

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Авдеев Михаил Михайлович

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

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

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

Москва - 2026

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ.....	2
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	12
1.1. Агрегация поверхностно-активных веществ	12
1.2. Червеобразные мицеллы поверхностно-активных веществ.....	18
1.3. Реологические свойства червеобразных мицелл	23
1.4. Мицеллообразование димерных ПАВ	31
1.5. Взаимодействие червеобразных мицелл ПАВ и наночастиц	39
Постановка задач.....	45
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	48
2.1. Материалы.....	48
2.2. Приготовление образцов	52
2.3. Методы исследования	53
2.3.1. Ротационная реометрия	53
2.3.2. Малоугловое нейтронное и рентгеновское рассеяние.....	55
2.3.3. Изотермическая титрационная калориметрия	60
2.3.4. Криогенная просвечивающая электронная микроскопия	63
2.3.5. Динамическое рассеяние света	66
2.3.6. Оптическая микроскопия	68
2.3.7. Флуоресцентная спектроскопия	69
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	70
3.1. Мягкие нанокомпозитные системы из нанокристаллов целлюлозы и червеобразных мицелл ПАВ	70

3.1.1. Влияние НЦ на реологические свойства коротких червеобразных мицелл.....	71
3.1.2. Влияние НЦ на реологические свойства длинных червеобразных мицелл.....	77
3.1.3. Структура совместной сетки червеобразных мицелл и нанокристаллов целлюлозы	84
3.2. Стимул-чувствительные свойства сеток на основе нанокристаллов целлюлозы и червеобразных мицелл	93
3.2.1. Восприимчивость к рН.....	93
3.2.2. Восприимчивость к температуре.....	107
3.3. Червеобразные мицеллы димерного ПАВ.....	119
3.3.1. Критическая концентрация мицеллообразования	120
3.3.2. Реологические свойства.....	121
3.3.3. Структура мицелл димерного ПАВ.....	127
3.3.4. Температурная устойчивость реологических свойств мицелл димерного ПАВ	134
3.3.5. Влияние углеводорода на реологические свойства мицелл димерного ПАВ	136
ВЫВОДЫ	140
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	142

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ДСР	динамическое светорассеяние
ИТК	изотермическая титрационная калориметрия
Крио-ПЭМ	криогенная просвечивающая электронная микроскопия
МПС	модель противодействующих сил
МУРН	малоугловое рассеяние нейтронов
МУРР	малоугловое рентгеновское рассеяние
НЦ	нанокристаллы целлюлозы
ПАВ	поверхностно-активное вещество
ПДР	плотность длины рассеяния
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В последние годы все большее внимание привлекают «умные» материалы, адаптирующиеся к внешним воздействиям. В частности, к ним относятся «мягкие» системы на основе червеобразных мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1–6]. Червеобразные мицеллы являются длинными (длина ~ 1 мкм), тонкими (толщина ~ 4 нм) и гибкими агрегатами ПАВ в водных растворах, что роднит их с полимерными цепями. В полуразбавленных растворах такие мицеллы, подобно полимерам, образуют сетку зацеплений, обладающую вязкоупругими свойствами. Реологические характеристики таких растворов можно регулировать в пределах нескольких порядков при помощи внешних воздействий (рН, температуры и др.) [1].

Вязкоупругость растворов червеобразных мицелл и их восприимчивость к внешним воздействиям находят широкое применение в различных коммерческих продуктах, например, в красках и моющих средствах [7]. Также они являются ключевыми для таких промышленных применений, как струйная печать и нефтедобыча [8–10]. В последнем случае червеобразные мицеллы ПАВ используются в качестве загустителей жидкостей для гидроразрыва пласта, заводнения или буровых растворов, выступая в качестве альтернативы полимерам.

Однако, широкое применение полуразбавленных растворов червеобразных мицелл ПАВ ограничивается их плохой термостабильностью: мицеллы становятся короче при нагревании, что приводит к разрушению сетки зацеплений и потере вязкоупругих свойств [11]. Одним из способов повышения термостабильности растворов переплетённых червеобразных мицелл является

введение армирующей добавки в виде наночастиц [12–14]. Выступая в качестве сшивок между мицеллами, наночастицы повышают вязкость и модуль упругости на порядки [14,15] и увеличивают диапазон температур, при котором сохраняются вязкоупругие свойства [16]. Особенно перспективными для этой цели являются биополимерные наночастицы [17–23], в частности, нанокристаллы целлюлозы, так как они производятся из дешёвого природного сырья (древесины) [24] и при этом обладают превосходными механическими свойствами. К настоящему времени опубликовано только две работы, посвящённые исследованию смеси червеобразных мицелл и нанокристаллов целлюлозы [21,22]. В них продемонстрирована перспективность использования нанокристаллов целлюлозы для сохранения вязкоупругих свойств растворов мицелл при нагревании, однако, однозначного объяснения наблюдаемых эффектов на структурном уровне дано не было, что затрудняет дальнейшую разработку подобных систем.

Другой подход к повышению термостабильности растворов червеобразных мицелл заключается в использовании димерных ПАВ [25,26], для которых цилиндрическая упаковка ПАВ в мицеллах более выгодна [27,28], чем для мономерных ПАВ, и, соответственно, уменьшение длины мицелл должно быть менее выражено. Однако, влияние температуры на вязкоупругие свойства растворов димерных ПАВ еще не изучено.

Цель работы

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

В работе поставлены следующие **задачи**:

1) Изучение влияния нанокристаллов целлюлозы на реологические свойства и структуру разбавленных и полуразбавленных растворов червеобразных мицелл ПАВ.

2) Исследование влияния нанокристаллов целлюлозы на восприимчивость раствора червеобразных мицелл ПАВ к изменению pH и температуры.

3) Изучение реологических свойств и структуры растворов червеобразных мицелл димерного ПАВ, а также их восприимчивости к изменению температуры и введению углеводорода.

Научная новизна

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

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

высокой энергии разрыва мицелл. Впервые на структурном уровне доказан переход червеобразных мицелл димерного ПАВ в капли микроэмульсии при добавлении углеводорода.

Теоретическая значимость

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

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

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

Практическая значимость

Улучшенная термостабильность смесей червеобразных мицелл и нанокристаллов целлюлозы в сочетании с высокими реологическими свойствами перспективна для их применения в нефтедобыче в качестве буровых растворов. Благодаря своему псевдопластическому поведению, при закачке раствора в скважину, происходящей при высоких скоростях сдвига, жидкость течёт без сопротивления, что снижает необходимую мощность насосов. При уменьшении сдвигового напряжения вязкость увеличивается на несколько порядков, что способствует стабилизации взвешенных частиц породы, транспортируемых этой жидкостью. Устойчивость реологических свойств при высоких температурах дает возможность использовать разработанные растворы в высокотемпературных скважинах. Также смесь нанокристаллов целлюлозы и

мицелл ПАВ может служить эффективным агентом, вытесняющим нефть, в технологии заводнения скважины. Данные растворы сохраняют высокую вязкость в условиях высоких температур, что обеспечивает эффективное замещение нефти в пластовых порах.

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

Методология и методы исследования

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

Основные положения, выносимые на защиту:

- 1) Добавление нанокристаллов целлюлозы к раствору червеобразных мицелл олеата калия вызывает рост модуля упругости и вязкости на 1-5 порядков.

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

Личный вклад

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

Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных в многократно повторённых экспериментах, при этом между результатами независимых методов исследований отсутствуют противоречия. Полученные научные результаты согласуются с литературными данными для аналогичных систем.

Апробация результатов работы

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

Публикации

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

Структура и объем диссертации

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

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Агрегация поверхностно-активных веществ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – это амфифильные молекулы, способные адсорбироваться на межфазной границе, тем самым снижая поверхностное натяжение [29]. Структуру молекул ПАВ можно представить в виде двух сшитых частей, одна из которых растворима в воде (гидрофильная “головка”), а другая – нет (гидрофобный “хвост”). Гидрофобная часть ПАВ чаще всего представляет из себя линейный или разветвленный углеводород. Полярная головка может содержать группы, диссоциирующие в водной среде (ионогенные ПАВ), либо быть незаряженной с большим количеством гидрофильных групп (неионогенные ПАВ). В свою очередь ионогенные ПАВ можно разделить в зависимости от заряда гидрофильной части на анионные (заряд “-“), катионные (заряд “+“) и цвиттерионные (в структуре головки присутствуют заряды обоих знаков “+” и “-“) ПАВ. Поверхностно-активные свойства молекул ПАВ определяются как строением головки: заряд, размер, тип функциональных групп и др., так и хвоста: длина, наличие ненасыщенных связей, количество хвостов и т.д.

При определённых условиях в растворах ПАВ наряду с адсорбцией на поверхность, возможен процесс самоорганизации в агрегаты, называемые мицеллами. Подобные структуры существуют в растворе в состоянии динамического равновесия с отдельными молекулами ПАВ, растворёнными в воде. Образование мицелл вызвано гидрофобными взаимодействиями, связанными с особенностями воды как растворителя. В воде, где молекулы активно взаимодействуют между собой посредством водородных связей, при добавлении гидрофобного вещества внутренняя сеть водородных связей

нарушается, а молекулы воды реорганизуются в особые формы оболочек вокруг гидрофобных частиц [30,31]. Эта организация молекул воды выливается в ограниченность движений молекул воды вблизи поверхности неполярного соединения, что вызывает значительное падение энтропии системы [32]. Поскольку такое взаимодействие невыгодно с точки зрения энтропии, система стремится уменьшить площадь контакта воды и гидрофобного вещества, что проявляется в агрегации гидрофобных веществ в воде. Поскольку гидрофобное взаимодействие имеет энтропийную природу, то его вклад в свободную энергию системы растёт с увеличением температуры. ПАВ имеют амфифильное строение, т.е. содержат как гидрофобную часть, которая стимулирует ассоциацию в агрегаты, так и гидрофильную, которая стабилизирует агрегаты и не допускает фазового расслоения.

При добавлении ПАВ в воду происходит его растворение, и адсорбция на границе раздела вода-воздух, что вызывает снижение поверхностного натяжения. При достижении концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), происходит спонтанное мицеллообразование [33]. ККМ сильно зависит от длины алкильной цепи в хвосте: чем длиннее хвост, тем меньше ККМ. ККМ ионогенных ПАВ на 1-2 порядка выше, чем у неионогенных, из-за электростатического отталкивания одноименно заряженных головок и энтропийных потерь при конденсации противоионов. ККМ ионогенных ПАВ подвержена влиянию внешних факторов, таких как изменение ионной силы раствора и температуры. В случае добавления соли в растворы ионогенных ПАВ ККМ уменьшается на порядки, поскольку вклад электростатического взаимодействия нейтрализуется. Увеличение температуры растворов ионогенных ПАВ вызывает незначительный рост ККМ из-за двух

противоположных эффектов: затруднение мицеллообразования при интенсивном тепловом движении и усиление гидрофобных взаимодействий, стимулирующих агрегацию.

При концентрациях ПАВ, не сильно превышающих ККМ, мицеллы, как правило, имеют сферическую форму, в которой можно выделить гидрофильную оболочку, формируемую головками ПАВ, и гидрофобное ядро, состоящее из хвостов. Такая упаковка молекул обеспечивает минимальную поверхность контакта между водой и гидрофобным ядром мицеллы. Радиус сферических мицелл близок к длине молекулы ПАВ, при этом хвосты в ядре мицеллы находятся в разупорядоченном состоянии, близком к расплаву алканов. Вблизи заряженной поверхности мицелл ионогенных ПАВ происходит конденсация противоионов за счёт электростатических взаимодействий. Степень конденсации в первую очередь зависит от размера и заряда противоиона. При одинаковом заряде чем крупнее ион, тем меньше сольватная оболочка вокруг него и тем выше степень конденсации противоионов. Например, в ряду катионных ПАВ с противоионами $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ степень связанности ион-ПАВ растёт, а ККМ падает [33].

Молекулы ПАВ при определённых условиях могут агрегировать не только в сферы, но и в цилиндры, диски, везикулы, бислои и обратные мицеллы [29,34]. Процесс мицеллообразования может быть описан в рамках термодинамики, если мицеллы будут представлены в виде отдельной фазы. Тогда свободная энергия Гиббса G для раствора ПАВ может быть представлена в виде:

$$G = N_{solv} \mu_{solv} + N_1 \mu_1 + \sum_{g=2}^{\infty} N_g \mu_g, \quad (1)$$

где μ_{solv} , μ_1 , μ_g – химические потенциалы растворителя, отдельных молекул ПАВ и комплексов с агрегационным числом g . Минимум свободной энергии достигается при равенстве химических потенциалов $\mu_g/g = \mu_1$. Для разбавленного раствора ПАВ химический потенциал может быть записан как:

$$\mu_g = \mu_g^0 + k_b T \ln(X_g), \quad (2)$$

где μ_g^0 – стандартное значение химического потенциала в условиях бесконечно разбавленного раствора, X_g – мольная доля агрегатов и k_b – постоянная Больцмана. X_g можно выразить как функцию разности стандартных значений химического потенциала для агрегатов и отдельных молекул $\Delta\mu_g^0$:

$$X_g = (X_1)^g \exp \frac{g \Delta\mu_g^0}{k_b T}, \quad (3)$$

Этот параметр определяет распределение размеров агрегатов. Например, через него может быть выражена ККМ $C_{ККМ}$:

$$\ln C_{ККМ} = \frac{\Delta\mu_g^0}{k_b T}, \quad (4)$$

Фактически вид $\Delta\mu_g^0$ определяет основные параметры мицеллообразования (чтобы мицеллообразование происходило, он должен быть <0).

С целью термодинамического описания псевдофазового поведения ПАВ была предложена модель противодействующих сил (МПС) Тэнфорда. Форма агрегатов, в которые собираются молекулы ПАВ, определяется из баланса сил гидрофобного притяжения хвостов и отталкивания (электростатического и стерического) гидрофильных частей [35,36]. Разность химических потенциалов молекулы ПАВ имеет вид:

$$\frac{\Delta\mu_g^0}{k_b T} = \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{k_b T} \right)_{tail} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{k_b T} \right)_{int} + \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{k_b T} \right)_{head} \quad (5)$$

где первый вклад соответствует свободной энергии переноса гидрофобных хвостов из воды в ядро мицеллы, второй – поверхностной энергии контакта гидрофобное ядро - вода, и последний – энергии взаимодействия головок. Первый член меньше нуля и определяет энергетическую выгодность мицеллообразования и определяет ККМ. В рамках МПС этот член не зависит от формы агрегата, поэтому далее при расчётах его можно не учитывать. Последние два положительных энергетических вклада в разность химических потенциалов можно выразить в виде функций от площади головки:

$$\Delta\mu_g^0 = \gamma a + K/a, \quad (6)$$

где a – площадь поверхности, приходящаяся на головку ПАВ, γ и K – размерные коэффициенты. Первый вклад (поверхностный вклад) учитывает остаточный контакт гидрофобного ядра мицеллы и воды, а второй – является приближённым выражением для энергии отталкивания головок ПАВ. Энергетический минимум $\Delta\mu_g^0(a)$ определяется из $d\Delta\mu_g^0/da = 0$ и позволяет определить оптимальную площадь головки ПАВ a_0 . Если молекулы занимают площадь на поверхности мицеллы a_0 , то энергия агрегата становится минимальной:

$$\Delta\mu_g^0(\min) = 2 \gamma a_0, \quad a_0 = \sqrt{K/\gamma} \quad (7)$$

Таким образом, рассматривая систему с позиции двух противодействующих сил, можно получить, что существует наиболее выгодная упаковка молекул ПАВ, определяемая a_0 , отклонение от которой энергетически не выгодно.

Геометрия упаковки молекул ПАВ и форма агрегатов зависят от эффективной площади головки a_0 , объема углеводородного хвоста v_c и его длины l_c в вытянутом состоянии. Определив эти характеристики, можно вычислить

безразмерный параметр молекулярной упаковки $P = v_c/a_0l_c$, который определяет форму мицелл ПАВ [34,37,38]. На Рисунке 1.1 приведены характерные структуры, образуемые ПАВ, и соответствующие им величины параметра молекулярной упаковки.

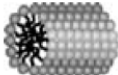
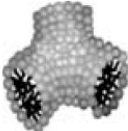
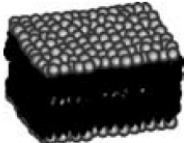
Micellar building blocks	Packing parameter	Surfactant shape	Micellar shape
Hemispherical endcap	$p < 1/3$		
Cylindrical section	$1/3 < p < 1/2$		
Threefold junction	$1/2 < p < 1$		
Lamellar sheet	$p \sim 1$		

Рисунок. 1.1. Агрегаты, образуемые молекулами ПАВ, в зависимости от параметра молекулярной упаковки [29].

Таким образом, молекула ПАВ при растворении в воде способна агрегировать, образуя мицеллы. Движущей силой, способствующей образованию мицелл, является увеличение энтропии системы в результате высвобождения молекул воды из оболочки вокруг гидрофобных фрагментов ПАВ (гидрофобное взаимодействие). Термодинамически мицеллообразование может быть описано с позиции модели противодействующих сил, в которой учтены энергия упаковки гидрофобных хвостов ПАВ, поверхностная энергия мицеллы и взаимное отталкивание головок ПАВ. Форма образуемой мицеллы определяется из баланса этих вкладов, а оптимальная упаковка молекулы ПАВ может быть количественно описана с помощью параметра упаковки P .

1.2. Червеобразные мицеллы поверхностно-активных веществ

Одним из типов мицелл ПАВ с цилиндрической упаковкой являются червеобразные мицеллы. Данный тип агрегатов характеризуется низкой кривизной поверхности по сравнению со сферами. Используя концепцию параметра молекулярной упаковки ПАВ $P = v_c/l_c a_0$ для цилиндрической фазы, можно вычислить его максимальное значение, которое теоретически будет составлять $P = 1/2$. На практике ПАВ в структуре червеобразных мицелл имеет значение параметра молекулярной упаковки в диапазоне $1/3 < P < 1/2$. Из-за электростатического отталкивания между одноименно заряженными головками (a_0 велико) большинство ионогенных ПАВ характеризуются низким параметром молекулярной упаковки $P < 1/3$, характерным для сферических мицелл. Червеобразные мицеллы в случае ионогенных ПАВ могут быть получены при экранировке электростатических взаимодействий между головками ПАВ посредством добавления соли или противоположно заряженного со-ПАВ. Также возможно получение червеобразных мицелл без использования каких-либо добавок в случае олигомерных ПАВ [28,39], для которых a_0 мало из-за ковалентного связывания головных групп друг с другом.

Длинные червеобразные мицеллы можно представить в виде гибкого цилиндра с полусферами на его концах. ПАВ в таких агрегатах находится в двух типах упаковки в зависимости от места локализации: цилиндрической в средней части и сферической на концах. Эта особенность отражается на термодинамическом описании червеобразной мицеллы, поскольку свободная энергия мицеллы должна учитывать этот факт:

$$\mu_g^0 = (g - g_{cap}) \mu_{cyl}^0 + g_{cap} \mu_{cap}^0 \approx g \mu_{cyl}^0 + 2\delta \quad (8)$$

где μ_g^0 – химический потенциал агрегата размером g , μ_{cyl}^0 и μ_{cap}^0 – химические потенциалы молекул ПАВ в цилиндрической фазе и в сферической, g и g_{cap} – число молекул ПАВ в срединной и торцевой части мицеллы, соответственно, а δ – свободная энергия торцевой части мицеллы. Данная модель называется моделью сфероцилиндра [39] и описывает формирование длинных линейных червеобразных мицелл ПАВ (например, рост мицелл ионогенных ПАВ в растворе соли).

Форма червеобразных мицелл проиллюстрирована на фотографии, полученной методом крио-ПЭМ на Рисунке 1.2. Червеобразные мицеллы характеризуются рядом параметров, которые можно ввести по аналогии с макромолекулами: контурная длина L_c , радиус поперечного сечения r , персистентная длина l_p и т.д. Выше концентрации перекрывания мицелл в растворе формируется сетка зацеплений. Для ее описания вводятся дополнительные характеристики: длина между зацеплениями l_e вдоль контура мицеллы и размер ячейки сетки ξ_M .

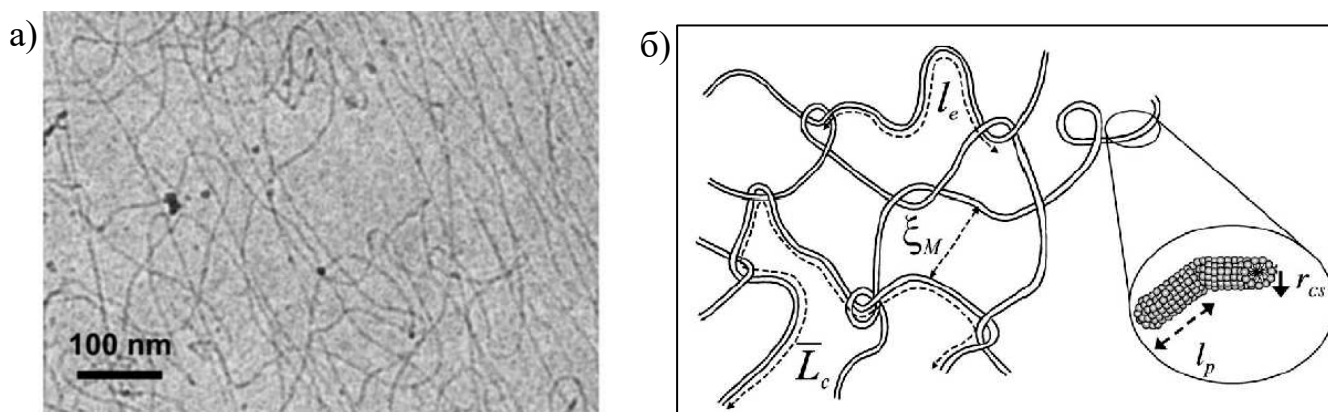


Рисунок 1.2. (а) Крио-ПЭМ фотография червеобразных мицелл [40] и (б) схематическое представление сетки мицелл [41].

Длина червеобразных мицелл в растворе ПАВ с точки зрения термодинамики определяется из баланса двух вкладов: выгоды от упаковки ПАВ в

цилиндрической фазе по сравнению со сферической на концах мицеллы и потери энтропии системы, связанные с агрегацией молекул [42]. Вклад в энтропию дают конформационная энтропия червеобразных мицелл и топологические дефекты (концы мицелл, точки ветвления и др.). Образование концов мицелл увеличивает количество агрегатов, что способствует увеличению энтропии, а точки ветвления увеличивают количество конформаций мицелл в системе. Используя теорию среднего поля для раствора нейтральных мицелл (при большом количестве соли) в состоянии равновесия можно получить распределение агрегатов по длинам и его первый момент [37,11]:

$$c(L) \sim \exp(-L/\bar{L}) \quad (9)$$

$$\bar{L} \approx \phi^{1/2} \exp(E_c/2k_bT) \quad (10)$$

где $c(L)$ – концентрация агрегатов длиной L , $\bar{L}$ – средняя длина мицелл, ϕ – объёмная доля ПАВ, E_c – энергия разрыва мицеллы. Энергия разрыва мицеллы – энергия, необходимая для образования двух новых концов при разрыве мицеллы. В случае незаряженных мицелл при добавлении ПАВ происходит непрерывный рост мицелл в длину. Распределение мицелл по длинам в такой модели является сильно дисперсным. Необходимо отметить, что в рамках данного подхода предполагается, что E_c не зависит от концентрации ПАВ, что выполняется не всегда. Например, в случае заряженных мицелл ПАВ при низкой концентрации соли параметр E_c меняется при увеличении концентрации ПАВ.

Заряженные червеобразные мицеллы ПАВ в связи со вкладом электростатических взаимодействий поверхностных зарядов обладают другим распределением по длинам [43,44]. Предполагая плотность зарядов вдоль мицеллы $\lambda \sim 1/l_b$, где l_b – длина Бьеррума ($l_b = e^2/\epsilon k_bT$), для заряженных мицелл можно выделить три режима роста в зависимости от концентрации ПАВ

(Рисунок 1.3.): разбавленный раствор, полуразбавленный раствор и концентрированный раствор. В качестве границы перехода разбавленный – полуразбавленный раствор была выбрана точка, когда характерная длина мицелл превышает радиус Вигнера-Зейтца для жёстких цилиндров радиусом r , чья объёмная доля в растворе ϕ ($R_b = r/\sqrt{\phi}$). В случае разбавленного раствора заряженных мицелл ($\bar{L} \ll r/\sqrt{\phi}$) распределение L является практически монодисперсным и слабо зависит от концентрации ПАВ $\bar{L} \sim \text{const} + \text{Log}(\phi)$. Данный эффект объясняется электростатическим вкладом в энергию формируемой мицеллы, который ограничивает её рост.

При переходе в полуразбавленный режим $\bar{L} \gg r/\sqrt{\phi}$ распределение становится близким к классическому варианту (10) с использованием эффективной энергии разрыва $E_c^*/k_bT = E_c/k_bT - l_b r v^{*2}/\sqrt{\phi}$:

$$\bar{L} \approx \phi^{1/2} \exp((E_c/k_bT - l_b r \lambda^2/\sqrt{\phi})/2) \quad (11)$$

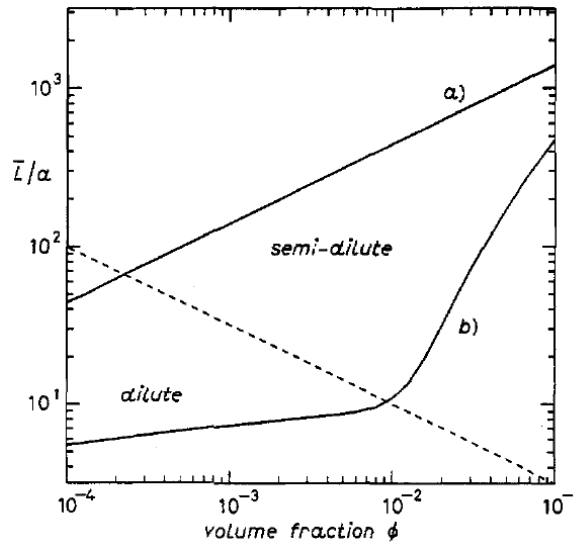


Рисунок 1.3. Средняя длина нейтральных (a) и заряженных (b) червеобразных мицелл в зависимости от объемной доли ПАВ. Пунктиром проведена граница разбавленного и полуразбавленного режимов [43].

Таким образом, энергия разрыва заряженных мицелл при одних и тех же концентрациях меньше, чем у нейтральных мицелл, что приводит к меньшей характерной длине. Уменьшение энергии E_c заряженных мицелл по сравнению с нейтральными мицеллами связано с электростатическим отталкиванием молекул ПАВ в агрегате, что уменьшает энергетические потери системы при разрыве. В этом режиме $\bar{L}$ сильно зависит от концентрации ПАВ, но при этом не степенным образом, как в случае нейтральных мицелл.

При дальнейшем добавлении ПАВ происходит переход в третий режим, где рост мицелл в длину обретает степенной характер, аналогично нейтральным агрегатам:

$$\bar{L} \approx \phi^{1/2(1+\Lambda)}, \quad (12)$$

где Λ – это параметр, связанный с зарядом торцов мицелл. Необходимо отметить, что рост заряженных мицелл в длину происходит быстрее по сравнению с нейтральными за счёт большего степенного показателя. Существование дополнительного члена в показателе зависимости длины от концентрации для заряженных мицелл в полуразбавленном режиме объясняется доминированием вклада от энтропии противоионов в свободной энергии системы.

В случае ионогенных ПАВ отдельно необходимо рассмотреть влияние противоионов на систему червеобразных мицелл. Дальнействующее кулоновское взаимодействие является определяющим как для строения агрегатов, поскольку напрямую влияет на эффективную площадь головки ПАВ, так и для их реологических и термодинамических свойств из-за межмицеллярного взаимодействия. При формировании червеобразных мицелл происходит конденсация части противоионов на поверхности заряженной

мицеллы, которые эффективно уменьшают заряд на поверхности агрегата [45]. Заряженные цилиндрические мицеллы, в отличие от нейтральных, обладают более узким распределением по длинам и меньшими размерами из-за вклада кулоновского взаимодействия между молекулами ПАВ в цилиндре в свободную энергию мицеллы [43]. Степень конденсации противоионов может варьироваться от значений 0,1 до 0,7 и выше в зависимости от вида противоиона и молекулы ПАВ. Добавление соли вызывает экранировку электростатических взаимодействий, что стимулирует рост мицелл. Рост мицелл чувствителен как к концентрации противоионов (соль и ПАВ), так и к их структуре. Например, для эквивалентного роста червеобразных мицелл требуется различное содержание противоионов Cl^- и I^- [46].

Червеобразные мицеллы, подобно полимерам, при концентрации выше концентрации перекрывания C^* способны образовывать сетки топологических зацеплений. При этом мицеллы являются динамическими самособирающимися структурами, претерпевающими разрыв и рекомбинацию, а также находятся в постоянном обмене молекулами ПАВ с раствором. Благодаря этому червеобразные мицеллы чувствительны к изменению внешних физико-химических условий (температуры, pH и др.) и могут менять свои размеры и даже принимать другую форму. Так, при увеличении температуры раствора, содержащего червеобразные мицеллы ПАВ, происходит уменьшение длины мицелл из-за увеличения частоты их разрыва [11].

1.3. Реологические свойства червеобразных мицелл

Растворы длинных червеобразных мицелл ПАВ обладают вязкоупругими свойствами, подобно растворам полимеров [47], из-за переплетения мицелл между собой. Однако червеобразные мицеллы являются динамическими

системами и, следовательно, подвергаются разрыву и рекомбинации, что делает реологическое поведение этих «живых» полимеров отличным от поведения обычных полимера в растворе.

Реологические свойства сложных жидкостей исследуются посредством анализа отклика системы на сдвиговую деформацию. При приложении периодического напряжения с частотой ω к образцу $\sigma(t)$ возникает сдвиговая деформация $\gamma(t) = u/h$, которая меняется с той же частотой ω , но с фазовым сдвигом относительно напряжения δ (Рисунок 1.4.). Напряжение может быть разложено на две компоненты: G' , которая отвечает синфазным колебаниям, и G'' , которая отвечает колебаниям в противофазе. Фактически связь между напряжением и сдвигом при Фурье-преобразовании может быть выражена в виде:

$$\sigma^* = \gamma^* G^*(\omega) = \gamma^* (G'(\omega) + iG''(\omega)) \quad (13)$$

где G' -- модуль накопления, G'' -- модуль потерь, а σ^* и γ^* -- прикладываемые амплитуды напряжения и деформации. В области малых деформаций вышеперечисленные характеристики не зависят от амплитуды воздействия γ^* .

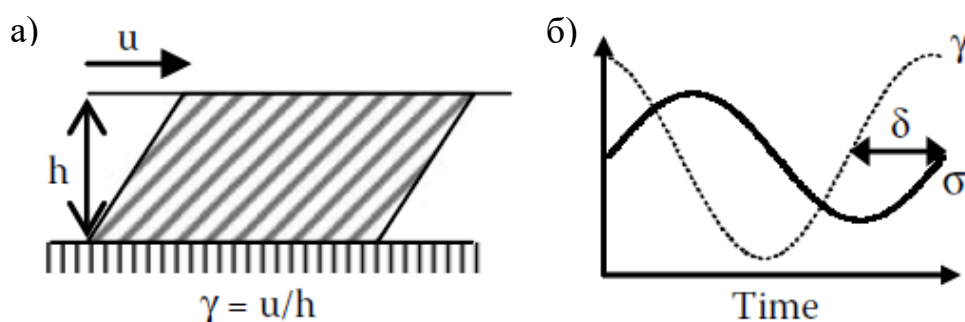


Рисунок 1.4. (а) Сдвиговая деформация объекта и (б) соответствующие временные зависимости прикладываемого напряжения и сдвиговой деформации [39].

В растворе нейтральных червеобразных мицелл ПАВ зависимости комплексного модуля упругости от частоты выглядят, как кривые на Рисунке 1.5. Зависимость комплексного модуля от времени может быть разделена на две области. Область I - область плато, в котором система ведёт себя как упругий объект с постоянным значением модуля G_0 (модуль на плато) и временно сохраняет энергию. На этом временном промежутке каждая мицелла топологически ограничена другими мицеллами. На временах больших, чем терминальное время релаксации t_r , в области II цепи релаксируют за счёт рептации вдоль собственных трубок или разрыва, что приводит к потере упругости, и образец начинает течь. Для частотных зависимостей принято говорить об упругом ($G' > G''$) и вязком ($G' < G''$) отклике системы.

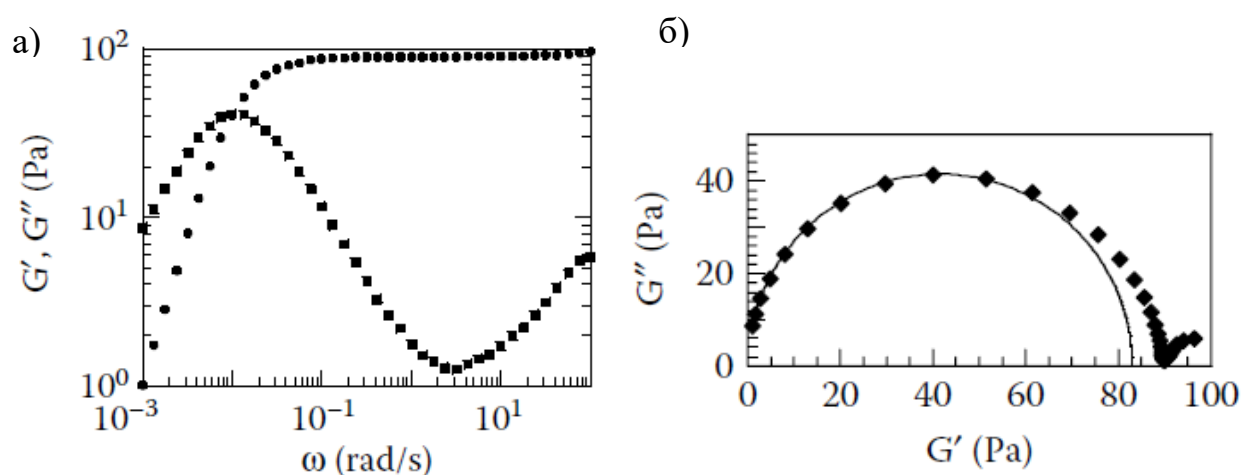


Рисунок 1.5. (а) Частотные зависимости G' и G'' для нейтральных червеобразных мицелл и (б) диаграмма Коула-Коула, построенная на основе этой зависимости [39].

Такое поведение объясняется образованием динамической равновесной сетки. Когда сетка мицелл деформируется, происходит релаксация, и равновесное состояние с течением времени восстанавливается. При воздействии длительностью меньше характерного времени релаксации t_r раствор проявляет упругие свойства, характерные для упругого тела с модулем сдвига G_0 [48]. При

медленном воздействии сетка рассеивает прикладываемое напряжение и течёт, как вязкая жидкость.

Поведение червеобразных мицелл ПАВ можно описать при помощи линейной модели реологического поведения (Максвелловское поведение). В рамках данного представления система по отклику эквивалентна грузу, закреплённому на пружине и погружённому в вязкую жидкость (Рисунок 1.6.). Такая колебательная система с диссипацией характеризуется следующими частотными зависимостями модуля накопления и потерь [49]:

$$G' = \frac{G_0 \omega^2 t_r^2}{1 + \omega^2 t_r^2}, \quad G'' = \frac{G_0 \omega t_r}{1 + \omega^2 t_r^2}, \quad (14)$$

где t_r – время релаксации системы (для немаксвелловских жидкостей требуется вводить спектр времен релаксации), G_0 – модуль сдвига и ω – частота колебаний. В области низких частот при $\omega t_r \ll 1$, G' асимптотически приближается к ω^2 , тогда как G'' пропорционален ω . В этой области при времени воздействия меньше, чем терминальное время релаксации, система ведет себя как вязкая жидкость. При $\omega t_r \gg 1$ G' приближается к предельному значению на плато, равному модулю сдвига G_0 . Значение модуля накопления на плато G_0 связано с концентрацией эластически активных цепей ν при температуре T следующим соотношением:

$$G_0 = \nu k_b T, \quad (15)$$

где k_b — постоянная Больцмана. Из модели Максвелла математически можно установить, что время релаксации t_r может быть определено графически как обратная величина ω_r , соответствующая точке пересечения кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$.

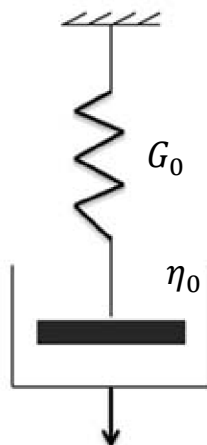


Рисунок 1.6. Схематическое представление модели Максвелла как груза, закреплённого на пружине и погруженного в вязкую жидкость.

Для уравнений из модели Максвелла (функция Коула-Дэвидсона) существует инвариант, называемый диаграммой Коула-Коула:

$$G''^2 + \left(G' - \frac{G_0}{2}\right)^2 = \left(\frac{G_0}{2}\right)^2 \quad (16)$$

Из него следует, что для вязкоупругих материалов, отвечающих модели Максвелла, может быть построен график Коула-Коула (Рисунок 1.5.), который представляет из себя полукруг в координатах $G''(G')$ и может служить критерием, подтверждающим существование в системе одного времени релаксации и применимости модели Максвелла для неё. Хотя уравнения Максвелла предсказывают монотонное уменьшение G'' в высокочастотной области, червеобразные мицеллы отклоняются от этого поведения, демонстрируя увеличение G'' в этой области. Это отражается в виде отклонения от полукруга на диаграмме Коула-Коула. Такой эффект связан с присутствием более быстрых времен релаксации, соответствующих быстрым процессам, таким как моды Рауза цилиндрических мицелл, аналогично полимерным цепям. В результате на кривой $G''(\omega)$ появляется локальный минимум G''_{min} [50], который может использоваться для расчётов характеристик червеобразных мицелл.

Что касается экспериментальных моделей, применимых для системы червеобразных мицелл, существует модель «живых» полимеров [11,51]. В рамках подхода среднего поля молекулярная масса червеобразной мицеллы находится в термодинамическом равновесии с раствором. Вязкоупругое поведение переплетённых червеобразных мицелл описывается с учетом двух возможных процессов релаксации: рептации вдоль собственной рептационной трубки и разрыва/рекомбинации мицелл. Для этих процессов можно ввести характерные времена t_{rep} и t_{br} . Время рептации - это время, за которое червеобразная мицелла длиной L_c проходит через рептационную трубку ($t_{rep} \sim L_c^3$), а t_{br} — среднее время, за которое цепь средней длины L_c разрывается на две части ($t_{br} \sim 1/L_c$) [11].

Для прочных мицелл, которые медленно рвутся ($t_{br} > t_{rep}$), релаксация напряжений происходит за счет рептации, и функция релаксации напряжений становится неэкспоненциальной, что отвечает широкому спектру времён релаксации и немаквелловскому поведению [52]. Однако в случае, когда цепи рвутся быстро ($t_{br} \ll t_{rep}$), спектр времён релаксации становится узким, и модели системы соответствует единственное время релаксации $t_r = (t_{br} t_{rep})^{1/2}$.

Из теории Кейтса для быстрорвущихся червеобразных мицелл может быть оценена средняя контурная длина мицелл:

$$L_c \sim \Phi^{0.5} e^{\frac{E_{sc}}{2k_b T}}, \quad (13)$$

где Φ — объёмная доля ПАВ, E_{sc} — энергия разрыва мицелл, $k_b T$ — энергия теплового движения. Как можно видеть из теории среднего поля, контурная длина мицелл определяется температурой и энергией разрыва, которая зависит

от энергетической выгоды упаковки молекул ПАВ в цилиндрической части по сравнению с упаковкой в полусферических торцевых частях мицеллы. При увеличении T контурная длина мицелл стремительно падает. Напротив, при увеличении E_{sc} энергетическая стоимость образования новых торцевых мицелл становится слишком высокой, что приводит к увеличению контурной длины. Для реальных ПАВ, образующих длинные червеобразные мицеллы, параметр E_{sc} составляет $\sim 30 - 40 k_b T$ и выше. Можно отметить, что рост мицелл происходит при увеличении концентрации ПАВ, т.е. новые порции ПАВ по мере добавления приводят преимущественно к росту уже существующих агрегатов, а не к образованию новых.

При приложении постоянного сдвигового напряжения к образцу σ происходит постоянный сдвиг образца с характерной скоростью $\dot{\gamma} = \sigma/\eta$. Из этого теста может быть установлена зависимость вязкости от скорости сдвига $\eta(\dot{\gamma})$ для неньютоновской жидкости. Растворы червеобразных мицелл проявляют так называемое псевдопластичное поведение, когда вязкость падает при увеличении скорости сдвига и $\partial\eta/\partial\dot{\gamma} < 0$. На Рисунке 1.7. представлен пример кривой течения для раствора червеобразных мицелл. Падение вязкости при увеличении скорости сдвига объясняется выстраиванием червеобразных мицелл вдоль потока жидкости при $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{cr}$.

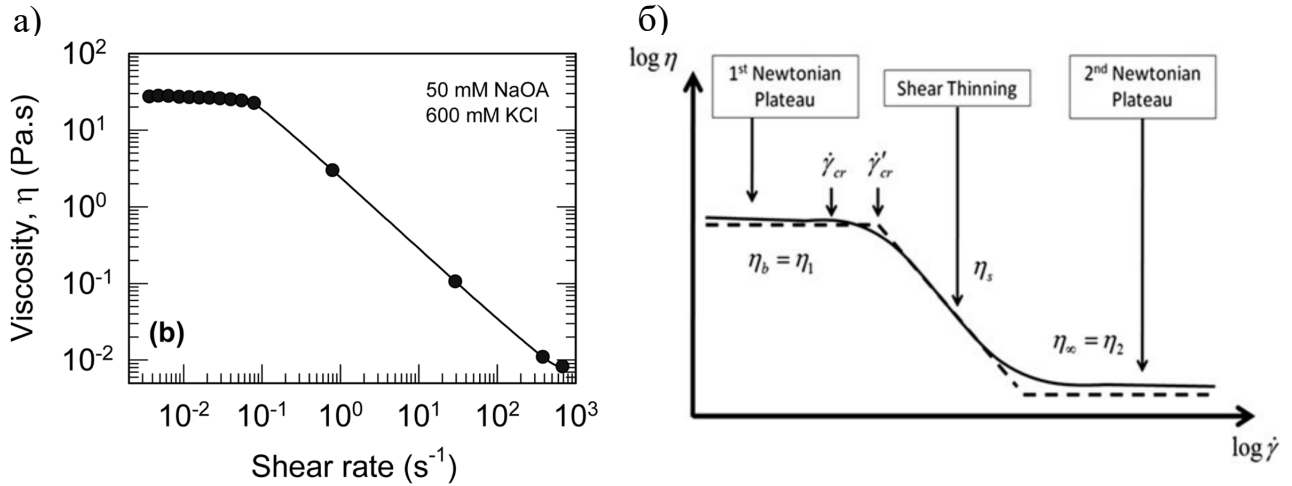


Рисунок 1.7. (а) Зависимость вязкости от скорости сдвига для 50 мМ олеата натрия в растворе 600 мМ KCl [53]. (б) Модель Карро-Ясуды для неньютоновской жидкости.

