

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Хао Уи

**Агрегаты на основе ПАВ и наночастиц хитина в водной среде:
многообразие структур и реологические свойства**

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 - 2025

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	1
ВВЕДЕНИЕ	5
Цель и задачи диссертационной работы	5
Личный вклад автора.....	9
Достоверность	10
Апробация работы	10
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	5
1.1. Образование агрегатов ПАВ	11
1.2. Структурные переходы.....	12
1.2.1 Сферические мицеллы → червеобразные мицеллы.....	12
1.2.2. Сферические мицеллы → червеобразные мицеллы → везикулы.....	14
1.2.3. Червеобразные мицеллы → дискообразные мицеллы → слои ламелей ...	14
1.2.4. Сферические мицеллы → везикулы	15
1.3. Червеобразные мицеллы	16
1.3.1. Вязкоупругие растворы червеобразных мицелл	19
1.3.1.1. Модель Максвелла вязкоупругой жидкости	19
1.3.1.2. Влияние концентрации ПАВ и соли.....	22
1.4. Везикулы и перфорированные везикулы.....	28
1.4.1 Везикулы.....	28
1.4.2. Перфорированные везикулы.....	32
1.5. Совместные сетки червеобразных мицелл и наночастиц.....	33
1.5.1. Взаимодействие мицелл с неорганическими частицами	33
1.5.2. Взаимодействие мицелл с органическими частицами	37
1.6. Полимерные нанокристаллы хитина	39
2. Экспериментальная часть	45

2.1. Материалы	45
2.2. Приготовление образцов	48
2.3. Методы исследования.....	49
2.3.1. Реометрия	49
2.3.2. Криогенная электронная микроскопия.....	53
2.3.3. Малоугловое рассеяние нейтронов	57
2.3.4. Динамическое рассеяние света.....	60
2.3.5. ^1H ЯМР спектроскопия	61
2.3.6. Оптическая микроскопия.....	63
2.3.7. УФ-спектрометрия.....	64
2.3.8. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия.....	65
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	67
3.1. Изменение формы агрегатов в растворах цвиттерионного ПАВ при увеличении доли незаряженного ПАВ	67
3.1.1 Общие характеристики системы	67
3.1.1.1 Структурные превращения.....	67
3.1.1.2. Фазовое поведение	69
3.1.1.3. Вязкость.....	70
3.1.2 Линейные и слабо разветвленные длинные червеобразные мицеллы (область I).....	71
3.1.2.1 Линейные червеобразные мицеллы.....	71
3.1.2.2 Слабо разветвленные червеобразные мицеллы.....	74
3.1.3. Сильно разветвленная насыщенная сетка (область II).....	77
3.1.3.1. Нижняя фаза	78

3.1.3.2.Верхняя фаза.....	78
3.1.3.3. Фазовое поведение	85
3.1.5. Перфорированные и гладкие везикулы (область III).....	87
3.2. Изменение формы агрегатов в растворах цвиттерионного ПАВ при увеличении доли катионного ПАВ	97
3.3. Совместные сетки нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл ПАВ.....	103
3.3.1 Реологические свойства	103
3.3.2 Взаимодействие нанокристаллов хитина с гидротропной солью.....	108
3.3.3 Структура двойных сеток нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл	112
3.3.4. Влияние температуры на реологические свойства сеток нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл.....	121
3.3.5. Влияние температуры на структуру сеток нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл.....	126
ВЫВОДЫ	132
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	134
Благодарности.....	151

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Самоорганизующиеся в водных средах агрегаты амфифильных молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) и их взаимодействие полимерными частицами – нанокристаллами полисахаридов являются объектом современных исследований. Агрегаты ПАВ используются во многих областях промышленности и окружают нас в повседневной жизни: они входят в состав бытовых моющих средств и средств личной гигиены, а также жидкостей для повышения нефтеотдачи пластов в нефтедобывающей промышленности. Преимуществом таких агрегатов, образованных за счет нековалентных взаимодействий, является возможность управления их структурой с помощью небольших изменений состава раствора или внешних воздействий, таких как температура или сдвиговая деформация. Например, полимероподобные длинные цилиндрические мицеллы ПАВ, называемые червеобразными мицеллами, широко применяются в качестве восприимчивых загустителей, придающих растворам вязкоупругие свойства; в то же время везикулы ПАВ используются для контролируемой доставки веществ.

Свойства растворов ПАВ можно изменять, добавляя полимерные наночастицы, такие как нанокристаллы хитина или целлюлозы. Эти наночастицы, подобно ПАВ, способны к самоорганизации в водной среде. В частности, они придают растворам гелеподобные свойства, формируя перколяционную сетку, которую можно сделать прочнее за счёт нековалентных взаимодействий с другими компонентами, такими как полимерные цепи или агрегаты ПАВ.

Цель и задачи диссертационной работы

Цель работы заключается в исследовании реологических свойств и структурных переходов полимероподобных червеобразных мицелл в смесях ПАВ при постепенном изменении параметра молекулярной упаковки, а также в модификации реологических свойств червеобразных мицелл ПАВ путем добавления полимерных нанокристаллов хитина. Для достижения заявленной цели работы предполагалось решить следующие **задачи**:

1. Исследование реологических свойств раствора червеобразных мицелл цвиттерионного ПАВ при постепенном увеличении параметра молекулярной упаковки за счет замещения молекул цвиттерионного ПАВ молекулами незаряженного ПАВ близкой структуры при фиксированной суммарной мольной концентрации ПАВ.

2. Определение условий формирования разветвленных червеобразных мицелл, насыщенных сеток и перфорированных везикул и исследование закономерностей трансформации структуры агрегатов ПАВ при постепенном увеличении параметра молекулярной упаковки.

3. Исследование реологических свойств и структуры раствора червеобразных мицелл цвиттерионного ПАВ при постепенном уменьшении параметра молекулярной упаковки за счет замещения молекул цвиттерионного ПАВ молекулами катионного ПАВ близкой структуры при фиксированной суммарной молярной концентрации ПАВ.

4. Исследование реологических свойств и структуры растворов на основе червеобразных мицелл катионного ПАВ и нанокристаллов хитина при увеличении содержания нанокристаллов хитина.

5. Исследование реологических свойств и структуры двойных сеток нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл ПАВ при повышении температуры.

Объектами исследования были выбраны смеси цвиттерионного ПАВ олеиламидопропилдиметил карбоксибетаина (ОАПБ) и незаряженного или положительно заряженного ПАВ близкого строения на основе олеиламидопропилдиметил амина (ОАПА), а также смеси полимерных нанокристаллов α -хитина и катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ).

Научная новизна

Впервые обнаружена и исследована эволюция полимероподобных червеобразных мицелл ПАВ в насыщенные сетки и перфорированные везикулы. Это было реализовано в смеси цвиттерионного и незаряженного ПАВ при постепенном увеличении доли незаряженного ПАВ,

экранирующего отталкивание на поверхности мицелл и тем самым увеличивающего значения параметра молекулярной упаковки. Установлены закономерности изменения формы агрегатов за счет увеличения доли точек разветвления, содержащих в центре фрагмент бислоя, и уменьшения доли цилиндрических участков и торцевых полусферических частей мицелл. Впервые показано, что переход от трехмерной насыщенной сетки к двумерным перфорированным везикулам происходит в условиях, когда длина субцепей в сетке становится короче персистентной длины. Впервые экспериментально подтверждено экспоненциальное распределение длин субцепей между точками разветвления в насыщенной сетке, которое было теоретически предсказано более 30 лет назад.

Впервые были получены и исследованы двойные сетки перколированных нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл ПАВ. Обнаружен новый тип физических сшивок между червеобразными мицеллами и полимерными нанокристаллами, отличающийся от описанных в литературе физических сшивок между червеобразными мицеллами и неорганическими наночастицами. Обнаружено образование длинных фибриллоподобных агрегатов нанокристаллов, образующих жесткую сетку, обеспечивающую увеличение вязкости и упругости системы на порядки. Обнаружен необычный эффект увеличения вязкости и упругости сеток при нагревании, несмотря на уменьшение средней длины червеобразных мицелл. Показано, что это происходит за счет увеличения длины и толщины фибриллоподобных агрегатов хитина.

Практическая значимость

Установлены фундаментальные закономерности структурных переходов от полимероподобных червеобразных мицелл ПАВ к насыщенным сеткам и перфорированным везикулам. Полученные результаты могут быть использованы для создания насыщенных сеток и перфорированных везикул в смесях ПАВ. Насыщенные сетки могут быть использованы для очистки воды от тяжелых металлов, а перфорированные везикулы - как наноконтейнеры с регулируемыми нанопорами для контролируемой доставки веществ.

Созданы совместные сетки полимерных наночастиц хитина и червеобразных мицелл ПАВ, обладающие способностью повышать вязкость и упругость при нагревании. Такие сетки перспективны для использования в нефтедобыче в качестве термоустойчивых загустителей, что существенно расширит температурный диапазон применения червеобразных мицелл в технологии гидроразрыва пласта.

Методология и методы исследования

Методология работы заключалась в установлении взаимосвязей между реологическими свойствами самоорганизующихся систем и изменением их наноструктуры. В качестве параметров, приводящих к изменениям структуры и свойств, использовали изменение состава композиции и температуры. Используемые ПАВ и полимерные нанокристаллы были детально охарактеризованы. Структуру получаемых образцов и взаимодействие компонентов изучали современными методами: малоугловым рассеянием нейтронов (МУРН), криогенной электронной микроскопией (крио-ЭМ), криоэлектронной томографией, оптической микроскопией, спектроскопией ядерного магнитного резонанса (ЯМР), УФ-спектроскопией, динамическим рассеянием света, термогравиметрическим анализом (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК). Реологические свойства образцов исследовали методом реометрии. Все полученные результаты характеризуются высокой воспроизводимостью с учетом приборных ошибок и разрешения методов. **Достоверность** результатов и **обоснованность** выводов обеспечиваются их соответствием большому количеству экспериментальных данных, полученных комплементарными методами, и согласием с теоретическими предсказаниями.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В водных растворах смеси цвиттерионного и незаряженного ПАВ с увеличением доли последнего происходят структурные переходы полимероподобных червеобразных мицелл в ряду: линейные мицеллы → разветвленные мицеллы → насыщенная сетка → перфорированные везикулы → везикулы, обусловленные уменьшением отталкивания между гидрофильными

головками ПАВ и увеличением параметра молекулярной упаковки при неизменном размере гидрофобных хвостов ПАВ.

2. Образование и выделение в отдельную фазу насыщенной сетки происходит из-за увеличения количества точек разветвления, выступающих в качестве сшивок между червеобразными мицеллами, и полного исчезновения полусферических концов мицелл и зацеплений, при этом в насыщенной сетке наблюдается экспоненциальное распределение субцепей по длинам.

3. Переход от насыщенной трехмерной сетки к двумерным перфорированным везикулам происходит, когда длина субцепей становится меньше, чем их персистентная длина.

4. В водных растворах смеси цвиттерионного и катионного ПАВ при увеличении доли последнего происходит переход от линейных червеобразных мицелл к коротким стержнеобразным и сферическим мицеллам, обусловленный увеличением отталкивания между гидрофильными головками ПАВ и уменьшением параметра молекулярной упаковки при неизменном размере гидрофобных хвостов ПАВ.

5. Полимерные нанокристаллы хитина и переплетенные червеобразные мицеллы катионного ПАВ в водной среде формируют двойную сетку за счет образования перколяционной структуры фибриллоподобных агрегатов хитина, что приводит к микрофазному расслоению и возрастанию вязкости и модуля упругости на порядок.

6. Полимерные нанокристаллы хитина и червеобразные мицеллы ПАВ образуют новый тип физических сшивок за счет многоточечного присоединения мицеллы боковой частью к поверхности нанокристаллов.

7. При нагревании двойных сеток нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл ПАВ происходит рост вязкости и упругости из-за увеличения длины и толщины фибриллоподобных агрегатов нанокристаллов хитина, хотя при этом длина червеобразных мицелл уменьшается.

Личный вклад автора

Приготовление всех экспериментальных образцов, их исследование и анализ данных, полученных при помощи реометрии, динамического рассеяния света, УФ-спектроскопии, оптической микроскопии. Обработка и анализ результатов МУРН, ЯМР-спектроскопии, крио-ЭМ, криоэлектронной томографии, ТГА и ДСК.

Достоверность

Достоверность научных результатов обеспечена воспроизводимостью экспериментальных данных, а также согласованностью результатов, полученных различными независимыми методами исследований.

Апробация работы

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в российских и зарубежных рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и базы данных Web of Science, Scopus и RSCI. Основные результаты диссертационной работы были доложены автором в виде устных докладов на следующих научных конференциях: XXX Симпозиуме по реологии (Тверь, 26 сентября - 2 октября 2021 г.), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022» (Москва, 13 апреля 2022 г.), IX Всероссийской научной молодежной школе-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции» (Москва, 20-22 апреля 2022 г.), школе-конференции для молодых ученых «Самоорганизация в «мягких» средах: достижения и современное состояние» (Москва, 10-11 ноября 2022 г.), III Зезинской школе-конференции для молодых ученых «Химия и физика полимеров» (Москва, 8-10 ноября 2023 г.), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024» (Москва, 12-26 апреля 2024 г.), девятой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2024» (Москва, 1-3 июля 2024 г.), IV Зезинской школе-конференции для молодых ученых «Химия и физика полимеров» (Москва, 6-8 ноября 2024 г.), кластере конференций по элементоорганической и супрамолекулярной химии «Научные стратегии будущего» (Казань, 28 октября - 1 ноября 2024 г.).

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Образование агрегатов ПАВ

Молекулы ПАВ, являясь амфифильными соединениями, при концентрациях выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в водном растворе агрегируют за счет гидрофобных взаимодействий [1,2]. Эти агрегаты имеют различную форму: сферические мицеллы [3], цилиндрические мицеллы [4], везикулы, ламели и др. (Рис. 1.1.) [5].

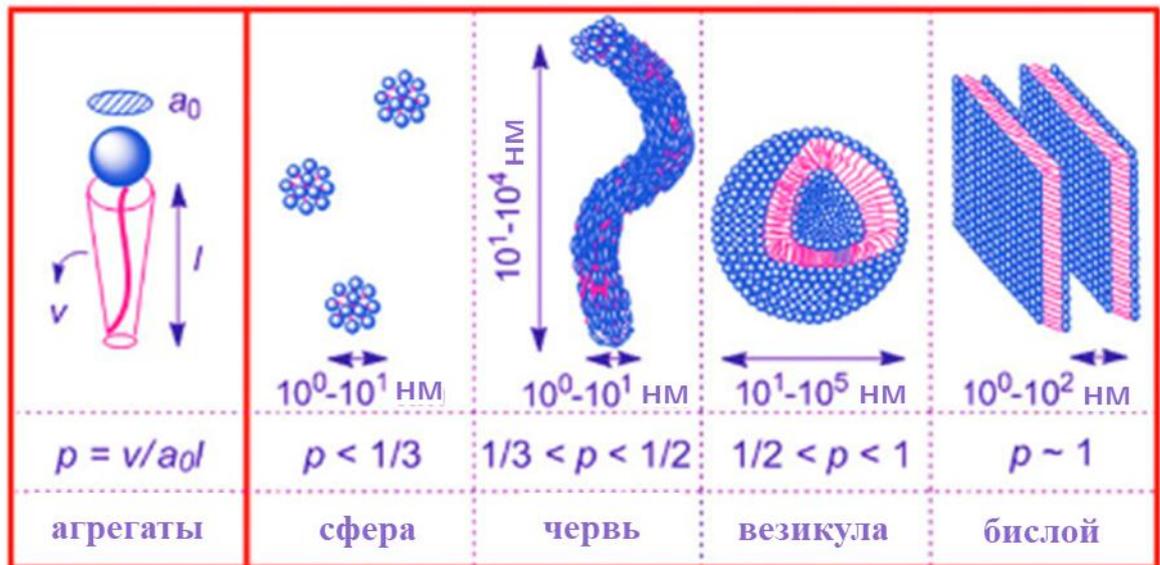


Рисунок 1.1. Параметр молекулярной упаковки и разные формы агрегатов ПАВ в растворах [5].

Форма агрегатов зависит от параметра молекулярной упаковки (ПМУ) [6,7]:

$$P = \frac{v}{a_0 \cdot l} \quad (1.1)$$

где a_0 - эффективная площадь поверхности, приходящаяся на одну молекулу, v и l - объем и длина гидрофобной группы. Для сферических мицелл самое низкое ПМУ ($P < 1/3$), для цилиндрических мицелл ПМУ имеют значение P от $1/3$ до $1/2$, для везикул - P от $1/2$ до 1 и, когда P достигает 1 , могут образовываться ламели. При $P > 1$ в неполярных растворителях образуются

обратные мицеллы [7]. ПМУ можно регулировать, изменяя состав раствора, в случае смеси ПАВ также соотношением между молекулами ПАВ.

1.2. Структурные переходы

1.2.1 Сферические мицеллы → червеобразные мицеллы

Обычно при низких концентрациях ионогенных ПАВ (сразу после достижения ККМ) образуются мицеллы сферической формы. Например, при помощи крио-ЭМ показано, что сферические мицеллы наблюдаются в 0,15М водном растворе катионного ПАВ гексадецилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) в отсутствие соли (Рис. 1.2а) [4]. Диаметр сферических мицелл обычно вдвое выше длины вытянутого гидрофобного хвоста ПАВ, т.е. составляет несколько нанометров.

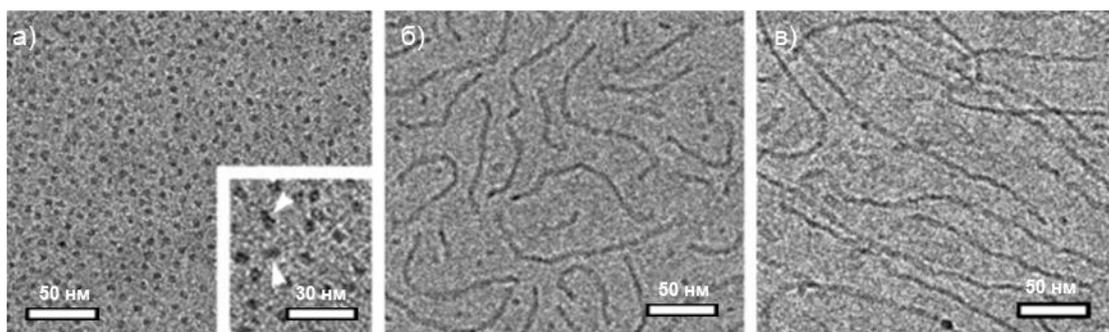


Рисунок 1.2. Крио-ЭМ изображения мицелл в 0,15М водных растворах катионного ПАВ ЦТАБ в отсутствие соли (а) и в присутствии 0,02М NaNO_3 (б) и 0,04М NaNO_3 (с) [4].

Переход сферических мицелл в цилиндрические можно вызвать добавлением соли к ионогенным ПАВ (Рис. 1.2). Это происходит из-за экранирования электростатического отталкивания одноименно заряженных головок ПАВ солью, что уменьшает эффективную площадь поверхности, приходящуюся на одну молекулу, a_0 и, в соответствии с формулой (1.1), увеличивает ПМУ, в результате чего величина ПМУ оказывается в диапазоне от $1/3$ до $1/2$, что характерно для мицелл цилиндрической формы. На примере 0,15М раствора катионного ПАВ

ЦТАБ показано, что образование цилиндрических мицелл происходит при добавлении 0,02М NaNO_3 . В этих условиях в растворе присутствуют как сферические, так и цилиндрические мицеллы, а самая длинная мицелла имеет длину более 100 нм (Рис. 1.2б). По мере увеличения концентрации соли до 0,04М длина червеобразных мицелл растет. На крио-ЭМ изображении (Рис. 1в) практически не видно концов мицелл, что указывает на то, что их длина составляет не менее 500 нм. В то же время сферические мицеллы все еще существуют в растворе, но в гораздо меньшем количестве. Как указано выше, переход сфера \rightarrow цилиндр связан с тем, что соль, экранируя отталкивание на поверхности мицелл, уменьшает a_0 таким образом, что величина ПМУ возрастает до значений, характерных для цилиндрических агрегатов. Дальнейшее увеличение концентрации соли делает полусферические торцевые части все более невыгодными по сравнению с центральными цилиндрическими фрагментами мицелл, поэтому длина мицелл растет, чтобы уменьшить количество торцевых частей (Рис. 1в). Заметим, что длинные цилиндрические мицеллы часто называют червеобразными (wormlike).

Длина червеобразных мицелл сильно зависит от температуры. Этот эффект, в частности, был продемонстрирован в работе [4] на примере червеобразных мицелл, образованных в растворе 0,15М ЦТАБ/0,07М NaNO_3 . Мицеллы становились существенно короче при нагревании раствора от 30°C до 50°C. Понижение длины мицелл (с одновременным увеличением их количества) объясняют вызванным нагреванием увеличением энтропийного вклада в свободную энергию. Повышение температуры может также увеличить долю диссоциированных противоионов, приводя к увеличению эффективной площади a_0 из-за усиления электростатического отталкивания на поверхности мицеллы, что дополнительно способствует укорочению червеобразных мицелл.

1.2.2. Сферические мицеллы → червеобразные мицеллы → везикулы

В литературе был обнаружен структурный переход в растворах ЦТАБ с метилсалициловой кислотой: сферические мицеллы → червеобразные мицеллы → везикулы [3]. Метилсалицилат натрия является гидротропной солью, так как он содержит гидрофобный фрагмент (фенильную группу), который может вступать в гидрофобные взаимодействия с алкильными хвостами молекул ПАВ. В результате анионы метилсалицилата внедряются в мицеллы катионного ПАВ ЦТАБ, располагаясь между его положительно заряженными головками, а их гидрофобные фрагменты одновременно проникают в гидрофобное ядро мицеллы за счет гидрофобного взаимодействия. Такое расположение метилсалицилат-анионов позволяет более эффективно экранировать отталкивание катионных групп ЦТАБ, поэтому для изменения формы мицелл требуется меньшее количество гидротропной соли по сравнению с обычной солью, не содержащей гидрофобных фрагментов. В результате уже при соотношении ЦТАБ/метилсалицилат-анионы, равном 0,2, в 0,02М растворе ПАВ образуются цилиндрические мицеллы. А при соотношении концентраций ЦТАБ и метилсалицилат-ионов, равном 1, экранирование отталкивания оказывается столь эффективным, что ПМУ приобретает большее значение, чем 1/2, и цилиндрические мицеллы превращаются в везикулы, которые представляют собой замкнутый бислой ПАВ [8].

1.2.3. Червеобразные мицеллы → дискообразные мицеллы → слои ламелей

Изменения формы агрегатов ионогенных ПАВ можно добиться не только добавлением соли (обычной или гидротропной), но и добавкой со-ПАВ [9]. Растворы смеси катионного ПАВ додецилтриметиламмоний бромида (ДТАБ) и анионного ПАВ додецилсульфата натрия (ДСН) исследовал Bergström [9]. Ее тройные диаграммы представлены на Рис. 1.3. Методом МУРН показано, что при изменении мольного отношения ДТАБ/ДСН происходит серия структурных

переходов: цилиндрические мицеллы → дискообразные мицеллы → слои ламелей. В разбавленных растворах также найдены везикулы.

Несмотря на то, что растворы, содержащие только одно ПАВ (ДТАБ или ДСН) в отсутствие соли обычно содержат сферические мицеллы, смешивание двух противоположно заряженных ПАВ значительно уменьшает электростатическое отталкивание на поверхности мицелл, и вместо сферических агрегатов образуются агрегаты с большими ПМУ. Тип агрегатов зависит от соотношения двух ПАВ в смеси. При большом избытке одного из ПАВ образуются дисковидные мицеллы, а при близких концентрациях обоих ПАВ формируются бислои с ПМУ = 1, что указывает на наиболее эффективное экранирование заряда на поверхности.

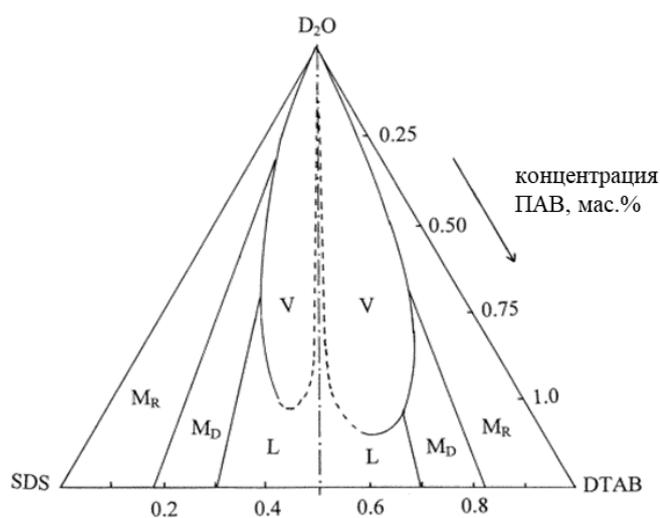


Рисунок 1.3. Тройные диаграммы состояния раствора смеси ПАВ ДТАБ/ДСН в D_2O при $40^\circ C$. M_R - цилиндрические мицеллы, M_D - дискообразные мицеллы, V - везикулы, L – ламели [9].

1.2.4. Сферические мицеллы → везикулы

Переход сферических мицелл в везикулы при нагревании был описан Ji [10]. Его наблюдали в смеси катионного гемини-ПАВ 1,4-бис (додецил-N,N-диметиламмоний бромид)-2,3-

бутандиола и анионного ПАВ N-додеканоилглутаминовой кислоты (C12Glu). Превращение сферических мицелл в везикулы происходит в результате дегидратации заряженных групп ПАВ на поверхности мицелл, приводящей к снижению значения a_0 . Аналогичный переход сферических мицелл в везикулы наблюдается при изменении pH в водном растворе ПАВ N,N-диметил олеоаминдепропиламина (N,N-dimethyl oleoaminde-propylamine) [11]. При низком pH (pH = 6,20) это ПАВ положительно заряжено и образует сферические мицеллы из-за сильного электростатического отталкивания одноименно заряженных групп на поверхности мицеллы. При более высоком pH (pH = 6,82) ПАВ частично депротонируется, что уменьшает электростатическое отталкивание и способствует формированию везикул (Рис. 1.4).

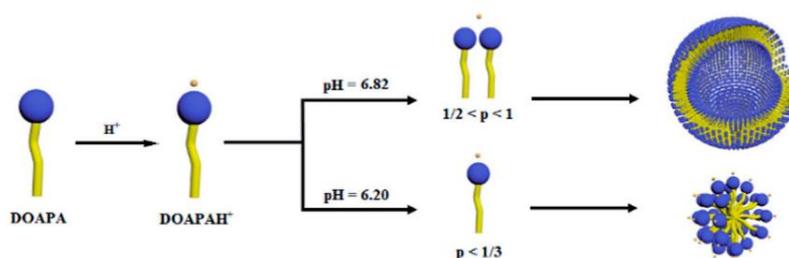


Рисунок 1.4. Влияние pH на форму агрегатов ПАВ N,N-диметил олеоаминде-пропиламина [11].

1.3. Червеобразные мицеллы

Рассмотрим теперь более подробно отдельные формы мицеллярных агрегатов. Среди множества форм, которые принимают агрегаты ПАВ, червеобразные мицеллы являются одной из наиболее изученных. Их диаметр обычно составляет несколько нанометров, а длина может достигать нескольких микрометров. Эти длинные агрегаты могут разрываться и вновь образовываться, поэтому их называют «живыми полимерами» [7,12]. Средняя длина червеобразных мицелл в растворе может быть теоретически оценена по следующей формуле [13,14]:

$$L_c \sim \varphi^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\exp(E_c - E_e)}{2k_B T} \right) \quad (1.2)$$

где φ - объемная доля ПАВ, k_B - постоянная Больцмана, T - температура (в Кельвинах), E_c - энергия разрыва, представляющая собой разницу между энергией цилиндрической части мицеллы и энергией двух полусферических торцевых частей, которые образуются после разрыва, E_e - энергия электростатического отталкивания, связанная с зарядами головных групп, способствующая образованию более коротких мицелл.

Энергию электростатического взаимодействия между заряженными головными группами E_e можно рассчитать по следующей формуле:

$$E_e \sim k_B T l_B R_{CS} v^2 \varphi^{\frac{1}{2}} \quad (1.3)$$

где v - заряд на единицу длины мицеллы, l_B - длина Бьеррума, R_{CS} - радиус поперечного сечения цилиндрических мицелл.

Согласно формуле (1.2), длина червеобразных мицелл увеличивается с увеличением концентрации ПАВ. Зависимости длины червеобразных мицелл от концентрации ПАВ для раствора заряженного ПАВ в присутствии соли и незаряженного ПАВ схематически представлены на Рис. 1.5. Видно, что у заряженных мицелл длина червеобразных мицелл меньше, чем у незаряженных, из-за электростатического отталкивания. Однако экранирование отталкивания между головками ПАВ солью снижает E_e и приводит к образованию более длинных мицелл. Вязкость начинает сильно расти по мере достижения раствором полуразбавленной области, где червеобразные мицеллы достаточно длинные, чтобы переплетаться друг с другом и образовывать сетку [13–15] (Рис. 1.5). Схематически сетка переплетенных червеобразных мицелл представлена на Рис. 1.6. На ней указаны основные характеристики сетки: контурная длина составляющих ее мицелл L_c , длина между зацеплениями l_e , размер ячейки сетки ξ_M .

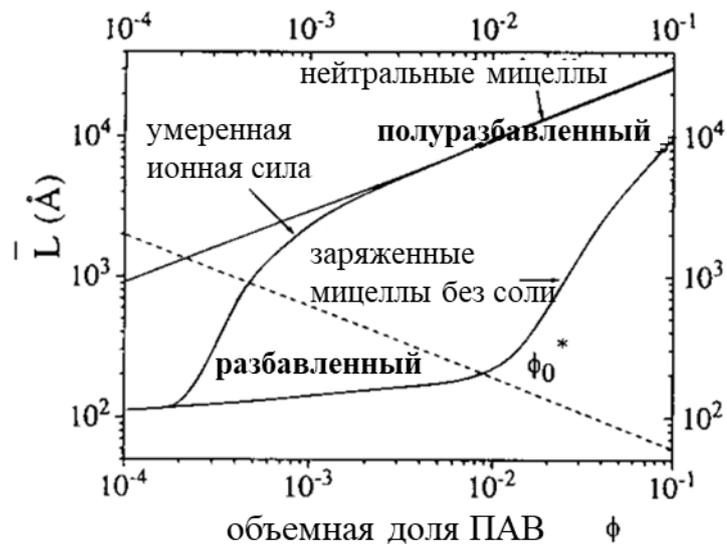


Рисунок 1.5. Зависимость длины червеобразных мицелл от концентрации ПАВ для раствора незаряженного ПАВ, заряженного ПАВ и заряженного ПАВ в присутствии соли [15].

