет сетчатую структуру во всем объеме, а перфорированные везикулы - только на поверхности (синие стрелки на рис.6.11а,б), внутри они полые. Ранее в литературе было описано сосуществование стоматосом (перфорированных везикул) с другими типами агрегатов, такими как диски, длинные червеобразные мицеллы, ленты и гладкие везикулы [427]. Это было объяснено близкими значениями свободных энергий сосуществующих структур. В данной системе мы впервые наблюдаем сосуществование стоматосом с насыщенной сеткой.

Таким образом, показано, что насыщенная сетка сохраняется до тех пор, пока мольная доля ОАПА не достигает  $\delta = 0,25$ . В этих условиях средняя длина субцепей становится короче, чем персистентная длина  $\bar{L}_{\text{суб}} < l_p$  (табл.6.2 и рис.6.12г). Согласно теоретическим представлениям [111,436], центр сшивки представляет собой плоский бислой, и отходящие от него участки субцепей расположены в той же плоскости. Можно предположить, что при условии  $\bar{L}_{\text{суб}} < l_p$  сшивкам с короткими жесткими субцепями трудно сформировать трехмерную структуру насыщенной сетки, и система будет стремиться к формированию двухмерной структуры - поверхности везикулы. Более того, если среднее расстояние между сшивками становится порядка персистентной длины, их пространственное распределение может перестать быть случайным [443]. Это приводит к образованию областей с более высокой и более низкой плотностью сшивки (более короткими субцепями и более длинными субцепями, соответственно). Области с более высокой плотностью сшивок могут быть первыми, в которых образуется двухмерные структуры - перфорированные везикулы. Когда с увеличением параметра молекулярной упаковки двухмерные структуры становятся термодинамически более выгодными, насыщенная сетка



разрушается, и система с *макро*фазным разделением снова становится однофазной. Этот переход обнаружен при увеличении доли ОАПА до  $\delta = 0,25$ .

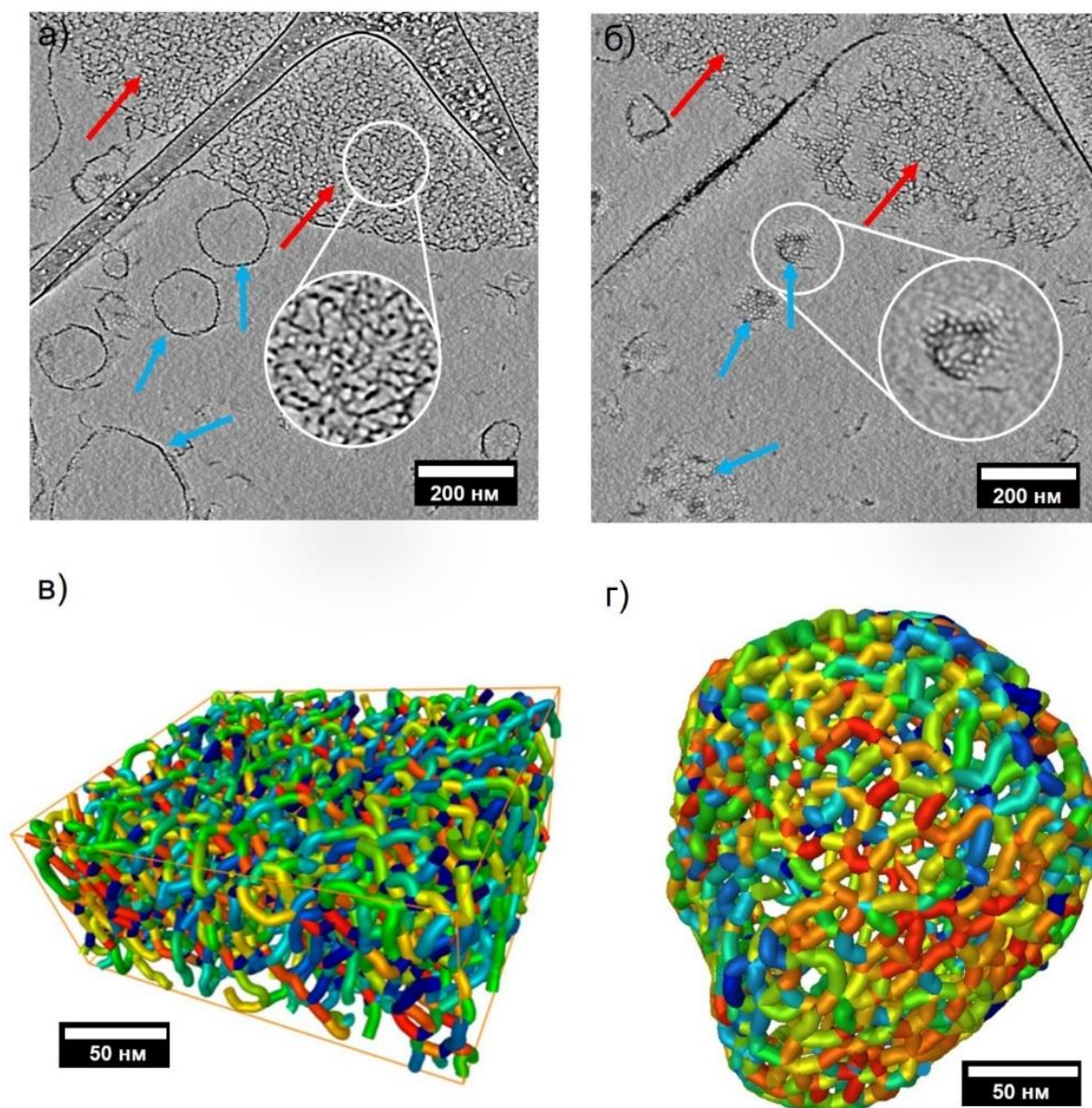


Рисунок 6.11. а,б) «Томографические срезы», полученные из криоэлектронной томографии раствора смеси цв-ОАПБ и наэаряженного ОАПА с  $\delta = 0,25$ , где сосуществуют насыщенная сетка (красные стрелки) и перфорированные везикулы (стоматосомы) (синие стрелки). в,г) 3D модели, полученные скелетизацией изоповерхностей насыщенной сетки (в) и стоматосомы (г) в том же растворе.

3D модели, полученные скелетизацией изоповерхностей сеток, представлены на рис.6.12в,г. Несмотря на то, что трехмерная сетчатая структура насыщенной сетки превращается в двухмерную поверхность перфорированной везикулы, агрегаты состоят из одинаковых структурных элементов – цилиндрических субцепей и шивок с функциональностью 3. Анализ



3D-моделей показывает, распределение субцепей по длинам отличаются для этих двух типов агрегатов. Для насыщенной сетки функция распределения может быть хорошо описана с помощью экспоненты (рис.6.12в,г), тогда как для перфорированных везикул она лучше аппроксимируется логнормальной функцией (рис.6.12а) [444]. Обнаружено, что перфорированные везикулы состоят из более коротких цепей (рис.6.10в и рис.6.12а) и средняя длина субцепей для перфорированных везикул в максимуме распределения (мода) (9 нм) короче, чем средняя длина субцепей (табл.6.2) для насыщенной сетки (12 нм). Это указывает на то, что фрагменты насыщенной сетки с более короткими субцепями трансформировались в перфорированные везикулы.

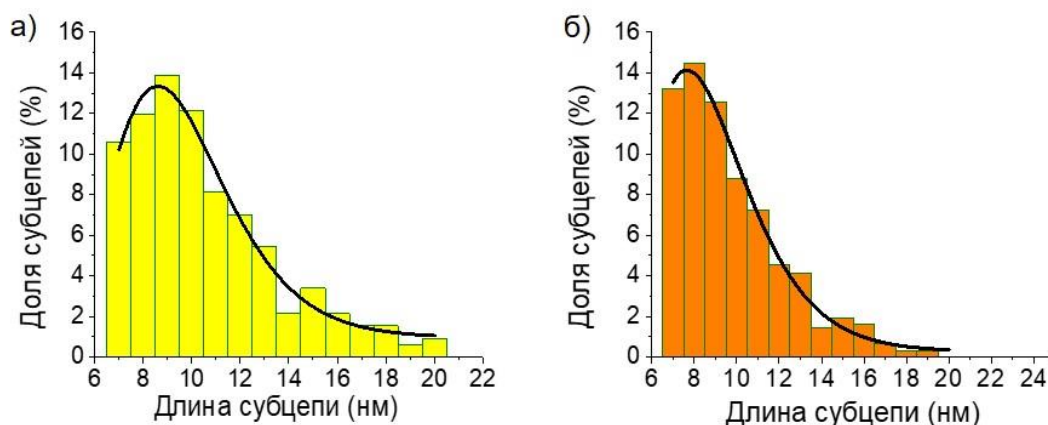


Рисунок 6.12. Распределение длин субцепей в перфорированных везикулах, образованных в 46 мМ растворах смеси цв-ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА с  $\delta = 0,25$  (а) и  $\delta = 0,27$  (б). Гистограммы аппроксимированы логнормальной функцией. Значения средних длин (мода): 9,3 нм ( $\delta = 0,25$ ), 7,8 нм ( $\delta = 0,27$ ).

При несколько более высокой доле ОАПА ( $\delta = 0,27$ ) в растворе сохраняются только перфорированные везикулы, причем размеры некоторых из них превышают микрометр, поэтому их поверхность деформируется в ограниченном пространстве замороженного участка образца (рис.6.13а,б). Пористая поверхность везикулы хорошо видна на «томографическом срезе» (вставка рис.6.13а). Анализ изображений криоэлектронной томографии позволяет получить несколько характеристик поверхности перфорированных везикул, включая их толщину  $T_h$ , диаметр субцепей  $d_c$ , длину субцепей  $\bar{L}_{суб}$  и диаметр пор  $d_{pore}$  (табл.6.3). Эти значения определяются более точно при анализе «томографических срезов», чем при использовании изображения обычного крио-ЭМ (рис.6.13б), на котором анализ данных затрудняет наложение проекционных изображений двух слоев везикулы. Из анализа изображений криоэлектронной томографии толщина двухслойной перфорированной мембраны и диаметр субцепей были оценены как  $5,5 \pm 0,5$  нм (табл.6.3), что близко к двойной длине молекулы ПАВ (2,5 нм). Размер

пор варьируется от 3 до 18 нм. Распределение по размерам (рис.6.13в,г) дает средний диаметр пор  $d_{pore}$ , равный 6,5 и 6,2 для  $\delta=0,25$  и  $\delta=0,27$ , соответственно. Обратим внимание, что самые мелкие поры окружены несколькими сшивками без протяженных субцепей между ними (рис.6.13а, вставка).

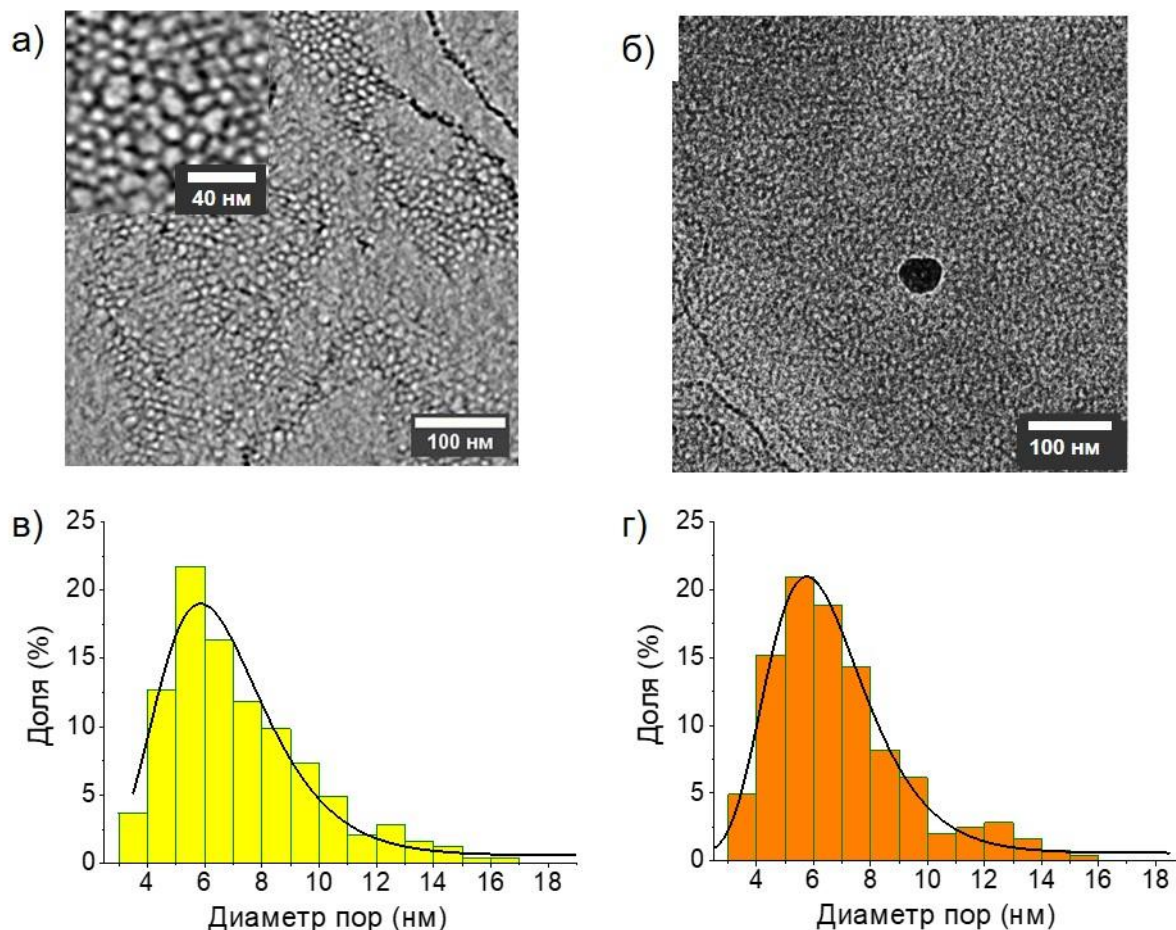


Рисунок 6.13. а) «Томографический срез» поверхности перфорированной везикулы в 46 мМ водном растворе смеси цв-ОАПБ и ОАПА при  $\delta=0,27$ . б) Крио-ЭМ изображение поверхности той же перфорированной везикулы ( $\delta=0,27$ ). в,г) Гистограммы распределения диаметра отверстий на поверхности перфорированных везикул (пор) при  $\delta = 0,25$  (в) и  $\delta = 0,27$  (г) и аппроксимация логнормальной функцией.

Табл.6.3. Структурные параметры перфорированных везикул (стоматосом), полученных в 46 мМ растворах смеси цв-ОАПБ и ОАПА при разной доле ОАПА

Молярная доля ОАПА $\delta$	Толщина везикулы $T_h$ (нм)	Диаметр пор $d_{pore}$ (мода) (нм)	Длина субцепей $\bar{L}_{суб}$ (мода) (нм)	Поперечный диаметр субцепей $d_c$ (нм)
0,25	$5,5 \pm 0,5$	6,5	9,3	$5,5 \pm 0,5$
0,27	$5,5 \pm 0,5$	6,2	7,8	$5,5 \pm 0,5$

Длина субцепей  $L_{суб}$  в стоматосомах для раствора  $\delta=0,27$  колеблется от 6 до 20 нм (рис.6.12г) при среднем значении (мода) 7,8 нм, что меньше, чем для стоматосом в растворе  $\delta=0,25$  (9,3 нм). Уменьшение как размера пор  $d_{pore}$ , так и средней длины субцепей с увеличением содержания назаряженного ПАВ свидетельствует об увеличении степени сшивки, что согласуется с дальнейшим уменьшением отталкивания между головными группами цв-ОАПБ. Обратите внимание, что поры окружены полуцилиндрическими участками мицелл. Следовательно, уменьшение  $d_{pore}$  указывает на то, что длина полуцилиндрических кромок становится меньше, поскольку добавленное незаряженное ПАВ делает цилиндрическую упаковку ПАВ менее выгодной, чем бислойная, реализованная внутри сшивок. Полученные значения диаметра пор несколько превышают толщину стоматосомы. Это согласуется с теоретическим соображением о том, что для того, чтобы средняя кривизна была положительной, диаметр отверстия должен быть больше толщины бислоя [427]. Аналогичный результат был получен методом криоэлектронной томографии для стоматосом на основе фторированных ПАВ [445].

Что касается размера везикул, его сложно оценить из данных криоэлектронной томографии и крио-ЭМ, поскольку значительная часть везикул больше толщины образцов (до 200 нм), исследованных этими методами. В результате крупные везикулы деформируются (рис.6.13а). Это согласуется с предыдущими наблюдениями о том, что везикулы становятся гораздо более гибкими при перфорации [427]. Более того, как отмечено в ряде публикаций, наиболее крупные везикулы могут быть исключены из измеряемого образца, в результате блоттинга, когда убирают излишки раствора после нанесения на сеточку (в случае криоэлектронной томографии и крио-ЭМ) [446–448].

Таким образом, в данной части работы были впервые обнаружены и изучены перфорированные везикулы в растворах цвиттерионного и назаряженного ПАВ. Показано, что образование перфорированных везикул является результатом сокращения длины субцепей в насыщенной сетке из-за увеличения числа сшивок при увеличении параметра молекулярной упаковки. То есть цилиндрические части сетки (субцепи) заменяются сшивками, так как последние содержат бислой, и их параметр упаковки больше, чем у цилиндра. Сшивка с центральной треугольной бислойной частью была предсказана в литературе как промежуточная морфология агрегата ПАВ между базовыми формами: цилиндром и бислоем [111,436]. Обнаружено, что по мере увеличения доли ОАПБ субцепи становятся короткими и жесткими и образуют плоскую поверхность перфорированной везикулы. Поверхность везикулы представляет собой двухмерную сетчатую структуру с широким распределением субцепей по длинам и, соответственно, широким распределением пор по размерам. Насыщенные сетки и

перфорированные везикулы представляют собой промежуточный этап перехода от червеобразных мицелл к традиционным везикулам.

### **Заключение**

В данной части работы обнаружены насыщенные сетки и перфорированные везикулы в смеси цвиттерионного и назаряженного ПАВ. Впервые для подобных систем использовали наиболее современный метод визуализации самоорганизующихся сеток - криоэлектронную томографию, которая позволяет визуализировать трехмерную структуру сложных агрегатов ПАВ. Для насыщенных сеток напрямую оценили длину субцепей между сшивками и персистентную длину. Для перфорированных везикул определили толщину агрегатов, диаметр и длину субцепей и диаметр пор при отсутствии эффектов наложения, присущих двумерным проекционным изображениям крио-ЭМ [427]. Используя эти данные, была выявлена общая картина эволюции насыщенных сеток в перфорированные везикулы.