Такое поведение описывает модель Карро-Ясуды для псевдопластичных жидкостей:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) [1 + (t_r \dot{\gamma})^A]^{\frac{n-1}{A}}, \quad (17)$$

где η_0 и η_∞ – вязкости при нулевой и бесконечной скорости сдвига, t_r – терминальное время релаксации, $n < 1$ – показатель степени псевдопластичности жидкости и A – константа. При больших скоростях сдвига вязкость, согласно модели, меняется по закону $\eta(\dot{\gamma}) \sim \dot{\gamma}^{n-1}$. В случае линейных червеобразных мицелл ПАВ $\eta(\dot{\gamma}) \sim \dot{\gamma}^{-1}$ в области больших скоростей.

Механические отклики червеобразных мицелл на осцилляционное воздействие и постоянную сдвиговую деформацию связаны между собой. Для линейных быстрорвущихся червеобразных мицелл с единственным временем релаксации выполняется так называемое правило Кокса-Мерца, которое заключается в соответствии зависимостей комплексной вязкости $\eta^*(\omega)$ и динамической вязкости $\eta(\dot{\gamma})$. Комплексная вязкость η^* может быть рассчитана из значений модуля накопления и потерь:

$$|\eta^*| = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \quad (18)$$

При этом терминальное время релаксации в системе мицелл определяется как $t_r = \eta_0/G_0$.

Для длинных червеобразных мицелл в рамках модели Максвелла с монодисперсным спектром времён релаксации можно определить концентрационные зависимости модуля накопления на плато G_0 и вязкости при нулевой скорости сдвига η_0 [51]:

$$\begin{cases} G_0 \sim \Phi^{2,25} \\ \eta_0 \sim \Phi^{3,25} \end{cases} \quad (19)$$

Данные теоретические зависимости экспериментально были подтверждены в ряде работ по исследованию растворов линейных нейтральных червеобразных мицелл [54,55].

1.4. Мицеллообразование димерных ПАВ

Димерные ПАВ представляют собой класс соединений, состоящих из двух амфифильных фрагментов - мономерных ПАВ, головки которых ковалентно связаны спейсерной группой [28] (Рисунок 1.8а). Спейсер, связывающий фрагменты ПАВ, является ключевым фактором, влияющим на свойства димерного ПАВ. В качестве спейсера может выступать большое количество групп, отличающихся по растворимости в воде, по длине и жёсткости. Поскольку димерные ПАВ являются соединением 2 амфифильных молекул, то для удобства их принято обозначать как $n_1\text{-}m\text{-}n_2$, где n_1 и n_2 – длины углеводородных хвостов, а m – длина спейсерной группы (в данной работе рассматриваются стандартные спейсеры алкильного ряда). Димерные ПАВ входят в более широкий класс

соединений, называемый олигомерными ПАВ, которые включают в себя 2 и более амфифильных молекул (димерные, тримерные, тетрамерные ПАВ).

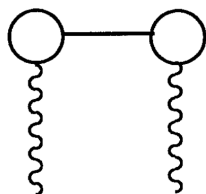


Рисунок 1.8. Схематическое изображение димерного ПАВ [56].

Димерные ПАВ обладают низкой ККМ, которая на один-два порядка ниже, чем у соответствующих мономерных ПАВ. Это объясняется большой энергетической выгодой переноса хвостов из раствора в ядро мицеллы f_c , поскольку димерное ПАВ обладает большой гидрофобной частью [57] и меньшей потерей энтропии при агрегации из-за того, что молекулы ПАВ сшиты.

Димерные ПАВ гораздо эффективнее мономерных ПАВ в снижении поверхностного натяжения воды. Главной особенностью, которая выделяет димерные ПАВ, является возможность эффективно образовывать большие агрегаты, такие как везикулы, бислои и длинные червеобразные мицеллы. Водные растворы димерных ПАВ с коротким спейсером могут обладать очень высокой вязкостью при относительно низкой концентрации вещества, в то время как раствор мономерного ПАВ остается низковязким. Графики зависимости вязкости от концентрации для додецилтриметиламмоний бромид (ДТАБ) и его димерного аналога 12–2–12 на Рисунке 1.9. иллюстрируют это поведение. При превышении концентрации перекрывания данное димерное ПАВ проявляет вязкоупругое поведение, что говорит о том, что в растворе 12-2-12 формируется сетка червеобразных мицелл. Необходимо отметить, что рост вязкости в случае димерных ПАВ намного более выражен, чем в случае мицелл мономерных ПАВ,

поскольку в системе отсутствует соль. В такой системе при увеличении концентрации димерного ПАВ происходит рост заряженных мицелл, которые являются жёсткими цилиндрами и для которых не работает модель быстроразрывающихся гибких цепей Кейтса ($\eta \sim \Phi^{2,25}$). С другой стороны, из-за быстрого роста агрегатов происходит увеличение t_{rep} и уменьшение t_{br} , поэтому кривая течения находится ниже, чем предсказанная зависимость для идеальных неразрывных мицелл ($\eta \sim \Phi^{5,7}$ [58]). В области больших концентраций димерного ПАВ вязкость проходит через максимальное значение и падает. Данный процесс может быть связан как с появлением разветвлений, так и с влиянием электростатического взаимодействия в концентрированной системе [45].

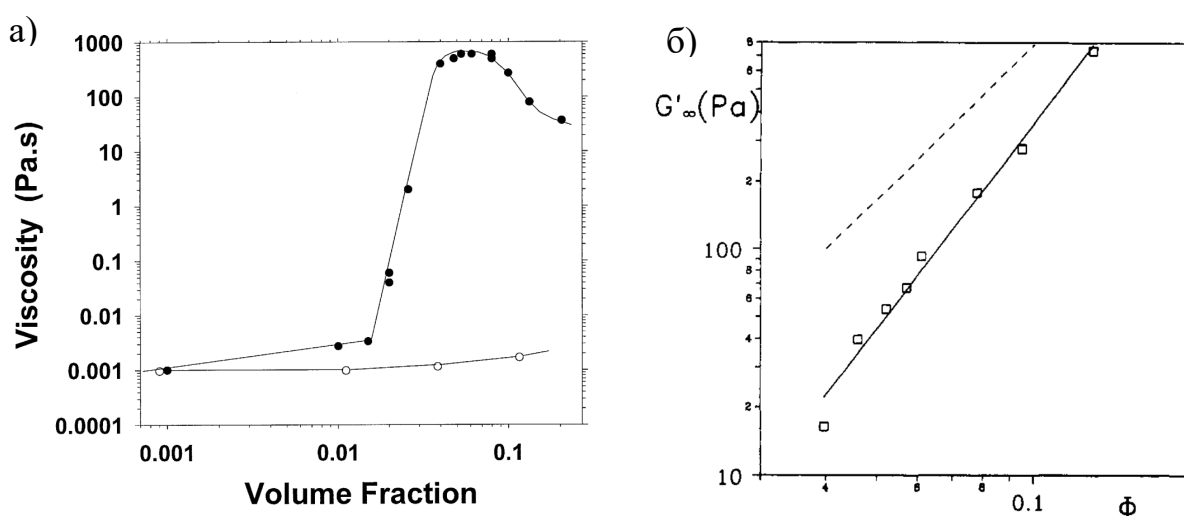


Рисунок 1.9. (а) Зависимость вязкости раствора димерного ПАВ C12-2-C12 (верхняя кривая) и мономерного ПАВ ДТАБ (нижняя кривая) от объемной доли ПАВ [56]. (б) Зависимость модуля накопления на плато от объемной доли ПАВ (сплошная линия) и теоретическое предсказание для «живой» цепи (пунктирная линия) [45].

Зависимость модуля накопления на плато от объёмной доли в случае димерных ПАВ в бессолевом растворе также отличается от модели Кейтса для нейтральной «живой» цепи (Рисунок 1.9б). Возможная причина такого

поведения раствора димерного ПАВ заключается в сильных ориентационных корреляциях, связанных с наличием неэкранированного заряда. При добавлении соли происходит экранировка электростатических взаимодействий, и поведение раствора димерного ПАВ становится близким к модели «живой» цепи.

Полученные к настоящему времени катионные димерные ПАВ часто характеризуются плохой растворимостью в водной среде из-за гидрофобного спейсера и длинных алкильных хвостов. Большинство ПАВ данного класса являются производными галогенидов алкилдиметиламмония и имеют структуру: $C_mH_{2m+1}(CH_3)_2N^+ - \text{спейсер} - N^+(CH_3)_2C_mH_{2m+1}, 2X^-$. Температура Крафта для подобных ПАВ линейно растёт с увеличением длины хвоста и может достигать значений в 30-40 °C [56], а также зависит от структуры и длины используемого спейсера. Для снижения температуры Крафта димерные ПАВ химически модифицируют, например, используя ненасыщенные хвосты в структуре молекулы [59].

Агрегация и ККМ димерных катионных ПАВ в значительной степени зависит от длины хвостов и вида спейсера. ККМ линейно зависит от длины хвоста и может быть описана законом: $\text{Log}(C_{\text{ККМ}}) = A - Bm$, где A и B – константы ($B \sim 0,43$), а m – длина хвоста. ККМ также чувствительна к строению спейсера, но в меньшей степени. Его состав, жёсткость и длина оказывают относительно слабое влияние на ККМ, меняя её лишь в несколько раз.

Длина спейсера определяет параметр молекулярной упаковки димерного ПАВ. В случае короткого спейсера a_0 мало, и значение $P = v/a_0l_c$ может быть достаточно высоким, что предопределяет образование цилиндрических, ламеллярных агрегатов и даже обратных мицелл [60]. При увеличении длины спейсера a_0 повышается, и происходит уменьшение параметра молекулярной

упаковки до значения $1/3$, которое свойственно для ПАВ, образующих сферические мицеллы. Так, например, димерное ПАВ 12-2-12 образует червеобразные мицеллы, тогда как аналогичное ему димерное ПАВ с более длинным спейсером 12-4-12 формирует исключительно сферические мицеллы [61]. На Рисунке 1.10. можно видеть формирование длинных червеобразных мицелл в 0,62 вес.%-ном растворе ПАВ 12-2-12. Когда хвосты димерного ПАВ более длинные, червеобразные мицеллы могут образовываться и при достаточно больших длинах спейсера. Например, в случае хвостов, содержащих 16 атомов углерода, червеобразные мицеллы образуются, когда длина спейсера молекулы ПАВ не превышает 5 [62]. Такая длина спейсера обеспечивает уменьшение характерной площади головки, что и влияет на параметр молекулярной упаковки. Кроме высоких значений параметра молекулярной упаковки для димерных ПАВ, на агрегацию влияет и электростатическое взаимодействие. В случае короткого спейсера у ионогенного димерного ПАВ происходит неравномерная конденсация противоионов, что уменьшает энергию взаимодействия и способствует росту агрегатов [57]. Также необходимо отметить, что образуемые агрегаты димерных ПАВ характеризуются меньшей кривизной и гибкостью в случае коротких спейсеров, что проявляется на изображениях крио-ПЭМ и кривых рассеяния.

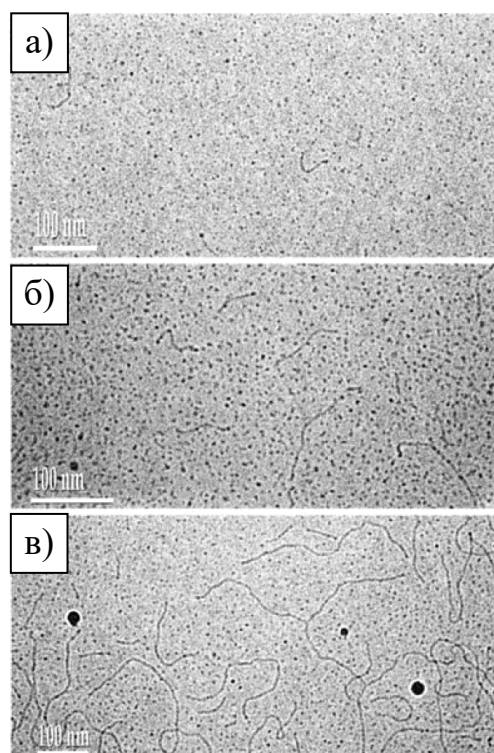


Рисунок 1.10. Крио-ПЭМ изображения образцов димерного ПАВ 12-2-12 при концентрациях (а) 0,26 вес.%, (б) 0,5 вес.% и (в) 0,62 вес.% [56]

Димерные ПАВ по сравнению с их мономерными аналогами значительно сильнее повышают вязкость и упругость растворов. Одновременно с этим, в случае олигомерных ПАВ возможно проявление немаквелловского поведения в частотных спектрах модуля накопления и модуля потерь (Рисунок 1.11). В таком случае происходит уширение спектра времён релаксации, особенно в области малых концентраций ПАВ, что выражается в отклонении экспериментальных кривых от модели Максвелла. Данное изменение связано с вкладом электростатического взаимодействия в бессолевых растворах мицелл димерных ПАВ.

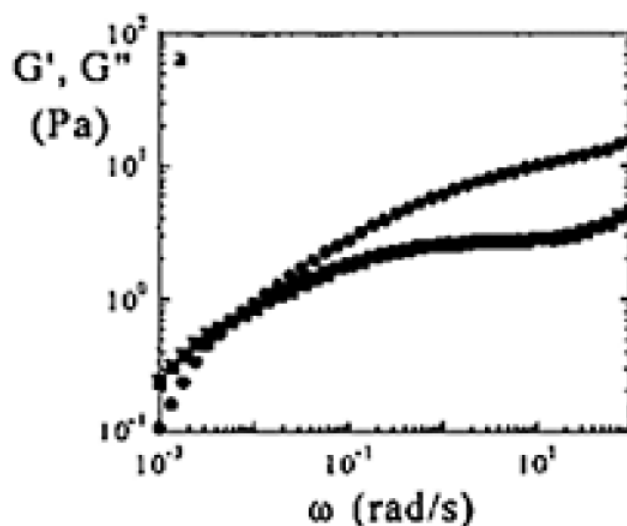


Рисунок 1.11. Динамический спектр модуля накопления (круги) и модуля потерь (квадраты) для 2 вес.%-ного раствора тетрамерного ПАВ 12-3-12-3-12-3-12, который характеризуется широким распределением времен релаксации [56].

Зависимость вязкости растворов олигомерных ПАВ от концентрации в целом подобны аналогичным кривым мономерных ПАВ (Рисунок 1.12). При увеличении концентрации ПАВ мицеллы претерпевают рост и при прохождении точки перекрывания C^* образуют сетку зацеплений, что проявляется в быстром росте вязкости. Далее зависимость достигает своего максимума, после чего начинается слабое падение вязкости, связанное с образованием разветвлений [63]. Можно заметить, что вязкость раствора димерного ПАВ растёт при уменьшении длины спейсера, а концентрация перекрывания мицелл падает. Темп роста вязкости при увеличении концентрации ПАВ выше в случае димерного ПАВ: $\eta \sim \Phi^3$ для ПАВ 12-2-12 [45], чей показатель выше чем в случае мицелл ПАВ, соответствующих модели Максвелла $\eta \sim \Phi^{2,25}$ [64]. Данные отличия связаны с электростатическими взаимодействиями между мицеллами, которые вызывают ориентационную корреляцию между ними.

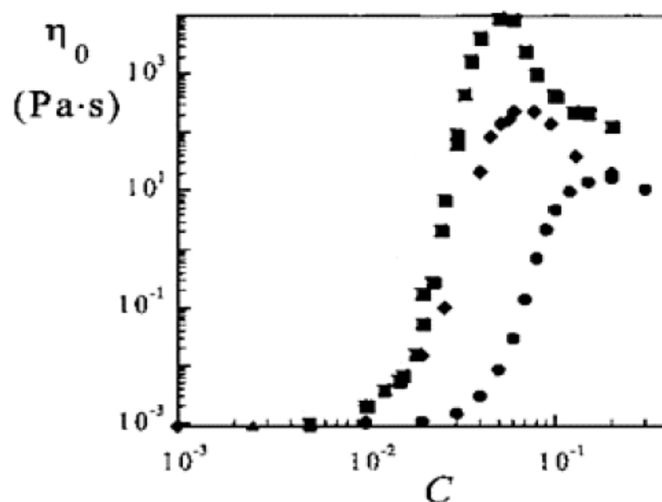


Рисунок 1.12. Зависимости вязкости от объёмной доли олигомерных ПАВ 12-3-12 (круги), 12-2-12 (ромбы) и 12-3-12-3-12 (квадраты) [56].

Из-за появления большого количества разветвлений в растворах олигомерных ПАВ зависимость модуля накопления на плато от концентрации имеет сложный вид (Рисунок 1.13.). Можно заметить, что зависимость модуля накопления на плато в растворе димерного ПАВ отклоняется от теоретического степенного закона при определённых концентрациях. Это говорит о том, что эластические свойства рассматриваемой системы зависят от длины растущих мицелл. Данное явление связано с образованием относительно небольшого количества зацеплений, когда в формировании сетки участвуют только самые длинные мицеллы [65]. При достаточно высоких концентрациях димерного ПАВ зависимость приближается к модельной степенной зависимости, что говорит об участии подавляющего большинства мицелл в формировании сетки. Необходимо отметить, что экспериментальная кривая G' может лежать выше модельной даже при полной зацепленности из-за существования большого количества разветвлений. Добавление соли в раствор олигомерных ПАВ приводит к увеличению средней длины мицелл и к переходу системы в полностью

зацепленный режим. В присутствии достаточного количества соли кривая модуля упругости ложится на зависимость, отвечающую модели Максвелла.

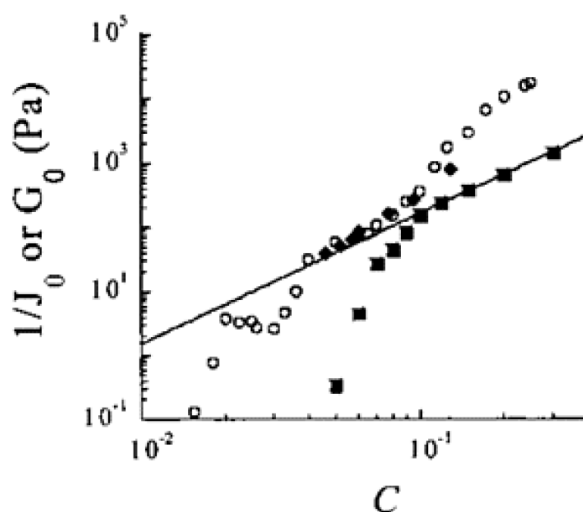


Рисунок 1.13. Зависимости модуля накопления на плато от концентрации димерных ПАВ 12-3-12 (квадраты) и 12-2-12 (ромбы) и тримерного ПАВ 12-3-12-3-12 (круги) в бессолевом растворе [56].

Таким образом, мицеллообразование димерных ПАВ отличается от мицеллообразования мономерных ПАВ. Димерные ПАВ обладают меньшим ККМ и эффективнее образуют червеобразные мицеллы. В отличие от мономерных аналогов, они формируют червеобразные мицеллы в условиях отсутствия соли из-за большого параметра молекулярной упаковки.

1.5. Взаимодействие червеобразных мицелл ПАВ и наночастиц

Большинство длинных червеобразных мицелл ПАВ формируются при концентрациях ПАВ, намного превышающих концентрацию перекрывания мицелл. Свойства этих мицелл крайне чувствительны к изменениям температуры: при увеличении температуры происходит неизбежное уменьшение длины линейных мицелл. Энергия червеобразной мицеллы в рамках теории среднего поля определяется суммой вкладов энтропии цепей и энергии их

разрыва. При нагревании вклад от теплового движения становится доминирующим, что приводит к уменьшению длины мицелл. Данный процесс является нежелательным в ряде областей применения мицелл ПАВ, например, в нефтедобыче, поскольку приводит к утрате раствором мицелл вязкоупругих свойств.

Одним из способов улучшения температурной стабильности вязкоупругих свойств растворов мицелл является укрепление сетки червеобразных мицелл наночастицами [12–14,16,17,19–21,23,66–75]. Известно, что неорганические наночастицы способны сшивать червеобразные мицеллы [13,66] или вызывать рост их длины [68]. Механизм сшивания, обеспечивающий изменение реологических свойств системы, приведен на Рисунке 1.14. При добавлении ПАВ наночастицы покрываются слоем ПАВ, поскольку они обладают большой свободной поверхностью [68]. Взаимодействие наночастиц с мицеллами происходит посредством слияния энергетически невыгодных полусферических торцов мицелл и слоя ПАВ на поверхности наночастиц [13,76]. Данный процесс возможен, поскольку сферическая упаковка ПАВ на торцах является невыгодной по сравнению с цилиндрической в центральной части мицеллы или в местах образования сшивок. Таким образом, в случае, когда энергетический выигрыш при слиянии мицелл и слоя вокруг наночастиц E_{assn} порядка энергии образования торца мицеллы $E_{assn} \sim E_{cap}$, возможно объединение концов мицелл и наночастиц. Подобное слияние оболочки ПАВ вокруг наночастиц и мицелл наблюдали при помощи метода крио-ПЭМ [13,73,77]. Так, на Рисунке 1.14. схематически изображен механизм образования сшивок наночастица-мицелла и крио-ПЭМ изображение сетки мицелл, соединенной с нанотрубкой глины галлуазита. Существование такого процесса было подтверждено и теоретически

с использованием моделирования методом молекулярной динамики для коротких цилиндрических мицелл [70] и для длинных червеобразных мицелл [71].

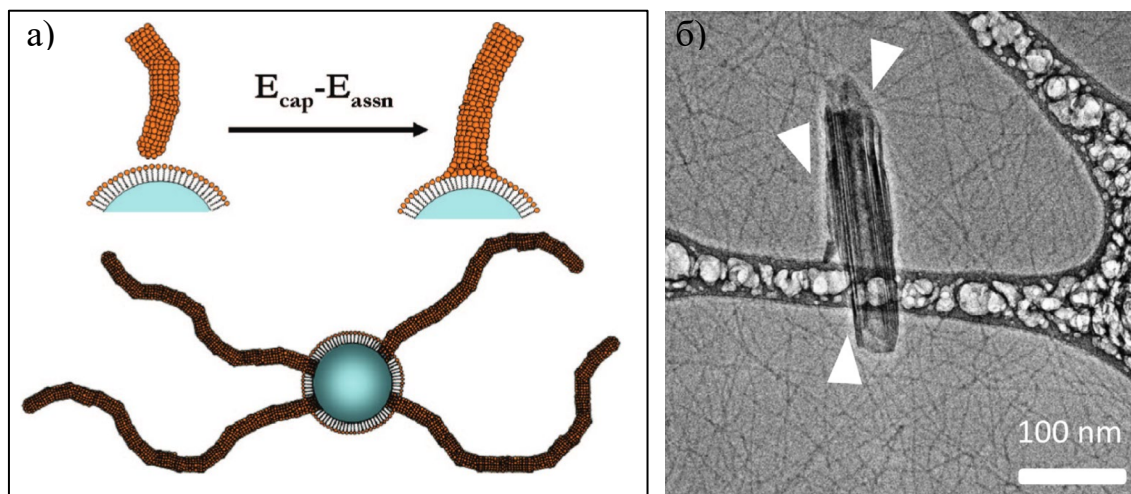


Рисунок 1.14. (а) Схематическое изображение образование сшивки червеобразных мицелл ПАВ наночастицей [12]. (б) Крио-ПЭМ изображение наночастицы в растворе червеобразных мицелл [73].

Улучшение вязкоупругих свойств растворов и гелей, содержащих червеобразные мицеллы ПАВ, при добавлении неорганических наночастиц было продемонстрировано на примере наночастиц различной формы и состава: наносфер диоксида кремния [12], нанотрубок галлуазита [73], многослойных углеродных нанотрубок [16], дискообразных частиц глины [77] и др. Сшивание мицелл крупными по сравнению с диаметром мицелл и немобильными наночастицами эффективно увеличивает количество эластически активных цепей ν , что приводит к увеличению модуля упругости G_0 , согласно уравнению (15).

Увеличение вязкости, вызванное наночастицами, часто более значительно при повышенных температурах, поскольку более короткие мицеллы имеют больше концевых групп, доступных для взаимодействия с наночастицами [75]. Так, например, в системе цвиттерионного ПАВ олеиламидопропилбетаина и многослойных углеродных нанотрубок наблюдали увеличение вязкости при

нулевой скорости сдвига на порядок величины при добавлении 0,3 вес. % нанотрубок в условиях, когда раствор находился при температуре 70°C (Рисунок 1.15). Данный факт позволяет говорить о том, что наночастицы являются эффективным загустителем для растворов червеобразных мицелл.

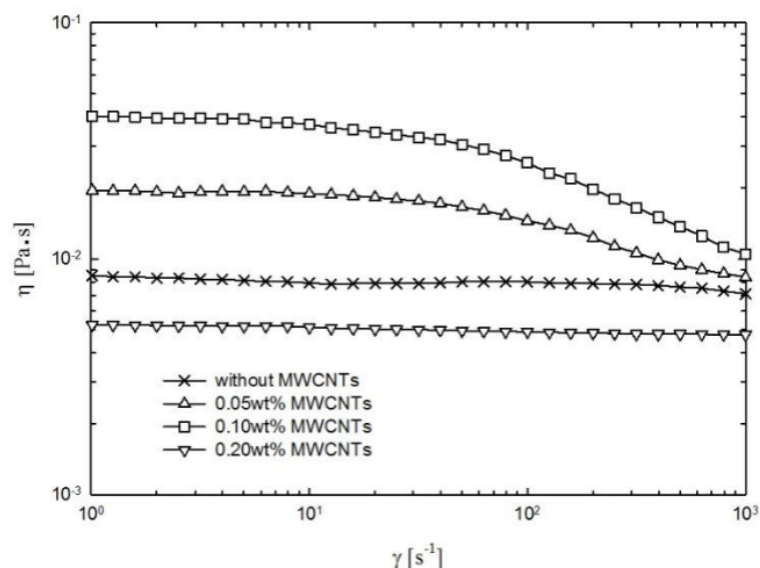


Рисунок 1.15. Кривые течения растворов червеобразных мицелл цвиттерионного ПАВ олеиламидопропилбетаина в присутствии различных концентраций многослойных нанотрубок при 70°C [16].

Другим способом улучшения вязкоупругих свойств и термостабильности растворов червеобразных мицелл, который активно изучается в публикациях последних лет, является использование органических наночастиц, полученных из биополимеров [17,20–23,74]. Среди разных видов органических наночастиц можно выделить наноразмерную целлюлозу. Наночастицы на основе целлюлозы производятся из природного, возобновляемого и доступного сырья [24], что выделяет их на фоне других частиц. Среди различных видов наноцеллюлозы, получаемой из природного (растительного) сырья, можно выделить 2 основных вида: нанофибриллы целлюлозы (НФЦ) и нанокристаллы целлюлозы (НЦ) [78]. НФЦ представляют собой одиночные фибриллы толщиной 4–20 нм и длиной до

нескольких микрометров [79]. Они состоят из чередующихся аморфных и кристаллических участков [80]. В свою очередь, НЦ представляют собой стержнеобразные объекты, которые являются выделенными кристаллическими участками фибриллы целлюлозы. Они имеют близкую к НФЦ толщину 4–70 нм, однако составляют несколько 100 нм в длину [81]. Поскольку наноцеллюлоза плохо диспергируется в воде, её поверхность модифицируют, вводя заряженные группы, которые помогают стабилизировать суспензии наноцеллюлозы в воде.

На сегодняшний день опубликованы только две работы, посвященные влиянию НЦ на реологию червеобразных мицелл при разных температурах [21,22]. В одной из этих работ [22] было установлено, что добавление НЦ вызывает увеличение на несколько порядков вязкости червеобразных мицелл, образованных цвиттерионным ПАВ (эруцилдиметиламидопропилбетаином) и неионогенным со-ПАВ (алкилполиглюкозидом). Данный эффект объяснили тем, что нанокристаллы выступают в роли сшивок мицелл в смеси червеобразные мицеллы/НЦ. Также было обнаружено, что наблюдаемая длина мицелл увеличивается при добавлении нанокристаллов, однако данный эффект никак не объяснили. В рассматриваемой системе вязкость увеличивается при добавлении НЦ при комнатной температуре, однако снижается при нагревании от 25 до 90 °С. Тем не менее вязкость смеси мицелл и НЦ при 90 °С в 8 раз превышает аналогичные показатели для системы мицелл без НЦ, т.е. вязкость падает медленнее, чем в случае мицелл без НЦ. Несмотря на то, что мицеллы становятся короче при нагревании, нанокристаллы способствуют стабилизации сетки мицелл и препятствуют её разрушению при повышении температуры. Авторы предполагают, что при нагревании заряд наночастиц увеличивается, что приводит к более сильному взаимодействию между НЦ и мицеллами, однако

никакого подтверждения этого предположения не было представлено. Более того, нельзя исключать влияние особенностей строения исследованного ПАВ на сохранение реологических свойств при нагревании (мицеллы длиннохвостых цвиттерионных ПАВ могут в условиях высокой ионной силы раствора увеличиваться в длину при нагревании), поэтому для установления природы эффекта требуется дополнительное исследование этой системы на структурном уровне.

Во второй работе [21] было показано, что НЦ могут значительно повышать вязкость и модуль упругости растворов червеобразных мицелл природного ПАВ, выделенного авторами из смолы сосны. Добавление 0,8 вес.% НЦ приводило к увеличению на несколько порядков вязкости и модуля накопления на плато. Такой сильный эффект объяснили электростатическими взаимодействиями противоположно заряженных объектов, а также формированием большого количества водородных связей между частицами и мицеллами, что было доказано методом ИК-Фурье-спектроскопии. Аналогичные взаимодействия уже наблюдали для схожих систем червеобразных мицелл и нанофибрилл целлюлозы [20,23]. Однако механизм формирования сетки мицелл, укреплённой НЦ с участием водородных связей, до сих пор остаётся неясным. На снимках крио-ПЭМ можно наблюдать как в плотную сетку мицелл погружены отдельные НЦ, но как именно компоненты взаимодействуют друг с другом – не ясно. Более того, известно, что вклад водородных связей во взаимодействие НЦ и мицелл должен ослабевать при увеличении температуры, что означает утрату вязкоупругости смеси, чего не наблюдалось в рамках исследования. Также было подробно изучено влияние температуры на реологические свойства смеси мицелл ПАВ и НЦ. Показано, что вязкоупругие свойства червеобразных мицелл, армированных

НЦ, остаются практически неизменными при увеличении температуры от 20 до 55 °С. Дальнейшее нагревание вызывало переход в гелеподобное состояние, что проявлялось в увеличении модуля накопления и потерь. Такое поведение авторы объяснили усилением роли электростатических взаимодействий между червеобразными мицеллами и нанокристаллами. Предполагается, что при нагревании раствора происходит высвобождение противоионов, которые конденсируются на поверхности НЦ и усиливают связывание мицелл и НЦ. Подобный эффект, когда противоионы связывают одноимённо заряженные объекты, наблюдали лишь для систем, в которых присутствовали гидротропные противоионы [67], что ставит под сомнение предложенный механизм упрочнения системы при нагревании.

Таким образом, как неорганические, так и органические наночастицы могут повысить температурную устойчивость вязкоупругих свойств растворов червеобразных мицелл. Органические частицы для этой цели кажутся более перспективными из-за их биоразлагаемости. Однако, механизм их взаимодействия с червеобразными мицеллами, а также структура полученных смесей пока остаются неизученными.

Постановка задач

Из анализа литературы можно заключить, что червеобразные мицеллы обладают уникальными реологическими свойствами и чувствительностью к внешним факторам, таким как ионная сила раствора, температура и др. С одной стороны, возможность влиять на свойства раствора мицелл, меняя концентрацию соли или pH, является примером полезной восприимчивости, поскольку даёт дополнительные способы воздействия на поведение системы. С другой стороны,

чувствительность мицелл к температуре негативно сказывается на их практическом применении, поскольку нагревание неизбежно приводит к утрате реологических свойств.

Согласно литературе, существуют подходы, которые позволяют сформировать устойчивые к повышению температуре червеобразные мицеллы. Наиболее предпочтительным из них является добавление биоразлагаемых органических наночастиц – НЦ. Однако, смеси червеобразных мицелл ПАВ с НЦ пока изучены только в двух работах, которые показали перспективность использования НЦ для повышения температурной устойчивости вязкоупругих свойств растворов червеобразных мицелл, но многие вопросы остались неизученными, включая движущие силы взаимодействия НЦ с червеобразными мицеллами при разных температурах и структуру совместной системы.

Другим подходом к повышению температурной устойчивости вязкоупругих свойств растворов червеобразных мицелл может быть использование димерных ПАВ, которые имеют более высокую энергию концов, что препятствует разрыву мицелл и, соответственно, уменьшению их длины при нагревании. Однако до сих пор вопрос температурной стабильности реологических свойств агрегатов димерных ПАВ не исследован, что крайне важно для практического применения, например, в нефтедобывающей отрасли, где червеобразные мицеллы применяются как загустители. В связи с этим перспективным видится изучение влияния температуры на реологические свойства червеобразных мицелл димерного ПАВ и теоретического обоснования данного эффекта.

В соответствии с поставленными выше задачами настоящая работа состоит из трёх частей.

Первая часть посвящена изучению реологических свойств смесей червеобразных мицелл ПАВ олеата калия и нанокристаллов целлюлозы.

Вторая часть посвящена изучению стимул-чувствительности таких смесей.

Третья часть посвящена изучению реологических свойств и стимул-чувствительности растворов червеобразных мицелл димерного ПАВ C18-4-C18.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы

Для приготовления мягких нанокомпозитов на основе червеобразных мицелл ПАВ и наночастиц использовали анионное ПАВ олеат калия и карбоксиметилированные нанокристаллы целлюлозы.

Олеат калия представляет собой ПАВ с ненасыщенным углеводородным хвостом, содержащим 18 атомов углерода (C18), и отрицательно заряженной карбоксилатной головкой с противоионом K^+ (Рисунок 2.1). Длинный хвост C18 позволяет образовывать данному ПАВ червеобразные мицеллы [82], а наличие двойной связи в его структуре обеспечивает низкую температуру Крафта [83] и, соответственно, растворимость образуемых мицелл в воде. Также водорастворимость данного ПАВ обусловлена наличием заряда у молекул при щелочном pH. В данной работе использовали олеат калия производства TCI EUROPE (Звейндрахт, Бельгия), степень очистки 98%.

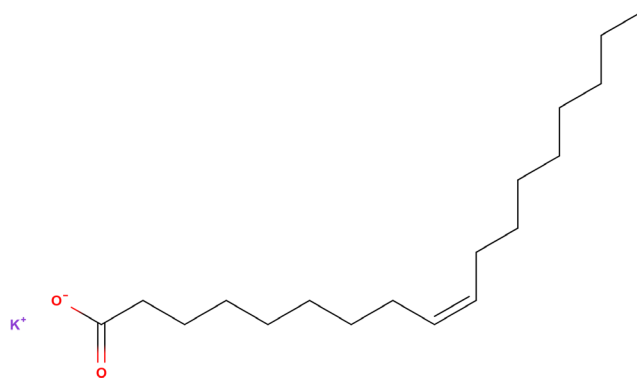


Рисунок 2.1. Химическое строение молекулы ПАВ олеата калия.

Нанокристаллы карбоксиметилированной целлюлозы представляют собой стержнеобразные объекты шириной в несколько нанометров и длиной порядка 100 нм. Нанокристаллы целлюлозы получены методом кислотного гидролиза природной целлюлозы, при котором происходит разрушение аморфных участков фибрилл с сохранением кристаллических [24]. Материал, из которого состоят

нанокристаллы, — это кристаллическая форма природной целлюлозы — целлюлоза I. Данная форма целлюлозы в зависимости от происхождения обладает триклинной (I_α — бактериальная целлюлоза) или моноклинной (I_β — целлюлоза растительного происхождения) сингонией. Наш образец нанокристаллов растительного происхождения. На Рисунке 2.2 представлено химическое строение цепей карбоксиметилированной целлюлозы I_β (а) и схематическое изображение кристаллической решётки нанокристалла (б). Цепи целлюлозы в рамках одного кристалла расположены параллельно друг другу, принимают форму винтовой спирали [84] и связаны друг с другом водородными связями. Можно отметить, что на поверхности нанокристалла ввиду неидеальности формы получаемой наночастицы после гидролиза может быть представлен набор кристаллографических плоскостей. Большая часть боковой поверхности нанокристалла покрыта гидрофильными —ОН и заряженными — COO^- группами, что обеспечивает стабильность суспензии нанокристаллов в водных растворах. Также на поверхности НЦ могут быть гидрофобные участки, например, кристаллографические плоскости $(200)_m$, что говорит об амфифильности нанокристаллов [85]. Карбоксиметилированные НЦ были предоставлены фирмой Cellulose Lab (Фредериктон, Нью-Брансуик, Канада) и использовались в исходном состоянии без дополнительной очистки. По данным производителя, плотность кристаллов составляет $1,5 \text{ г/см}^3$, степень кристалличности — около 90%. Концентрация карбоксилатных групп на поверхности НЦ составляет 1,2 ммоль на 1 г нанокристаллов. Данное количество — COO^- групп соответствует концентрации вторичных гидроксильных групп на поверхности нанокристалла [84] до модификации.

Длина и диаметр исследуемых НЦ равны 90 нм и 6 нм, соответственно, как было ранее определено методами ПЭМ и крио-ПЭМ [86].

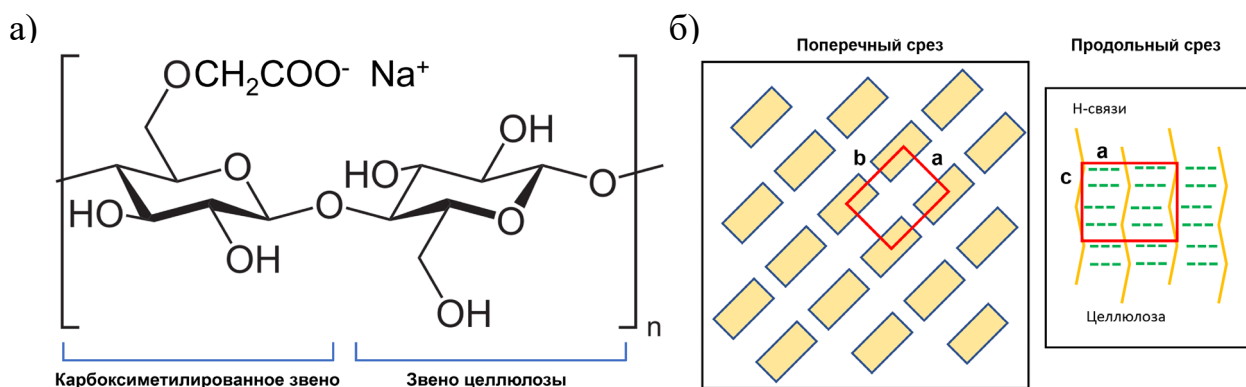


Рисунок 2.2. (а) Химическое строение нанокристаллов карбоксиметилированной целлюлозы и (б) схематическое изображение элементарной ячейки целлюлозы I_β (моноклинная, сплошная красная линия) и упаковка полимерных цепей в кристалле.

Для формирования червеобразных мицелл ПАВ в водных растворах была использована химически чистая (степень очистки 99.5%) неорганическая соль хлорид калия (KCl) производства Fluka (Гел, Бельгия). pH растворов регулировали добавлением 1М водных растворов соляной кислоты HCl или гидроксида калия KOH.

В качестве димерного ПАВ использовали катионное ПАВ – $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетракис(2-гидроксиэтил)- N^1, N^4 -ди((Z)-октадец-9-енил)бутан-1,4-диамин бромид (C18-4-C18, Рисунок 2.3). Оно обладает двумя длинными ненасыщенными гидрофобными хвостами C18 и спейсерной группой, содержащей 4 атома углеводорода. Спейсерная группа такого размера способствует образованию червеобразных мицелл. В качестве гидрофильной головки была выбрана бис(гидроксиэтил)метиламмониевая группа, поскольку мономерные ПАВ с идентичной гидрофильной головкой формируют прочные и длинные червеобразные мицеллы [87]. Это связано с тем, что гидроксиэтильные группы являются полярными и способствуют экранированию

электростатического отталкивания между катионными головками, тем самым способствуя росту мицелл. ПАВ C18-4-C18 было получено реакцией кватернизации между двукратным избытком бис(β-гидроксиэтил)олеиламина и 1,4-дибромбутаном в присутствии безводного йодида натрия в сухом ацетонитриле. Сначала было синтезировано мономерное ПАВ – (Z)-N-этил-N,N-бис(2-гидроксиэтил)октадец-9-ен-1-аммоний бромид из бис(β-гидроксиэтил)олеиламина и этилбромида в сухом ацетонитриле в качестве растворителя. Исходный бис(β-гидроксиэтил)олеиламин был получен из олеиламина и β-хлорэтанола в соответствии с методикой, представленной в работе [88]. Полученные соединения были охарактеризованы с помощью ЯМР-спектроскопии. Димерное и мономерное ПАВ были синтезированы Сергеем Козловым (ИНЭОС РАН). Углеводород н-декан (чистота 99 %) от Sigma Aldrich использовали без предварительной очистки. Флуоресцентный зонд пирен (чистота > 98 %) от Fluka был дополнительно очищен путём перекристаллизации из этанола в воду, после чего добавлялся в исследуемый раствор.