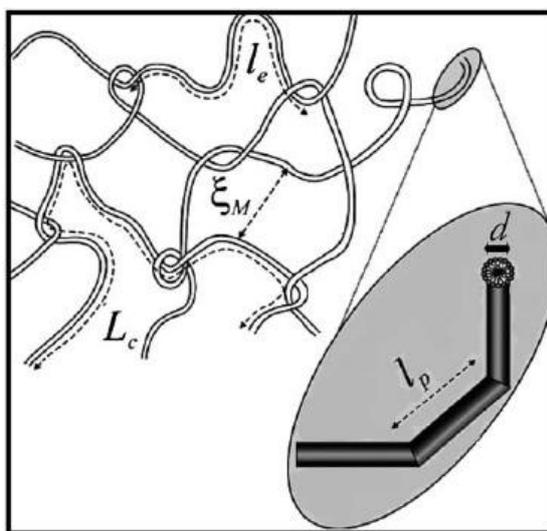


Рисунок 1.6. Схематическое изображение сетки переплетенных длинных червеобразных мицелл ПАВ [16]. L_c — контурная длина мицелл, l_e — длина между зацеплениями, которая соответствует контурной длине между двумя соседними зацеплениями, ξ_M — размер ячейки сетки, l_p — персистентная длина червеобразных мицелл.

1.3.1. Вязкоупругие растворы червеобразных мицелл

1.3.1.1. Модель Максвелла вязкоупругой жидкости

Растворы, содержащие сетку переплетенных червеобразных мицелл, проявляют ярко выраженные вязкоупругие свойства [16]. Их вязкость при нулевой скорости сдвига (максимальная ньютоновская вязкость) может быть на несколько порядков выше вязкости воды [17]. При кратковременных воздействиях такие растворы также проявляют упругие свойства. Для исследования вязкоупругости растворов червеобразных мицелл применяют реологический метод. В типичном реологическом эксперименте к образцу прикладывают механическое сдвиговое напряжение $\sigma(t)$, изменяющееся по гармоническому закону, и измеряют соответствующую деформацию $\gamma_0(t)$. Соотношение между напряжением сдвига σ и деформацией γ_0 определяется через модуль упругости $G(t)$ следующим образом:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0(t)} \quad (1.4)$$

В то же время по закону вязкого течения Ньютона:

$$\frac{\sigma}{\eta} = \frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} \quad (1.5)$$

Для описания вязкоупругости применяется модель Максвелла. В этой модели упругость моделируется пружиной, а вязкий отклик моделируется демпфером - телом, помещенным в резервуар с вязкой жидкостью (Рис. 1.7).



Рисунок 1.7. Простая Модель Максвелла вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации, в которой пружина и демпфер соединены последовательно [18].

В модели Максвелла напряжение, приложенное к пружине, σ_1 такое же, как и к демпферу σ_2 : $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$. Деформация пружины γ_1 и деформация демпфера γ_2 дают общую деформацию γ : $\gamma_1 + \gamma_2 = \gamma$. Деформация образца под действием приложенного напряжения задается следующим образом:

$$\gamma_2 = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (1.6)$$

где ω - частота приложенного напряжения сдвига. Дифференцирование γ_2 по времени дает:

$$\dot{\gamma}_2 = i\omega\gamma_0 e^{i\omega t} = i\omega\gamma_2 \quad (1.7)$$

Тогда:

$$\sigma_2 = \eta\dot{\gamma}_2 = \eta i\omega\gamma_2 = \sigma_1 \quad (1.8)$$

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 = \frac{\sigma_1}{G} + \gamma_2 = \frac{\eta i\omega\gamma_2}{G} = i\omega\tau\gamma_2 + \gamma_2 \quad (1.9)$$

Здесь вязкость выражается как $\eta = Gt_R$, где t_R - время релаксации. Для простейшей модели Максвелла отношение η/G – константа и определяет единственное в системе время релаксации t_R . Таким образом, процесс релаксации напряжений может быть записан как $\sigma \sim \sigma_0^{-\tau/t_R}$, а модуль упругости G как $G \sim G_0^{-t_R}$.

Здесь полная деформация становится комплексной переменной, следовательно, соответствующий комплексный модуль упругости G^* может быть представлен как:

$$G^* = \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{i\omega\eta}{1 + i\omega t_R} = \frac{i\omega t_R G}{1 + i\omega t_R} \quad (1.10)$$

Комплексный модуль упругости может быть записан как сумма модуля накопления G' и модуля потерь G'' следующим образом:

$$G^* = G' + iG'' \quad (1.11)$$

Таким образом, в модели Максвелла модуль накопления G' и модуль потерь G'' определяются следующими формулами:

$$G' = \frac{\omega^2 t_R^2}{1 + \omega^2 t_R^2} G_0 \quad (1.12)$$

$$G'' = \frac{\omega t_R}{1 + \omega^2 t_R^2} G_0 \quad (1.13)$$

При высокой частоте напряжения, при которой $\omega^2 t_p^2 \gg 1$, $G' \cong G_0$, т.е. образуется плато модуля накопления, и значение этого плато указывает на модуль упругости раствора. Типичная зависимость модуля накопления и модуля потерь от частоты воздействия представлена на Рис. 1.8 [19]. Здесь плато модуля накопления можно наблюдать в широком диапазоне частот. Время релаксации можно получить как обратную величину частоты точки пересечения модуля накопления и модуля потерь ω^{-1} .

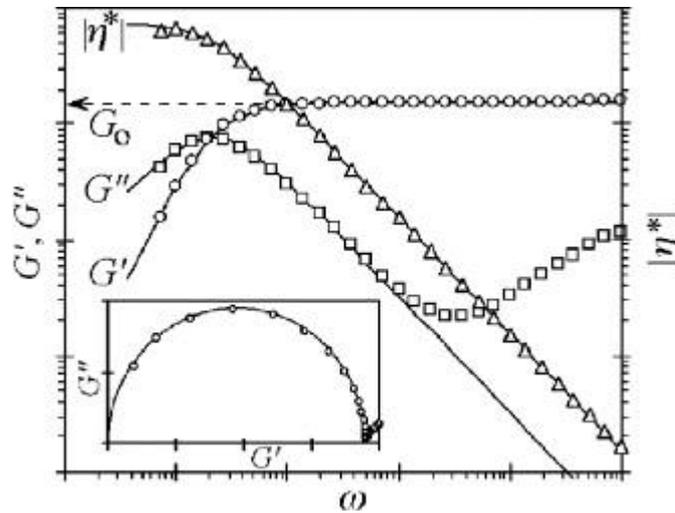


Рисунок 1.8. Типичный отклик вязкоупругого раствора червеобразных мицелл на колебательный сдвиг. G' (круги) – модуль накопления, G'' (квадраты) – модуль потерь, η^* (треугольники) – комплексная вязкость. Модуль упругости G_0 обозначен штрихом на уровне плато модуля накопления. На вставке – зависимость G'' от G' (график Коула-Коула) [19].

На Рис. 1.8 значения модуля комплексной вязкости получены по формуле $\eta^* = G^* t_R$. Однако для исследования вязкости раствора на практике чаще используются зависимости вязкости от скорости сдвига (кривые течения). Типичный вид таких зависимостей для полуразбавленного раствора червеобразных мицелл представлен на Рис. 1.9 [20]. При низкой скорости деформации

наблюдается плато. Значение вязкости на плато определяет так называемую вязкость при нулевой скорости сдвига или максимальную ньютоновскую вязкость. При более высокой скорости сдвига наблюдается падение вязкости из-за ориентации червеобразных мицелл вдоль потока. Вязкость при нулевой скорости сдвига применяется для характеристики вязкости «невозмущенного» образца.

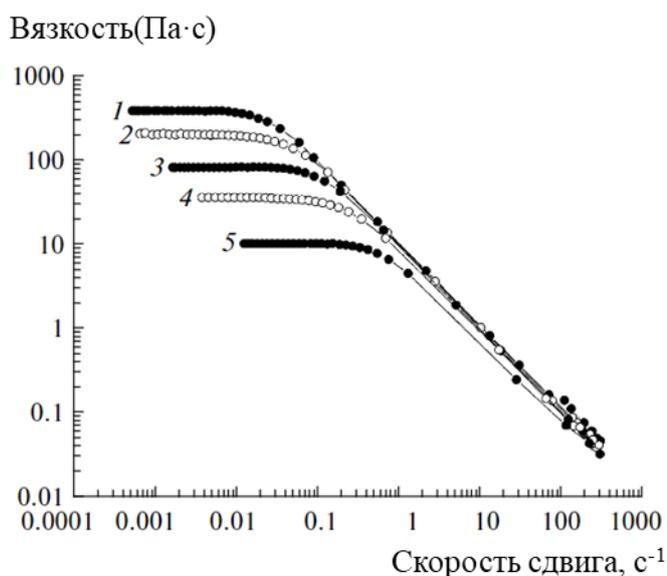


Рисунок 1.9. Зависимость вязкости от скорости сдвига для раствора червеобразных мицелл смеси цвиттерионного ПАВ олеил амидопропилбетаина и катионного ПАВ олеил амидопропилдиметиламина при 20°C (1), 25°C (2), 30°C (3), 35°C (4) и 40°C (5) [20].

1.3.1.2. Влияние концентрации ПАВ и соли

Червеобразные мицеллы как «живые полимеры» имеют сходное реологическое поведение с полуразбавленными растворами линейных полимеров [15,21,22]. Для них модуль упругости на плато G_0 имеет следующую зависимость от объемной доли ПАВ φ [12]:

$$G_0 = \rho_e k_B T \sim \varphi^{\frac{9}{4}} \quad (1.14)$$

где ρ_e - плотность переплетения сетки червеобразных мицелл, связанная с размером ячейки сетки как $\rho_e \sim \xi^{-3}$.

В то же время червеобразные мицеллы могут разрываться и вновь соединяться, что дает новый механизм, в дополнение к рептации цепей, для релаксации напряжения в сетке. Время разрыва τ_{br} зависит от контурной длины мицелл как [12]:

$$\tau_{br} = (kL_c)^{-1} \quad (1.15)$$

где k – вероятность разрыва участка мицеллы. В случае коротких червеобразных мицелл за время рептации мицелла не успевает разорваться: $\tau_{rep} \ll \tau_{br}$, и мицеллы ведут себя как обычные полимерные цепи с широким распределением по молярной массе и набором времен релаксации. Вязкость при нулевой скорости сдвига зависит от объемной доли ПАВ φ как [15]:

$$\eta_0 \sim L_c^3 \varphi^{\frac{15}{4}} \quad (1.16)$$

Средняя длина червеобразных мицелл L_c для незаряженных или сильно экранированных солью заряженных мицелл определяется выражением $L_c \sim \varphi^{1/2}$, что дает зависимость вязкости от концентрации ПАВ: $\eta_0 \sim \varphi^{5,25}$.

Для длинных червеобразных мицелл $\tau_{rep} \gg \tau_{br}$, и мицеллы ведут себя как «живые цепи», которые постоянно разрываются и рекомбинируют. Длина червеобразных мицелл усредняется из-за многочисленных обратимых разрывов в процессе рептации, в результате чего релаксация напряжения оказывается моноэкспоненциальной функцией с одним временем релаксации t_r . Оно определяется как $t_r = (\tau_{rep} \cdot \tau_{br})^{1/2}$. В этом случае реологическое поведение раствора описывается простой моделью Максвелла, а зависимость времени релаксации от объемной доли ПАВ φ определяется по формуле [15]:

$$t_r \sim L_c^3 \varphi^{\frac{3}{2}} \quad (1.17)$$

В результате для длинных червеобразных мицелл в режиме «живых цепей» вязкость при нулевой скорости сдвига η_0 зависит от объемной доли ПАВ φ как [15]:

$$\eta_0 = G_0 t_r \sim \varphi^{\frac{7}{2}} \quad (1.18)$$

Типичная зависимость вязкости η_0 от концентрации ПАВ в двойных логарифмических координатах показана на Рис. 1.10. Она получена для катионного ПАВ эруцил бис(гидроксиэтил)метиламмоний хлорида (ЭГАХ) в присутствии соли хлорида калия КСl [23] при двух разных температурах. При 20°C обнаружены два наклона, первый из которых (5,6) близок к предсказаниям теории для раствора с «неразрывными» мицеллами ($\eta_0 \sim \varphi^{5,25}$), что указывает на наличие в растворе в основном коротких червеобразных мицелл, не успевающих разорваться за время рептации. Второй наклон (3,6), наблюдающийся при более высокой концентрации ПАВ, соответствует предсказаниям теории для раствора длинных червеобразных мицелл в режиме «живых цепей» ($\eta_0 \sim \varphi^{3,5}$). Это означает, что длина мицелл растет с концентрацией ПАВ, а длинные мицеллы много раз разрываются и рекомбинируют в процессе рептации. При более высокой температуре 60°C остается только один наклон (3,5), характерный для червеобразных мицелл в режиме «живых цепей», так как нагревание способствует разрыву мицелл.

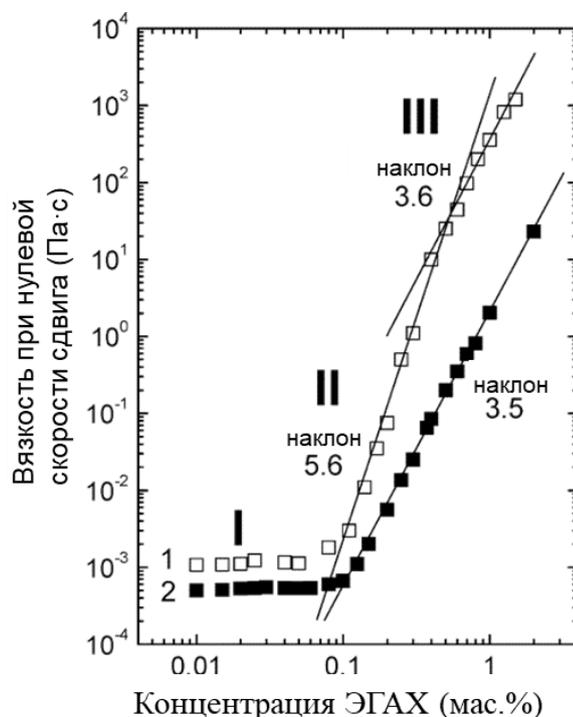


Рисунок 1.10. Концентрационные зависимости вязкости при нулевой скорости сдвига для водного раствора катионного ПАВ ЭГАХ в присутствии 3 вес.% КСl при 20°C (1) и 60° (2) [23].

Изменение режима червеобразных мицелл от «неразрывных цепей» до «живых цепей» можно видеть на зависимостях модуля потерь G'' от модуля накопления G' (графики Коула-Коула). В режиме «неразрывных цепей» эти зависимости отклоняются от полуокружности, а в режиме «живых цепей» имеют форму полуокружности, так как хорошо описываются моделью Максвелла с одним временем релаксации в полном соответствии с теоретическими предсказаниями. Такой переход виден на Рис. 1.11 для растворов катионного ПАВ ЭГАХ с разной концентрацией добавленной соли KCl. При низкой концентрации соли, когда мицеллы короткие, наблюдается отклонение от полуокружности (и, соответственно, от модели Максвелла с одним временем релаксации). При высокой концентрации соли (0,26М KCl) кривые Коула-Коула приближаются к идеальной полуокружности, характерной для червеобразных мицелл в режиме «живых цепей», так как ослабление электростатического отталкивания приводит к образованию длинных мицелл, для которых время жизни становится меньше времени рептации.

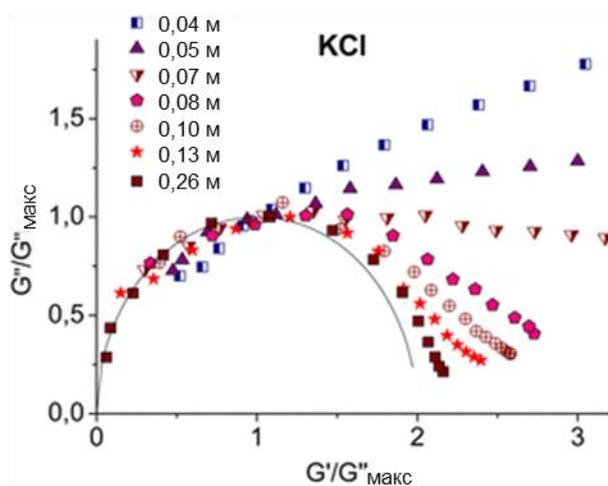


Рисунок 1.11. Нормированные зависимости модуля потерь G'' от модуля накопления G' для растворов катионного ПАВ ЭГАХ в присутствии разных концентраций соли KCl [17].

Изменение структуры мицелл при добавлении соли изучали методом МУРН. В раствор ПАВ докозил(триметил)азаний хлорида (docosyl(trimethyl)azanium chloride) добавляли NaCl.

Полученные кривые рассеяния МУРН показаны на Рис. 1.12 [24] Видно, что в присутствии соли в области низких векторов рассеяния q зависимость $I(q)$ имеет вид $I \sim q^{-1}$, что соответствует локальной цилиндрической структуре червеобразных мицелл. В то же время раствор без соли не показывает этой зависимости из-за присутствия сферических мицелл. Также появляется структурный пик из-за электростатического отталкивания одноименно заряженных мицелл [24].

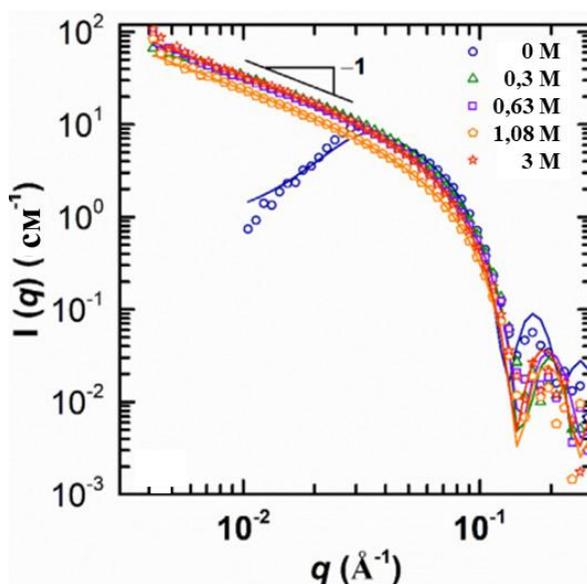


Рисунок 1.12. Кривые рассеяния МУРН для 30 мМ раствора докозил(триметил)азаний хлорида с разным содержанием соли NaCl: 0 М (синие круги), 0,3 М (зеленые треугольники), 0,63 М (фиолетовые квадраты), 1,08 М (оранжевые пятиугольники), 3 М (красные звезды) [24].

Заметим, что длинные червеобразные мицеллы могут быть не только линейными, но и разветвленными. Обычно разветвления образуются при высокой концентрации соли, когда электростатическое отталкивание между головными группами сильно экранировано и позволяет им сблизиться друг с другом в точке разветвления. Однако в большинстве случаев разветвленных червеобразных мицелл количество точек ветвления невелико и большая часть молекул ПАВ по-прежнему образует цилиндрические мицеллы, благодаря чему на кривых МУРН по-прежнему наблюдается степенная зависимость q^{-1} в области низких векторов рассеяния q [24]. В

теоретических работах описывают геометрию точки ветвления как Y-образную структуру (Рис. 1.12), в которой три цилиндрические мицеллы соединяются вместе, а треугольная структура в центре имеет бислойную плоскую структуру [25].

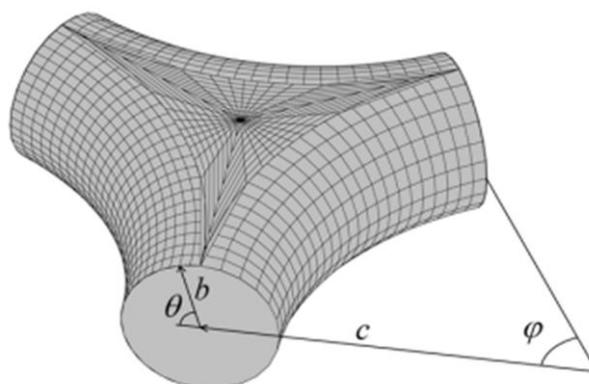


Рисунок 1.13. Модель точки разветвления, в которой сходятся три цилиндрические мицеллы [25].

Влияние разветвлений на реологические свойства растворов ПАВ было, в частности, изучено Квятковским на примере анионного ПАВ олеата калия [26]. Показано (Рис. 1.14), что с ростом количества разветвлений, вызванным добавлением высокой концентрации соли, вязкость уменьшается, но при этом модуль упругости на плато остается неизменным, поскольку он зависит только от плотности мицеллярной сетки по следующему соотношению [19] :

$$G_0 \sim \rho = \frac{kT}{\xi^3} \quad (1.19)$$

Точки разветвления могут свободно скользить вдоль червеобразных мицелл, что приводит к дополнительному механизму релаксации и уменьшению вязкости. В результате разветвления ускоряют процесс релаксации в сетке червеобразных мицелл и уменьшают вязкость растворов ПАВ. Хотя точки разветвления ведут себя как сшивки в мицеллярной сетке, они заменяют точки переплетения, в результате плотность мицеллярной сетки в условиях этих экспериментов практически не изменяется.

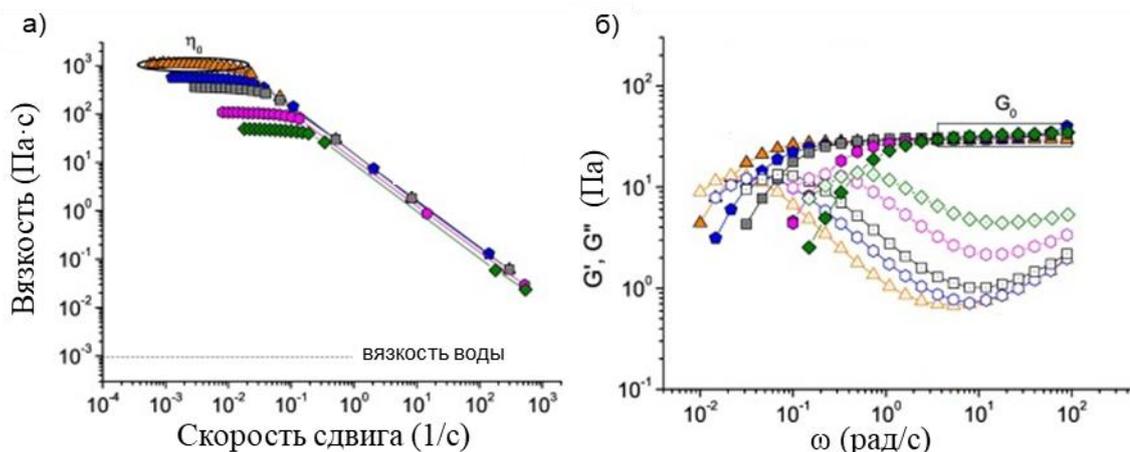


Рисунок 1.14. Зависимости вязкости от скорости сдвига (а) и частотные зависимости модуля накопления и модуля потерь (б) для 0,094М водных растворов олеата калия при разных концентрациях добавленной соли KCl: 0,67М (треугольники), 0,71М (пятиугольники), 0,80М (квадраты), 0,94М (шестиугольники), 1,07М (ромбы) при pH 11 [26]. Пунктирная линия соответствует вязкости воды.

Таким образом, концентрация ПАВ и присутствие соли существенно влияют на структуру мицелл и реологические свойства. Увеличение количества ПАВ приводит к росту длины мицелл и изменению времени жизни и времени рептации, что отражается на закономерностях изменения вязкости, модуля упругости и времени релаксации растворов. Добавление соли экранирует взаимодействие между головными группами молекул ПАВ на поверхности мицелл и может приводить к образованию разветвленных мицелл [27], что ускоряет релаксацию в сетке и уменьшает вязкость.

1.4. Везикулы и перфорированные везикулы

1.4.1 Везикулы

Везикулы в растворе ПАВ образуются при $1/2 < \text{ПМУ} < 1$. Они имеют сферическую полую структуру с бислоем ПАВ на поверхности (Рис. 1.15) [28]. В зависимости от количества бислоев

везикулы делят на однослойные, состоящие только из одного бислоя, и многослойные (MLV), состоящие из нескольких бислоев (Рис. 1.15). Однослойные везикулы в зависимости от их размера подразделяются на (1) малые однослойные везикулы (SUV) с радиусом примерно 4 – 20 нм, (2) большие однослойные везикулы (LUV) с радиусом 50 нм – 10 мкм и (3) гигантские однослойные везикулы (GUV) с радиусом более 10 мкм. Имеются также олиговезикулярные везикулы (OVV), включающие в себя небольшие неконцентрические везикулы внутри более крупной (Рис. 1.15) [29].

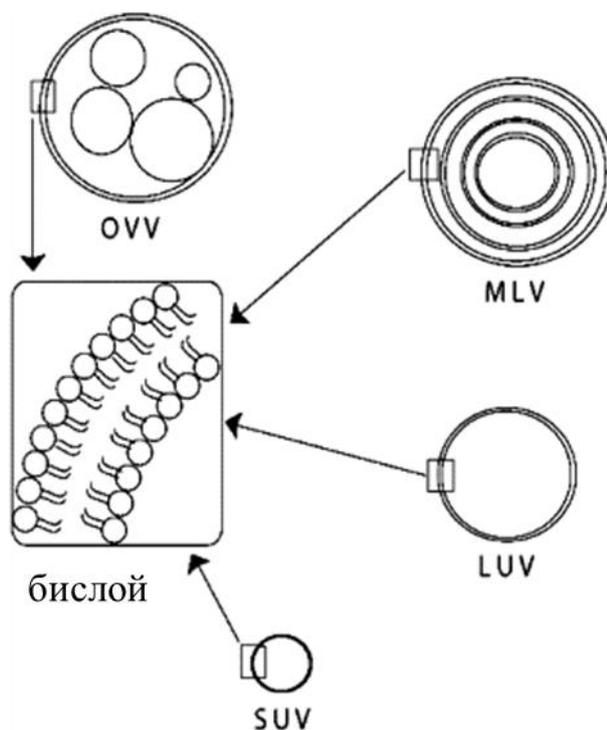


Рисунок 1.15. Схематическое представление строения везикул в зависимости от размера, формы и количества бислоев: SUV – малая однослойная везикула, LUV – большая однослойная везикула, MLV – многослойная везикула, OVV – олиговезикулярная везикула [29].

Для исследования структуры везикул широко используется крио-ЭМ. Типичные изображения везикул, полученные с ее помощью, представлены на Рис. 1.16 [30,31]. Изображения показывают сечение везикул, темные края круга представляют собой замкнутый бислой.

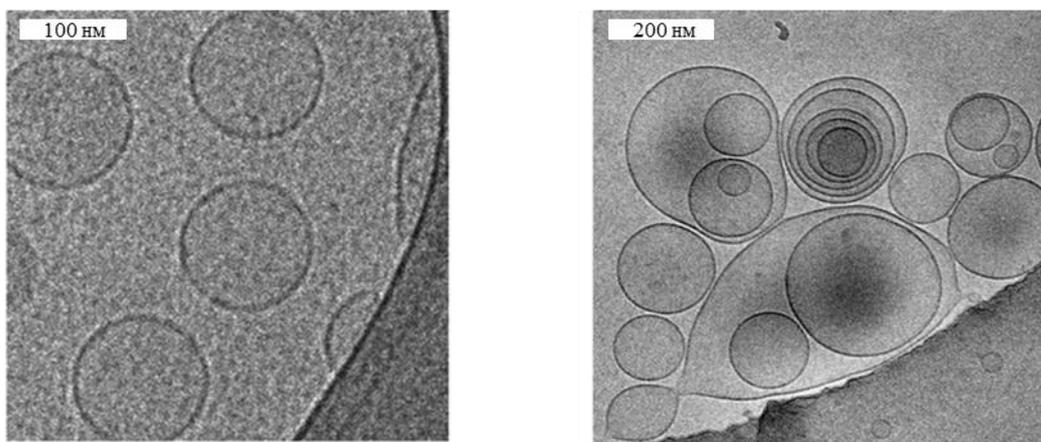


Рисунок 1.16. Изображения везикул, полученные с помощью крио-ЭМ. Слева: большие однослойные везикулы [30]. Справа: сосуществование крупных однослойных везикул, многослойных везикул и олиговезикулярных везикул [31].

Полая структура везикулы дает возможность значительно увеличить содержание растворителя в агрегате. В результате объемная доля везикул φ_v , включая содержащуюся в их полости воду, существенно больше, чем объемная доля ПАВ φ_s : $\varphi_v > \varphi_s$ [32]. Вязкость разбавленной дисперсии, в которой объемная доля везикул φ_v мала, невысокая и соответствует уравнению вязкости Эйнштейна:

$$\eta = 1 + 2.5\varphi \quad (1.20)$$

Однако по мере увеличения концентрации везикулы достигают полуразбавленной области. Полуразбавленные дисперсии, в которых везикулы расположены близко друг к другу, обладают вязкоупругостью [33]. Вязкость таких дисперсий может более, чем на 7 порядков, превышать вязкость воды.

МУРН также широко используется для исследования дисперсий везикул. Типичные для дисперсий везикул кривые МУРН показаны на Рис. 1.17 [34]. В разбавленной дисперсии, в которой отсутствует взаимодействие между везикулами, интенсивность $I(q)$ определяется форм-фактором $P(q)$ однослойных везикул. Форм-фактор везикулы радиуса R с толщиной бислоя t $P(q)$ должен соответствовать уравнению следующего вида:

$$P(q) = (\Delta\rho)^2(4nR)^2 \frac{t^2}{q^2} \sin^2(qR) \quad (1.21)$$

где $(\Delta\rho)^2$ - контраст рассеяния. Таким образом, согласно уравнению (1.21), зависимость $I(q)$ должна иметь степенной наклон q^{-2} в области низких векторов рассеяния q . Как видно из экспериментальных данных, представленных на Рис. 1.17, кривые МУРН для дисперсии однослойных везикул (красные символы) действительно следуют степенному наклону q^{-2} в области низких q .

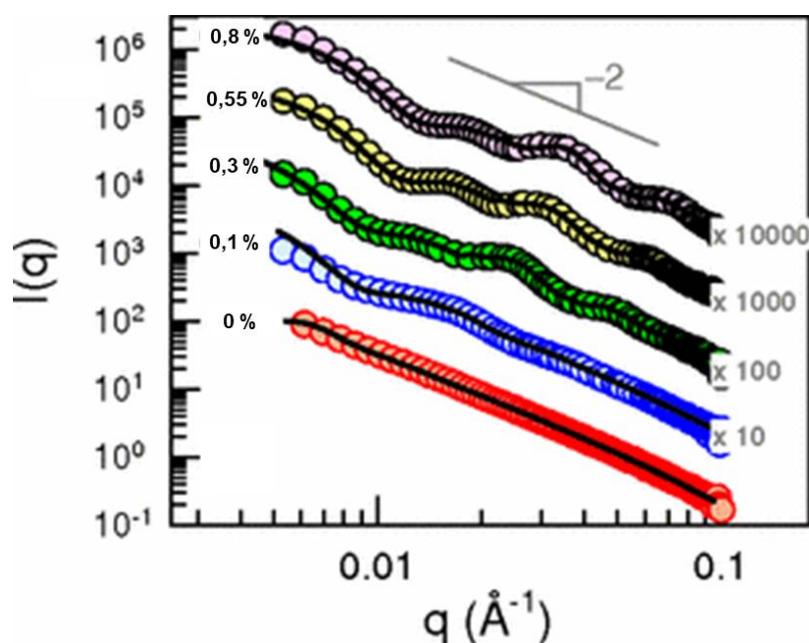


Рисунок 1.17. Кривые МУРН для дисперсий, содержащих везикулы ПАВ и гидрофобно модифицированный хитозан при разных концентрациях полимера, указанных на Рисунке. Однослойные везикулы образованы смесью катионного ПАВ тозилата цетилтриметиламмония и анионного ПАВ додецилбензолсульфоната натрия с массовым соотношением 70/30 (общая концентрация ПАВ 0,5 мас.%) [34].