Обнаружено, что изменение размеров 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 трехфункциональных сшивок, содержащих участок бислоя. Результаты, полученные с помощью криоэлектронной томографии, согласуются с результатами других методов (крио-ЭМ, МУРН и реометрии).

Насыщенные сетки и стоматосомы представляют интерес не только для понимания механизма трансформации между двумя основными структурами агрегатов ПАВ – цилиндрами и бислоями, но и для их потенциального практического применения. Например, насыщенная сетка может быть использована для очистки воды от тяжелых металлов [426], так как ионы металлов взаимодействуют с поверхностными группами агрегатов ПАВ и могут быть концентрированы в фазе с высокой долей ПАВ, а стоматосомы с нанопорами на поверхности перспективны для направленной доставки веществ [428].

### **Заключение к главе**

В данной главе описаны результаты исследования самособирающихся сетчатых структур из смесей ПАВ: мицеллярных цепей микронной длины с большим временем жизни, образующих упругие сетки зацеплений; насыщенных сеток, формирующих отдельную фазу в растворе; перфорированных везикул. Несмотря на то, что сшивки в сетках и сами цепи образованы нековалентными взаимодействиями, обнаруженные структуры и их трансформации описываются на основе подходов, разработанных в литературе для полимерных растворов и гелей. Полученные закономерности являются основой для создания редко наблюдаемых структур из ПАВ и расширения областей их практического применения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные итоги, перспективы развития темы и рекомендации по использованию

В диссертационной работе выполнены ряд пионерских фундаментальных исследований в области самособирающихся сетчатых структур из полимерных цепей, полимероподобных агрегатов ПАВ различной формы, неорганических частиц и органических полимерных частиц.

В *третьей* главе впервые показано, что жесткие сетки перколированных нанотрубок глины могут выступать как основа для создания гелей в смеси с полисахаридом альгинатом натрия. Гели проявляют тиксотропные свойства, быстро восстанавливают структуру после течения и обладают высокими значениями модуля упругости и предела текучести, что делает их пригодными для использования в качестве чернил для экструзионной 3D печати. Показано, что жесткая сетка нанотрубок обеспечивает высокие значения механических свойств, а полисахаридные цепи обеспечивают возможность финального сшивания напечатанного образца.

Обнаружено, что полисахаридные макромолекулы стабилизируют сетку нанотрубок глины в водной среде, адсорбируясь на них и создавая сетку переплетенных цепей между нанотрубками. В результате композитные гели, пригодные для 3D печати, получены как в присутствии небольшого количества сшивателя  $\text{Ca}^{2+}$  так и без сшивателя, что упрощает процесс создания и использования чернил для 3D печати.

Разработанный подход может быть использован для создания экологичных композитных полимерных гелей для экструзионной 3D печати на основе мягких сеток полисахаридов и жестких сеток неорганических частиц стержнеобразной или пластинчатой формы.

В *четвертой* главе показано, что гидрофобно модифицированный терполимер акрилаида, акрилата натрия и н-додецилакриламида с небольшим количеством боковых н-додецильных гидрофобных заместителей образует совместную вязкоупругую сетку с одноименно заряженными червеобразными мицеллами анионного ПАВ олеата калия в водной среде за счет образования физических сшивок при проникновении гидрофобных звеньев полимера в мицеллы ПАВ. Относительно слабое взаимодействие между цепями не разрушает червеобразные мицеллы ПАВ и приводит к синергетическому росту вязкости, времени релаксации и модуля упругости сеток.

Впервые показано, что совместные сетки червеобразных мицелл анионного ПАВ с ГМ ПАА являются стимул-чувствительными, как и сетки мицеллярных цепей анионного ПАВ. Показано, что при добавлении низкомолекулярных углеводов алканов разрушается сетка переплетенных мицеллярных цепей и образуются капли микроэмульсии. Показано, что

присутствие полимера в сетке обеспечивает вязкоупругие свойства растворов при высоких температурах, при которых раствор мицелл без полимера становится низковязким за счет уменьшения средней длины мицелл.

Совокупность описанных свойств вязкоупругих стимул-чувствительных совместных сеток делает их перспективными для использования в качестве загустителя 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 практически важные свойства каждого типа цепей.

В *пятой* главе впервые получены нанокомпозитные сетки червеобразных мицелл ПАВ и целого ряда частиц: магнетита, нанотрубок и нанопластин глины, полимерных нанокристаллов хитина. Показано, что неорганические частицы различной природы могут встраиваться в переплетенную сетку червеобразных мицелл за счет прикрепления последних торцевыми полусферическими частями к слою ПАВ на поверхности частиц, что приводит к увеличению вязкости и времени релаксации сеток на порядки. Обнаружено, что к полимерным нанокристаллам хитина червеобразные мицеллы прикрепляются боковой частью, а сами полимерные частицы образуют перколяционную сетку фибриллоподобных агрегатов, что приводит к созданию двойных сеток, устойчивых к нагреванию.

Впервые созданы магнитореологические жидкости на основе частиц магнетита, внедренных в сетку червеобразных мицелл ПАВ, которые проявляют высокую восприимчивость к воздействию магнитного поля за счет мягкой перестраивающейся матрицы мицелл и переходят в гелеподобное состояние с пределом текучести за счет выстраивания намагниченных частиц вдоль силовых линий поля.

Показано, что увеличение заряда поверхности нанотрубок, противоположного по отношению к червеобразным мицеллам приводит к росту вязкости и времени релаксации нанокомпозитных сеток на порядок, что указывает на рост количества и/или прочности физических сшивок в сетке.

Обнаружено, что в нанокомпозитных сетках смешанных червеобразных мицелл ПАВ и нанопластин глины бентонита реологические эффекты усиливаются при переходе от линейных к разветвленным мицеллам, так как точки сшивки имеют схожую геометрию упаковки молекул ПАВ с точками ветвления мицелл.

Полученные 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. Нанокompозитные сетки с наночастицами глины и полимерными нанокристаллами хитина перспективны для использования для гидроразрыва пласта в нефтедобыче, так как обладают высокими значениями вязкости, в том числе при повышенных температурах, необходимыми для переноса проппанта и могут препятствовать паразитному эффекту выхода ПАВ в соседнюю породу за счет блокирования пор наночастицами.

Разработаны научные основы создания нового класса нанокompозитных мягких сеток, в которых адаптивные перестраиваемые сетки червеобразных мицелл сшиваются наночастицами различной природы, в том числе полимерными нанокристаллами, которые придают сеткам новые свойства.

В *шестой* главе изучены гелеподобные упругие сетки долгоживущих червеобразных мицелл. Показано, что при оптимальном количестве цвиттерионного и анионного ПАВ формируются прочные червеобразные мицеллы микронной длины.

Обнаружены самоорганизующиеся насыщенные сетки и перфорированные везикулы в смеси цвиттерионного и назаряженного ПАВ. Выявлено, что изменение размеров насыщенной сетки, формирующей в растворе отдельную фазу, происходит аналогично сжатию полимерных сеток при увеличении степени сшивки. Показано, что это вызвано уменьшением отталкивания на поверхности агрегатов ПАВ при увеличении доли незаряженного ПАВ. Обнаружено, что перфорированные везикулы состоят из таких же структурных элементов – цилиндрических субцепей с широким распределением по длинам и сшивок с функциональностью три, но образующих двухмерную структуру поверхности везикулы в отличие от трехмерной структуры насыщенной сетки.

Полученные перфорированные везикулы с нанопорами на поверхности перспективны для направленной доставки веществ.

Выявленные научные основы образования редких форм агрегации молекул ПАВ и аналогии с полимерными гелями являются важным вкладом в развитие фундаментальных закономерностей создания адаптивных стимул-чувствительных гелей и вязкоупругих растворов.



## 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 нанокомпозитные 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 необходимые 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 магнитореологических 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.

### Список сокращений и обозначений

Альг	полисахарид альгинат натрия
ГМ полимер	гидрофобно модифицированный полимер
ГМ ПАА	гидрофобно модифицированный терполимер акриламида, акрилата натрия и н-додецилакриламида
АН	акрилат натрия
C12	гидрофобные звенья н-додецилакриламида
ПАВ	поверхностно-активное вещество
ЭГАХ	эруцил бис-(гидроксиэтил)метиламмоний хлорид
цв-ОАПБ	олеиламидопропилдиметил карбоксибетаин
ОАПА	олеиламидопропилдиметил амин
ДСН	додецилсульфат натрия
НТГ	нанотрубки глины галлуазит
ЦТАБ	цетилтриметиламмоний бромид
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
Крио-ЭМ	криогенная электронная микроскопия
ДРС	динамическое рассеяние света
МУРН	малоугловое рассеяние нейтронов
МУРР	малоугловое рассеяние рентгеновских лучей
ТГА	термогравиметрия
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
$G'$	модуль накопления
$G''$	модуль потерь
$ \eta^* $	модуль комплексной вязкости
$G^*$	комплексный динамический модуль упругости
$G_0$	модуль упругости или плато модуля накопления
$\sigma_y$	предел текучести
$K$	коэффициент консистенции
$n$	индекс течения
$\eta$	вязкость
$\eta_0$	вязкость при нулевой скорости сдвига
$\dot{\gamma}$	скорость деформации сдвига

$\sigma$	напряжение сдвига
$\sigma_0$	амплитуда напряжения сдвига
$\gamma_0$	амплитуда деформации сдвига
$\delta$	мольная доля ПАВ ОАПА в смеси с ПАВ цв-ОАПБ
$\tau_{ж}$	время жизни червеобразной мицеллы
$\tau_{репт}$	время рептации
$t_{рел}$	время релаксации
$\bar{L}$	средняя контурная длина червеобразных мицелл
$l_e$	контурная длина мицеллы между соседними зацеплениями
$L_c$	эффективная контурная длина разветвленных мицелл
$l_p$	персистентная длина
$R_{ин}$	радиус инерции

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- [1] P. Gacesa, Alginates, Carbohydr. Polym. 8 (1988) 161–182. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(88\)90001-X](https://doi.org/10.1016/0144-8617(88)90001-X).
- [2] А.И. Усов, Альгиновые Кислоты И Альгинаты: Методы Анализа, Определения Составы И Установления Строения, Успехи Химии. 68 (1999) 1051–1061.
- [3] C. Ouwerx, N. Velings, M.M. Mestdagh, M.A.V. Axelos, Physico-chemical properties and rheology of alginate gel beads formed with various divalent cations, Polym. Gels Networks. 6 (1998) 393–408. [https://doi.org/10.1016/S0966-7822\(98\)00035-5](https://doi.org/10.1016/S0966-7822(98)00035-5).
- [4] S.K. Papageorgiou, E.P. Kouvelos, F.K. Katsaros, Calcium alginate beads from Laminaria digitata for the removal of Cu<sup>+2</sup> and Cd<sup>+2</sup> from dilute aqueous metal solutions, Desalination. 224 (2008) 293–306. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.06.011>.
- [5] T. Salomonsen, H.M. Jensen, D. Stenbæk, S.B. Engelsen, Chemometric prediction of alginate monomer composition: A comparative spectroscopic study using IR, Raman, NIR and NMR, Carbohydr. Polym. 72 (2008) 730–739. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.10.022>.
- [6] K.Y. Lee, D.J. Mooney, Alginate: Properties and biomedical applications, Prog. Polym. Sci. 37 (2012) 106–126. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003>.
- [7] A. V. Dobrynin, R.H. Colby, M. Rubinstein, Scaling Theory of Polyelectrolyte Solutions, Macromolecules. 28 (1995) 1859–1871. <https://doi.org/10.1021/ma00110a021>.
- [8] R.H. Colby, Structure and linear viscoelasticity of flexible polymer solutions: Comparison of polyelectrolyte and neutral polymer solutions, Rheol. Acta. 49 (2010) 425–442. <https://doi.org/10.1007/s00397-009-0413-5>.
- [9] B. Maciel, C. Oelschlaeger, N. Willenbacher, Chain flexibility and dynamics of alginate solutions in different solvents, Colloid Polym. Sci. 298 (2020) 791–801. <https://doi.org/10.1007/s00396-020-04612-9>.
- [10] E. Fourest, B. Volesky, Alginate Properties and Heavy Metal Biosorption by Marine Algae, Appl. Biochem. Biotechnol. - Part A Enzym. Eng. Biotechnol. 67 (1997) 215–226. <https://doi.org/10.1007/bf02788799>.
- [11] I. Braccini, S. Pérez, Molecular Basis of Ca<sup>2+</sup>-Induced Gelation in Alginates and Pectins: The Egg-Box Model Revisited, Biomacromolecules. 2 (2001) 1089–1096. <https://doi.org/10.1021/bm010008g>.
- [12] S. Liu, H. Li, B. Tang, S. Bi, L. Li, Scaling law and microstructure of alginate hydrogel, Carbohydr. Polym. 135 (2016) 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.086>.
- [13] M. Hernández, J. Carretero-González, R. Verdejo, T.A. Ezquerro, M.A. López-Manchado, Molecular dynamics of natural rubber/layered silicate nanocomposites as studied by dielectric

- relaxation spectroscopy, *Macromolecules*. 43 (2010) 643–651. <https://doi.org/10.1021/ma902379t>.
- [14] P. Rastogi, B. Kandasubramanian, Review of alginate-based hydrogel bioprinting for application in tissue engineering, *Biofabrication*. 11 (2019) 42001. <https://doi.org/10.1088/1758-5090/ab331e>.
- [15] P. Sikorski, F. Mo, G. Skjåk-Bræk, B.T. Stokke, Evidence for egg-box-compatible interactions in calcium - Alginate gels from fiber x-ray diffraction, *Biomacromolecules*. 8 (2007) 2098–2103. <https://doi.org/10.1021/bm0701503>.
- [16] I.M.N. Vold, K.A. Kristiansen, B.E. Christensen, A study of the chain stiffness and extension of alginates, in vitro epimerized alginates, and periodate-oxidized alginates using size-exclusion chromatography combined with light scattering and viscosity detectors, *Biomacromolecules*. 7 (2006) 2136–2146. <https://doi.org/10.1021/bm060099n>.
- [17] B.T. Stokke, K.I. Draget, O. Smidsrod, Y. Yuguchi, H. Urakawa, K. Kajiwara, Small-angle X-ray scattering and rheological characterization of alginate gels. 3. Alginic acid gels, *Macromolecules*. 33 (2000) 1853–1863. <https://doi.org/10.1021/bm034105g>.
- [18] H. Li, S. Liu, L. Li, Rheological study on 3D printability of alginate hydrogel and effect of graphene oxide, *Int. J. Bioprinting*. 2 (2016) 54–66. <https://doi.org/10.18063/IJB.2016.02.007>.
- [19] D. Massana Roquero, P. Bollella, E. Katz, A. Melman, Controlling Porosity of Calcium Alginate Hydrogels by Interpenetrating Polyvinyl Alcohol–Diboronate Polymer Network, *ACS Appl. Polym. Mater.* 3 (2021) 1499–1507. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01358>.
- [20] Y. Dong, S. Wang, Y. Ke, L. Ding, X. Zeng, S. Magdassi, Y. Long, 4D printed hydrogels: fabrication, materials, and applications, *Adv. Mater. Technol.* 5 (2020) 2000034. <https://doi.org/10.1002/admt.202000034>.
- [21] S. Hong, D. Sycks, H.F. Chan, S. Lin, G.P. Lopez, F. Guilak, K.W. Leong, X. Zhao, 3D printing of highly stretchable and tough hydrogels into complex, cellularized structures, *Adv. Mater.* 27 (2015) 4035–4040. <https://doi.org/10.1002/adma.201501099>.
- [22] J. Li, C. Wu, P.K. Chu, M. Gelinsky, 3D printing of hydrogels: Rational design strategies and emerging biomedical applications, *Mater. Sci. Eng. Reports*. 140 (2020) 100543. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100543>.
- [23] J.T. Muth, D.M. Vogt, R.L. Truby, D.B. Kolesky, R.J. Wood, J.A. Lewis, Embedded 3D printing of strain sensors within highly stretchable elastomers, *Adv. Mater.* 26 (2014) 6307–6312. <https://doi.org/10.1002/adma.201400334>.
- [24] H. Banerjee, M. Suhail, H. Ren, Hydrogel actuators and sensors for biomedical soft robots: brief overview with impending challenges, *Biomimetics*. 3 (2018) 1–41. <https://doi.org/10.3390/biomimetics3030015>.
- [25] H. Yuk, S. Lin, C. Ma, M. Takaffoli, N.X. Fang, X. Zhao, Hydraulic hydrogel actuators and

- robots optically and sonically camouflaged in water, *Nat. Commun.* 8 (2017) 14230. <https://doi.org/10.1038/ncomms14230>.
- [26] H. Li, C. Tan, L. Li, Review of 3D printable hydrogels and constructs, *Mater. Des.* 159 (2018) 20–38. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.08.023>.
- [27] J. Liu, L. Sun, W. Xu, Q. Wang, S. Yu, J. Sun, Current advances and future perspectives of 3D printing natural-derived biopolymers, *Carbohydr. Polym.* 207 (2019) 297–316. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.077>.
- [28] M. Lee, K. Bae, C. Levinson, M. Zenobi-Wong, Nanocomposite bioink exploits dynamic covalent bonds between nanoparticles and polysaccharides for precision bioprinting, *Biofabrication*. 12 (2019) 025025. <https://doi.org/10.1101/839985>.
- [29] C. Bergonzi, G. Remaggi, C. Graiff, L. Bergamonti, M. Potenza, M.C. Ossiprandi, I. Zanotti, F. Bernini, R. Bettini, L. Elviri, Three-dimensional (3d) printed silver nanoparticles/alginate/nanocrystalline cellulose hydrogels: Study of the antimicrobial and cytotoxicity efficacy, *Nanomaterials*. 10 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.3390/nano10050844>.
- [30] G.D. Prestwich, A. Skardal, J. Zhang, L. McCoard, S. Oottamasathien, Dynamically crosslinked gold nanoparticle-hyaluronan hydrogels, *Adv. Mater.* 22 (2010) 4736–4740. <https://doi.org/10.1002/adma.201001436>.
- [31] H. Chen, M.B. Müller, K.J. Gilmore, G.G. Wallace, D. Li, Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper, *Adv. Mater.* 20 (2008) 3557–3561. <https://doi.org/10.1002/adma.200800757>.
- [32] H. Fan, L. Wang, K. Zhao, N. Li, Z. Shi, Z. Ge, Z. Jin, Fabrication, mechanical properties, and biocompatibility of graphene-reinforced chitosan composites, *Biomacromolecules*. 11 (2010) 2345–2351. <https://doi.org/10.1021/bm100470q>.
- [33] M. Ionita, M.A. Pandele, H. Iovu, Sodium alginate/graphene oxide composite films with enhanced thermal and mechanical properties, *Carbohydr. Polym.* 94 (2013) 339–344. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.065>.
- [34] J. Roman, W. Neri, V. Fierro, A. Celzard, A. Bentaleb, I. Ly, J. Zhong, A. Derré, P. Poulin, Lignin-graphene oxide inks for 3D printing of graphitic materials with tunable density, *Nano Today*. 33 (2020) 100881. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2020.100881>.
- [35] M. Shen, Y. Sun, J. Xu, X. Guo, R.K. Prud'Homme, Rheology and adhesion of poly(acrylic acid)/Laponite nanocomposite hydrogels as biocompatible adhesives, *Langmuir*. 30 (2014) 1636–1642. <https://doi.org/10.1021/la4045623>.
- [36] J.L. Dávila, M.A. d'Ávila, Rheological evaluation of Laponite/alginate inks for 3D extrusion-based printing, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 101 (2019) 675–686. <https://doi.org/10.1007/s00170->

018-2876-y.