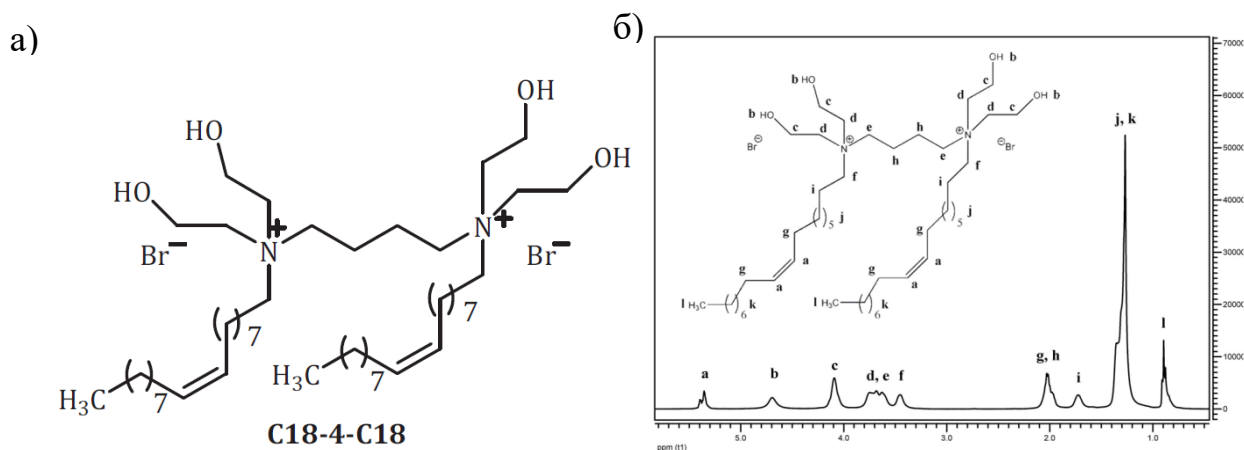


Рисунок 2.3. (а) Химическое строение димерного ПАВ C18-4-C18 и (б) его спектр ¹H ЯМР.

2.2. Приготовление образцов

Для изучения эффекта нанокристаллов целлюлозы на короткие и длинные червеобразные мицеллы ПАВ образцы готовили путём растворения олеата калия, НЦ и соли KCl в воде. Сперва олеат калия растворяли в дистиллированной воде, содержащей фиксированное количество соли KCl, и перемешивали в течение 12 часов на магнитной мешалке до однородного состояния. После этого в раствор олеата калия добавляли НЦ. Смесь олеат калия/НЦ в присутствии соли перемешивали в течение нескольких часов, после чего подвергали ультразвуковой обработке в течение 5 минут для разрушения агрегатов наночастиц. Суспензии НЦ готовили похожим образом, добавляя НЦ к водному раствору KCl. Суспензии перемешивали в течение нескольких до однородного состояния, после чего подвергали ультразвуковой обработке в течение 5 минут. pH всех растворов и суспензий доводили до значения 10,5, добавляя 1М КОН. После перемешивания их оставляли в покое в течение 12 часов для релаксации при 20°C. Приготовленные таким образом растворы червеобразных мицелл, суспензии нанокристаллов целлюлозы и смеси олеат калия/НЦ были гомогенными и стабильными в течение по меньшей мере месяца.

При исследовании pH-чувствительности суспензий, величину pH регулировали добавлением 1 М КОН или 1 М HCl. Для изменения pH использовали небольшие объёмы высококонцентрированных (1 М) растворов HCl или КОН, чтобы поддерживать практически постоянные концентрации других компонентов (олеата калия, нанокристаллов и соли KCl). Так, для изменения pH с 10,5 до 8,3 (максимальное и минимальное значение pH в выбранном диапазоне) к 3 мл раствора/суспензии добавляли 100 мкл 1 М HCl.

Это привело к незначительному увеличению общего объема на 3% и увеличению ионной силы раствора на 8%, с 0,35 до 0,38 моль/л.

В третьей части работы, посвящённой изучению свойств мономерного ПАВ C18-2 и димерного ПАВ C18-4-C18, образцы готовили путём растворения ПАВ в воде. ПАВ в виде порошка добавляли в дистиллированную воду, и раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение 12 часов при 40°C. Растворение при 40°C необходимо ввиду близости точки Крафта данного ПАВ к комнатной температуре ($t_k \sim 15^\circ\text{C}$). Получаемые таким способом растворы прозрачны и гомогенны в течение нескольких месяцев. Для определения ККМ методом флуоресцентной спектроскопии в растворы добавляли флуоресцентный зонд пирен (концентрация 10^{-6} мМ). Образцы для изучения влияния углеводорода на свойства растворов димерного ПАВ получали путем добавления н-декана к растворам C18-4-C18, после чего смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 12 часов при 40°C.

2.3. Методы исследования

2.3.1. Ротационная реометрия

Измерение реологических характеристик растворов производили на ротационном реометре Anton Paar Physica MCR – 301. Строение реометра приведено на Рисунке 2.4.

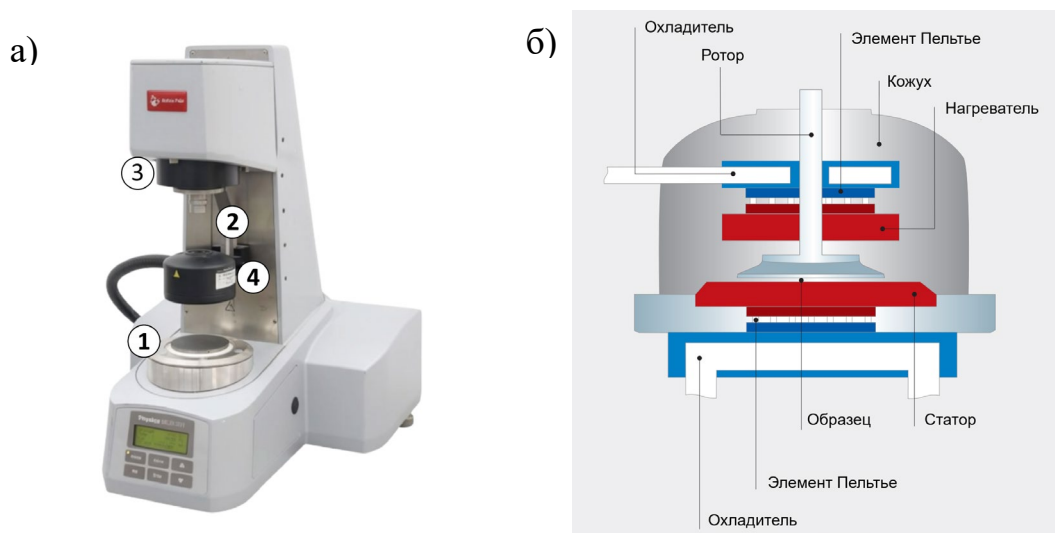


Рисунок 2.4. (а) Ротационный реометр Anton Paar Physica MCR-301. (1) – неподвижная платформа измерительной ячейки (статор), (2) измерительная часть ячейки (ротор), (3) магнитный привод, (4) термостатирующий кожух. Реометр снабжён циркуляционным термостатом и компрессором. (б) Схематическое изображение измерительной ячейки реометра.

Образец помещали в измерительную ячейку. Ячейка состоит из неподвижной нижней части (1) и подвижной верхней части (2), которая связана с валом и присоединена к магнитному приводу (3), придающему ей вращательный момент. Температуру платформы поддерживали элементом Пельтье и циркуляционным водным термостатом. Образец был окружён специальным защитным кожухом (4). Для исключения механического трения при повороте ячейки в области подвижной части ячейки компрессором нагнетается поток воздуха, формирующий воздушную подушку.

Реологические характеристики образцов измеряли с использованием ячейки конус-плоскость диаметром 40 мм и углом наклона 2 градуса. Реологические свойства исследовали в двух режимах: измерение посредством приложения периодического сдвигового напряжения малой величины (осцилляционный тест) и изучение сдвиговой вязкости при прикладываемом постоянном вращательном моменте. В случае осцилляционного теста результатом измерения является

частотный спектр комплексного модуля упругости $G^*(\omega)$. Его компонентами являются модуль накопления $G'(\omega)$ (вещественная компонента) и модуль потерь $G''(\omega)$ (мнимая компонента), которые характеризуют упругий и вязкий отклик, соответственно. Сдвиговый тест даёт зависимость вязкости от скорости сдвига (кривую течения), которая определяет характер реологического поведения исследуемой системы. В частности, системы, исследуемые в данной работе проявляют себя как неньютоновская жидкость, чья вязкость падает при увеличении скорости сдвига.

Образцы при загрузке в ячейку оставляли на 5 мин. в покое для достижения равновесия. Амплитуду сдвигового напряжения для динамического теста выбрали в диапазоне линейного вязкоупругого отклика, где G' и G'' не зависят от напряжения. Все эксперименты проводили несколько раз с целью получения достоверных повторяемых результатов.

В тесте на исследование устойчивости реологии растворов мицелл к изменениям температуры каждую точку измеряли при фиксированной частоте 20 рад/с. При постепенном увеличении температуры образец релаксировал в течение 3 мин. перед каждым измерением, после чего его подвергали сдвиговому тесту. Для экспериментов при высоких температурах использовали защитный кожух, чтобы минимизировать испарение образца во время измерений.

2.3.2. Малоугловое нейтронное и рентгеновское рассеяние

Исследование малоуглового рассеяния нейтронов проводили на малоугловом времяпролетном спектрометре ЮМО с двухдетекторной системой [89] на импульсном реакторе ИБР-2 (лаборатория нейтронной физики им. И.М.Франка, Объединенный Институт Ядерных Исследований, Дубна, Россия). Схема измерительной системы представлена на Рисунке 2.5. Из активной зоны реактора

ИБР-2 вылетает сгусток нейтронов, который, проходя через замедлитель, попадает в зону установки. Пучок, содержащий в себе тепловые и холодные нейтроны, попадает в двухколлимационную систему (фоновый прерыватель и юстируемый коллиматор). В результате коллимации формируется пучок нейтронов диаметром 14 мм с малой расходимостью ($dQ/Q < 0.05$). После этого нейтроны попадают на термостатируемый держатель с образцами. Поток тепловых нейтронов в прямом пучке при попадании на объект составляет $10^7 - 4 \times 10^7$ 1/(с·см²). Длина волны приходящих нейтронов λ лежит в пределах 0,5 – 8 Å. После прохождения через образец рассеянные нейтроны попадают в зону детектирования, где расположены 2 кольцевых детектора на позициях 4,5 м и 12,96 м. В результате исследования получали зависимость дифференциального сечения рассеяния $d\sigma/d\Omega(Q)$ от вектора рассеяния Q в диапазоне 0,009–0,5 Å⁻¹. Интенсивность рассеяния была определена в абсолютных единицах, благодаря калибровке на ванадиевый стандарт.

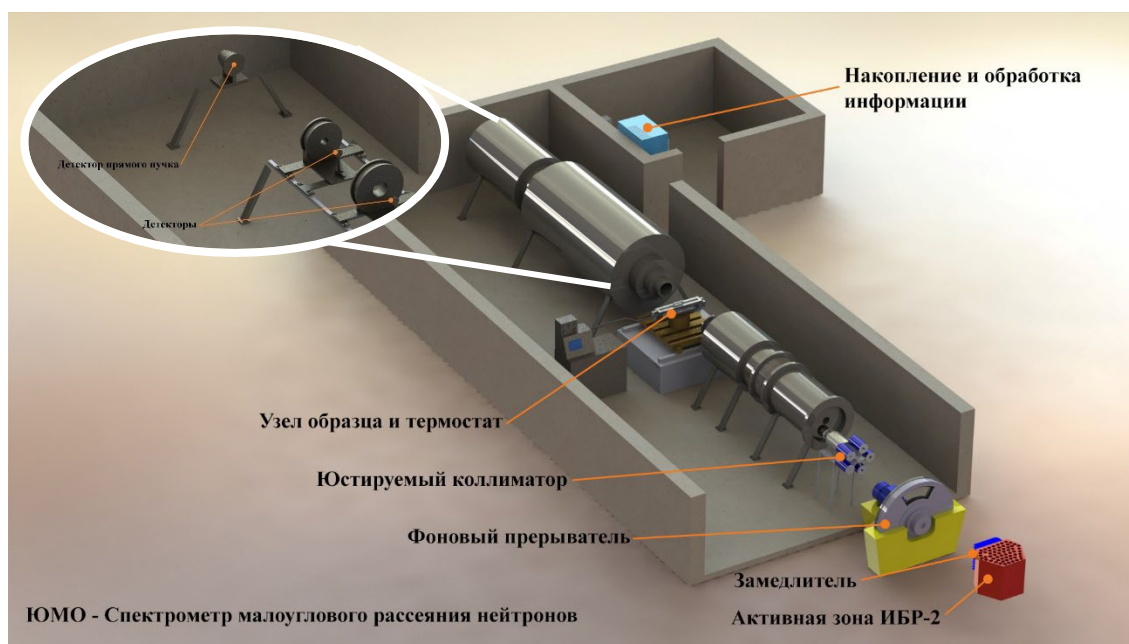


Рисунок 2.5. Общий вид установки малоуглового рассеяния ЮМО.

Вязкоупругие образцы измеряли в специальных цилиндрических кварцевых кюветах толщиной 2 мм. Измерения низковязких образцов ($\eta < 1 \text{ Па}\cdot\text{с}$) проводили с использованием плоских прямоугольных кварцевых кювет Hellma толщиной 1 мм. Все растворы для измерений МУРН готовили в D_2O (99,9 ат.% D, производство AstraChem, Санкт-Петербург, Россия). Исходные данные обрабатывали с помощью пакета SAS (версия 3.5.1.) [90], включая вычитание фона и нормировку по ванадиевому стандарту. Изменение контраста в суспензиях олеат калия/НЦ проводили с использованием смесей D_2O и H_2O со следующим составом для компенсации рассеяния от различных компонент системы: 35 об. % D_2O в смеси $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ для компенсации рассеяния НЦ и 10 об. % D_2O в смеси $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ для компенсации рассеяния мицелл олеата калия. Эти соотношения были выбраны, исходя из предположения, что плотность длины рассеяния НК близка к $1,9 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ [91], а плотность длины рассеяния олеата калия составляет $0,15 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ [92].

Данные малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) были получены на приборе Xeuss 3.0 (лаборатория нейтронной физики им. И.М.Франка, Объединенный Институт Ядерных Исследований, Дубна, Россия) с источником Cu GeniX3D (длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Фотография установки приведена на Рисунке 2.6. Рассеянные рентгеновские лучи регистрировали с помощью позиционно-чувствительного детектора Eiger2 2D-детектора (Dectris) с чувствительной областью $77,1 \times 79,7 \text{ мм}^2$ в двух разных позициях (350 и 1800 мм со временем измерения 1800–4400 с, соответственно). Жидкие образцы, содержащие димерное ПАВ в H_2O , измеряли в капиллярах из боросиликатного стекла толщиной 1,5 мм при $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Кривые рассеяния были нормированы на интенсивность прямого пучка и на толщину капилляра.

Соединение участков кривой при нескольких позициях детектора и обработка данных осуществлялись автоматически с помощью программного обеспечения XSACT.

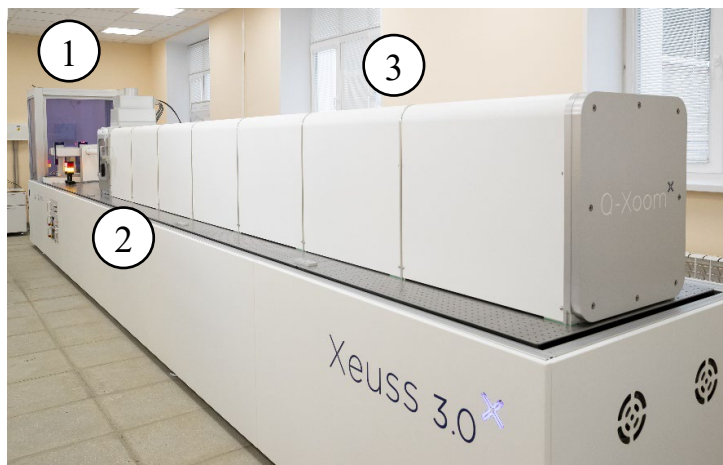


Рисунок 2.6. Станция рентгеновского рассеяния Xeuss 3.0. На изображении можно видеть секцию для рентгеновской трубки (1), область держателя образца (2) и направляющую трубу для детектора (3).

Аппроксимацию зависимостей $I(Q)$ проводили с помощью программного обеспечения SasView. Плотности длины рассеяния (SLD) воды $\rho_{H_2O} = 9,47 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ и углеводородного ядра $\rho_{core} \approx 7,6 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ [93] были зафиксированы в процессе моделирования.

Принципиальная схема эксперимента для нейтронов и рентгеновского излучения одинакова и показана на Рисунке 2.7. После прохождения нейтронов сквозь образец с некоторой вероятностью происходит акт рассеяния и пучок отклоняется на угол 2θ . В предположении квазиэластического рассеяния, волновой вектор нейтронов меняет лишь своё направление, сохраняя при этом свой модуль $|k| = 2\pi/\lambda$. Вектор рассеяния в таком случае может быть определён как:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (20)$$

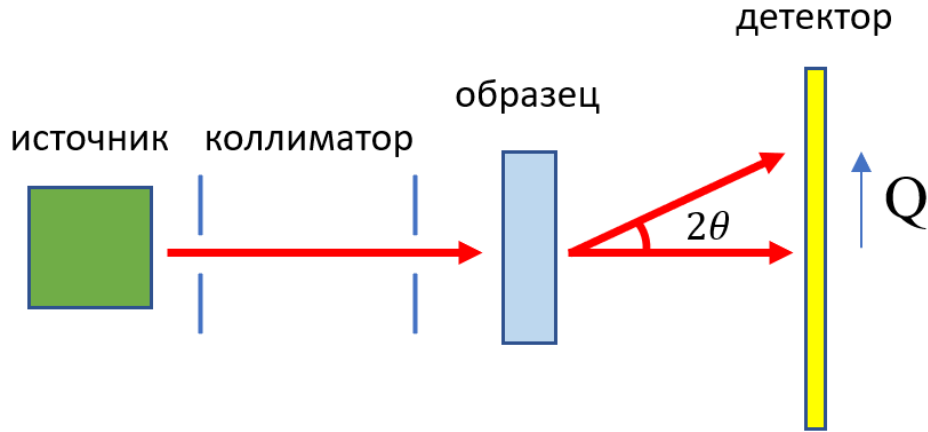


Рисунок 2.7. Схематическое изображение эксперимента по проведению малоуглового рассеяния.

Интенсивность рассеяния от рассеивающих центров, расположенных в пространстве, может быть записана как:

$$I(Q) \sim \frac{d\Sigma(Q)}{d\Omega} = \frac{N}{V} V_{\text{частиц}}^2 (\rho_{\text{частиц}} - \rho_{\text{растворителя}})^2 P(Q) S(Q) + I_{\text{нр}}, \quad (21)$$

где $d\Sigma(Q)/d\Omega$ – дифференциальное сечение рассеяния, $\frac{N}{V}$ – концентрация объектов в объёме V , $V_{\text{частиц}}$ – объём частицы, $\rho_{\text{частиц}} - \rho_{\text{растворителя}}$ – разница в контрасте, $I_{\text{нр}}$ – интенсивность некогерентного рассеяния. $P(Q)$ называется фактором формы, в котором содержится информация о форме и размерах рассеивающего объекта. $S(Q)$ называется структурным фактором, и он определяет взаимное расположение рассеивающих объектов в пространстве. В случае отсутствия корреляции между расположением объектов в системе (слабое взаимодействие между ними) $S(Q) = 1$. В суспензиях олеат калия/НЦ взаимодействия достаточно слабы (водородные связи, гидрофобное взаимодействие), поэтому структурным фактором можно пренебречь в рамках моделирования. В случае бессолевых растворов димерного ПАВ влияние структурного фактора значительны из-за сильного электростатического

взаимодействия компонент, поэтому моделирование кривых рассеяния возможно с использованием только форм фактора в области больших векторов рассеяния Q .

2.3.3. Изотермическая титрационная калориметрия

Термодинамические характеристики взаимодействий между компонентами исследуемых систем были изучены методом изотермической титрационной калориметрии (ИТК). ИТК измеряет количество тепла, выделяемого или поглощаемого в ходе реакции взаимодействия при титровании до конечной точки, связанной со стехиометрией взаимодействия. Титрование при постоянной температуре и давлении также позволяет получить информацию о константе равновесия ассоциации K_a и энтальпии связывания ΔH , на основе которых можно рассчитать изменение энергии Гиббса ΔG и энтропию связывания ΔS . Таким образом, ИТК дает информацию об основных термодинамических параметрах, связанных с процессом взаимодействия: энергии Гиббса, энтальпии и энтропии.

Измерения ИТК проводили на изотермическом калориметре Nano ITC TA Instruments (Нью-Касл, Делавэр, США). Этот прибор состоит из измерительного блока (калориметрический блок и две реакционные ёмкости) и бюреточного узла, включающего в себя систему перемешивания. Схема измерительной ячейки представлена на Рисунке 2.8а

Измерительный блок включает в себя калориметрический блок и две несъемные ёмкости: ячейку для образца и эталонную ячейку. В калориметре Nano ITC используется дифференциальная компенсация мощности. Полупроводниковые термоэлектрические устройства применяются для контроля температуры измерительной системы и служат для обнаружения разницы температур между образцом и эталонной ячейкой. Специальный контур управления использует управляющий нагреватель на образце для поддержания

нулевой разницы температур между образцом и эталонной ячейкой. Мощность, необходимая для поддержания этой нулевой разницы, используется в качестве сигнала калориметра и запоминается системой как функция времени.

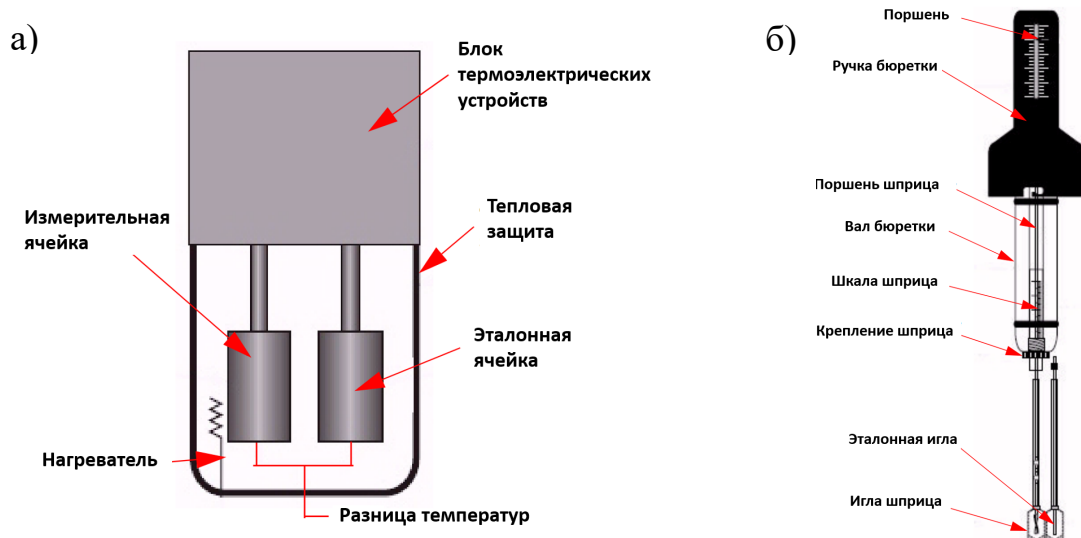


Рисунок 2.8. (а) Схема измерительного блока калориметра и (б) схема расположения бюретки, шприца, игл и ячеек во время эксперимента.

При подготовке эксперимента бюретку со шприцем с набранным титрантом погружают в измерительную ячейку, в которой находится титруемое вещество (Рисунок 2.8б). Игла шприца имеет специальную форму, предназначенную для эффективного перемешивания раствора в процессе титрования. В течение эксперимента игла, соединённая с валом бюретки, постоянно вращается в измерительной ячейке. Теплоёмкость эталонной иглы совпадает с теплоёмкостью измерительной иглы. С течением времени происходит инъекция титранта, которая производится механическим смещением поршня шприца.

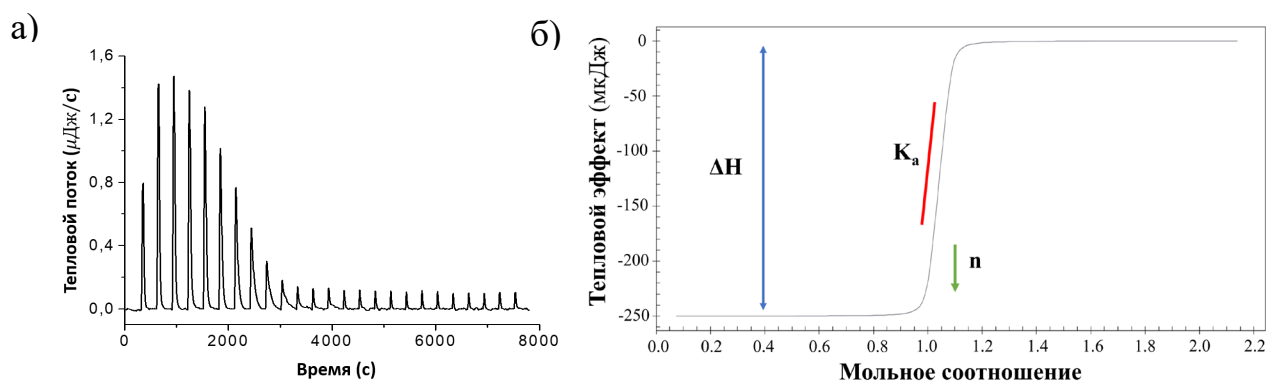


Рисунок 2.9. Термограмма (а) и соответствующая изотерма связывания (б). На рисунке приведены основные параметры, извлекаемые из получаемых данных.

При инкрементном титровании один из реагентов помещается в шприц и производятся повторяющиеся инъекции. При измерении ИТС накапливаются данные теплового потока от времени, необходимого для поддержания нулевой разницы температур между ячейками с образцом и эталоном (Рисунок 2.9а). Пики на кривой отвечают тепловому эффекту индивидуальных инъекций, а между ними строится так называемая базовая линия, позволяющая определить площадь и количество выделяемого тепла. Затем на основе интегрированных пиков строится термограмма, которая используется для дальнейшего анализа (Рисунок 2.9б).

Термограммы в данной работе были получены путем измерения энергии, выделяемой при последовательном введении 2 мкл титранта (0,05 вес.% олеата калия) в измерительную ячейку с 170 мкл титруемой суспензии (0,3 вес.% нанокристаллов целлюлозы) с задержкой 300 с при скорости перемешивания 200 об/мин. Из исходных термограмм вычитали соответствующие данные титрования олеата калия в дистиллированную воду с тем же содержанием соли, чтобы исключить влияние разрушения мицелл при разбавлении. Для расчета термодинамических параметров взаимодействия между молекулами олеата калия и нанокристаллами целлюлозы тепловые профили аппроксимировали

моделью независимых сайтов связывания в программном обеспечении NanoAnalyze 3.12.0.

Основная модель, используемая в ИТК, – модель независимых сайтов связывания, которой отвечает так называемая изотерма Вайзмана (Рисунок 2.9б). Основными характеристиками этой модели являются ΔH , K_a и молярное соотношение n . ΔH определяется как тепловой эффект эксперимента, нормированный на количество моль вводимого титранта. Молярное соотношение определяется как положение точки перегиба изотермы по оси абсцисс. Константа ассоциации связана с силой связывания компонент, её можно определить геометрически из наклона изотермы в точке перегиба [94]: $dQ/dx = -1/4 \sqrt{c} \Delta H$, где c – постоянная, определяемая как $c = n K_a [M]$ из стехиометрического соотношения n и концентрации титруемого раствора $[M]$. В реальном эксперименте изотерма аппроксимируется моделью, из которой получают вышеупомянутые параметры. Далее из набора ΔH , n и K_a получают величины ΔG и ΔS :

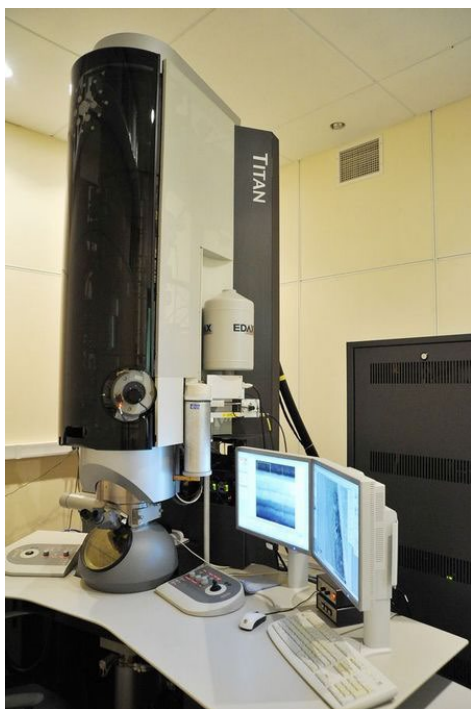
$$\Delta G = -RT \ln K_a \quad (22)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (23)$$

2.3.4. Криогенная просвечивающая электронная микроскопия

Исследования методом криогенной просвечивающей электронной микроскопии (крио-ПЭМ) проводили на микроскопе Titan Krios (Thermo Fisher Scientific, США) с электронным детектором Falcon 2 (Thermo Fisher Scientific, США) и корректором изображения (CEOS, Гейдельберг, Германия) при ускоряющем напряжении 300 кВ. Фотография прибора и его внутреннее устройство приведены на Рисунке 2.10. Измерения проводили совместно с сотрудником НИЦ «Курчатовский Институт» Чесноковым Ю.М.

а)



б)

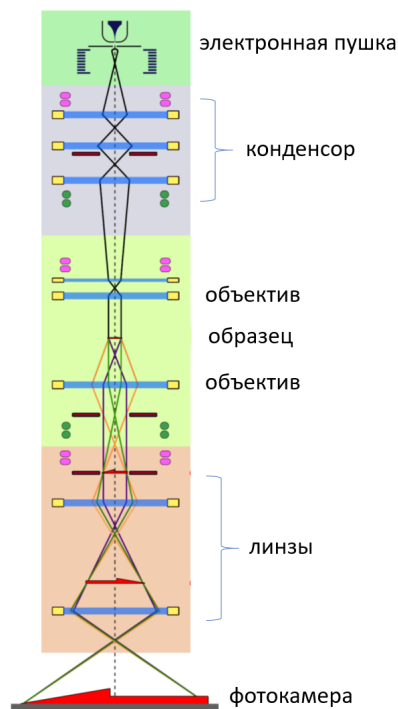


Рисунок 2.10. (а) Фотография электронного микроскопа Titan Krios и (б) схема устройства ПЭМ.

В микроскопе поток электронов генерируется электронной пушкой и ускоряется дополнительно напряжением. Затем система линз конденсора фокусирует пучок электронов и направляет его на образец. Исследуемые на ПЭМ объекты обладают разной электронной плотностью, поэтому часть электронов рассеивается на образце или поглощается, а другая часть проходит через последний набор линз и формирует изображение на экране фотокамеры. Таким образом, более плотные объекты будут тёмными на изображении, в то время как, например, растворитель будет засвечен. Система линз объектива обеспечивает многократное увеличение изображения, что позволяет наблюдать объекты на наномасштабе.

Подготовку образцов для крио-ПЭМ проводили с помощью Vitrobot Mark 4 (Thermo Fisher Scientific, Хиллсборо, Орегон, США) при 20 °C и влажности 100 %. 3 мкл образца наносили на сетку для микроскопии Lacey TEM (Ted Pella, Нортпорт, Нью-Йорк, США), предварительно подвергнутую тлеющему разряду

с помощью системы очистки Pelco EasiGlow (Ted Pella, Нортпорт, Нью-Йорк, США) в течение 20 с при давлении 0,26 мбар и токе 20 мА. Сетку погружали в образец, выдерживали в нём в течение 3 с, после чего помещали в жидкий этан [95]. Автоматический сбор данных проводили с помощью программного обеспечения EPU (Thermo Fisher Scientific, Хиллсборо, Орегон, США) при увеличении $\times 37000$, что соответствует размеру пикселя 1,72 Å. Суммарная доза облучения участка составляла 50 $\text{e}/\text{\AA}^2$. Изображения подвергали коррекции движения и шумоподавлению с помощью программного обеспечения Warp [96].

Изображения крио-ПЭМ раствора димерного ПАВ подвергали дополнительной обработке - проводили сегментацию очищенных от шума крио-ПЭМ изображений с помощью модуля Auto Skeleton программы Avizo 2019.4 (Thermo Fisher Scientific, Хиллсборо, Орегон, США). Полученные оцифрованные объекты использовали для оценки распределения контурной длины мицелл и персистентной длины.

Персистентная длина l_p является характеристикой контурной длины линейного объекта, вдоль которого затухает угловая корреляция направления оси мицеллы. Она может быть определена с помощью равенства: $\langle \cos(\theta) \rangle = e^{l/sl_p}$, где $\langle \cos(\theta) \rangle$ — средний косинус угла между разными участками мицеллы, усредненный по всем парам касательных векторов, а s — параметр размерности, который был зафиксирован равным 2 для цепей, поскольку мицеллы в тонком слое обладают конформацией аналогичной 2D поверхности [97,98]. Контур мицелл разбивали на участки длиной 1 нм, после чего строили зависимость $\langle \cos(\theta) \rangle (l)$ и аппроксимировали ее экспоненциальной функцией, из показателя которой получали l_p .

2.3.5. Динамическое рассеяние света

Исследование динамического рассеяния света проводили на установке ALV/DLS/SLS-5000 (Берлин, Германия). Схема прибора представлена на Рисунке 2.11. В качестве источника излучения служил оптический He-Ne лазер ($\lambda = 632,8$ нм). Луч света проходил через систему зеркал и аттенюатор и попадал в область расположения образца. Образец содержался в прозрачной ёмкости с толуолом (показатель преломления стекла емкости и кюветы совпадает с показателем преломления жидкости) для устранения рассеяния пучка на кювете. Рассеянное излучение попадало на детектор и преобразовывалось в цифровой сигнал, обрабатываемый цифровым коррелятором ALV. Детектор был закреплён на гониометре, который позволял исследовать рассеяние на углах 30-150°.

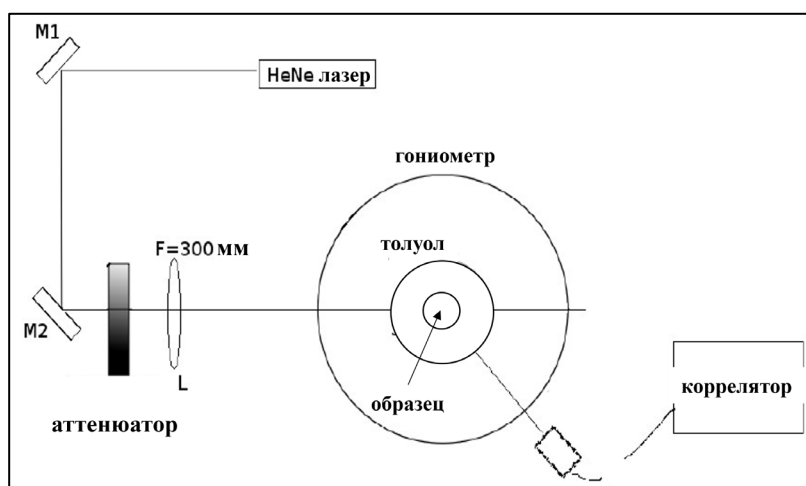


Рисунок 2.11. Схематическое изображение установки по изучению динамического светорассеяния.

В данной работе методом ДСР исследовали растворы, содержащие везикулы олеата калия, как в присутствии, так и в отсутствие нанокристаллов. Для измерений использовали цилиндрические кюветы. Все образцы измеряли на угле рассеяния $\theta=150^\circ$.

ДСР исследует квазиупругое рассеяние света на флуктуациях плотности на подвижных объектах. Если на образец падает строго монохроматическое излучение, то в результате рассеяния происходит уширение спектральной линии. Такое изменение связано с наличием эффекта Доплера, поскольку объекты подвижны. Чем быстрее двигаются исследуемые частицы, тем большее уширение можно наблюдать. Разрешающая способность спектрометров не позволяет напрямую разрешить такой узкий пик, поэтому ДСР использует связь (преобразование Фурье) между спектром и автокорреляционной функцией электрического поля, теорему Винера-Хинчина:

$$S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} g_1(t) e^{-i\omega t} dt \quad (24)$$

где $g_1(t)$ – автокорреляционная функция электрического поля, а $S(\omega)$ – спектр излучения. В экспериментах с динамическим рассеянием света получают нормированную временную автокорреляционную функцию рассеяния света g_2 , которая связана с g_1 :

$$g_2(Q, \Delta t) = \frac{\langle I(Q, \Delta t) I(Q, 0) \rangle}{\langle I(Q, 0)^2 \rangle} \quad (25)$$

$$g_2(Q, \Delta t) = A + \beta |g_1(Q, \Delta t)|^2 \quad (26)$$

где $I(Q, \Delta t)$ и $I(Q, 0)$ интенсивности рассеяния с разной задержкой относительно выбранного момента, $Q = 4\pi n/\lambda \sin(\theta/2)$ вектор рассеяния, β – фактор когерентности (константа ~ 1), A – постоянная. Необходимо отметить, что $g_1(Q, \Delta t)$ также может быть интерпретирована как автокорреляционная функция флуктуаций концентраций.

Для дальнейшего анализа использовали метод CONTIN, который заключается в обратном преобразовании Лапласа $g_1(Q, \Delta t)$. В рамках этого

подхода спектральный профиль света описывается мульти-лоренцевской функцией:

$$g_1(Q, \Delta t) = \int_0^\infty G(\Gamma) e^{-\Gamma \Delta t} d\Gamma \quad (27)$$

где Γ – скорость релаксации и $G(\Gamma)$ – распределение скоростей релаксации. Когда исследуется монодисперсная смесь малых по сравнению с длиной волны излучения частиц, то автокорреляционная функция имеет экспоненциальный вид:

$$|g_1(Q, \Delta t)| = e^{-\Gamma \Delta t} = e^{-D Q^2 \Delta t} \quad (28)$$

где D – коэффициент диффузии объектов. Таким образом, получив нормированную (на базовую линию или на максимум) корреляционную функцию, можно получить характерное время релаксации $\tau = 1/\Gamma = DQ^2$.

Для раствора полимерных клубков (в диффузионном режиме Зимма их можно считать непроницаемыми сферами) или для сферических объектов коэффициент диффузии может быть выражен через соотношение Эйнштейна-Стокса:

$$D = \frac{kT}{6\pi \eta_0(T) R_h} \quad (29)$$

где $\eta_0(T)$ – динамическая вязкость растворителя, R_h – гидродинамический радиус, T – абсолютная температура и k – постоянная Больцмана.

2.3.6. Оптическая микроскопия

Для исследования структуры образцов на микроуровне использовали оптический микроскоп Nikon Eclipse LV100 POL (Nikon, Токио, Япония). Все изображения получали с помощью объектива с увеличением $\times 50$ (CFI TU Plan Fluor Epi $\times 50$) при комнатной температуре. Образцы помещали между двумя кварцевыми покровными стеклами для проведения измерений. Измерения

проводили для 3 вес.%-ного раствора олеата калия в 2,6 вес.%-ном растворе KCl в присутствии и в отсутствие 2 вес.% НЦ при pH 9,1.

2.3.7. Флуоресцентная спектроскопия

Эксперименты по флуоресцентной спектроскопии проводили на спектрометре Perkin Elmer LS 55 с использованием пирена в качестве зонда. Растворы, содержащие димерное или мономерное ПАВ в присутствии зонда, измеряли в кварцевых кюветах толщиной 10 мм. Длина волны возбуждения составляла 338 нм. Спектры излучения регистрировали в диапазоне 360–420 нм со скоростью сканирования 10 нм/мин. Ширина щелей возбуждения и излучения была установлена на уровне 7 и 3 нм, соответственно. Концентрация пирена во всех образцах составляла 10^{-6} М. Измерения проводили при 25 °С.

Метод определения критической концентрации мицеллообразования посредством флуоресцентной спектроскопии с использованием зонда основан на чувствительности флуоресценции пирена к микроокружению. Пирен является малорастворимым в воде соединением, поэтому при его введении в раствор ПАВ происходит его солубилизация в ядра мицелл. Спектр флуоресценции пирена представляет из себя набор полос испускания в области 360-400 нм. Для пирена характеристическим параметром микроокружения является так называемый параметр полярности, который позволяет узнать месторасположение зонда в системе. Этот параметр определяют через отношение интенсивностей первого и третьего пиков на спектре флуоресценции.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Мягкие нанокомпозитные системы из нанокристаллов целлюлозы и червеобразных мицелл ПАВ

В настоящей главе представлены результаты исследования водных суспензий НЦ в присутствии коротких и длинных червеобразных мицелл ПАВ.

НЦ представляют собой жёсткие стержни длиной несколько сотен нанометров [99–101] с высокой (до 90%) степенью кристалличности [84,102]. Они обладают уникальными механическими показателями: высоким модулем упругости 110-220 ГПа и большой прочностью на разрыв 7,5-7,7 ГПа. При концентрациях выше, чем концентрация перколяции c^* , НЦ образуют сетку, в которой индивидуальные кристаллы соприкасаются друг с другом своими гидрофобными концами [85,103]. Подобные структуры очень перспективны в качестве наполнителя по сравнению с отдельными наночастицами [67], так как формируют в объеме нанокомпозита жёсткий каркас, который может использоваться для улучшения реологических характеристик полимерных гелей и растворов червеобразных мицелл. В связи с этим в работе был исследован широкий диапазон концентраций НЦ, который включает в себя концентрации, превышающие порог перколяции. Были выбраны карбоксиметилированные НЦ, обладающие отрицательным зарядом при нейтральном и щелочном pH.

НЦ добавляли в растворы червеобразных мицелл олеата калия в присутствии соли KCl. Соль была добавлена с целью экранировки электростатического отталкивания между головками ПАВ, что способствует образованию червеобразных мицелл [104]. Концентрация ПАВ в рамках данного исследования была фиксирована, для варьирования длины мицелл использовали две концентрации соли: 1,3 и 2,6 вес.%. При 1,3 вес.% KCl мицеллы короткие, и они

образуют разбавленный раствор, в то время как при 2,6 вес.% KCl мицеллы длинные, и они формируют полуразбавленный раствор. Все эксперименты проводили при фиксированном $pH = 10,5$, при котором карбоксильные группы [83] полностью ионизированы, и мицеллы заряжены отрицательно.

Таким образом, в условиях эксперимента в растворах присутствуют червеобразные мицеллы [83] и наночастицы [101], обладающие одинаковым отрицательным зарядом. Это обеспечивает коллоидную стабильность суспензий олеата калия/НЦ, которые не расслаиваются в течение длительного времени. Кроме того, между группами $-OH$ на поверхности нанокристаллов и группами $-C=O$ в молекулах олеата калия могут образовываться водородные связи, которые также способствуют коллоидной стабильности, как было ранее показано для суспензий мицелл олеата натрия и нанофибрилл целлюлозы [51]. В результате смешивания были получены гомогенные образцы, что было подтверждено методом оптической микроскопии.