1.4.2. Перфорированные везикулы

Описанные выше везикулы имеют гладкий двойной слой ПАВ на поверхности. Однако при некоторых условиях везикулы могут быть перфорированными, т.е. на их поверхности можно наблюдать поры в бислое (Рис. 1.18). Такой вид везикул называют стоматосомами [35].

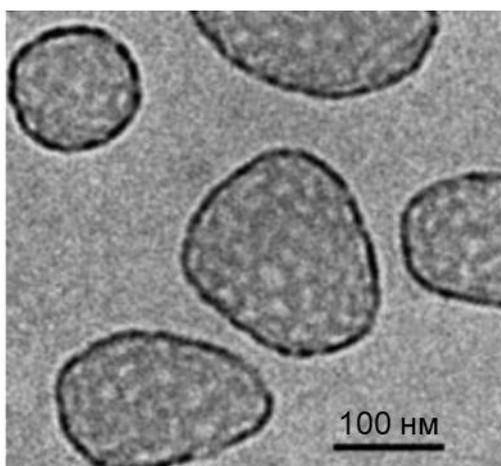


Рисунок 1.18. Перфорированные везикулы (стоматосомы), образованные в растворе смеси катионного ПАВ додецилтриметиламминий бромида C12TAB и анионного ПАВ ДСН с долей C12TAB 0,356 и общей концентрацией ПАВ 30 мМ [35,36].

Везикулы и стоматосомы обладают значительным потенциалом для медицинского применения [37–39]. Везикулы имеют сходные морфологические характеристики с двухслойной мембраной клетки и обладают хорошей биосовместимостью. Их можно использовать для моделирования процесса формирования клеточной мембраны, а также в качестве капсул для доставки лекарств [40]. А пористые стоматосомы, в которых можно контролировать открытие пор, могут быть чрезвычайно полезны для контролируемого выделения веществ, так как инкапсулированные вещества могут выходить из везикулы при увеличении размера пор [37]. Было предсказано [41], что перфорированные везикулы могут образоваться при изменении параметра упаковки молекул как промежуточное состояние между разветвленными

червеобразными мицеллами и везикулами, но экспериментально данный переход не был обнаружен.

1.5. Совместные сетки червеобразных мицелл и наночастиц

1.5.1. Взаимодействие мицелл с неорганическими частицами

Одним из современных способов модификации свойств растворов червеобразных мицелл ПАВ является добавление неорганических наночастиц. Молекулы ПАВ могут взаимодействовать с разными типами наночастиц, адсорбируясь на их поверхности и образуя там мицеллоподобные агрегаты. Структура этих агрегатов зависит от характера взаимодействия между ПАВ и наночастицами. Если головные группы ПАВ имеют заряды, противоположные заряду поверхности наночастиц, то ионы ПАВ могут адсорбироваться на частицах благодаря электростатическим силам. После этого формируется второй слой, чтобы избежать контакта гидрофобных хвостов ПАВ с водой. В результате вокруг частиц образуются бислои ПАВ [42] (Рис. 1.19). Если головные группы ПАВ имеют такой же знак заряда, как и поверхность

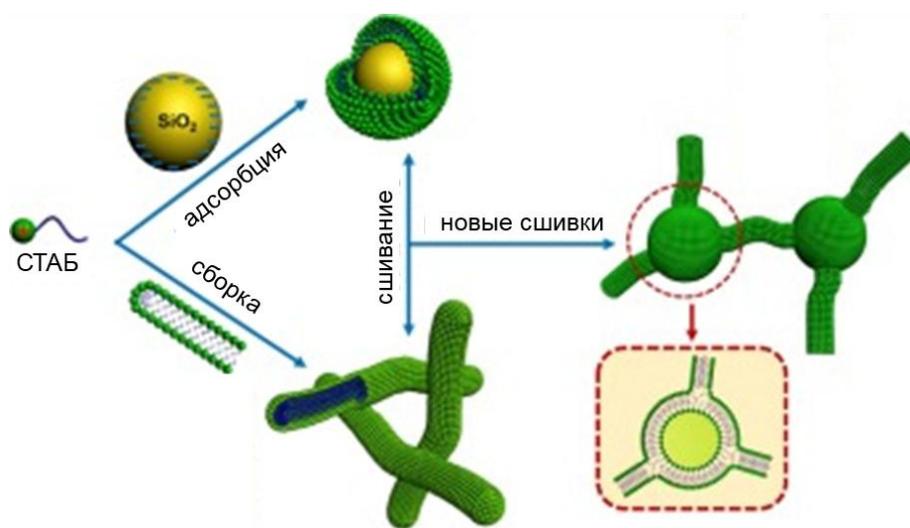


Рисунок 1.19. Схема адсорбции катионного ПАВ на противоположно заряженную поверхность неорганической наночастицы диоксида кремния и образование физических сшивок с мицеллами [42].

наночастиц, то ионы ПАВ тоже могут адсорбироваться на поверхности наночастиц, но за счет гидрофобных взаимодействий. В результате гидрофобные хвосты молекул располагаются на поверхности частиц, а полярные головные группы оказываются экспонированными в воду. В этом случае обычно на поверхности частиц образуются отдельные полумицеллы (hemimicelles) [43].

Что касается взаимодействия червеобразных мицелл ПАВ с наночастицами, адсорбированными ПАВ, то, согласно литературным данным [44], оно происходит за счет присоединения наименее выгодных частей мицелл (торцов) к ПАВ на поверхности мицеллы. Когда наночастицы имеют малый размер, сравнимый с диаметром мицелл, к ним одновременно могут прикрепляться только две мицеллы, что приводит к удлинению мицелл. Когда наночастицы имеют размер, намного превышающий диаметр мицелл, то несколько мицелл могут присоединяться к одной наночастице одновременно [44]. Такие наночастицы играют роль многофункциональных сшивок. Стабильность этих сшивок была изучена с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики [45]. Оценена энергия образования сшивки мицелла-наночастица для случая стержнеобразных мицелл катионного ПАВ хлорида цетилтриметиламмония (ЦТАХ) и двух наночастиц, имеющих одинаковый размер, но разный знак заряда поверхности. В такой системе одна наночастица будет взаимодействовать с мицеллами посредством электростатического взаимодействия, а другая – посредством гидрофобного взаимодействия. В первом случае энергия образования сшивки мицелла-наночастица оказалась равной 1050 кДж/моль, а во втором случае - около 565 кДж/моль. Таким образом, в обоих случаях сшивки мицелла-наночастица должны быть стабильными при тепловых флуктуациях. Кроме того, в работе [45] промоделирована ситуация, когда несколько мицелл соединяются с одними и теми же наночастицами. Показано, что в отличие от подвижных точек разветвления в червеобразных мицеллах, сшивка мицеллы с частицей оказывается неподвижной. Таким образом, наночастицы могут увеличивать значения реологических свойств за счет сшивания сетки или эффективного удлинения мицелл.

Хельгесон исследовал дисперсии положительно заряженных наночастиц кремния (диаметр 30 нм) в растворе червеобразных мицелл катионного ПАВ бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) [46]. Поскольку ПАВ и наночастицы были одноименно заряжены, то можно было ожидать, что адсорбция ПАВ на наночастицах должна происходить посредством гидрофобных взаимодействий. Показано, что с наночастицами взаимодействуют торцевые части червеобразных мицелл, так как являются наименее энергетически выгодными частями мицелл. Связывание червеобразных мицелл с наночастицами было подтверждено методом крио-ЭМ (Рис. 1.20а). Поскольку диаметр наночастиц (30 нм) был больше диаметра поперечного сечения червеобразных мицелл, то несколько червеобразных мицелл могли прикрепляться к одной наночастице. Согласно полученным данным, в среднем к одной наночастице присоединялись три мицеллы.

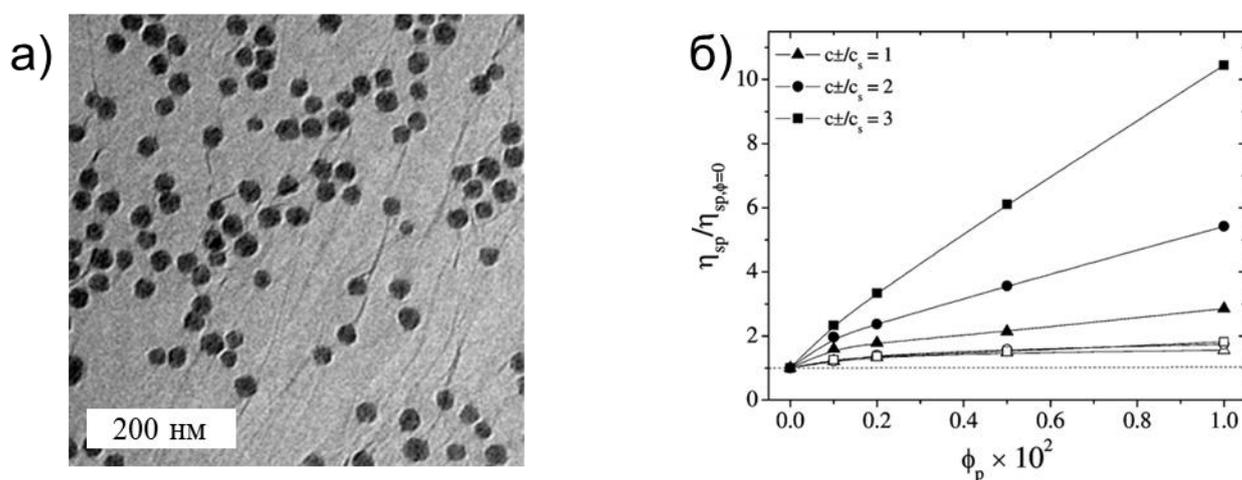


Рисунок 1.20. а) Крио-ЭМ изображение раствора червеобразных мицелл (40 мМ ЦТАБ, 120 мМ NaNO_3) с наночастицами диоксида кремния (объемная доля наночастиц $\phi_p = 0,005$) при 25°C. б) Зависимости удельной вязкости, нормированной на значение вязкости для раствора без частиц, от концентрации наночастиц для 40 мМ раствора ЦТАБ с разной концентрацией соли. c_{\pm}/c_s - мольное соотношение между солью и ПАВ. $c_{\pm}/c_s=1$ (треугольники), $c_{\pm}/c_s=2$ (круги), $c_{\pm}/c_s=3$ (квадраты). Пустые символы обозначают растворы ПАВ ниже концентрации образования сетки зацеплений мицелл [46]

Зависимость вязкости от концентрации наночастиц представлена на Рис. 1.206. Видно, что в разбавленном растворе мицелл наночастицы практически не влияют на вязкость, по-видимому, из-за того, что мицеллы слишком короткие, чтобы соединяться друг с другом. Однако в полуразбавленном растворе мицелл вязкость заметно растет с увеличением концентрации наночастиц, что подтверждает предположение о том, что наночастицы могут эффективно удлинять червеобразные мицеллы. При максимальной объемной доле наночастиц $\phi = 0,01$ вязкость возростала в 10 раз.

Были изучены червеобразные мицеллы анионного ПАВ на основе алкилсульфоната натрия (MES) с пироэлектрическими наночастицами титаната бария ($BaTiO_3$) (Рис. 1.21) [47]. Показано, что введенные наночастицы вызывают повышение вязкости при нагревании (хотя вязкость раствора без наночастиц падает при повышении температуры). Это происходит из-за того, что пироэлектрические наночастицы титаната бария при нагревании приобретают более высокий поверхностный заряд за счет спонтанной поляризации, что приводит к более сильному взаимодействию наночастиц и ПАВ. Кроме того, при нагревании мицеллы становятся короче, а, значит, увеличивается количество их торцевых частей, ответственных за взаимодействие с наночастицами. Большое количество связей между червеобразными мицеллами и наночастицами приводит к образованию более плотной сетки и, соответственно, к повышению вязкости раствора.

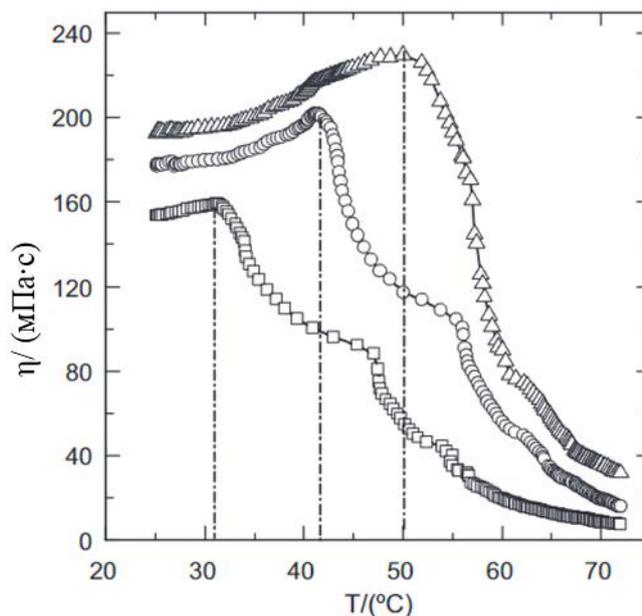


Рисунок 1.21. Зависимость вязкости от температуры для 4 вес.%-ных растворов анионного ПАВ MES с наночастицами титаната бария разной концентрации: 0 вес.% (квадраты), 0,3 вес.% (круги), 0,6 вес.% (треугольники). Скорость сдвига была зафиксирована на значении 170 с^{-1} .

1.5.2. Взаимодействие мицелл с органическими частицами

В отличие от неорганических наночастиц, органические наночастицы обладают рядом преимуществ: они биоразлагаемы, биосовместимы, нетоксичны и могут быть получены из возобновляемых источников. Чаще всего используют нанокристаллы и нанофибриллы целлюлозы. Целлюлоза — это полисахарид, основной структурный компонент клеточных стенок растений. Это самый распространённый на Земле природный полимер [48]. Доказано, что целлюлоза и ее производные нетоксичны для человека. Целлюлоза имеет значительное количество функциональных групп, что обеспечивает возможность ее модификации, а также взаимодействие с червеобразными мицеллами ПАВ.

Исследовано взаимодействие червеобразных мицелл ПАВ и нанокристаллов целлюлозы (НКЦ) [49] с использованием мицелл из смеси катионного ПАВ ЦТАБ (80 мМ) и анионного ПАВ биологического происхождения — натриевой соли N-цетилмалеимидпимаровой кислоты

(СМРА2Na) (15 мМ). НКЦ имели диаметр 5–15 нм и длину 150–250 нм. Показано, что раствор червеобразных мицелл с небольшим количеством НКЦ обладает более высокими значениями реологических параметров (вязкости при нулевой скорости сдвига, времени релаксации и модуля накопления на плато), чем раствор без НКЦ. Это объяснено формированием сетчатой структуры, в которой НКЦ играют роль сшивок между червеобразными мицеллами, взаимодействуя с ними как за счет электростатических взаимодействий, так и за счет водородных связей [49]. Когда концентрация НКЦ достигает 0,5 вес.%, модуль упругости G' становится выше модуля потерь G'' во всем диапазоне частот (Рис. 1.22). Это указывает на то, что растворы превращаются в гидрогели. Более того, обнаружено, что при нагревании модуль накопления гидрогеля возрастает, что является неожиданным, так как модуль накопления раствора переплетенных червеобразных мицелл без НКЦ обычно уменьшается, так как мицеллы становятся короче. Авторы объясняют наблюдаемый эффект тем, что с повышением температуры десорбция ионов приводит к более сильному электростатическому взаимодействию между НКЦ и червеобразными мицеллами.

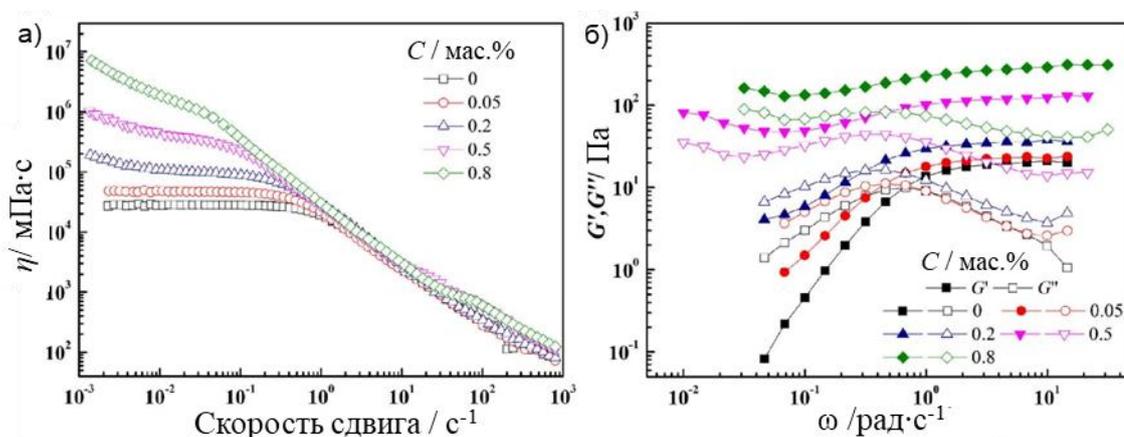


Рисунок 1.22. (а) Кривые течения и (б) частотные зависимости модуля накопления и модуля потерь системы катионное ПАВ ЦТАБ (80 мМ) / анионное ПАВ СМРА2Na (15 мМ) / НКЦ при разных концентрациях НКЦ: 0 вес.% (квадраты), 0,05 вес.% (круги), 0,2 вес.% (треугольники), 0,5 вес.% (перевернутые треугольники), 0,8 вес.% (ромбы).

1.6. Полимерные нанокристаллы хитина

Хитин, поли (β -(1 \rightarrow 4)-N-ацетил-D-глюкозамин), является вторым по распространенности природным биополимером после целлюлозы [50]. Это полисахарид, который образует структурные компоненты экзоскелета членистоногих или клеточных стенок грибов и дрожжей [51]. Основными коммерческими источниками хитина являются панцири крабов и креветок [52]. Для выделения хитина из исходного материала обычно применяют кислотную обработку для растворения карбоната кальция, затем удаляют белки путем щелочной экстракции [53]. В итоге получают фибриллы хитина, состоящие из кристаллических и аморфных фрагментов (Рис. 1.23). Кристаллические фрагменты могут быть в трёх различных полиморфных модификациях: α -, β - и γ -хитин (Рис. 1.23). Эти формы отличаются друг от друга своей пространственной структурой и определяются природным источником хитина. Кристаллы стабилизируются за счет многочисленных водородных связей.

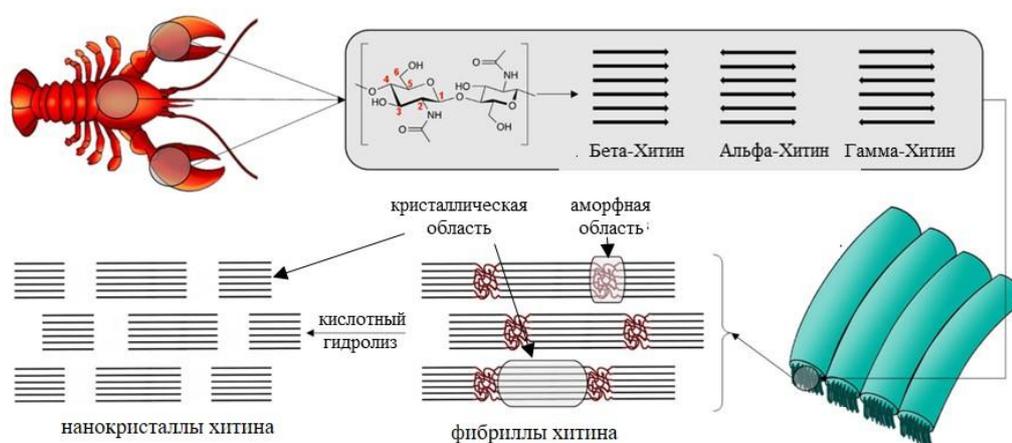


Рисунок 1.23. Схематическое представление структуры фибрилл и нанокристаллов хитина [53].

Для отделения кристаллической фазы применяют кислотный гидролиз β -1,4-гликозидных связей (Рис. 1.24), который позволяет эффективно разрушать аморфную фазу нановолокон хитина, сохраняя фрагменты кристаллической фазы - нанокристаллы хитина. Для выделения

нанокристаллов чаще всего используют минеральные кислоты (серную H_2SO_4 или соляную HCl) [53]. После реакции суспензию несколько раз центрифугируют и для удаления кислоты проводят диализ суспензии в деионизированной воде. Для улучшения диспергирования нанокристаллов в суспензии используют ультразвуковую обработку. На Рис. 1.25 представлено типичное изображение нанокристаллов хитина, полученных, как описано выше. На нем можно видеть как одиночные нанокристаллы, так и их агрегаты. Одиночные нанокристаллы хитина обычно имеют диаметр от 2 до 10 нм и длину около 300 нм.

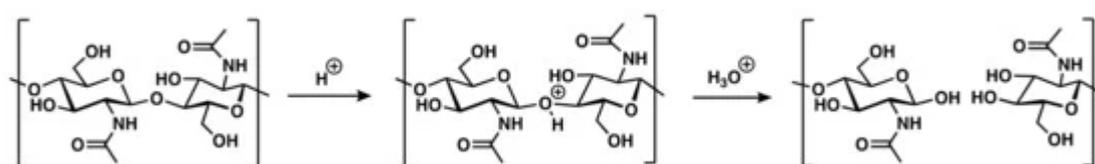


Рисунок 1.24. Реакция гидролиза β -1,4-гликозидных связей хитина [53].

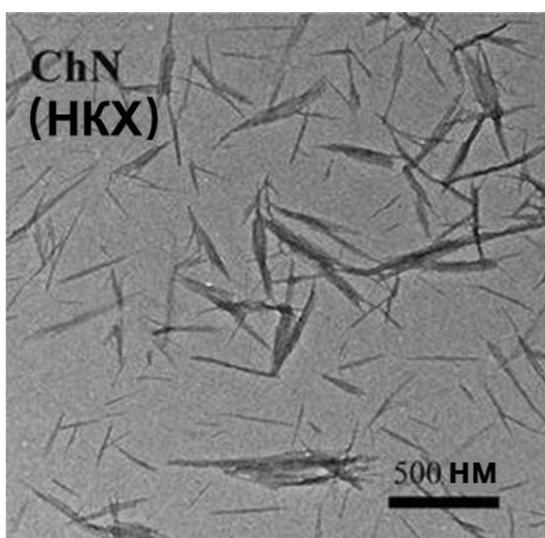


Рисунок 1.25. Изображение нанокристаллов хитина, полученное с помощью электронной микроскопии [54].

Поверхность нанокристаллов хитина можно модифицировать, например, деацетилированием. Это увеличивает количество аминогрупп на поверхности нанокристаллов, которые могут быть протонированы в кислой среде, что создаст на поверхности нанокристаллов положительно

заряженные группы. Отметим, что для природного хитина типичная степень деацетилирования составляет 0,1. Производное хитина со степенью деацетилирования выше 0,65 называют хитозаном [55]. Введение заряженных групп на поверхность может улучшить диспергирование нанокристаллов в водных растворах.

Нанокристаллы хитина могут образовывать перколяционные сетки [56–58]. Этому способствует уменьшение электростатического отталкивания между нанокристаллами, например, при увеличении ионной силы, экранирующей электростатические взаимодействия, или при увеличении pH, уменьшающего содержание заряженных групп на поверхности нанокристаллов. Образование перколяционной сетки приводит к увеличению вязкости и модуля накопления (Рис. 1.26а,б) суспензии нанокристаллов в воде.

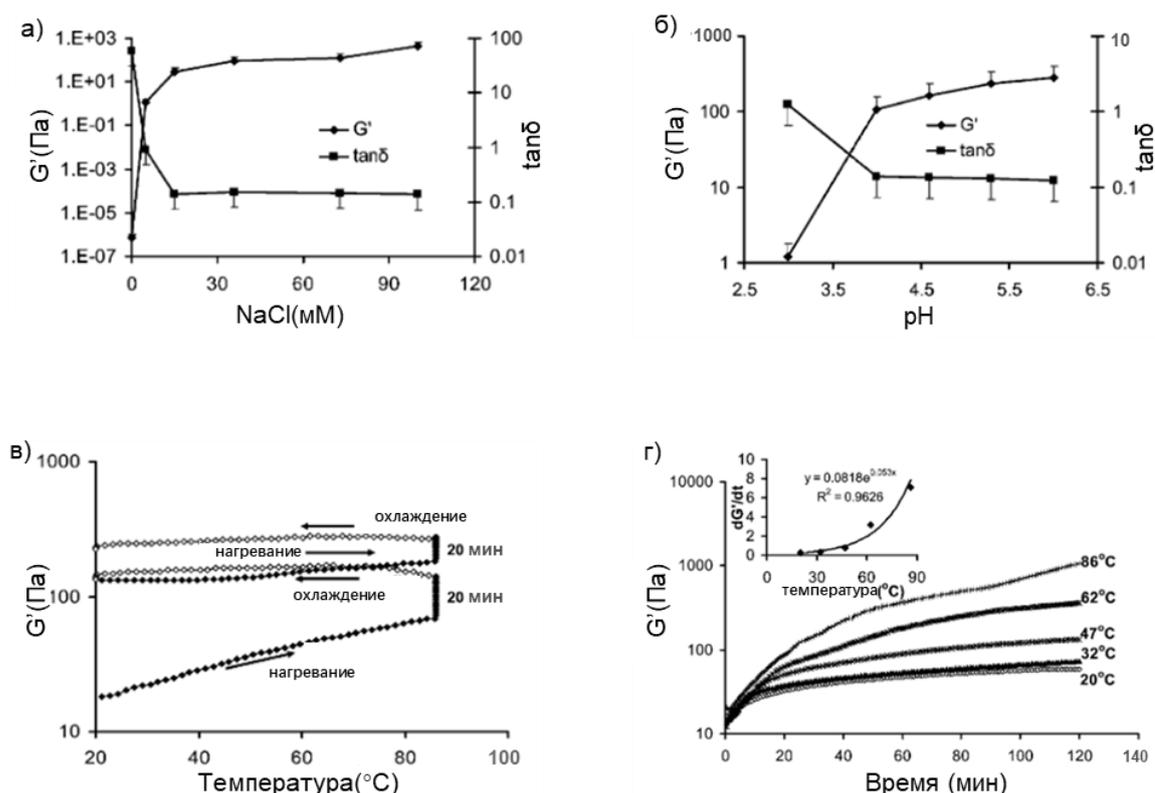


Рисунок 1.26. Изменение модуля упругости G' и $\tan \delta$ (G'/G'') в зависимости от концентрации соли (а) и pH (б) для водной суспензии, содержащей 1,8 вес.% нанокристаллов хитина. в) Изменение модуля упругости G' в зависимости от температуры суспензии с 3,6 вес.%

нанокристаллов хитина. г) Увеличение модуля упругости G' со временем при различных температурах суспензии с 3,6 вес.% нанокристаллов хитина [57].

Нанокристаллы хитина обладают ценными свойствами, такими как биоразлагаемость, биосовместимость, превосходная термомеханическая стабильность. Это делает их востребованными в различных отраслях, включая фармацевтику, электротехнику, электронику и нефтегазовую промышленность [59–61]. Они перспективны для разработки экологических технологий, которые бережно относятся к окружающей среде [56,62].

Нанокристаллы хитина особенно интересны в качестве армирующего наполнителя для полимерных систем [63,64]. Показано, что добавление нанокристаллов хитина к растворам таких полисахаридов, как гуаровая камедь, ксантан и κ -каррагинан, приводит к образованию геля, прочность которого увеличивается при увеличении концентрации нанокристаллов [65]. Более того, нагревание вызывает дальнейшее повышение модуля упругости (Рис. 1.26в,г). Это повышение было необратимым при охлаждении смесей. По мнению авторов [65], образование геля происходит в результате разделения фаз, обусловленного эффектами исключённого объёма в случае незаряженных полисахаридов (гуаровая камедь) и электростатическими взаимодействиями в случае противоположно заряженных полисахаридов (ксантан и κ -каррагинан). В то же время добавление нанокристаллов хитина к таким полисахаридам, как пуллулан или хитозан, не приводит к значительным изменениям реологических свойств. Это авторы объяснили отсутствием фазового разделения из-за гибкости пуллулана и близости химического состава хитозана к составу нанокристаллов хитина [65].

Таким образом, было показано, что суспензии нанокристаллов хитина с полимерами обладают устойчивостью к нагреванию. Насколько нам известно, суспензии нанокристаллов хитина и полимероподобных червеобразных мицелл в литературе не исследованы.

Постановка задач

В литературном обзоре показано, что молекулы ПАВ могут образовать в водном растворе полимероподобные мицеллярные цепи – червеобразные мицеллы, которые описываются как «живые цепи», обратимо разрывающиеся и придающие растворам вязкоупругие свойства за счет образования сетки топологических зацеплений. В отличие от полимерных цепей, агрегаты ПАВ изменяют форму и размеры при изменении состава раствора, что делает вязкоупругие свойства растворов стимул-чувствительными. Поэтому они широко используются как «умные» загустители в бытовой химии и технологиях увеличения нефтеотдачи.

В литературе описаны переходы между некоторыми основными формами агрегатов. В частности, подробно описаны переходы от сферических мицелл к червеобразным, и имеются отдельные работы по исследованию перехода от червеобразных мицелл к везикулам. В связи с этим актуальной задачей является обнаружение и исследование насыщенных сеток и перфорированных везикул, которые, согласно литературе, должны формироваться при промежуточных условиях при переходе от червеобразных мицелл к везикулам. Такие формы агрегатов перспективны для технологий очистки воды и для контролируемого высвобождения веществ. Ранее ни для одного ПАВ или их смеси не была изучена серия структурных переходов линейные червеобразные мицеллы → разветвленные червеобразные мицеллы → насыщенные мицеллярные сетки → перфорированные везикулы (стоматосомы) → везикулы, предсказанная теоретически [41]. Остается много открытых вопросов об условиях формирования таких агрегатов ПАВ, как насыщенные сетки и перфорированные везикулы, и их структуре.