- [37] J. Wei, B. Wang, Z. Li, Z. Wu, M. Zhang, N. Sheng, Q. Liang, H. Wang, S. Chen, A 3D-printable TEMPO-oxidized bacterial cellulose/alginate hydrogel with enhanced stability via nanoclay incorporation, *Carbohydr. Polym.* 238 (2020) 116207. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116207>.
- [38] B. Roushangar Zineh, M.R. Shabgard, L. Roshangar, Mechanical and biological performance of printed alginate/methylcellulose/halloysite nanotube/polyvinylidene fluoride bio-scaffolds, *Mater. Sci. Eng. C* 92 (2018) 779–789. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.07.035>.
- [39] S. Del Buffa, E. Rinaldi, E. Carretti, F. Ridi, M. Bonini, P. Baglioni, Injectable composites via functionalization of 1D nanoclays and biodegradable coupling with a polysaccharide hydrogel, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 145 (2016) 562–566. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.05.056>.
- [40] H. Amir Afshar, A. Ghaee, Preparation of aminated chitosan/alginate scaffold containing halloysite nanotubes with improved cell attachment, *Carbohydr. Polym.* 151 (2016) 1120–1131. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.063>.
- [41] M.A. Bonifacio, P. Gentile, A.M. Ferreira, S. Cometa, E. De Giglio, Insight into halloysite nanotubes-loaded gellan gum hydrogels for soft tissue engineering applications, *Carbohydr. Polym.* 163 (2017) 280–291. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.064>.
- [42] Y. Lvov, E. Abdullayev, Functional polymer-clay nanotube composites with sustained release of chemical agents, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1690–1719. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.009>.
- [43] K.M.O. Håkansson, I.C. Henriksson, C. de la Peña Vázquez, V. Kuzmenko, K. Markstedt, P. Enoksson, P. Gatenholm, Solidification of 3D Printed Nanofibril Hydrogels into Functional 3D Cellulose Structures, *Adv. Mater. Technol.* 1 (2016) 1–9. <https://doi.org/10.1002/admt.201600096>.
- [44] D.K. Patel, S.D. Dutta, W.C. Shin, K. Ganguly, K.T. Lim, Fabrication and characterization of 3D printable nanocellulose-based hydrogels for tissue engineering, *RSC Adv.* 11 (2021) 7466–7478. <https://doi.org/10.1039/d0ra09620b>.
- [45] S.D. Dutta, J. Hexiu, D.K. Patel, K. Ganguly, K.T. Lim, 3D-printed bioactive and biodegradable hydrogel scaffolds of alginate/gelatin/cellulose nanocrystals for tissue engineering, *Int. J. Biol. Macromol.* 167 (2021) 644–658. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.011>.
- [46] I. Siró, D. Plackett, Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review, *Cellulose* 17 (2010) 459–494. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>.
- [47] P.L. Nasatto, F. Pignon, J.L.M. Silveira, M.E.R. Duarte, M.D. Nosedá, M. Rinaudo,



- Methylcellulose, a Cellulose Derivative with Original Physical Properties and Extended Applications, *Polymers* (Basel). 7 (2015) 777–803. <https://doi.org/10.3390/polym7050777>.
- [48] A. Sydney Gladman, E.A. Matsumoto, R.G. Nuzzo, L. Mahadevan, J.A. Lewis, Biomimetic 4D printing, *Nat. Mater.* 15 (2016) 413–418. <https://doi.org/10.1038/nmat4544>.
- [49] Z.M. Jessop, A. Al-Sabah, N. Gao, S. Kyle, B. Thomas, N. Badiei, K. Hawkins, I.S. Whitaker, Printability of pulp derived crystal, fibril and blend nanocellulose-alginate bioinks for extrusion 3D bioprinting, *Biofabrication*. 11 (2019) 045006. <https://doi.org/10.1088/1758-5090/ab0631>.
- [50] K. Markstedt, A. Mantas, I. Tournier, H. Martínez Ávila, D. Hägg, P. Gatenholm, 3D bioprinting human chondrocytes with nanocellulose-alginate bioink for cartilage tissue engineering applications, *Biomacromolecules*. 16 (2015) 1489–1496. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b00188>.
- [51] M.A. Heinrich, W. Liu, A. Jimenez, J. Yang, A. Akpek, X. Liu, Q. Pi, X. Mu, N. Hu, R.M. Schiffelers, J. Prakash, J. Xie, Y.S. Zhang, 3D Bioprinting: from benches to translational applications, *Small*. 15 (2019) 1970126. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sml.201970126>.
- [52] Z. Gu, J. Fu, H. Lin, Y. He, Development of 3D bioprinting : From printing methods to biomedical applications, *Asian J. Pharm. Sci.* 15 (2020) 529–557. <https://doi.org/10.1016/j.ajps.2019.11.003>.
- [53] B.P. Calvert, Hydrogels for soft machines, *Adv. Mater.* 21 (2009) 743–756. <https://doi.org/10.1002/adma.200800534>.
- [54] D.M. Kirchmayer, R. Gorkin, M. In Het Panhuis, An overview of the suitability of hydrogel-forming polymers for extrusion-based 3D-printing, *J. Mater. Chem. B*. 3 (2015) 4105–4117. <https://doi.org/10.1039/c5tb00393h>.
- [55] W.-C. Lin, W. Fan, A. Marcellan, D. Hourdet, C. Creton, Large strain and fracture properties of poly(dimethylacrylamide)/silica hybrid hydrogels, *Macromolecules*. 43 (2010) 2554–2563. <https://doi.org/10.1021/ma901937r>.
- [56] Y. Jin, C. Liu, W. Chai, A. Compaan, Y. Huang, Self-supporting nanoclay as internal scaffold material for direct printing of soft hydrogel composite structures in air, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 17456–17465. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03613>.
- [57] S.T. Bendtsen, S.P. Quinell, M. Wei, Development of a novel alginate-polyvinyl alcohol-hydroxyapatite hydrogel for 3D bioprinting bone tissue engineered scaffolds., *J. Biomed. Mater. Res. A*. 105 (2017) 1457–1468. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36036>.
- [58] M. Kawaguchi, T. Fukushima, T. Hayakawa, N. Nakashima, Y. Inoue, S. Takeda, K. Okamura, K. Taniguchi, Preparation of carbon nanotube-alginate nanocomposite gel for tissue engineering., *Dent. Mater. J.* 25 (2006) 719–725. <https://doi.org/10.4012/dmj.25.719>.

- [59] L.K. Narayanan, P. Huebner, M.B. Fisher, J.T. Spang, B. Starly, R.A. Shirwaiker, 3D-bioprinting of polylactic acid (PLA) nanofiber–alginate hydrogel bioink containing human adipose-derived stem cells, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2 (2016) 1732–1742.  
<https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.6b00196>.
- [60] K. Tonsomboon, A.L. Butcher, M.L. Oyen, Strong and tough nanofibrous hydrogel composites based on biomimetic principles., *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.* 72 (2017) 220–227.  
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.025>.
- [61] A.H. Williams, S. Roh, A.R. Jacob, S.D. Stoyanov, L. Hsiao, O.D. Velev, Printable homocomposite hydrogels with synergistically reinforced molecular-colloidal networks, *Nat. Commun.* 12 (2021) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23098-9>.
- [62] Z. Long, Y.-P. Wu, H.-Y. Gao, J. Zhang, X. Ou, R.-R. He, M. Liu, In vitro and in vivo toxicity evaluation of halloysite nanotubes, *J. Mater. Chem. B.* 6 (2018) 7204–7216.  
<https://doi.org/10.1039/C8TB01382A>.
- [63] C. Cheng, W. Song, Q. Zhao, H. Zhang, Halloysite nanotubes in polymer science: Purification, characterization, modification and applications, *Nanotechnol. Rev.* 9 (2020) 323–344.  
<https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0024>.
- [64] X. Zhao, C. Zhou, M. Liu, Self-assembled structures of halloysite nanotubes: towards the development of high-performance biomedical materials, *J. Mater. Chem. B.* 8 (2020) 838–851.  
<https://doi.org/10.1039/C9TB02460C>.
- [65] G. Cavallaro, A. Gianguzza, G. Lazzara, S. Milioto, D. Piazzese, Alginate gel beads filled with halloysite nanotubes, *Appl. Clay Sci.* 72 (2013) 132–137.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.12.001>.
- [66] C.S.C. Chiew, P.E. Poh, P. Pasbakhsh, B.T. Tey, H.K. Yeoh, E.S. Chan, Physicochemical characterization of halloysite/alginate bionanocomposite hydrogel, *Appl. Clay Sci.* 101 (2014) 444–454. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.09.007>.
- [67] C.S.C. Chiew, H.K. Yeoh, P. Pasbakhsh, K. Krishnaiah, P.E. Poh, B.T. Tey, E.S. Chan, Halloysite/alginate nanocomposite beads: Kinetics, equilibrium and mechanism for lead adsorption, *Appl. Clay Sci.* 119 (2016) 301–310.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.032>.
- [68] B. Huang, M. Liu, C. Zhou, Cellulose–halloysite nanotube composite hydrogels for curcumin delivery, *Cellulose.* 24 (2017) 2861–2875. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1316-8>.
- [69] A. Panchal, G. Fakhrullina, R. Fakhrullin, Y. Lvov, Self-assembly of clay nanotubes on hair surface for medical and cosmetic formulations, *Nanoscale.* 10 (2018) 18205–18216.  
<https://doi.org/10.1039/C8NR05949G>.

- [70] Y.H. Chang, C.L. McCormick, Effect of the distribution of the hydrophobic cationic monomer dimethyl dodecyl (2-acrylamido ethyl) ammonium bromide on the solution behavior of associating acrylamide copolymers, *Macromolecules*. 26 (1993) 6121–6126.
- [71] A.B. Lowe, C.L. McCormick, Stimuli Responsive Water-Soluble and Amphiphilic ( Co ) polymers, (n.d.).
- [72] F. Candau, E.J. Regalado, J. Selb, Scaling behavior of the zero shear viscosity of hydrophobically modified poly(acrylamide)s, *Macromolecules*. 31 (1998) 5550–5552. <https://doi.org/10.1021/ma9802982>.
- [73] M. Rubinstein, A.N. Semenov, Dynamics of Entangled Solutions of Associating Polymers, (2001) 1058–1068. <https://doi.org/10.1021/ma0013049>.
- [74] E. Volpert, J. Selb, F. Candau, Influence of the hydrophobe structure on composition, microstructure, and rheology in associating polyacrylamides prepared by micellar copolymerization, *Macromolecules*. 29 (1996) 1452–1463. <https://doi.org/10.1021/ma951178m>.
- [75] L. Bromberg, Scaling of rheological properties of hydrogels from associating polymers, *Macromolecules*. 31 (1998) 6148–6156. <https://doi.org/10.1021/ma980523f>.
- [76] L. Piculell, M. Egermayer, J. Sjöström, Rheology of mixed solutions of an associating polymer with a surfactant. Why are different surfactants different?, *Langmuir*. 19 (2003) 3643–3649. <https://doi.org/10.1021/la020912+>.
- [77] P.A. Hassan, S.J. Candau, F. Kern, C. Manohar, Rheology of wormlike micelles with varying hydrophobicity of the counterion, *Langmuir*. 14 (1998) 6025–6029. <https://doi.org/10.1021/la980335i>.
- [78] E.J. Regalado, J. Selb, F. Candau, Viscoelastic behavior of semidilute solutions of multisticker polymer chains, *Macromolecules*. 32 (1999) 8580–8588. <https://doi.org/10.1021/ma990999e>.
- [79] L. Leibler, M. Rubinstein, R.H. Colby, Dynamics of Reversible Networks, *Macromolecules*. 24 (1991) 4701–4707. <https://doi.org/10.1021/ma00016a034>.
- [80] P.-G. De Gennes, Scaling concepts in polymer physics, Cornell university press, 1979.
- [81] I. Noda, N. Kato, T. Kitano, M. Nagasawa, Noda\_1981, i (1981) 668–676.
- [82] F. Tanaka, S.F. Edwards, Viscoelastic Properties of Physically Cross-Linked Networks. Transient Network Theory, *Macromolecules*. 25 (1992) 1516–1523. <https://doi.org/10.1021/ma00031a024>.
- [83] P. Kujawa, A. Audibert-Hayet, J. Selb, F. Candau, Rheological properties of multisticker associative polyelectrolytes in semidilute aqueous solutions, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 42 (2004) 1640–1655. <https://doi.org/10.1002/polb.20030>.
- [84] R.J. English, H.S. Gulati, R.D. Jenkins, S.A. Khan, Solution rheology of a hydrophobically modified alkali-soluble associative polymer, *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. 41 (1997) 427–444.

- <https://doi.org/10.1122/1.550807>.
- [85] I. Couillet, T. Hughes, G. Maitland, F. Candau, Synergistic effects in aqueous solutions of mixed wormlike micelles and hydrophobically modified polymers, *Macromolecules*. 38 (2005) 5271–5282. <https://doi.org/10.1021/ma0501592>.
- [86] J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Ninham, Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers, *Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* 72 (1976) 1525–1568. <https://doi.org/10.1039/F29767201525>.
- [87] А. Русанов, А. Щёкин, Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ, *Химия*. 280 (1992) 272–278.
- [88] R. Nagarajan, Molecular Packing Parameter and Surfactant Self-Assembly : The Neglected Role of the Surfactant Tail, *Langmuir*. 18 (2002) 31–38.
- [89] Филиппова О Е, “Восприимчивые” полимерные гели, *Высокомолекулярное Соединение*, Серия С. 42 (2000) 2328–2352.
- [90] J.G. Weers, J.F. Rathman, F.U. Axe, C.A. Crichlow, L.D. Foland, D.R. Scheuing, R.J. Wiersema, A.G. Zielske, Effect of the Intramolecular Charge Separation Distance on the Solution Properties of Betaines and Sulfobetaines, *Langmuir*. 7 (1991) 854–867. <https://doi.org/10.1021/la00053a008>.
- [91] H. V. Tartar, A Theory of the structure of the micelles of normal paraffin chain salts in aqueous solution, *J. Phys. Chem.* 59 (1956) 1195–1199. <https://doi.org/10.1021/j150534a004>.
- [92] Z. Lin, J.J. Cai, L.E. Scriven, H.T. Davis, Spherical-to-Wormlike Micelle Transition in CTAB Solutions, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 5984–5993. <https://doi.org/10.1021/j100074a027>.
- [93] B.A. Schubert, E.W. Kaler, N.J. Wagner, The microstructure and rheology of mixed cationic/anionic wormlike micelles, *Langmuir*. 19 (2003) 4079–4089. <https://doi.org/10.1021/la020821c>.
- [94] A.G. Denkova, E. Mendes, M. Coppins, Kinetics and Mechanism of the Sphere-to-Rod Transition of Triblock Copolymer Micelles in Aqueous Solutions, (2009) 989–996.
- [95] S.R. Raghavan, H. Edlund, E.W. Kaler, Cloud-point phenomena in wormlike micellar systems containing cationic surfactant and salt, *Langmuir*. 18 (2002) 1056–1064. <https://doi.org/10.1021/la011148e>.
- [96] C. Oelschlaeger, M. Schopferer, F. Scheffold, N. Willenbacher, Linear-to-branched micelles transition: A rheometry and diffusing wave spectroscopy(DWS) study, *Langmuir*. 25 (2009) 716–723. <https://doi.org/10.1021/la802323x>.
- [97] R.G. Alargova, K.D. Danov, J.T. Petkov, P.A. Kralchevsky, G. Broze, Sphere-to-Rod Transition in the Shape of Anionic Surfactant Micelles Determined by Surface Tension Measurements, 7463 (1997) 5544–5551.