3.1.1. Влияние НЦ на реологические свойства коротких червеобразных мицелл

Рассмотрим сначала данные, полученные при добавлении нанокристаллов в растворы коротких червеобразных мицелл ПАВ. На Рисунке 3.1а представлены частотные зависимости модуля накопления G' и модуля потерь G'' раствора, содержащего 3 вес.% олеата калия и 1,3 вес.% KCl при разных концентрациях добавленных нанокристаллов. Видно, что исходный раствор олеата калия ведёт себя как низковязкая жидкость: вязкий отклик больше упругого $G'' > G'$ во всем диапазоне частот. При добавлении более 1 вес.% НЦ суспензия становится вязкоупругой жидкостью: при высоких частотах сдвиговой деформации преобладает упругое поведение ($G' > G''$), а при низких частотах доминирующим

становится вязкое поведение ($G'' > G'$). При концентрациях НЦ выше 4 вес.% зависимости модулей накопления G' и модуля потерь G'' не пересекаются и становятся похожими на кривые для чистых суспензий НЦ без ПАВ (Рисунок 3.1б). При тех же концентрациях НЦ на частотной зависимости модуля накопления $G'(\omega)$ появляется плато G_0 (Рисунок 3.1а), указывающее на переход в гелеподобное состояние. Похожие изменения реологических свойств наблюдали в литературе при добавлении различных неорганических наночастиц к разбавленным растворам червеобразных мицелл ПАВ [12,14]. После добавления 8 вес.% НЦ модуль упругости смеси достигает 1480 Па, что превышает упругость исходного раствора олеата калия более чем в 3000 раз.

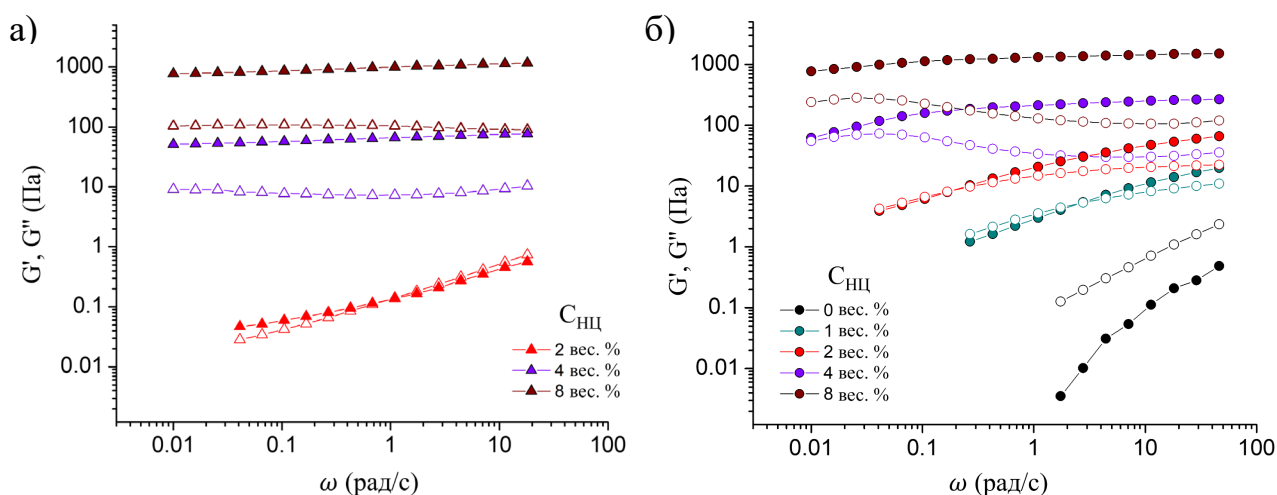


Рисунок 3.1. Частотные зависимости модуля накопления G' (закрашенные символы) и модуля потерь G'' (пустые символы) (а) для суспензий, содержащих 3 вес.% олеата калия и разные концентрации НЦ, и (б) для суспензий НЦ в воде. Концентрации НЦ указаны на рисунках. Растворитель: 1,3 вес.% KCl в воде, pH 10,5.

Из Рисунка 3.2а видно, что суспензии олеат калия/НЦ всегда имеют более высокий модуль накопления G' , чем суспензии наночастиц без ПАВ. Этот факт говорит о том, что червеобразные мицеллы вносят значительный вклад в упругие свойства системы несмотря на то, что сам по себе исходный раствор

червеобразных мицелл без НЦ представляет собой низковязкую жидкость. Более того, при содержании НЦ от 0,5 до 2,9 вес.% только совместная система олеат калия/НЦ демонстрирует упругий отклик в отличие от её компонент, взятых по отдельности. Это позволяет предположить, что компоненты образуют единую сетку, где в качестве субцепей выступают как мицеллы олеата калия, так и нанокристаллы. В результате такого объединения двух сеток значение модуля накопления на плато G_0 и вязкость в области малых скоростей сдвига для смешанной системы превышают в несколько раз сумму значений G_0 и вязкостей её компонентов. Например, при 3 вес.% НЦ модуль накопления на плато G_0 смеси олеат калия/НЦ составляет 135 Па, в то время как для суспензии НЦ он равен 1,1 Па, а для раствора олеата калия — всего лишь 0,2 Па. Модуль упругости смеси олеат калия/НЦ изменяется с концентрацией НЦ по степенному закону $G' \sim C_{CNC}^{2.0}$. Показатель степени в данной зависимости значительно меньше, чем аналогичный параметр для суспензии нанокристаллов без ПАВ $G' \sim C_{CNC}^{5.3}$, но при этом он близок к значению, характерному для растворов червеобразных мицелл [51] и полимеров [105]. Высокое значение показателя степенной зависимости для суспензии нанокристаллов наблюдали ранее [86,101]. Его объясняли [101] ростом размеров фибриллоподобных агрегатов НЦ при увеличении концентрации наночастиц. Это предположение было подтверждено данными крио-ПЭМ и криоэлектронной томографии [106]. Невысокий показатель степени, наблюдаемый в смеси олеат калия/НЦ, свидетельствует о том, что подобные агрегаты нанокристаллов разрушаются под воздействием ПАВ.

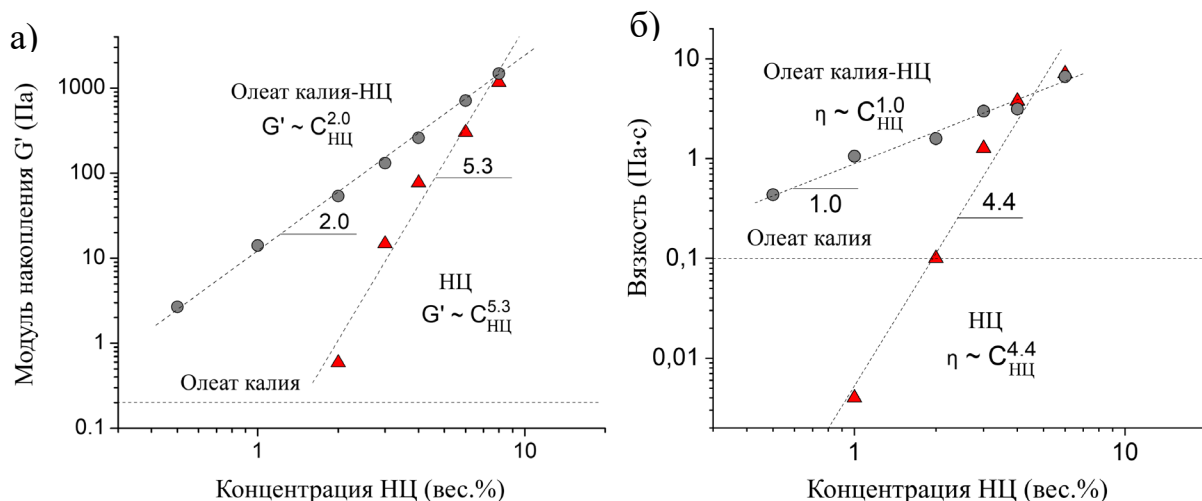


Рисунок 3.2. (а) Зависимость модуля накопления G' при частоте 20 рад/с от концентрации НЦ для суспензий олеат калия/НЦ, содержащих 3 вес.% олеата калия (круги), и для суспензий НЦ без олеата калия (треугольники). (б) Зависимость вязкости при скорости сдвига 10 с^{-1} от концентрации НЦ для суспензий олеат калия/НЦ, содержащих 3 вес.% олеата калия (круги), и для суспензий НЦ без олеата калия (треугольники). Данные для растворов олеата калия обозначены горизонтальными пунктирными линиями. Растворитель: 1,3 вес.% KCl в воде, pH 10,5. Температура 20 °C.

Зависимости вязкости тех же суспензий олеат калия/НЦ от скорости сдвига (кривые течения) показаны на Рисунке 3.3. До добавления нанокристаллов на кривой раствора чистого ПАВ наблюдается ньютоновское плато, которое характеризуется вязкостью при нулевой скорости сдвига $\eta_0 \sim 0,1 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Данное значение, с одной стороны, указывает на то, что в растворе присутствуют червеобразные мицеллы (вязкость в 100 раз выше вязкости воды), с другой стороны, эти мицеллы довольно короткие, поскольку для длинных червеобразных мицелл характерны значения $\eta_0 > 1 \text{ Па}\cdot\text{с}$ [55]. При увеличении скорости сдвига происходит уменьшение вязкости (псевдопластичное поведение), что объясняется ориентацией мицелл вдоль направления потока [82,107]. При добавлении нанокристаллов кривая течения смеси олеат калия/НЦ смещается выше, т.е. раствор становится более вязким из-за образования совместной сетки. Когда концентрация НЦ превышает 1 вес.%, вид зависимости

вязкости от скорости сдвига меняется. На кривой течения появляется несколько наклонов, что характерно для суспензий НЦ (Рисунок 3.36). Первый наклон при низких скоростях сдвига объясняется ориентацией доменов, состоящих из нескольких нанокристаллов, в направлении потока. При увеличении скорости сдвига домены распадаются на отдельные частицы, что проявляется в виде второго наклона, который отражает ориентацию отдельных частиц вдоль потока [108,109]. При концентрациях НЦ выше 2 вес.% плато при малых скоростях сдвига, наблюдаемое в растворе чистого ПАВ, исчезает, и вид кривой течения становится полностью похожим на кривые течения растворов нанокристаллов. В суспензиях, содержащих НЦ, корректно рассматривать вязкость, определяемую отдельными нанокристаллами, т.е. при высоких скоростях сдвига, например, $\dot{\gamma} = 10 \text{ с}^{-1}$. В случае смеси олеат калия/НЦ вязкость линейно возрастает с концентрацией кристаллов: $\eta \sim C_{\text{НЦ}}$ (Рисунок 3.26). В тех же условиях суспензии НЦ без олеата калия демонстрируют более резкое увеличение вязкости: $\eta \sim C_{\text{НЦ}}^{4.4}$, связанное с усилением агрегации НЦ друг с другом при повышении их концентрации. Таким образом, ПАВ значительно влияет на реологические свойства суспензий НЦ, что согласуется с предположением об образовании агрегатов олеат калия/НЦ.

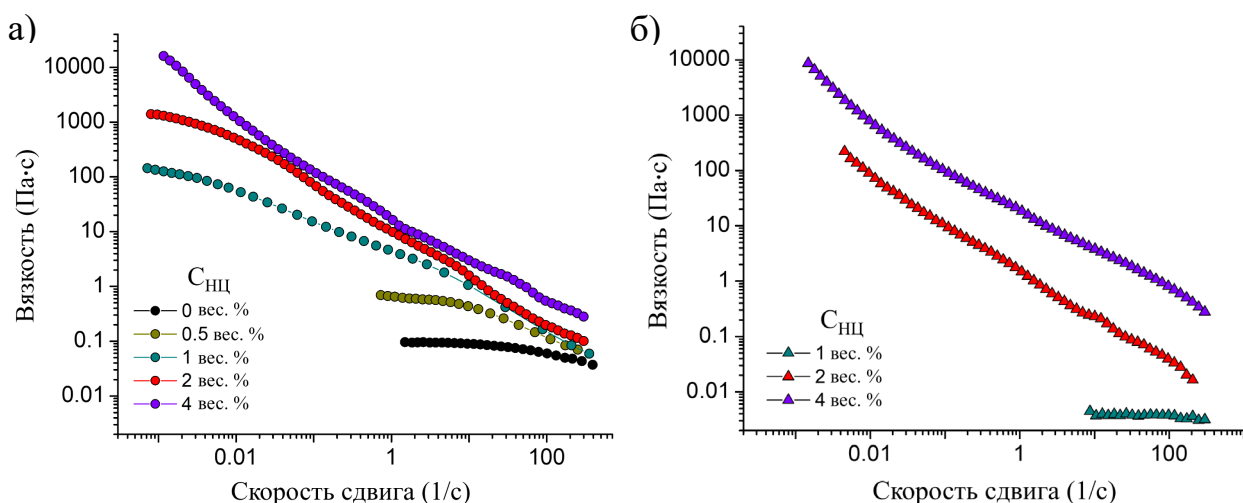


Рисунок 3.3. Зависимости вязкости от скорости сдвига (а) для суспензий, содержащих 3 вес.% олеата калия и разные концентрации НЦ, и (б) для суспензий НЦ без олеата калия. Концентрации НЦ указаны на рисунке. Растворитель: 1,3 вес.% KCl в воде, pH 10,5. Температура 20 °C.

Из Рисунка 3.3а видно, что при добавлении наночастиц при низкой скорости сдвига $0,001 \text{ с}^{-1}$ вязкость достигает $16000 \text{ Па}\cdot\text{с}$, что превышает вязкость раствора олеата калия без НЦ более чем на пять порядков. В то же время при высоких скоростях сдвига (например, 100 с^{-1}) наблюдается лишь небольшое увеличение вязкости, вызванное наночастицами, менее чем на порядок. В результате в присутствии НЦ уменьшение вязкости при увеличении скорости сдвига становится гораздо более значительным, что имеет ключевое значение для практических применений, связанных с перекачкой растворов червеобразных мицелл или их введением в скважины.

Таким образом, добавление НЦ к разбавленному раствору коротких червеобразных мицелл ПАВ вызывает значительное возрастание вязкоупругих свойств. Низковязкая жидкость переходит в гелеподобное состояние с модулем накопления G' , превышающим модуль потерь G'' во всем диапазоне исследованных частот, при этом значение модуля упругости возрастает на четыре порядка. Одновременно с этим растёт и вязкость: при низких скоростях сдвига

она увеличивается более чем на пять порядков, а при высоких скоростях сдвига – на один порядок. Наблюдаемый эффект НЦ на модуль упругости и вязкость червеобразных мицелл больше, чем у смесей червеобразные мицеллы/НЦ, ранее исследованных в литературе [21,22].

3.1.2. Влияние НЦ на реологические свойства длинных червеобразных мицелл

Для исследования влияния НЦ на реологические свойства длинных червеобразных мицелл использовали образцы, содержащие 3 вес.% олеата калия и 2,6 вес.% KCl. Согласно литературе, при этих концентрациях олеата калия и соли KCl образуются длинные червеобразные мицеллы, которые переплетаются друг с другом, образуя физическую сетку топологических зацеплений [110,111], поскольку в этих условиях концентрация ПАВ значительно превышает концентрацию перекрывания мицелл олеата калия ($C_{\text{ПАВ}}^* \sim 0,1$ вес.% [110]).

Частотные зависимости модулей G' и G'' для раствора олеата калия, суспензии НЦ и их смеси представлены на Рисунке 3.4а. Для раствора ПАВ без НЦ наблюдаются зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, типичные для полуразбавленных растворов червеобразных мицелл: в высокочастотном диапазоне преобладает упругий отклик ($G' > G''$), а в низкочастотном диапазоне - вязкий отклик ($G'' > G'$). Из кривых определено максимальное время релаксации τ_R в системе как обратное значение частоты ω_R , соответствующей точке пересечения кривых $G''(\omega)$ и $G'(\omega)$, $\tau_R \sim 1/\omega_R$. Оно равняется $\tau_R = 25$ с. Кривая $G'(\omega)$ имеет характерное плато в области высоких частот (Рисунок 3.4а), что указывает на наличие сетки переплетённых червеобразных мицелл. Из значения модуля накопления на плато $G_0 = 20$ Па можно определить размер ячейки сетки мицелл по формуле [51]:

$$\xi = \left(\frac{k_b T}{G_0} \right)^{1/3}, \quad (30)$$

где k_b – постоянная Больцмана, T – температура. Он составляет 57 нм. Для раствора червеобразных мицелл может быть оценена длина мицелл с использованием следующих уравнений [112]:

$$G_0 \approx \frac{k_b T}{\xi^3} = \frac{k_b T}{l_e^{9/5} l_p^{6/5}}, \quad (31)$$

$$\frac{L_m}{l_e} = \frac{G_0}{G''_{min}}, \quad (32)$$

где l_e — расстояние между соседними зацеплениями вдоль контура мицеллы, G''_{min} — локальный минимум значения модуля потерь при высоких частотах, а l_p — персистентная длина червеобразных мицелл, которая равняется 12,2 нм для мицелл олеата калия [113].

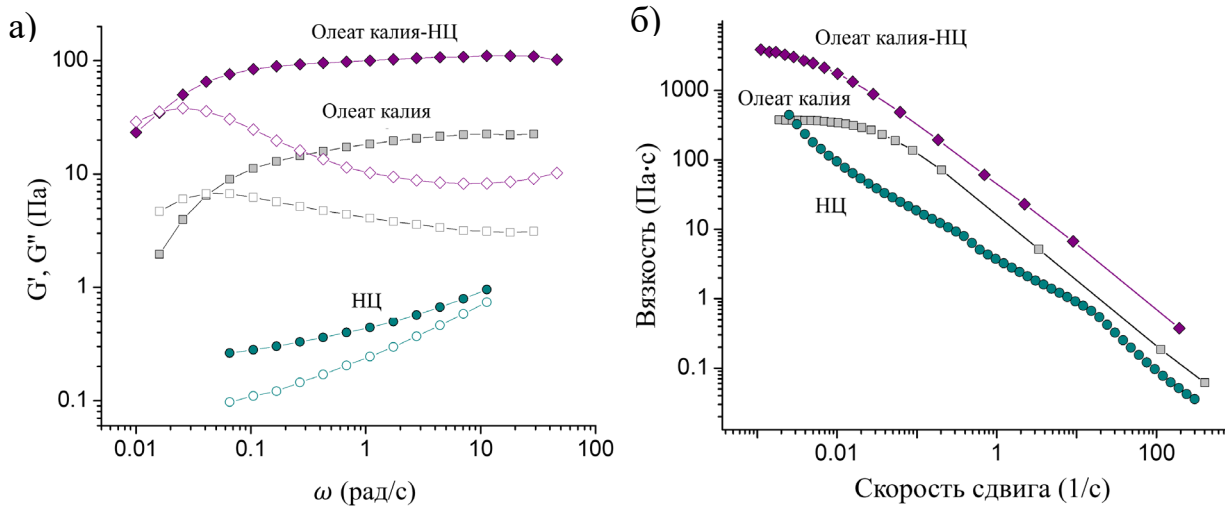


Рисунок 3.4. (а) Частотные зависимости модуля накопления G' (закрашенные символы) и модуля потерь G'' (пустые символы) и (б) зависимости вязкости от скорости сдвига для суспензии, содержащей 3 вес.% олеата калия и 2 вес.% НЦ (ромбы), и ее компонентов: 3 вес.%-ного раствора олеата калия (квадраты) и 2 вес.%-ной суспензии НЦ (круги). Растворитель: 2,6 вес.% KCl в воде, pH 10,5. Температура 20 °C.

Данная модель справедлива для сетки червеобразных мицелл при $l_e \gg l_p$, а также при условии, что время жизни мицеллы превышает время Рауза для цепи длиной l_e [114]. Расчеты показали, что расстояние между зацеплениями в сетке l_e составляет 158 нм, а средняя контурная длина червеобразных мицелл равна 1,2 мкм.

Суспензия НЦ без ПАВ при 2,6% соли демонстрирует упругий отклик ($G' > G''$) во всем исследованном диапазоне частот, что указывает на гелеподобное состояние из-за образования перколяционной сетки нанокристаллов [101,115]. При этом значения модулей накопления G' и потерь G'' достаточно низкие и сильно зависят от частоты (Рисунок 3.4а).

Добавление 2 вес.% НЦ к раствору червеобразных мицелл приводит к увеличению вязкости и упругости системы на порядок (Рисунок 3.4б). Так, при частоте 1 рад/с модуль накопления смеси олеата калия/НЦ составляет 100 Па, что значительно выше значений G' отдельных компонентов (18,4 Па для олеата калия и 0,44 Па для НЦ), что указывает на упрочнение сетчатой структуры. Это может быть связано с образованием дополнительных эластически-активных цепей. Количество таких цепей в единице объёма можно оценить по значениям модуля накопления на плато G_0 в области высоких частот как:

$$\nu \sim G_0/k_b T, \quad (33)$$

где k_b – постоянная Больцмана, T – температура. Расчёты показывают, что при добавлении $8,1 \times 10^{21}$ 1/м³ НЦ концентрация эластически активных цепей увеличивается с $4,6 \times 10^{21}$ до $24,7 \times 10^{21}$ 1/м³, что соответствует появлению примерно 2,5 новых цепей на один нанокристалл. Этот эффект может возникнуть в результате связывания мицелл с НЦ. Взаимодействие одноимённо заряженных мицелл и нанокристаллов возможно за счёт образования водородных связей

между карбоксильными группами ПАВ и гидроксильными группами целлюлозы, что было подтверждено ИК-спектроскопией для ряда подобных систем [20,21]. Также нельзя исключать и адсорбцию ПАВ на гидрофобных торцах нанокристаллов [85].

На Рисунке 3.4б представлены кривые течения для тех же систем. Видно, что до добавления нанокристаллов кривая течения раствора червеобразных мицелл имеет плато при малых скоростях сдвига. Оно соответствует вязкости η_0 373 Па·с, что указывает на образование длинных мицелл [116]. При увеличении скорости сдвига $\dot{\gamma}$ вязкость уменьшается из-за выстраивания мицелл вдоль потока [117,118]. Характерный наклон кривой течения в этой области составляет $\eta \sim \dot{\gamma}^{-1}$, что говорит о том, что в растворе присутствуют только линейные мицеллы без разветвлений [119]. Кривая течения суспензии НЦ не имеет плато при низких скоростях сдвига. Она демонстрирует уменьшение вязкости при увеличении скорости сдвига во всём диапазоне скоростей, что соответствует описанным в литературе кривым течения растворов НЦ [108,109]. После добавления НЦ к раствору олеата калия вязкость при $0,005 \text{ с}^{-1}$ увеличивается на порядок по сравнению с вязкостями отдельных компонентов. Из-за влияния НЦ на реологические свойства раствора ньютоновское плато при низких скоростях сдвига исчезает. Такое изменение формы кривой согласуется с данными, полученными ранее для аналогичной системы олеат калия/НЦ [10].

Исследовано влияние концентрации НЦ на реологические характеристики смеси олеат калия/НЦ при фиксированных концентрациях ПАВ (3 вес.%) и соли KCl (2,6 вес.%). На Рисунке 3.4а показаны частотные зависимости модуля накопления $G'(\omega)$ и потерь $G''(\omega)$ для этой системы. Видно, что раствор чистых мицелл проявляет вязкоупругие свойства, характерные для сетки переплетенных

червеобразных мицелл [49]. При увеличении содержания НЦ в смеси диапазон частот, соответствующий упругому отклику ($G' > G''$), расширяется. Добавление 4 вес.% нанокристаллов приводит к тому, что точка пересечения кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ исчезает, что указывает на переход от состояния вязкоупругой жидкости к состоянию геля. Данный процесс наблюдается как при низком (1,3 вес.%), так и при высоком (2,6 вес.%) содержании соли, что говорит о том, что переход к гелеобразному состоянию определяется вкладом нанокристаллов. Добавление НЦ приводит к росту модуля накопления на плато G_0 , который достигает двух порядков при 8 вес.% нанокристаллов (Рисунок 3.4а). Зависимость модуля упругости G_0 смеси от концентрации НЦ в двойных логарифмических координатах эта зависимость имеет два наклона: 0,94 для концентраций НЦ ниже 3,0 вес.% и 2,0 для более высоких концентраций НЦ (Рисунок 3.5а). Второй наклон совпадает с наклоном для коротких мицелл (Рисунок 3.2а). Первый наклон, который наблюдается только для длинных мицелл, по-видимому, обусловлен вкладом зацеплений между червеобразными мицеллами в значение G' , когда влияние НЦ на реологию системы ниже, чем влияние мицелл.

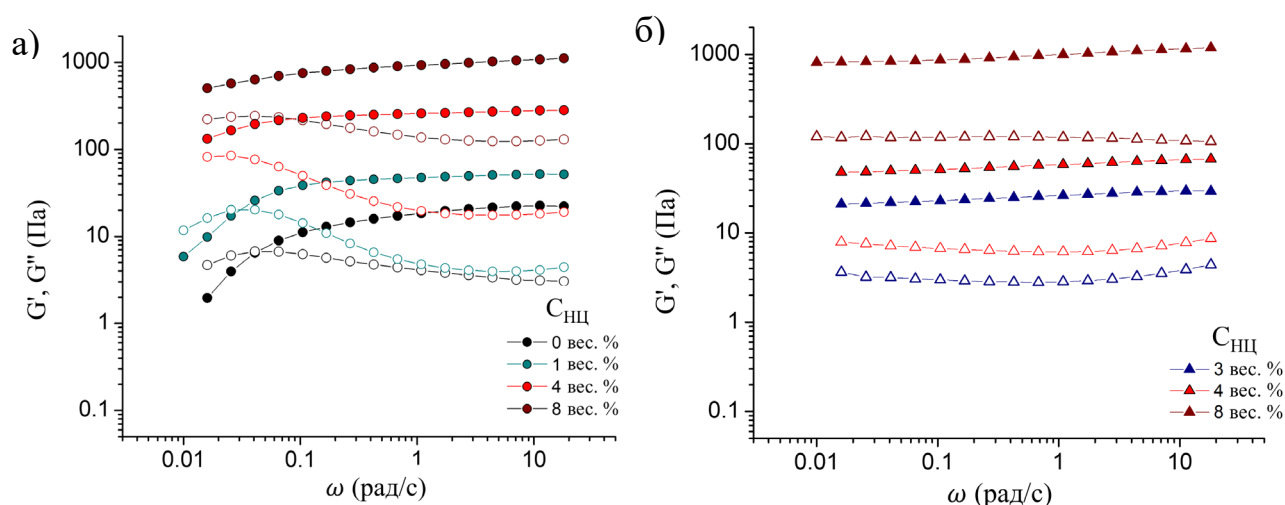


Рисунок 3.4. Частотные зависимости модуля накопления G' (заполненные символы) и модуля потерь G'' (пустые символы) (а) для суспензий, содержащих 3 вес.% олеата калия и разные

концентрации НЦ, и (б) для суспензий НЦ без олеата калия. Концентрации НЦ указаны на рисунке. Растворитель: 2,6 вес.% KCl в воде, pH 10,5. Температура 20 °C.

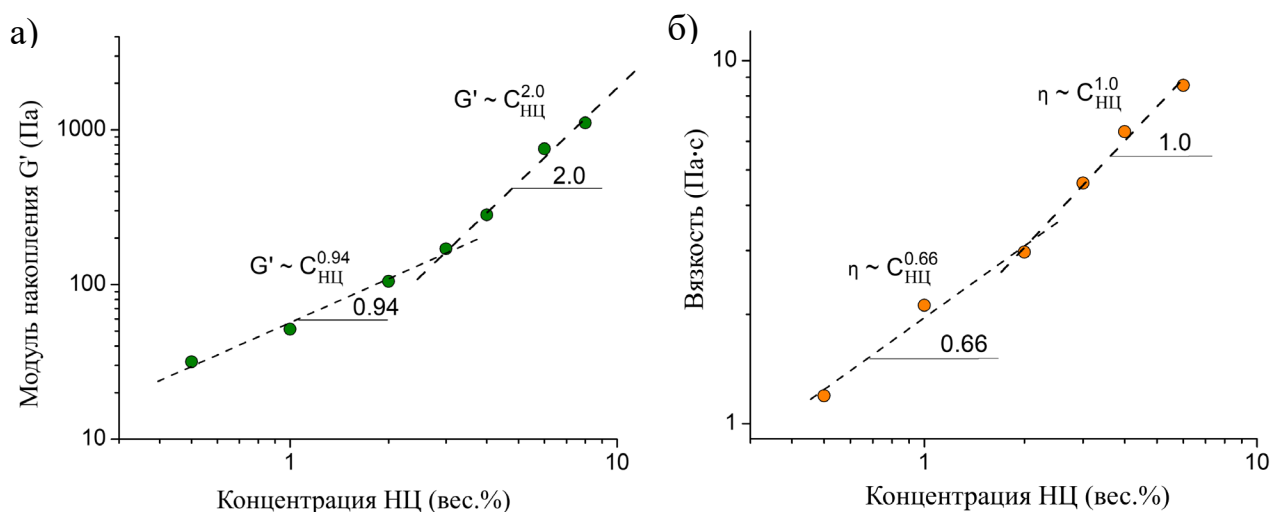


Рисунок 3.5. (а) Зависимость модуля накопления G' при частоте 20 рад/с от концентрации НЦ для суспензий олеат калия/НЦ, содержащих 3 вес.% олеата калия. (б) Зависимость вязкости при скорости сдвига 10 с^{-1} от концентрации НЦ для суспензий олеат калия/НЦ, содержащих 3 вес.% олеата калия. Растворитель: 2,6 вес.% KCl в воде, pH 10,5. Температура 20 °C.

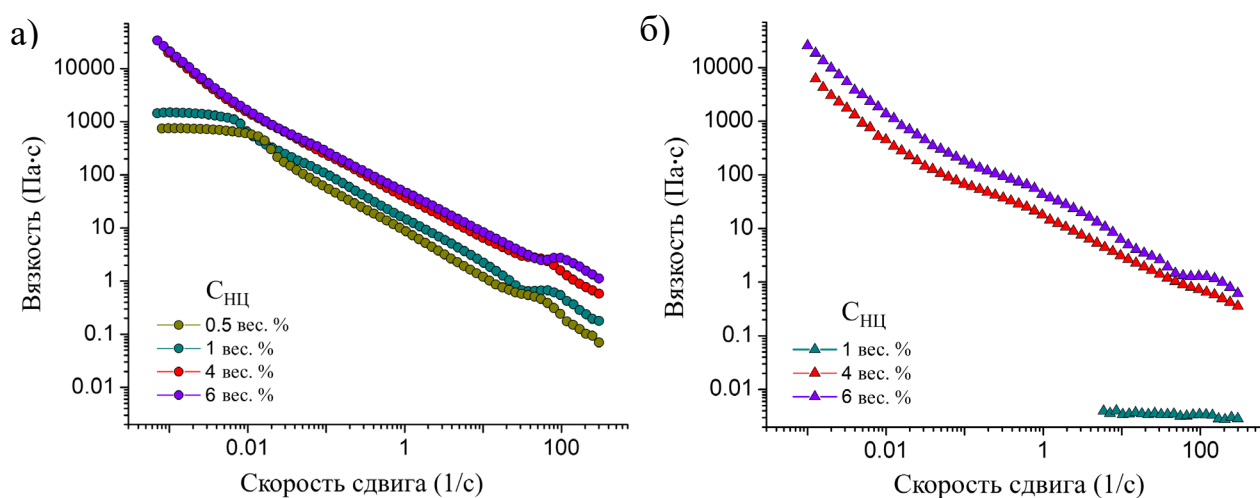


Рисунок 3.6. Зависимости вязкости от скорости сдвига (а) для суспензий, содержащих 3 вес.% олеата калия и разные концентрации НЦ, и (б) для суспензий НЦ без олеата калия. Концентрации НЦ указаны на рисунке. Растворитель: 2,6 вес.% KCl в воде, pH 10,5. Температура 20 °C.

Изучено влияние НЦ на вязкость суспензий олеат калия/НЦ (Рисунок 3.6а).

При низком содержании НЦ кривые течения смеси близки к кривым течения

червеобразных мицелл: они характеризуются ньютоновским плато в области малых скоростей сдвига и уменьшением вязкости при высоких частотах из-за выстраивания мицелл вдоль потока [82,107]. Когда содержание НЦ становится выше 4 вес.%, плато при низких скоростях сдвига исчезает, в то время как в области уменьшения вязкости появляются несколько наклонов, типичных для суспензий НЦ [108,109]. Таким образом, при низких концентрациях НЦ основной вклад в реологические свойства системы вносят мицеллы олеата калия, а при $C_{\text{НЦ}} > 4$ вес.% доминирует вклад НЦ. Подобно концентрационной зависимости модуля упругости, зависимость вязкости от концентрации НЦ (Рисунок 3.5б) в двойном логарифмическом масштабе имеет два наклона: 0,66 и 1,0. Второй наклон, наблюдаемый при высоких концентрациях НЦ и обусловленный доминирующим вкладом нанокристаллов, аналогичен наклону для коротких червеобразных мицелл (Рисунок 3.2б). Первый наклон для коротких мицелл не наблюдается. По-видимому, он обусловлен вкладом длинных червеобразных мицелл в значение вязкости, когда содержание НЦ невелико. Это позволяет предположить, что влияние нанокристаллов на реологические свойства уменьшается при увеличении длины червеобразных мицелл.

Таким образом, реологические исследования показали, что добавление НЦ к полуразбавленному раствору длинных червеобразных мицелл олеата калия приводит к превращению вязкоупругой жидкости в вязкоупругое твердое тело, при этом модуль накопления и вязкость увеличиваются на 1-2 порядка.

3.1.3. Структура совместной сетки червеобразных мицелл и нанокристаллов целлюлозы

Морфология смеси олеат калия/НЦ была изучена методом крио-ПЭМ. Полученные изображения структуры растворов олеата калия (без НЦ) и суспензий олеат калия/НЦ приведены на Рисунках 3.7а и 3.7б,в, соответственно.

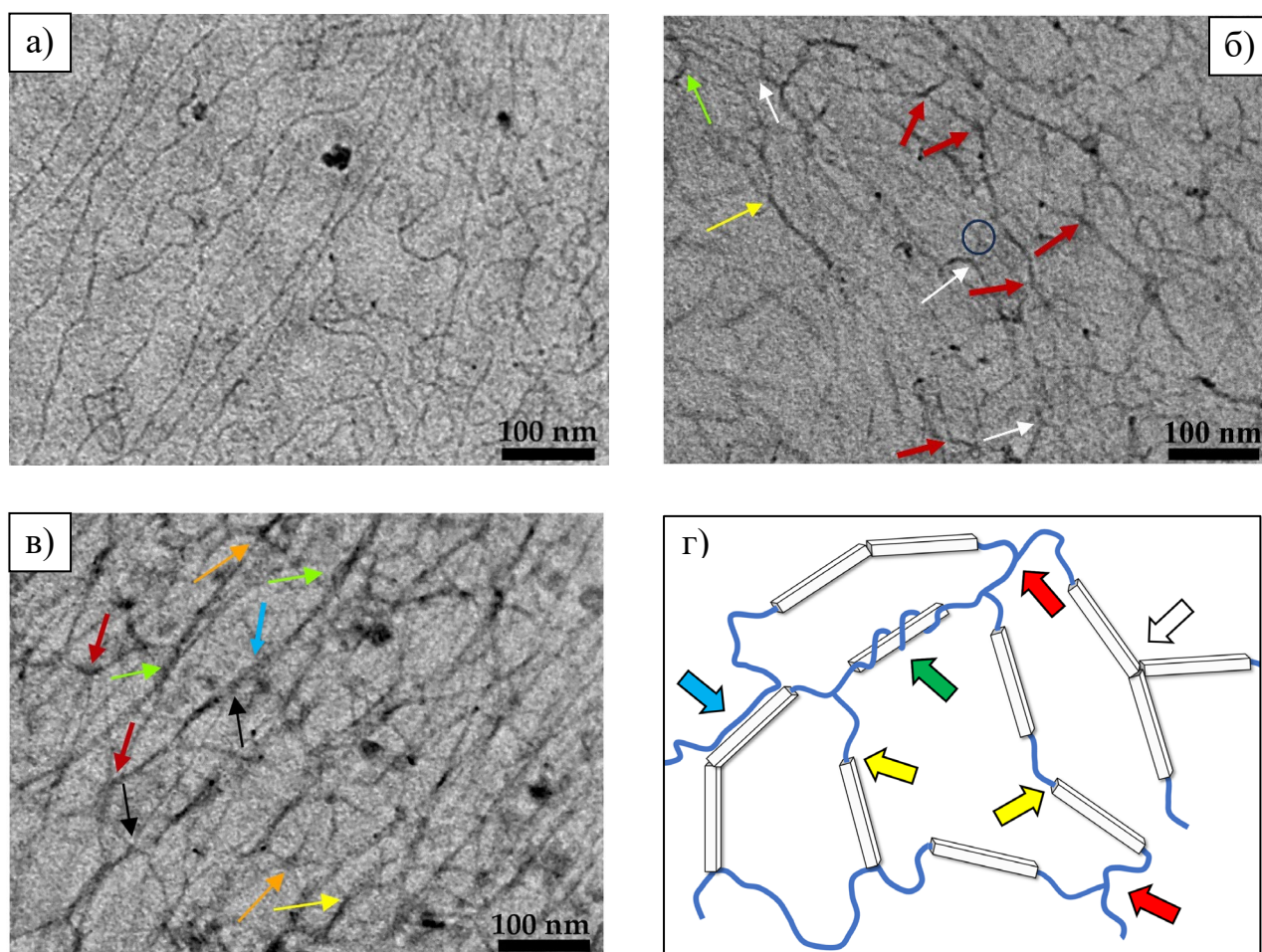


Рисунок 3.7. (а) Крио-ПЭМ изображение 3 вес.%-ного раствора олеата калия. (б,в) Крио-ПЭМ изображения суспензий, содержащих 3 вес.% олеата калия и 2 вес.% (б) или 0.5 вес.% (в) НЦ. Изломы отмечены красными стрелками. Нанокристаллы, на которые намотаны червеобразные мицеллы, отмечены зелеными стрелками, а мицеллы, расположенные вдоль НЦ, отмечены голубой стрелкой. Черными стрелками отмечена длинная мицелла, которая соединяет две фибриллы между собой. Сшивки, образованные тремя НЦ, отмечены белыми стрелками, а четыремя и более нанокристаллами, - оранжевыми стрелками. Места соединения торцов нанокристаллов и концов червеобразных мицелл отмечены желтыми стрелками. Топологическое зацепление между мицеллами отмечено кружком. Растворитель: 1,3 вес.% KCl в воде, pH 10,5. (г) Схематическое изображение структуры суспензии олеат

калия-НЦ, предложенное на основе данных крио-ПЭМ (цвета стрелок соответствуют описанным структурам).

Суспензии олеат калия/НЦ содержат гораздо более толстые и темные цепочечные структуры по сравнению с мицеллами. Такие фибриллоподобные структуры имеют длину несколько микрометров и содержат множество прямолинейных фрагментов, соединенных друг с другом гибкими перемычками. Иногда в местах соединения прямых фрагментов можно увидеть изломы (красные стрелки). Наблюдаемые прямолинейные фрагменты, по-видимому, представляют собой отдельные нанокристаллы, в то время как в промежутках между ними находятся части червеобразных мицелл [120]. Необходимо отметить, что в растворе не обнаружено латерально агрегированных нанокристаллов, типичных для суспензий НЦ [86,106], что подтверждает предположение о подавлении латеральной агрегации НЦ в присутствии олеата калия.

Анализ изображений позволил обнаружить несколько типов взаимного расположения мицелл и нанокристаллов. Большинство мицелл и нанокристаллов связаны друг с другом через концевые участки (желтые стрелки). В некоторых случаях мицеллы могут накручиваться на нанокристаллы (зеленые стрелки) или располагаться параллельно им (голубая стрелка). На Рисунке 3.7г представлено схематическое изображение структуры суспензии олеат калия/НЦ, которую можно предположить на основании анализа данных крио-ПЭМ.

Гистограмма распределения толщины (Рисунок 3.8а) показывает, что средняя толщина фибрилл больше, чем у червеобразных мицелл, что объясняется вкладом НЦ, которые имеют большую толщину (около 6 нм) по сравнению с мицеллами (около 4 нм). Кроме того, в суспензии олеат калия/НЦ появляется пик около 8 нм, который может быть обусловлен нанокристаллами, вокруг которых

намотаны мицеллы, или нанокристаллами с расположенными параллельно им мицеллами.

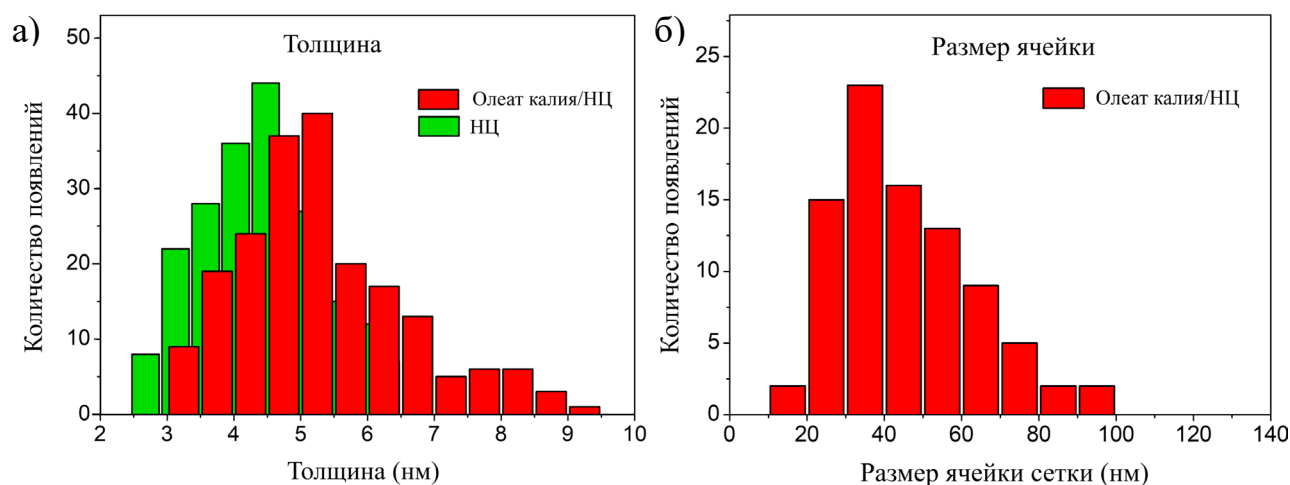


Рисунок 3.8. Гистограммы распределения толщины объектов (а) и размера ячейки сетки (б) в суспензиях, содержащих 3 вес.% олеата калия и 2 вес.% НЦ (красный) и растворах 3 вес.% олеата калия (зеленый). Растворитель: 1,3 вес.% KCl в воде, pH 10,5.