Другое актуальное направление – создание двухкомпонентных сеток червеобразных мицелл и органических полимерных частиц. Ранее было показано, что неорганические наночастицы способны встраиваться в сетку червеобразных мицелл ПАВ в качестве физических сшивок, модифицировать вязкоупругие свойства растворов и придавать им функциональные свойства. Но практически нерешенной остается задача создания физических сеток мицелл, устойчивых к

нагреванию. Червеобразные мицеллы становятся короче при нагревании, поэтому растворы теряют вязкоупругие свойства, что ограничивает их применение во многих отраслях промышленности. Перспективным представляется введение в растворы червеобразных мицелл органических наночастиц (например, нанокристаллов хитина), которые образуют перколяционные сетки, укрепляющиеся при нагревании [49].

В итоге в диссертационной работе была поставлена следующая цель:

- исследовать реологические свойства и структурные переходы полимероподобных червеобразных мицелл в смесях ПАВ при постепенном изменении параметра молекулярной упаковки,
- модифицировать реологические свойства червеобразных мицелл ПАВ путем добавления полимерных нанокристаллов хитина и изучить влияние температуры на совместные сетки.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы

ПАВ ОАПА (чистота $\geq 99\%$) было любезно предоставлено НИИПАВ (Россия) и использовалось без дополнительной очистки. Цвиттерионное ПАВ ОАПБ было предоставлено НИИПАВ (Россия) в виде раствора, содержащего 29,0 вес.% ОАПБ, 0,5 вес.% ОАПА, 4,0 вес.% хлорида натрия (эквимольное отношение к ОАПБ), 17,0 вес.% изопропанола и 49,5 вес.% воды. Растворители удаляли лиофильной сушкой. Отсутствие изопропанола было подтверждено с помощью ^1H ЯМР. Полученный высушенный материал содержал 86,57 вес.% ОАПБ, 1,49 вес.% ОАПА и 11,94 вес.% хлорида натрия. ПАВ ОАПА является сопутствующим ПАВ для цвиттерионного ПАВ ОАПБ, они имеют одинаковые гидрофобные группы, как показано на Рис. 2.1. ПАВ ОАПА при pH 11 представляет собой незаряженное ПАВ (с незаряженной аминогруппой), при pH 5 - катионное ПАВ с заряженной аминогруппой.

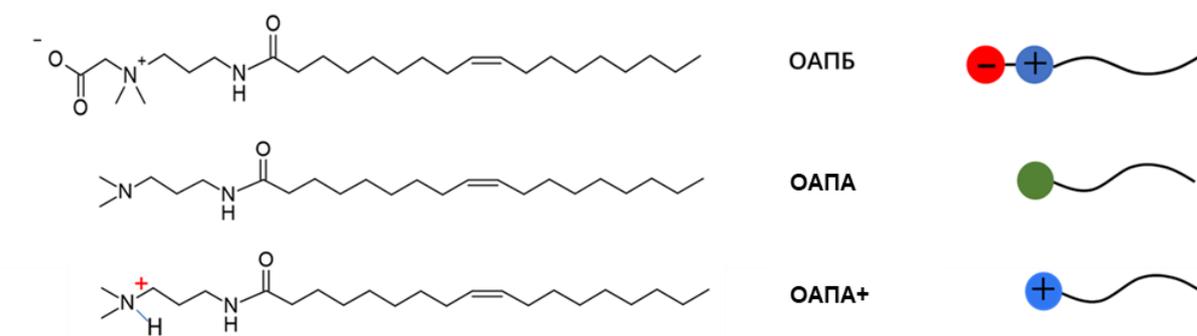


Рисунок 2.1. Химические структуры и схематическое изображение ПАВ: цвиттерионного ОАПБ и ОАПА с незаряженными (ОАПА) и заряженными (ОАПА⁺) аминогруппами.

Катионное ПАВ бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) (Рис. 2.2) с чистотой $>90\%$ было куплено в компании Геликон (Россия). Гидротропная соль салицилат натрия с чистотой $> 99,5\%$ был куплен у Sigma-Aldrich (производство Китай). Материалы использовали без дополнительной очистки.

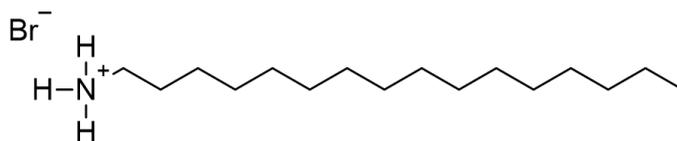


Рисунок 2.2. Химическая структура катионного ПАВ ЦТАБ.

Нанокристаллы α -хитина (Рис. 2.3) были получены Алиной Истоминой в Курчатовском институте и были предоставлены в виде водных дисперсий концентрации 2 и 6 вес.%. Сырьем служил панцирь камчатского краба. Согласно литературе, из данного сырья получают нанокристаллы α -хитина, что подтверждено результатами исследования параметров кристаллической структуры методом рентгеновской дифракции [66]. Сначала была проведена депротеинизация в 5 вес.% NaOH при 20°C-25°C в течение 24 часов. Затем хитин промывали дистиллированной водой до достижения pH 5,5-7. Потом декальцинировали в 1M HCl при 20°C -25°C в течение 24 часов, после чего промывали дистиллированной водой до достижения pH 5,5. Затем хитин нагревали в концентрированном щелочном растворе. Эта обработка приводит к значительному снижению степени ацетилирования. После очистки в суспензию добавляли уксусную кислоту, чтобы протонировать аминогруппы, что способствует лучшему диспергированию наночастиц под действием ультразвука. Используя этот метод, из панцирей крабов были получены нанокристаллы со средним диаметром 10 ± 1 нм и средней длиной 200 ± 40 нм.

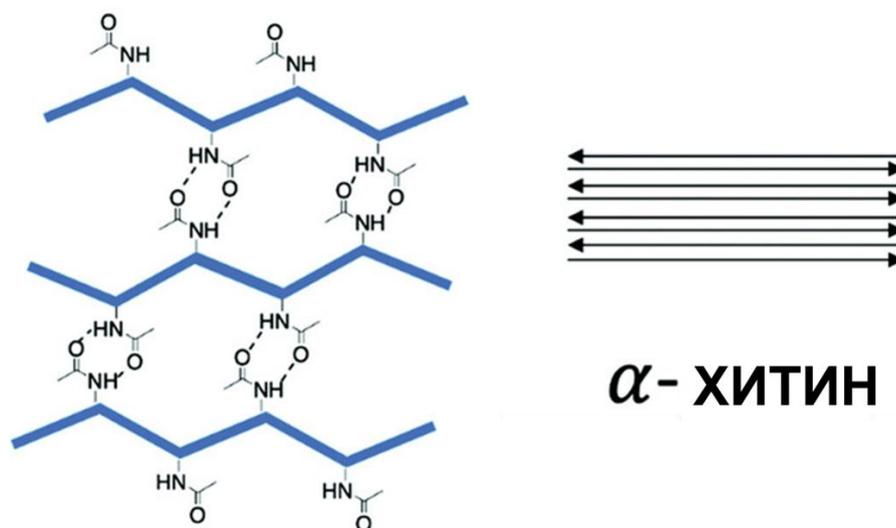


Рисунок 2.3. Структура нанокристаллов α -хитина.

Плотность поверхностного заряда нанокристаллов хитина $C_{-NH_3^+}$ рассчитывали из результатов потенциметрического титрования при добавлении раствора NaOH в суспензию нанокристаллов хитина с начальным pH=3, которое было получено путем добавления концентрированного раствора HCl, по формуле [67]:

$$C_{-NH_3^+} = \frac{V_2 \cdot C_{NaOH} - V_1 \cdot C_{HCl}}{m} \quad (2.1)$$

где V_2 – общий объем NaOH, C_{NaOH} – концентрация титранта, V_1 – объем раствора HCl для доведения pH суспензии до 3, C_{HCl} – концентрация используемого раствора HCl.

Значение pK_a было определено из кривых титрования (Рис. 2.4) по точке перегиба. Полученное значение 6,5 хорошо согласуется с литературными данными [68].

$$pK_a = -\log_{10}K_a \quad (2.2)$$

где K_a - константа диссоциации, которая вычисляется по формуле:

$$K_a = \frac{[HA]}{[A^-][H^+]} \quad (2.3)$$

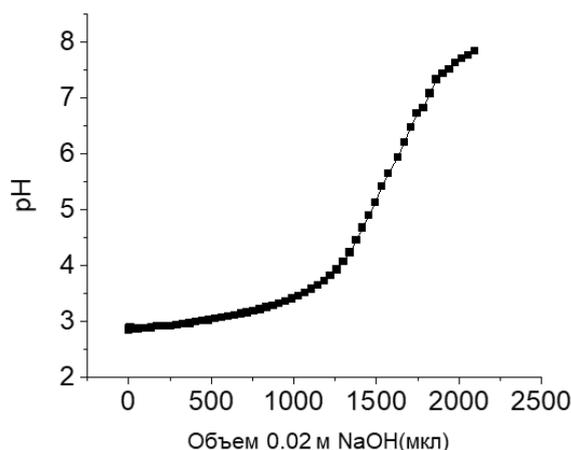


Рисунок 2.4. Кривая титрования суспензии, содержащей 0,01 вес.% нанокристаллов хитина, 0,02М раствором NaOH.

Показано, что 1 г нанокристаллов хитина содержит 0,43 мМ аминогрупп. В условиях эксперимента они находятся в протонированном заряженном состоянии, так как pH в исследуемых суспензиях (pH 5) был существенно ниже pK_a ($pK_a = 6,5$).

2.2. Приготовление образцов

В первой части исследования исходные растворы готовили путем растворения навесок ОАПБ и ОАПА в бидистиллированной и деионизированной воде. Затем добавляли раствор NaOH для доведения pH до 11. В этих условиях все аминогруппы ОАПА были незаряженными. В незаряженном состоянии ОАПА нерастворим в водной среде, но в присутствии цвиттерионного ОАПБ ОАПА может растворяться, образуя совместные мицеллы с ОАПБ. Во всех экспериментах суммарная концентрация ПАВ (ОАПБ + ОАПА) была фиксирована и составляла 46 мМ. Мольную долю незаряженного со-ПАВ ОАПА варьировали в диапазоне от 0,018 до 0,500.

Во второй части исследования готовили раствор червеобразных мицелл с той же смесью ПАВ (ОАПБ и ОАПА), но при pH 4,7, когда аминогруппы ОАПА протонированы, т.е. в этих условиях

ОАПА является катионным со-ПАВ. Его мольную долю также варьировали от 0,018 до 0,500 при фиксированной общей концентрации смеси ПАВ, равной 46 мМ.

В третьей части исследования для получения червеобразных мицелл использовали катионное ПАВ ЦТАБ с гидротропной солью салицилатом натрия (NaSal). Готовили растворы с фиксированной массовой концентрацией 1 вес.% ЦТАБ, мольное соотношение NaSal/ЦТАБ изменяли от 0,2 до 1,2. Растворы готовили как в отсутствие нанокристаллов хитина, так и в присутствии 0,1 вес.% нанокристаллов хитина. Затем при фиксированной концентрации ЦТАБ = 1 вес.% и мольном соотношении NaSal/ЦТАБ = 1 ([NaSal]=0,44 вес.%) приготовили суспензии с разными концентрациями нанокристаллов хитина от 0,05 вес.% до 1,4 вес.%.

2.3. Методы исследования

2.3.1. Реометрия

Реологические свойства растворов определяли с помощью ротационного реометра Anton Paar Physica MCR-301 (Австрия) (Рис. 2.5). Структурная схема реометра представлена на Рис. 2.6. Образец помещали между ротором и пластиной Пельтье, которая неподвижна и подключена к термостату для контроля температуры во время измерения. В реометре ротор приводится в движение магнитным двигателем для передачи крутящего момента. Воздушный подшипник используется для фиксации ротора, повышения чувствительности и уменьшения трения. Оптический датчик используется для измерения смещения угла и регистрации деформации образца (изменения угловой координаты ротора с течением времени). Датчик очень чувствительный и позволяет измерять один миллион импульсов за один оборот ротора.



Рисунок 2.5. Реометр Anton Paar Physica MCR-301 (Австрия).

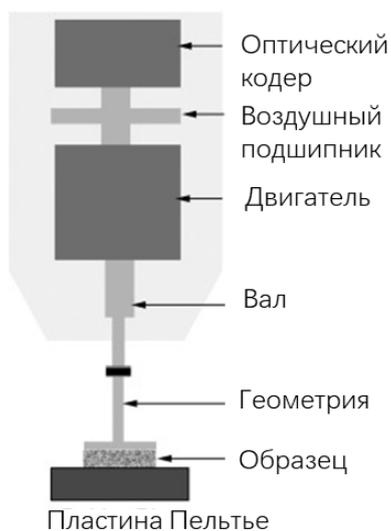


Рисунок 2.6. Схема ротационного реометра.

Для исследования вязкоупругих свойств использовали измерительную ячейку конус-плоскость CP50-1 с диаметром конуса 49,92 мм и углом 1° (Рис. 2.7). Толщина зазора между пластинами составляла 97 мкм, объем образца - 0,78 мл. Линии пересечения по обе стороны усеченного конуса проходят в центральной точке плоскости, т.е. для образца в любой точке плоскости выполняется условие постоянства скорости сдвига.

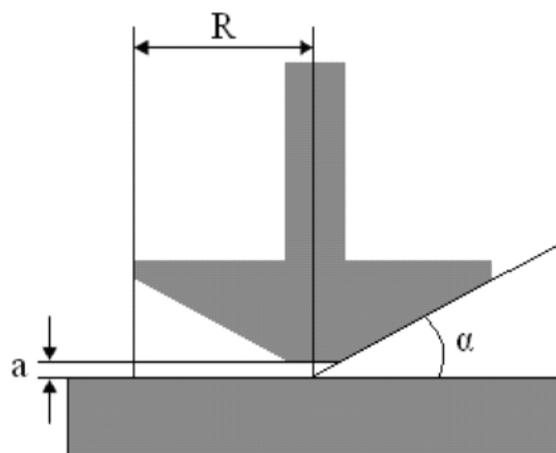


Рисунок 2.7. Схема конической ячейки CP50-1.

Использовали два метода измерения: статический и динамический (Рис. 2.8). При статических измерениях измерительный конус поворачивается в одном направлении. При динамических испытаниях измерительный конус колеблется вокруг оси. Для получения правильных значений вязкости образца должны соблюдаться следующие требования:

- отсутствие химических и физических изменений в растворе во время измерения,
- образец должен однородно реагировать на приложенное напряжение,
- ламинарность потока,
- напряжение сдвига должно передаваться от движущейся плоскости (ротора) через пограничный слой жидкости ко всему ее объему.

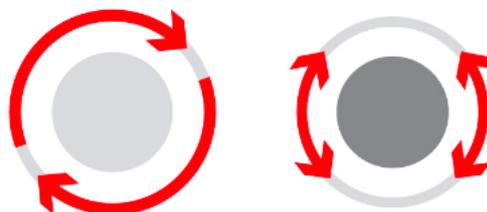


Рисунок 2.8. Схема вращательного движения (слева) и колебательного движения (справа) измерительного конуса в реометре.

Вязкость образца измеряли при контролируемом напряжении сдвига τ . Вязкость образца может быть рассчитана по формуле:

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (2.4)$$

где $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига. При низкой скорости сдвига для вязкоупругого образца обычно можно наблюдать плато вязкости, которое характеризует вязкость при нулевой скорости сдвига (вязкость «невозмущенного» образца).

При измерении в динамическом режиме получали модуль накопления G' и модуль потерь G'' образца при фиксированной амплитуде из линейного вязкоупругого диапазона при различной частоте сдвига. Напряжение сдвига, приложенное к образцу в динамическом режиме, представляется следующим образом:

$$\sigma^*(t) = \sigma_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (2.5)$$

где σ_0 - задаваемая амплитуда напряжения сдвига, ω - частота сдвига, а t - время. Деформация образца за счет приложенного сдвига будет иметь фазовый сдвиг (Рис. 2.9):

$$\gamma^*(t) = \gamma_0 \cdot e^{i(\omega t + \varphi)} \quad (2.6)$$

где γ_0 - амплитуда деформации, φ - сдвиг фазы между напряжением и деформацией.



Рисунок 2.9. Изменение напряжения сдвига и деформации сдвига образца со временем при динамических измерениях.

Для образца с абсолютной упругостью деформация реагирует немедленно без сдвига фазы, таким образом, $\varphi = 0$, $G'' = 0$. Для образца с абсолютной вязкостью $\varphi = 90^\circ$, $G' = 0$. Связав формулы, мы получаем следующие соотношения:

$$G^* = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot e^{-i\varphi}, \quad |G^*| = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \quad (2.7)$$

Таким образом, при измерении деформации γ_0 и сдвига фазы φ могут быть получены модуль накопления G' и модуль потерь G'' образца в зависимости от частоты сдвига. А комплексную вязкость с плато при низкой частоте сдвига можно рассматривать как вязкость при нулевой скорости сдвига в соответствии с правилом Кокса-Мерца [4].

2.3.2. Криогенная электронная микроскопия

Крио-ЭМ - это метод электронной микроскопии с низкотемпературной заморозкой образца. В этом методе через исследуемый образец пропускают поток высокоэнергетических электронов. Для увеличения изображения используют электронную линзу. В результате получается прямая проекция образца (Рис.2.10) [69].

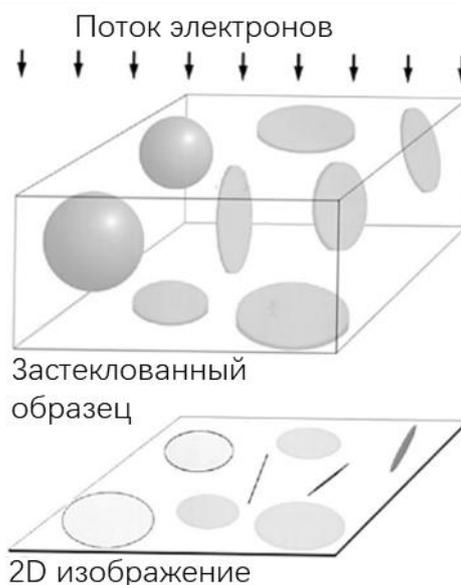


Рисунок 2.10. Схема получения 2D изображения при помощи крио-ЭМ [69].

Крио-ЭМ изображения получали с использованием просвечивающего электронного микроскопа Titan Krios 60-300 (Рис. 2.11) (Термо Фишер Сайнтифик, США) при 300 кВ на базе Курчатовского института. Микроскоп оснащен детектором прямых электронов КЗ (Гатан, США), фильтром для визуализации «Bioscontinuum» (Гатан, США) и корректором Cs (ЦЕОС, Германия).



Рисунок 2.11. Электронный микроскоп Титан Криос 60-300.

Для подготовки образцов использовали сеточки Lacey EM 300 mesh (Тед Пелла, США). Витрификацию образца, нанесенного на сеточки, проводили с использованием Vitrobot Mark IV (Термо Фишер Сайнтифик, США) при 30°C, 100% влажности и времени промокания 2,5 с. Для образцов с низкой вязкостью использовали 3 мкл раствора и 5 с релаксации; для образцов с высокой вязкостью использовали 0,5 мкл раствора и 20 с релаксации. После релаксации сетки погружали в жидкий этан.

Крио-ЭМ изображения получали при номинальном увеличении в 37 000 раз с размером пикселя 1,72 Å, диапазон расфокусировки составлял от -3 до -5 мкм. Для каждого изображения собирали 20 кадров, в результате чего общая доза составляла 50 е⁻/Å². Для получения изображений с коррекцией движения и шумоподавлением использовали программное обеспечение Warp [70].

Криоэлектронная томография – метод электронной микроскопии с низкотемпературной заморозкой образца для получения трехмерной реконструкции рассеивающих объектов - томограммы. Трехмерная реконструкция объекта является результатом обработки методом томографической реконструкции обратной проекции серии проекционных изображений криоэлектронной просвечивающей микроскопии под разными углами наклона образца. Серии проекционных изображений с симметричной схемой дозы электронов получали с использованием программного обеспечения Serial EM [71]. Диапазон наклона составлял от -60° до $+60^\circ$ с шагом 2° (Рис. 2.12), расфокусировка была в диапазоне от -5 до -8 мкм. Для каждого изображения собирали по 10 кадров, в результате чего общая доза в серии экспериментов с разным углом наклона составляла $122 \text{ e}^-/\text{Å}^2$. Серии изображений снимали при номинальном увеличении в 26 000 раз с помощью детектора K3 с постфильтром, в результате чего размер пикселя составлял $2,68 \text{ Å}$. Использовали энергетический фильтр с шириной щели 20 эВ. Кадры выравнивали с помощью программного обеспечения Warp [70]. Ряды, полученные под разными углами наклона, выравнивали с использованием отслеживания участков без привязки. Томограммы реконструировали с использованием обратной проекции с SIRT-подобным фильтром (20 итераций) в IMOD 4.11 [72]. Томограммы были разделены на четыре части, в результате чего размер пикселя составил $10,72 \text{ Å/пиксель}$. Изотропное разрешение томограмм улучшали с помощью программного обеспечения [73]. Сегментацию (выделение разных типов рассеивающих объектов), анализ данных и визуализацию проводили с использованием Avizo 2019.4 (Термо Фишер Сайнтифик, США) с удлинителем Xfiber для томограмм с толщиной образца от 100 до 150 нм.

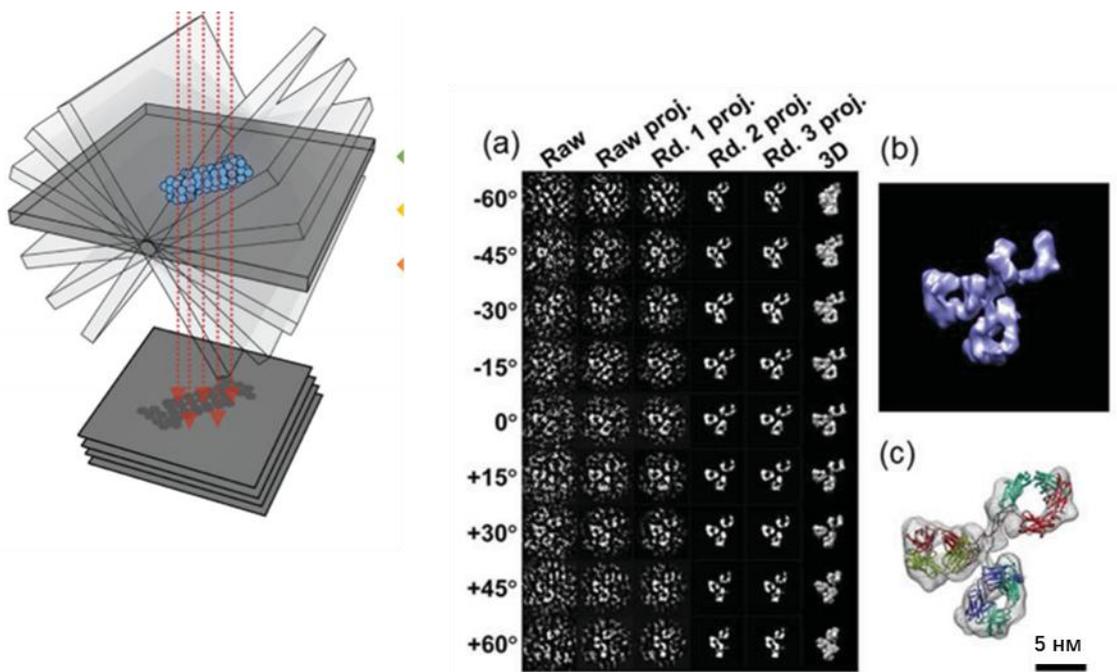


Рисунок 2.12. Схема проведения эксперимента в криоэлектронной томографии для получения 3D изображения [74].

В результате исследования образцов методом криоэлектронной томографии получали несколько типов изображений: «томографический срез» и трехмерную реконструкцию. «Томографический срез» — это плоское изображение одного слоя трехмерной реконструкции объекта. Такой тип изображения позволяет наблюдать объекты, расположенные в одной плоскости без наложения проекций объектов, которое усложняет анализ данных, полученных в классической просвечивающей крио-ЭМ. Трехмерную реконструкцию объектов называют изображением изоповерхности рассеивающих объектов или изображением поверхности образца, полученным методом криоэлектронной томографии. Изображения изоповерхности объектов позволяют изучать образцы со сложной трехмерной структурой. Изображения изоповерхности сеток, образованных молекулами ПАВ, в нашей работе были подвергнуты скелетизации при помощи программы Auto Skeleton. В полученных пространственных графах для удобства сегменты представляли в виде гибких цилиндров, что соответствовало локальной

цилиндрической структуре получаемых объектов. Такие трехмерные модели были обозначены как "3D-модель, полученная скелетизацией". Скелетизация позволяет оценивать длину субцепей в сетке и количество точек соединения субцепей. Трехмерные сетки были проанализированы с использованием программы Python, с последующими построениями гистограмм распределения субцепей по длинам. Скелетизация была использована для получения информации о персистентной длине полимероподобных мицелл, используя определение данной величины. Отдельные субцепи из этого графа использовали для анализа. Был написан скрипт, который считает корреляцию (усредняет скалярное произведение) между двумя векторами, которые являются касательными к отдельным участкам пространственного графа, в зависимости от расстояния между двумя точками вдоль субцепи.

Для смеси нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл была использована программа для автоматической сегментации с помощью сверточных нейронных сетей для двух объектов различного типа. Это позволило получить изображения изоповерхности двойных сеток, в которых нанокристаллы хитина и червеобразные мицеллы ПАВ выделены разными цветами. Получение и анализ данных криоэлектронной микроскопии и томографии были проведены в сотрудничестве с научным сотрудником Курчатовского Института к.ф.-м.н. Чесноковым Юрием Михайловичем.

2.3.3. Малоугловое рассеяние нейтронов

Эксперименты по МУРН проводили в Лаборатории нейтронной физики им. Франка на времяпролетном спектрометре ЮМО, расположенном на четвертом канале высокопоточного импульсного реактора ИБР-2 в Объединенном Институте Ядерных Исследований (ОИЯИ) в г. Дубне [75,76]. Схема установки ЮМО представлена на Рис. 2.13. Из зоны реактора (1) в виде короткого импульса вылетают нейтроны. Далее пучок нейтронов попадает в коллимационную систему (2), состоящую из двух коллиматоров, определяющих размер и расходимость пучка, соединенных между собой вакуумной трубой. Диаметр пучка нейтронов, сформированного

таким образом, составляет 6-10 мм. После коллимационной системы пучок проходит через образец (3), термостатирующийся в термостате «Lauda» (4). Поток тепловых нейтронов, падающих на образец, составляет $\sim 10^7$ см⁻²с⁻¹. После взаимодействия с образцом рассеянные нейтроны попадают на кольцевые детекторы (5). Нейтроны, прошедшие через образец без взаимодействия, попадают на детектор прямого пучка (6). Интенсивность прямого пучка калибруется по ванадиевому стандарту, расположенному перед каждым из кольцевых детекторов, что позволяет получить интенсивность рассеяния в абсолютных единицах.

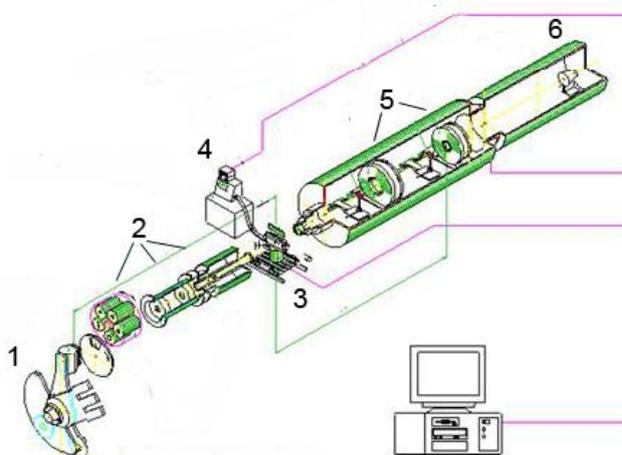


Рисунок 2.13. Схема установки малоуглового рассеяния ЮМО. 1 – источник нейтронов; 2 – коллимационная система; 3 – кассета с исследуемым образцом; 4 – термостат; 5 – детекторы рассеянных нейтронов; 6 – детектор прямого пучка.

Исследуемые образцы загружали в стандартные кварцевые кюветы Hellma с зазором 1 мм и устанавливали в кассету, которую помещали в спектрометр.

Вектор рассеяния определяется как:

$$Q = k' - k \quad (2.8)$$

В типичном эксперименте МУРН объекты, которые мы изучаем, - это объекты с размерами от нанометров до микрометров. По сравнению со скоростью нейтронов движение этих объектов очень медленное. Следовательно, в пределах диапазона значений Q , охватываемого МУРН,

перенос энергии при рассеянии пренебрежимо мал. Мы можем предположить, что процесс рассеяния в эксперименте МУРН является процессом упругого рассеяния. При упругом рассеянии нейтронов абсолютные значения волновых векторов падающих нейтронов и рассеянных нейтронов остаются неизменными, то есть $|k|=|k'| = 2\pi/\lambda$. Размер вектора рассеяния может быть рассчитан на основе длины волны нейтронов λ и угла рассеяния 2θ по следующей формуле:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (2.9)$$

где единица Q равна величине, обратной длине, обычно в \AA^{-1} или nm^{-1} для удобства. $I(Q)$ - интенсивность, регистрируемая датчиком для соответствующего вектора рассеяния Q .

При анализе данных использовали стандартные построения, в частности график в координатах Гинье для получения радиуса инерции R_g^2 . Для сферических объектов зависимости натурального логарифма измеренной интенсивности $I(Q)$ от Q^{-2} (2.10) дают линейный график Гинье с наклоном $-1/3R_g^2$, согласно формуле [77]:

$$\ln[I(Q)] = \ln I_0 - \frac{1}{3} R_g^2 Q^2 \quad (2.10)$$

где I_0 - интенсивность при $Q = 0$. Таким образом, путем линейной аппроксимации графика Гинье определяли R_g . Другим стандартным методом построения является зависимость $I(Q)$ в двойном логарифмическом масштабе. Из ее наклона можно оценить общую форму частицы. Например, наклон Q^{-1} указывает на локальную цилиндрическую форму рассеивающих объектов.

Эксперименты проводили в диапазоне вектора рассеяния Q от 0.006 до 0.5 \AA^{-1} . Растворы готовили в D_2O , чтобы получить высокий контраст. Для фазоворазделенных растворов с верхней и нижней фазы помещали в разные емкости, после разделения обе фазы были однородными. Все растворы оставляли при комнатной температуре на один день перед экспериментом, чтобы достичь равновесия. Все первичные данные МУРН образцов были скорректированы на толщину,

пропускание образца и электронный шум, а также фоновое рассеяние с использованием программы SAS [75].