- [98] R. Oda, L. Bourdieu, M. Schmutz, Micelle to vesicle transition induced by cosurfactant: Rheological study and direct observations, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 5913–5916. <https://doi.org/10.1021/jp971545r>.
- [99] Z. Lin, Branched worm-like micelles and their networks, *Langmuir.* 12 (1996) 1729–1737. <https://doi.org/10.1021/la950570q>.
- [100] R. Kakehashi, G. Karlsson, M. Almgren, Stomatosomes, blastula vesicles and bilayer disks: Morphological richness of structures formed in dilute aqueous mixtures of a cationic and an anionic surfactant, *J. Colloid Interface Sci.* 331 (2009) 484–493. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.11.044>.
- [101] J. Oberdisse, O. Regev, G. Porte, Experimental Study of the Micelle-to-Vesicle Transition, 5647 (1998) 1102–1108. <https://doi.org/10.1021/jp972390q>.
- [102] L.J. Magid, The Surfactant-Polyelectrolyte Analogy, *J. Phys. Chem. B.* 5647 (1998) 4064–4074. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [103] C.A. Dreiss, Wormlike micelles: where do we stand? Recent developments , linear rheology and scattering techniques, *Soft Matter.* 3 (2007) 956–970. <https://doi.org/10.1039/b705775j>.
- [104] M.E. Cates, S.J. Candau, Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles, *J. Phys. Condens. Matter.* 2 (1990) 6869–6892. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/33/001>.
- [105] A.L. Kwiatkowski, V.S. Molchanov, O.E. Philippova, Polymer-like Wormlike Micelles of Ionic Surfactants: Structure and Rheological Properties, *Polym. Sci. - Ser. A.* 61 (2019) 215–225. <https://doi.org/10.1134/S0965545X19020081>.
- [106] S.R. Raghavan, E.W. Kaler, Highly viscoelastic wormlike micellar solutions formed by cationic surfactants with long unsaturated tails, *Langmuir.* 17 (2001) 300.
- [107] L.Y. Zakharova, E.A. Vasilieva, A.B. Mirgorodskaya, S. V Zakharov, R. V Pavlov, N.E. Kashapova, G.A. Gaynanova, Hydrotropes: Solubilization of nonpolar compounds and modification of surfactant solutions, *J. Mol. Liq.* 370 (2023) 120923. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120923>.
- [108] S.R. Raghavan, G. Fritz, E.W. Kaler, Wormlike micelles formed by synergistic self-assembly in mixtures of anionic and cationic surfactants, *Langmuir.* 18 (2002) 3797–3803. <https://doi.org/10.1021/la0115583>.
- [109] R. Kumar, G.C. Kalur, L. Ziserman, D. Danino, S.R. Raghavan, Wormlike Micelles of a C22-Tailed Zwitterionic Betaine Surfactant : From Viscoelastic Solutions to Elastic Gels, *Langmuir.* (2007) 12849–12856. <https://doi.org/10.1021/la7028559>.
- [110] S. Rózańska, Rheology of wormlike micelles in mixed solutions of cocoamidopropyl betaine and sodium dodecylbenzenesulfonate, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 482 (2015)

- 394–402. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.06.045>.
- [111] G. Porte, R. Gomati, E. Haitdmy, J. Appell, J. Marignan, Morphological Transformations of the Primary Surfactant Structures in Brine-Rich Mixtures of Ternary Systems (Surfactant/Alcohol/Brine), 1986.
- [112] T.J. Drye, M.E. Cates, Living networks: The role of cross-links in entangled surfactant solutions, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 1367–1375. <https://doi.org/10.1063/1.462172>.
- [113] S. Ghosh, D. Khatua, J. Dey, Interaction between zwitterionic and anionic surfactants: Spontaneous formation of zwitterionic vesicles, *Langmuir*. 27 (2011) 5184–5192. <https://doi.org/10.1021/la1040147>.
- [114] L. Li, Y. Yang, J. Dong, X. Li, Azobenzene dye induced micelle to vesicle transition in cationic surfactant aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 343 (2010) 504–509. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.11.056>.
- [115] F. Kern, R. Zana, S.J. Candau, Rheological Properties of Semidilute and Concentrated Aqueous Solutions of Cetyltrimethylammonium Chloride in the Presence of Sodium Salicylate and Sodium Chloride, *Langmuir*. 7 (1991) 1344–1351. <https://doi.org/10.1021/la00038a020>.
- [116] A. Khatory, F. Lequeux, F. Kern, S.J. Candau, Linear and Nonlinear Viscoelasticity of Semidilute Solutions of Wormlike Micelles at High Salt Content, *Langmuir*. 9 (1993) 1456–1464.
- [117] C. Oelschlaeger, P. Suwita, N. Willenbacher, Effect of counterion binding efficiency on structure and dynamics of wormlike micelles, *Langmuir*. 26 (2010) 7045–7053. <https://doi.org/10.1021/la9043705>.
- [118] V. Croce, T. Cosgrove, G. Maitland, T. Hughes, G. Karlsson, Rheology, Cryogenic Transmission Electron Spectroscopy, and Small-Angle Neutron Scattering of Highly Viscoelastic Wormlike Micellar Solutions, *Langmuir*. 19 (2003) 8536–8541.
- [119] V. Croce, T. Cosgrove, G. Maitland, T. Hughes, Rheology, Cryogenic Transmission Electron Spectroscopy, and Small-Angle Neutron Scattering of Highly Viscoelastic Wormlike Micellar Solutions, *Langmuir*. 19 (2003) 8536–8541. <https://doi.org/10.1021/la0345800>.
- [120] I. Couillet, T. Hughes, G. Maitland, S.J. Candau, Growth and Scission Energy of Wormlike Micelles Formed by A Cationic Surfactant with Long Unsaturated Tails, *Langmuir*. (2004) 9541–9550. <https://doi.org/10.1021/la049046m>.
- [121] A. Khatory, F. Kern, F. Lequeux, J. Appell, G. Porte, N. Morie, A. Ott, W. Urbach, Entangled versus Multiconnected Network of Wormlike Micelles, *Langmuir*. 9 (1993) 933–939. <https://doi.org/10.1021/la00028a010>.
- [122] F. Lequeux, Reptation of Connected Wormlike Micelles, *Eur. Lett.* 19 (1992) 675–681.
- [123] S.J. Candau, A. Khatory, F. Lequeux, F. Kern, Rheological behaviour of wormlike micelles:

- Effect of salt content, *J. Phys. IV*. 3 (1993) 197–209. <https://doi.org/10.1007/BF02462024>.
- [124] D. Danino, Y. Talmon, H. Levy, G. Beinert, R. Zana, Branched Threadlike Micelles in a Trimeric Surfactant, *Science* (80-. ). 269 (1995) 1420–1422.
- [125] S.R. Raghavan, E.W. Kaler, Highly viscoelastic wormlike micellar solutions formed by cationic surfactants with long unsaturated tails, *Langmuir*. (2001) 300–306. <https://doi.org/10.1021/la0007933>.
- [126] S.U. Egelhaaf, M. Müller, P. Schurtenberger, Size determination of polymer-like micelles using cryo-electron microscopy, *Langmuir*. 14 (1998) 147–150.
- [127] C. Sommer, J.S. Pedersen, S.U. Egelhaaf, L. Cannavacciuolo, J. Kohlbrecher, P. Schurtenberger, Wormlike Micelles as “Equilibrium Polyelectrolytes”: Light and Neutron Scattering Experiments, *Langmuir*. 18 (2002) 2495–2505. <https://doi.org/10.1021/la010214+>.
- [128] R. Granek, M.E. Cates, Stress relaxation in living polymers: Results from a Poisson renewal model, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 4758–4767. <https://doi.org/10.1063/1.462787>.
- [129] M.S. Turner, C. Marques, M.E. Cates, Dynamics of Wormlike Micelles: The “Bond-Interchange” Reaction Scheme, *Langmuir*. 9 (1993) 695–701. <https://doi.org/10.1021/la00027a015>.
- [130] M.E. Cates, S.M. Fielding, Rheology of giant micelles, *Adv. Phys.* 55 (2006) 799–879. <https://doi.org/10.1080/00018730601082029>.
- [131] A.Y. Grosberg, A.R. Khokhlov, J.N. Onuchic, Statistical Physics of Macromolecules, *Phys. Today*. 48 (1995) 92–93. <https://doi.org/10.1063/1.2808170>.
- [132] J.F. Berret, J. Appell, G. Porte, Linear Rheology of Entangled Wormlike Micelles, *Langmuir*. 9 (1993) 2851–2854. <https://doi.org/10.1021/la00035a021>.
- [133] T.M. Clausen, P.K. Vinson, J.R. Minter, H.T. Davis, Y. Talmon, W.G. Miller, Viscoelastic Micellar Solutions: Microscopy and Rheology, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 474–484.
- [134] F.C. MacKintosh, S.A. Safran, P.A. Pincus, Self-Assembly of Linear Aggregates: the Effect of Electrostatics on Growth, *Europhys. Lett.* 12 (1990) 697–702. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/12/8/005>.
- [135] S.J. Candau, R. Oda, Linear viscoelasticity of salt-free wormlike micellar solutions, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 183–185 (2001) 5–14. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00535-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00535-0).
- [136] F. Kern, F. Lequeux, R. Zana, S.J. Candau, Dynamical Properties of Salt-Free Viscoelastic Micellar Solutions, *Langmuir*. 10 (1994) 1714–1723. <https://doi.org/10.1021/la00018a018>.
- [137] M.E. Cates, Reptation of Living Polymers: Dynamics of Entangled Polymers in the Presence of Reversible Chain-Scission Reactions, *Macromolecules*. 20 (1987) 2289–2296.

- <https://doi.org/10.1021/ma00175a038>.
- [138] S.F. Edwards, M. Doi, Concentrated Polymer Systems, *Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* 74 (1978) 1818–1832.
- [139] P. Fischer, H. Rehage, Rheological master curves of viscoelastic surfactant solutions by varying the solvent viscosity and temperature, *Langmuir*. 13 (1997) 7012–7020.  
<https://doi.org/10.1021/la970571d>.
- [140] J.A. Shashkina, O.E. Philippova, Y.D. Zaroslov, A.R. Khokhlov, T.A. Pryakhina, I. V. Blagodatskikh, Rheology of viscoelastic solutions of cationic surfactant. Effect of added associating polymer, *Langmuir*. 21 (2005) 1524–1530. <https://doi.org/10.1021/la0482756>.
- [141] M.E. Cates, Flow behaviour of entangled surfactant micelles, *J. Phys. Condens. Matter*. 8 (1996) 9167–9176. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/8/47/006>.
- [142] J. Appell, G. Porte, A. Khatory, F. Kern, S. Candau, J. Appell, G. Porte, A. Khatory, F. Kern, S. Candau, Static and dynamic properties of a network of wormlike surfactant micelles ( cetylpyridinium chlorate in sodium chlorate brine ), *J. Phys. II*. 2 (1992) 1045–1052.  
<https://doi.org/10.1051/jp2:1992104>.
- [143] P. Pimenta, E.E. Pashkovski, Rheology of viscoelastic mixed surfactant solutions: Effect of scission on nonlinear flow and rheochaos, *Langmuir*. 22 (2006) 3980–3987.  
<https://doi.org/10.1021/la0519453>.
- [144] A.A. Ali, R. Makhloufi, Effect of organic salts on micellar growth and structure studied by rheology, *Colloid Polym. Sci.* 277 (1999) 270–275. <https://doi.org/10.1007/PL00013755>.
- [145] D.P. Acharya, K. Hattori, T. Sakai, H. Kunieda, Phase and Rheological Behavior of Salt-Free Alkyltrimethylammonium Bromide/ Alkanoyl-N-methylethanolamide/Water Systems, *Langmuir*. 19 (2003) 9173–9178. <https://doi.org/10.1021/la0348618>.
- [146] K. Haraguchi, H.J. Li, Mechanical properties and structure of polymer-clay nanocomposite gels with high clay content, *Macromolecules*. 39 (2006) 1898–1905.  
<https://doi.org/10.1021/ma052468y>.
- [147] W. Markgraf, R. Horn, S. Peth, An approach to rheometry in soil mechanics-Structural changes in bentonite, clayey and silty soils, *Soil Tillage Res.* 91 (2006) 1–14.  
<https://doi.org/10.1016/j.still.2006.01.007>.
- [148] A.Y. Malkin, A.I. Isayev, *Rheology: concepts, methods, and applications*, Elsevier, 2022.
- [149] F. Kern, P. Lemarchal, S.J. Candau, M.E. Cates, Rheological Properties of Semidilute and Concentrated Aqueous Solutions of Cetyltrimethylammonium Bromide in the Presence of Potassium Bromide, *Langmuir*. 8 (1992) 437–440. <https://doi.org/10.1021/la00089a018>.
- [150] W. Siriawatwechakul, T. LaFleur, R.K. Prud'homme, P. Sullivan, Effects of organic solvents on



- the scission energy of rodlike micelles, *Langmuir*. 20 (2004) 8970–8974.  
<https://doi.org/10.1021/la035853u>.
- [151] Д. Свергун, Л. Фейгин, Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние, Наука, Москва, 1988.
- [152] U. Menge, P. Lang, G.H. Findenegg, P. Strunz, Structural transition of oil-swollen cylindrical micelles of C12E5 in water studied by SANS, *J. Phys. Chem. B*. 107 (2003) 1316–1320.  
<https://doi.org/10.1021/jp021797e>.
- [153] R.D. Koehler, S.R. Raghavan, E.W. Kaler, Microstructure and Dynamics of Wormlike Micellar Solutions Formed by Mixing Cationic and Anionic Surfactants, *J. Phys. Chem. B*. (2000) 11035–11044.
- [154] W.R. Chen, P.D. Butler, L.J. Magid, Incorporating intermicellar interactions in the fitting of SANS data from cationic wormlike micelles, *Langmuir*. 22 (2006) 6539–6548.  
<https://doi.org/10.1021/la0530440>.
- [155] A. Hala, R.K. Heenan, A. Dreiss, Solubilization of Oils or Addition of Monoglycerides Drives the Formation of Wormlike Micelles with an Elliptical Cross-Section in Cholesterol-Based Surfactants : A Study by Rheology , SANS , and Cryo-TEM, (2011) 7480–7492.
- [156] L.L. Brasher, E.W. Kaler, A small-angle neutron scattering (SANS) contrast variation investigation of aggregate composition in catanionic surfactant mixtures, *Langmuir*. 12 (1996) 6270–6276. <https://doi.org/10.1021/la960493e>.
- [157] J.S. Pedersen, P. Schurtenberger, Cross-Section Structure of Cylindrical and Polymer-Like Micelles from Small-Angle Scattering Data. I. Test of Analysis Methods, *J. Appl. Crystallogr.* 29 PART 6 (1996) 646–661. <https://doi.org/10.1107/s0021889896006589>.
- [158] L. Arleth, M. Bergström, J.S. Pedersen, Small-angle neutron scattering study of the growth behavior, flexibility, and intermicellar interactions of wormlike SDS micelles in NaBr aqueous solutions, *Langmuir*. 18 (2002) 5343–5353. <https://doi.org/10.1021/la015693r>.
- [159] G. Jerke, J.S. Pedersen, S.U. Egelhaaf, P. Schurtenberger, Flexibility of charged and uncharged polymer-like micelles, *Langmuir*. 14 (1998) 6013–6024. <https://doi.org/10.1021/la980390r>.
- [160] B. Abécassis, F. Testard, L. Arleth, S. Hansen, I. Grillo, T. Zemb, Phase Behavior, Topology, and Growth of Neutral Catanionic Reverse Micelles, *Langmuir*. 22 (2006) 8017–8028.  
<https://doi.org/10.1021/la061465r>.
- [161] K.J. Mutent, J.S. Van Duijneveldt, J. Eastoe, I. Grillo, R.K. Heenan, Small-angle neutron scattering study of microemulsion-polymer mixtures in the protein limit, *Langmuir*. 24 (2008) 3053–3060. <https://doi.org/10.1021/la702913y>.
- [162] G.C. Kalur, S.R. Raghavan, Anionic wormlike micellar fluids that display cloud points:

- Rheology and phase behavior, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 8599–8604.  
<https://doi.org/10.1021/jp044102d>.
- [163] G.C. Kalur, B.D. Frounfelker, B.H. Cipriano, A.I. Norman, S.R. Raghavan, Viscosity Increase with Temperature in Cationic Surfactant Solutions Due to the Growth of Wormlike Micelles, *Langmuir*. 21 (2005) 10998–11004. <https://doi.org/10.1021/la052069w>.
- [164] D.J. Mitchell, B.W. Ninham, Micelles, vesicles and microemulsions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* 77 (1981) 601–629. <https://doi.org/10.1039/F29817700601>.
- [165] R. Zana, Dynamics of surfactant self-assemblies: Micelles, microemulsions, vesicles and lyotropic phases, 2005.
- [166] E.D. Goddard, Polymer/surfactant interaction: Interfacial aspects, *J. Colloid Interface Sci.* 256 (2002) 228–235. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8066>.
- [167] S. Zhou, B. Chu, Assembled materials: Polyelectrolyte-surfactant complexes, *Adv. Mater.* 12 (2000) 545–556. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200004\)12:8<545::AID-ADMA545>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:8<545::AID-ADMA545>3.0.CO;2-7).
- [168] I. Iliopoulos, T.K. Wang, R. Audebert, Viscometric Evidence of Interactions between Hydrophobically Modified Poly(sodium acrylate) and Sodium Dodecyl Sulfate, *Langmuir*. 7 (1991) 617–619. <https://doi.org/10.1021/la00052a003>.
- [169] R. Nagarajan, Thermodynamics of nonionic polymer—micelle association, *Colloids and Surfaces*. 13 (1985) 1–17. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(85\)80002-0](https://doi.org/10.1016/0166-6622(85)80002-0).
- [170] S. Panmai, R.K. Prud'homme, D.G. Peiffer, S. Jockusch, N.J. Turro, Interactions between hydrophobically modified polymers and surfactants: A fluorescence study, *Langmuir*. 18 (2002) 3860–3864. <https://doi.org/10.1021/la020165g>.
- [171] A. Hashidzume, M. Mizusaki, K. Yoda, Y. Morishima, Interaction of unimolecular micelles of hydrophobically-modified polyelectrolytes with nonionic/ionic mixed surfactant micelles, *Langmuir*. 15 (1999) 4276–4282. <https://doi.org/10.1021/la981193v>.
- [172] J.C. Brackman, J.B.F.N. Engberts, Influence of polymers on the micellization of cetyltrimethylammonium salts, *Langmuir*. 7 (1991) 2097–2102.  
<https://doi.org/10.1021/la00058a022>.
- [173] Z. Lin, C.D. Eads, Polymer-Induced Structural Transitions in Oleate Solutions: Microscopy, Rheology, and Nuclear Magnetic Resonance Studies, *Langmuir*. 13 (1997) 2647–2654.  
<https://doi.org/10.1021/la961004d>.
- [174] C. Flood, C.A. Dreiss, V. Croce, T. Cosgrove, G.G. Karlsson, Wormlike Micelles Mediated by Polyelectrolyte, *Langmuir*. 21 (2005) 7646–7652. <https://doi.org/10.1021/la050326r>.
- [175] X. Li, Z. Linj, J. Cai, H.T. Davis, Polymer-Induced Microstructural Transitions in Surfactant

- Solutions, (1995) 10865–10878.
- [176] T. Mehrian, A. de Keizer, A.J. Korteweg, J. Lyklema, Thermodynamics of adsorption of dodecylpyridinium chloride on Na-kaolinite, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 73 (1993) 133–143. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80012-4](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80012-4).
- [177] R. Bandyopadhyay, A.K. Sood, Effect of silica colloids on the rheology of viscoelastic gels formed by the surfactant cetyl trimethylammonium tosylate, *J. Colloid Interface Sci.* 283 (2005) 585–591. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.038>.
- [178] F. Nettesheim, M.W. Liberatore, T.K. Hodgdon, N.J. Wagner, E.W. Kaler, M. Vethamuthu, Influence of nanoparticle addition on the properties of wormlike micellar solutions, *Langmuir*. 24 (2008) 7718–7726. <https://doi.org/10.1021/la800271m>.
- [179] M.E. Helgeson, T.K. Hodgdon, E.W. Kaler, N.J. Wagner, M. Vethamuthu, K.P. Ananthapadmanabhan, Formation and Rheology of Viscoelastic "Double Networks" in Wormlike Micelle-Nanoparticle Mixtures, *Langmuir*. 26 (2010) 8049.
- [180] M.E. Helgeson, N.J. Wagner, Colloidal interactions mediated by end-adsorbing polymer-like micelles, *J. Chem. Phys.* 135 (2011) 084901. <https://doi.org/10.1063/1.3624754>.
- [181] C. Dai, Y. Zhang, M. Gao, Y. Li, W. Lv, X. Wang, Y. Wu, M. Zhao, The Study of a Novel Nanoparticle-Enhanced Wormlike Micellar System, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017) 0–6. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2198-2>.
- [182] M. Luo, Z. Jia, H. Sun, L. Liao, Q. Wen, Rheological behavior and microstructure of an anionic surfactant micelle solution with pyroelectric nanoparticle, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 395 (2012) 267–275. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.052>.
- [183] M.R. Gurluk, H.A. Nasr-El-Din, J.B. Crews, Enhancing the performance of viscoelastic surfactant fluids using nanoparticles, in: 75th Eur. Assoc. Geosci. Eng. Conf. Exhib. 2013 Inc. SPE Eur. 2013 Chang. Front., 2013: p. SPE 164900. <https://doi.org/10.2118/164900-ms>.
- [184] A.A. Omeiza, A. Bin Samsuri, Viscoelastic surfactants application in hydraulic fracturing, it's set back and mitigation - an overview, *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* 9 (2014) 25–29.
- [185] M.A. da Silva, V. Calabrese, J. Schmitt, K.M.Z. Hossain, S.J. Bryant, N. Mahmoudi, J.L. Scott, K.J. Edler, Impact of wormlike micelles on nano and macroscopic structure of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril hydrogels, *Soft Matter*. 16 (2020) 4887–4896. <https://doi.org/10.1039/d0sm00135j>.
- [186] Y. Yang, H. Zhang, H. Wang, J. Zhang, Y. Guo, B. Wei, Y. Wen, Pseudo-interpenetrating network viscoelastic surfactant fracturing fluid formed by surface-modified cellulose nanofibril and wormlike micelles, *J. Pet. Sci. Eng.* 208 (2022) 109608. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109608>.