Фибриллоподобные агрегаты, состоящие как из мицелл, так и из НЦ, ранее в литературе не наблюдали. В работе [28] было обнаружено, что некоторые НЦ интегрированы в сетку противоположно заряженных переплетенных мицелл с небольшим количеством контактов между ними. Такая структура визуально сильно отличается от наблюдаемых фибриллярных агрегатов. В случае добавления к червеобразным мицеллам одноимённо заряженных НЦ [13] наблюдали две отдельные взаимопроникающие сетки.

Данные крио-ПЭМ (Рисунок 3.7б,в) показывают, что смешанные фибриллоподобные агрегаты мицелл и НЦ сшиваются друг с другом, тем самым образуя сетчатую структуру. Сшивание происходит тремя способами. Первый способ – это сшивание НЦ между собой. Чаще всего в нем участвуют три нанокристалла (белые стрелки), расположенные под углом 120° из-за взаимного электростатического отталкивания боковых поверхностей. В некоторых случаях

большее число нанокристаллов (4-5) могут соединяться вместе (оранжевые стрелки). Во всех случаях нанокристаллы соприкасаются друг с другом своими концами. Второй способ связывания – это сшивание нанокристаллов и червеобразных мицелл. Мицеллы могут взаимодействовать с концами нанокристаллов (желтые стрелки) или со средними частями нанокристаллов, либо накручиваясь на них (зеленые стрелки), либо располагаясь вдоль них (голубые стрелки). Связывание концов НЦ и мицелл, по-видимому, обеспечивается гидрофобным взаимодействием, поскольку концы НЦ имеют гидрофобную поверхность (грань плоскости (200)), которая в основном состоит из –СН групп [85,103]. Можно полагать, что в случае мицелл, накручивающихся на нанокристаллы или лежащих вдоль них, преобладают водородные связи между компонентами. Третий тип связывания представляет собой зацепления между червеобразными мицеллами (отмечены кружком). Данные зацепления характерны для линейных червеобразных мицелл. Их можно легко отличить от точек разветвления: в точках зацепления соединяются 4 цепи (так называемые Х-образные точки), а в точках разветвления – 3 цепи (так называемые Y-образные точки) [121].

Структура суспензий олеат калия/НЦ на масштабе 1 – 70 нм исследована методом МУРН. На Рисунке 3.9а приведены кривые рассеяния смесей, полученных с использованием как длинных, так и коротких червеобразных мицелл (при 2,6 вес.% и 1,3 вес.% KCl, соответственно) и нанокристаллов, а также их компонентов по отдельности. Видно, что в промежуточном диапазоне волновых векторов Q кривые рассеяния мицелл олеата калия и их смеси с НЦ обладают характерным наклоном Q^{-1} , что говорит о вытянутой форме рассеивающих объектов [122,123]. Кривые рассеяния растворов мицелл без НЦ

аппроксимируются моделью цилиндра с радиусом 1,8-1,9 нм, независимо от концентрации КСl и длины мицелл, что согласуется с ранее опубликованными экспериментальными данными [110,116].

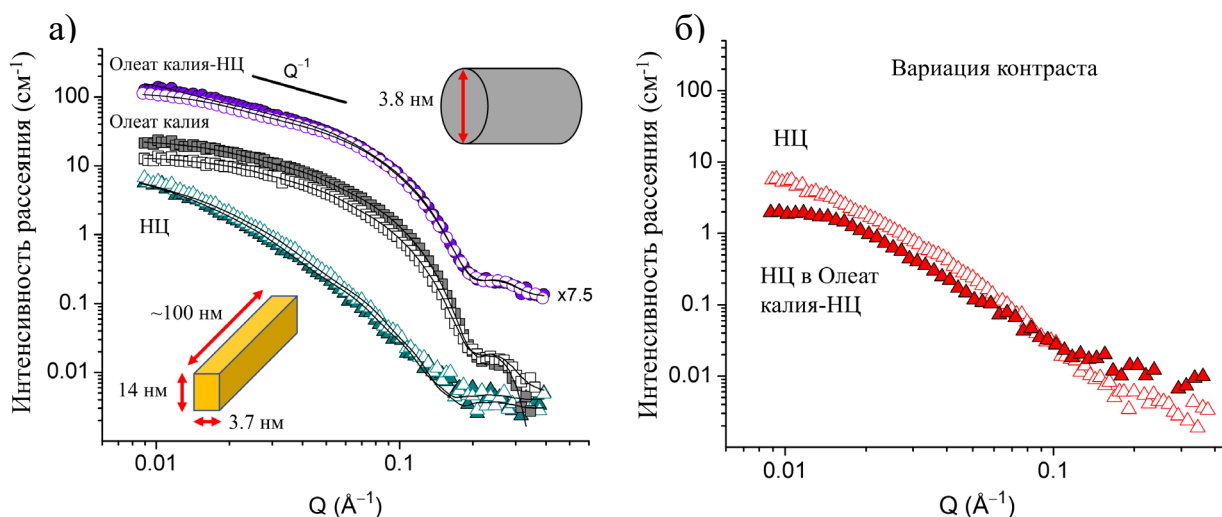


Рисунок 3.9. (а) Кривые малоуглового рассеяния нейтронов для суспензии, содержащей 3 вес.% олеата калия и 2 вес.% НЦ (круги), и ее компонентов: 3 вес.%-ного раствора олеата калия (квадраты) и 2 вес.%-ной суспензии НЦ (треугольники) в присутствии 1,3 вес.% (пустые символы) и 2,6 вес.% КСl (заполненные символы) в D₂O. Для удобства кривая смеси олеат калия/НЦ сдвинута по оси y (×7.5), остальные кривые представлены в абсолютных значениях. Тонкие линии представляют собой аппроксимации данных рассеяния моделью цилиндров в случае олеата калия и смеси олеат калия/НЦ и моделью прямоугольного параллелепипеда в случае НЦ. Жирная линия показывает характерный наклон Q^{-1} для форм-фактора цилиндра. (б) Кривые рассеяния с вариацией контраста для суспензии, содержащей 3 вес.% олеата калия, 2 вес.% НЦ и 2,6 вес.% КСl в растворителе 10% D₂O/90% H₂O (заполненные символы, рассеяние от мицелл олеата калия компенсировано), и для суспензии, содержащей 2 вес.% НЦ и 2,6 вес.% КСl (без олеата калия) в D₂O. Температура 25°C.

Поскольку червеобразные мицеллы ПАВ являются гибкими, то в результате аппроксимации моделью коротких цилиндров можно получить эффективный параметр расстояния L_{eff} , который характеризует длину локально прямого участка мицеллы и связан с персистентной длиной. Величины L_{eff} приведены в Таблице 3.1. Данный параметр сравним с характерным значением персистентной длины мицелл олеата калия $l_p^* \sim 12$ нм [113]. Необходимо отметить, что в случае

раствора мицелл олеата калия выполняется соотношение $L_{\text{eff}} \sim 2l_p^*$, что говорит о том, что L_{eff} обладает физическим смыслом, являясь аналогом сегмента Куна для мицеллярной цепи (мицелла может быть представлена как свободно-сочленённая цепь, состоящая из прямолинейных сегментов L_{eff}).

Таблица 3.1. Значения радиуса поперечного сечения R и эффективной длины цилиндра L_{eff} червеобразных мицелл олеата калия в 1,3 вес. %-ных и 2,6 вес. %-ных водных растворах KCl в отсутствие и в присутствии 2 вес. % нанокристаллов целлюлозы.

Концентрация, вес. %			R, нм	L _{eff} , нм
Олеат калия	НЦ	KCl		
3	-	1,3	1,88	20,7
3	-	2,6	1,81	24,4
3	2	1,3	1,84	25,2
3	2	2,6	1,82	44,4

Кривые рассеяния суспензий НЦ были аппроксимированы с использованием форм-фактора прямоугольного параллелепипеда с размерами $L_a \times L_b \times L_c$. Основные характеристики НЦ, полученные из модельных кривых, соответствующих наилучшей аппроксимации, представлены в Таблице 3.2. Наименьший размер L_a соответствует типичной толщине отдельных нанокристаллов [101], а наибольший размер L_c сопоставим с их длиной. Ширина параллелепипеда L_b больше его толщины, что можно объяснить агрегацией нескольких нанокристаллов, что ранее наблюдалось в литературе [99,124].

Таблица 3.2. Значения характерных размеров нанокристаллов целлюлозы, полученных из моделирования экспериментальных кривых форм-фактором параллелепипеда.

Концентрация, вес. %		L _a , нм	L _b , нм	L _c , нм
НЦ	KCl			
2	1,3	3,8	13,7	114
2	2,6	3,6	13,5	162

Кривые МУРН смеси олеат калия/НЦ идентичны кривым растворов олеата калия, что объясняется более сильным контрастом мицелл по сравнению с НЦ и затрудняет наблюдение вклада в общее рассеяние от НЦ. Кривые смесей хорошо аппроксимируются цилиндрической моделью с таким же радиусом (1,8 нм), как и в случае растворов мицелл олеата калия, что указывает на неизменность структуры червеобразных мицелл на наноуровне при добавлении нанокристаллов.

Сравнивая кривые рассеяния растворов ПАВ при двух концентрациях соли (Рисунок 3.9а) можно видеть, что в случае низкой концентрации соли интенсивность рассеяния в области малых значений Q меньше, что указывает на уменьшение длины мицелл. В смесях олеат калия/НЦ уменьшение интенсивности рассеяния при уменьшении концентрации соли менее заметно, по-видимому, из-за вклада нанокристаллов в общую интенсивность рассеяния при низких значениях Q .

Для того, чтобы охарактеризовать состояние нанокристаллов в суспензии олеат калия/НЦ, была применена методика вариации контраста. В качестве растворителя использовали смесь 10 об.% D_2O /90 об.% H_2O , плотность длины рассеяния (ПДР) которой совпадает с ПДР мицелл олеата калия, что позволяет наблюдать преимущественно рассеяние от НЦ. На Рисунке 3.б представлены кривые рассеяния от 2 вес.%-ной суспензии НЦ без олеата калия и от 2 вес.%-ной суспензии НЦ в присутствии мицелл олеата калия, чьё рассеяние компенсируется (ПДР растворителя смеси олеат калия/НЦ соответствует ПДР мицелл олеата калия). Видно, что кривые рассеяния двух систем сильно расходятся в области малых Q , что говорит о взаимодействии между мицеллами олеата калия и НЦ.

Таким образом, данные МУРН выявили наличие рассеивающих объектов цилиндрической формы, в которых локальная структура как мицелл, так и нанокристаллов сохраняется на наноразмерном уровне, при этом обнаружено взаимодействие между мицеллами и НЦ.

Природа образования сетки фибриллоподобных агрегатов была исследована методом изотермической титрационной калориметрии. На Рисунке 3.10 приведены термодинамические профили связывания ПАВ и НЦ, полученные в результате добавления 0,05 вес.%-ного раствора олеата калия в 0,3 вес.%-ную суспензию нанокристаллов в присутствии 1,3 и 2,6 вес.% KCl. Видно, что связывание ПАВ с НЦ является экзотермическим. Термодинамические параметры процесса, полученные путем аппроксимации профилей с использованием модели независимых сайтов связывания, приведены в Таблице 3.3. Отрицательный знак изменения свободной энергии Гиббса ΔG указывает на самопроизвольный характер связывания при обеих концентрациях KCl [125]. В обоих случаях изменение энтальпии ΔH отрицательное, а изменение энтропии ΔS положительное. Такое поведение характерно для образования водородных связей [126]. Действительно, формирование водородных связей между карбоксилатными группами ПАВ и –ОН-группами НЦ или нанофибрилл целлюлозы ранее было показано методом инфракрасной спектроскопии [20,21,23]. Увеличение энтропии может быть обусловлено высвобождением молекул воды из сольватной оболочки вокруг мицелл олеата калия и НЦ при их связывании друг с другом [127]. Это может происходить как при образовании водородных связей [126], так и при гидрофобном взаимодействии [31]. В последнем случае адсорбция олеата калия на НЦ направлена на уменьшение невыгодного контакта хвостов ПАВ и гидрофобных торцов НЦ с водой.

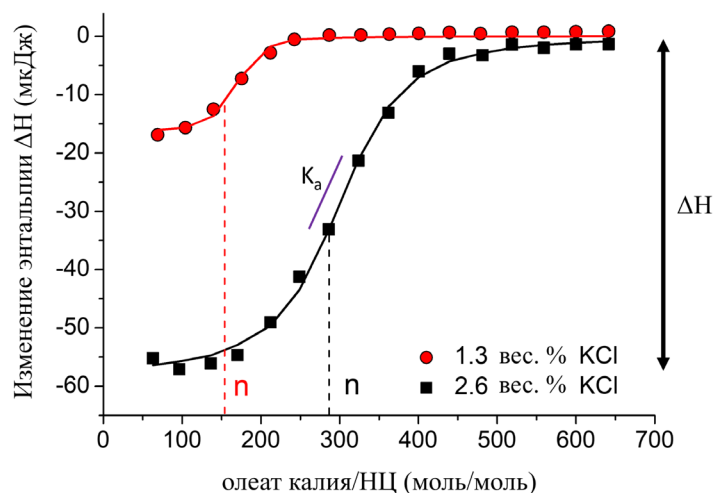


Рисунок 3.10. Термодинамические профили изотермического титрования НЦ олеатом калия в присутствии 1,3 и 2,6 вес.% KCl при pH 10,5. Сплошные линии представляют собой аппроксимацию профилей с использованием модели независимых сайтов связывания. Пунктирные линии указывают соответствующие стехиометрические числа n . Температура 20 °C.

Таблица 3.3. Изменения энтальпии ΔH , энтропии ΔS и свободной энергии Гиббса ΔG , количество молекул ПАВ на нанокристалл n и константы связывания K_a , полученные из термодинамических профилей титрования НЦ олеатом калия при pH 10,5 и 20 °C после аппроксимации с помощью модели независимых участков связывания.

KCl, вес. %	ΔH , кДж/моль	n	$K_a \cdot 10^5$ моль ⁻¹	ΔS , Дж/моль·К	ΔG , кДж/моль
1,3	$-5,4 \pm 1.3$	150 ± 19	$3,1 \pm 0.7$	99	-34
2,6	$-19,0 \pm 1.3$	290 ± 12	$3,2 \pm 1.8$	41	-31

Таким образом, структурные исследования показывают, что червеобразные мицеллы и НЦ самоорганизуются в общие длинные фибриллярные агрегаты, стабилизированные водородными связями и гидрофобными взаимодействиями. По-видимому, образование этих агрегатов и их сшивание друг с другом в единую сетку является основной причиной существенного повышения вязкоупругих свойств смеси олеат калия/НЦ по сравнению с ее компонентами.

3.2. Стимул-чувствительные свойства сеток на основе нанокристаллов целлюлозы и червеобразных мицелл

Вторая часть работы посвящена исследованию отклика системы на основе НЦ и червеобразных мицелл ПАВ на изменение внешних условий: pH и температуры. Ожидается, что данная система должна проявлять восприимчивость к этим воздействиям, поскольку один из её структурных элементов – червеобразные мицеллы ПАВ – обладает такой восприимчивостью.

3.2.1. Восприимчивость к pH

Особенностью гидрогелей и вязкоупругих растворов на основе червеобразных мицелл ПАВ является восприимчивость их реологических свойств [1] к различным внешним воздействиям, в частности, к pH [2,4–6,128,129]. pH-восприимчивость может использоваться для временного загущения систем, для снижения сопротивления течению [129], а также при катализе реакций, при создании наноносителей для транспорта лекарств и т.д.

Типичные pH-чувствительные ПАВ содержат группы слабого основания или слабой кислоты. Их протонирование и депротонирование, соответственно, приводит к появлению зарядов, которые влияют на самоорганизацию ПАВ и, следовательно, на реологические свойства их растворов. Для олеата калия, исследуемого в данной работе, ранее уже наблюдали pH-чувствительность [130]. Мы впервые изучаем pH-чувствительность олеата калия в присутствии НЦ. В принципе оба компонента системы олеат калия/НЦ должны быть восприимчивы к pH [101,130], поскольку содержат группы слабой кислоты $-\text{COOH}$. Реакция смешанной системы и ее компонентов на изменение pH была исследована путём постепенного добавления 1 М раствора HCl к исходному раствору, имеющему pH 10,5.

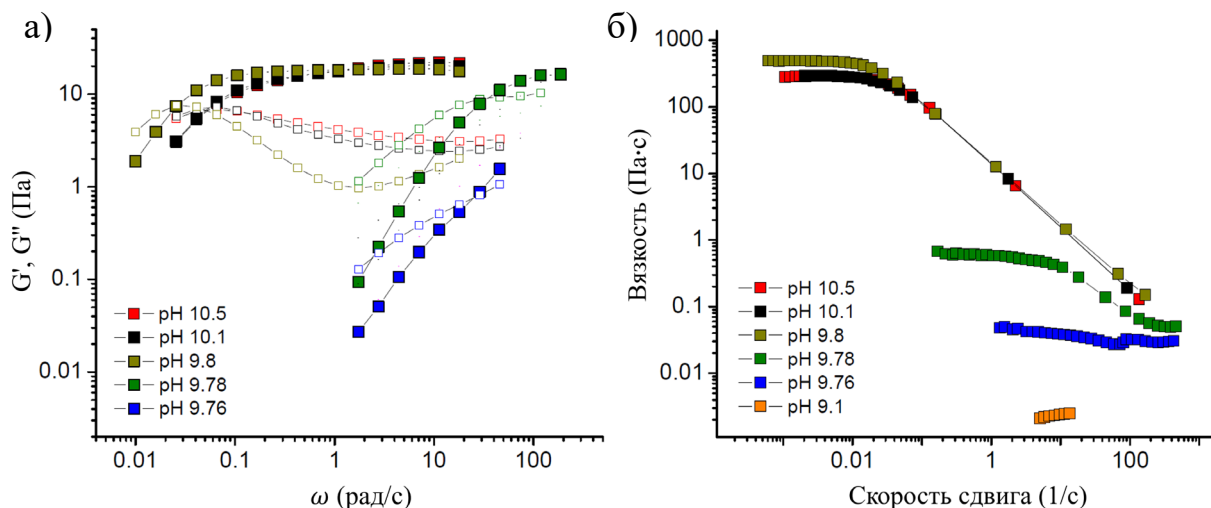


Рисунок 3.11. (а) Частотные зависимости модуля накопления G' (заполненные символы) и модуля потерь G'' (пустые символы) и (б) зависимости вязкости от скорости сдвига для 3 вес.%-ного раствора олеата калия при разных значениях pH, указанных на рисунке. Растворитель: 2,6 вес.% KCl в воде. Температура: 20°C.

На Рисунке 3.11а показаны частотные зависимости модуля упругости G' и модуля потерь G'' для растворов, содержащих 3 вес.% олеата калия и 2,6 вес.% KCl при разных значениях pH. При $\text{pH} > 9,8$ раствор демонстрирует упругий отклик ($G' > G''$) в широком диапазоне частот и имеет протяженное плато на зависимости $G'(\omega)$, указывающее на наличие сетки переплетённых червеобразных мицелл [11,82,87,107]. Кривые течения тех же растворов олеата калия при $\text{pH} > 9,8$ подтверждают образование червеобразных мицелл (Рисунок 3.11б): в области низких скоростей сдвига наблюдается ньютоновское плато, тогда как при скоростях сдвига $\dot{\gamma} > 0,03 \text{ c}^{-1}$ начинается уменьшение вязкости из-за ориентации мицелл вдоль потока [82,107].

Из Рисунка 3.11а видно, что модуль упругости G_0 остается постоянным во всём диапазоне pH от 10,5 до 9,8. При этом точка пересечения частотных зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ постепенно смещается в сторону низких частот при приближении pH к 9,8, что свидетельствует об увеличении максимального

времени релаксации в системе τ_r с 25 до 39 с. Одновременно наблюдается увеличение вязкости (Рисунок 3.11б). Такие изменения можно объяснить увеличением длины червеобразных мицелл. Используя уравнения 27-28, можно оценить контурную длину мицелл. Она увеличивается с 1,2 до 3,4 мкм при понижении рН с 10,5 до 9,8. Рост мицелл в длину можно объяснить частичным протонированием карбоксилатных групп в головках ПАВ, что уменьшает заряд молекул и отталкивание между головками. Вследствие уменьшения заряда происходит уменьшение эффективной площади, приходящейся на каждую молекулу ПАВ на поверхности мицелл, a_0 , что вызывает увеличение параметра молекулярной упаковки ПАВ P [38]:

$$P = \frac{v}{a_e l_c}, \quad (34)$$

где v и l_c – объем и длина гидрофобного хвоста молекулы ПАВ, соответственно. Экранировка электростатических взаимодействий способствует образованию цилиндрических фрагментов с более плотной упаковкой молекул, для которых значение параметра молекулярной упаковки P более высокое ($1/3 < P \leq 1/2$). В то же время упаковка молекул в полусферических концах мицеллы с небольшим параметром молекулярной упаковки P ($P \leq 1/3$) становится невыгодной по сравнению с цилиндрической, что и приводит к росту мицелл в длину, поскольку при этом доля полусферических концов уменьшается. В исследуемой системе ионная сила растворов олеата калия ниже значения, при котором раствор обладает максимальными вязкоупругими свойствами [110], а параметр P приближается к значению $1/2$. Это означает, что существует возможность роста мицеллярных цепей с изменением эффективной площади

головки ПАВ без изменения формы агрегатов, что и проявляется в росте вязкости и эффективном увеличении длины мицелл при небольшом снижении pH.

В узком диапазоне значений pH от 9,8 до 9,78 поведение растворов олеата калия резко меняется. Точка пересечения кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ сильно смещается в сторону высоких частот, указывая на уменьшение максимального времени релаксации с 39 до 0,03 с. Одновременно с этим значения вязкости на плато при низких скоростях сдвига падают на несколько порядков (Рисунок 3.11б). При этом растворы становятся опалесцирующими (Рисунок 3.10), что характерно для образования везикул [131]. Дальнейшее понижение pH с 9,78 до 9,76 практически не влияет на положение точки пересечения $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, но при этом заметно уменьшаются значения модулей G' и G'' (Рисунок 3.11а) и значения вязкости при низких скоростях сдвига (Рисунок 3.11б). При pH 9,1 упругий отклик исчезает, а вязкость при низких скоростях сдвига становится близкой к вязкости воды (Рисунок 3.11б). Наблюдаемое поведение связано с увеличением доли протонированных головок ПАВ [130,132]. Протонирование [133], которое уменьшает эффективную площадь a_e , занимаемую каждой молекулой ПАВ на поверхности агрегатов, приводит к увеличению параметра молекулярной упаковки P (уравнение 30). При достаточно высокой доле протонированных групп параметр молекулярной упаковки P возрастает до типичных для ламеллярных структур значений ($1/2 < P \leq 1$), из-за чего происходит переход от червеобразных мицелл к везикулам.

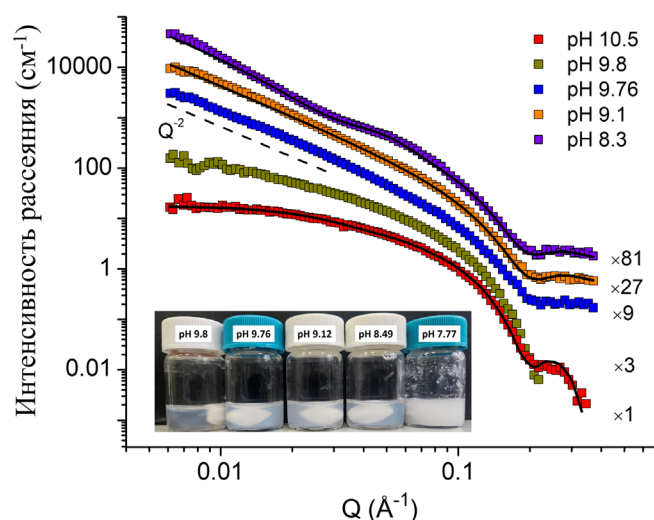


Рисунок 3.12. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов для 3 вес. %-ных растворов олеата калия при разных значениях pH, указанных на рисунке. Зависимость интенсивности рассеяния для раствора при pH 10,5 приведена в абсолютных единицах, остальные кривые сдвинуты на значения, указанные на рисунке. Сплошные линии — аппроксимации данных рассеяния моделью цилиндров при pH 10,5, везикул при pH 9,1 и многослойных везикул при pH 8,3. Пунктирная линия показывает наклон Q^{-2} . Растворитель: 2,6 вес. % KCl в D_2O . Температура 20 °C. Вставка: Фотографии 3 вес. %-ных растворов олеата калия при разных значениях pH.

Для проверки этого предположения были проведены структурные исследования растворов, содержащих 3 вес. % олеата калия, при разных pH методом МУРН (Рисунок 3.12). При pH 10,5 кривая рассеяния аппроксимируется форм-фактором цилиндра с радиусом 1,9 нм, что соответствует радиусу поперечного сечения мицелл олеата калия [113]. Форма кривых меняется при понижении pH. В области малых Q наклон зависимости $I(Q)$ в двойном логарифмическом масштабе растет, становясь близким к зависимости $I(Q) \sim Q^{-2}$ при pH 9,76, что характерно для бислойных структур [134]. При pH 9,1, когда вязкость раствора близка к вязкости воды, форм-фактор рассеяния соответствует модели однослойных везикул с толщиной оболочки $d = 3,0$ нм. Таким образом, полностью переход от червеобразных мицелл к везикулам завершается при pH 9,1. Согласно результатам потенциометрического титрования, при этом значении

pH около 20% молекул в растворе олеата калия протонировано [83,133,135]. Из кривых МУРН не представляется возможным определить размер везикул, поскольку он находится за пределами разрешения используемого метода (>70 нм). Размер везикул был определен при помощи динамического рассеяния света. Показано, что гидродинамический радиус везикул составляет около 90 нм (Рисунок 3.13а).

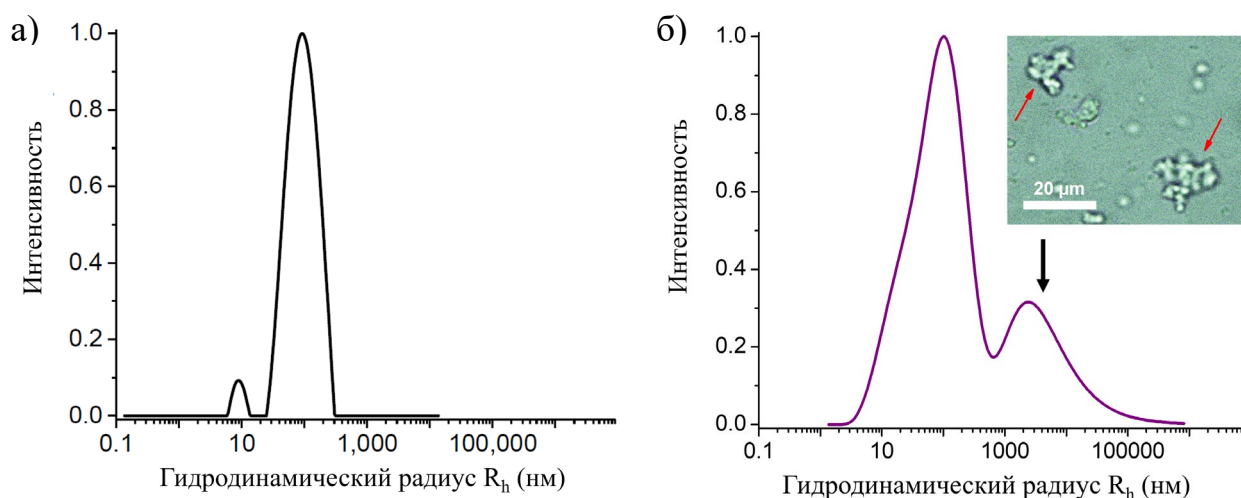


Рисунок 3.13. Функции распределения гидродинамических радиусов везикул олеата калия, полученные методом динамического рассеяния света, для 3 вес.%-ного раствора олеата калия (а) и для суспензии, содержащей 3 вес.% олеата калия и 2 вес.% НЦ (б). Угол рассеяния 150° . Вставка: изображение суспензии олеат калия/НЦ, полученное с помощью оптической микроскопии. Красные стрелки указывают на агрегаты, содержащие несколько везикул. Растворитель: 2,6 вес.% KCl в воде, pH 9,1. Температура 20°C .

При pH 8,3, когда степень протонирования достигает 30 мол.% [83,133], формируются олиголамеллярные везикулы, содержащие несколько бислоёв в рамках одной везикулы. Об этом свидетельствует появление пика рассеяния, соответствующего расстоянию между слоями внутри одной везикулы [136]. Кривая рассеяния раствора олеата калия при pH 8,3 была аппроксимирована паракристаллической ламеллярной моделью [137]. Показано, что везикулы содержат в среднем 1,3 ламеллей, толщина каждой 3,1 нм, а расстояние между

ламеллями в рамках одной везикулы составляет 10,7 нм. Следует отметить, что толщина ламелл (3,1 нм) меньше, чем удвоенная длина вытянутого хвоста ПАВ ($2 \times 1,9 \text{ нм} = 3,8 \text{ нм}$). Это может быть связано с тем, что гидрофобные хвосты ПАВ в бислое вытянуты не полностью, как в случае цилиндрических агрегатов, что обеспечивает выигрыш в конформационной энтропии [137,138]. Образование олиголамеллярных везикул вместо однослойных при понижении pH объясняется уменьшением электростатического заряда головок ПАВ из-за их протонирования [139]. Эти результаты согласуются с литературными данными [140], которые показывают, что при pH 8,5 происходит образование полидисперсных по размеру и ламеллярности везикул олеата натрия. Необходимо отметить, что низкое число бислоев на одну везикулу ($\sim 1,3$) говорит о том, что большинство везикул все еще являются однослойными.

Таким образом, высокая чувствительность растворов олеата калия к pH обусловлена превращением червеобразных мицелл в везикулы, вызванным понижением pH, которая приводит к уменьшению заряда поверхности агрегатов ПАВ в результате протонирования карбоксилатных групп.

Карбоксиметилированные НЦ, исследуемые в рамках данной работы, также обладают pH-чувствительностью из-за наличия на поверхности карбоксилатных групп. Однако, pK_a этих групп составляет 3,7 [101], что значительно ниже исследуемого диапазона pH. Это позволяет полагать, что в условиях проводимых экспериментов частицы НЦ полностью ионизованы, и их свойства устойчивы к варьированию pH в пределах от 8 до 11. Действительно, реологические данные суспензий чистых нанокристаллов слабо меняются при изменении pH в исследованной области (Рисунок 3.14). Таким образом, можно ожидать, что основным источником восприимчивости смеси олеат калия/НЦ к pH должны

быть мицеллы олеата калия, которые превращаются в везикулы при понижении рН [141].

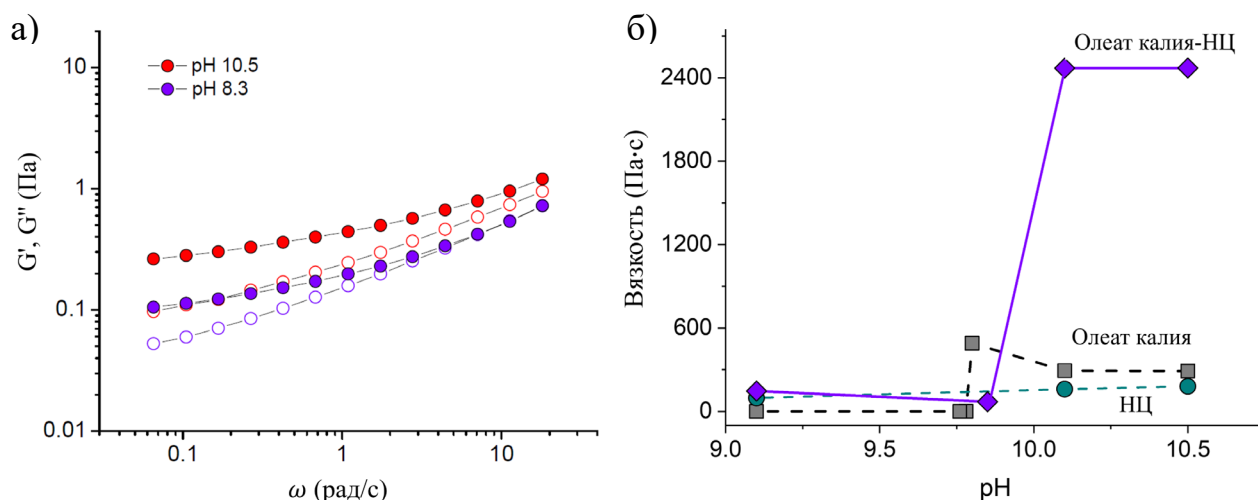


Рисунок 3.14. (а) Частотные зависимости модуля накопления G' (заполненные символы) и модуля потерь G'' (пустые символы) для 2 вес.%-ных суспензий НЦ при разных значениях рН, указанных на рисунке. (б) Зависимости вязкости от рН для суспензии, содержащей 3 вес.% олеата калия и 2 вес.% НЦ (ромбы), и ее компонентов: 3 вес.%-ного раствора олеата калия (квадраты) и 2 вес.%-ной суспензии НЦ (круги). Значения вязкости определены при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 0,005 \text{ с}^{-1}$. Растворитель: 2,6 вес.% KCl в воде. Температура 20 °С.

На Рисунке 3.15а представлены частотные зависимости модулей накопления G' и потерь G'' суспензий олеат калия/НЦ при разных рН. При $\text{pH} \geq 10,1$ они похожи на соответствующие зависимости для олеата калия, но значения G' при этом на порядок больше. При уменьшении рН значения динамических модулей падают во всём диапазоне частот, что может быть связано с уменьшением длины червеобразных мицелл. При $\text{pH} \leq 9,85$ кривые $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ для смеси олеат калия/НЦ становятся похожими на соответствующие кривые для НЦ. Подобно суспензиям чистых нанокристаллов, они демонстрируют гелеподобное поведение ($G'(\omega) > G''(\omega)$ во всём диапазоне частот), что означает, что в этой точке вязкоупругий отклик нанокристаллов преобладает над откликом частично разрушенных мицелл. В некотором смысле сетка НЦ выступает в роли каркаса

при разрушении мицеллярной сетки. При pH 8,3 частотные зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ совпадают с кривыми для суспензии НЦ без ПАВ, что указывает на слабое влияние везикул на реологические свойства конечной смеси.

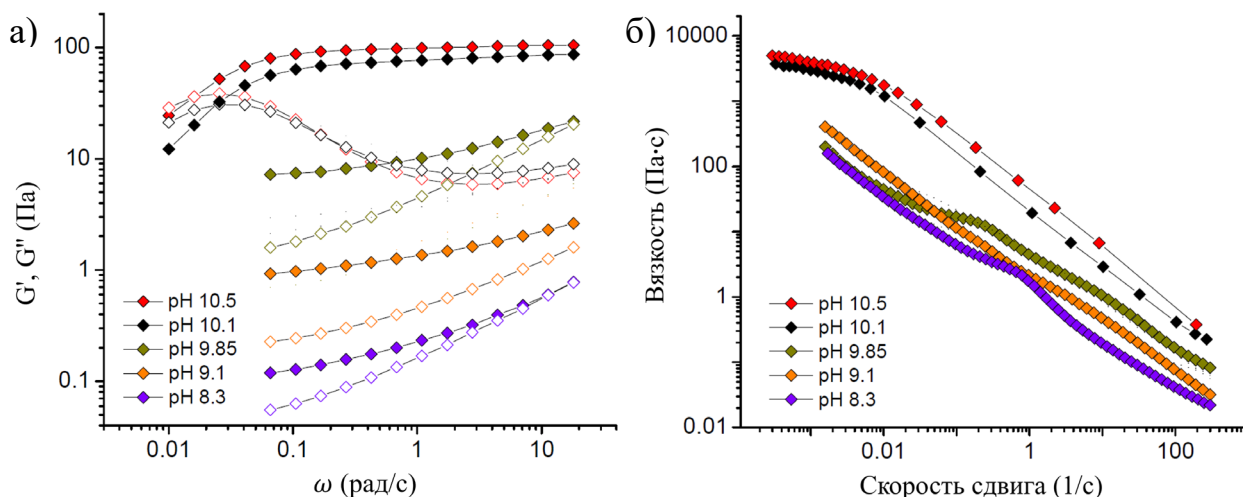


Рисунок 3.15. (а) Частотные зависимости модуля накопления G' (заполненные символы) и модуля потерь G'' (пустые символы) и (б) зависимости вязкости от скорости сдвига для суспензий, содержащих 3 вес.% олеата калия и 2 вес.% НЦ при разных значениях pH, указанных на рисунке. Растворитель: 2,6 вес.% KCl в воде. Температура 20 °C.

На Рисунке 3.15б приведены кривые течения для суспензий олеат калия/НЦ. При высоких pH они похожи на соответствующие зависимости для олеата калия, но значения вязкости при нулевой скорости сдвига на порядок выше. При $\text{pH} \leq 9,85$ происходит резкое падение вязкости и изменение характера кривой, когда плато при низких скоростях сдвига пропадает, и наблюдается уменьшение вязкости при увеличении скорости сдвига во всем диапазоне измерений (псевдопластичное поведение). Такой эффект связан с возрастающим вкладом НЦ в вязкость совместной системы. Уменьшение вязкости по мере добавления кислоты продолжается до pH 8,3, при этих условиях кривая течения суспензии олеат калия/НЦ совпадает с кривой течения суспензии нанокристаллов.

Рисунок 3.14б показывает, что суспензия олеат калия/НЦ при небольшом изменении рН с 10,1 до 9,8 претерпевает сильное падение вязкости, многократно превышающее падение вязкости раствора олеата калия без НЦ. Пороговое значение рН, соответствующее резкому изменению свойств, для суспензии олеат калия/НЦ немного смещено в сторону щелочной среды по сравнению с раствором олеата калия, что говорит о том, что нанокристаллы способствуют образованию везикул и стабилизируют их.

Таким образом, смеси олеат калия/НЦ являются рН чувствительными благодаря олеату калия и обладают на порядок более высокими реологическими характеристиками. При этом рН-чувствительность смеси более ярко выражена по сравнению с мицеллами олеата калия, поскольку реологические свойства претерпевают более сильные изменения.

Для того, чтобы выявить движущие силы взаимодействия между везикулами олеата калия и НЦ, методом изотермической калориметрии были определены термодинамические характеристики взаимодействия между ними. С этой целью была получена калориметрическая кривая изотермического титрования суспензии НЦ раствором везикул олеата калия, скорректированная путем вычитания теплоты добавления везикул в растворитель без нанокристаллов. Она представлена на Рисунке 3.14. Видно, что взаимодействие между компонентами смеси является экзотермическим. Термодинамические параметры, полученные при аппроксимации термодинамического профиля моделью независимых сайтов связывания, имеют следующие значения: изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G = -26$ кДж/моль, изменение энтальпии $\Delta H = -0,45$ кДж/моль, изменение энтропии $\Delta S = 87$ Дж/моль·К, константа ассоциации $K_a = 4 \times 10^4$ М⁻¹. Отрицательное изменение энергии Гиббса $\Delta G < 0$ означает, что связывание

олеата калия с НЦ является самопроизвольным процессом [125]. В данном процессе наблюдается падение энтальпии $\Delta H < 0$ и увеличение энтропии $\Delta S > 0$. Отрицательное изменение энтальпии можно объяснить образованием водородных связей между олеатом калия и НЦ [126]. Формирование водородных связей в смеси олеат калия/карбоксилированные наночастицы целлюлозы ранее было доказано методом ИК-спектроскопии, который показал участие в водородных связях $-OH$ групп наночастиц целлюлозы и $-C=O$ групп олеата натрия [20]. Следует отметить, что при низком pH 8,3, когда ~30% карбоксилатных групп протонированы [83,133], также возможно образование водородных связей между $-COOH$ группами олеата калия и атомами кислорода на поверхности НЦ. Положительное изменение энтропии, по-видимому, обусловлено высвобождением молекул воды из гидратных оболочек взаимодействующих компонентов. Такое поведение может наблюдаться при гидрофобных взаимодействиях [142]. Они могут возникать между молекулами ПАВ и гидрофобными концами НЦ, так как их поверхность на торцах (кристаллическая плоскость (200)) в основном состоит из $-CH$ групп [85,103]. Таким образом, взаимодействие олеата калия с НЦ может быть обусловлено как формированием водородных связей, так и гидрофобными взаимодействиями.

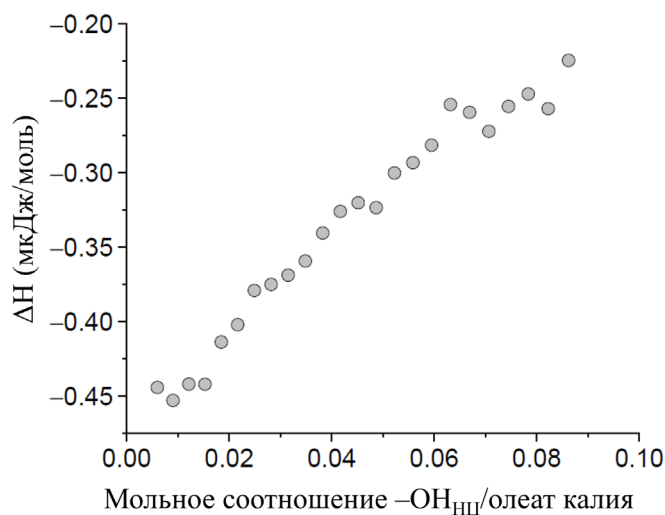


Рисунок 3.16. Кривая изотермического титрования 1 вес.%-ной суспензии НЦ 0,5 вес.%-ным раствором везикул олеата калия. Теплота, нормированная на концентрацию титранта, представлена как функция мольного соотношения первичных --OH групп на поверхности нанокристаллов к молекулам олеата калия. Растворитель в обеих суспензиях: 2,6 вес.% KCl в воде, рН 8,3. Температура 20 °С.

Для анализа структурных изменений в смеси олеат калия/НЦ при понижении рН была получена и проанализирована серия кривых МУРН при разных рН (Рисунок 3.17а). При рН 10,5 кривая рассеяния идентична кривой рассеяния раствора червеобразных мицелл олеата калия (Рисунки 3.7а и 3.17а), что указывает на присутствие длинных червеобразных мицелл в смеси. Вклад в общую интенсивность рассеяния от НЦ мал из-за их низкого контраста по сравнению с олеатом калия. При понижении рН кривые МУРН смеси претерпевают сильные изменения. При рН 9,8 появляется характерный корреляционный пик при $Q = 0,065 \text{ \AA}^{-1}$, указывающий на появление олиголамеллярных везикул. В области больших значений вектора рассеяния ($Q > 0,01 \text{ \AA}^{-1}$) кривая МУРН аппроксимируется форм-фактором паракристаллической ламеллы с толщиной $h = 2,9 \text{ нм}$, со средним расстоянием между ламеллами $d = 7,8 \text{ нм}$ и числом ламелл $N = 1,3$ на одну везикулу. Первые несколько точек кривой отклоняются от модели, поскольку в ней слои паракристаллической

ламелли имеют бесконечный латеральный размер, что, строго говоря, не выполняется в изучаемых везикулах ($R_h \sim 90$ нм).