2.3.4. Динамическое рассеяние света

Динамическое рассеяние света (ДРС), также известное как фотонно-корреляционная спектроскопия или квазиупругое рассеяние света, является популярным методом для определения размера частиц от 1 до 1000 нм. В этом методе на образец падает лазерный луч, а детектор быстрых фотонов используется для обнаружения флуктуаций рассеянного света на известном угле рассеяния θ .

Частицы в растворе находятся в непрерывном броуновском движении, вызывающим флуктуации интенсивности рассеянного света. Скорость этого движения зависит от двух факторов: размера частиц и вязкости среды. Чем меньше частицы и ниже вязкость, тем быстрее они движутся. При динамическом рассеянии света интенсивность I рассеянного света не постоянна, а колеблется вокруг своего среднего значения $\langle I \rangle$ со временем t . Изменение интенсивности рассеянного света со временем непосредственно отражает броуновское движение рассеивающих частиц. Если сравнить интенсивность рассеянного света в определённый момент времени с интенсивностью света в следующий момент, то можно сказать, что в течение очень короткого времени они будут одинаковыми. Их корреляция будет равна 1. Однако, чем дольше интервал времени, тем сильнее будут отличаться эти интенсивности. Когда проходит достаточно много времени, корреляция между интенсивностями снижается до нуля. Чем медленнее движется частица, тем больше времени требуется для полного исчезновения корреляции интенсивности света.

Коррелятор вычисляет среднее значение произведения интенсивности рассеянного света $I(t)$ и $I(t + \tau)$ в два момента времени, разделенных значением τ , где τ - время релаксации. Среднее значение $\langle I(t)I(t + \tau) \rangle$ является функцией от τ , которая называется автокорреляционной функцией $g^2(\tau)$ (Рис. 2.14). Ее можно вычислить следующим образом [78]:

$$g^2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (2.11)$$

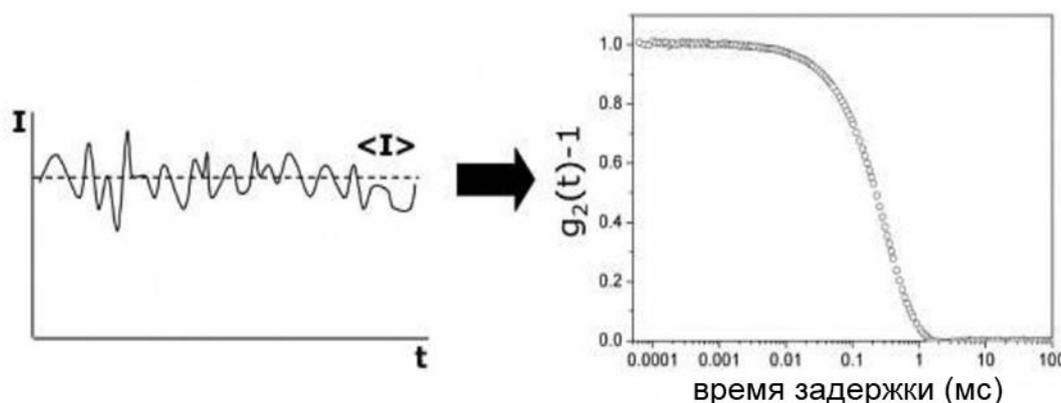


Рисунок 2.14. Корреляционная функция, полученная с помощью ДРС по изменению интенсивности рассеянного света со временем $I(t)$.

Измерения ДРС проводили с помощью установки ALV/DLS/SLS-5022F, которая оснащена системой определения угла с шаговым двигателем и цифровым коррелятором ALV6010/EPP. Источником света служил гелий-неоновый лазер с длиной волны 632,8 нм. В ходе экспериментов температуру поддерживали на уровне 30°C с помощью термостата Lauda Ecoline RE 306. Для получения распределения по временам релаксации использовали метод нелинейного регуляризованного обратного преобразования Лапласа CONTIN. Из величин коэффициентов диффузии вычисляли гидродинамические радиусы с помощью уравнения Стокса–Эйнштейна.

2.3.5. ^1H ЯМР-спектроскопия

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) изучает поглощение радиочастотного излучения атомными ядрами. Поскольку атомные ядра несут заряды, когда они вращаются, происходит генерация магнитного момента в том же направлении, что и направление вращения атомных ядер. Величина этого магнитного момента пропорциональна вращательному моменту ядра. Если атомное ядро помещено во внешнее магнитное поле и направление магнитного момента атомного ядра отличается от направления внешнего магнитного поля, то магнитный

момент атомного ядра будет вращаться вокруг направления внешнего магнитного поля. Это явление похоже на колебание оси вращения гироскопа во время вращения, которое называется прецессией. Прецессия обладает энергией и определенной частотой. Частоту прецессии также называют ларморовской частотой [79]:

$$\nu = \frac{\gamma B}{2\pi} \quad (2.12)$$

где γ - коэффициент магнитного вращения, а B - напряженность внешнего магнитного поля. Коэффициент магнитного вращения γ является основной ядерной постоянной. Частота ядерной прецессии определяется напряженностью внешнего магнитного поля и свойствами самого ядра.

Энергия прецессии атомного ядра связана с магнитным полем, магнитным моментом атомного ядра и углом между магнитным моментом и магнитным полем. Согласно принципам квантовой механики, ядро со спиновым квантовым числом I имеет $2I + 1$ различную ориентацию во внешнем магнитном поле. Направление магнитного момента атомного ядра может только перескакивать между этими магнитными квантовыми числами, но не может изменяться плавно, образуя таким образом серию энергетических уровней. Энергии этих уровней следующие [79]:

$$E = -\frac{\gamma m B}{2\pi} \quad (2.13)$$

где h - постоянная Планка, m - магнитное квантовое число в диапазоне от $-I$ до $+I$. Когда атомное ядро получает энергию, поступающую из других источников во внешнем магнитном поле, происходит переход уровня энергии, то есть изменяется угол между магнитным моментом атомного ядра и внешним магнитным полем. Согласно правилу, переходы энергетических уровней могут происходить только, если $\Delta m = \pm 1$, то есть между двумя соседними энергетическими уровнями. Этот переход на энергетический уровень является основой для получения сигналов ЯМР. Согласно квантовой механике, изменение энергии, необходимое для перехода [79]:

$$\Delta E = \frac{\gamma h B}{2\pi} \quad (2.14)$$

Для того, чтобы прецессия ядерного спина вызвала переход на энергетический уровень, ядро должно быть обеспечено энергией, необходимой для перехода. Эта энергия обычно обеспечивается внешним радиочастотным полем. Когда частота внешнего радиочастотного поля совпадает с частотой прецессии вращения атомного ядра, то есть, когда частота падающего фотона соответствует ларморовской частоте γ , энергия радиочастотного поля может эффективно поглощаться ядром, обеспечивая переход на энергетический уровень. Следовательно, конкретное атомное ядро, находящееся в данном внешнем магнитном поле, поглощает энергию, обеспечиваемую только радиочастотным полем определенной частоты, формируя таким образом сигнал ЯМР.

ЯМР-измерения проводили с помощью ЯМР-спектрометра Agilent 400, работающего на частоте 400 МГц и оснащенного автоматическим тройным широкополосным детектором. Образцы, приготовленные в растворителе D₂O, помещали в стандартные 5-мм кварцевые трубки (Norell), спектры регистрировали при 30⁰С и суммировали по результатам 8 сканирований. Данные обрабатывали с использованием программного обеспечения MestReNova, включая базовую и эталонную коррекцию, а также вычисление пиковых интегралов. Соотношения концентраций различных соединений в образцах рассчитывали исходя из соотношения площадей под соответствующими пиками.

2.3.6. Оптическая микроскопия

Исследования методом оптической микроскопии проводили с помощью микроскопа Nikon Eclipse LV100 POL. Все изображения были сделаны с объективом CFI TU Plan Fluor Epi р 50х. Эксперименты проводили с раствором червеобразных мицелл, содержащих 1 вес.%. ЦТАБ и 0,44 вес.%. NaSal в отсутствие нанокристаллов хитина и в присутствии 0,3 и 1 вес.% нанокристаллов хитина при комнатной температуре. Раствор с 1 вес.% нанокристаллов хитина сначала исследовали при комнатной температуре, а затем выдерживали при 50 °С в течение одного часа

и исследовали в течение 2 мин. сразу после извлечения из термостата, потом через 30 мин. тот же раствор снова наблюдали при комнатной температуре.

2.3.7. УФ-спектрометрия

УФ-спектрофотометр U-2900 (Hitachi, Япония) использовали для исследования адсорбции NaSal на нанокристаллах хитина. Бензольное кольцо в NaSal имеет пик поглощения света при 296 нм, который можно обнаружить даже при таких низких концентрациях, как 0,004 вес.%. Суспензию центрифугировали дважды, чтобы выделить супернатант, содержащий не связанный с наночастицами NaSal. Измеряя поглощение света и сравнивая с калибровочными кривыми (Рис. 2.15) контрольных образцов (ЦТАБ/NaSal для супернатанта, нанокристаллы хитина/NaSal для суспензии), можно рассчитать адсорбцию NaSal на нанокристаллах хитина. Вычисленная таким образом адсорбция ионов салицилата на нанокристаллах хитина составляет $0,04 \pm 0,02$ г Sal/ 1 г нанокристаллов хитина.

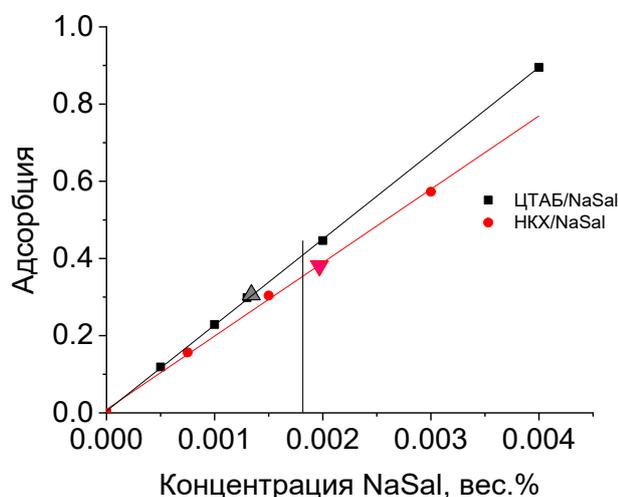


Рисунок 2.15. Зависимости адсорбции света на длине волны 296 нм от концентрации ионов салицилата в смеси 0,1 вес.% ЦТАБ/ 0,036 вес.% NaSal при весовом соотношении ЦТАБ/NaSal 2,8:1 (квадраты), в суспензии 0,1 вес.% нанокристаллов хитина/ 0,036 вес.% NaSal при весовом соотношении 2,8:1 (круги) и для двух образцов: суспензии нанокристаллов хитина с адсорбированными ионами салицилата (красный треугольник) и супернатанта, содержащего

ЦТАБ/NaSal (серый треугольник). Вертикальная линия указывает на ожидаемые значения при отсутствии адсорбции ионов Sal на нанокристаллы.

2.3.8. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия

ТГА можно использовать для обнаружения изменений массы образца (увеличения или уменьшения веса), анализа шагов изменения массы и определения температуры, соответствующей шагу на кривой потери или увеличения веса (Рис 2.16). Когда образец теряет вещество различными способами или реагирует с окружающей атмосферой, масса изменяется, создавая ступеньки на кривой ТГА [80].

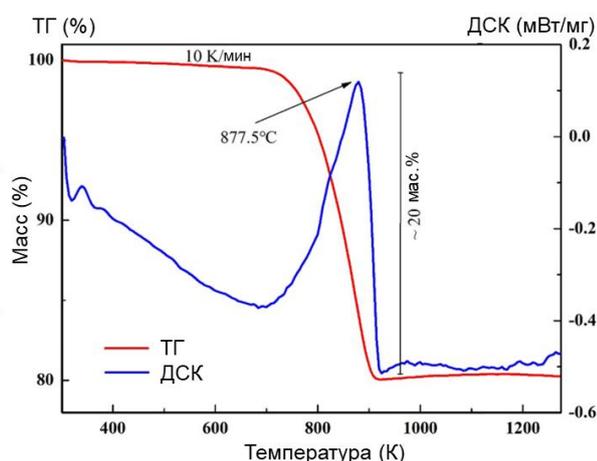


Рисунок 2.16. Типичный график ТГА/ДСК для натурального коричневого монокристаллического бастнезита [81].

ДСК — это тип метода термического анализа, который измеряет зависимость между скоростью теплового потока или тепловой мощностью (разницей), передаваемой образцу и эталону, и температурой или временем при программно-контролируемой температуре и в определенной атмосфере. Измеряемый сигнал представляет собой тепловой поток, поглощаемый или выделяемый образцом, в милливаттах (мВт). Сравнивая ТГА/ДСК для двухкомпонентных

систем с данными для отдельных компонент, можно получить информацию об их соотношении по массе.

Эксперименты ТГА/ДСК проводили на установке Netzsch STA 449 C Jupiter при нагреве от комнатной температуры до 600°C со скоростью 10°C/мин в атмосфере азота. Масса образцов составляла около 10 мг. Данные обрабатывали с помощью программы Proteus Analysis.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Изменение формы агрегатов в растворах цвиттерионного ПАВ при увеличении доли незаряженного ПАВ

3.1.1 Общие характеристики системы

Изменение структуры агрегатов в водных растворах, содержащих смесь цвиттерионного (ОАПБ) и незаряженного (ОАПА) ПАВ, было изучено с использованием нескольких комплементарных методов, включая криоэлектронную томографию, которая была впервые применена для визуализации агрегатов ПАВ. В этом исследовании общую концентрацию ПАВ поддерживали равной 46 мМ, а мольную долю ОАПА варьировали от 0,018 до 0,500. Увеличение доли незаряженного ПАВ смеси ПАВ позволяет уменьшить диполь-дипольное отталкивание между головными группами цвиттерионного ПАВ, что приводит к их сближению друг с другом (Рис. 3.1) и постепенному увеличению параметра молекулярной упаковки (уравнение 1.1) [82,83]. В то же время гидрофобные взаимодействия остаются неизменными, так как оба ПАВ имеют одинаковый гидрофобный хвост (Рис. 2.1).

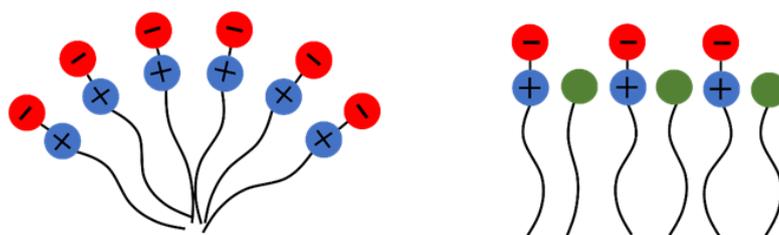


Рисунок 3.1. Схематическое изображение влияния доли незаряженного ПАВ на кривизну агрегатов цвиттерионного ПАВ.

3.1.1.1 Структурные превращения

Структурные преобразования мицеллярных агрегатов с увеличением доли незаряженного ПАВ были исследованы с помощью крио-ЭМ. Полученные этим методом типичные изображения основных типов агрегатов, наблюдаемых в системе, представлены на Рис. 3.2. При наименьшей

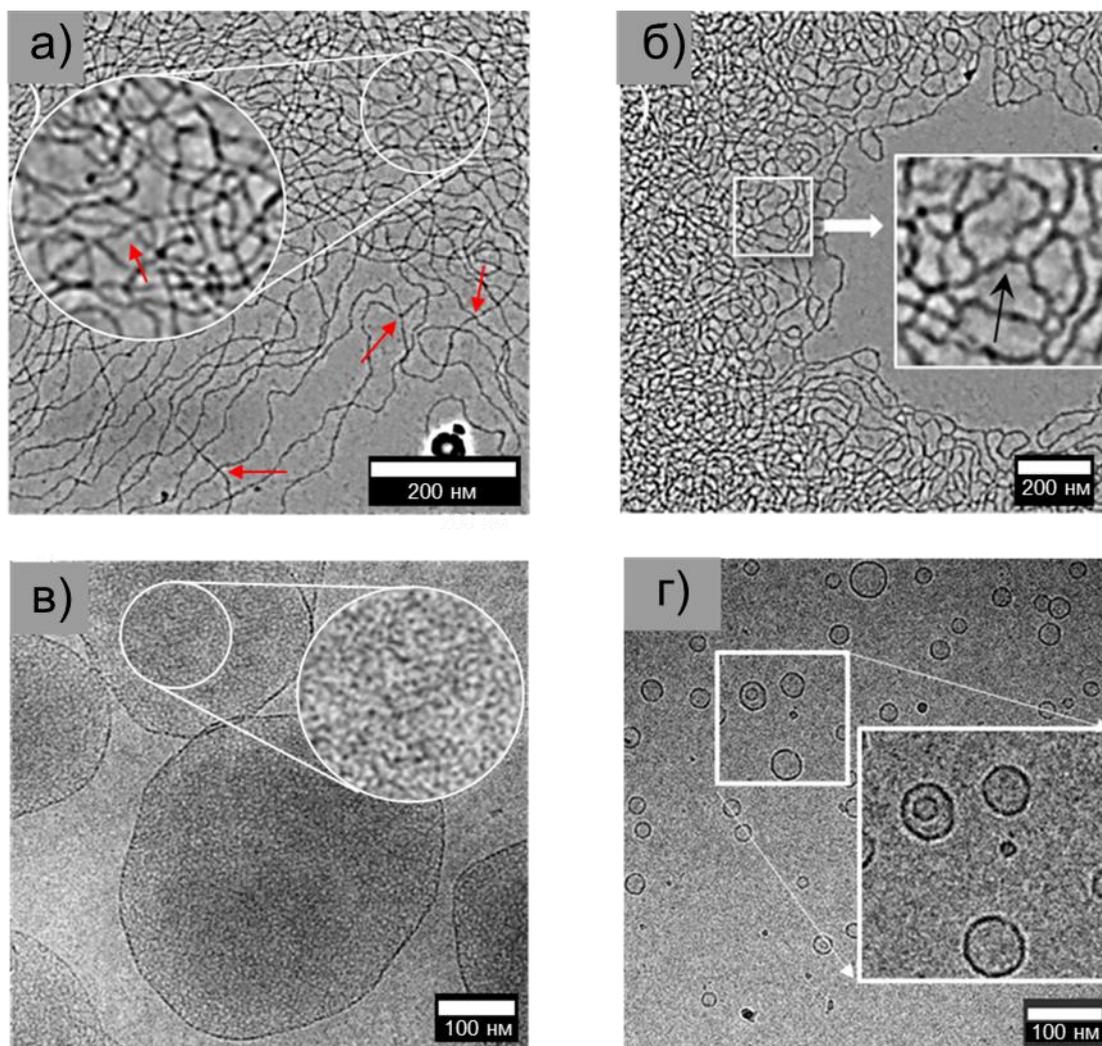


Рисунок 3.2. Полученные методом крио-ЭМ изображения агрегатов, образованных в смесях цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА при общей концентрации ПАВ 46 мМ и различных мольных долях ОАПА β : а) длинные линейные червеобразные мицеллы ($\beta = 0,018$), переплетенные друг с другом ; б) сильно разветвленная насыщенная сетка ($\beta = 0,111$); в) перфорированные везикулы - стоматосомы ($\beta = 0,273$); г) везикулы ($\beta = 0,500$).

доле ОАПА ($\beta=0,018$) агрегаты представляют собой линейные полимероподобные червеобразные мицеллы, переплетенные друг с другом. На изображениях отсутствуют точки разветвления (Y-образные точки), в которых соединяются три фрагмента червеобразных мицелл, что подтверждает линейную природу мицелл [84]. В то же время можно увидеть множество переплетений, в которых две червеобразные мицеллы пересекаются друг с другом (X-образные

точки). При более высокой доле ОАПА ($\beta=0,111$) наблюдается сильно разветвленная сетка с множеством Y-образных точек (Рис. 3.2б). Такие сетки называются "насыщенными", поскольку расстояние между соседними точками разветвления близко к размеру ячейки сетки, и зацепления отсутствуют [85]. На Рис.3.2в показаны структуры, наблюдаемые при дальнейшем увеличении доли ОАПА до 0,273. Они представляют собой перфорированные везикулы, также известные как стоматосомы [35]. Сетчатая поверхность таких везикул образована из сильно разветвленных мицелл ПАВ. При $\beta=0,500$ образуются везикулы с гладкой поверхностью из двойного слоя ПАВ (Рис. 3.3).



Рисунок 3.3. Схематическое изображение эволюции агрегатов, образованных из смесей цвиттерионного ОАПБ и незаряженного ОАПА, при различных мольных долях ОАПА.

3.1.1.2. Фазовое поведение

Доля незаряженного ПАВ ОАПА существенно влияет на фазовое поведение системы. При мольных долях ОАПА $\beta < 0,091$ образуются однофазные гомогенные вязкоупругие растворы (область I, Рис. 3.4а). При более высоких концентрациях ОАПА ($0,11 < \beta < 0,25$) происходит фазовое разделение, при этом большая часть ПАВ сосредоточена в верхней фазе (область II, Рис. 3.4а). Данная фаза содержит насыщенную сетку ПАВ (Рис. 3.2б). И, наконец, при мольной доле ОАПА $\beta > 0,25$, когда образуются разные типы везикул, система снова становится однофазной (область III, Рис. 3.4а).

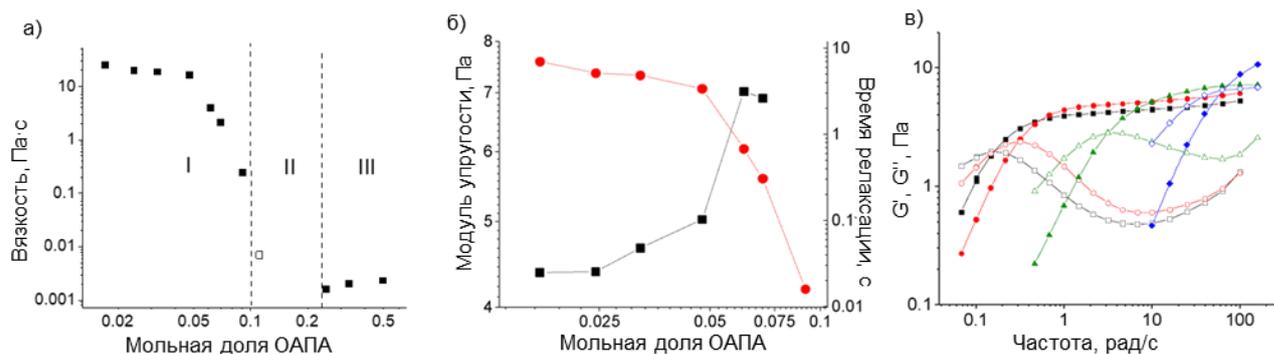


Рисунок 3.4. а) Зависимость вязкости от мольной доли ОАПА β в водных растворах смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА при общей концентрации ПАВ 46 мМ (незакрашенный символ показывает вязкость верхней фазы образца в условиях фазового разделения); б) Зависимость модуля упругости (черные символы) и времени релаксации (красные символы) от мольной доли ОАПА в области I; в) Частотные зависимости модуля накопления G' (закрашенные символы) и модуля потерь G'' (незакрашенные символы) при разных мольных долях ОАПА: 0,018 (черные квадраты), 0,048 (красные круги), 0,069 (зеленые треугольники) и 0,091 (синие ромбы) для области I.

3.1.1.3. Вязкость

Структурные преобразования, происходящие в системе, сильно влияют на ее вязкость. На Рис. 3.4а показано изменение вязкости при нулевой скорости сдвига η_0 (далее будем ее называть вязкостью) в зависимости от доли ОАПА. Видно, что при низких концентрациях ОАПА, когда в растворе присутствует сетка из длинных переплетенных червеобразных мицелл, вязкость η_0 достигает 30 Па·с. При мольной доле ОАПА $\beta > 0,05$ вязкость падает на 4 порядка, достигая 0,002 Па·с, что лишь ненамного превышает вязкость воды. Падение вязкости мы объясняем образованием разветвленных червеобразных мицелл, а наименьшая вязкость достигается при $\beta > 0,25$, когда в растворе образуются везикулы (область III, Рис. 3.4а). Ниже будет подробно рассмотрен каждый тип структур и свойства, которые они придают раствору.

3.1.2 Линейные и слабо разветвленные длинные червеобразные мицеллы (область I)

3.1.2.1 Линейные червеобразные мицеллы

В первой части области I (при $\beta < 0,05$) растворы демонстрируют высокие вязкости (Рис. 3.4а) и частотные зависимости модулей накопления G' и потерь G'' с широким плато модуля накопления (модуль упругости G_0), которые типичны для сеток переплетенных червеобразных мицелл (Рис. 3.4в) [19]. Система показывает вязкоупругое поведение, характерное для Максвелловской жидкости, о чем свидетельствуют зависимости Коула-Коула, близкие к полуокружности (Рис. 3.5а). Это указывает на присутствие длинных линейных червеобразных мицелл, для которых время релаксации существенно больше времени жизни (так называемый режим «живущих цепей» [15]).

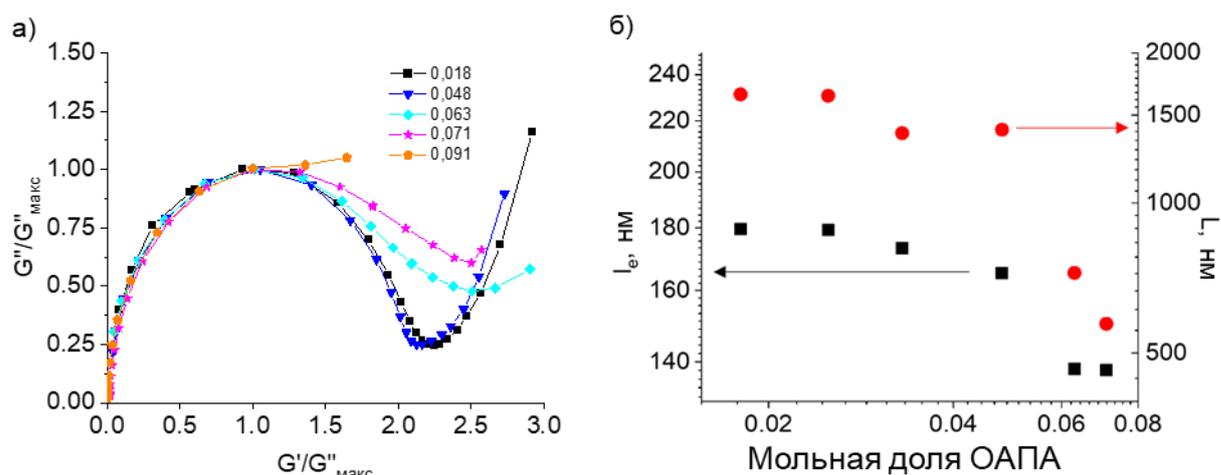


Рисунок 3.5. а) Зависимости Коула-Коула для водных растворов смесей цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА при общей концентрации ПАВ 46 мМ и разной мольной доле незаряженного ПАВ: 0,018 (черные квадраты), 0,048 (синие перевернутые треугольники), 0,063 (голубые ромбы), 0,071 (фиолетовые звезды) и 0,091 (оранжевые пятиугольники). б) Длина между зацеплениями (черные квадраты) и средняя контурная длина (красные кружки) в зависимости от мольной доли ОАПА для червеобразных мицелл в тех же растворах.

Среднюю контурную длину червеобразных мицелл \bar{L} оценивали с использованием следующего соотношения [86]:

$$\bar{L} \approx \frac{G_0}{G''_{min}} \cdot l_e \quad (3.1)$$

где G_0 - модуль накопления на плато, G''_{min} - минимальное значение модуля потерь, l_e - длина между зацеплениями, которую можно рассчитать по формуле [86,87]:

$$G_0 \approx \frac{kT}{l_e^{9/5} l_p^{6/5}} \quad (3.2)$$

где l_p – персистентная длина мицелл, принятая равной 40 нм, как было определено для червеобразных мицелл ОАПБ [88]. Полученные таким образом значения \bar{L} представлены в Таблице 3.1. Из нее видно, что, например, в растворе с 0,018 ОАПА червеобразные мицеллы имеют контурную длину \bar{L} , равную 1650 нм и длину между зацеплениями l_e , которая составляет 180 нм. Это означает, что на одну мицеллу приходится около 9 зацеплений. Действительно, на крио-ЭМ изображении этого раствора (Рис. 3.2а) можно увидеть сетку из сильно переплетенных длинных линейных червеобразных мицелл.

На кривых МУРН при низких значениях Q обнаружена зависимость интенсивности рассеяния $I \sim Q^{-1}$ (Рис. 3.6), что указывает на локальную цилиндрическую структуру мицелл [12]. Радиус поперечного сечения мицелл R_c был оценен из зависимости $\ln(IQ)$ от Q^2 (график Гинье для поперечного сечения цилиндра) [90] как $2,5 \pm 0,1$ нм, что хорошо согласуется с величиной диаметра $5,2 \pm 0,5$ нм, полученного из изображений крио-ЭТ (Рис. 3.2а).

Таким образом, в первой части области I растворы содержат сетки длинных переплетенных червеобразных мицелл, придающих раствору выраженные вязкоупругие свойства.

Таблица 3.1. Средние значения контурной длины мицелл и длины между зацеплениями в водных растворах, содержащих смесь цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА при общей концентрации ПАВ 46 мМ и разной мольной доле ОАПА. Для разветвленных мицелл \bar{L} представляет собой среднюю контурную длину фантомных линейных мицелл, которые имеют тот же модуль упругости, что и разветвленные мицеллы [89].

Мольная доля ОАПА	l_e (нм)	\bar{L} (нм)
0,018	180	1650
0,025	179	1640
0,033	173	1380
0,048	165	1400
0,063	138	720
0,071	137	570

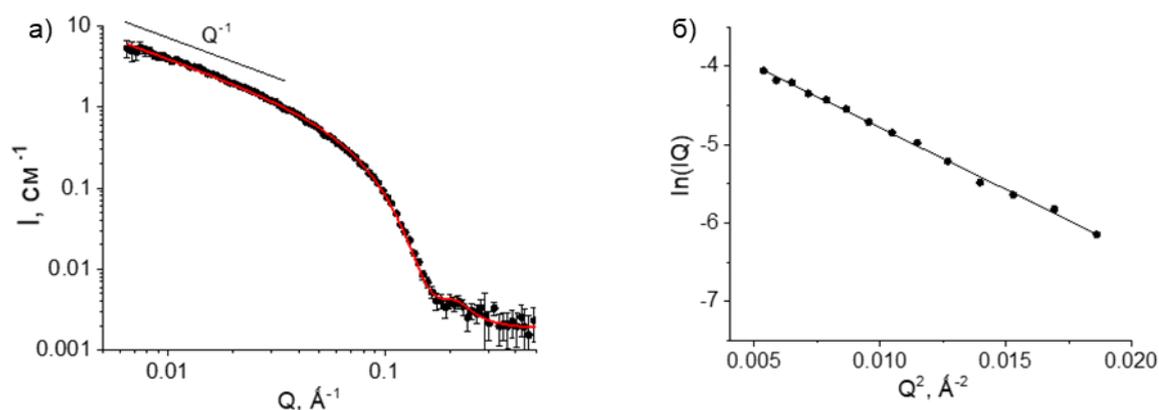


Рисунок 3.6. Кривая МУРН для 46 мМ водного раствора смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА с мольной долей ОАПА $\beta = 0,018$ в двойных логарифмических координатах (а) и в координатах Гинье для поперечного сечения цилиндра $\ln(IQ)$ от Q^2 (б).