- [187] M. Zhao, Z. Gao, C. Dai, Y. Zhang, X. Sun, M. Gao, Y. Huang, L. He, Y. Wu, Investigation of Active-Inactive Material Interdigitated Aggregates Formed by Wormlike Micelles and Cellulose Nanofiber, *J. Phys. Chem. B.* 122 (2018) 10371–10376. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06440>.
- [188] C.P. Zhang, H. Chen, J. Zhou, J.P. Zhou, P.G. Ranjith, Experimental study of the rheology of cellulose nanocrystals-enhanced C22-tailed zwitterionic wormlike micelles, *J. Mol. Liq.* 378 (2023) 121648. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121648>.
- [189] S. Ye, Z. Zhai, Z. Song, S. Shang, B. Song, Cellulose nanocrystals enhanced viscoelasticity and temperature-resistance of rosin-based wormlike micelles: Inducing the formation of hydrogels, *J. Mol. Liq.* 377 (2023) 121527. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121527>.
- [190] N. Vaidya, V. Lafitte, S. Makarychev-Mikhailov, M.K. Panga, C. Nwafor, B. Gadiyar, A Novel Viscoelastic Surfactant Fluid System Incorporating Nanochemistry for High-Temperature Gravel Packing Applications, in: *Pap. Present. SPE Int. Conf. Exhib. Form. Damage Control*. Lafayette, Louisiana, USA, Febr. 2018., 2018: p. SPE-189554-MS. <https://doi.org/10.2118/189554-MS>.
- [191] S.N. Shah, N.H. Shanker, C.C. Ogugbue, Future Challenges of Drilling Fluids and Their Rheological Measurements, *Am. Assoc. Drill. Eng. Fluids Conf. Exhib.* 10 (2010) 1–16.
- [192] W. Al-Sadat, M.S. Nasser, F. Chang, H.A. Nasr-El-Din, I.A. Hussein, Rheology of a viscoelastic zwitterionic surfactant used in acid stimulation: Effects of surfactant and electrolyte concentration, *J. Pet. Sci. Eng.* 124 (2014) 341–349. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.09.014>.
- [193] W. Kang, S.J. Mushi, H. Yang, P. Wang, X. Hou, Development of smart viscoelastic surfactants and its applications in fracturing fluid: A review, *J. Pet. Sci. Eng.* 190 (2020) 107107.
- [194] M. Samuel, R.J. Card, E.B. Nelson, J.E. Brown, P.S. Vinod, H.L. Temple, Q. Qu, D.K. Fu, Polymer-Free Fluid for Hydraulic Fracturing, in: *SPE Annu. Tech. Conf. Exhib.*, 1997. <https://doi.org/10.2118/38622-MS>.
- [195] S. Mihail, M. Lyubov, M. Denis, K. Polina, B. Sergei, F. Andrey, Applicability Assessment of Viscoelastic Surfactants and Synthetic Polymers as a Base of Hydraulic Fracturing Fluids, *Energies.* 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/en15082827>.
- [196] G.A. Al-Muntasheri, A Critical Review of Hydraulic Fracturing Fluids over the Last Decade, in: *Pap. Present. SPE West. North Am. Rocky Mt. Jt. Meet. Denver, Color.* April 2014., 2014: p. SPE-169552-MS. <https://doi.org/10.2118/169552-MS>.
- [197] K.A. Raj, A. Balikram, K. Ojha, Impact assessment of nanoparticles on microstructure and rheological behaviour of VES fracturing fluid formulated with mixed surfactant system, *J. Mol. Liq.* 345 (2022) 118241. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118241>.
- [198] Y. Zhang, C. Dai, Y. Qian, X. Fan, J. Jiang, Y. Wu, X. Wu, Y. Huang, M. Zhao, Rheological properties and formation dynamic filtration damage evaluation of a novel nanoparticle-enhanced

- VES fracturing system constructed with wormlike micelles, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 553 (2018) 244–252. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.05.065>.
- [199] W. Qin, L. Yue, G. Liang, G. Jiang, J. Yang, Y. Liu, Effect of multi-walled carbon nanotubes on linear viscoelastic behavior and microstructure of zwitterionic wormlike micelle at high temperature, *Chem. Eng. Res. Des.* 123 (2017) 14–22. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.04.027>.
- [200] M. Zhao, S. Liu, Y. Wu, R. Yan, Y. Li, X. Guo, Study on a Two-dimensional nanomaterial reinforced wormlike micellar system, *J. Mol. Liq.* 346 (2022) 118236. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118236>.
- [201] J.L. Lumley, Drag Reduction by Additives, *Annu. Rev. Fluid Mech.* 1 (1969) 367–384. <https://doi.org/10.1146/annurev.fl.01.010169.002055>.
- [202] G.D. Rose, K.L. Foster, Drag reduction and rheological properties of cationic viscoelastic surfactant formulations, *J. Nonnewton. Fluid Mech.* 31 (1989) 59–85. [https://doi.org/10.1016/0377-0257\(89\)80014-X](https://doi.org/10.1016/0377-0257(89)80014-X).
- [203] Y. Qi, J.L. Zakin, Chemical and rheological characterization of drag-reducing cationic surfactant systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 6326–6336. <https://doi.org/10.1021/ie0110484>.
- [204] Y. Qi, E. Kesselman, D.J. Hart, Y. Talmon, A. Mateo, J.L. Zakin, Comparison of oleyl and elaidyl isomer surfactant-counterion systems in drag reduction, rheological properties and nanostructure, *J. Colloid Interface Sci.* 354 (2011) 691–699. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.10.067>.
- [205] P.D. Butler, L.J. Magid, W.A. Hamilton, J.B. Hayter, B. Hammouda, P.J. Kreke, Kinetics of alignment and decay in a highly entangled transient threadlike micellar network studied by small-angle neutron scattering, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 442–445. <https://doi.org/10.1021/jp9522977>.
- [206] M. Takeda, T. Kusano, T. Matsunaga, H. Endo, M. Shibayama, T. Shikata, Rheo-SANS studies on shear-thickening/thinning in aqueous rodlike micellar solutions, *Langmuir*. 27 (2011) 1731–1738. <https://doi.org/10.1021/la104647u>.
- [207] F.C. Li, J.C. Yang, W.W. Zhou, Y.R. He, Y.M. Huang, B.C. Jiang, Experimental study on the characteristics of thermal conductivity and shear viscosity of viscoelastic-fluid-based nanofluids containing multiwalled carbon nanotubes, *Thermochim. Acta.* 556 (2013) 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.01.023>.
- [208] M. Luo, X. Si, M. Li, X. Jia, Y. Yang, Y. Zhan, Experimental Study on the Drag Reduction Performance of Clear Fracturing Fluid Using Wormlike Surfactant Micelles and Magnetic Nanoparticles under a Magnetic Field, *Nanomaterials*. 11 (2021) 885.

<https://doi.org/10.3390/nano11040885>.

- [209] L. García-Río, J.C. Mejuto, M. Pérez-Lorenzo, A. Rodríguez-Álvarez, P. Rodríguez-Dafonte, Influence of anionic surfactants on the electric percolation of AOT/isooctane/water microemulsions, *Langmuir*. 21 (2005) 6259–6264. <https://doi.org/10.1021/la0501987>.
- [210] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O'Connor, Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles, *Chem. Rev.* 104 (2004) 3893–3946. <https://doi.org/10.1021/cr030027b>.
- [211] V.K.N. Gupta, A. Mehra, R. Thaokar, Worm-like micelles as templates: Formation of anisotropic silver halide nanoparticles, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 393 (2012) 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.11.003>.
- [212] J. Zhao, Q. Hu, Y. Lei, C. Gao, P. Zhang, B. Zhou, G. Zhang, W. Song, X. Lou, X. Zhou, Facile synthesis of ultralong hydroxyapatite nanowires using wormlike micelles as soft templates, *CrystEngComm*. 23 (2021) 5498–5503. <https://doi.org/10.1039/d1ce00488c>.
- [213] Y. Qiao, Y. Lin, Y. Wang, Z. Li, J. Huang, Metal-Driven Viscoelastic Wormlike Micelle in Anionic / Zwitterionic Surfactant Systems and Template-Directed Synthesis of Dendritic Silver Nanostructures, 27 (2011) 1718–1723. <https://doi.org/10.1021/la104447d>.
- [214] A. Chhatre, S. Duttagupta, R. Thaokar, A. Mehra, Mechanism of Nanorod Formation by Wormlike Micelle-Assisted Assembly of Nanospheres, *Langmuir*. 31 (2015) 10524–10531. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02086>.
- [215] Y. Hu, J. Han, L. Ge, R. Guo, Viscoelastic wormlike micelles formed by ionic liquid-Type surfactant [C16imC8]Br towards template-Assisted synthesis of CdS quantum dots, *Soft Matter*. 14 (2018) 789–796. <https://doi.org/10.1039/c7sm02223a>.
- [216] P.A. Cornwell, A review of shampoo surfactant technology: consumer benefits, raw materials and recent developments, *Int. J. Cosmet. Sci.* 40 (2018) 16–30. <https://doi.org/10.1111/ics.12439>.
- [217] M.S. Lone, P.A. Bhat, R.A. Shah, O.A. Chat, A.A. Dar, A Green pH-switchable Amino Acid Based Smart Wormlike Micellar System for Efficient and Controlled Drug Delivery, *ChemistrySelect*. 2 (2017) 1144–1148. <https://doi.org/10.1002/slct.201601861>.
- [218] V.I. Yavrukova, G.M. Radulova, K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, H. Xu, Y.W. Ung, J.T. Petkov, Rheology of mixed solutions of sulfonated methyl esters and betaine in relation to the growth of giant micelles and shampoo applications, *Adv. Colloid Interface Sci.* 275 (2020) 1–46. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102062>.
- [219] N.C. Christov, N.D. Denkov, P.A. Kralchevsky, K.P. Ananthapadmanabhan, A. Lips, Synergistic sphere-to-rod micelle transition in mixed solutions of sodium dodecyl sulfate and cocoamidopropyl betaine, *Langmuir*. 20 (2004) 565–571. <https://doi.org/10.1021/la035717p>.

- [220] Z. Mitrinova, S. Tcholakova, N. Denkov, Control of surfactant solution rheology using medium-chain cosurfactants, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 537 (2018) 173–184. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.018>.
- [221] V.S. Molchanov, M.A. Efremova, A.S. Orekhov, N.A. Arkharova, A. V. Rogachev, O.E. Philippova, Soft nanocomposites based on nanoclay particles and mixed wormlike micelles of surfactants, *J. Mol. Liq.* 314 (2020) 113684. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113684>.
- [222] V.S. Molchanov, A.I. Kuklin, A.S. Orekhov, Networks of Micellar Chains with Nanoplates, *Polym. Sci. Ser. C.* 63 (2021) 170–180. <https://doi.org/10.1134/S1811238221020053>.
- [223] K.B. Shishkhanova, V.S. Molchanov, A.N. Baranov, E.P. Kharitonova, A.S. Orekhov, N.A. Arkharova, O.E. Philippova, A pH-triggered reinforcement of transient network of wormlike micelles by halloysite nanotubes of different charge, *J. Mol. Liq.* 370 (2023) 121032. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.121032>.
- [224] A. López-Galindo, C. Viseras, P. Cerezo, Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products, *Appl. Clay Sci.* 36 (2007) 51–63. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.06.016>.
- [225] H. Grasdalen, High-field, <sup>1</sup>H-n.m.r. spectroscopy of alginate: sequential structure and linkage conformations, *Carbohydr. Res.* 118 (1983) 255–260. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(83\)88053-7](https://doi.org/10.1016/0008-6215(83)88053-7).
- [226] M. Rinaudo, On the abnormal exponents  $\alpha_n$  and  $\alpha_D$  chain polysaccharides, *Polym. Bull.* (1992) 585–589. <https://doi.org/10.1007/BF00300608>.
- [227] Y.A. Shashkina, Y.D. Zaroslov, V.A. Smirnov, O.E. Philippova, A.R. Khokhlov, T.A. Pryakhina, N.A. Churochkina, Hydrophobic aggregation in aqueous solutions of hydrophobically modified polyacrylamide in the vicinity of overlap concentration, *Polymer (Guildf)*. 44 (2003) 2289–2293. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00043-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00043-0).
- [228] I. V Blagodatskikh, O. V Vasil'eva, E.M. Ivanova, S. V Bykov, N.A. Churochkina, T.A. Pryakhina, V.A. Smirnov, O.E. Philippova, A.R. Khokhlov, New approach to the molecular characterization of hydrophobically modified polyacrylamide, *Polymer (Guildf)*. 45 (2004) 5897–5904. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.06.040>.
- [229] P. Sikorski, R. Hori, M. Wada, Revisit of  $\alpha$ -Chitin Crystal Structure Using High Resolution X-ray Diffraction Data, *Biomacromolecules*. 10 (2009) 1100–1105. <https://doi.org/10.1021/bm801251e>.
- [230] P.L. Chee, T. Sathasivam, Y.C. Tan, W. Wu, Y. Leow, Q.R.T. Lim, P.Y.M. Yew, Q. Zhu, D. Kai, Nanochitin for sustainable and advanced manufacturing, *Nanoscale*. 16 (2024) 3269–3292. <https://doi.org/10.1039/d3nr05533g>.

- [231] J. Li, J.F. Revol, R.H. Marchessault, Rheological properties of aqueous suspensions of chitin crystallites, *J. Colloid Interface Sci.* 183 (1996) 365–373. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0558>.
- [232] B.D. Chin, J.H. Park, M.H. Kwon, O.O. Park, Rheological properties and dispersion stability of magnetorheological (MR) suspensions, *Rheol. Acta.* 40 (2001) 211–219. <https://doi.org/10.1007/s003970000150>.
- [233] D.L. Leslie-Pelecky, R.D. Rieke, Magnetic properties of nanostructured materials, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1770–1783. <https://doi.org/10.1021/cm960077f>.
- [234] D.J. Dunlop, Coercive forces and coercivity spectra of submicron magnetites, *Earth Planet. Sci. Lett.* 78 (1986) 288–295. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(86\)90068-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(86)90068-3).
- [235] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R.N. Muller, Magnetic Iron Oxide Nanoparticles : Synthesis , Stabilization , Vectorization , Physicochemical Characterizations , and Biological Applications, *Chem. Rev.* 108 (2008) 2064–2110.
- [236] V.A. Pletneva, V.S. Molchanov, O.E. Philippova, Viscoelasticity of smart fluids based on wormlike surfactant micelles and oppositely charged magnetic particles, *Langmuir.* 31 (2015) 110–119. <https://doi.org/10.1021/la504399e>.
- [237] M. Massaro, R. Noto, S. Riela, *Clay Minerals, Molecules.* 25 (2020) 4863. <https://doi.org/10.3390/molecules25204863>.
- [238] P. Yuan, D. Tan, F. Annabi-bergaya, Applied Clay Science Properties and applications of halloysite nanotubes : recent research advances and future prospects, *Appl. Clay Sci.* 112–113 (2015) 75–93. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.001>.
- [239] R. Tayebee, V. Mazrui, Acid-thermal Activated Nanobentonite as an Economic Industrial Adsorbent for Malachite Green from Aqueous Solutions . Optimization , Isotherm , and Thermodynamic Studies, *J. Water Environ. Nanotechnol.* 3 (2018) 40–50. <https://doi.org/10.22090/jwent.2018.01.004>.
- [240] M.H. Baik, S.Y. Lee, Colloidal stability of bentonite clay considering surface charge properties as a function of pH and ionic strength, *J. Ind. Eng. Chem.* 16 (2010) 837–841. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.05.002>.
- [241] M. Yao, X. Zhang, L. Lei, Removal of reactive blue 13 from dyeing wastewater by self-assembled organobentonite in a one-step process, *J. Chem. Eng. Data.* 57 (2012) 1915–1922. <https://doi.org/10.1021/je300216e>.
- [242] M.T. López-López, L. Rodríguez-Arco, A. Zubarev, L. Iskakova, J.D.G. Durán, Effect of gap thickness on the viscoelasticity of magnetorheological fluids, *J. Appl. Phys.* 108 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3498804>.
- [243] M.T. López-López, A. Gómez-Ramírez, L. Rodríguez-Arco, J.D.G. Durán, L. Iskakova, A.