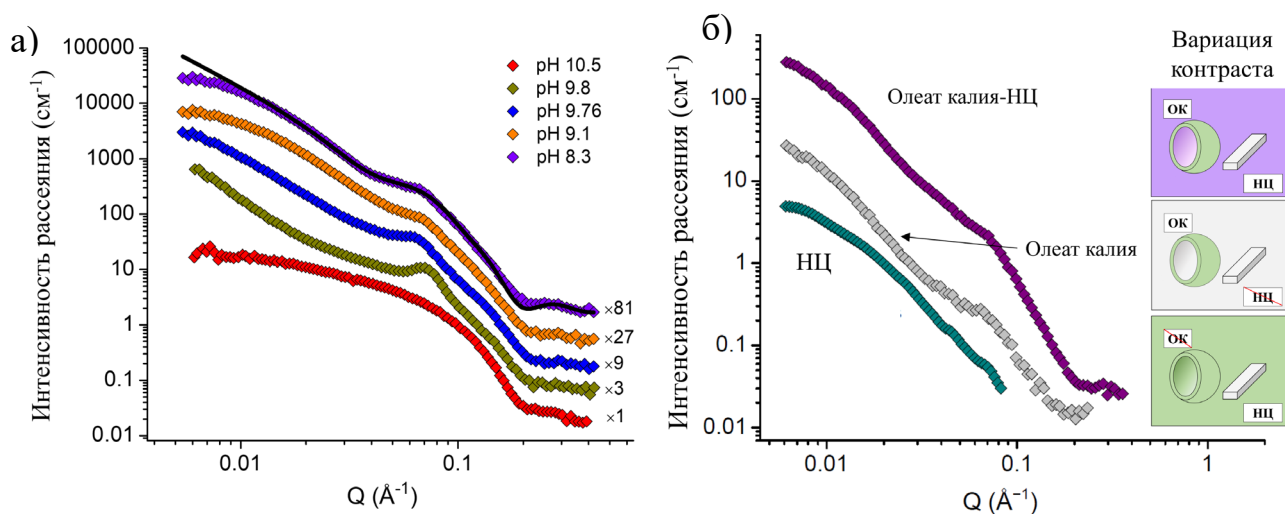


Рисунок 3.17. (а) Кривые малоуглового рассеяния нейтронов для суспензий, содержащих 3 вес.% олеата калия и 2 вес.% НЦ при разных рН, указанных на рисунке. Данные для рН 10,5 приведены в абсолютных единицах, а остальные кривые сдвинуты в логарифмическом масштабе на коэффициенты, приведённые на рисунке. Сплошная линия – аппроксимация данных рассеяния паракристаллической ламеллярной моделью. Растворитель: 2,6 вес.% KCl в D_2O . Температура 20 °С. (б) Кривые малоуглового рассеяния нейтронов с разным контрастом для той же суспензии при рН 9,1. Вариацию контраста проводили путем изменения содержания D_2O в смеси D_2O/H_2O . Растворители: 2,6 вес.% KCl в 100% D_2O /0% H_2O (фиолетовые символы, видны оба компонента), 35% D_2O /65% H_2O (серые символы, видны везикулы), 10% D_2O /90% H_2O (зеленые символы, видны нанокристаллы). Температура 20 °С.

Заметим, что переход червеобразных мицелл в везикулы в суспензии олеат калия/НЦ происходит при более высоких значениях рН, чем в случае раствора олеата калия (Рисунок 3.14б). При рН 8,3, когда переход червеобразные мицеллы → везикулы завершается как в растворе олеата калия, так и в смеси олеат калия/НЦ, кривые МУРН обеих систем становятся близкими друг к другу, что указывает на незначительные отличия структуры везикул в присутствии и отсутствие НЦ. Согласно полученным аппроксимациям кривых, толщина оболочки везикул остается практически неизменной как в присутствии НЦ, так

и в их отсутствие, составляя 2,9 и 3,1 нм, соответственно. В то же время в присутствии НЦ среднее расстояние между слоями d меньше — 7,8 нм против 10,7 нм в случае чистого олеата калия.

Данные динамического светорассеяния и оптической микроскопии показывают, что НЦ не оказывают влияния на средний диаметр везикул, но при этом вызывают агрегацию везикул. На Рисунке 3.13б представлено распределение гидродинамического радиуса объектов в смеси олеат калия/НЦ. Видно, что оно является бимодальным: мода, соответствующая $R_h \sim 100$ нм, отвечает индивидуальным везикулам, а мода, соответствующая $R_h > 1$ мкм, — их агрегатам. Агрегаты можно наблюдать с помощью оптической микроскопии (Рисунок 3.13б). Таким образом, НЦ способствуют связыванию везикул друг с другом. Агрегаты везикул, в которых НЦ расположены в промежутках между отдельными везикулами, связывая их между собой, были обнаружены ранее методом крио-ПЭМ для цвиттерионного липида 1,2-диолеоил-н-глицеро-3-фосфатидилхолина и отрицательно заряженных НЦ [143]. В вышеупомянутой работе агрегаты образуются лишь при pH 3, когда везикулы и нанокристаллы имеют противоположный заряд, но не наблюдаются при нейтральном pH, когда везикулы и нанокристаллы одноимённо заряжены. В настоящей же системе, содержащей одноимённо заряженные везикулы и нанокристаллы, происходит формирование агрегатов, что, по-видимому, связано с уменьшенным зарядом везикул из-за частичного протонирования молекул олеата калия.

Чтобы проанализировать состояние НЦ в суспензии олеат калия/НЦ, был использован метод вариации контраста. Изменение контраста проводили для образца с pH 9,1 (Рисунок 3.17б). При совпадении ПДР растворителя и мицелл олеата калия кривая МУРН смеси олеат калия/НЦ близка к кривой рассеяния НЦ

без ПАВ, что указывает на сохранение локальной структуры НЦ в смеси при изменении рН.

Таким образом, структурные исследования показали, что резкое падение вязкости при понижении рН в растворах олеата калия обусловлено превращением червеобразных мицелл в везикулы. Данный процесс наблюдается как в растворе без нанокристаллов, так и в смеси олеат калия/НЦ. В случае смеси олеат калия/НЦ вязкость уменьшается более сильно, чем в случае раствора червеобразных мицелл олеата калия. Также было обнаружено, что нанокристаллы сдвигают точку перехода червеобразные мицеллы-везикулы в сторону щелочных рН. Сопутствующим эффектом присутствия НЦ в растворах везикул является формирование крупных конгломератов мицелл и НЦ. Существование данных объектов обеспечивается водородными связями и гидрофобными взаимодействиями. Такая рН-чувствительность смеси олеат калия/НЦ применима в нефтедобыче при технологии заводнении пласта, когда вязкость контролируемым образом снижается с целью облегчения прокачки раствора до места контакта с нефтью.

3.2.2. Восприимчивость к температуре

Чувствительность реологических свойств растворов и гелей червеобразных мицелл к внешним стимулам является преимуществом в ряде областей применения [1]. Например, восприимчивость к рН важна для применения в системах доставки лекарств [1] или в целях улучшения проницаемости и подавления коррозии в скважинах для нефтедобычи [144]. В то же время чувствительность ко внешним воздействиям может иметь и негативные последствия. Довольно широко распространённой проблемой является уменьшение вязкости растворов и гелей червеобразных мицелл ПАВ при

нагревании [87,145,146]. Это связано с тем, что червеобразные мицеллы при повышении температуры становятся короче [11]. Одним из способов увеличения температурной устойчивости реологических свойств червеобразных мицелл ПАВ является добавление наночастиц. Наночастицы препятствуют распаду сетки червеобразных мицелл, поскольку они являются сшивками в этой системе [75]. В настоящей работе с этой целью в качестве наночастиц предлагается использовать НЦ. На данный момент существует единственное исследование, посвящённое изучению влияния нанокристаллов на реологию червеобразных мицелл при высоких температурах, однако в ней используется малодоступное ПАВ, выделенное из смолы сосны. Выбранное авторами ПАВ является природным и биоразлагаемым, однако при этом имеет сложное строение, поэтому эффекты НЦ, наблюдаемые в данной работе, требуют проверки в случае более классических видов ПАВ. Также необходимо отметить, что природа улучшения температурной стабильности свойств такой системы не была однозначно установлена на структурном уровне.

В настоящем исследовании влияние НЦ на изменение реологических свойств червеобразных мицелл ПАВ при повышении температуры изучали на примере растворов длинных червеобразных мицелл олеата калия, обладающих вязкоупругими свойствами. Для этого были использованы растворы, содержащие 3 вес.% олеата калия и 2,6 вес.% KCl. В них добавляли две разные концентрации НЦ: 2 и 4 вес.%. При 2 вес.% НЦ червеобразные мицеллы существенно влияют на реологические свойства, а при 4 вес.% НЦ вклад нанокристаллов становится доминирующим.

На Рисунке 3.18 представлены частотные зависимости модулей накопления $G'(\omega)$ и потерь $G''(\omega)$ смеси олеат калия/НЦ, содержащей 4 вес.% нанокристаллов,

а также её компонентов при разных температурах в диапазоне от 20 до 60 °С. В случае раствора ПАВ без НЦ (Рисунок 3.18а) при нагревании точка пересечения $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, чьё положение характеризует максимальное время релаксации, смещается в сторону более высоких частот, а плато на частотной зависимости модуля накопления $G'(\omega)$ исчезает. Такое поведение, ранее описанное в работах [87,145,147], объясняется уменьшением длины мицелл. Равновесная длина мицелл определяется балансом между выигрышем в энтальпии при формировании цилиндрических фрагментов, в которых ПАВ находится в энергетически выгодной упаковке по сравнению с полусферическими концевыми группами мицелл (он способствует росту мицелл), и потерями энтропии из-за существования длинных мицелл [148] (они способствуют уменьшению длины мицелл). С повышением температуры вклад энтропии в свободную энергию становится более значимым, что приводит к уменьшению длины мицелл [11]. Плато модуля накоплений исчезает, когда мицеллы становятся слишком короткими для того, чтобы образовать сетку зацеплений [147].

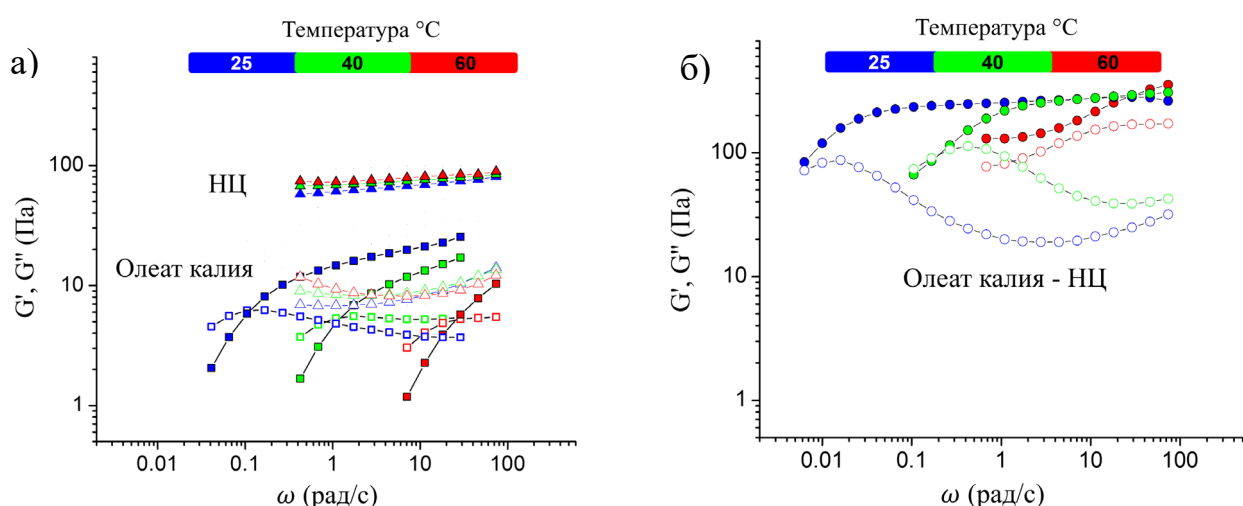


Рисунок 3.18. Частотные зависимости модуля накопления G' (заполненные символы) и модуля потерь G'' (пустые символы) для (а) 3 вес.%-ного раствора олеата калия (квадраты) и 4 вес.%-ной суспензии НЦ (треугольники) и (б) суспензии, содержащей 3 вес.% олеата калия и

4 вес.% НЦ (круги) при 25 (синий), 40 (зеленый) и 60 °С (красный). Растворитель: 2,6 вес.% KCl в воде, pH 10,5.

Сетка НЦ, напротив, при нагревании демонстрирует некоторое упрочнение, что проявляется в небольшом увеличении модуля упругости G_0 (Рисунок 3.18а). Такая реакция суспензии НЦ на нагревание может быть обусловлена усилением гидрофобных взаимодействий между нанокристаллами [149–151].

На Рисунке 3.18б представлены частотные зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ смеси олеат калия/НЦ при разных температурах. Видно, что смесь демонстрирует лучшую температурную стабильность вязкоупругих свойств по сравнению с раствором олеата калия. При нагревании смеси от 20 до 40 °С модуль накопления на плато остается неизменным в отличие от раствора мицелл, где он падает. В то же время точка пересечения $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ смещается в сторону более высоких частот, что указывает на уменьшение времени релаксации. Отсюда можно сделать вывод о том, что в смеси мицеллы тоже укорачиваются, однако их средняя длина остаётся больше длины участка мицелл между зацеплениями, в результате чего значения G_0 сохраняются. При нагревании до 60 °С значения G' становятся немного больше в области высоких частот. Одновременно с этим точка пересечения динамических модулей исчезает, и G' оказывается выше, чем G'' во всем исследованном диапазоне частот ($G' > G''$), что соответствует переходу вязкоупругой жидкости в гелеподобное состояние. Это указывает на доминирующий вклад НЦ в реологические свойства смеси при высоких температурах. Необходимо отметить, что в случае чистой сетки НЦ при 60 °С величина G' на порядок выше, чем G'' , и слабо зависит от частоты (Рисунок 3.18а), в то же время для сетки олеат калия/НЦ G' лишь в два раза выше по сравнению с G'' и сильно зависит от частоты (Рисунок 3.18а). Такое поведение G' может быть

связано с наличием фрагментов червеобразных мицелл в фибриллоподобных цепях, образующих сетчатую структуру (Рисунок 3.8б-г). Эти фрагменты являются лабильными и могут разрываться и рекомбинировать в любом месте по всей своей длине. Этот процесс протекает быстрее, чем аналогичные процессы в перколяционной сетке НЦ, не содержащей ПАВ, где разрыв и соединение происходят только в местах контакта нанокристаллов друг с другом. В то же время значения G' смеси олеат калия/НЦ в 2-4 раза выше, чем G' сетки НЦ без ПАВ, благодаря вкладу червеобразных мицелл, которые присоединяются к частицам и сшивают сетку нанокристаллов.

Для более тщательного анализа изменений реологических характеристик совместной системы и её компонентов при нагревании были построены зависимости модуля накопления G' и модуля потерь G'' от температуры при фиксированной частоте 20 рад/с (Рисунок 3.19). Видно, что в растворе олеата калия модуль накопления G' сильно падает при нагревании. В суспензии НЦ, напротив, наблюдается небольшое увеличение модуля накопления G' с ростом температуры, что может быть связано с усилением гидрофобных взаимодействий между наночастицами. Что касается смеси олеат калия/НЦ, то ее модуль накопления G' остается практически неизменным во всем исследованном диапазоне температур (20–70°C), демонстрируя отличную температурную устойчивость. В то же время модуль потерь G'' смеси увеличивается при нагревании, что, по-видимому, связано с влиянием мицелл ПАВ, которые становятся короче при повышении температуры.

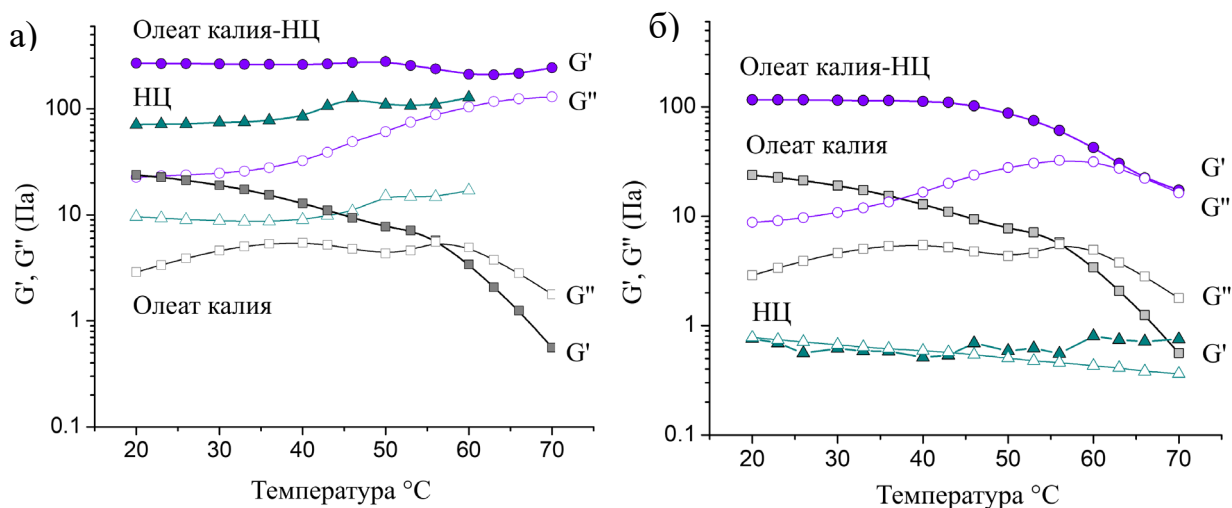


Рисунок 3.19. (а) Зависимость модуля накопления G' при частоте 20 рад/с от температуры для суспензии, содержащей 3 вес.% олеата калия и 4 вес.% НЦ (круги), и ее компонентов: 3 вес.%-ного раствора олеата калия (квадраты) и 4 вес.%-ной суспензии НЦ (треугольники). (б) Зависимость модуля накопления G' при частоте 20 рад/с от температуры для суспензии, содержащей 3 вес.% олеата калия и 2 вес.% НЦ (круги), и ее компонентов: 3 вес.% -ного раствора олеата калия (квадраты) и 2 вес.%-ной суспензии НЦ (треугольники). Растворитель: 2,6 вес.% KCl в воде, pH 10,5.

В случае суспензии олеат калия/НЦ с более низким содержанием нанокристаллов (2 вес.%) модуль накопления на плато существенно не меняется до 50 °С (Рисунок 3.19б). При бóльших температурах модуль упругости начинает падать, однако это уменьшение менее значительное, чем в случае червеобразных мицелл без НЦ. Например, при нагревании смеси с 20 до 60 °С модуль накопления в присутствии НЦ уменьшается в 8,5 раз, тогда как в отсутствие НЦ он падает в 130 раз, при этом становится ниже G'' . Таким образом, даже при низком содержании НЦ упругие свойства смеси олеат калия/НЦ термически более стабильны, чем у раствора мицелл олеата калия.

Влияние nanoцеллюлозы на модуль накопления на плато при разных температурах проиллюстрировано на Рисунке 3.20, который показывает отношение значений G' для растворов олеата калия с НЦ и без них в зависимости от температуры. Видно, что вклад nanoцеллюлозы в модуль упругости

значительно возрастает при нагревании выше 60 °С. Поскольку при высоких температурах червеобразные мицеллы становятся короткими и зацепления между ними исчезают, то сетка наноцеллюлозы в таких условиях становится основным фактором, определяющим упругие свойства системы. Рост отношения значений G' для растворов олеата калия с наноцеллюлозой и без нее наиболее ярко выражен при высоком содержании наноцеллюлозы. При 70 °С это соотношение достигает значений 30 и 430 при 2 и 4 вес.% наноцеллюлозы, соответственно.

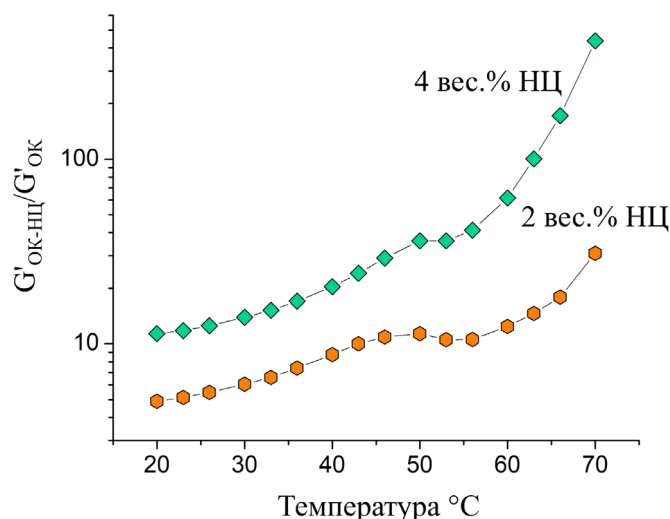


Рисунок 3.20. Отношение модуля накопления G' суспензии, содержащей 3 вес.% олеата калия и 2 вес.% (шестиугольники) или 4 вес.% НЦ (ромбы), к модулю накопления G' 3 вес.%-ного раствора олеата калия в зависимости от температуры. Значения G' получены при частоте 20 рад/с. Растворитель: 2,6 вес.% KCl в воде.

На Рисунке 3.21 показаны кривые течения смеси олеат калия/НЦ, содержащей 2 вес.% нанокристаллов, и её компонентов при разных температурах. Видно, что в случае суспензии НЦ без ПАВ кривая течения не меняется при нагревании (Рисунок 3.21б). При наличии ПАВ в растворе вязкость уменьшается при нагревании как в присутствии нанокристаллов (Рисунок 3.21а), так и без них

(Рисунок 3.21б). Однако при добавлении НЦ падение вязкости менее выражено. При 60 °С кривая течения смеси олеат калия/НЦ подобна кривой течения суспензии НЦ без ПАВ, что указывает на ключевую роль НЦ в реологических свойствах смеси при высоких температурах.

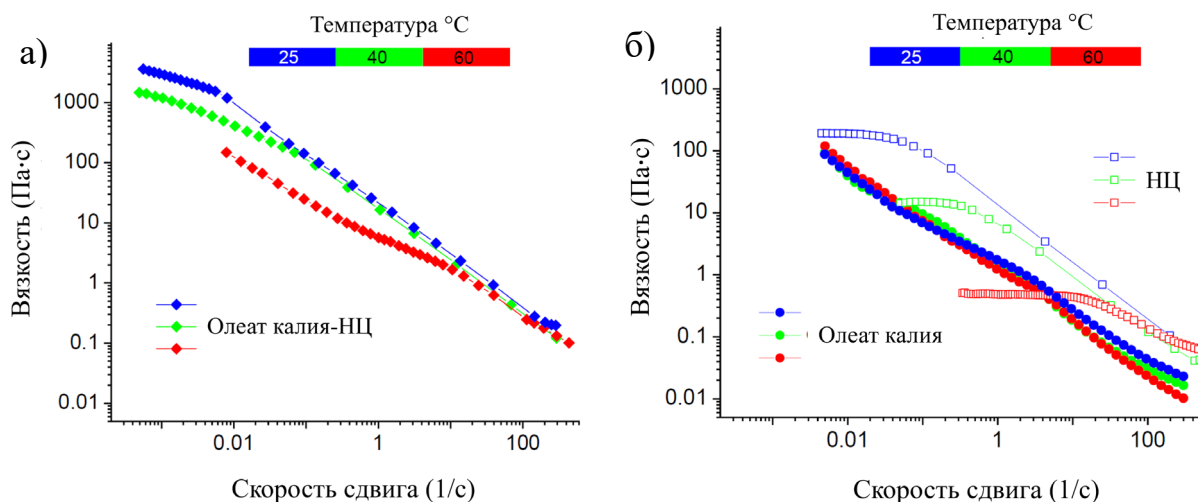


Рисунок 3.21. Кривые течения для (а) суспензии, содержащей 3 вес.% олеата калия и 2 вес.% НЦ (ромбы), и (б) ее компонентов: 3 вес.%-ного раствора олеата калия (квадраты) и 2 вес.%-ной суспензии НЦ (круги) при 25 (синий), 40 (зеленый) и 60 °С (красный). Растворитель: 2,6 вес.% KCl в воде, pH 10.5.

Влияние нагревания на структуру суспензий олеат калия/НЦ на наномасштабе было изучено методом МУРН на примере суспензий, содержащих 4 вес.% НЦ. На Рисунке 3.22а представлены кривые МУРН для смеси олеат калия/НЦ, а также её компонентов при 25 и 60 °С. Видно, что кривые рассеяния смеси практически совпадают при обеих температурах, что свидетельствует о сохранении локальной структуры мицелл при нагревании. Также температура практически не влияет на кривые рассеяния суспензии НЦ без ПАВ. В то же время интенсивность рассеяния раствора олеата калия без НЦ в области малых Q уменьшается при нагревании, что указывает на уменьшение длины мицелл. В

смеси олеат калия/НЦ такое уменьшение не наблюдается из-за вклада НЦ в рассеяние смеси.

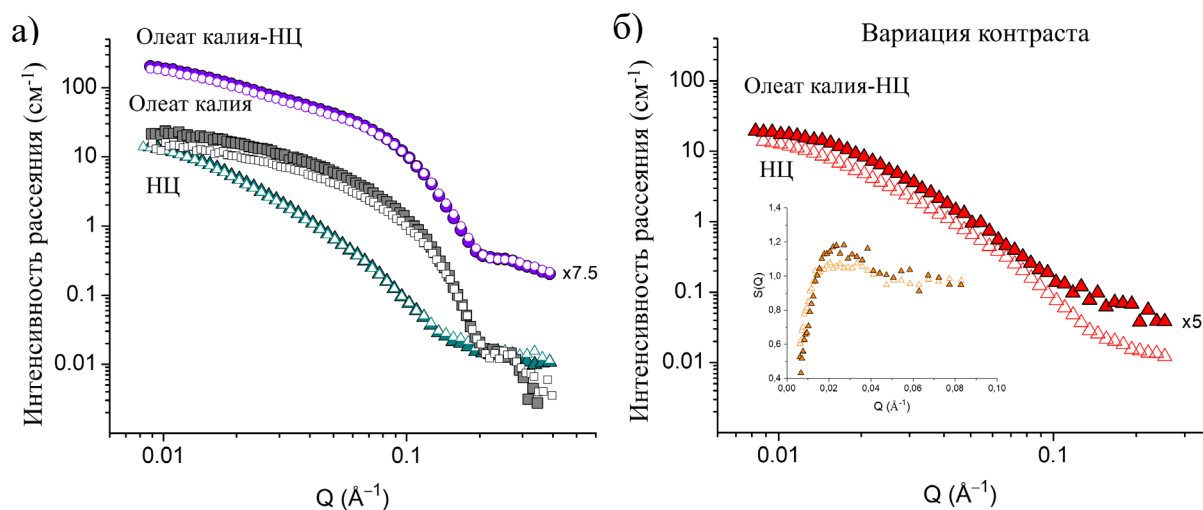


Рисунок 3.22. (а) Кривые МУРН суспензий, содержащих 3 вес.% олеата калия и 4 вес.% НЦ (круги) и её компонентов: 3 вес.%-ного раствора олеата калия (квадраты) и 4 вес.%-ной суспензии НЦ (треугольники) при 25 °С (заполненные символы) и 60 °С (пустые символы). Растворитель: 2,6 вес.% KCl в D₂O, pH 10,5. Кривая олеат калия/НЦ смещена по оси y (×7,5), остальные кривые представлены в абсолютных значениях. (б) Кривые МУРН с вариацией контраста для суспензии, содержащей 3 вес.% олеата калия, 4 вес.% НЦ и 2,6 вес.% KCl в смеси 10% D₂O/90% H₂O, в которой рассеяние происходит на НЦ (заполненные символы), и для суспензии, содержащей 4 вес.% НЦ и 2,6 вес.% KCl в D₂O при 60 °С. Для лучшего представления кривая НЦ в суспензии олеат калия/НЦ смещена по оси y (×5), другая кривая приведена в абсолютных значениях. Вставка: структурный фактор $S(Q)$ для тех же суспензий.

На Рисунке 3.22б показаны кривые МУРН для НЦ в смеси олеат калия/НЦ, полученные с использованием метода вариации контраста при компенсации рассеяния от мицелл олеата калия, и для суспензии НЦ без ПАВ. При аппроксимации кривой рассеяния от НЦ в смеси олеат калия/НЦ форм-фактором параллелепипеда (см. раздел 3.1.3) были получены следующие размеры нанокристаллов: $L_a = 3,8$ нм, $L_b = 15$ нм, $L_c = 107$ нм. Параметры аппроксимации практически одинаковы при 25 и 60 °С. Это означает, что локальная структура НЦ остается неизменной при нагревании. Для понимания взаимного

расположения кристаллов в пространстве и взаимодействий между наночастицами в суспензии олеат калия/НЦ был выделен структурный фактор $S(Q)$. Он был получен путем деления общей интенсивности рассеяния на форм-фактор $P(Q)$ [151], в качестве которого были взяты данные рассеяния разбавленной (0,5 вес.%) суспензии НЦ, в которой предполагается, что межчастичные взаимодействия пренебрежимо малы: $S(Q) = I(Q)/P(Q)$. Структурный фактор, определённый таким образом, представлен на вкладке Рисунка 3.22б. Видно, что взаимодействие между частицами НЦ в суспензии олеат калия/НЦ более ярко выражено, чем в суспензии НЦ без ПАВ, что проявляется в виде более резкого и чёткого пика взаимодействия. Также можно заметить небольшое смещение пика взаимодействия в область больших Q при добавлении олеата калия, что указывает на уменьшение корреляционного расстояния между НЦ при их включении в фибриллярные агрегаты по сравнению с чистой суспензией [152]. Следует отметить, что структурный фактор не меняется при нагревании, что подтверждает температурную устойчивость фибриллярных агрегатов в смеси олеат калия/НЦ. Этот факт объясняет природу температурной стабильности реологических свойств растворов червеобразных мицелл в присутствии НЦ.

Чтобы установить типы взаимодействий между компонентами смеси олеат калия/НЦ, способствующие стабилизации фибриллоподобных агрегатов при высоких температурах, был использован метод изотермической титрационной калориметрии. На Рисунке 3.23 показана термограмма изотермического титрования 0,3 вес.%-ной суспензией НЦ 0,1 вес.%-ным раствором олеата калия при 60 °С, а также соответствующая изотерма связывания, полученная после интегрирования термограммы. Аппроксимация профиля моделью независимых

сайтов связывания позволила получить следующие термодинамические параметры взаимодействия компонент: изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G = -27$ кДж/моль, изменение энтальпии $\Delta H = 30$ кДж/моль, изменение энтропии $\Delta S = 172$ Дж/моль·К. Заметим, что при 60 °С энтальпия взаимодействия олеат калия/НЦ положительна $\Delta H > 0$ в отличие от 20 °С, когда $\Delta H < 0$. Это говорит о том, что водородные связи, которые были основным типом взаимодействия в смеси олеат калия/НЦ при комнатной температуре, утратили свою доминирующую роль. При 60 °С отрицательное изменение свободной энергии Гиббса ΔG определяется в основном увеличением энтропии, которое, вероятно, обусловлено высвобождением молекул воды из гидратных оболочек вокруг взаимодействующих частиц. Такое поведение типично для гидрофобных взаимодействий. Таким образом, данные изотермической титрационной калориметрии предполагают, что при 60 °С гидрофобные взаимодействия играют ключевую роль в агрегации в смеси олеат калия/НЦ.

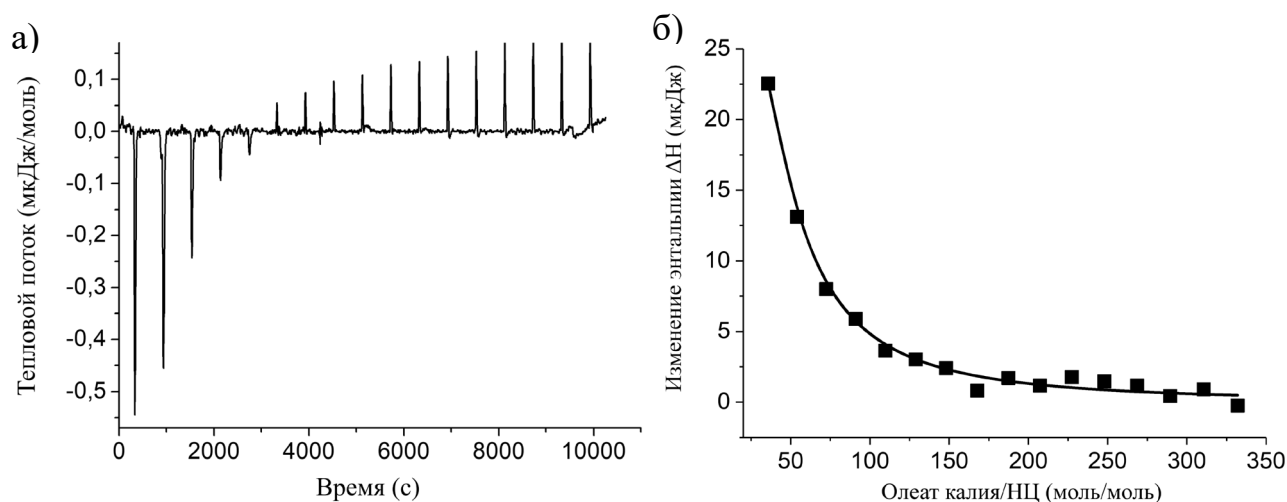


Рисунок 3.23. Термограмма изотермической титрационной калориметрии (а) и соответствующая изотерма связывания (б), полученные путем многократного введения 2 мкл 0,1 вес.%-ного раствора олеата калия в 170 мкл 0,3 вес.% суспензии НЦ. Растворитель: 2,6 вес.% KCl, pH 10,5. Температура 60°С.

Таким образом, в данном разделе было показано, что НЦ делают растворы червеобразных мицелл термически более стабильными, что выражается в сохранении модуля накопления на плато в широком интервале температур. Более того, при нагревании наблюдается переход вязкоупругой жидкости в гелеподобное состояние. Такой эффект объясняется усилением гидрофобных взаимодействий между компонентами при нагревании. Представленное улучшение стабильности реологических свойств системы олеат калия/НЦ при высоких температурах имеет исключительно важное значение для использования подобных композитных систем в нефтедобывающей отрасли, поскольку большинство известных на данный момент червеобразных мицелл ПАВ теряет вязкоупругость при введении раствора в высокотемпературную скважину.

3.3. Червеобразные мицеллы димерного ПАВ

Другим способом повышения вязкоупругих свойств растворов червеобразных мицелл ПАВ является использование димерных ПАВ. Димерные ПАВ состоят из двух гидрофобных хвостов и двух гидрофильных головок, соединенных ковалентным спейсером [25,26,153]. Такие ПАВ обладают большим параметром молекулярной упаковки P [154], что даёт им возможность формировать длинные червеобразные мицеллы без добавления низкомолекулярной соли или со-ПАВ. По сравнению со своими мономерными аналогами, они демонстрируют более высокую эффективность при более низких концентрациях, поскольку для образования червеобразных мицелл им требуются меньшие концентрации ПАВ, при этом образуются более стабильные и длинные мицеллы. Кроме того, димерные ПАВ обладают более низкой ККМ, что означает, в том числе, что в равновесии с мицеллами будет находиться меньшее количество неагрегированного ПАВ.

В качестве димерного ПАВ было выбрано катионное ПАВ C18-4-C18 с олеиновыми гидрофобными хвостами (C18) и спейсерной группой C4 (Рисунок 2.3.). Гидрофильной головкой служила бис(гидроксиэтил)метиламмониевая группа, которая способствует образованию длинных червеобразных мицелл, как было показано для соответствующих мономерных ПАВ [87]. Гидроксиэтильные группы являются полярными и способствуют экранированию электростатического отталкивания между катионными головками, тем самым способствуя росту мицелл в длину. Катионное ПАВ с такими головными группами – эруцил-бис-(гидроксиэтил)метиламмоний хлорид – является одним из наиболее широко используемых ПАВ для гидроразрыва пласта в нефтяной промышленности [8].

3.3.1. Критическая концентрация мицеллообразования

Процесс мицеллообразования димерного ПАВ C18-4-C18 был исследован методом флуоресцентной спектроскопии с использованием пирена в качестве зонда. Для характеристики полярности микроокружения пирена использовали так называемый параметр полярности – соотношение интенсивностей первого и третьего пиков флуоресценции I_1/I_3 . При низких концентрациях ПАВ (ниже ККМ) значение параметра I_1/I_3 характерно для пирена в водном окружении: $I_1/I_3 \sim 1.5 - 2$ [155]. При концентрациях ПАВ выше ККМ происходит формирование мицелл, в которые встраивается зонд. Поскольку ядро мицелл является гидрофобным, то микроокружение пирена становится менее полярным, что вызывает резкое падение параметра I_1/I_3 (Рисунок 3.24.). ККМ определяли из точек перегиба на зависимостях параметра полярности от концентрации ПАВ. Показано, что ККМ димерного ПАВ C18-4-C18 составляет 0,012 мМ, что на порядок меньше, чем для соответствующего мономерного ПАВ C18-2 – 0,22 мМ. Подобное различие в величинах ККМ в случае мономерного и димерного ПАВ ранее описано в литературе [25,27,57,156]. Оно объясняется двумя причинами. Во-первых, существование химической связи между двумя гидрофобными хвостами эффективно уменьшает потери энтропии при формировании мицелл. Во-вторых, длинные гидрофобные хвосты и спейсер дают вклад в общую гидрофобность молекулы ПАВ, что усиливает её стремление к самоорганизации [25]. Полученное значение ККМ ПАВ C18-4-C18 хорошо согласуется с ККМ похожих ПАВ. Например, димерное ПАВ C18-3-C18 с бис(диметил)аммониевой головкой имеет ККМ 0,015-0,027 мМ [157].

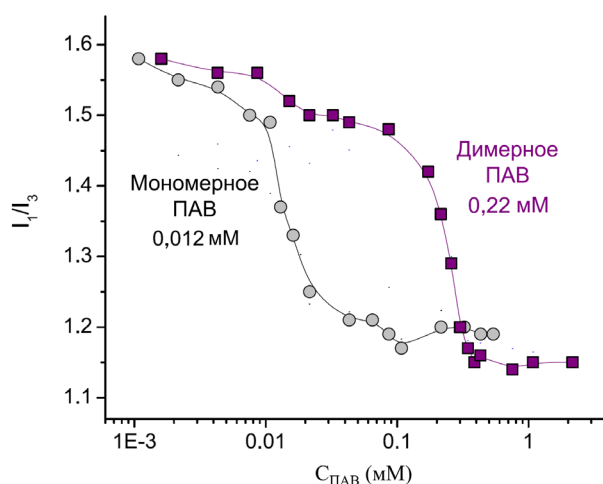


Рисунок 3.24. Зависимость параметра полярности пирена I_1/I_3 от концентрации мономерного С18-2 (квадраты) и димерного С18-4-С18 (круги) ПАВ в водных бессолевых растворах. Концентрации мицеллообразования указаны рядом с соответствующими кривыми.

3.3.2. Реологические свойства

Исследование реологических свойств растворов ПАВ проводили при концентрациях ПАВ $C_{\text{ПАВ}}$ намного выше ККМ. При таких условиях растворы димерного ПАВ проявляют вязкоупругое поведение (Рисунок 3.25а): при низких частотах воздействия преобладают вязкие свойства (модуль потерь G'' больше модуля накопления G'), в то время как при высоких частотах воздействия упругие свойства становятся доминирующими ($G' > G''$). При увеличении концентрации ПАВ область упругого отклика становится шире (Рисунок 3.25а), что означает повышение максимального времени релаксации t_r в системе, которое определяют по обратной частоте точки пересечения зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$. При увеличении концентрации димерного ПАВ с 10,8 мМ до 32,4 мМ время релаксации t_r изменяется более чем на порядок: с 7,6 до 270 с. Одновременно с этим значение модуля накопления на плато G_0 растёт по мере добавления ПАВ в соответствии со степенным законом: $G_0 \sim C_{\text{ПАВ}}^{1.8 \pm 0.2}$ (Рисунок 3.25б). Рост значения

модуля накопления на плато G_0 обусловлен увеличением числа зацеплений между червеобразными мицеллами ПАВ из-за увеличения их количества и длины при повышении концентрации ПАВ. Полученный степенной закон $G_0 \sim C_{\text{ПАВ}}^{1,8}$ соответствует промежуточному случаю между теоретическим предсказанием для концентрационной зависимости модуля накопления на плато для растворов нейтральных полимеров или червеобразных мицелл ПАВ ($G_0 \sim C_{\text{ПАВ}}^{2,3}$ [11]) и растворов полиэлектролитов ($G_0 \sim C_{\text{ПАВ}}^{1,5}$ [44]).

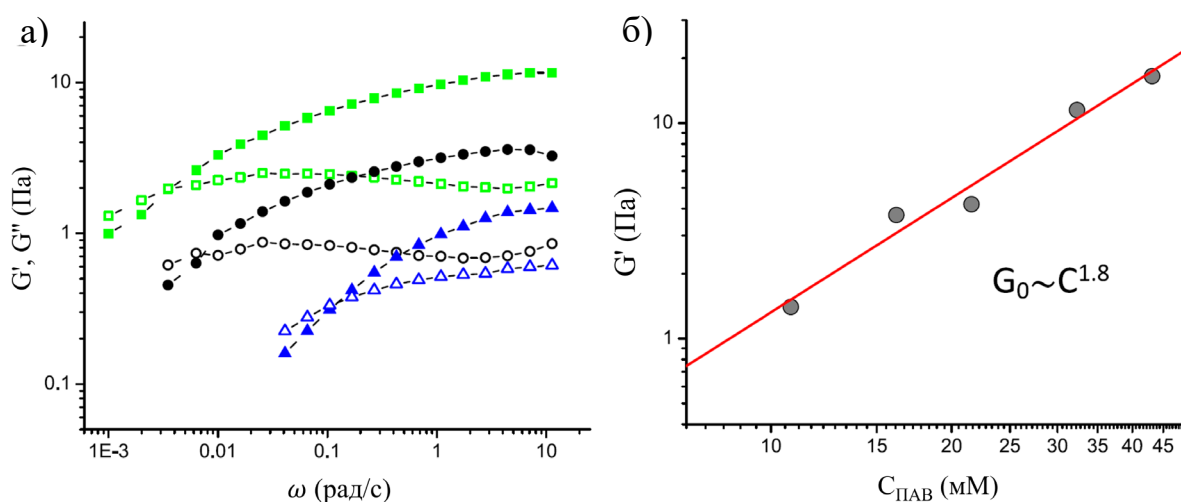


Рисунок 3.25. (а) Частотные зависимости модуля накопления G' (закрашенные символы) и модуля потерь G'' (пустые символы) бессолевых растворов димерного ПАВ C18-4-C18 разной концентрации (а): 10,8 мМ (треугольники), 16,2 (круги) и 32,4 (квадраты). (б) Концентрационная зависимость модуля накопления на плато G_0 .