3.1.2.2 Слабо разветвленные червеобразные мицеллы

Во второй части области I (при $0,05 < \beta < 0,1$) можно наблюдать значительные изменения в реологическом поведении: падение вязкости η_0 (Рис. 3.4а) и небольшое возрастание модуля упругости G_0 (Рис. 3.4в). При этом время релаксации τ_R , определяемое как обратное значение частоты, при которой $G'(\omega)$ пересекает $G''(\omega)$, уменьшается (Рис. 3.4б,в). Аналогичное неожиданное повышение упругости, сопровождающееся уменьшением вязкости, ранее наблюдали для некоторых других червеобразных мицелл [91]. Его объяснили разветвлением червеобразных мицелл [92], приводящим к увеличению плотности сетки. Точки разветвления могут свободно скользить вдоль основной цепи мицеллы, что обеспечивает дополнительный механизм релаксации напряжений в сетке, приводящий к уменьшению вязкости и времени релаксации. Во второй части области I наблюдаются значительные отклонения от поведения Максвелла (Рис. 3.5а), которые часто происходят при разветвлении червеобразных мицелл [87]. Разветвления, предсказанные на основе реологических данных, подтверждаются наличием Y-образных точек на изображениях, полученных методом крио-ЭМ (Рис. 3.7а).

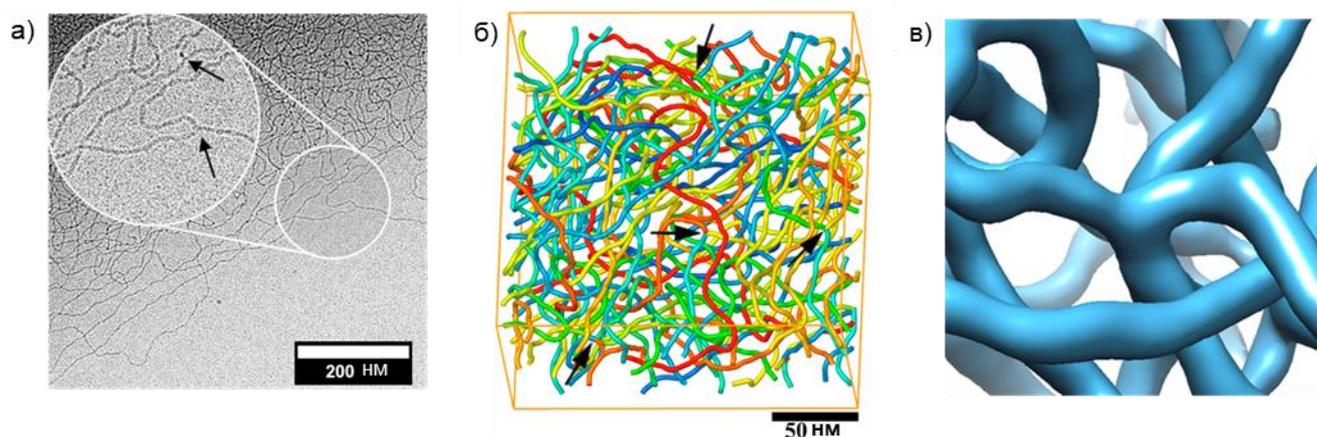


Рисунок 3.7. а) Изображение, полученное методом крио-ЭМ для 46 мМ водного раствора смеси цвиттерионного ОАПБ и незаряженного ОАПА ПАВ с мольной долей ОАПА $\beta = 0,091$. б) 3D-модель сетки червеобразных мицелл того же образца, полученная скелетизацией данных криоэлектронной томографии. Точки разветвления обозначены стрелками (а,б). в) Изображение

изоповерхности области образца, содержащей точку разветвления, полученное методом криоэлектронной томографии.

Гораздо больше информации о структуре мицеллярных сеток можно извлечь из трехмерных изображений, полученных с помощью криоэлектронной томографии. Изображение изоповерхности и соответствующая 3D-модель мицеллярной сетки, состоящая из гибких цилиндрических субцепей, соединенных в трехмерную сетку тройными точками ветвления, показаны на Рис. 3.7в и Рис. 3.7б, соответственно. В трехмерной структуре сетки можно наблюдать множество точек разветвления и переплетения. В 3D-модели (Рис. 3.7б) точки разветвления обозначены черными стрелками, в то время как соединяющие их субцепи отмечены разными цветами. В отличие от обычных крио-ЭМ изображений, 3D-модель сетки, полученная скелетизацией данных криоэлектронной томографии, позволяет не только однозначно обнаружить точки разветвления, но и определить их объемную долю v_b и среднюю контурную длину мицеллярной цепи между разветвлениями l_b . Разветвления могут вносить независимый вклад в упругость сетки, так что модуль накопления на плато G_0 может быть выражен как [92]:

$$G_0 = (v_b + v_e)k_bT \quad (3.3)$$

где v_e - объемная доля топологических зацеплений. Поскольку из данных криоэлектронной томографии мы знаем соотношение между разветвлениями и переплетениями (топологическими зацеплениями), мы можем оценить, что увеличение модуля накопления на плато из-за наличия разветвлений должно составлять 37% для образца с $\beta=0,091$. Это сопоставимо с наблюдаемым увеличением модуля накопления на плато, показанным на Рис. 3.4б. До данной работы единственными методами, используемыми для исследования влияния разветвлений на реологические свойства червеобразных мицелл, были методы ЯМР с градиентом магнитного поля и электропроводности [93]. Однако эти методы применимы только для обратных цилиндрических мицелл. В настоящей работе впервые удалось показать эту связь для обычных

червеобразных мицелл, образованных в водной среде, методом криоэлектронной томографии. Отметим, что метод крио-ЭМ для этой цели не подходит. С его помощью можно обнаружить разветвления только в более тонких областях образца (нижняя и центральная части Рис. 3.6а), где червеобразные мицеллы хорошо отделены друг от друга. В то же время в более толстых областях (верхняя часть Рис. 3.7а) наложение цепей в сетке настолько плотное, что отдельных разветвлений не видно [94]. В связи с этим для получения подходящих крио-ЭМ изображений сеток червеобразных мицелл требуется значительное разбавление систем [95], однако, разбавление может кардинально изменить морфологию агрегатов ПАВ. Напротив, криоэлектронная томография не нуждается в разбавлении для обнаружения разветвлений в сетках с высокой плотностью зацеплений.

Поскольку у червеобразных мицелл с низкой степенью разветвлений длина l_b слишком велика, чтобы ее можно было измерить непосредственно с помощью 3D-модели криоэлектронной томографии, средние значения l_b были рассчитаны путем деления общей контурной длины всех мицелл в «исследуемом ящике» на количество точек разветвления и умножения на коэффициент 1,5, принимая во внимание, что сетка образована тройными соединениями (сшивками). Это дало для образца с $\beta=0,091$ среднюю длину червеобразных мицелл между соседними разветвлениями l_b , равную 1200 нм. Это в 9 раз больше, чем контурная длина червеобразных мицелл между соседними зацеплениями l_c , оцененная из реологических данных для того же образца (Рис. 3.5), которая составляла около 140 нм. Следовательно, при этих условиях система имеет относительно небольшое количество точек разветвления по сравнению с количеством зацеплений. Более того, средняя контурная длина между соседними точками разветвления l_b даже больше, чем эквивалентная контурная длина всей разветвленной червеобразной мицеллы \bar{L}_c рассчитанная на основе реологических данных с использованием уравнений (3.1 и 3.2) (Табл. 3.1). Это означает, что разветвленными являются только часть червеобразных мицелл, остальные червеобразные мицеллы - линейные. Таким образом, мы

можем сделать вывод, что при $\beta=0,091$ мы имеем сетку из сильно переплетенных червеобразных мицелл с небольшой долей точек разветвления. Однако относительно небольшого количества точек разветвления оказалось достаточно для получения 100-кратного снижения вязкости, поскольку они могут снимать напряжение за счет скольжения по вдоль основной цепи мицеллы [96–98].

В чем причина образования разветвлений при добавлении незаряженного ПАВ ОАПА? Цвиттерионные группы, связанные с гидрофобным хвостом, вынуждены ориентироваться перпендикулярно поверхности мицеллы. В результате одноименные заряды соседних групп сближаются друг с другом [89], что приводит к электростатическому отталкиванию (Рис. 3.1). Энергия электростатического взаимодействия цвиттерионных головок на поверхности мицелл была подробно описана Израелашвили и др. [89]. Встраивание незаряженной головки между цвиттерионными уменьшает отталкивание и тем самым повышает параметр молекулярной упаковки ПАВ, способствуя образованию разветвлений, представляющих собой треугольный участок бислоя, окруженный 3-мя полуцилиндрическими элементами [99].

3.1.3. Сильно разветвленная насыщенная сетка (область II)

Когда доля ОАПА достигает 0,1, происходит фазовое разделение с образованием двух несмешивающихся жидких фаз: верхняя фаза опалесцирующая, а нижняя прозрачная (Рис. 3.8).



Рисунок 3.8. Фотографии 46 мМ водных растворов смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА с разными мольными долями ОАПА, указанными на рисунке.

3.1.3.1. Нижняя фаза

Нижняя фаза имеет вязкость, близкую к вязкости воды (Рис. 3.9б). Согласно данным МУРН, она содержит объекты с локальной цилиндрической структурой, что видно из зависимости $I \sim Q^{-1}$ и подтверждается аппроксимацией кривой форм-фактором цилиндра (Рис. 3.9а) [6]. Следовательно, мы можем сделать вывод, что нижняя фаза представляет собой разбавленный раствор коротких цилиндрических мицелл.

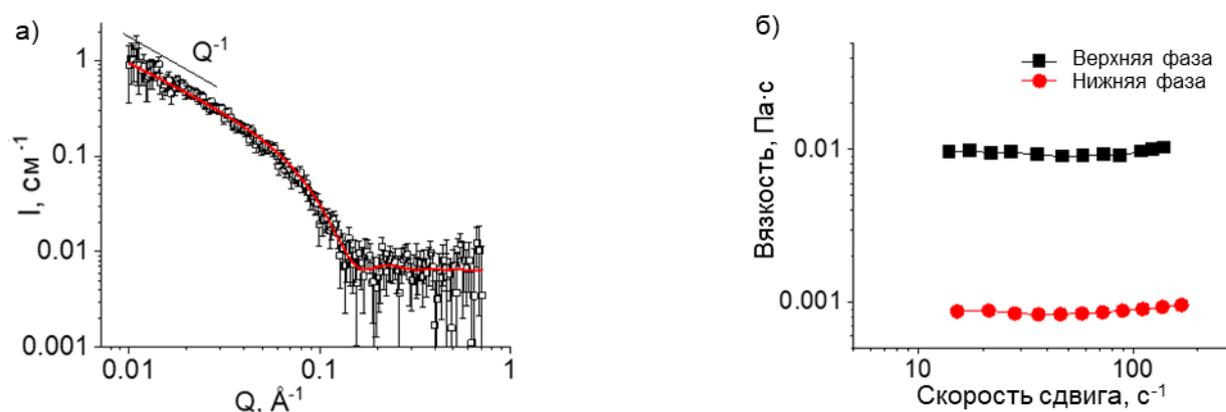


Рисунок 3.9. а) Кривая МУРН для нижней фазы (с низкой концентрацией ПАВ), образованной в 46 мМ водном растворе смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА с мольной долей ОАПА $\beta=0,111$. б) Вязкость в зависимости от скорости сдвига для верхней фазы (черные квадраты) и нижней фазы (красные кружки) в том же растворе.

3.1.3.2. Верхняя фаза

Данные крио-ЭМ верхней фазы ($\beta=0.111$) (Рис. 3.10а) показывают, что она содержит сильно разветвленную сетку с короткими субцепями, а свободных концов цепей или зацеплений не видно. В этой сетке шивки представляют собой точки разветвления, соединенные короткими цилиндрическими субцепями. Аналогичные изображения насыщенных сеток были получены для димерного ПАВ диметил-1,2-бис(додецилдиметиламмоний бромида) [100] и смеси незаряженного ПАВ N-додецил- β -D-глюкопиранозида и анионного ПАВ додецилсульфата

натрия [101]. В таких сетках, называемых насыщенными, все сшивки образованы точками разветвлений, а концов цепей нет.

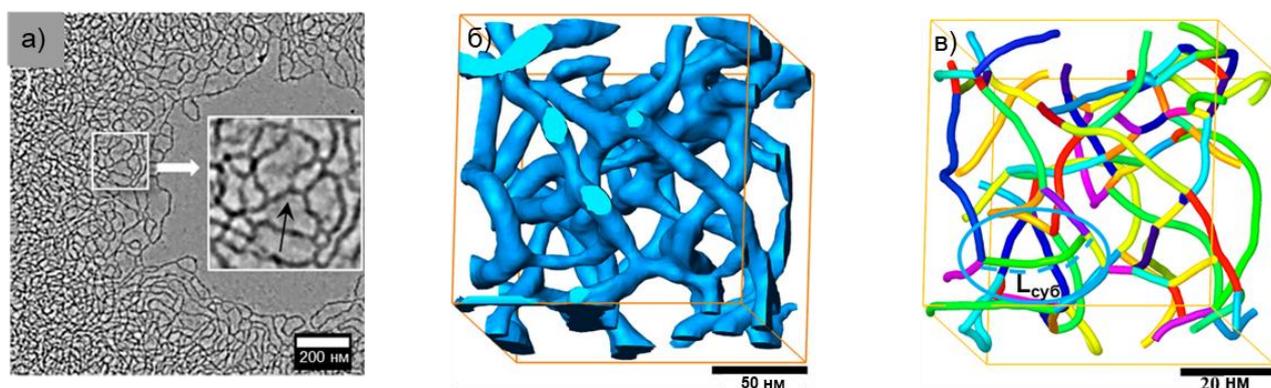


Рисунок 3.10. а) Крио-ЭМ изображение верхней фазы, обогащенной ПАВ, в 46 мМ водном растворе смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА с мольной долей ОАПА $\beta = 0,111$. б) Изображение изоповерхности насыщенной сетки в верхней фазе того же раствора. в) 3D-модель насыщенной сетки, образованной в верхней фазе того же раствора. Длина одной субцепи $L_{\text{суб}}$ указана на Рис. 3.10в. Концентрация ПАВ в верхней фазе составляет 110 мМ (при $\beta = 0,111$).

Данные МУРН для насыщенной сетки при 0,111 и 0,143 ОАПА демонстрируют зависимость $I \sim Q^{-1}$ при низких значениях вектора рассеяния Q (Рис. 3.11а), что подтверждает, что субцепи в сетке имеют цилиндрическую форму [102]. Диаметр поперечного сечения, рассчитанный по данным МУРН (Рис. 3.11б), составляет $5,3 \pm 0,4$ нм, что близко к диаметру субцепей, оцененному с помощью крио-ЭМ ($5,2 \pm 0,5$ нм). Этот диаметр почти такой же, как у длинных червеобразных мицелл в области I.

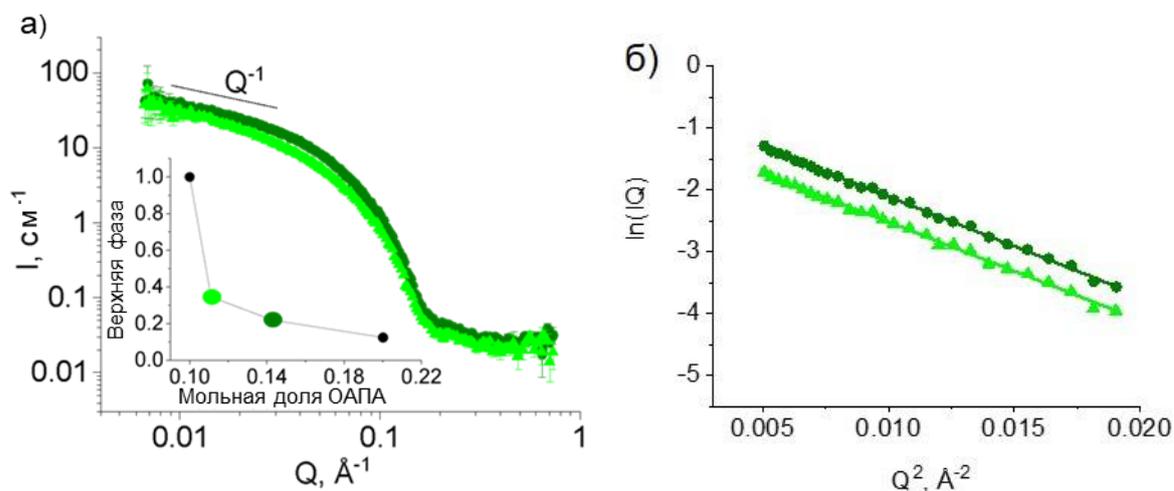


Рисунок 3.11. а) Кривые МУРН для верхней фазы, обогащенной ПАВ, в 46 мМ растворе смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА в D_2O с разными мольными долями ОАПА β : 0,111 (треугольники) и 0,143 (круги). Вставка: Зависимость объемной доли верхней фазы от мольной доли ОАПА β . б) Кривые МУРН в координатах $\ln(IQ)$ vs Q^2 (график Гинье для поперечного сечения цилиндра) для верхней фазы при 0,111 ОАПА (круги) и 0,143 ОАПА (треугольники) в 46 мМ растворе смеси цвиттерионного ОАПБ и незаряженного ОАПА ПАВ в D_2O .

На изображении криоэлектронной томографии (Рис. 3.10б) и на соответствующей 3D-модели (Рис. 3.10в) можно видеть трехмерную сетку с короткими субцепями, соединенными тройными точками ветвления. Средняя контурная длина субцепи была оценена из данных криоэлектронной томографии с использованием двух подходов. В первом подходе она был рассчитана как общая длина всех мицеллярных цепей в «исследуемом ящике», деленная на количество субцепей. Оцененные таким образом средние контурные длины субцепей обозначены как $\bar{L}_{\text{суб}}$. Они равны 23 нм и 18 нм для растворов с 0,111 и 0,143 ОАПА, соответственно (Таблица 3.2).

Таблица 3.2. Характеристики насыщенных сеток, образующихся в 46 мМ водном растворе смеси цвиттерийонного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА.

Мольная доля ОАПА	Область	Средняя контурная длина субцепей		Персистентная длина [#]
		$\bar{L}_{\text{суб}}$ (нм)	$\bar{L}_{\text{суб}}^*$ (нм)	l_p^* (нм)
0.091	I	1200 ^{##}		43
0.111	II	23	20	32
0.143	II	18	13	28

[#] $\bar{L}_{\text{суб}}$ - средняя длина субцепей между точками разветвления, определенная непосредственно из криоэлектронной томографии; $\bar{L}_{\text{суб}}^*$ - средняя длина субцепей из закона распределения; l_p^* - персистентная длина, оцененная из $\langle \cos\theta \rangle$.

^{##} Для длинных червеобразных мицелл с низкой долей разветвлений $\bar{L}_{\text{суб}}$ - средняя контурная длина между соседними точками разветвления l_b , рассчитанная из данных криоэлектронной томографии, намного больше длины l_e между соседними зацеплениями.

Во втором подходе среднюю контурную длину субцепей оценивали из функции распределения длин субцепей. Такое распределение может быть получено для сильно разветвленных сеток, поскольку в 3D-моделях можно выделить каждую субцепь и точно измерить ее длину. Из Рис. 3.12а-в видно, что длины субцепей $L_{\text{суб}}$ варьируются от 7 до 130 нм. Функция распределения длины субцепей экспоненциальная, как видно из полулогарифмического представления, где экспериментальные точки идеально ложатся на прямые линии (Рис. 3.12в). Экспоненциальное распределение было теоретически предсказано Кейтсом как для линейных, так и для разветвленных червеобразных мицелл, а также для насыщенных сеток [85,103]:

$$c(L) \sim \exp\left(-L/\bar{L}\right) \quad (3.4)$$

где $c(L)$ – числовая доля мицелл длины L . Насколько нам известно, экспоненциальное распределение не было подтверждено экспериментально ни для линейных / разветвленных

червеобразных мицелл, ни для насыщенных сеток. В данной работе это сделано впервые для насыщенных сеток из сильно разветвленных червеобразных мицелл. Значения средней длины субцепи, полученные из функции распределения и обозначенные как $\bar{L}_{\text{суб}}^*$, приведены в Таблице 3.2. Эти значения немного меньше, чем те, которые были определены первым способом.

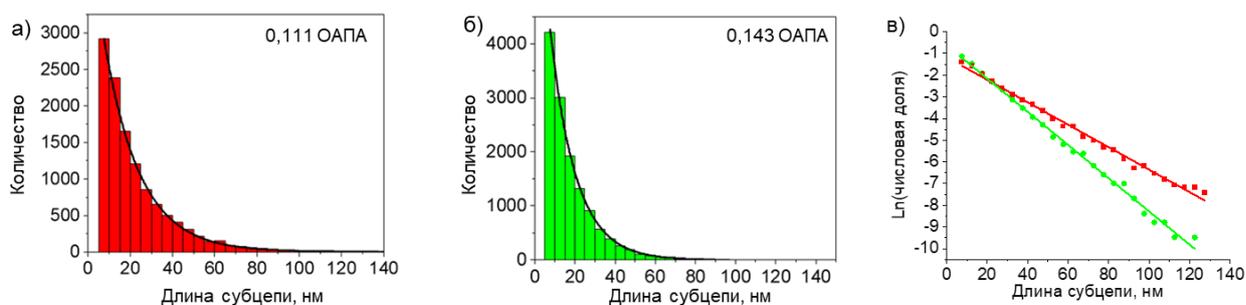


Рисунок 3.12. а,б) Гистограммы распределения длин субцепей в верхних фазах, образующихся в 46 мМ водных растворах смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА с разными мольными долями ОАПА β : 0,111 (а), 0,143 (б), и экспоненциальные зависимости (кривые). в) Зависимость логарифма числовой доли, вычисленной из гистограмм (а,б), от длин субцепей для растворов с разными мольными долями ОАПА β : 0,111 (красные квадраты), 0,143 (зеленые круги).

В обоих случаях с увеличением содержания незаряженного ПАВ ОАПА значения $\bar{L}_{\text{суб}}$ значительно уменьшаются, подтверждая, что сетка становится более плотной так, что концентрация точек разветвления растет, а доля цилиндрических фрагментов сетки уменьшается. Это указывает на то, что точки разветвления становятся все более и более благоприятными с увеличением содержания незаряженного ПАВ, поскольку это уменьшает отталкивание между цвиттерионными головками и способствует более плотной упаковке молекул ПАВ в точках разветвления. Параметр упаковки P в этих точках составляет около 0,8 [104], что выше, чем для цилиндрических участков мицелл ($P < 0,5$) [105].

Криоэлектронная томография также позволяет изучить влияние незаряженного ПАВ на гибкость мицелл. С этой целью была оценена персистентная l_p . Были определены косинусы углов между всеми парами касательных векторов, проведенных к точкам на субцепях, расположенным на расстоянии 1,5 нм друг от друга. Экспоненциальный спад функции корреляции косинусов затем использовали для оценки значения l_p в соответствии со следующим уравнением [106]:

$$\langle \cos\theta \rangle = e^{-\frac{L}{l_p^*}} \quad (3.5)$$

где θ - угол между векторами касательных, L - контурная длина, усредненная по всем парам касательных векторов, для каждой субцепи. Зависимости, используемые для оценки персистентной длины l_p^* показаны на Рис. 3.13, а полученные значения l_p^* приведены в Таблице 3.2.

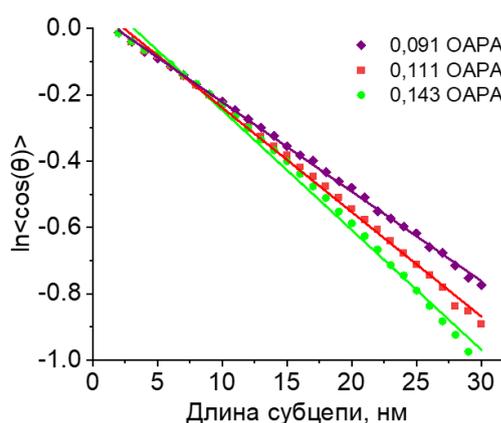


Рисунок 3.13. Зависимость логарифма косинуса угла кривизны субцепи от длины субцепи для 46 мМ водных растворах смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА с разными мольными долями ОАПА: 0,091 (фиолетовые ромбы), 0,111 (красные квадраты) и 0,143 (зеленые круги).

Самые длинные субцепи в образцах были исключены из графиков (Рис. 3.13), поскольку в относительно тонком слое образца в электронной микроскопии (100-150 нм) они вынуждены изменять свою исходную конформацию вблизи границы образца (дополнительно изгибаться). В

то же время конформации субцепей, значительно меньших толщины образца (100-150 нм), расположенных вдали от границ образца, хорошо согласуются с уравнением (3.5) (Рис. 3.13).

Полученные данные показывают (Табл. 3.2), что персистентная длина зависит от доли ОАПА. Так, при малой доле ОАПА ($\beta = 0,091$) персистентная длина была оценена как 43 нм, что близко к значению 40 нм, полученному для червеобразных мицелл цвиттерионного ПАВ ОАПБ методом ультрамалоуглового рассеяния нейтронов [88]. С увеличением доли ОАПА персистентная длина уменьшается до 28 нм, указывая на то, что незаряженное ПАВ ОАПА делает мицеллы цвиттерионного ПАВ ОАПБ более гибкими. Это можно объяснить экранирующим эффектом незаряженной добавки на отталкивание между головными группами ОАПБ. Этот вывод согласуется с литературными данными, показывающими уменьшение персистентной длины червеобразных мицелл ионогенных ПАВ при добавлении соли, экранирующей электростатические взаимодействия [107–109]. Таким образом, разветвление сопровождается увеличением гибкости мицелл. Оба эффекта (и разветвление, и повышение гибкости) обусловлены экранированием отталкивания между цвиттерионными группами ПАВ.

Насыщенные сетки червеобразных мицелл имеют очень низкую вязкость - 0,009 Па·с (Рис. 3.9б), что согласуется с предположением о свободном скольжении точек разветвления вдоль мицеллярных цепей. В то же время насыщенные сетки, описанные в литературе, обычно обладали более высокой вязкостью: 0,1-1 Па·с [97,110,111]. Низкая вязкость, наблюдаемая в настоящей работе, может быть объяснена полным отсутствием зацеплений, что связано с чрезвычайно короткими субцепями сетки.

Таким образом, при увеличении содержания незаряженного ПАВ сетка зацеплений слабо разветвленных мицелл переходит в насыщенную сетку сильно разветвленных мицелл без зацеплений [14]. Точки разветвления лабильны, так что вязкость системы лишь немного выше, чем у воды.

3.1.3.3. Фазовое поведение

По мере увеличения количества ОАПА в сетках растет доля точек разветвления, играющих роль сшивок. Когда степень сшивки увеличивается, мицеллярная сетка сжимается и больше не может занимать весь объем раствора. Это приводит сначала к разделению фаз, а затем к уменьшению объема фазы, содержащей насыщенную сетку (Рис. 3.8 и 3.11а) [85,97,111]. Было обнаружено, что увеличением доли незаряженного ПАВ ОАПА с 0,111 до 0,2 объем верхней фазы уменьшается с 35 до 10 об.%, и одновременно концентрация ПАВ в этой фазе увеличивается с 4,6 до 13,6 вес.% (Рис. 3.11а, 3.14). Между тем концентрация ПАВ в нижней фазе остается равной примерно 0,5 вес.% (Рис. 3.14).

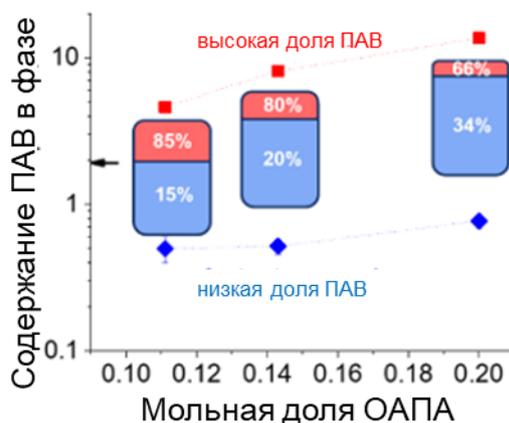


Рисунок 3.14. Общая концентрация ПАВ в фазе с высоким содержанием ПАВ (красные квадраты) и в фазе с низким содержанием ПАВ (синие ромбы) в зависимости от мольной доли ОАПА. Стрелка указывает концентрацию (вес.%) однофазного раствора с мольной долей ОАПА $\beta=0,1$. Врезки: Схематическое изображение распределения массы ПАВ между фазами.

Состав верхней фазы, обогащенной ПАВ, при доле ОАПА $\beta=0,143$ исследовали методом ^1H ЯМР-спектроскопии. Спектр ^1H ЯМР (Рис. 3.15) подтвердил присутствие обоих ПАВ в этой фазе. Показано, что мольная доля ОАПА в этой фазе составляет $0,16\pm 0,03$, что близко к исходному значению 0,143.

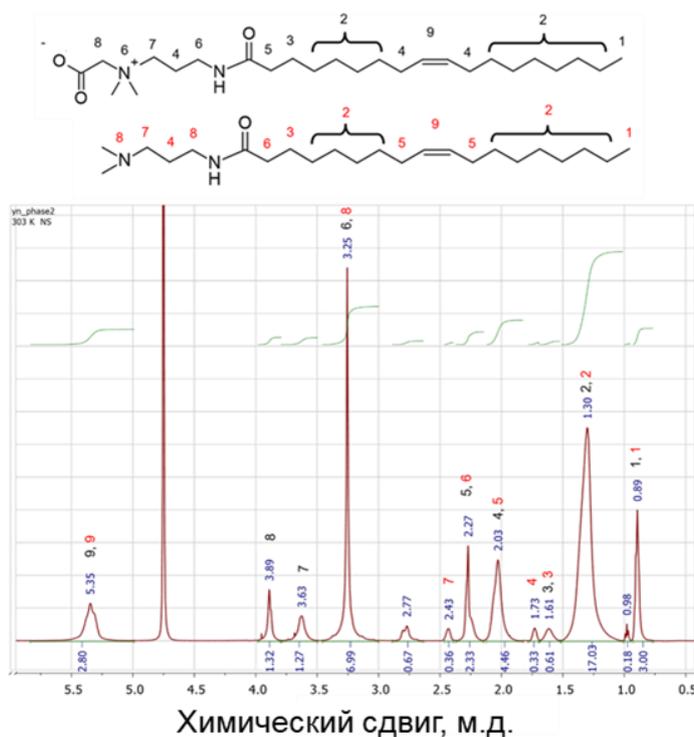


Рисунок 3.15. ^1H ЯМР спектр верхней фазы, обогащенной ПАВ, в 46 мМ водном растворе смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА с мольной долей ОАПА $\beta=0,143$. Отнесение пиков проведено на основе литературных данных [13].