- Zubarev, Colloids on the frontier of ferrofluids. Rheological properties, *Langmuir*. 28 (2012) 6232–6245. <https://doi.org/10.1021/la204112w>.
- [244] A.I. Kuklin, A. V. Rogachev, D. V. Soloviov, O.I. Ivankov, Y.S. Kovalev, P.K. Utrobin, S.A. Kutuzov, A.G. Soloviev, M.I. Rulev, V.I. Gordeliy, Neutronographic investigations of supramolecular structures on upgraded small-angle spectrometer YuMO, *J. Phys. Conf. Ser.* 848 (2017) 012010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012010>.
- [245] A.S. Andreeva, O.E. Philippova, A.R. Khokhlov, A.K. Islamov, A.I. Kuklin, Effect of the Mobility of Charged Units on the Microphase Separation in Amphiphilic Polyelectrolyte Hydrogels, *Langmuir*. 21 (2005) 1216–1222. <https://doi.org/10.1021/la0478999>.
- [246] T.N. Murugova, A. V. Vlasov, O.I. Ivankov, A. V. Rogachev, Y.L. Ryzhykau, D. V. Soloviov, A. Zhigunov, E. V. Zinovev, Y.S. Kovalev, A. Round, V.I. Gordeliy, A.I. Kuklin, Low resolution structural studies of apoferritin via SANS and SAXS: The effect of concentration, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 17 (2015) 1397–1402.
- [247] C. V Iancu, W.F. Tivol, J.B. Schooler, D.P. Dias, G.P. Henderson, G.E. Murphy, E.R. Wright, Z. Li, Z. Yu, A. Briegel, L. Gan, Y. He, G.J. Jensen, Electron cryotomography sample preparation using the Vitrobot, *Nat. Protoc.* 1 (2007) 2813–2819. <https://doi.org/10.1038/nprot.2006.432>.
- [248] W. Hao, Y.M. Chesnokov, V.S. Molchanov, P.R. Podlesnyi, A.I. Kuklin, V. V. Skoi, O.E. Philippova, Cryo-electron tomography study of the evolution of wormlike micelles to saturated networks and perforated vesicles, *J. Colloid Interface Sci.* 672 (2024) 431–445. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.06.011>.
- [249] G. Cavallaro, G. Lazzara, S. Milioto, Exploiting the colloidal stability and solubilization ability of clay nanotubes/ionic surfactant hybrid nanomaterials, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 21932–21938. <https://doi.org/10.1021/jp307961q>.
- [250] M.A. Heinrich, W. Liu, A. Jimenez, J. Yang, A. Akpek, X. Liu, Q. Pi, X. Mu, N. Hu, R.M. Schiffelers, J. Prakash, 3D Bioprinting : from Benches to Translational Applications, 1805510 (2019) 1–47. <https://doi.org/10.1002/sml.201805510>.
- [251] a Chow, a Keller, a J. Muller, T. Avenue, R. November, Entanglements in Polymer Solutions under Elongational Flow:, *Macromolecules*. 21 (1988) 250–256.
- [252] A. Doderio, S. Vicini, M. Alloisio, M. Castellano, Sodium alginate solutions: correlation between rheological properties and spinnability, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 8034–8046. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03446-3>.
- [253] A. Haug, S.E. Rasmussen, R.C. Sheppard, W.G. Terry, B. Sjöberg, J. Toft, Dissociation of alginic acid., *Acta Chem. Scand.* 15 (1961) 950–952. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.15-0950>.

- [254] G.S. Manning, Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions I. Colligative properties, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 924–933. <https://doi.org/10.1063/1.1672157>.
- [255] B. Lecouvet, M. Sclavons, S. Bourbigot, C. Bailly, Towards scalable production of polyamide 12/halloysite nanocomposites via water-assisted extrusion: mechanical modeling, thermal and fire properties, *Polym. Adv. Technol.* 25 (2014) 137–151. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pat.3215>.
- [256] M. Du, B. Guo, D. Jia, Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review, *Polym. Int.* 59 (2010) 574–582. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pi.2754>.
- [257] G. Duan, S. Jiang, V. Jérôme, J.H. Wendorff, A. Fathi, J. Uhm, V. Altstädt, M. Herling, J. Breu, R. Freitag, S. Agarwal, A. Greiner, Ultralight , soft polymer sponges by self-assembly of short electrospun fibers in colloidal dispersions, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 1–7. <https://doi.org/10.1002/adfm.201500001>.
- [258] Y. Zare, K.Y. Rhee, A model for tensile modulus of halloysite-nanotube-based samples assuming the distribution and networking of both nanoparticles and interphase zone after mechanical percolation, *Mech. Adv. Mater. Struct.* (2021) 1–10. <https://doi.org/10.1080/15376494.2021.1962457>.
- [259] P.R. Chang, Y. Xie, D. Wu, X. Ma, Amylose wrapped halloysite nanotubes, *Carbohydr. Polym.* 84 (2011) 1426–1429. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.038>.
- [260] V. Bertolino, G. Cavallaro, G. Lazzara, S. Milioto, F. Parisi, Biopolymer-targeted adsorption onto halloysite nanotubes in aqueous media, *Langmuir*. 33 (2017) 3317–3323. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00600>.
- [261] M. Liu, Z. Huo, T. Liu, Y. Shen, R. He, C. Zhou, Self-assembling halloysite nanotubes into concentric Ring patterns in a sphere-on-flat geometry, *Langmuir*. 33 (2017) 3088–3098. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b04460>.
- [262] G. Cavallaro, L. Chiappisi, M. Gradzielski, G. Lazzara, Effect of the supramolecular interactions on the nanostructure of halloysite/biopolymer hybrids: a comprehensive study by SANS, fluorescence correlation spectroscopy and electric birefringence, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 8193–8202. <https://doi.org/10.1039/D0CP01076F>.
- [263] D. Murdzheva, P. Denev, Chemical modification of alginic acid by ultrasonic irradiation, *Acta Sci. Nat.* 3 (2016) 13–18. <https://doi.org/doi:10.1515/asn-2016-0002>.
- [264] G. Cavallaro, G. Lazzara, S. Milioto, F. Parisi, V. Evtugyn, E. Rozhina, R. Fakhrullin, Nanohydrogel formation within the halloysite lumen for triggered and sustained release, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 8265–8273. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b19361>.
- [265] G.B. Demirel, T. Caykara, M. Demiray, M. Gürü, Effect of pore-forming agent type on

- swelling properties of macroporous poly(N-[3-(dimethylaminopropyl)]-methacrylamide-co-acrylamide) hydrogels, *J. Macromol. Sci. Part A*. 46 (2008) 58–64.  
<https://doi.org/10.1080/10601320802515316>.
- [266] B. Huang, M. Liu, Z. Long, Y. Shen, C. Zhou, Effects of halloysite nanotubes on physical properties and cytocompatibility of alginate composite hydrogels., *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.* 70 (2017) 303–310. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.09.001>.
- [267] L. Lisuzzo, G. Cavallaro, P. Pasbakhsh, S. Milioto, G. Lazzara, Why does vacuum drive to the loading of halloysite nanotubes ? The key role of water confinement, *J. Colloid Interface Sci.* 547 (2019) 361–369. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.012>.
- [268] Y. Lvov, W. Wang, L. Zhang, R. Fakhrullin, Halloysite clay nanotubes for loading and sustained release of functional compounds, *Adv. Mater.* 28 (2016) 1227–1250.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201502341>.
- [269] M. Liu, L. Dai, H. Shi, S. Xiong, C. Zhou, In vitro evaluation of alginate/halloysite nanotube composite scaffolds for tissue engineering., *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.* 49 (2015) 700–712. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.037>.
- [270] G. Cavallaro, L. Chiappisi, P. Pasbakhsh, M. Gradzielski, G. Lazzara, A structural comparison of halloysite nanotubes of different origin by small-angle neutron scattering (SANS) and electric birefringence, *Appl. Clay Sci.* 160 (2018) 71–80.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.044>.
- [271] C.W. Peak, J. Stein, K.A. Gold, A.K. Gaharwar, Nanoengineered Colloidal Inks for 3D Bioprinting, *Langmuir*. 34 (2018) 917–925. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02540>.
- [272] A.Y. Malkin, A.I. Isayev, *Rheology: Concepts, Methods, and Applications*, 3th ed., Toronto, 2017.
- [273] L. Zhou, J. Fu, Y. He, A review of 3D printing technologies for soft polymer materials, *Adv. Funct. Mater.* 30 (2020) 2000187. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000187>.
- [274] G.C. Porter, D.R. Schwass, G.R. Tompkins, S.K.R. Bobbala, N.J. Medlicott, C.J. Meledandri, AgNP/Alginate nanocomposite hydrogel for antimicrobial and antibiofilm applications, *Carbohydr. Polym.* 251 (2021) 117017. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117017>.
- [275] Y. Jin, W. Chai, Y. Huang, Printability study of hydrogel solution extrusion in nanoclay yield-stress bath during printing-then-gelation biofabrication, *Mater. Sci. Eng. C*. 80 (2017) 313–325.  
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.144>.
- [276] R. Hernández, J. Sacristán, C. Mijangos, Sol/gel transition of aqueous alginate solutions induced by Fe<sup>2+</sup> cations, *Macromol. Chem. Phys.* 211 (2010) 1254–1260.  
<https://doi.org/10.1002/macp.200900691>.

- [277] G. Turco, I. Donati, M. Grassi, G. Marchioli, R. Lapasin, S. Paoletti, Mechanical spectroscopy and relaxometry on alginate hydrogels: A comparative analysis for structural characterization and network mesh size determination, *Biomacromolecules*. 12 (2011) 1272–1282. <https://doi.org/10.1021/bm101556m>.
- [278] A. Mourchid, E. Lécolier, H. Van Damme, P. Levitz, On viscoelastic, birefringent, and swelling properties of laponite clay suspensions: Revisited phase diagram, *Langmuir*. 14 (1998) 4718–4723. <https://doi.org/10.1021/la980117p>.
- [279] E. Paineau, L.J. Michot, I. Bihannic, C. Baravian, Aqueous suspensions of natural swelling clay minerals. 2. Rheological characterization, *Langmuir*. 27 (2011) 7806–7819. <https://doi.org/10.1021/la2001267>.
- [280] M. Youssry, D. Guyomard, B. Lestriez, Suspensions of carbon nanofibers in organic medium: rheo-electrical properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 32316–32327. <https://doi.org/10.1039/C5CP06303E>.
- [281] Y. Heo, R.G. Larson, Universal scaling of linear and nonlinear rheological properties of semidilute and concentrated polymer solutions, *Macromolecules*. 41 (2008) 8903–8915. <https://doi.org/10.1021/ma800521g>.
- [282] C.G. Lopez, L. Voleske, W. Richtering, Scaling laws of entangled polysaccharides, *Carbohydr. Polym.* 234 (2020) 115886. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115886>.
- [283] D. Wu, Y. Yu, J. Tan, L. Huang, B. Luo, L. Lu, C. Zhou, 3D bioprinting of gellan gum and poly (ethylene glycol) diacrylate based hydrogels to produce human-scale constructs with high-fidelity, *Mater. Des.* 160 (2018) 486–495. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.09.040>.
- [284] Е.А. Кирсанов, В.Н. Матвеев, Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем: структурный подход, ТЕХНОСФЕРА, Москва, 2016.
- [285] C. DeArmitt, R. Rethon, Particulate Fillers, Selection, and Use in Polymer Composites BT - Encyclopedia of Polymers and Composites, in: S. Palsule (Ed.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014: pp. 1–19. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-37179-0\\_1-1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-37179-0_1-1).
- [286] V.S. Molchanov, V.A. Pletneva, I.A. Klepikov, I. V Razumovskaya, O.E. Philippova, Soft magnetic nanocomposites based on adaptive matrix of wormlike surfactant micelles, *RSC Adv.* 8 (2018) 11589–11597. <https://doi.org/10.1039/C8RA01014E>.
- [287] B. Pukánszky, Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites, *Composites*. 21 (1990) 255–262. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-4361\(90\)90240-W](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-4361(90)90240-W).
- [288] N.M. Gasbarro, M.J. Solomon, Yield stress and rheology of a self-associating chitosan solution, *Rheol. Acta*. 58 (2019) 729–739. <https://doi.org/10.1007/s00397-019-01173-9>.

- [289] J.-M. Piau, M. Dorget, J.-F. Palierne, A. Pouchelon, Shear elasticity and yield stress of silica–silicone physical gels: Fractal approach, *J. Rheol.* (N. Y. N. Y). 43 (1999) 305–314.  
<https://doi.org/10.1122/1.550989>.
- [290] А.Я. Малкин, В.Г. Куличихин, Структура И Реологические Свойства Высококонцентрированных Эмульсий. Современный Взгляд, *Успехи Химии*. 84 (2015) 803–825.  
[https://www.uspkhim.ru/php/paper\\_rus.phtml?journal\\_id=rc&paper\\_id=4499%0Ahttps://doi.org/10.1070/RCR4499](https://www.uspkhim.ru/php/paper_rus.phtml?journal_id=rc&paper_id=4499%0Ahttps://doi.org/10.1070/RCR4499).
- [291] M. Di Giuseppe, N. Law, B. Webb, R.A. Macrae, T.B. Sercombe, R.J. Dilley, B.J. Doyle, L.J. Liew, Mechanical behaviour of alginate-gelatin hydrogels for 3D bioprinting, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 79 (2018) 150–157. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.12.018>.
- [292] A. Serafin, C. Murphy, M.C. Rubio, M.N. Collins, Printable alginate/gelatin hydrogel reinforced with carbon nanofibers as electrically conductive scaffolds for tissue engineering, *Mater. Sci. Eng. C*. 122 (2021) 111927. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.111927>.
- [293] S. Murab, A. Gupta, M.K. Włodarczyk-Biegun, A. Kumar, P. van Rijn, P. Whitlock, S.S. Han, G. Agrawal, Alginate based hydrogel inks for 3D bioprinting of engineered orthopedic tissues, *Carbohydr. Polym.* 296 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119964>.
- [294] R.A. Rezende, P.J. Bártolo, A. Mendes, R.M. Filho, Rheological behavior of alginate solutions for biomanufacturing, *J. Appl. Polym. Sci.* 113 (2009) 3866–3871.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.30170>.
- [295] X. Liu, L. Qian, T. Shu, Z. Tong, Rheology characterization of sol-gel transition in aqueous alginate solutions induced by calcium cations through in situ release, *Polymer (Guildf)*. 44 (2002) 407–412. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00771-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00771-1).
- [296] Y. Yuguchi, A. Hasegawa, A.M. Padoł, K.I. Draget, B.T. Stokke, Local structure of Ca<sup>2+</sup> induced hydrogels of alginate–oligoguluronate blends determined by small-angle-X-ray scattering, *Carbohydr. Polym.* 152 (2016) 532–540. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.020>.
- [297] Y. Fang, S. Al-Assaf, G.O. Phillips, K. Nishinari, T. Funami, P.A. Williams, A. Li, Multiple steps and critical behaviors of the binding of calcium to alginate, *J. Phys. Chem. B*. 111 (2007) 2456–2462. <https://doi.org/10.1021/jp0689870>.
- [298] J.H. Mu, G.Z. Li, Z.W. Wang, Effect of surfactant concentration on the formation and viscoelasticity of anionic wormlike micelle by the methods of rheology and freeze-fracture TEM, *Rheol. Acta*. 41 (2002) 493–499. <https://doi.org/10.1007/s00397-002-0246-y>.
- [299] P.A. Hassan, S.R. Raghavan, E.W. Kaler, Microstructural Changes in SDS Micelles Induced by Hydrotropic Salt, *Langmuir*. 18 (2002) 2543–2548. <https://doi.org/10.1021/la011435i>.

- [300] D.P. Cistola, D. Atkinson, J.A. Hamilton, D.M. Small, Phase behavior and bilayer properties of fatty acids: hydrated 1:1 acid-soaps, *Biochemistry*. 25 (1986) 2804–2812.  
<https://doi.org/10.1021/bi00358a011>.
- [301] K. Kuperkar, L. Abezgauz, D. Danino, G. Verma, P.A. Hassan, V.K. Aswal, D. Varade, P. Bahadur, Viscoelastic micellar water/CTAB/NaNO<sub>3</sub> solutions: Rheology, SANS and cryo-TEM analysis, *J. Colloid Interface Sci.* 323 (2008) 403–409. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.040>.
- [302] V. Croce, T. Cosgrove, A. Dreiss, S. King, G. Maitland, T. Hughes, Giant Micellar Worms under Shear : A Rheological Study Using SANS, *Langmuir*. 21 (2005) 6762–6768.  
<https://doi.org/10.1021/la0479410>.
- [303] M. Almgren, K. Edwards, G. Karlsson, Cryo transmission electron microscopy of liposomes and related structures, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 174 (2000) 3–21.  
[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00516-1](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00516-1).
- [304] J. Wang, Y. Feng, N.R. Agrawal, S.R. Raghavan, Wormlike micelles versus water-soluble polymers as rheology-modifiers: Similarities and differences, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 24458–24466. <https://doi.org/10.1039/c7cp04962e>.
- [305] Turner M S, Cates M E, Linear Viscoelasticity, *Langmuir*. 7 (1991) 1590–1594.  
<https://doi.org/10.1201/9781420018271-14>.
- [306] I.A. Kadoma, J.W. Van Egmond, Structural transitions in wormlike micelles, 12 (1997) 1–12.
- [307] V.M. Garamus, J.S. Pedersen, H. Kawasaki, H. Maeda, Scattering from polymerlike micelles of TDAO in salt/water solutions at semidilute concentrations, *Langmuir*. 16 (2000) 6431–6437.  
<https://doi.org/10.1021/la000085h>.
- [308] V.K. Aswal, P.S. Goyal, P. Thiyagarajan, Small-angle neutron-scattering and viscosity studies of CTAB/NaSal viscoelastic micellar solutions, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 2469–2473.  
<https://doi.org/10.1021/jp980181f>.
- [309] L. Arleth, R. Bauer, L.H. Øgdenal, S.U. Egelhaaf, P. Schurtenberger, J.S. Pedersen, Growth behavior of mixed wormlike micelles: A small-angle scattering study of the lecithin-bile salt system, *Langmuir*. 19 (2003) 4096–4104. <https://doi.org/10.1021/la026808+>.
- [310] A. V Shibaev, M. V Tamm, V.S. Molchanov, A. V Rogachev, A.I. Kuklin, E.E. Dormidontova, O.E. Philippova, How a Viscoelastic Solution of Wormlike Micelles Transforms into a Microemulsion upon Absorption of Hydrocarbon: New Insight, *Langmuir*. 30 (2014) 3705–3714.  
<https://doi.org/10.1021/la500484e>.
- [311] F.B. Bombelli, D. Berti, U. Keiderling, P. Baglioni, Giant Polymerlike Micelles Formed by Nucleoside-Functionalized Lipids, *J. Phys. Chem B.* 106 (2002) 11613–11621.
- [312] L.J. Magid, The Surfactant - Polyelectrolyte Analogy, *J. Phys. Chem. B.* 5647 (1998) 4064–