На Рисунке 3.26а представлены кривые течения растворов димерного ПАВ C18-4-C18. Они показывают высокую вязкость растворов при низких скоростях сдвига, которая уменьшается при увеличении скорости сдвига. Зависимость вязкости от скорости сдвига может быть разделена на несколько участков с разными наклонами в двойном логарифмическом масштабе, что означает существование нескольких разных типов отклика на внешнее воздействие. Первый участок (область I) соответствует Ньютоновскому плато, когда вязкость

не зависит от скорости сдвига. Во II и III областях наблюдается снижение вязкости при увеличении скорости сдвига, связанное с ориентацией агрегатов вдоль потока жидкости. Во II области вязкость убывает с увеличением скорости сдвига слабее, чем для линейных мицелл: $\eta \sim \dot{\gamma}^{-0,28 \div -0,59}$, что, возможно, связано с присутствием кольцевых мицелл. Кольца затрудняют ориентацию мицелл при средних скоростях сдвига, что выражается в более медленном спаде вязкости в области II. При увеличении скорости сдвига циклические мицеллы разрываются и становятся линейными. Когда в системе остаются только линейные мицеллы, начинается область III с зависимостью, характерной для линейных мицелл. Механизм разрыва колец может быть объяснён следующим образом: при внешнем воздействии в кольцах возникают деформации, из-за которых происходит локальное сближение линейных участков мицеллы, что крайне невыгодно из-за высокого заряда поверхности в условиях большого радиуса Дебая (5,4 – 9,3 нм). В результате такой энергетически невыгодной деформации происходит разрыв кольца. В области III наблюдается псевдопластичное поведение, типичное для червеобразных мицелл ПАВ, которое связано с ориентацией мицелл вдоль потока жидкости при высоких скоростях сдвига [158]. Данная область характеризуется степенной зависимостью вязкости от скорости сдвига $\eta \sim \dot{\gamma}^{-1}$ [119]. При увеличении концентрации димерного ПАВ наклон в области II становится больше (Рисунок 3.26а), приближаясь к наклону в области III.

Другое объяснение существования области II может заключаться в наложении эффектов объединения коротких мицелл в более длинные и ориентации мицелл в направлении течения при промежуточных скоростях сдвига. Известно [118], что при увеличении скорости сдвига возможно слияние

коротких мицелл ($L \sim 100$ нм) в более длинные, что проявляется в увеличении вязкости при возрастании скорости сдвига. Данный эффект может накладываться на классическое реологическое поведение червеобразных мицелл в виде спада $\eta \sim C^{-1}$, что проявляется в более медленном падении вязкости в области II. Таким образом, в растворах мицелл димерного ПАВ существование области II может быть объяснено как ростом мицелл, вызванным течением жидкости, в сочетании с их ориентацией вдоль потока [118], так и разрывом колец [159]. Эти процессы могут происходить одновременно в исследуемой системе. Подобные кривые течения с несколькими наклонами также наблюдали в растворах димерного ПАВ на основе имидазола с хвостами C18 и C20 [160], но объяснения этому эффекту не было дано.

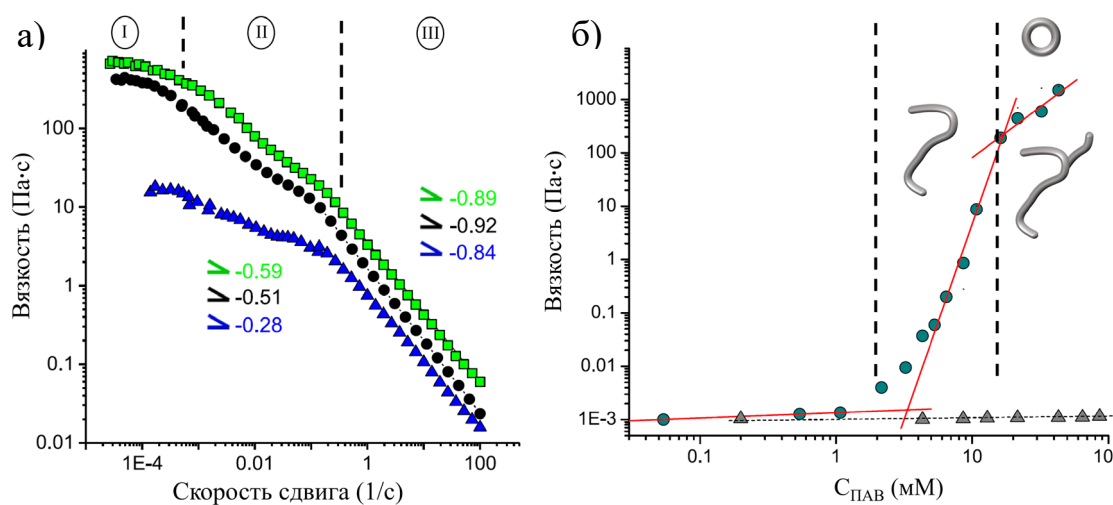


Рисунок 3.26. (а) Зависимость вязкости от скорости сдвига для бессолевых водных растворов димерного ПАВ C18-4-C18 разной концентрации: 10,8 мМ (треугольники), 16,2 мМ (круги) и 32,4 мМ (квадраты). (б) Зависимость вязкости от концентрации мономерного C18-2 (треугольники) и димерного C18-4-C18 (круги) ПАВ.

На рисунке 3.26б представлены зависимости вязкости при нулевой скорости сдвига η_0 от концентрации ПАВ. Видно, что при малых концентрациях димерного ПАВ C18-4-C18 вязкость η_0 близка к вязкости воды, но при

концентрации 3,3 мМ ПАВ происходит резкий скачок вязкости, который приводит к увеличению η_0 на 6 порядков. Данный эффект объясняется переходом раствора мицелл от разбавленного к полуразбавленному режиму. Концентрация перекрывания мицелл при C^* составляет 3,3 мМ. В растворе мицелл ПАВ без соли переход от разбавленного к полуразбавленному режиму осуществляется при совпадении длины мицелл с расстоянием, на котором происходит экранирование электростатических взаимодействий – длиной Дебая [43]. Таким образом, концентрация перекрывания C^* , связанная с данным переходом, определяется зарядом поверхности мицеллы. В отсутствие соли объёмная доля ПАВ, при которой начинается перекрывание мицелл, Φ^* может быть оценена как:

$$\Phi^* \cong \left(\frac{kTl_b a \nu^2}{E_c} \right), \quad (35)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура, l_b – длина Бьеррума, a – радиус цилиндрической мицеллы, ν – эффективный заряд на единицу длины, E_c – энергия концов мицеллы (избыточная энергия полусфер на концах цилиндра по сравнению со свободной энергией ПАВ в цилиндрической упаковке). Если положить $a = 1,9$ нм [110] и $\nu \cong 1/l_b$ [11], то из соотношения (35) может быть получена энергия концов мицеллы $E_c = 117$ кДж/Моль ($48 kT$). Величина этой энергии для димерного ПАВ значительно выше, чем для мономерного ПАВ с тем же гидрофобным хвостом ($26 kT$ [147]). Более высокое значение энергии концов означает, что разрыв мицеллы становится крайне невыгодным, поскольку молекулам ПАВ намного выгоднее образовывать цилиндрическую упаковку по сравнению со сферической упаковкой, наблюдаемой на концах мицеллы. В условиях крайней невыгодности разрыва,

мицеллы димерного ПАВ являются более длинными, чем мицеллы мономерного ПАВ и более прочными, так как они рвутся намного реже [161]. Полученное значение энергии концов мицеллярных цепей димера C18-4-C18 близко к аналогичным значениям для катионных димерных ПАВ в бессолевых растворах. Например, для мицелл катионного ПАВ C12-3-C12 энергия концов составляет $E_c \sim 43 kT$ [63].

Выше C^* зависимость вязкости при нулевой скорости сдвига от концентрации следует степенному закону $\eta_0 \sim C_{\text{ПАВ}}^{7,3}$ (Рисунок 3.26б). Такая сильная зависимость от концентрации ПАВ связана с быстрым ростом мицелл из-за влияния электростатических взаимодействий на мицеллообразование [43]. При концентрации ПАВ $C_{\text{ПАВ}} > 16$ мМ наблюдается второй наклон на кривой вязкости ($\eta_0 \sim C_{\text{ПАВ}}^{1,9}$), который, по-видимому, связан с появлением разветвленных мицелл [162]. Концентрационная зависимость вязкости растворов мономерного ПАВ (Рисунок 3.26б) показывает, что при тех же условиях мономерное ПАВ неспособно формировать червеобразные мицеллы, что выражается в низкой вязкости их растворов, близкой к вязкости воды, во всём диапазоне исследованных концентраций.

Таким образом, димерное ПАВ благодаря своему строению, из-за которого его параметр упаковки больше, чем у мономерных ПАВ, проявляет способность к формированию червеобразных мицелл даже в отсутствие соли, поскольку двойным гидрофобным хвостам выгоднее образовывать цилиндрическую упаковку, а не сферическую [45].

Необходимо отметить, что вязкость растворов исследуемого димерного ПАВ C18-4-C18 выше, чем у других димерных ПАВ с хвостами C18, исследованных ранее. Например, в работе [163] вязкость 1,5 вес. %-ного раствора ПАВ C18-3-

C18 составляла 0,03 Па·с без добавления соли и вырастала до 0,9 Па·с лишь при добавлении 0,2% гидротропной соли салицилата натрия, в то время как для исследованного нами ПАВ C18-4-C18 вязкость достигает 200 Па · с без добавления соли. Такая высокая вязкость, вероятно, связана с присутствием в головке ПАВ C18-4-C18 полярной бис(гидроксиэтил)аммониевой группы, которая способна эффективно экранировать электростатическое отталкивание между молекулами ПАВ, тем самым усиливая тенденцию к формированию длинных червеобразных агрегатов [87].

3.3.3. Структура мицелл димерного ПАВ

Морфология червеобразных мицелл димерного ПАВ C18-4-C18 была исследована методом крио-ПЭМ. На полученных микрофотографиях (Рисунок 3.27а) наблюдаются как длинные червеобразные мицеллы, так и небольшое число кольцевых мицелл (циклов) и коротких цилиндров. Кольцевые мицеллы димерных ПАВ возникают из-за высокой энергии концов, так как потери энтропии и энергии из-за деформации агрегата в случае замыкания цикла меньше, чем выигрыш в свободной энергии за счёт слияния концов [104,164]. На крио-ПЭМ изображении также можно наблюдать незначительное количество разветвлений (Рисунок 3.27а).

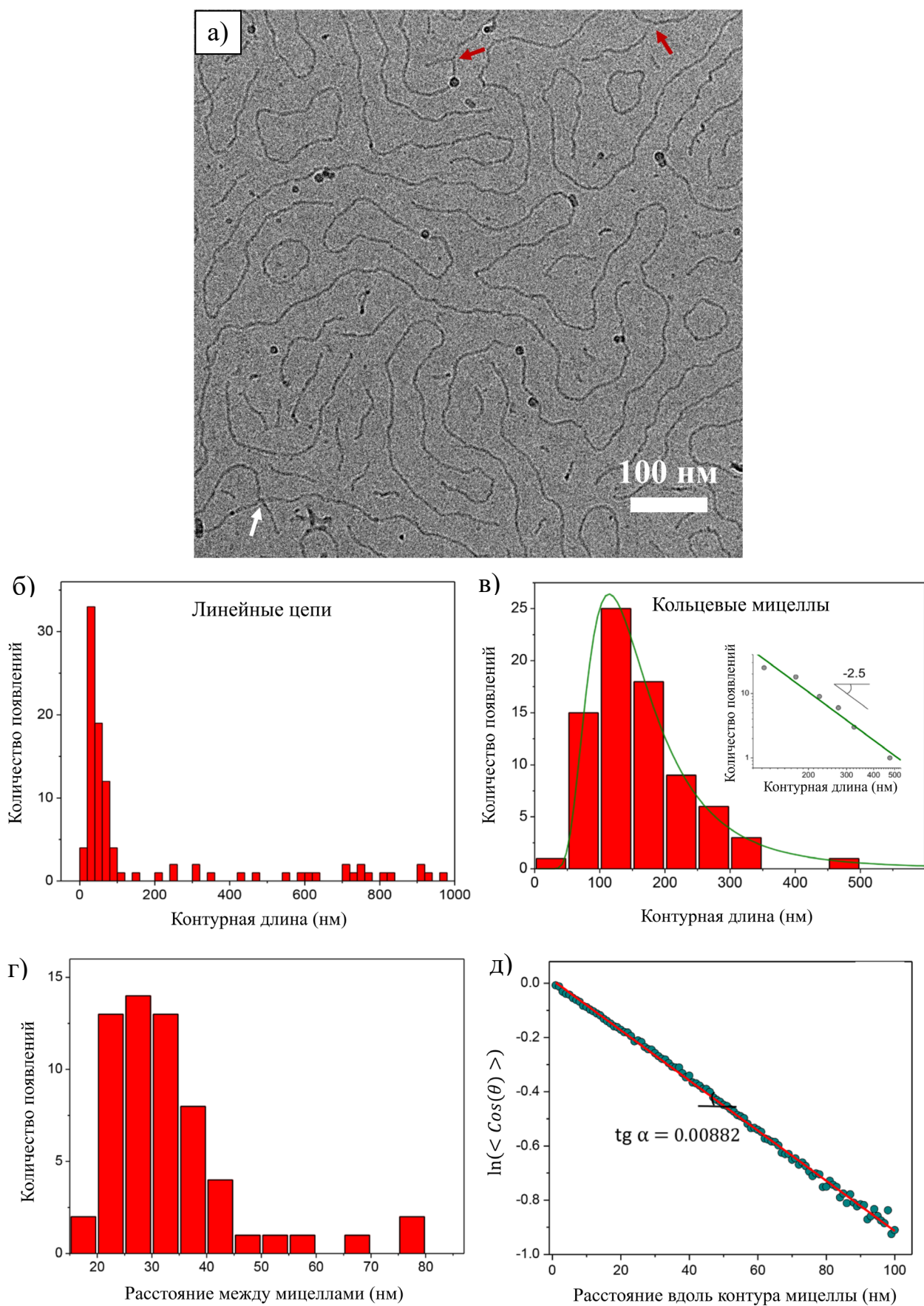


Рисунок 3.27. (а) Крио-ПЭМ изображение раствора димерного ПАВ C18-4-C18 концентрации 10,8 мМ (1 вес.%), где можно наблюдать линейные червеобразные мицеллы, кольцевые

мицеллы, зацепления (отмечены белыми стрелками) и разветвления (отмечены красными стрелками). (б) Гистограмма распределения контурной длины L_c линейных мицелл. (в) Гистограмма распределения контурной длины L_r кольцевых мицелл и результат её аппроксимации моделью из уравнения (36). Во вложении представлен линейный участок кривой в двойном логарифмическом масштабе. (г) Распределение расстояний между параллельными линейными участками мицелл. (д) Корреляционная функция углов наклона участков мицелл и её линейная аппроксимация.

Строение мицеллярной сетки димерного ПАВ, наблюдаемое в крио-ПЭМ, не типично для червеобразных мицелл [165,166], так как в образце практически отсутствуют зацепления (нет “Х-образных точек”). Также можно отметить упорядоченное расположение мицелл, поскольку наблюдается большое число параллельных участков мицелл, удалённых на одинаковое расстояние друг от друга (Рисунок 3.27а). Эта особенность объясняется сильным электростатическим отталкиванием между мицеллами из-за их высокого поверхностного заряда. Электростатическое отталкивание может являться одной из причин высоких реологических характеристик (вязкости и модуля упругости) данной системы, так как релаксация мицелл в таких условиях затруднена. Действительно, из-за наличия сильного электростатического поля от соседних агрегатов, ограничивающего движение цепи, червеобразной мицелле более выгодно рептировать вдоль собственной трубки (медленный процесс), чем рваться (быстрый процесс). Заметим, что электростатическое упорядочение не наблюдается, если толщина исследуемого слоя большая (на порядок превышает толщину цилиндра), что говорит об отсутствии жидкокристаллического упорядочения.

Изображения крио-ПЭМ были статистически проанализированы, и из них получены контурная длина мицелл, персистентная длина и характерное расстояние между мицеллами d (Рисунок 3.27б-д). Показано, что

распределение линейных мицелл димерного ПАВ очень широкое (Рисунок 3.27б), при этом средняя контурная длина составляет $\langle L_c \rangle = 250$ нм. Распределение кольцевых мицелл по длинам более узкое (Рисунок 3.27в), а их средняя контурная длина составляет $\langle L_r \rangle = 160$ нм. Можно заметить, что кольца образуют достаточно короткие агрегаты (потери энтропии длинных червеобразных мицелл в случае замыкания слишком велики), при этом их длина ограничена снизу предельной гибкостью цилиндров.

Для коротких гибких колец распределение по длинам может быть теоретически описано моделью [164,167]:

$$N_{loop} = A l_r^{-6} \exp\left(-\frac{7.027}{l_r} + 0.492 l_r\right) q^{l_r} \quad (36)$$

где $l_r = L_r/2l_p$, L_r – контурная длина кольцевых мицелл, l_p – персистентная длина, A – константа и q – коэффициент ($q < 1$) [164]. Аппроксимация этих данных позволила оценить персистентную длину червеобразных мицелл. Она составила $l_p \sim 48$ нм. Согласно литературе [168], кольца могут самопроизвольно образовываться из червеобразных мицелл со средней контурной длиной порядка собственной персистентной длины. В случае мицелл димерного ПАВ C18-4-C18 максимум распределения по длинам (115 нм) соответствует $L_{max} \sim 2,3 l_p$, что соответствует предсказанию теории. При меньших значениях контурной длины распределение колец по длинам претерпевает обрыв, так как жёсткость мицеллярных цепей на изгиб препятствует их сворачиванию в цикл. В случае больших колец, согласно [169], распределение убывает асимптотически, согласно зависимости $N_{loop} \sim L^{-2,5}$, что ранее наблюдалось в случае колец, формируемых тетрамерным ПАВ 12-3-12-4-12-3-12 [164]. Длинных колец мало, так как с ростом длины мицеллы

увеличивается число мест, в которых кольцо может разорваться, и из-за существенного возрастания конформационной энтропии при разрыве кольца [168].

Величина персистентной длины l_p была также определена из анализа формы линейных мицелл, видимых в крио-ПЭМ. Оценку проводили следующим образом: контуры линейных мицелл были оцифрованы и сегментированы, для каждого сегмента определён касательный вектор $\vec{u}(s)$, где s – координата на контуре мицеллы. Далее на наборе большого числа мицелл были определены косинусы углов θ между всеми парами касательных векторов, расположенных на расстоянии s друг от друга вдоль контура, после чего была построена зависимость $\cos \theta(s)$. По определению персистентная длина в таком случае может быть рассчитана из уравнения:

$$\langle \cos \theta \rangle = e^{-s/d l_p} \quad (37)$$

где d – это параметр размерности пространства, в котором исследуются объекты. Поскольку изображение крио-ПЭМ на Рисунке 3.27а получено от тонкого слоя, где мицеллы лежат в одной плоскости, то $d = 2$. Полученное значение $l_p \sim 55$ нм близко к величине l_p из аппроксимации распределения колец по длинам. Значение персистентной длины димерного ПАВ выше, чем аналогичные характеристики для нейтральных мицелл или заряженных мицелл, экранированных солью, ($l_p = 10 - 40$ нм [122,147]), что может быть связано как с олигомерной природой димерного ПАВ, так и с электростатически наведённой жесткостью сильно заряженных мицелл в бессолевом растворе, аналогично наблюдаемой в сильно заряженных гибкоцепных полимерах [170,171]. В случае тетрамерного ПАВ 12-3-12-4-12-3-12 [164] в бессолевом растворе персистентная

длина имела большее значение $l_p \sim 75$ нм, что подтверждает влияние олигомеризации ПАВ на жёсткость формируемой червеобразной мицеллы.

Структура мицелл димерного ПАВ исследована также методом МУРР. Кривые рассеяния от растворов димерного ПАВ C18-4-C18 разных концентраций в отсутствие соли приведены на Рисунке 3.28а. Принимая во внимание данные крио-ПЭМ, кривые рассеяния были аппроксимированы моделью форм-фактора цилиндра с оболочкой (Рисунок 3.28б). Выбор данной модели обусловлен тем, что ядро мицеллы состоит из алкильных цепей с плотностью длины рассеяния $\rho_{core} \approx 7,6 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, в то время как оболочка представляет из себя слой головок ПАВ, окружённых облаком противоионов Br^- , и имеет плотность длины рассеяния $\rho_{shell} \approx 10,5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$. Такую многослойную модель строения цилиндрических мицелл при обработке данных рентгеновского рассеяния использовали для многих мономерных и димерных ПАВ [93,172,173]. На Рисунке 3.28а представлен результат наложения модельных кривых на экспериментальные кривые рассеяния. Видно, что они совпадают в области больших векторов рассеяния Q . В то же время в области малых Q наблюдается расхождение между модельными и экспериментальными кривыми, что может быть вызвано влиянием структурного фактора, описывающего взаимодействие между мицеллами. Структурный фактор не влияет на область больших Q , которая была использована для определения размеров поперечного сечения мицеллы [172]. В результате аппроксимации была получена оценка размера ядра ($R_{core} \sim 1,4$ нм) и толщины оболочки ($d_{shell} \sim 1,4$ нм) мицеллы и показано, что они не меняются при изменении концентрации ПАВ.

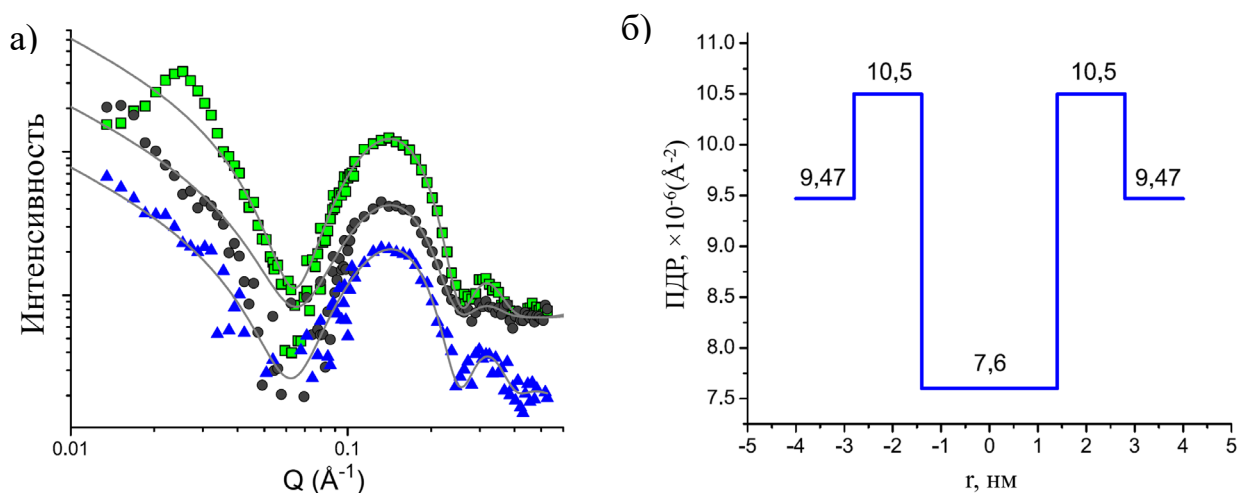


Рисунок 3.28. (а) Кривые МУРН для водных растворов димерного ПАВ C18-4-C18 разной концентрации: 6,5 мМ (треугольники), 10,8 мМ (круги) и 32,4 мМ (квадраты). Сплошные линии соответствуют аппроксимации экспериментальных данных моделью цилиндра с оболочкой. (б) Радиальный профиль плотности длины рассеяния ядра и оболочки мицеллы и растворителя. Величины плотности длины рассеяния для H_2O , оболочки и ядра указаны на рисунке над соответствующими областями.

На кривых рассеяния для растворов димерного ПАВ с концентрацией выше 10 мМ видны 2 пика. Пик при больших Q ($Q_1^* = 0,15 \text{ \AA}^{-1}$) обусловлен оболочечным строением червеобразных мицелл, и его положение не меняется по мере увеличения концентрации ПАВ (Рисунок 3.28а), так как она не влияет на толщину мицелл. Пик в области малых Q , напротив, смещается в область больших векторов рассеяния при увеличении концентрации ПАВ. Этот пик может быть обусловлен взаимодействием между мицеллами, поскольку по мере увеличения числа мицелл в системе среднее расстояние между ними падает. Из значения волнового вектора Q_2^* , соответствующего максимуму пика в области малых Q , можно получить корреляционную длину d [161], которая характеризует среднее расстояние между мицеллами $d = 2\pi/Q_2^*$. Корреляционное расстояние для образца с $C_{\text{пав}} = 10,8 \text{ мМ}$ может быть оценено как $d = 43,5 \text{ нм}$, что по порядку близко к расстоянию между мицеллами, полученному из анализа изображений крио-ПЭМ. Позиция корреляционного

пика меняется при изменении концентрации ПАВ как $Q_2^* \sim C_{\text{ПАВ}}^{0,49}$, что близко к теоретической оценке для системы взаимодействующих цилиндров в полуразбавленном режиме: $q \sim C^{0,5}$ [174]. Необходимо отметить, что на кривых рассеяния не наблюдается типичного для цилиндрических объектов участка $I \sim Q^{-1}$ при $QR \ll 1$ [175], так как он скрыт из-за влияния взаимодействия.

3.3.4. Температурная устойчивость реологических свойств мицелл димерного ПАВ

Чувствительность мицелл ПАВ к изменению температуры связана с термодинамикой формирования этих агрегатов. В случае длинных червеобразных мицелл их длина при условии выгоды цилиндрической упаковки определяется энергетическим балансом конформационной энтропии мицелл и энергии их разрыва E_c (энергии образования новых торцов). При нагревании тепловое движение молекул ПАВ усиливается, что приводит к укорочению мицелл и разрушению их сетки при высоких температурах, что приводит к утрате вязкоупругих свойств. Использование димерных ПАВ позволяет формировать прочные червеобразные мицеллы, устойчивые к нагреванию, за счёт больших энергетических потерь при образовании полусферических торцов. Энергия разрыва у таких мицелл в несколько раз выше, чем у мицелл мономерных ПАВ, поскольку димерное ПАВ из-за больших размеров не может оптимально упаковаться на концах мицеллы.

На Рисунке 3.29а представлены частотные зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ 4 вес. %-ного раствора димерного ПАВ C18-4-C18 при разных температурах. Видно, что раствор сохраняет вязкоупругие свойства при нагревании. При увеличении температуры от 20 до 55 °C модуль накопления на плато сохраняется, а при дальнейшем нагревании до 70 °C уменьшается лишь в 2 раза. Одновременно

с этим точка пересечения $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ смещается в сторону высоких частот, что говорит о том, что процесс укорочения мицелл есть, но он выражен не так ярко, как в случае растворов мономерных ПАВ.

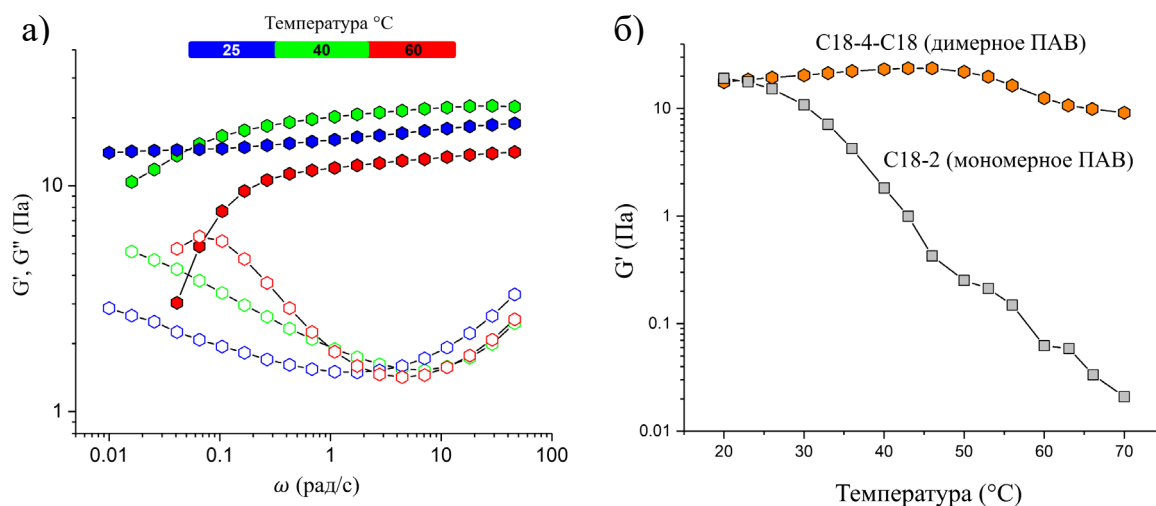


Рисунок 3.29. (а) Частотные зависимости модуля накопления G' (заполненные символы) и модуля потерь G'' (пустые символы) для 4 вес.%-ного раствора C18-4-C18 при 25 (синий), 40 (зеленый) и 60 °C (красный). (б) Зависимость модуля накопления G' при частоте 20 рад/с от температуры для 4 вес.%-ного раствора C18-4-C18 (шестигранники) в воде и 4 вес.%-ного раствора мономерного ПАВ C18-2 в 20 вес.%-ном KCl (квадраты).

На Рисунке 3.29б представлено сравнение зависимостей модуля накопления G' от температуры при фиксированной частоте 20 рад/с для растворов димерного ПАВ C18-4-C18 в воде и мономерного ПАВ C18-2 в 20%-ном растворе соли KCl. Видно, что для раствора мономерного ПАВ значение модуля накопления G' падает на несколько порядков при нагревании до 70 °C, в то время как для димерного ПАВ наблюдается небольшое уменьшение G' не более, чем в 2 раза.

Таким образом, растворы димерного ПАВ C18-4-C18 обладают температурной устойчивостью реологических свойств, что выражается в сохранении модуля накопления на плато при нагревании до 55 °C и его слабом падении в 2 раза при дальнейшем нагревании до 70 °C. Это связано с высокой энергией образования новых торцов мицелл ($E_c \sim 48 \text{ k}_B T$), в то время как у мицелл

мономерного ПАВ олеата калия это значение составляет ($E_c \sim 26 \text{ кВТ}$). Высокая энергетическая стоимость разрыва мицелл димерных ПАВ препятствует уменьшению их длины при нагревании. Такая температурная устойчивость является ключевой для применения червеобразных мицелл в нефтедобыче в высокотемпературных скважинах [176].

3.3.5. Влияние углеводорода на реологические свойства мицелл димерного ПАВ

Димерное ПАВ C18-4-C18 является перспективным для нефтедобывающей отрасли, поскольку оно обладает низкой ККМ и концентрацией перекрывания мицелл, что обеспечивает его низкий расход. Растворы исследуемого димерного ПАВ не требуют добавок с целью экранировки электростатических взаимодействий и демонстрируют хорошие вязкоупругие свойства в условиях отсутствия соли. Однако ключевым фактором для возможности применения мицелл димерного ПАВ в нефтедобыче является их восприимчивость к присутствию нефтеподобных гидрофобных соединений.

Изучено влияние углеводорода н-декана, моделирующего нефть, на структуру и реологические свойства сетки червеобразных мицелл димерного ПАВ C18-4-C18. На Рисунке 3.27а представлено изменение вязкости при нулевой скорости сдвига η_0 для раствора димерного ПАВ при постепенном добавлении н-декана. Видно, что при добавлении 0,1 вес.% н-декана начинается сильное уменьшение вязкости, а при содержании н-декана более 1 вес.% вязкость достигает вязкости воды ($10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$).

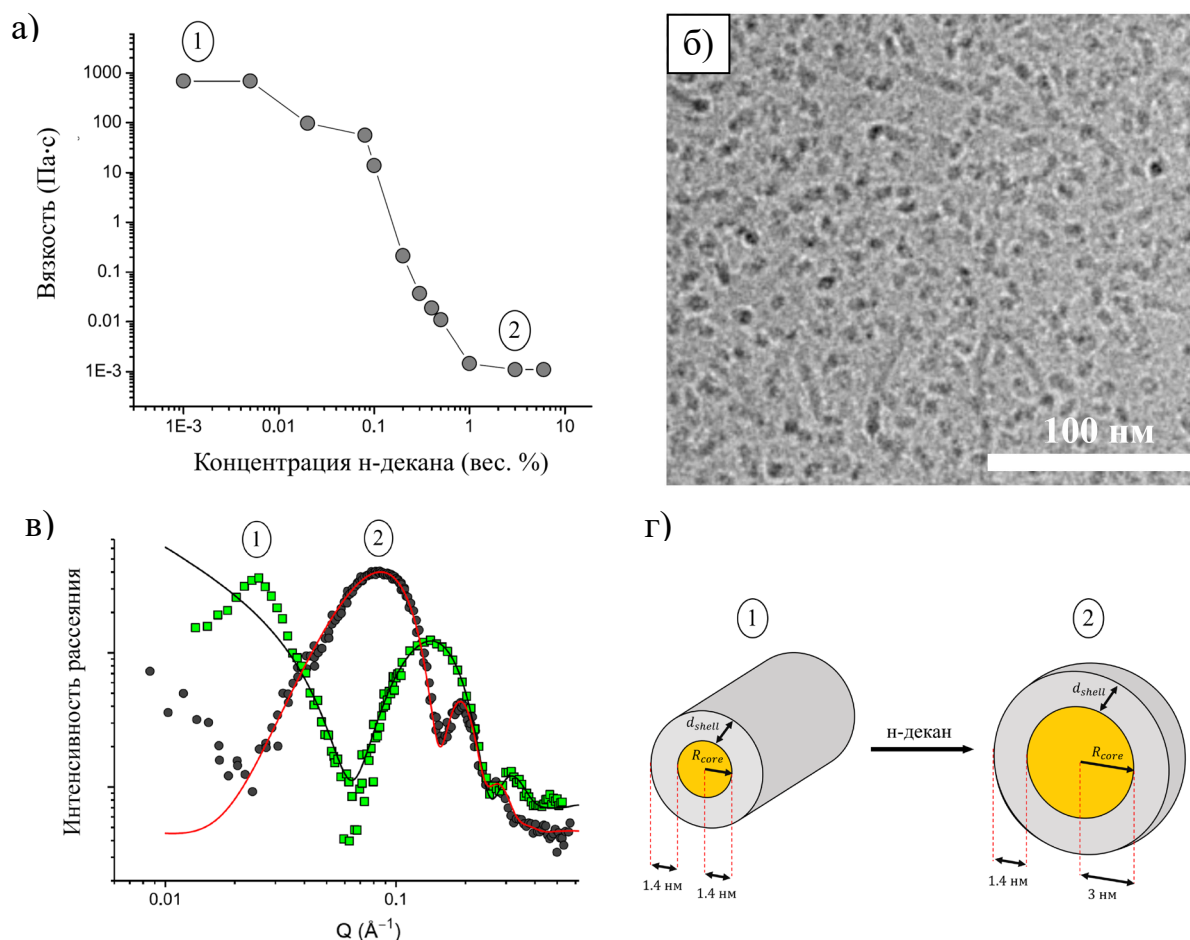


Рисунок 3.27. (а) Изменение вязкости при нулевой скорости сдвига для 32,4 мМ (3 вес.%) раствора димерного ПАВ C18-4-C18 при добавлении н-декана. (б) Крио-ПЭМ изображение образца, содержащего 21,6 мМ димерного ПАВ и 1 вес.% н-декана. (в) Кривые МУРР 32,4 мМ растворов димерного ПАВ в отсутствие (квадраты) и в присутствии (круги) 5 вес.% н-декана. Сплошными линиями обозначены аппроксимации экспериментальных данных моделями цилиндра с оболочкой (в отсутствие н-декана) и сферы с оболочкой (в присутствии н-декана). (д) Схематическое изображение поперечного сечения агрегатов димерного ПАВ в форме червеобразных мицелл (перед добавлением н-декана) и в виде капель микроэмульсии (после добавления н-декана).

Аналогичное поведение наблюдали для растворов различных мономерных ПАВ [110,177,178]. Показано, что причиной падения вязкости является разрушение мицеллярной сетки из-за превращения червеобразных мицелл в капли микроэмульсии [178]. Растворы димерного ПАВ требуют большего содержания н-декана для достижения вязкости воды, чем аналогичные мономерные ПАВ при той же концентрации ПАВ. Например, вязкость раствора

3 вес. %-ного олеата калия в присутствии соли KCl становится близкой к вязкости воды при добавлении 0,6 вес. % н-додекана [178]. Этот факт коррелирует с высокой способностью димерных ПАВ к солубилизации гидрофобных соединений по сравнению с мономерными [179].

Изменение структуры раствора димерного ПАВ при добавлении н-декана изучено методами крио-ПЭМ и МУРР. Согласно данным крио-ПЭМ, растворы димерного ПАВ C18-4-C18 при добавлении 1 вес. % н-декана содержат как капли микроэмульсии, так и короткие цилиндры (Рисунок 3.27б), при этом вязкость раствора составляет $1,5 \cdot 10^3$ Па·с. Это означает, что добавленное количество углеводорода недостаточно для полного перехода от червеобразных мицелл к каплям микроэмульсии. Согласно данным МУРР, переход происходит при добавлении 5 вес. % н-декана. Кривые рассеяния 32,4 мМ растворов димерного ПАВ с разным содержанием углеводорода представлены на Рисунке 3.27в. Видно, что добавление углеводорода вызывает сильное изменение кривой рассеяния: осцилляции смещаются в область меньших векторов рассеяния, что означает увеличение характерного радиуса рассеивающих объектов. Кривая рассеяния раствора ПАВ, содержащего углеводород, может быть аппроксимирована моделью форм-фактора шара с ядром и оболочкой (Рисунок 3.27г). Размер ядра становится больше, чем в случае цилиндров, и составляет $R \sim 3,0$ нм, в то время как толщина оболочки сохраняется $d \sim 1,4$ нм. Большой радиус ядра по сравнению с радиусом цилиндрических мицелл свидетельствует о том, что в нем присутствует н-декан. Размер капель микроэмульсии ПАВ на изображениях крио-ПЭМ $R_0 \sim 4$ нм, что коррелирует с данными МУРР, которые дают оценку $R_0 \sim 4,4$ нм. Таким образом, при добавлении н-декана червеобразные мицеллы димерного ПАВ C18-4-C18 разрушаются и превращаются в капли

микроэмульсии, как и в случае мономерных ПАВ, но для полного перехода требуют большего количества углеводорода.

Таким образом, было показано, что растворы димерного ПАВ C18-4-C18 являются восприимчивыми к присутствию в системе гидрофобных соединений. Добавление небольшого количества углеводорода приводит к структурному переходу червеобразные мицеллы-эмульсии, что вызывает падение вязкости раствора на несколько порядков. Подобная чувствительность к углеводороду в сочетании с термоустойчивостью актуальна для метода гидроразрыва пласта в нефтедобыче, где вязкоупругий раствор под давлением вводится в нефтеносный пласт, расклинивает его, после чего поглощает нефть и превращается в низковязкую жидкость.

ВЫВОДЫ

- 1) При добавлении нанокристаллов целлюлозы к разбавленному раствору коротких червеобразных мицелл олеата калия происходит переход от низковязкой жидкости к вязкоупругой жидкости и затем к вязкоупругому твердому телу. При этом модуль накопления возрастает на четыре порядка, а вязкость – на пять порядков. При добавлении нанокристаллов целлюлозы к полуразбавленному раствору длинных червеобразных мицелл олеата калия вязкоупругая жидкость превращается в вязкоупругое твердое тело, при этом модуль накопления и вязкость увеличиваются на 1-2 порядка.
- 2) Показано, что при смешении червеобразных мицелл ПАВ и нанокристаллов целлюлозы происходит формирование совместной сетки, в которой субцепями являются фибриллоподобные агрегаты, состоящие из мицелл и нанокристаллов. Данные структуры стабилизируются водородными связями, а также гидрофобными взаимодействиями.
- 3) Введение нанокристаллов целлюлозы повышает восприимчивость к pH растворов олеата калия, вызванную трансформацией червеобразных мицелл в везикулы при уменьшении степени заряженности ПАВ. Нанокристаллы вызывают смещение точки перехода мицеллы-везикулы в сторону больших pH, а также агрегацию между везикулами. Данные процессы могут свидетельствовать о взаимодействии между нанокристаллов с везикулами.
- 4) Нанокристаллы целлюлозы придают реологическим свойствам растворов червеобразных мицелл температурную стабильность, что выражается в сохранении модуля накопления на плато в интервале температур от 20 до 70°C. Более того, при нагревании наблюдается переход вязкоупругой

жидкости в гелеподобное состояние. Такой эффект объясняется усилением роли гидрофобных взаимодействий между компонентами при повышении температуры.