Обнаруженное поведение соответствует теоретическим предсказаниям [41,85,112]. В частности, Г. Порте с сотр. [41] показали, что, когда добавка способствует сближению головок ПАВ, тем самым увеличивая параметр молекулярной упаковки, разветвление становится более благоприятным, и плотность точек разветвления в сетки увеличивается. Фазовое разделение насыщенной сетки аналогично синерезису, наблюдаемому в полимерных сетках с увеличением числа поперечных связей. Синерезис возникает, когда число швов между цепями превышает естественное число контактов между цепями (зацеплений). Разветвления приводят к сшиванию мицеллярных цепей друг с другом. В результате при некоторой степени сшивки сетка самопроизвольно сжимается и выдавливает избыток растворителя, что приводит к фазовому разделению. Это происходит потому, что сетка не может расширяться за пределы условия, при

котором для каждой субцепи существует одна сшивка (теорема о c^* - предельной концентрации субцепей в полимерном геле) [21].

Заметим, что средняя длина субцепей в сильно разветвленной сетке становится меньше персистентной длины. Это приводит к тому, что система начинает стремиться к образованию плоских структур. Более того, если среднее расстояние между сшивками становится порядка персистентной длины, их пространственное распределение больше не может быть случайным, согласно работе [92]. В этих условиях может происходить микрофазное разделение, приводящее к образованию областей с более высокой и более низкой плотностью сшивки. Области с более высокой плотностью сшивки могут быть первыми, в которых начинает формироваться плоская структура бислоя. Таким образом, насыщенная сетка обеспечивает плавный переход между сеткой переплетенных червеобразных мицелл и бислойными структурами - везикулами [41]. Когда с увеличением параметра молекулярной упаковки плоская бислойная фаза становится термодинамически более выгодной, насыщенная сетка разрушается, образуются везикулы, и фазово разделенная система снова превращается в однофазную. Это происходит при доле ОАПА $\beta = 0,25$.

3.1.5. Перфорированные и гладкие везикулы (область III)

Крио-ЭМ изображения (Рис.3.16а), полученные для однофазного раствора с мольной долей ОАПА $\beta=0,273$, подтверждают образование перфорированных везикул с размерами в несколько сотен нанометров, поверхность которых неоднородна. Изображение изоповерхности участка везикулы, на котором виден перфорированный бислой, представлено на Рис.3.16б. Криогенная томография позволила получить изображение поверхности везикул – «томографический срез» (Рис. 3.16в). Проведена скелетизация изображения, при которой структура поверхности аппроксимировалась сеткой цилиндров, соединенных тройными точками разветвления (Рис. 3.16г). Из нее ясно видно, что поверхность наблюдаемых везикул образована короткими цилиндрическими субцепями, соединенными точками разветвления.

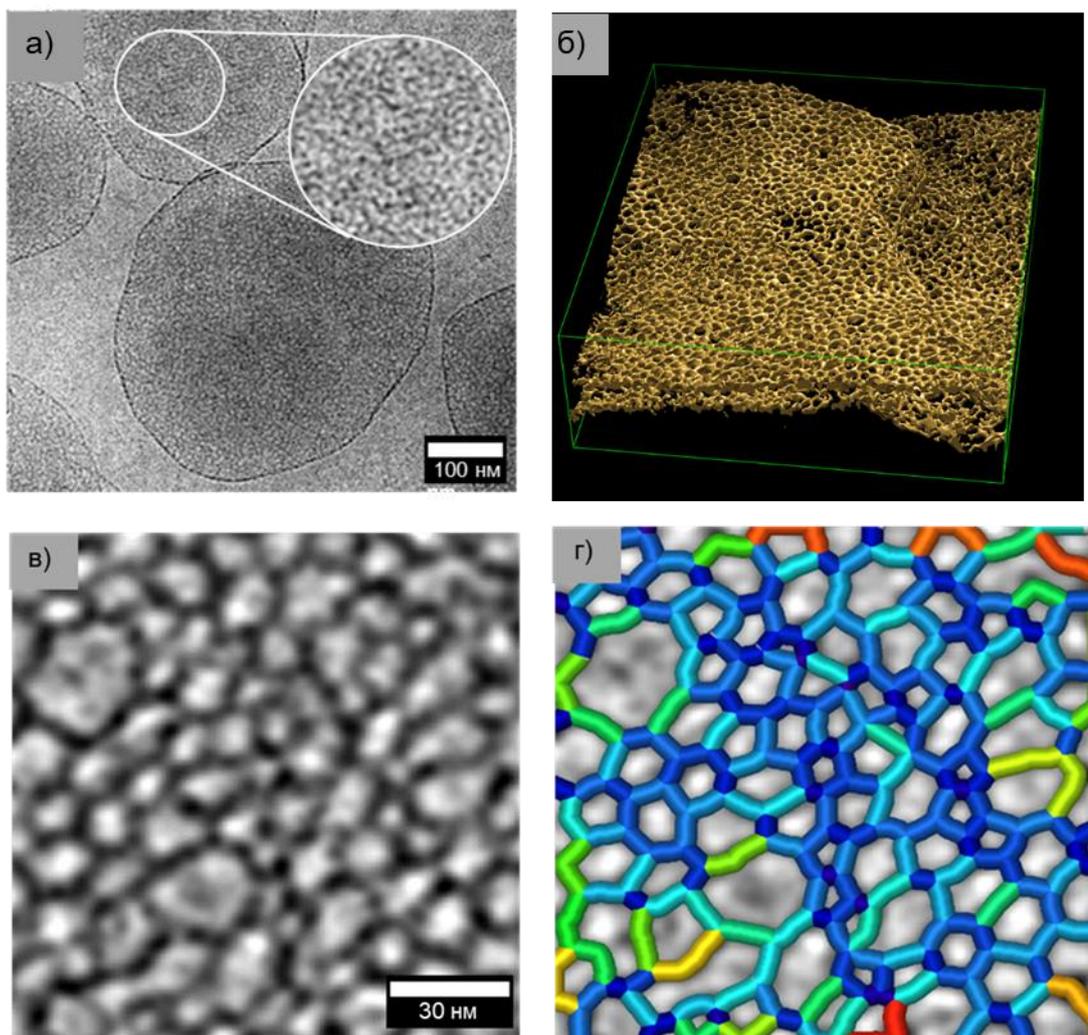


Рисунок 3.16. а) Полученное методом крио-ЭМ изображение перфорированных везикул в 46 мМ водном растворе смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА с мольной долей ОАПА $\beta = 0,273$. б) Изображение изоповерхности перфорированной везикулы, полученное криоэлектронной томографией в том же растворе. в) «Томографический срез» поверхности перфорированной везикулы в том же растворе. г) 3D-модель поверхности перфорированной везикулы, полученная скелетизацией приведенного «томографического среза» (в) цилиндрическими субцепями, соединенными тройными точками разветвления.

Криоэлектронная томография показывает, что не только трехмерная структура, но и распределение длины субцепей сильно отличается для перфорированных везикул и насыщенной

сетки. Для насыщенной сетки функция распределения субцепей по длинам описывается затухающей экспонентой (Рис. 3.12), тогда как для перфорированных везикул она лучше аппроксимируется логнормальной функцией (Рис. 3.17) [113]. Более того, средняя длина (мода) субцепей для перфорированных везикул в максимуме распределения (7,8 нм) короче, чем для насыщенной сетки (13-18 нм).

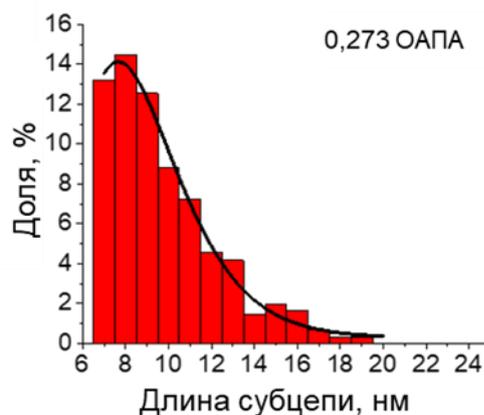


Рисунок 3.17. Распределение длин субцепей в перфорированных везикулах (стоматосомах) в 46 мМ водных растворах смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА с мольной долей ОАПА $\beta=0,273$. Гистограмма аппроксимирована логнормальным распределением. Значение средней длины (моды) 7,8 нм.

Криоэлектронная томография позволяет получить ряд характеристик мембраны стоматосомы, включая ее толщину T_h , диаметр и длину $L_{суб}$ субцепей и диаметр пор $d_{пор}$ (Рис. 3.18). Эти значения определяются более точно путем анализа различных срезов из криоэлектронной томографии, чем с помощью изображений крио-ЭМ, в которых определение этих характеристик может затруднено из-за эффекта наложения изображений из разных слоев (Рис. 3.16а,б). Методом криоэлектронной томографии толщина перфорированной мембраны была оценена как $5,5 \pm 0,5$ нм (Таблица 3.3), что близко к двойной длине гидрофобного хвоста ПАВ. Размер пор варьируется от 3 до 18 нм. Распределение пор может быть описано с помощью логнормальной функции (Рис.

3.18), что дает средний диаметр пор $d_{пор}$ 6,2 нм. Обратим внимание, что самые маленькие поры окружены несколькими точками разветвлений (сшивок) с очень короткими линейными субцепями (Рис. 3.18, вставка). Средняя длина субцепи $L_{суб}$ в стоматосомах при $\beta=0.273$ варьируется от 6 до 20 нм (Рис. 3.17) со средним значением (мода) 7,8 нм.

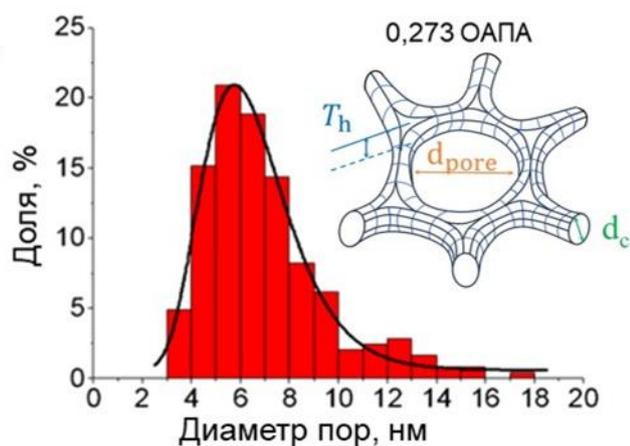


Рисунок 3.18. Гистограмма распределения диаметра пор стоматосом в 46 мМ водном растворе смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА с мольной долей ОАПА $\beta=0,273$. Вставка: Схематическое изображение элемента стоматосомы, состоящего из точек ветвления, соединенных короткими цилиндрическими субцепями.

Таблица 3.3. Структурные параметры стоматосом в 46 мМ водном растворе смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА с мольной долей ОАПА $\beta=0,273$.

Мольная доля ОАПА	Область	Диаметр везикул (нм)	Толщина мембраны T_h (нм)	Диаметр пор $d_{пор}$ (мода) (нм)
0,273	III	40 - 1500	$5,5 \pm 0,5$	6,2

Средняя длина субцепи $L_{суб}$ уменьшается при увеличении содержания незаряженного ПАВ. Это свидетельствует о повышении степени разветвленности, что происходит в результате

дальнейшего экранирования отталкивания между цвиттерионными головными группами ПАВ. Отметим, что поры окружены полуцилиндрическими фрагментами мицелл. Длина полуцилиндрических фрагментов становится меньше, так как добавленное незаряженное ПАВ делает цилиндрическую упаковку менее благоприятной, чем бислойную, реализуемую внутри точек разветвления (сшивки). Полученные значения диаметра пор несколько превышают толщину стоматосом. Это согласуется с теоретическим предположением о том, что для того, чтобы средняя кривизна была положительной, диаметр отверстия должен быть больше толщины бислоя [35]. Аналогичный результат был получен с помощью криоэлектронной томографии для стоматосом фторированных ПАВ [114].

Данные МУРН (Рис. 3.19) для перфорированных везикул ($\beta=0,273$) демонстрируют в области низких Q степенной закон $Q^{-2,2}$, характерный для структур с планарной (2D) морфологией таких, как гладкие или перфорированные везикулы [115,116]. В то же время в отличие от обычных гладких везикул, в промежуточном диапазоне Q графики поперечного сечения Гинье для цилиндрической структуры ($\ln(IQ)$ от Q^2) дают идеальные прямые линии (Рис. 3.19б), указывая на то, что в формировании бислоя участвуют цилиндрические фрагменты. Таким образом, данные МУРН свидетельствуют о том, что на больших масштабах стоматосомы имеют плоскую структуру, в то время как на меньших масштабах они имеют цилиндрическую морфологию. Диаметр поперечного сечения локальной цилиндрической структуры составляет $4,9 \pm 0,6$ нм, что близко к диаметру субцепей, полученному с помощью крио-ЭМ. Плоская структура везикул, предполагаемая из данных МУРН, также следует из данных криоэлектронной томографии, показывающих, что в мембране длина субцепи меньше персистентной длины.

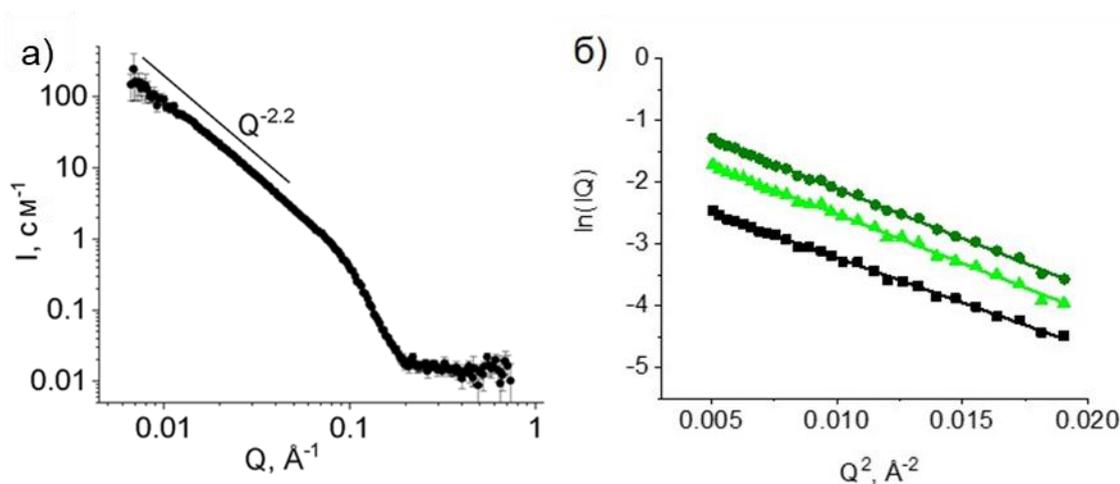


Рисунок 3.19. а) Кривая МУРН для 46 мМ водного раствора смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА с мольной долей ОАПА $\beta = 0,273$ в D_2O . б) Кривые МУРН в координатах $\ln(IQ)$ vs Q^2 (график Гинье для поперечного сечения цилиндра) для такого же раствора при $\beta = 0,273$ (квадраты) и для верхней фазы растворов при $\beta = 0,111$ (треугольники) и $0,143$ (круги) в D_2O .

Что касается размера везикул, то электронная микроскопия не позволяет определить его достаточно точно, поскольку некоторые из везикул больше толщины образца, исследуемого этим методом. В результате крупные везикулы в измерительной ячейке сплющиваются. Это согласуется с предыдущими наблюдениями о том, что бислой становится намного более гибким при перфорации [35]. Кроме того, крупные агрегаты удаляются из образца для крио-ЭМ измерений во время промокания, когда убирается излишек раствора перед замораживанием [56,61,62].

Методом ДРС было показано, что стоматосомы имеют широкое распределение по размерам, а их гидродинамический диаметр варьируется от 40 до 1500 нм. Из-за большого размера везикул растворы мутные. Данные ДРС (Рис. 3.20а) указывают на то, что везикулы довольно стабильны и лишь незначительно увеличиваются в размерах со временем (Рис. 3.21а) [117,118].

Реологические свойства этих растворов близки к ньютоновским низковязким жидкостям (Рис. 3.20б).

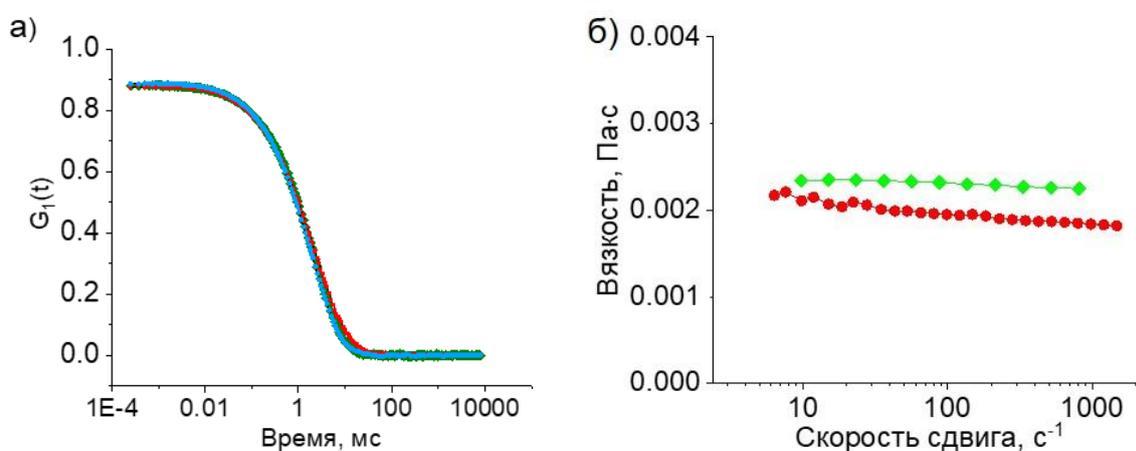


Рисунок 3.20. а) Автокорреляционная функция для 46 мм водных растворов смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА с мольной долей ОАПА $\beta = 0,273$ через 1 неделю (зеленый), 6 недель (синий) и 8 недель (красный) после приготовления. б) Зависимости вязкости от скорости сдвига для растворов с различными мольными долями ОАПА β : 0,273 (круги), 0,50 (ромбы).

Следует отметить, что в настоящей работе стоматосомы были впервые обнаружены в смеси цвиттерионного и незаряженного ПАВ. Показано, что образование стоматосом (перфорированных везикул) является результатом укорочения субцепей в насыщенной сетке из-за увеличения количества точек разветвления (сшивок). Точки разветвления (сшивки) представляют собой соединенные друг с другом три цилиндрических фрагмента в форме трехлучевой звезды, причем в центре соединения имеется треугольный фрагмент плоского бислоя [41,99] (Рис. 3.21). Чтобы достичь минимальной свободной энергии, три цилиндрические части должны располагаться под углом 120° друг к другу и находиться в той же плоскости, что и фрагмент плоского бислоя [41,99] (Рис. 3.21). Эти структуры представляют собой промежуточную стадию перехода от цилиндрических мицелл к бислоям.

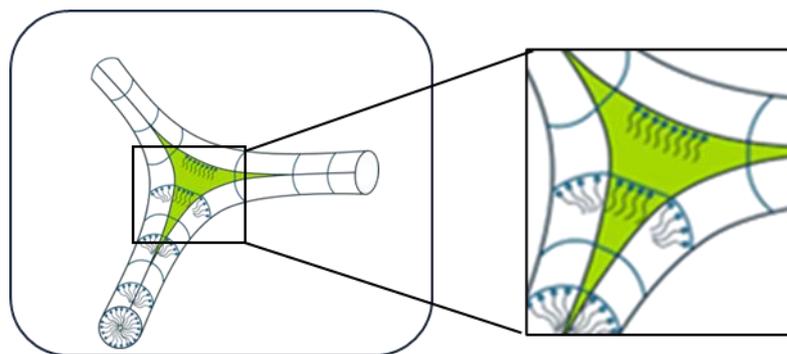


Рисунок 3.21. Схематическое изображение точки разветвления с бислойным фрагментом, показанным зеленым цветом. В белых фрагментах молекулы ПАВ имеют цилиндрическую (или полуцилиндрическую) упаковку.

При дальнейшем увеличении доли ОПА в смеси с цвиттерионным ПАВ образуются «гладкие» везикулы, поверхность которых образована двойным слоем ПАВ без пор (Рис. 3.22). Это обусловлено увеличением параметра молекулярной упаковки, в результате чего полуцилиндрические структуры на границе с порами становятся невыгодными, поры закрываются, и формируются фрагменты бислоя. При 0,5 ОПА можно наблюдать в основном однослойные гладкие везикулы. Они выглядят как круглые объекты с сильным контрастом по краям, поскольку предполагаемая толщина двухслойной оболочки из ПАВ наибольшая по краям. Размер гладких везикул (15–160 нм) меньше, чем у стоматосом (40-1500 нм) (Табл. 3.3). Между тем гладкие везикулы демонстрируют несколько более высокую вязкость, чем стоматосомы (Рис. 3.20б), что можно объяснить проницаемостью перфорированных везикул для воды [119] и их деформацией при сдвиге [120]. Распределение диаметров везикул хорошо согласуется с логнормальной функцией [113,121], которая дает наиболее частый диаметр (мода), равный 27 нм, и среднечисловой диаметр, равный 40 нм. Толщина мембраны везикулы, оцененная по крио-ЭМ, составила $5,0 \pm 0,5$ нм, что близко к двойной длине гидрофобного хвоста ПАВ.

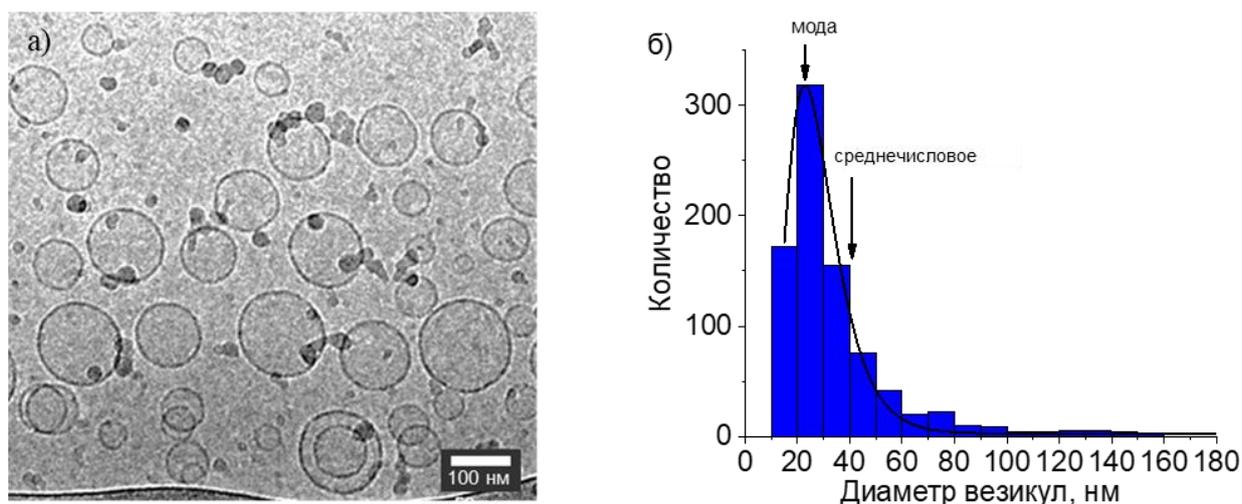


Рисунок 3.22. а) Крио-ЭМ изображения везикул в 46 мМ водных растворах смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и незаряженного ПАВ ОАПА при мольной доле ОАПА $\beta = 0,500$. б) Распределение диаметров везикул, полученное из изображения крио-ЭМ.

Ранее спонтанное образование везикул наблюдали в основном для смесей катионных/анионных ПАВ или цвиттерионных/ионогенных ПАВ, в которых компоненты могут легко перераспределяться между внешним и внутренним монослоями везикул с различной кривизной [28,122–124]. В настоящей работе мы впервые наблюдаем везикулы в смесях цвиттерионного и незаряженного ПАВ. Значительное количество однослойных везикул, как в нашем случае, может быть результатом относительно низкой общей концентрации ПАВ (46 мМ) [28,125].

Таким образом, в этой работе мы впервые наблюдали серию структурных переходов линейные червеобразные мицеллы \rightarrow разветвленные червеобразные мицеллы \rightarrow насыщенные мицеллярные сетки \rightarrow перфорированные везикулы (стоматосомы) \rightarrow везикулы для одной и той же системы. Для этого был использован целый набор комплементарных методов исследования, включая криоэлектронную томографию – современный метод, названный в 2016 году журналом Nature методом года [126]. Все указанные типы структур были впервые визуализированы при

помощи криоэлектронной томографии, что позволило количественно определить персистентную длину червеобразных мицелл, определить долю зацеплений и разветвлений в сетке переплетенных червеобразных мицелл, описать структуру точки разветвления, выявить распределение субцепей по длинам в насыщенной сетке, показать отсутствие зацеплений в насыщенной сетке, количественно описать структуру перфорированных везикул и предложить новую модель образования пор на их поверхности.

Заключение к главе

В данной главе работы были впервые обнаружены, исследованы и описаны структурные переходы разветвленных червеобразных мицелл в насыщенные мицеллярные сетки и далее в перфорированные везикулы (стоматосомы) и везикулы. Это было реализовано в растворах смеси цвиттерионного и незаряженного ПАВ близкой структуры, что позволило постепенно изменять параметр упаковки молекул в агрегатах по мере увеличения доли незаряженного ПАВ, что уменьшало диполь-дипольное отталкивание между цвиттерионными группами при неизменном размере гидрофобных хвостов ПАВ.

Показано, что переход от разветвленных червеобразных мицелл к насыщенной сетке происходит в результате увеличения доли точек разветвления, содержащих фрагмент бислойной структуры, и полного исчезновения полусферических концов мицелл и зацеплений. В насыщенных сетках продолжается процесс увеличения количества разветвлений, что приводит к уменьшению длины субцепей, т.е. увеличению плотности сшивки в сетке и, как следствие, выделению мицеллярной сетки в отдельную фазу. Обнаружено, что переход от 3D структуры насыщенной сетки к 2D структуре перфорированных везикул происходит, когда длины субцепей в сетке становятся короче персистентной длины. Показано, что поверхность перфорированных везикул образована множеством точек ветвления, соединенных короткими цилиндрическими субцепями, а поры, как и субцепи, имеют широкое распределение по размерам.

3.2. Изменение формы агрегатов в растворах цвиттерионного ПАВ при увеличении доли катионного ПАВ

Также были исследованы растворы, содержащие смесь двух типов ПАВ (цвиттерионного ОАПБ и катионного ОАПА+ (при pH = 5)) при фиксированной общей концентрации ПАВ (46 мМ) и разных мольных долях ОАПА+. В отличие от незаряженного ПАВ, добавление положительно заряженного ОАПА+ вызывало возрастание отталкивания между гидрофильными головками в червеобразных мицеллах, т.е. уменьшение параметра молекулярной упаковки в сторону сферических мицелл. Результаты изучения реологических свойств полученных растворов представлены на Рис. 3.23 и 3.24. Из Рис. 3.23а видно, что раствор с наименьшей долей ОАПА+ обладает наибольшей вязкостью при нулевой скорости сдвига η_0 , равной 2,5 Па·с. Частотные зависимости модулей накопления G' и потерь G'' (Рис. 3.24а) показывают, что этот раствор обладает вязкоупругими свойствами. При коротком времени воздействия преобладают упругие свойства ($G' > G''$), а при частотах ниже 1 рад/с, то есть при более длительном воздействии, раствор течет: $G'' > G'$.

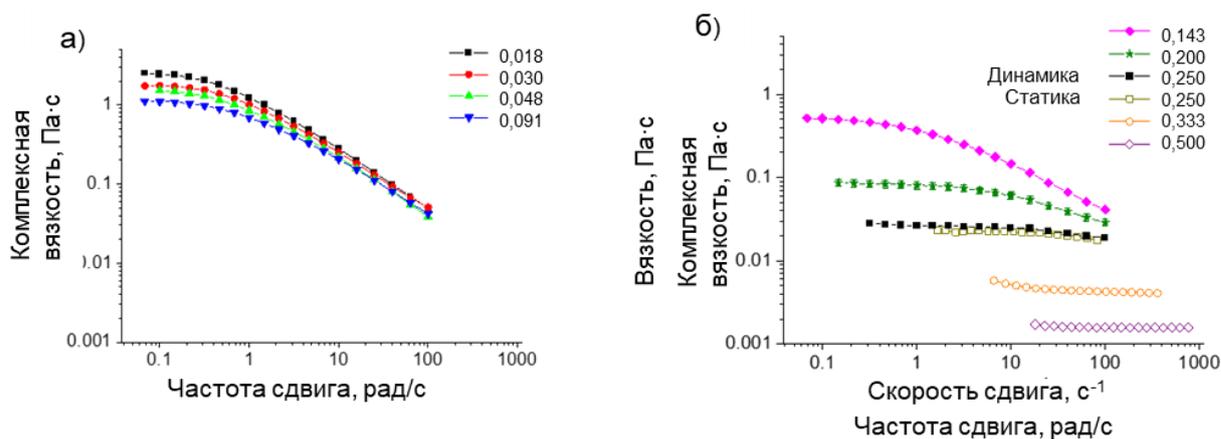


Рисунок 3.23. а,б) Частотные зависимости модуля комплексной вязкости (заполненные символы) и зависимости вязкости от скорости сдвига (незаполненные символы) для 46 мМ водных растворов смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и катионного ПАВ ОАПА+ с разными долями ОАПА+, указанными на графиках.

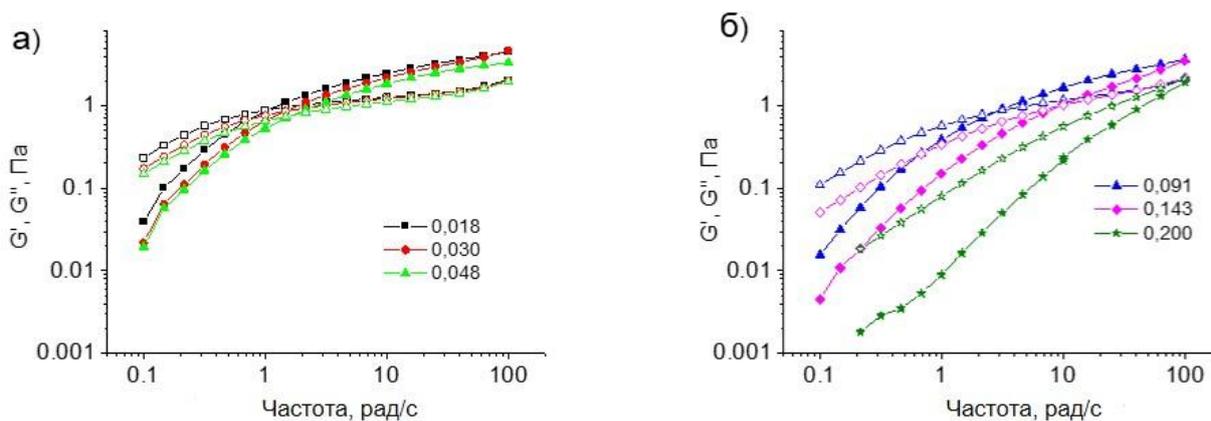


Рисунок 3.24. а,б) Частотные зависимости модуля накопления G' (заполненные символы) и модуля потерь G'' (незаполненные символы) для 46 мМ водных растворов смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и катионного ПАВ ОАПА+ с разными долями ОАПА+, указанными на графиках.