4074. <https://doi.org/10.1021/jp9730961>.
- [313] C. Oelschlaeger, G. Waton, S.J. Candau, Rheological behavior of locally cylindrical micelles in relation to their overall morphology, *Langmuir*. 19 (2003) 10495–10500. <https://doi.org/10.1021/la035082u>.
- [314] J.F.A. Soltero, J.E. Puig, Rheology of the Cetyltrimethylammonium Tosilate - Water, 7463 (1996) 2654–2662.
- [315] S. Kefi, J. Lee, T.L. Pope, P. Sullivan, E. Nelson, A.N. Hernandez, T. Olsen, M. Parlar, B. Powers, A. Roy, A. Wilson, A. Twynam, Expanding applications for viscoelastic surfactants, *Oilf. Rev.* 16 (2004) 10–23.
- [316] А.Г. Соловьев, А.В. Стадник, А.Х. Исламов, Куклин А.И., Фиттер. Пакет для аппроксимации экспериментальных данных спектрометра ЮМО теоретическими форм-факторами, 2003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012020>.
- [317] S. Kumar, D. Bansal, Kabir-Ud-Din, Micellar growth in the presence of salts and aromatic hydrocarbons: Influence of the nature of the salt, *Langmuir*. 15 (1999) 4960–4965. <https://doi.org/10.1021/la980026s>.
- [318] E. Buhler, F. Boué, Chain Persistence Length and Structure in Hyaluronan Solutions: Ionic Strength Dependence for a Model Semirigid Polyelectrolyte, *Macromolecules*. 37 (2004) 1600–1610. <https://doi.org/10.1021/ma0215520>.
- [319] N. Gaillard, A. Thomas, C. Favero, Novel associative acrylamide-based polymers for proppant transport in hydraulic fracturing fluids, *Proc. - SPE Int. Symp. Oilf. Chem.* 1 (2013) 324–334. <https://doi.org/10.2118/164072-ms>.
- [320] Y. Zhang, P. An, X. Liu, A “worm”-containing viscoelastic fluid based on single amine oxide surfactant with an unsaturated C22-tail, *RSC Adv.* 5 (2015) 19135–19144. <https://doi.org/10.1039/c4ra16772d>.
- [321] A.G. Zilman, S.A. Safran, Role of cross-links in bundle formation, phase separation and gelation of long filaments, *Europhys. Lett.* 63 (2003) 139–145. <https://doi.org/10.1209/epl/i2003-00489-5>.
- [322] C. Tsitsilianis, I. Iliopoulos, Viscoelastic properties of physical gels formed by associative telechelic polyelectrolytes in aqueous media, *Macromolecules*. 35 (2002) 3662–3667. <https://doi.org/10.1021/ma011391k>.
- [323] M.R. Caputo, J. Selb, F. Candau, Effect of temperature on the viscoelastic behaviour of entangled solutions of multisticker associating polyacrylamides, *Polymer (Guildf)*. 45 (2004) 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.11.010>.
- [324] J.H. Lee, J.P. Gustin, T. Chen, G.F. Payne, S.R. Raghavan, Vesicle-biopolymer gels: Networks

- of surfactant vesicles connected by associating biopolymers, *Langmuir*. 21 (2005) 26–33.  
<https://doi.org/10.1021/la048194>.
- [325] J.B. Crews, A.M. Gomaa, Nanoparticle-associated surfactant micellar fluids: An alternative to crosslinked polymer systems, *Soc. Pet. Eng. - SPE Int. Oilf. Nanotechnol. Conf.* 2012. i (2012) 357–367. <https://doi.org/10.2118/157055-ms>.
- [326] E.S. Boek, A. Jusufi, H. Löwen, G.C. Maitland, Molecular design of responsive fluids: Molecular dynamics studies of viscoelastic surfactant solutions, *J. Phys. Condens. Matter*. 14 (2002) 9413–9430. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/40/326>.
- [327] A.L. Kwiatkowski, V.S. Molchanov, A.S. Orekhov, A.L. Vasiliev, O.E. Philippova, Impact of salt co- and counterions on rheological properties and structure of wormlike micellar solutions, *J. Phys. Chem. B*. 120 (2016) 2547–12556. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09817>.
- [328] J.T. Padding, E.S. Boek, W.J. Briels, Dynamics and rheology of wormlike micelles emerging from particulate computer simulations, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 074903.  
<https://doi.org/10.1063/1.2970934>.
- [329] L. Ziserman, L. Abezgauz, O. Ramon, S.R. Raghavan, D. Danino, Origins of the Viscosity Peak in Wormlike Micellar Solutions . 1 . Mixed Catanionic Surfactants . A Cryo-Transmission Electron Microscopy Study, *Langmuir*. 578 (2009) 10483–10489.  
<https://doi.org/10.1021/la901189k>.
- [330] T. Odijk, Growth of linear charged micelles, *Biophys. Chem.* 41 (1991) 23–29.  
[https://doi.org/10.1016/0301-4622\(91\)87206-K](https://doi.org/10.1016/0301-4622(91)87206-K).
- [331] G. Petekidis, L.A. Galloway, S.U. Egelhaaf, M.E. Cates, W.C.K. Poon, Mixtures of Colloids and Wormlike Micelles : Phase Behavior and Kinetics, (2002) 4248–4257.
- [332] A.B. Jódar-Reyes, A. Martín-Rodríguez, J.L. Ortega-Vinuesa, Effect of the ionic surfactant concentration on the stabilization/destabilization of polystyrene colloidal particles, *J. Colloid Interface Sci.* 298 (2006) 248–257. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.12.035>.
- [333] A.B. Jodar-Reyes, F.A.M. Leermakers, Can Linear Micelles Bridge between Two Surfaces ?, *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 18415–18423.
- [334] A. Hajdú, E. Tombácz, E. Illés, D. Bica, L. Vékás, Magnetite Nanoparticles Stabilized Under Physiological Conditions for Biomedical Application, in: Z.D. Hórvölgyi, É. Kiss (Eds.), *Colloids Nano- Biotechnol.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008: pp. 29–37.
- [335] J.M. Ginder, L.C. Davis, L.D. Elie, Rheology of magnetorheological fluids: models and measurements, *Int. J. Mod. Phys. B*. 10 (1996) 3293–3303.  
<http://repositorio.unan.edu.ni/2986/1/5624.pdf%0Ahttp://fiskal.kemenkeu.go.id/ejournal%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.cirp.2016.06.001%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2016.12.055%0Ah>



- <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2019.02.006>[https://doi.org/10.1](https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2019.02.006).
- [336] J. Claracq, J. Sarrazin, J.P. Montfort, Viscoelastic properties of magnetorheological fluids, *Rheol. Acta*. 43 (2004) 38–49. <https://doi.org/10.1007/s00397-003-0318-7>.
  - [337] J.C. Fernández-Toledano, J.A. Ruiz-López, R. Hidalgo-Álvarez, J. de Vicente, Simulations of polydisperse magnetorheological fluids: A structural and kinetic investigation, *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. 59 (2015) 475–498. <https://doi.org/10.1122/1.4906544>.
  - [338] B.J. Park, F.F. Fang, H.J. Choi, Magnetorheology: Materials and application, *Soft Matter*. 6 (2010) 5246–5253. <https://doi.org/10.1039/c0sm00014k>.
  - [339] J. De Vicente, D.J. Klingenberg, R. Hidalgo-Alvarez, Magnetorheological fluids: A review, *Soft Matter*. 7 (2011) 3701–3710. <https://doi.org/10.1039/c0sm01221a>.
  - [340] F. Vereda, J. De Vicente, J.P. Segovia-Gutiérrez, R. Hidalgo-Alvarez, Average particle magnetization as an experimental scaling parameter for the yield stress of dilute magnetorheological fluids, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 44 (2011). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/42/425002>.
  - [341] Y. Feng, Z. Chu, C.A. Dreiss, *Applications of Smart Wormlike Micelles*, 2015.
  - [342] Y. Zhao, S.J. Haward, A.Q. Shen, Rheological characterizations of wormlike micellar solutions containing cationic surfactant and anionic hydrotropic salt solutions containing cationic surfactant and anionic, *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. 59 (2015) 1229–1259. <https://doi.org/10.1122/1.4928454>.
  - [343] J. De Vicente, J.P. Segovia-Gutiérrez, E. Andablo-Reyes, F. Vereda, R. Hidalgo-Alvarez, Dynamic rheology of sphere- and rod-based magnetorheological fluids, *J. Chem. Phys.* 131 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3259358>.
  - [344] W.H. Li, G. Chen, S.H. Yeo, Viscoelastic properties of MR fluids, *Smart Mater. Struct.* 8 (1999) 460–468. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/8/4/303>.
  - [345] T. Mitsumata, T. Wakabayashi, T. Okazaki, Particle dispersibility and giant reduction in dynamic modulus of magnetic gels containing barium ferrite and iron oxide particles, *J. Phys. Chem. B*. 112 (2008) 14132–14139. <https://doi.org/10.1021/jp805955j>.
  - [346] T. Mitsumata, A. Honda, H. Kanazawa, M. Kawai, Magnetically tunable elasticity for magnetic hydrogels consisting of carrageenan and carbonyl iron particles, *J. Phys. Chem. B*. 116 (2012) 12341–12348. <https://doi.org/10.1021/jp3049372>.
  - [347] V.S. Molchanov, G. V. Stepanov, V.G. Vasiliev, E.Y. Kramarenko, A.R. Khokhlov, Z.D. Xu, Y.Q. Guo, Viscoelastic properties of magnetorheological elastomers for damping applications, *Macromol. Mater. Eng.* 299 (2014) 1116–1125. <https://doi.org/10.1002/mame.201300458>.
  - [348] Q. Chen, S. Gong, J. Moll, D. Zhao, S.K. Kumar, R.H. Colby, Mechanical reinforcement of polymer nanocomposites from percolation of a nanoparticle network, *ACS Macro Lett.* 4 (2015)

- 398–402. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00002>.
- [349] C. Galindo-Gonzalez, S. Gantz, L. Ourry, F. Mammeri, S. Ammar-Merah, A. Ponton, Elaboration and rheological investigation of magnetic sensitive nanocomposite biopolymer networks, *Macromolecules*. 47 (2014) 3136–3144. <https://doi.org/10.1021/ma402655g>.
- [350] H.N. An, B. Sun, S.J. Picken, E. Mendes, Long time response of soft magnetorheological gels, *J. Phys. Chem. B*. 116 (2012) 4702–4711. <https://doi.org/10.1021/jp301482a>.
- [351] M. Parthasarathy, K.H. Ahn, B.M. Belongia, D.. Klingenberg, The Role of Suspension Structure in the Dynamic Responce of Electrorheologicla Sususpensions, *Int. J. Mod. Phys. B*. 8 (1994) 2789–2809. [http://scioteca.caf.com/bitstream/handle/123456789/1091/RED2017-Eng-8ene.pdf?sequence=12&isAllowed=y%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.regsciurbeco.2008.06.005%0Ahttps://www.researchgate.net/publication/305320484\\_SISTEM\\_PEMBETUNGAN\\_TERPUSAT\\_STRATEGI\\_MELESTARI](http://scioteca.caf.com/bitstream/handle/123456789/1091/RED2017-Eng-8ene.pdf?sequence=12&isAllowed=y%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.regsciurbeco.2008.06.005%0Ahttps://www.researchgate.net/publication/305320484_SISTEM_PEMBETUNGAN_TERPUSAT_STRATEGI_MELESTARI).
- [352] T.C.B. McLeish, T. Jordan, M.T. Shaw, Viscoelastic response of electrorheological fluids. I. Frequency dependence, *J. Rheol. (N. Y. N. Y)*. 35 (1991) 427–448. <https://doi.org/10.1122/1.550222>.
- [353] J.E. Martin, R.A. Anderson, Chain model of electrorheology, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 4814–4827. <https://doi.org/10.1063/1.471176>.
- [354] J. de Vicente, J. Ramírez, Effect of friction between particles in the dynamic response of model magnetic structures, *J. Colloid Interface Sci.* 316 (2007) 867–876. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.08.022>.
- [355] O. Volkova, G. Bossis, M. Guyot, V. Bashtovoi, A. Reks, Magnetorheology of magnetic holes compared to magnetic particles, *J. Rheol. (N. Y. N. Y)*. 44 (2000) 91–104. <https://doi.org/10.1122/1.551075>.
- [356] J.L. Viota, A. V. Delgado, J.L. Arias, J.D.G. Durán, Study of the magnetorheological response of aqueous magnetite suspensions stabilized by acrylic acid polymers, *J. Colloid Interface Sci.* 324 (2008) 199–204. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.05.029>.
- [357] P. Podsiadlo, A.K. Kaushik, E.M. Arruda, A.M. Waas, B.S. Shim, J. Xu, H. Nandivada, B.G. Pumplin, J. Lahann, A. Ramamoorthy, N.A. Kotov, Ultrastrong and stiff layered polymer nanocomposites., *Science*. 318 (2007) 80–83. <https://doi.org/10.1126/science.1143176>.
- [358] Y.-C. Li, J. Schulz, S. Mannen, C. Delhom, B. Condon, S. Chang, M. Zammarano, J.C. Grunlan, Flame Retardant Behavior of Polyelectrolyte–Clay Thin Film Assemblies on Cotton Fabric, *ACS Nano*. 4 (2010) 3325–3337. <https://doi.org/10.1021/nn100467e>.
- [359] E. Ruiz-Hitzky, M. Darder, F.M. Fernandes, B. Wicklein, A.C.S. Alcântara, P. Aranda, Fibrous clays based bionanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1392–1414.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.004>.
- [360] Y.M. Lvov, D.G. Shchukin, H. Möhwald, R.R. Price, Halloysite Clay Nanotubes for Controlled Release of Protective Agents, *ACS Nano*. 2 (2008) 814–820. <https://doi.org/10.1021/nn800259q>.
- [361] B. Katana, D. Takács, E. Csapó, T. Szabó, A. Jamnik, I. Szilagyi, Ion Specific Effects on the Stability of Halloysite Nanotube Colloids—Inorganic Salts versus Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B*. 124 (2020) 9757–9765. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.0c07885>.
- [362] V.S. Molchanov, A. V. Rostovtsev, K.B. Shishkhanova, A.I. Kuklin, O.E. Philippova, Strong viscosity increase in aqueous solutions of cationic c22-tailed surfactant wormlike micelles, *Fluids*. 7 (2022) 8. <https://doi.org/10.3390/fluids7010008>.
- [363] S.A. Glukhova, V.S. Molchanov, Y.M. Chesnokov, B. V Lokshin, E.P. Kharitonova, O.E. Philippova, Green nanocomposite gels based on binary network of sodium alginate and percolating halloysite clay nanotubes for 3D printing, *Carbohydr. Polym.* 282 (2022) 119106. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119106>.
- [364] I.W. Hamley, S. Burholt, J. Hutchinson, V. Castelletto, E.R. Da Silva, W. Alves, P. Gutfreund, L. Porcar, R. Dattani, D. Hermida-Merino, G. Newby, M. Reza, J. Ruokolainen, J. Stasiak, Shear Alignment of Bola-Amphiphilic Arginine-Coated Peptide Nanotubes, *Biomacromolecules*. 18 (2017) 141–149. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b01425>.
- [365] V.G. Kulichikhin, A.Y. Malkin, The Role of Structure in Polymer Rheology: Review, *Polymers (Basel)*. 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/polym14061262>.
- [366] V. V. Makarova, M.Y. Tolstykh, S.J. Picken, E. Mendes, V.G. Kulichikhin, Rheology-structure interrelationships of hydroxypropylcellulose liquid crystal solutions and their nanocomposites under flow, *Macromolecules*. 46 (2013) 1144–1157. <https://doi.org/10.1021/ma301095t>.
- [367] M.A. Calabrese, S.A. Rogers, R.P. Murphy, N.J. Wagner, The rheology and microstructure of branched micelles under shear, *J. Rheol. (N. Y. N. Y)*. 59 (2015) 1299–1328. <https://doi.org/10.1122/1.4929486>.
- [368] O.E. Philippova, V.S. Molchanov, Enhanced rheological properties and performance of viscoelastic surfactant fluids with embedded nanoparticles, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 43 (2019) 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.02.009>.
- [369] A. Di Crescenzo, L. Bardini, B. Sinjari, T. Traini, L. Marinelli, M. Carraro, R. Germani, P. Di Profio, S. Caputi, A. Di Stefano, M. Bonchio, F. Paolucci, A. Fontana, Surfactant hydrogels for the dispersion of carbon-nanotube-based catalysts, *Chem. - A Eur. J.* 19 (2013) 16415–16423. <https://doi.org/10.1002/chem.201302704>.
- [370] I.F. Ismagilov, D.A. Kuryashov, A.R. Idrisov, N.Y. evna Bashkirtseva, L.Y. Zakharova, S.V. Zakharov, M.R. Alieva, N.E. Kashapova, Supramolecular system based on cylindrical micelles of

- anionic surfactant and silica nanoparticles, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 507 (2016) 255–260. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.07.074>.
- [371] M. Liu, Y. Zhang, C. Wu, S. Xiong, C. Zhou, Chitosan/halloysite nanotubes bionanocomposites: Structure, mechanical properties and biocompatibility, *Int. J. Biol. Macromol.* 51 (2012) 566–575. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.06.022>.
- [372] G.B. Mitra, S. Bhattacharjee, The structure of halloysite, *Acta Crystallogr. Sect. B.* 31 (1975) 2851–2857. <https://doi.org/10.1107/S0567740875009041>.
- [373] C. Bretti, S. Cataldo, A. Gianguzza, G. Lando, G. Lazzara, A. Pettignano, S. Sammartano, Thermodynamics of Proton Binding of Halloysite Nanotubes, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 7849–7859. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01127>.
- [374] H. Cheng, Q. Liu, J. Yang, J. Zhang, R.L. Frost, *Thermochimica Acta* Thermal analysis and infrared emission spectroscopic study of halloysite – potassium acetate intercalation compound, *Thermochim. Acta.* 511 (2010) 124–128. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.08.003>.
- [375] M. Liu, C. Wu, Y. Jiao, S. Xiong, C. Zhou, Chitosan–halloysite nanotubes nanocomposite scaffolds for tissue engineering, *J. Mater. Chem. B.* 1 (2013) 2078–2089. <https://doi.org/10.1039/c3tb20084a>.
- [376] Y. Xi, Q. Zhou, R.L. Frost, H. He, Thermal stability of octadecyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite organoclay, *J. Colloid Interface Sci.* 311 (2007) 347–353. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.002>.
- [377] W. Xie, Z. Gao, W. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2979–2990. <https://doi.org/10.1021/cm010305s>.
- [378] Q. Fan, W. Li, Y. Zhang, W. Fan, X. Li, J. Dong, Nanoparticles induced micellar growth in sodium oleate wormlike micelles solutions, *Colloid Polym. Sci.* 293 (2015) 2507–2513. <https://doi.org/10.1007/s00396-015-3641-5>.
- [379] T.M. McCoy, J.P. King, J.E. Moore, V.T. Kelleppan, A. V. Sokolova, L. de Campo, M. Manohar, T.A. Darwish, R.F. Tabor, The effects of small molecule organic additives on the self-assembly and rheology of betaine wormlike micellar fluids, *J. Colloid Interface Sci.* 534 (2019) 518–532. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.046>.
- [380] K.Y. Choo, K. Bai, Effects of bentonite concentration and solution pH on the rheological properties and long-term stabilities of bentonite suspensions, *Appl. Clay Sci.* 108 (2015) 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.023>.
- [381] J.D.F. Ramsay, P. Lindner, Small-angle neutron scattering investigations of the structure of thixotropic dispersions of smectite clay colloids, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 4207–

4214. <https://doi.org/10.1039/FT9938904207>.
- [382] J. Zhu, Y. Qing, T. Wang, R. Zhu, J. Wei, Q. Tao, P. Yuan, H. He, Preparation and characterization of zwitterionic surfactant-modified montmorillonites, *J. Colloid Interface Sci.* 360 (2011) 386–392. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.04.069>.
- [383] V. Belova, H. Möhwald, D.G. Shchukin, Ultrasonic intercalation of gold nanoparticles into a clay matrix in the presence of surface-active materials. part ii: negative sodium dodecylsulfate and positive cetyltrimethylammonium bromide, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 6751–6760. <https://doi.org/10.1021/jp900431x>.
- [384] S. Kaufhold, R. Dohrmann, D. Koch, G. Houben, The pH of aqueous bentonite suspensions, *Clays Clay Miner.* 56 (2008) 338–343. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2008.0560304>.
- [385] O.E. Philippova, L.A. Chtcheglova, N.S. Karybants, A.R. Khokhlov, Two mechanisms of gel/surfactant binding, *Polym. Gels Networks.* 6 (1998) 409–421. [https://doi.org/10.1016/S0966-7822\(98\)00030-6](https://doi.org/10.1016/S0966-7822(98)00030-6).
- [386] P. Koshy, V.K. Aswal, M. Venkatesh, P.A. Hassan, Swelling and elongation of tetradecyltrimethylammonium bromide micelles induced by anionic sodium laurate, *Soft Matter.* 7 (2011) 4778–4786. <https://doi.org/10.1039/c0sm01549k>.
- [387] B.A. Schubert, E.W. Kaler, N.J. Wagner, The microstructure and rheology of mixed cationic/anionic wormlike micelles, *Langmuir.* 19 (2003) 4079–4089. <https://doi.org/10.1021/la020821c>.
- [388] T. Iwasaki, M. Ogawa, K. Esumi, K. Meguro, Interactions between Betaine-Type Zwitterionic and Anionic Surfactants in Mixed Micelles, *Langmuir.* 7 (1991) 30–35. <https://doi.org/10.1021/la00049a008>.
- [389] D. Gaudino, R. Pasquino, N. Grizzuti, Adding salt to a surfactant solution: Linear rheological response of the resulting morphologies, *J. Rheol. (N. Y. N. Y).* 59 (2015) 1363–1375. <https://doi.org/10.1122/1.4931114>.
- [390] D. Danino, T. Zemb, On the shape and connections of micelles: electron microscopy imaging inspiring thermodynamic modelling, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 61 (2022) 101607. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2022.101607>.
- [391] A. Sambasivam, S. Dhakal, R. Sureshkumar, Structure and rheology of self-assembled aqueous suspensions of nanoparticles and wormlike micelles, *Mol. Simul.* 44 (2018) 485–493. <https://doi.org/10.1080/08927022.2017.1387658>.
- [392] M. Bergström, Thermodynamics of anisotropic surfactant micelles. I. The influence of curvature free energy on the micellar size and shape, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 5559–5568. <https://doi.org/10.1063/1.1289884>.