- 5) Димерное катионное ПАВ C18-4-C18 по сравнению с соответствующим мономерным ПАВ имеет критическую концентрацию мицеллообразования на два порядка ниже и не требует введения добавок для формирования червеобразных мицелл. Червеобразные мицеллы димерного ПАВ характеризуются персистентной длиной, в несколько раз превышающей персистентную длину мицелл мономерных ПАВ. Для димерного ПАВ характерно образование циклических мицелл наряду с линейными из-за энергетически невыгодной упаковки молекул в торцевых частях мицелл.
- 6) Показано, что динамическая сетка мицелл димерного ПАВ обладает температурной устойчивостью, что выражается в сохранении модуля накопления на плато в интервале температур от 20 до 55°C и его слабом падении в 2 раза при дальнейшем нагревании до 70°C. Это может быть связано с высокой энергией образования новых торцов мицелл, что подавляет укорочение мицелл при нагревании, характерное для мономерных ПАВ.
- 7) Показано, что вязкость раствора димерного ПАВ падает на 6 порядков при добавлении углеводорода. Впервые данное изменение было объяснено разрушением червеобразных мицелл и образованием капель микроэмульсии и подтверждено экспериментально.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chu Z., Dreiss C. A., Feng Y. Smart wormlike micelles // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42, № 17. P. 7174–7203.
2. Zhang Y., Han Y., Chu Z., He S., Zhang J., Feng Y. Thermally induced structural transitions from fluids to hydrogels with pH-switchable anionic wormlike micelles // J. Colloid Interface Sci. 2013. Vol. 394. P. 319–328.
3. Oh H., Ketner A. M., Heymann R., Kesselman E., Danino D., Falvey D. E., Raghavan S. R. A simple route to fluids with photo-switchable viscosities based on a reversible transition between vesicles and wormlike micelles // Soft Matter. 2013. Vol. 9, № 20. P. 5025–5033.
4. Lv D., Liu Q., Wu H., Cheng Y., Wang C., Yin B., Wei X., Li J. A pH, thermal and light triple-stimuli responsive micellar solution formed by a cationic surfactant and trans-o-hydroxycinnamic acid // Soft Matter. 2021. Vol. 17, № 40. P. 9210–9220.
5. Du A., Li W., Zeng L., Peng Y., Li B., Mao J., Wang D. pH-responsive wormlike micelles formed by an anionic surfactant derived from erucic acid // J. Mol. Liq. 2023. Vol. 390. Art. 123062.
6. Jora M. Z., de Souza R. N., da Silva Barbosa M., Speglich C., Sabadini E. Rheological modulation of a pH-responsive wormlike micelle driven by charge and cosurfactant // J. Mol. Liq. 2024. Vol. 400. Art. 124512.
7. Ezrahi S., Tuval E., Aserin A. Properties, main applications and perspectives of worm micelles // Adv. Colloid Interface Sci. 2006. Vol. 128–130. P. 77–102.
8. Chase B., Chmilowski W., Marcinew R., Mitchell C., Dang J., Krauss K., Nelson E., Lantz T., Parham C., Plummer J. Clear fracturing fluids for increased well productivity // Oilfield Rev. 1997. Vol. 9, № 3. P. 20–33.

9. Филиппова О. Е., Хохлов А. Р. «Умные» полимеры для нефтедобычи // Нефтехимия. 2010. Vol. 50, № 4. P. 279–283.
10. Pal N., Hoteit H., Mandal A. Structural aspects, mechanisms and emerging prospects of Gemini surfactant-based alternative Enhanced Oil Recovery technology: A review // J. Mol. Liq. 2021. Vol. 339. Art. 116811.
11. Cates M. E., Candau S. J. Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. Vol. 2, № 33. P. 6869–6892.
12. Nettekheim F., Liberatore M. W., Hodgdon T. K., Wagner N. J., Kaler E. W., Vethamuthu M. Influence of nanoparticle addition on the properties of wormlike micellar solutions // Langmuir. 2008. Vol. 24, № 15. P. 7718–7726.
13. Helgeson M. E., Hodgdon T. K., Kaler E. W., Wagner N. J., Vethamuthu M., Ananthapadmanabhan K. P. Formation and rheology of viscoelastic “double networks” in wormlike micelle–nanoparticle mixtures // Langmuir. 2010. Vol. 26, № 11. P. 8049–8060.
14. Luo M., Jia Z., Sun H., Liao L., Wen Q. Rheological behavior and microstructure of an anionic surfactant micelle solution with pyroelectric nanoparticle // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2012. Vol. 395. P. 267–275.
15. Pletneva V. A., Molchanov V. S., Philippova O. E. Viscoelasticity of smart fluids based on wormlike surfactant micelles and oppositely charged magnetic particles // Langmuir. 2015. Vol. 31, № 1. P. 110–119.
16. Qin W., Yue L., Liang G., Jiang G., Yang J., Liu Y. Effect of multi-walled carbon nanotubes on linear viscoelastic behavior and microstructure of zwitterionic wormlike micelle at high temperature // Chem. Eng. Res. Des. 2017. Vol. 123. P. 14–22.

17. Da Silva M. A., Calabrese V., Schmitt J., Hossain K. M. Z., Bryant S. J., Mahmoudi N., Scott J. L., Edler K. J. Impact of wormlike micelles on nano and macroscopic structure of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril hydrogels // *Soft Matter*. 2020. Vol. 16, № 20. P. 4887–4896.
18. Gao Z., Dai C., Sun X., Huang Y., Gao M., Zhao M. Investigation of cellulose nanofiber enhanced viscoelastic fracturing fluid system: Increasing viscoelasticity and reducing filtration // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2019. Vol. 582. Art. 123938.
19. Schmitt J., Calabrese V., Da Silva M. A., Hossain K. M. Z., Li P., Mahmoudi N., Dalgliesh R. M., Washington A. L., Scott J. L., Edler K. J. Surfactant induced gelation of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril dispersions probed using small angle neutron scattering // *J. Chem. Phys.* 2023. Vol. 158, № 3. Art. 034901.
20. Yang Y., Zhang H., Wang H., Zhang J., Guo Y., Wei B., Wen Y. Pseudo-interpenetrating network viscoelastic surfactant fracturing fluid formed by surface-modified cellulose nanofibril and wormlike micelles // *J. Pet. Sci. Eng.* 2022. Vol. 208. Art. 109608.
21. Ye S., Zhai Z., Song Z., Shang S., Song B. Cellulose nanocrystals enhanced viscoelasticity and temperature-resistance of rosin-based wormlike micelles: Inducing the formation of hydrogels // *J. Mol. Liq.* 2023. Vol. 377. Art. 121527.
22. Zhang C. P., Chen H., Zhou J., Zhou J. P., Ranjith P. G. Experimental study of the rheology of cellulose nanocrystals-enhanced C22-tailed zwitterionic wormlike micelles // *J. Mol. Liq.* 2023. Vol. 378. Art. 121648.
23. Zhao M., Gao Z., Dai C., Zhang Y., Sun X., Gao M., Huang Y., He L., Wu Y. Investigation of active–inactive material interdigitated aggregates formed by

- wormlike micelles and cellulose nanofiber // *J. Phys. Chem. B*. 2018. Vol. 122, № 45. P. 10371–10376.
24. Moon R. J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40, № 7. P. 3941–3994.
 25. Menger F. M., Keiper J. S. Gemini surfactants // *Angew. Chem. Int. Ed.* John Wiley & Sons, Ltd, 2000. Vol. 39, № 11. P. 1906–1920.
 26. Kamal M. S. A review of gemini surfactants: potential application in enhanced oil recovery // *J. Surfactants Deterg.* 2016. Vol. 19, № 2. P. 223–236.
 27. Rosen M. J., Tracy D. J. Gemini surfactants // *J. Surfactants Deterg.* 1998. Vol. 1, № 4. P. 547–554.
 28. Zana R. Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2002. Vol. 97, № 1–3. P. 205–253.
 29. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd., 2003. 528 p.
 30. Frank H. S., Evans M. W. Free volume and entropy in condensed systems III. Entropy in binary liquid mixtures; partial molal entropy in dilute solutions; structure and thermodynamics in aqueous electrolytes // *J. Chem. Phys.* 1945. Vol. 13, № 11. P. 507–532.
 31. Sun Q. The hydrophobic effects: our current understanding // *Molecules*. 2022. Vol. 27, № 20. Art. 7009.
 32. Tsuchida E., Abe K. Interactions between macromolecules in solution and intermacromolecular complexes // *Adv. Pol. Sci.* 1982. Vol. 45. P. 1–119.
 33. Rosen M. J., Kunjappu J. T. Surfactants and Interfacial Phenomena. John Wiley & Sons, Ltd., 2012.

34. Israelachvili J. N. Intermolecular and Surface Forces. Academic Press, 2011.
35. Tanford C. Theory of micelle formation in aqueous solutions // J. Phys. Chem. 1974. Vol. 78, № 24. P. 2469–2479.
36. Mittal K. L. Micellization, Solubilization, and Microemulsions: Volume 2. Springer US, 1977.
37. Israelachvili J. N., Mitchell D. J., Ninham B. W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 1976. Vol. 72. P. 1525–1568.
38. Nagarajan R. Molecular packing parameter and surfactant self-assembly: the neglected role of the surfactant tail // Langmuir. 2002. Vol. 18, № 1. P. 31–38.
39. Zana R., Kaler E. W. Giant Micelles: Properties and Applications. CRC Press, 2007.
40. Kumar R., Kalur G. C., Ziserman L., Danino D., Raghavan S. R. Wormlike micelles of a C22-tailed zwitterionic betaine surfactant: from viscoelastic solutions to elastic gels // Langmuir. 2007. Vol. 23, № 26. P. 12849–12856.
41. Schubert B. A., Kaler E. W., Wagner N. J. The microstructure and rheology of mixed cationic/anionic wormlike micelles // Langmuir. 2003. Vol. 19, № 10. P. 4079–4089.
42. Dan N., Safran S. A. Junctions and end-caps in self-assembled non-ionic cylindrical micelles // Adv. Colloid Interface Sci. 2006. Vol. 123–126. P. 323–331.
43. F. C. MacKintosh, S. A. Safran, P. A. Pincus. Self-assembly of linear aggregates: the effect of electrostatics on growth // Europhys. Lett. 1990. Vol. 12, № 8. P. 697–702.
44. Candau S. J., Oda R. Linear viscoelasticity of salt-free wormlike micellar solutions // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2001. Vol. 183–185. P. 5–14.

45. Kern F., Lequeux F., Zana R., Candau S. J. Dynamic properties of salt-free viscoelastic micellar solutions // *Langmuir*. 1994. Vol. 10, № 6. P. 1714–1723.
46. Bauer A., Woelki S., Kohler H.-H. Rod formation of ionic surfactants: electrostatic and conformational energies // *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108, № 6. P. 2028–2037.
47. Dreiss C. A., Feng Y. Wormlike Micelles: Advances in Systems, Characterisation and Applications. Cambridge, UK: RSC, 2017.
48. Rehage H., Hoffmann H. Viscoelastic surfactant solutions: model systems for rheological research // *Mol. Phys.* 1991. Vol. 74, № 5. P. 933–973.
49. Acharya D. P., Kunieda H. Wormlike micelles in mixed surfactant solutions // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2006. Vol. 123–126. P. 401–413.
50. Granek R., Cates M. E. Stress relaxation in living polymers: Results from a Poisson renewal model // *J. Chem. Phys.* 1992. Vol. 96, № 6. P. 4758–4767.
51. Cates M. E. Dynamics of living polymers and flexible surfactant micelles : scaling laws for dilution // *J. Phys. France*. 1988. Vol. 49, № 9. P. 1593–1600.
52. Song J., Holten-Andersen N., McKinley G. H. Non-Maxwellian viscoelastic stress relaxations in soft matter // *Soft Matter*. 2023. Vol. 19, № 41. P. 7885–7906.
53. Kalur G. C., Raghavan S. R. Anionic wormlike micellar fluids that display cloud points: rheology and phase behavior // *J. Phys. Chem. B*. 2005. Vol. 109, № 18. P. 8599–8604.
54. Shashkina J. A., Philippova O. E., Zaroslov Y. D., Khokhlov A. R., Pryakhina T. A., Blagodatskikh I. V. Rheology of viscoelastic solutions of cationic surfactant. Effect of added associating polymer // *Langmuir*. 2005. Vol. 21, № 4. P. 1524–1530.

55. Berret J. F., Appell J., Porte G. Linear rheology of entangled wormlike micelles // *Langmuir*. 1993. Vol. 9, № 11. P. 2851–2854.
56. Zana R., Xia J. Gemini Surfactants: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications. New York, USA: Taylor & Francis, 2003.
57. Camesano T. A., Nagarajan R. Micelle formation and CMC of gemini surfactants: a thermodynamic model // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2000. Vol. 167, № 1–2. P. 165–177.
58. Turner M. S., Marques C., Cates M. E. Dynamics of wormlike micelles: the “bond-interchange” reaction scheme // *Langmuir*. 1993. Vol. 9, № 3. P. 695–701.
59. Li H., Yang H., Yan Y., Wang Q., He P. Synthesis and solution properties of cationic gemini surfactants with long unsaturated tails // *Surf. Sci.* 2010. Vol. 604, № 13–14. P. 1173–1178.
60. De S., Aswal V. K., Goyal P. S., Bhattacharya S. Novel gemini micelles from dimeric surfactants with oxyethylene spacer chain. Small angle neutron scattering and fluorescence studies // *J. Phys. Chem. B*. 1998. Vol. 102, № 32. P. 6152–6160.
61. Frindi M., Michels B., Levy H., Zana R. Alkanediyl-.alpha.,.omega.-bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 4. Ultrasonic absorption studies of amphiphile exchange between micelles and bulk phase in aqueous micellar solution // *Langmuir*. 1994. Vol. 10, № 4. P. 1140–1145.
62. Danino D., Talmon Y., Zana R. Alkanediyl-.alpha.,.omega.-bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants (dimeric surfactants). 5. Aggregation and microstructure in aqueous solutions // *Langmuir*. 1995. Vol. 11, № 5. P. 1448–1456.
63. In M., Warr G. G., Zana R. Dynamics of branched threadlike micelles // *Phys. Rev. Lett.* 1999. Vol. 83, № 11. P. 2278–2281.

64. Hoffmann H., Rehage H., Rauscher A. Rheology of viscoelastic micellar solutions // *Structure and Dynamics of Strongly Interacting Colloids and Supramolecular Aggregates in Solution* / ed. Chen S.-H., Huang J. S., Tartaglia P. Dordrecht: Springer Netherlands, 1992. P. 493–510.
65. Texter J. Reactions and synthesis in surfactant systems. New York, USA: Taylor & Francis, 2001.
66. Fan Q., Li W., Zhang Y., Fan W., Li X., Dong J. Nanoparticles induced micellar growth in sodium oleate wormlike micelles solutions // *Colloid Polym. Sci.* 2015. Vol. 293, № 9. P. 2507–2513.
67. Hao W., Molchanov V. S., Chesnokov Y. M., Istomina A. P., Kharitonova E. P., Philippova O. E. Self-assembled double networks of chitin nanocrystals and wormlike surfactant micelles exhibiting heat-induced viscosity and elasticity enhancement // *J. Mol. Liq.* 2025. Vol. 426. Art. 127318.
68. Philippova O. E., Molchanov V. S. Enhanced rheological properties and performance of viscoelastic surfactant fluids with embedded nanoparticles // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2019. Vol. 43. P. 52–62.
69. Molchanov V. S., Pletneva V. A., Klepikov I. A., Razumovskaya I. V., Philippova O. E. Soft magnetic nanocomposites based on adaptive matrix of wormlike surfactant micelles // *RSC Adv.* 2018. Vol. 8, № 21. P. 11589–11597.
70. Sambasivam A., Sangwai Ashish. V., Sureshkumar R. Self-assembly of nanoparticle–surfactant complexes with rodlike micelles: a molecular dynamics study // *Langmuir.* 2016. Vol. 32, № 5. P. 1214–1219.
71. Sambasivam A., Dhakal S., Sureshkumar R. Structure and rheology of self-assembled aqueous suspensions of nanoparticles and wormlike micelles // *Mol. Simul.* 2018. Vol. 44, № 6. P. 485–493.

72. Bandyopadhyay R., Sood A. K. Effect of silica colloids on the rheology of viscoelastic gels formed by the surfactant cetyl trimethylammonium tosylate // J. Colloid Interface Sci. 2005. Vol. 283, № 2. P. 585–591.
73. Shishkhanova K. B., Molchanov V. S., Baranov A. N., Kharitonova E. P., Orekhov A. S., Arkharova N. A., Philippova O. E. A pH-triggered reinforcement of transient network of wormlike micelles by halloysite nanotubes of different charge // J. Mol. Liq. 2023. Vol. 370. Art. 121032.
74. Gao Z., Dai C., Sun X., Huang Y., Gao M., Zhao M. Investigation of cellulose nanofiber enhanced viscoelastic fracturing fluid system: Increasing viscoelasticity and reducing filtration // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2019. Vol. 582. Art. 123938.
75. Ismagilov I. F., Kuryashov D. A., Idrisov A. R., Bashkirtseva N. Yu., Zakharova L. Ya., Zakharov S. V., Alieva M. R., Kashapova N. E. Supramolecular system based on cylindrical micelles of anionic surfactant and silica nanoparticles // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2016. Vol. 507. P. 255–260.
76. Zhao M., Liu S., Wu Y., Yan R., Li Y., Guo X. Study on a two-dimensional nanomaterial reinforced wormlike micellar system // J. Mol. Liq. 2022. Vol. 346. Art. 118236.
77. Molchanov V. S., Efremova M. A., Orekhov A. S., Arkharova N. A., Rogachev A. V., Philippova O. E. Soft nanocomposites based on nanoclay particles and mixed wormlike micelles of surfactants // J. Mol. Liq. 2020. Vol. 314. Art. 113684.
78. Trache D., Tarchoun A. F., Derradji M., Hamidon T. S., Masruchin N., Brosse N., Hussin M. H. Nanocellulose: from fundamentals to advanced applications // Front. Chem. 2020. Vol. 8. Art. 392.

79. Österberg M., Henn K. A., Farooq M., Valle-Delgado J. J. Biobased nanomaterials—the role of interfacial interactions for advanced materials // *Chem. Rev.* 2023. Vol. 123, № 5. P. 2200–2241.
80. Nishiyama Y., Kim U.-J., Kim D.-Y., Katsumata K. S., May R. P., Langan P. Periodic disorder along ramie cellulose microfibrils // *Biomacromolecules*. 2003. Vol. 4, № 4. P. 1013–1017.
81. Li Z., Soto M. A., Drummond J. G., Martinez D. M., Hamad W. Y., MacLachlan M. J. Cellulose nanocrystal gels with tunable mechanical properties from hybrid thermal strategies // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2023. Vol. 15, № 6. P. 8406–8414.
82. Magid L. J. The surfactant–polyelectrolyte analogy // *J. Phys. Chem. B*. 1998. Vol. 102, № 21. P. 4064–4074.
83. Kaibara K., Ogawa T., Kawasaki H., Suzuki M., Maeda H. Hydrogen ion titration of oleic acid in aqueous media: further examinations on sodium and potassium oleate systems // *Colloid Polym. Sci.* 2003. Vol. 281, № 3. P. 220–228.
84. Habibi Y., Lucia L. A., Rojas O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110, № 6. P. 3479–3500.
85. Kalashnikova I., Bizot H., Cathala B., Capron I. Modulation of cellulose nanocrystals amphiphilic properties to stabilize oil/water interface // *Biomacromolecules*. 2012. Vol. 13, № 1. P. 267–275.
86. Ospennikov A. S., Shibaev A. V., Chesnokov Y. M., Samokhin A. S., Leontiev N. V., Evdokimov P. V., Kuklin A. I., Philippova O. E. 3D-printable bio-sourced nanocomposite hydrogels based on two polysaccharide components: hydroxypropyl guar macromolecules and cellulose nanocrystals // *J. Colloid Interface Sci.* 2026. Vol. 702. Art. 138836.

87. Raghavan S. R., Kaler E. W. Highly viscoelastic wormlike micellar solutions formed by cationic surfactants with long unsaturated tails // *Langmuir*. 2001. Vol. 17, № 2. P. 300–306.
88. Ralston A. W., Eggenberger D. N., Harwood H. J., Brow P. L. D. The electrical conductivities of long-chain quaternary ammonium chlorides containing hydroxyalkyl groups // *J. Am. Chem. Soc.* 1947. Vol. 69, № 9. P. 2095–2097.
89. Kuklin A. I., Ivankov O. I., Rogachev A. V., Soloviov D. V., Islamov A. Kh., Skoi V. V., Kovalev Yu. S., Vlasov A. V., Ryzhykau Yu. L., Soloviev A. G., Kucerka N., Gordeliy V. I. Small-angle neutron scattering at the pulsed reactor IBR-2: current status and prospects // *Crystallogr. Rep.* 2021. Vol. 66, № 2. P. 231–241.
90. Soloviev A. G., Solovjeva T. M., Ivankov O. I., Soloviov D. V., Rogachev A. V., Kuklin A. I. SAS program for two-detector system: seamless curve from both detectors // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. Vol. 848. Art. 012020.
91. Cherhal F., Cousin F., Capron I. Structural description of the interface of pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals // *Biomacromolecules*. 2016. Vol. 17, № 2. P. 496–502.
92. Kwiatkowski A. L., Molchanov V. S., Kuklin A. I., Orekhov A. S., Arkharova N. A., Philippova O. E. Structural transformations of charged spherical surfactant micelles upon solubilization of water-insoluble polymer chains in salt-free aqueous solutions // *J. Mol. Liq.* 2022. Vol. 347. Art. 118326.
93. Morishima K., Sugawara S., Yoshimura T., Shibayama M. Structure and rheology of wormlike micelles formed by fluorocarbon–hydrocarbon-type hybrid gemini surfactant in aqueous solution // *Langmuir*. 2017. Vol. 33, № 24. P. 6084–6091.
94. Velazquez-Campoy A. Geometric features of the Wiseman isotherm in isothermal titration calorimetry // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2015. Vol. 122. P. 1477–1483.

95. Iancu C. V., Tivol W. F., Schooler J. B., Dias D. P., Henderson G. P., Murphy G. E., Wright E. R., Li Z., Yu Z., Briegel A., Gan L., He Y., Jensen G. J. Electron cryotomography sample preparation using the Vitrobot // *Nat Protoc.* 2006. Vol. 1, № 6. P. 2813–2819.
96. Tegunov D., Cramer P. Real-time cryo-electron microscopy data preprocessing with Warp // *Nat. Methods.* 2019. Vol. 16, № 11. P. 1146–1152.
97. Gittes F., Mickey B., Nettleton J., Howard J. Flexural rigidity of microtubules and actin filaments measured from thermal fluctuations in shape. // *J. Cell Biol.* 1993. Vol. 120, № 4. P. 923–934.
98. Lamour G., Kirkegaard J. B., Li H., Knowles T. P., Gsponer J. Easyworm: an open-source software tool to determine the mechanical properties of worm-like chains // *Source Code Biol. Med.* 2014. Vol. 9, № 1. Art. 16.
99. Elazzouzi-Hafraoui S., Nishiyama Y., Putaux J.-L., Heux L., Dubreuil F., Rochas C. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose // *Biomacromolecules.* 2008. Vol. 9, № 1. P. 57–65.
100. George J., S N S. Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications // *Nanotechnol. Sci. Appl.* 2015. Vol. 8. P. 45–54.
101. Ospennikov A. S., Kwiatkowski A. L., Philippova O. E. Cellulose nanofibrils vs nanocrystals: rheology of suspensions and hydrogels // *Gels.* 2025. Vol. 11, № 11. Art. 926.
102. Naz S., Ali J. S., Zia M. Nanocellulose isolation characterization and applications: a journey from non-remedial to biomedical claims // *BioDes. Manuf.* 2019. Vol. 2, № 3. P. 187–212.

103. Bruel C., Tavares J. R., Carreau P. J., Heuzey M.-C. The structural amphiphilicity of cellulose nanocrystals characterized from their cohesion parameters // Carbohydr. Polym. 2019. Vol. 205. P. 184–191.
104. Cates M. E., Fielding S. M. Rheology of giant micelles // Adv. Phys. 2006. Vol. 55, № 7–8. P. 799–879.
105. MacKintosh F. C., Käs J., Janmey P. A. Elasticity of semiflexible biopolymer networks // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 75, № 24. P. 4425–4428.
106. Ospennikov A. S., Chesnokov Y. M., Shibaev A. V., Lokshin B. V., Philippova O. E. Nanostructured hydrogels of carboxylated cellulose nanocrystals crosslinked by calcium ions // Gels. 2024. Vol. 10, № 12. Art. 777.
107. Liberatore M., Nettekheim F., Vasquez P., Helgeson M., Wagner N., Kaler E., Cook P., Porcar L., Hu T. Microstructure and shear rheology of entangled wormlike micelles in solution // J. Rheol. 2009. Vol. 53, № 2. P. 441–458.
108. Shafiei-Sabet S., Hamad W. Y., Hatzikiriakos S. G. Rheology of nanocrystalline cellulose aqueous suspensions // Langmuir. 2012. Vol. 28, № 49. P. 17124–17133.
109. Oguzlu H., Danumah C., Boluk Y. Colloidal behavior of aqueous cellulose nanocrystal suspensions // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2017. Vol. 29. P. 46–56.
110. Molchanov V. S., Philippova O. E., Khokhlov A. R., Kovalev Y. A., Kuklin A. I. Self-assembled networks highly responsive to hydrocarbons // Langmuir. 2007. Vol. 23, № 1. P. 105–111.
111. Kwiatkowski A. L., Molchanov V. S., Kuklin A. I., Chesnokov Y. M., Philippova O. E. Salt-induced transformations of hybrid micelles formed by anionic surfactant and poly(4-vinylpyridine) // Polymers. 2022. Vol. 14, № 23. Art. 5086.

112. Koehler R. D., Raghavan S. R., Kaler E. W. Microstructure and dynamics of wormlike micellar solutions formed by mixing cationic and anionic surfactants // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104, № 47. P. 11035–11044.
113. Molchanov V. S., Rogachev A. V., Philippova O. E. Determination of the local structure and the persistence length of wormlike micelles of potassium oleate by small-angle neutron scattering // J. Surf. Investig. 2021. Vol. 15, № 5. P. 1015–1019.
114. Oelschlaeger Cl., Waton G., Candau S. J. Rheological behavior of locally cylindrical micelles in relation to their overall morphology // Langmuir. 2003. Vol. 19, № 25. P. 10495–10500.
115. Malkin A. Ya., Derkach S. R., Kulichikhin V. G. Rheology of gels and yielding liquids // Gels. 2023. Vol. 9, № 9. Art. 715.
116. Flood C., Dreiss C. A., Croce V., Cosgrove T., Karlsson G. Wormlike micelles mediated by polyelectrolyte // Langmuir. 2005. Vol. 21, № 17. P. 7646–7652.
117. Croce V., Cosgrove T., Maitland G., Hughes T., Karlsson G. Rheology, cryogenic transmission electron spectroscopy, and small-angle neutron scattering of highly viscoelastic wormlike micellar solutions // Langmuir. 2003. Vol. 19, № 20. P. 8536–8541.
118. Takeda M., Kusano T., Matsunaga T., Endo H., Shibayama M., Shikata T. Rheo-SANS studies on shear-thickening/thinning in aqueous rodlike micellar solutions // Langmuir. 2011. Vol. 27, № 5. P. 1731–1738.
119. Kwiatkowski A. L., Molchanov V. S., Kuklin A. I., Philippova O. E. Opposite effect of salt on branched wormlike surfactant micelles with and without embedded polymer // J. Mol. Liq. 2020. Vol. 311. Art. 113301.

120. Avdeev M. M., Molchanov V. S., Kwiatkowski A. L., Chesnokov Y. M., Islamov A. Kh., Nazarov K., Philippova O. E. Temperature tolerance of self-assembled gels and viscoelastic solutions of wormlike micelles of potassium oleate induced by embedded cellulose nanocrystals // *Gels*. 2026. Vol. 12, № 6. Art. 459.
121. Hao W., Chesnokov Y. M., Molchanov V. S., Podlesnyi P. R., Kuklin A. I., Skoi V. V., Philippova O. E. Cryo-electron tomography study of the evolution of wormlike micelles to saturated networks and perforated vesicles // *J. Colloid Interface Sci.* 2024. Vol. 672. P. 431–445.
122. Dreiss C. A. Wormlike micelles: where do we stand? Recent developments, linear rheology and scattering techniques // *Soft Matter*. 2007. Vol. 3, № 8. P. 956–970.
123. Croce V., Cosgrove T., Maitland G., Hughes T., Karlsson G. Rheology, cryogenic transmission electron spectroscopy, and small-angle neutron scattering of highly viscoelastic wormlike micellar solutions // *Langmuir*. 2003. Vol. 19, № 20. P. 8536–8541.
124. Cherhal F., Cousin F., Capron I. Influence of charge density and ionic strength on the aggregation process of cellulose nanocrystals in aqueous suspension, as revealed by small-angle neutron scattering // *Langmuir*. 2015. Vol. 31, № 20. P. 5596–5602.
125. Callies O., Hernández Daranas A. Application of isothermal titration calorimetry as a tool to study natural product interactions // *Nat. Prod. Rep.* 2016. Vol. 33, № 7. P. 881–904.
126. Zhang C., Wang W., Zhang P., Yang S. Thermodynamic analysis of hydrogen-bonded polymer complexation with isothermal titration calorimetry // *Polymer*. 2022. Vol. 256. Art. 125196.

- 127.Lombardo S., Gençer A., Schütz C., Van Rie J., Eyley S., Thielemans W. Thermodynamic study of ion-driven aggregation of cellulose nanocrystals // *Biomacromolecules*. 2019. Vol. 20, № 8. P. 3181–3190.
- 128.Feng Y., Chu Z., Dreiss C. A. pH-responsive wormlike micelles // *Smart wormlike micelles: design, characteristics and applications* / ed. Feng Y., Chu Z., Dreiss C. A. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. P. 41–48.
- 129.Chu Z., Feng Y. pH-switchable wormlike micelles // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46, № 47. P. 9028–9030.
- 130.Edwards K., Silvander M., Karlsson G. Aggregate structure in dilute aqueous dispersions of oleic acid/sodium oleate and oleic acid/sodium oleate/egg phosphatidylcholine // *Langmuir*. 1995. Vol. 11, № 7. P. 2429–2434.
- 131.Kang C., Wu J., Zheng Y., Lai L. Studies on the surface properties and microaggregates of cationic/anionic surfactant mixtures based on sulfonate gemini surfactant // *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 320. Art. 114431.
- 132.Ferreira D. A., Bentley M. V. L. B., Karlsson G., Edwards K. Cryo-TEM investigation of phase behaviour and aggregate structure in dilute dispersions of monoolein and oleic acid // *Int. J. Pharm.* 2006. Vol. 310, № 1–2. P. 203–212.
- 133.Drzymala J. Potentiometric titration of sodium oleate in dilute aqueous solutions // *J. Colloid Interface Sci.* 1985. Vol. 107, № 2. P. 442–445.
- 134.Frühwirth T., Fritz G., Freiburger N., Glatter O. Structure and order in lamellar phases determined by small-angle scattering // *J. Appl. Crystallogr.* 2004. Vol. 37, № 5. P. 703–710.
- 135.Morigaki K., Walde P. Fatty acid vesicles // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 12, № 2. P. 75–80.

136. Bange L., Rahimzadeh A., Mukhina T., von Klitzing R., Hoffmann I., Schneck E. Small-angle and quasi-elastic neutron scattering from polydisperse oligolamellar vesicles containing glycolipids // *J. Phys. Chem. Lett.* 2025. Vol. 16, № 5. P. 1327–1335.
137. Bergström M., Pedersen J. S., Schurtenberger P., Egelhaaf S. U. Small-angle neutron scattering (SANS) study of vesicles and lamellar sheets formed from mixtures of an anionic and a cationic surfactant // *J. Phys. Chem. B.* 1999. Vol. 103, № 45. P. 9888–9897.
138. Gruen D. W. R. A model for the chains in amphiphilic aggregates. 2. Thermodynamic and experimental comparisons for aggregates of different shape and size // *J. Phys. Chem.* 1985. Vol. 89, № 1. P. 153–163.
139. Lasic D. D. The spontaneous formation of unilamellar vesicles // *J. Colloid Interface Sci.* 1988. Vol. 124, № 2. P. 428–435.
140. Suga K., Kondo D., Otsuka Y., Okamoto Y., Umakoshi H. Characterization of aqueous oleic acid/oleate dispersions by fluorescent probes and raman spectroscopy // *Langmuir.* 2016. Vol. 32, № 30. P. 7606–7612.
141. Avdeev M. M., Molchanov V. S., Kuklin A. I., Philippova O. E. Cellulose nanocrystals enhance the rheological properties and pH-responsiveness of potassium oleate solutions // *Polysaccharides.* 2026. Vol. 7, № 2. Art. 50.
142. Sun Q. The hydrophobic effects: our current understanding // *Molecules.* 2022. Vol. 27, № 20. Art. 7009.
143. Navon Y., Radavidson H., Putaux J.-L., Jean B., Heux L. pH-sensitive interactions between cellulose nanocrystals and DOPC liposomes // *Biomacromolecules.* 2017. Vol. 18, № 9. P. 2918–2927.

144. Jora M. Z., Nunes de Souza R., da Silva Barbosa M., Speglich C., Sabadini E. pH-responsive wormlike micelles for acid stimulation in carbonate reservoirs // J. Pet. Sci. Eng. 2022. Vol. 218. Art. 110975.
145. Молчанов В. С., Филиппова О. Е. Влияние концентрации и температуры на вязкоупругие свойства водных растворов олеата калия // Коллоидный журнал. 2009. Vol. 71, № 2. P. 249–255.
146. Kuperkar K., Abezgauz L., Danino D., Verma G., Hassan P. A., Aswal V. K., Varade D., Bahadur P. Viscoelastic micellar water/CTAB/NaNO₃ solutions: Rheology, SANS and cryo-TEM analysis // J. Colloid Interface Sci. 2008. Vol. 323, № 2. P. 403–409.
147. Molchanov V. S., Philippova O. E. Dominant role of wormlike micelles in temperature-responsive viscoelastic properties of their mixtures with polymeric chains // J. Colloid Interface Sci. 2013. Vol. 394. P. 353–359.
148. Kumar A., Tabor R. F., Sunthar P., Ravi Prakash J. A mesoscopic model for the rheology of dilute and semidilute solutions of wormlike micelles // J. Rheol. 2025. Vol. 69, № 6. P. 873–903.
149. Xu Y., Wang C., Tam K. C., Li L. Salt-assisted and salt-suppressed sol–gel transitions of methylcellulose in water // Langmuir. 2004. Vol. 20, № 3. P. 646–652.
150. Zhou S., Yang H., Xie Y., Li H., Liu G. Sol-gel transition of methylcellulose solution in the coexistence of hexadecyltrimethylammonium bromide and sodium chloride // Chin. J. Chem. Phys. 2011. Vol. 24, № 4. P. 489–496.
151. Peddireddy K. R., Capron I., Nicolai T., Benyahia L. Gelation kinetics and network structure of cellulose nanocrystals in aqueous solution // Biomacromolecules. 2016. Vol. 17, № 10. P. 3298–3304.

152. Raghuwanshi V. S., Browne C., Batchelor W., Garnier G. Self-assembly of cellulose nanocrystals of different lengths // *J. Colloid Interface Sci.* 2023. Vol. 630. P. 249–259.
153. Pal N., Saxena N., Mandal A. Studies on the physicochemical properties of synthesized tailor-made gemini surfactants for application in enhanced oil recovery // *J. Mol. Liq.* 2018. Vol. 258. P. 211–224.
154. Sutorius T., McKim M., Aquilar D., Nembaware H., Bachofer S., Sheardy R. D. Gemini surfactants with short linkers: thermodynamics of micelle formation // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2025. Vol. 150, № 9. P. 7189–7197.
155. Karpovich D. S., Blanchard G. J. Relating the polarity-dependent fluorescence response of pyrene to vibronic coupling. Achieving a fundamental understanding of the “py” polarity scale // *J. Phys. Chem.* 2002. Vol. 99, № 12. P. 3951–3958.
156. Zana R., Benrraou M., Rueff R. Alkanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 1. Effect of the spacer chain length on the critical micelle concentration and micelle ionization degree // *Langmuir*. 1991. Vol. 7, № 6. P. 1072–1075.
157. Li X., Wettig S. D., Wang C., Foldvari M., Verrall R. E. Synthesis and solution properties of gemini surfactants containing oleyl chains // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. Vol. 7, № 17. P. 3172–3178.
158. Croce V., Cosgrove T., Dreiss C. A., King S., Maitland G., Hughes T. Giant micellar worms under shear: a rheological study using SANS // *Langmuir*. 2005. Vol. 21, № 15. P. 6762–6768.
159. Cates M. E., Candau S. J. Ring-driven shear thickening in wormlike micelles? // *Europhys. Lett.* 2001. Vol. 55, № 6. P. 887–983.

160. Hu Y., Chen Y., Cai Z., Lei S., Guo R. Unusual increasing viscoelasticity of wormlike micelles composed of imidazolium gemini surfactants with temperature // *Langmuir*. 2023. Vol. 39, № 20. P. 7143–7153.
161. Avdeev M. M., Chesnokov Y. M., Kozlov S. V., Shibaev A. V., Islamov A. Kh., Philippova O. E. New long tail gemini surfactant in aqueous solution: Self-assembly, rheological properties and responsiveness to hydrocarbon // *J. Mol. Liq.* 2024. Vol. 403. Art. 124930.
162. Kwiatkowski A. L., Molchanov V. S., Orekhov A. S., Vasiliev A. L., Philippova O. E. Impact of salt Co- and counterions on rheological properties and structure of wormlike micellar solutions // *J. Phys. Chem. B*. 2016. Vol. 120, № 49. P. 12547–12556.
163. Huang F., Pu C., Lu L., Pei Z., Gu X., Lin S., Wu F., Liu J. Gemini surfactant with unsaturated long tails for viscoelastic surfactant (VES) fracturing fluid used in tight reservoirs // *ACS Omega*. 2021. Vol. 6, № 2. P. 1593–1602.
164. In M., Aguerre-Chariol O., Zana R. Closed-looped micelles in surfactant tetramer solutions // *J. Phys. Chem. B*. 1999. Vol. 103, № 37. P. 7747–7750.
165. Danino D., Talmon Y., Zana R. Cryo-TEM of thread-like micelles: on-the-grid microstructural transformations induced during specimen preparation // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2000. Vol. 169, № 1. P. 67–73.
166. Danino D., Bernheim-Groswasser A., Talmon Y. Digital cryogenic transmission electron microscopy: an advanced tool for direct imaging of complex fluids // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2001. Vol. 183–185. P. 113–122.
167. Shimada J., Yamakawa H. Ring-closure probabilities for twisted wormlike chains. Application to DNA // *Macromolecules*. 1984. Vol. 17, № 4. P. 689–698.
168. Ciferri A. *Supramolecular Polymers*. Boca Raton, USA: CRC Press, 2005.

169. Porte G. Giant micelles in ideal solutions. Either rods or vesicles // *J. Phys. Chem.* 1983. Vol. 87, № 18. P. 3541–3550.
170. Odijk T. Possible scaling relations for semidilute polyelectrolyte solutions // *Macromolecules.* 1979. Vol. 12, № 4. P. 688–693.
171. Dobrynin A. V. Electrostatic persistence length of semiflexible and flexible polyelectrolytes // *Macromolecules.* 2005. Vol. 38, № 22. P. 9304–9314.
172. Fogang L. T., Solling T. I., Pedersen J. S., Kamal M. S., Sultan A. S. Real-time monitoring of oil-induced micellar transitions in viscoelastic surfactants by small-angle X-ray scattering // *J. Colloid Interface Sci.* 2020. Vol. 580. P. 399–406.
173. Jensen G. V., Lund R., Gummel J., Narayanan T., Pedersen J. S. Monitoring the transition from spherical to polymer-like surfactant micelles using small-angle X-ray scattering // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. Vol. 53, № 43. P. 11524–11528.
174. Walker L. M. Rheology and structure of worm-like micelles // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2001. Vol. 6, № 5. P. 451–456.
175. McDowall D., Adams D. J., Seddon A. M. Using small angle scattering to understand low molecular weight gels // *Soft Matter.* 2022. Vol. 18, № 8. P. 1577–1590.
176. Esfandyari Bayat A., Junin R., Samsuri A., Piroozian A., Hokmabadi M. Impact of metal oxide nanoparticles on enhanced oil recovery from limestone media at several temperatures // *Energy Fuels.* 2014. Vol. 28, № 10. P. 6255–6266.
177. Hoffmann H., Ebert G. Surfactants, micelles and fascinating phenomena // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988. Vol. 27, № 7. P. 902–912.
178. Shibaev A. V., Tamm M. V., Molchanov V. S., Rogachev A. V., Kuklin A. I., Dormidontova E. E., Philippova O. E. How a viscoelastic solution of wormlike

micelles transforms into a microemulsion upon absorption of hydrocarbon: new insight // *Langmuir*. 2014. Vol. 30, № 13. P. 3705–3714.

179. Dam Th., Engberts J. B. F. N., Karthäuser J., Karaborni S., van Os N. M. Synthesis, surface properties and oil solubilisation capacity of cationic gemini surfactants // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 1996. Vol. 118, № 1. P. 41–49.

Публикации по теме диссертации

[A1]. Avdeev M.M., Chesnokov Yu.M., Kozlov S.V., Shibaev A.V., Islamov A.Kh., Philippova O.E. New long tail gemini surfactant in aqueous solution: self-assembly, rheological properties and responsiveness to hydrocarbon // Journal of Molecular Liquids. — 2024. — Vol. 403. — Art. 124930. EDN: FMSYEG. Импакт-фактор 5.2 (JIF), 1,1 п.л. Вклад автора – 0,6.

[A2]. Avdeev M.M., Molchanov V.S., Kuklin A.I., Philippova O.E. Cellulose nanocrystals enhance the rheological properties and pH-responsiveness of potassium oleate solutions // Polysaccharides. — 2026. — Vol. 7, №. 2. — Art. 50. DOI: 10.3390/polysaccharides7020050 Импакт-фактор 4.1 (JIF), 1,2 п.л. Вклад автора – 0,7.

[A3]. Avdeev M.M., Molchanov V.S., Kwiatkowski A.L., Chesnokov Yu.M., Islamov A.Kh., Nazarov K., Philippova O.E. Temperature tolerance of self-assembled gels and viscoelastic solutions of wormlike micelles of potassium oleate induced by embedded cellulose nanocrystals // Gels. — 2026. — Vol. 12, №. 6. — Art. 459. DOI: 10.3390/gels12060459 Импакт-фактор 6.4 (JIF), 1,6 п.л. Вклад автора – 0,6.

Благодарности

Выражаю большую благодарность моему научному руководителю профессору Филипповой Ольге Евгеньевне за руководство и помощь на всех этапах подготовки данной работы. Также хочу выразить благодарность за поддержку и плодотворное обсуждение результатов коллегам и соавторам трудов: Квятковскому Александру Львовичу, Молчанову Вячеславу Сергеевичу и Шибаеву Андрею Владимировичу, а также Оспенникову Александру Сергеевичу и Шишхановой Камилле Бисолтовне. Выражаю признательность коллегам, которые принимали активное участие в проведении исследований различными методами: Чеснокову Юрию за неоценимый вклад в получение и анализ крио-ПЭМ изображений, Куклину Александру Ивановичу и его научной группе (Исламову Ахмеду, Иванькову Александру, Муруговой Татьяне и др.) за консультации и помощь в исследовании малоуглового рассеяния нейтронов. Выражаю благодарность пользовательской программе на нейтронном импульсном реакторе ИБР-2 (ОИЯИ). Отдельно хочу сказать спасибо сотрудникам кафедры физики полимеров и кристаллов за постоянную поддержку в процессе обучения и работы.