- [393] A.N. Goltsov, L.I. Barsukov, Synergetics of the membrane self-assembly: A micelle-to-vesicle transition, *J. Biol. Phys.* 26 (2000) 27–41. <https://doi.org/10.1023/A:1005139631164>.
- [394] S. Jayrajsinh, G. Shankar, Y.K. Agrawal, L. Bakre, Montmorillonite nanoclay as a multifaceted drug-delivery carrier: A review, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 39 (2017) 200–209. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2017.03.023>.
- [395] P.F. Luckham, S. Rossi, Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, *Adv. Colloid Interface Sci.* 82 (1999) 43–92. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00005-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00005-6).
- [396] W. Hao, V.S. Molchanov, Y.M. Chesnokov, A.P. Istomina, E.P. Kharitonova, O.E. Philippova, Self-assembled double networks of chitin nanocrystals and wormlike surfactant micelles exhibiting heat-induced viscosity and elasticity enhancement, *J. Mol. Liq.* 426 (2025) 127318. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.127318>.
- [397] V. Hartmann, R. Cressely, Influence of sodium salicylate on the rheological behaviour of an aqueous CTAB solution, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 121 (1997) 151–162. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03773-9](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03773-9).
- [398] M. V. Tzoumaki, T. Moschakis, C.G. Biliaderis, Metastability of nematic gels made of aqueous chitin nanocrystal dispersions, *Biomacromolecules.* 11 (2010) 175–181. <https://doi.org/10.1021/bm901046c>.
- [399] T. Inoue, Y. Inoue, H. Watanabe, Nonlinear rheology of CTAB/NaSal aqueous solutions: Finite extensibility of a network of wormlike micelles, *Langmuir.* 21 (2005) 1201–1208. <https://doi.org/10.1021/la048292v>.
- [400] C.N. Lam, C. Do, Y. Wang, G.R. Huang, W.R. Chen, Structural properties of the evolution of CTAB/NaSal micelles investigated by SANS and rheometry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 18346–18351. <https://doi.org/10.1039/c9cp02868d>.
- [401] E. Belamie, P. Davidson, M.M. Giraud-Guille, Structure and chirality of the nematic phase in  $\alpha$ -chitin suspensions, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 14991–15000. <https://doi.org/10.1021/jp048152u>.
- [402] H. Oguzlu, C. Danumah, Y. Boluk, Colloidal behavior of aqueous cellulose nanocrystal suspensions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 29 (2017) 46–56. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.02.002>.
- [403] H. Oguzlu, Y. Boluk, Interactions between cellulose nanocrystals and anionic and neutral polymers in aqueous solutions, *Cellulose.* 24 (2017) 131–146. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1096-6>.
- [404] M. Adams, Z. Dogic, S.L. Keller, S. Fraden, Entropically driven microphase transitions in of colloidal rods and spheres, *Nature.* 393 (1998) 349–352. <https://doi.org/10.1038/30700>.

- [405] R. Tuinier, P.A. Smith, W.C.K. Poon, S.U. Egelhaaf, D.G.A.L. Aarts, H.N.W. Lekkerkerker, G.J. Fleer, Phase diagram for a mixture of colloids and polymers with equal size, *European Phys. Lett.* 82 (2008). <https://doi.org/10.1209/0295-5075/82/68002>.
- [406] T.A. Destefani, G. Lavansdoski Onaga, M.A. de Farias, A.M. Percebom, E. Sabadini, Stabilization of spherical nanoparticles of iron(III) hydroxides in aqueous solution by wormlike micelles, *J. Colloid Interface Sci.* 513 (2018) 527–535. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.035>.
- [407] N. Lin, S. Zhao, L. Gan, P.R. Chang, T. Xia, J. Huang, Preparation of fungus-derived chitin nanocrystals and their dispersion stability evaluation in aqueous media, *Carbohydr. Polym.* 173 (2017) 610–618. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.016>.
- [408] D. Murugesapillai, S. Bouaziz, L.J. Maher, N.E. Israeloff, C.E. Cameron, M.C. Williams, Accurate nanoscale flexibility measurement of DNA and DNA-protein complexes by atomic force microscopy in liquid, *Nanoscale*. 9 (2017) 11327–11337. <https://doi.org/10.1039/c7nr04231k>.
- [409] S.R. Raghavan, J.F. Douglas, The conundrum of gel formation by molecular nanofibers, wormlike micelles, and filamentous proteins: Gelation without cross-links?, *Soft Matter*. 8 (2012) 8539–8546. <https://doi.org/10.1039/c2sm25107h>.
- [410] E. Sarmiento-Gomez, D. Lopez-Diaz, R. Castillo, Microrheology and characteristic lengths in wormlike micelles made of a zwitterionic surfactant and SDS in brine, *J. Phys. Chem. B*. 114 (2010) 12193–12202. <https://doi.org/10.1021/jp104996h>.
- [411] H. Hoffmann, A. Rauscher, M. Gradzielski, S.F. Schulz, Influence of Ionic Surfactants on the Viscoelastic Properties of Zwitterionic Surfactant Solutions, *Langmuir*. 8 (1992) 2140–2146. <https://doi.org/10.1021/la00045a013>.
- [412] Z. Chu, Y. Feng, X. Su, Y. Han, Wormlike Micelles and Solution Properties of a C22-Tailed Amidosulfobetaine Surfactant, *Langmuir*. 26 (2010) 7783–7791. <https://doi.org/10.1021/la904582w>.
- [413] H. Xie, M. Asad Ayoubi, W. Lu, J. Wang, J. Huang, W. Wang, A unique thermo-induced gel-to-gel transition in a pH-sensitive small-molecule hydrogel, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–6. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09304-z>.
- [414] C. Chassenieux, T. Nicolai, L. Benyahia, Rheology of associative polymer solutions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 16 (2011) 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2010.07.007>.
- [415] O.E. Philippova, Solution Properties of Associating Polymers, *Macromol. Self-Assembly*. Chapter 5. (2016) 141–158. <https://doi.org/10.1002/9781118887813.ch5>.
- [416] H. Hoffmann, Viscoelastic surfactant solutions, in: *Struct. Flow Surfactant Solut.*, 1994: pp. 2–31. <https://doi.org/10.1021/bk-1994-0578.ch001>.
- [417] R. Agrawal, S.R. Raghavan, Wormlike micelles versus water-soluble polymers as rheology-

- modifiers: similarities and differences, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 24458–24466.  
<https://doi.org/10.1039/C7CP04962E>.
- [418] S.A. Rogers, M.A. Calabrese, N.J. Wagner, Rheology of branched wormlike micelles, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 19 (2014) 530–535. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.10.006>.
- [419] K.D. Danov, S.D. Kralchevska, P.A. Kralchevsky, K.P. Ananthapadmanabhan, A. Lips, Mixed solutions of anionic and zwitterionic surfactant (Betaine): Surface-tension isotherms, adsorption, and relaxation kinetics, *Langmuir*. 20 (2004) 5445–5453. <https://doi.org/10.1021/la049576i>.
- [420] I. Ionita-Abutbul, L. Abezgauz, D. Danino, H. Hoffmann, Rings and loops in perfluorosurfactants viscoelastic solutions, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 483 (2015) 150–154. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.07.026>.
- [421] J.S. Pedersen, S.U. Egelhaaf, P. Schurtenberger, Formation of polymerlike mixed micelles and vesicles in lecithin-bile salt solutions: A small-angle neutron-scattering study, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 1299–1305. <https://doi.org/10.1021/j100004a033>.
- [422] P. Wang, S. Pei, M. Wang, Y. Yan, X. Sun, J. Zhang, Study on the transformation from linear to branched wormlike micelles : An insight from molecular dynamics simulation, *J. Colloid Interface Sci.* 494 (2017) 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.057>.
- [423] J.P. Priebe, F.D. Souza, M. Silva, D.W. Tondo, J.M. Priebe, G.A. Micke, A.C.O. Costa, C.A. Bunton, F.H. Quina, H.D. Fiedler, F. Nome, The Chameleon-Like Nature of Zwitterionic Micelles : Effect of Cation Binding, *Langmuir*. 28 (2012) 1758–1764.
- [424] P. Mukerjee, The nature of the association equilibria and hydrophobic bonding in aqueous solutions of association colloids, *Adv. Colloid Interface Sci.* 1 (1967) 242–275.  
[https://doi.org/10.1016/0001-8686\(67\)80005-8](https://doi.org/10.1016/0001-8686(67)80005-8).
- [425] G. Porte, Lamellar phases and disordered phases of fluid bilayer membranes, *J. Phys. Condens. Matter*. 4 (1992) 8649–8670. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/45/002>.
- [426] T.N. Stancheva, M.T. Georgiev, G.M. Radulova, K.D. Danov, K.G. Marinova, Rheology of saturated micellar networks: Wormlike micellar solutions vs. bicontinuous micellar phases, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 652 (2022) 129927.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129927>.
- [427] M. Almgren, Stomatosomes: Perforated bilayer structures, *Soft Matter*. 6 (2010) 1383–1390.  
<https://doi.org/10.1039/b922707e>.
- [428] K. Edwards, J. Gustafsson, M. Almgren, G. Karlsson, Solubilization of lecithin vesicles by a cationic surfactant: Intermediate structures in the vesicle-micelle transition observed by cryo-transmission electron microscopy, *J. Colloid Interface Sci.* 161 (1993) 299–309.  
<https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1470>.



- [429] M. Silvander, G. Karlsson, K. Edwards, Vesicle solubilization by alkyl sulfate surfactants: A cryo-TEM study of the vesicle to micelle transition, *J. Colloid Interface Sci.* 179 (1996) 104–113. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0192>.
- [430] N. Jiang, G. Karlsson, M. Almgren, Perforated vesicles as intermediate structures in the transition from vesicles to micelles in dilute aqueous systems containing long chain alcohols and ionic surfactants, *J. Dispers. Sci. Technol.* 30 (2009) 802–808. <https://doi.org/10.1080/01932690802643394>.
- [431] L.M. Bergström, S. Skoglund, K. Edwards, J. Eriksson, I. Grillo, Spontaneous transformations between surfactant bilayers of different topologies observed in mixtures of sodium octyl sulfate and hexadecyltrimethylammonium bromide, *Langmuir*. 30 (2014) 3928–3938. <https://doi.org/10.1021/la4042259>.
- [432] L.M. Bergström, S. Skoglund, K. Edwards, J. Eriksson, I. Grillo, Self-assembly in mixtures of an anionic and a cationic surfactant: A comparison between small-angle neutron scattering and cryo-transmission electron microscopy, *Langmuir*. 29 (2013) 11834–11848. <https://doi.org/10.1021/la401884k>.
- [433] I.K. Mkam Tsengam, M. Omarova, E.G. Kelley, A. McCormick, G.D. Bothun, S.R. Raghavan, V.T. John, Transformation of Lipid Vesicles into Micelles by Adding Nonionic Surfactants: Elucidating the Structural Pathway and the Intermediate Structures, *J. Phys. Chem. B.* 126 (2022) 2208–2216. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c09685>.
- [434] A. Bernheim-groswasser, R. Zana, Y. Talmon, Sphere-to-Cylinder Transition in Aqueous Micellar Solution of a Dimeric ( Gemini ) Surfactant, (2000) 4005–4009. <https://doi.org/10.1021/jp994301a>.
- [435] V.T. Kelleppan, J.E. Moore, T.M. McCoy, A. V. Sokolova, L. De Campo, B.L. Wilkinson, R.F. Tabor, Self-Assembly of Long-Chain Betaine Surfactants: Effect of Tailgroup Structure on Wormlike Micelle Formation, *Langmuir*. 34 (2018) 970–977. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02830>.
- [436] K.A. Emelyanova, A.I. Victorov, Driving Force for Spontaneous Perforation of Bilayers Formed by Ionic Amphiphiles in Aqueous Salt, *Langmuir*. 33 (2017) 13438–13443. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02885>.
- [437] M. Pleines, W. Kunz, T. Zemb, D. Benczédi, W. Fieber, Molecular factors governing the viscosity peak of giant micelles in the presence of salt and fragrances, *J. Colloid Interface Sci.* 537 (2019) 682–693. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.11.072>.
- [438] M.A. Calabrese, S.A. Rogers, L. Porcar, S.A. Rogers, Understanding steady and dynamic shear banding in a model wormlike micellar solution solution, 1001 (2016).

<https://doi.org/10.1122/1.4961035>.

- [439] M.T. Georgiev, L.A. Aleksova, P.A. Kralchevsky, K.D. Danov, Phase separation of saturated micellar network and its potential applications for nanoemulsification, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 607 (2020) 125487. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125487>.
- [440] C. Moitzi, N. Freiberger, O. Glatter, Viscoelastic wormlike micellar solutions made from nonionic surfactants: Structural investigations by SANS and DLS, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 16161–16168. <https://doi.org/10.1021/jp0441691>.
- [441] A.G. Zilman, S.A. Safran, Thermodynamics and structure of self-assembled networks, *Phys. Rev. E.* 66 (2002) 28. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.66.051107>.
- [442] E. Pezron, L. Leibler, A. Ricard, R. Audebert, Reversible Gel Formation Induced by Ion Complexation. 2. Phase Diagrams, *Macromolecules.* 21 (1988) 1126–1131. <https://doi.org/10.1021/ma00182a046>.
- [443] M. In, G.G. Warr, R. Zana, Dynamics of Branched Threadlike Micelles, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 2278–2281.
- [444] Z. Varga, B. Fehér, D. Kitka, A. Wacha, A. Bóta, S. Berényi, V. Pipich, J.L. Fraikin, Size Measurement of Extracellular Vesicles and Synthetic Liposomes: The Impact of the Hydration Shell and the Protein Corona, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 192 (2020) 111053. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111053>.
- [445] H. V. Berlepsch, B.N.S. Thota, M. Wyszogrodzka, S. De Carlo, R. Haag, C. Böttcher, Controlled self-assembly of stomatosomes by use of single-component fluorinated dendritic amphiphiles, *Soft Matter.* 14 (2018) 5256–5269. <https://doi.org/10.1039/c8sm00243f>.
- [446] P.K. Vinson, Y. Talmon, A. Walter, Vesicle-micelle transition of phosphatidylcholine and octyl glucoside elucidated by cryo-transmission electron microscopy, *Biophys. J.* 56 (1989) 669–681. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(89\)82714-6](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(89)82714-6).
- [447] M.T. Yacilla, K.L. Herrington, L.L. Brasher, E.W. Kaler, S. Chiruvolu, J.A. Zasadzinski, Phase behavior of aqueous mixtures of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and Sodium Octyl Sulfate (SOS), *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 5874–5879. <https://doi.org/10.1021/jp952425r>.
- [448] S.U. Egelhaaf, E. Wehrli, M. Müller, M. Adrian, P. Schurtenberger, Determination of the size distribution of lecithin liposomes: A comparative study using freeze fracture, cryoelectron microscopy and dynamic light scattering, *J. Microsc.* 184 (1996) 214–228. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2818.1996.1280687.x>.

## Благодарности

В заключении автор хотел бы поблагодарить многих ученых, без помощи которых выполнение данной работы в полном объеме было бы невозможно. Прежде всего автор хотел бы от всей души поблагодарить своего учителя профессора Ольгу Евгеньевну Филиппову за переданный богатый профессиональный опыт, научные дискуссии, помощь в формировании концепции данной работы, а также за неоценимую поддержку на всех этапах работы. Автор выражает искреннюю благодарность коллегам, соавторам публикаций: Куклину А.И., Чеснокову Ю.М., Харитоновой Е.П., Рогачеву А.В., Барабановой А.И., Орехову А.С., Хао, У., Локшину В.М., Царенко А.А., Патцаеву Т.Д., Баранову А.Н., Подлесному П.Р., Ской В.В., Истоминой А.П. Разумовской, И.В., Клепикову И.В., Киселевой Т.Ю., Швецову С.А., Архаровой Н.А., в сотрудничестве с которыми проводилась часть исследований. Автор благодарен коллегам Шашкиной Ю.А. и Зарослову Ю.Д. за помощь в организации работы и научные дискуссии на ранних этапах работы. Автор искренне признателен своим бывшим и настоящим студентам и аспирантам: Квятковскому А.Л., Шишхановой К.Б., Глухой С.А., Плетневой В.А., Ефремовой М.А., Шаталиной Е.И., Ростовцеву А.В., Мальцеву А.Е., Низаеву К.Р., Аббарову К.Н., Фоминой И.А., Захарову А.С., Карабельской О.А., Шибасеву А.В..