Такие реологические свойства характерны для растворов переплетенных червеобразных мицелл [15,127]. По мере увеличения доли положительно заряженного ПАВ ОАПА+ вязкость уменьшается немонотонным образом, а диапазон частот, при которых раствор проявляет упругие свойства, смещается в область более высоких частот (т.е. уменьшается время релаксации). Когда мольная доля ОАПА+ достигает 0,5, что соответствует соотношению молекул цвиттерионного и катионного ПАВ, равному 1:1, раствор теряет вязкоупругие свойств. Вязкость перестает зависеть от скорости сдвига и приближается к вязкости воды (0,0008 Па·с при 30°C). Это указывает на разрушение сетки переплетенных червеобразных мицелл [128–130]. Действительно, вязкость раствора, содержащего сетку червеобразных мицелл, зависит от длины мицелл и их плотности согласно выражению (1.15), поэтому уменьшение вязкости при фиксированной концентрации ПАВ указывает на то, что длина червеобразных мицелл уменьшается.

Структуру растворов изучали с помощью крио-ЭМ как для вязкоупругого образца, так и для раствора с наименьшей вязкостью. На Рис. 3.25 показаны крио-ЭМ изображение раствора ОАПБ с малой долей ОАПА+ ($\beta=0,018$), на котором видны линейные червеобразные мицеллы, длина и количество которых достаточно велики, чтобы образовать сетку топологических зацеплений,

проявляющую вязкоупругие свойства. Учитывая размер изображения и отсутствие торцевых частей мицелл, можно сделать вывод, что длина червеобразных мицелл составляет по меньшей мере несколько микрометров. Толщина червеобразных мицелл составляет $5,5 \pm 0,5$ нм, что соответствует удвоенной длине хвоста молекул используемых ПАВ [88,131].

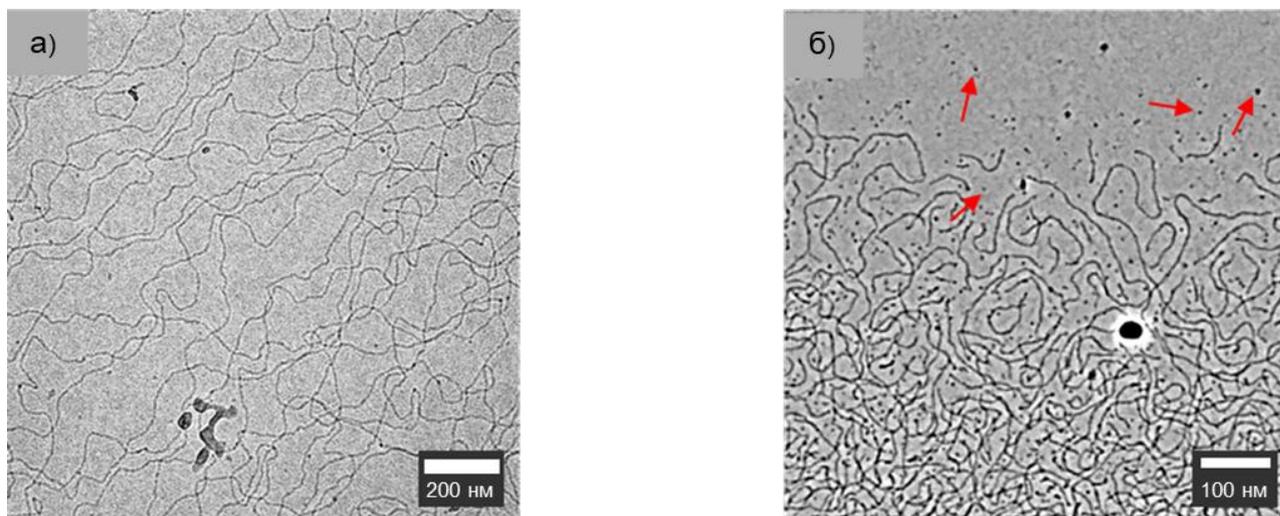


Рисунок 3.25. Крио-ЭМ изображения 46 мМ водных растворов смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и катионного ПАВ ОАПА⁺ с разными мольными долями ОАПА⁺: 0,018 (а) и 0,500 (б).

При мольной доле ОАПА⁺ $\beta=0,500$ на изображениях крио-ЭМ видна смесь относительно коротких червеобразных мицелл, длина которых варьируется в широком диапазоне от 20 до нескольких сотен нанометров, и сферических мицелл ПАВ. Выше на основе уменьшения вязкости растворов было сделано предположение об уменьшении средней длины червеобразных мицелл, однако сосуществование достаточно длинных червеобразных мицелл и маленьких сферических мицелл является неожиданным. Широкое распределение червеобразных мицелл по размерам было предсказано теоретически [103] и показано экспериментально [3], но о сосуществовании длинных червеобразных мицелл и большого количества сферических мицелл в литературе сообщалось довольно редко. Это было обнаружено ранее, например, для смешанных мицелл катионных и анионных ПАВ [132]. Было показано, что смесь таких мицелл образуется

при использовании большой доли анионного ПАВ, которое склонно к образованию сферических мицелл. Было высказано предположение, что возможно неравномерное распределение двух ПАВ между мицеллами разных типов. Следует отметить, что используемое нами катионное ПАВ ОАПА+ при отсутствии другого ПАВ образует сферические мицеллы, как было показано в литературе [11]. В связи с этим наблюдаемое сосуществование червеобразных и сферических мицелл также можно объяснить неравномерным распределением ПАВ в мицеллах разных типов так, что в сферических мицеллах преобладает катионное ПАВ ОАПА+, а в червеобразных мицеллах – цвиттерионное ПАВ ОАПБ.

На Рис. 3.26а,б представлены зависимости вязкости при нулевой скорости сдвига η_0 , модуля накопления G' (при 10 рад/с) и времени релаксации от мольной доли катионного ПАВ β . На зависимостях можно выделить две области: область незначительного снижения реологических параметров и область резкого снижения вязкости и времени релаксации. В первой области (при $\beta < 0,1$) вязкость и время релаксации уменьшаются в 3 раза, а значения модуля накопления G' остаются практически неизменными. Постоянство модуля упругости указывает на неизменную плотность сетки зацеплений [15,103] в то время, как уменьшение вязкости и времени релаксации могут быть объяснены уменьшением средней длины мицелл (с одновременным увеличением их количества) [120]. Ранее было обнаружено, что в случае довольно плотной сетки зацеплений, когда средняя длина мицелл значительно превышает длину между зацеплениями, значение модуля упругости остается неизменным при уменьшении средней длины червеобразных мицелл [120]. Можно предположить, что такая ситуация будет сохраняться до тех пор, пока длина значительной части червеобразных мицелл не станет короче средней длины между зацеплениями в сетке [130].

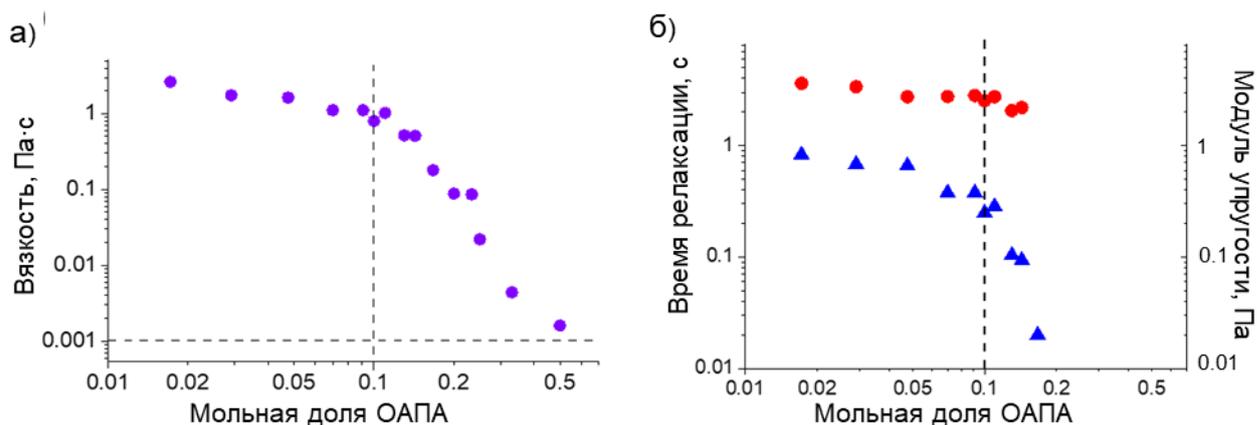


Рисунок 3.26. Зависимости (а) вязкости η_0 , (б) времени релаксации (синие треугольники) и модуля накопления G' при 10 рад/с (красные круги) от мольной доли ОАПА+ в водных растворах смеси цвиттерийонного ПАВ ОАПБ и катионного ПАВ ОАПА+ при постоянной общей концентрации ПАВ 46 мМ. Вертикальная линия обозначает переход к резкому изменению свойств. Горизонтальная линия на Рис. 3.26а показывает вязкость воды при 30°C.

Во второй области (при $\beta > 0,1$) вязкость и время релаксации растворов резко снижаются, и раствор теряет свои вязкоупругие свойства. Можно полагать, что в начале этой области некоторые мицеллы становятся короче средней длины между зацеплениями в сетке, а в конце этой области все мицеллы становятся настолько короткими, что они не могут образовать сетку. Это обстоятельство подтверждается ньютоновским поведением вязкости раствора в конце второй области (Рис. 3.23б) и данными крио-ЭМ (Рис. 3.25б) при $\beta = 0,5$.

Поскольку исследуемые ПАВ имеют одинаковую структуру хвоста вплоть до аминогруппы, изменение состава мицелл можно рассматривать как изменение взаимодействий исключительно в гидрофильных головках агрегатов, а именно, усиление отталкивания при введении катионного ПАВ. Соответственно, по мере увеличения доли заряженного ОАПА+ энергия разрыва мицелл E_c (выигрыш в энергии образования цилиндрической части мицеллы по сравнению с образованием полусферических торцевых частей в случае незаряженных ПАВ или в случае полного

экранирования электростатического взаимодействия между гидрофильными группами мицеллы) должна оставаться неизменной, в то время как энергетический вклад от электростатического отталкивания E_e должен увеличиваться, что должно приводить к уменьшению средней длины мицелл в соответствии с уравнением (1.2). Как известно, червеобразные мицеллы состоят из центральной цилиндрической части, которая более плотно упакована, и более рыхлых полусферических торцевых частей. По мере увеличения отталкивания между гидрофильными группами ПАВ увеличивается преимущество образования полусферических, менее плотно упакованных частей мицелл, что приводит к уменьшению длины червеобразных мицелл, при этом общее число мицелл растет (Рис. 3.27а). По мере усиления отталкивания могут также появляться сферические мицеллы (Рис. 3.27б и 3.25б). Одновременное присутствие длинных червеобразных мицелл и сферических мицелл может указывать на сегрегацию молекул цвиттерионного ПАВ, которое имеет тенденцию образовывать червеобразные мицеллы из-за слабого диполь-дипольного отталкивания на поверхности мицелл [88], и катионного ПАВ, которое имеет тенденцию образовывать сферические мицеллы из-за сильного отталкивания одноименно заряженных групп [11].

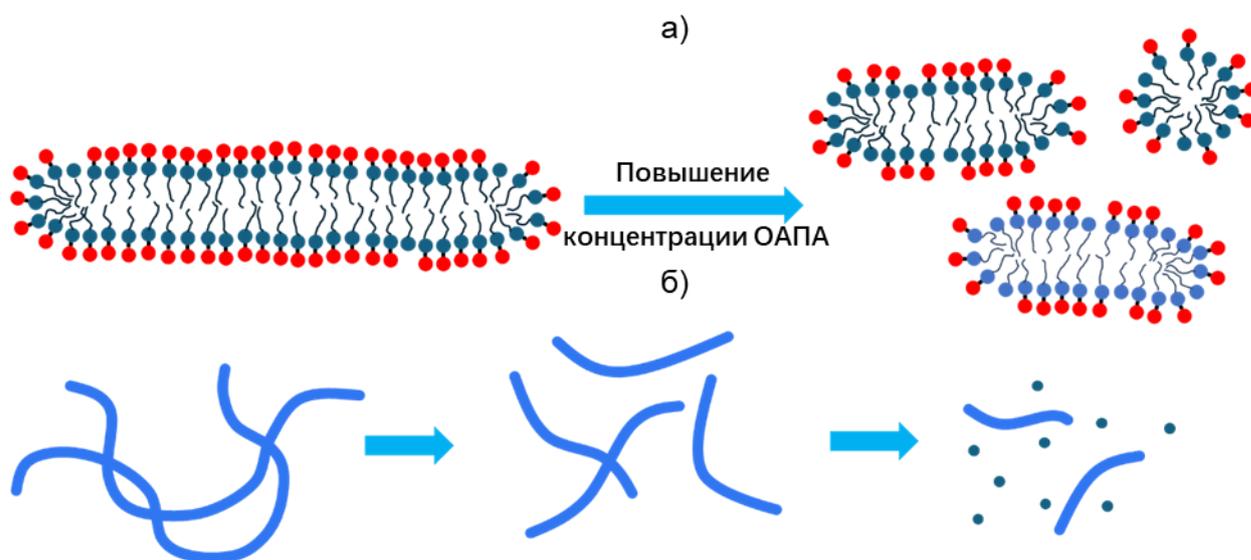


Рисунок 3.27. а) Схематическое изображение уменьшения длины и увеличения количества мицелл при частичной замене молекул цвиттерионного ПАВ ОАПБ положительно заряженными

молекулами ПАВ ОАПА+. б) Схематическое представление изменения структуры сетки в растворах с увеличением доли ОАПА+.

Таким образом, мы изучили изменение формы агрегатов цвиттерионного ПАВ и катионного ПАВ, которые имеют одинаковые гидрофобные хвосты. В этом случае объем и длина гидрофобного хвоста не меняются, и система с постепенным увеличением площади мицеллы, приходящейся на одну молекулу ПАВ (параметром a_0), и, соответственно, уменьшением параметра молекулярной упаковки демонстрирует плавный переход от линейных червеобразных мицелл к коротким стержнеобразным и сферическим мицеллам. С другой стороны, когда мы постепенно увеличивали параметр молекулярной упаковки, увеличивая долю незаряженного ПАВ, были изучены переходы в обратном направлении: линейные червеобразные мицеллы → разветвленные червеобразные мицеллы → насыщенные сетки → перфорированные везикулы (стоматосомы) → везикулы. Это позволило охватить всю цепочку структурных превращений от сферических мицелл до везикул.

3.3. Совместные сетки нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл ПАВ

3.3.1 Реологические свойства

Для создания суспензий нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл использовали нанокристаллы α -хитина и катионное ПАВ цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) в присутствии гидротропной соли салицилата натрия (NaSal). Отрицательно заряженные ионы салицилата, содержащие гидрофобный фрагмент, адсорбируются на поверхности мицелл, экранируя отталкивание между положительно заряженными гидрофильными группами на поверхности мицелл, способствуя образованию червеобразных мицелл. Формирование червеобразных мицелл ЦТАБ в присутствии NaSal ранее было показано методом МУРН [133–135]. При достаточно высокой концентрации червеобразные мицеллы переплетаются и придают

растворам вязкоупругие свойства [133,136]. С учетом литературных данных для создания сетки червеобразных мицелл выбрали концентрацию ЦТАБ 1 вес.% и концентрацию гидротропной соли NaSal 0,44 вес.%, что соответствует эквимольному соотношению между ПАВ и солью.

Содержание нанокристаллов хитина в суспензиях варьировали от 0,05 до 1,4 вес.%. Полученные суспензии были стабильны в течение как минимум 6 месяцев. Это может быть связано с тем, что нанокристаллы хитина и ПАВ имеют одинаковый заряд.

Исследованы реологические свойства растворов червеобразных мицелл до и после добавления нанокристаллов хитина. В отсутствие нанокристаллов (Рис. 3.28а) раствор ЦТАБ/NaSal проявляет вязкоупругие свойства и имеет вязкость 8 Па·с (в 10000 раз выше, чем у воды), что предполагает наличие сетки длинных червеобразных мицелл [42,133,134,136]. Кривые течения этого раствора (Рис. 3.28а) имеют плато при малых скоростях сдвига, за которым следует область падения вязкости, что обычно связывают с ориентацией червеобразных мицелл вдоль направления течения. В динамических измерениях (Рис. 3.28б) раствор червеобразных мицелл демонстрирует типичное вязкоупругое поведение с преобладанием вязкого отклика ($G' < G''$) при низких частотах и преобладанием упругого отклика ($G' > G''$) при более высоких частотах [133,134,136]. Кривые Коула-Коула (Рис. 3.29) показали, что в отсутствие нанокристаллов зависимости модуля накопления G' от модуля потерь G'' имеют вид полуокружности, характерный для модели Максвелла вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации, что типично для сеток длинных переплетенных червеобразных мицелл [137]. На частотной зависимости $G'(\omega)$ (Рис. 3.28б) можно наблюдать плато G_0 (модуль упругости), характеризующее сетку зацеплений червеобразных мицелл [138]. Из значения модуля на плато G_0 была оценена корреляционная длина ячейки сетки ξ как 105 нм с использованием формулы (1.18) [138]. Эта величина меньше средней длины нанокристаллов хитина, равной 200 нм.

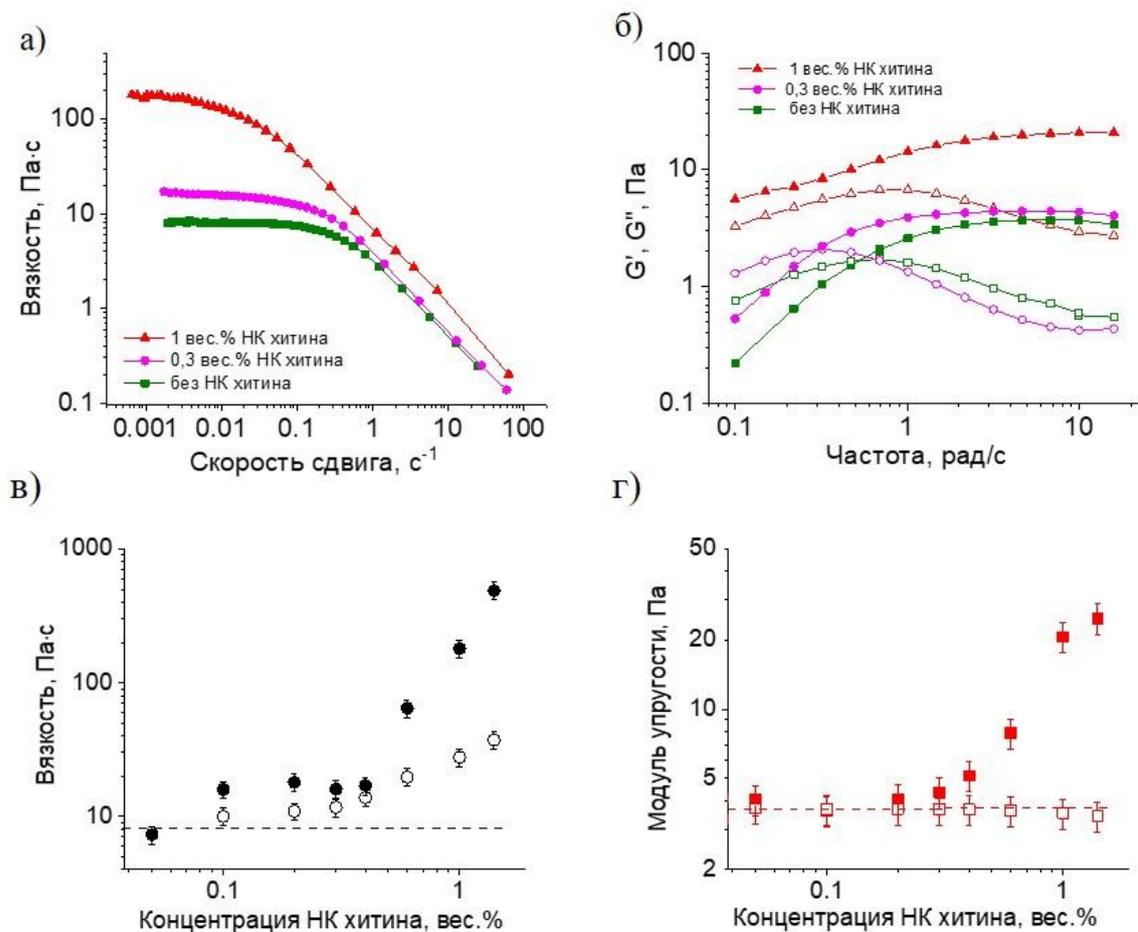


Рисунок 3.28. а) Зависимость вязкости от скорости сдвига для растворов червеобразных мицелл, содержащих 1 вес.% ЦТАБ и 0,44 вес.% NaSal, в присутствии различных концентраций нанокристаллов хитина: 0 вес.% (квадраты), 0,3 вес.% (круги) и 1 вес.% (треугольники). б) Частотные зависимости модуля накопления G' (заполненные символы) и модуля потерь G'' (незаполненные символы) для тех же систем. в,г) Зависимости вязкости (в) и модуля упругости G_0 (г) от концентрации нанокристаллов хитина для тех же систем. Пунктирная линия обозначает вязкость и модуль упругости раствора червеобразных мицелл без нанокристаллов хитина. Незаполненные символы (в, г) показывают вязкость и модуль упругости червеобразных мицелл без нанокристаллов хитина с учетом адсорбции NaSal на нанокристаллы. Температура 30 °С.

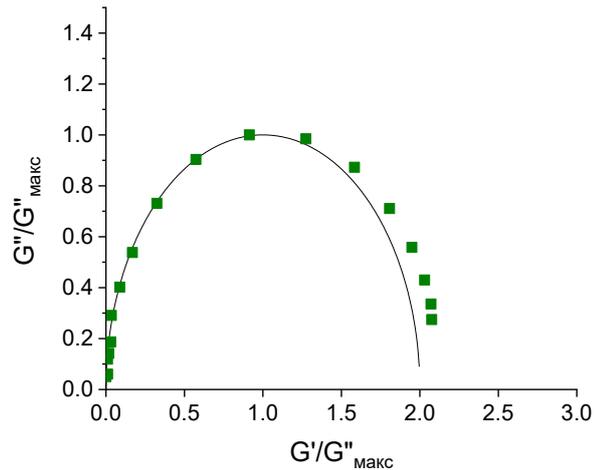


Рисунок 3.29. Нормированный график Коула-Коула раствора червеобразных мицелл, содержащего 1 вес.% ЦТАБ и 0,44 вес.% NaSal. Линия представляет собой идеальную полуокружность, характерную для вязкоупругой жидкости Максвелла с одним временем релаксации.

При добавлении нанокристаллов хитина к раствору червеобразных мицелл вязкость и модуль упругости значительно увеличиваются (Рис. 3.28). Уже при добавлении всего 0,3 вес.% нанокристаллов хитина наблюдается двукратное увеличение вязкости (до 16 Па·с) (Рис. 3.28а). При такой низкой концентрации нанокристаллов хитина модуль упругости изменяется лишь незначительно, тогда как наблюдается выраженный сдвиг точки пересечения модулей накопления и потерь ($G'=G''$) в сторону более низких частот, что позволяет утверждать, что повышение вязкости в основном является результатом более длительного времени релаксации (Рис. 3.28б). Когда концентрация нанокристаллов хитина достигает 1 вес.%, значение вязкости при нулевой скорости сдвига η_0 становится равным 180 Па·с (Рис. 3.28а). Это более чем на порядок превышает вязкость раствора червеобразных мицелл. В то же время модуль упругости достигает значения 20 Па, тогда как для раствора червеобразных мицелл он составляет всего 4 Па (Рис. 3.28б). Кроме того, на частотных зависимостях видно, что суспензия, содержащая 1 вес.% нанокристаллов

хитина не проявляет вязкого отклика ($G'' > G'$), т.е. наблюдается значительное увеличение времени релаксации. С другой стороны, отметим, что в отсутствие червеобразных мицелл суспензия 1 вес.% нанокристаллов хитина имеет низкую вязкость 0,003 Па·с (Рис. 3.30), т.е. является разбавленной.

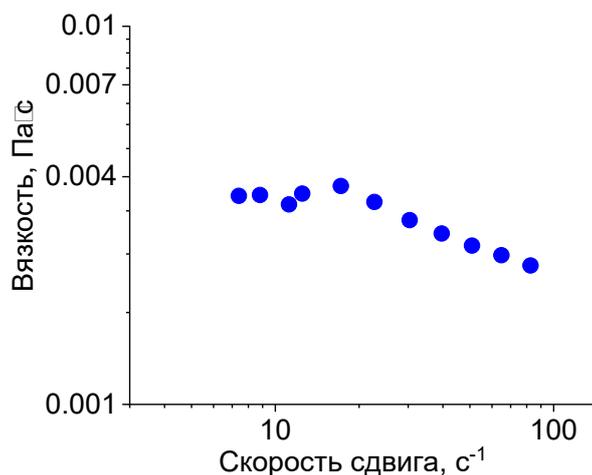


Рисунок 3.30. Зависимость вязкости от скорости сдвига для суспензии, содержащей 1 вес.% нанокристаллов хитина, при pH=5.

Изменение вязкости и модуля упругости в зависимости от концентрации нанокристаллов хитина в растворах червеобразных мицелл показано на Рис. 3.28в,г. Видно, что до концентрации нанокристаллов хитина 0,4 вес.% вязкость изменяется слабо, а модуль упругости остается постоянным. При более высокой концентрации нанокристаллов вязкость и модуль упругости резко возрастают. При самой высокой использованной концентрации нанокристаллов хитина (1,4 вес.%) наблюдается 80-кратное увеличение вязкости и 8-кратное увеличение модуля упругости. Это сильнее эффекта, который наблюдали в литературе при добавлении нанокристаллов целлюлозы к смешанным червеобразным мицеллам анионного ПАВ и катионного ПАВ [49], где вязкость увеличивалась на порядок при концентрации нанокристаллов целлюлозы до 0,8 вес.%.

Два ярко выраженных режима на зависимости вязкости и модуля упругости от концентрации органических стержнеобразных частиц (слабая зависимость и резкое возрастание) ранее не были описаны в литературе. Мы предполагаем, что значительное увеличение реологических параметров суспензий может быть связано с образованием перколяционной сетки стержнеобразных наночастиц. Чтобы проверить это предположение, мы оценили концентрацию перекрывания нанокристаллов хитина, аппроксимируя их цилиндром с длиной L и диаметром D и разделив массу одного стержня на его исключенный объем:

$$C^* \approx \frac{m_{cyl}}{V_{sph}} = \frac{\rho \cdot \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 L}{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{L}{2}\right)^3} = \frac{3\rho D^2}{2L^2} \quad (3.6)$$

Здесь ρ – плотность нанокристаллов хитина ($1,425 \text{ г/см}^3$ [62]). Оценка при помощи выражения (3.6) дает $C^* \approx 0,5 \text{ вес.}\%$, что хорошо совпадает с концентрацией нанокристаллов хитина, соответствующей началу резкого увеличения вязкости и модуля упругости. Таким образом, резкий рост вязкости и модуля упругости наблюдается выше концентрации перекрывания нанокристаллов хитина.

3.3.2 Взаимодействие нанокристаллов хитина с гидротропной солью

В отсутствие червеобразных мицелл суспензия нанокристаллов хитина (1 вес.%, pH=5) полностью прозрачна, а после добавления мицелл ЦТАБ/NaSal суспензия становится опалесцирующей (хотя она не расслаивается на фазы в течение как минимум шести месяцев) (Рис. 3.31а,б). В то же время при добавлении соли NaSal без ПАВ суспензия нанокристаллов хитина непрозрачна, в ней наблюдается выпадение осадка (Рис. 3.31в). По-видимому, добавление соли NaSal вызывает агрегацию нанокристаллов хитина, а наличие червеобразных мицелл препятствует выпадению агрегатов нанокристаллов хитина в осадок.



Рисунок 3.31. Фотографии суспензии 1 вес.% нанокристаллов хитина без добавок (а), при добавлении червеобразных мицелл, содержащих 1 вес.% ЦТАБ и 0,44 вес.% NaSal, (б) и при добавлении гидротропной соли NaSal (0,44 вес.%) без ПАВ (в) при pH=5 и 25 °С.

Согласно литературным данным, реологические свойства и стабильность суспензий нанокристаллов хитина без червеобразных мицелл существенно зависят от pH и ионной силы [57,68,139]. Значение pH определяет заряд нанокристаллов хитина, тогда как ионная сила экранирует отталкивание между стержнями, когда они заряжены. Если отталкивание между частицами частично экранировано, нанокристаллы хитина могут агрегировать и образовывать тиксотропный коллоидный гель [140]. В настоящей системе отталкивание между одноименно заряженными нанокристаллами хитина может быть экранировано как противоионами ЦТАБ (ионы Br^-), так и ионами салицилата, которые в основном локализованы на поверхности червеобразных мицелл [135,141]. В отличие от ионов Br^- , ионы салицилата содержат гидрофобные группы, которые могут способствовать взаимодействию с нанокристаллами хитина. Таким образом, нанокристаллы хитина могут конкурировать с ЦТАБ за связывание ионов салицилата.

Чтобы проверить это предположение, количество салицилата, адсорбированного на нанокристаллах хитина в присутствии ЦТАБ, было определено двумя методами: УФ-спектроскопией и ТГА. Для этого нанокристаллы хитина с адсорбированными ионами

салицилата выделяли из суспензии, содержащей 0,1 вес.% нанокристаллов хитина, 0,1 вес.% ЦТАБ и 0,036 вес.% NaSal, при помощи центрифугирования. Затем содержание салицилат-ионов в отцентрифугированных кристаллах (после ресуспендирования в воде) и в надосадочной жидкости определяли методом УФ-спектроскопии, используя полосу поглощения бензольного кольца NaSal при 296 нм. Из разницы начальной концентрации ионов салицилата, концентрации ионов салицилата в супернатанте (червеобразные мицеллы) и концентрации ионов салицилата в выделенной суспензии нанокристаллов хитина было рассчитано количество ионов салицилата, адсорбированного на нанокристаллах. Оно составило $0,04 \pm 0,02$ г ионов салицилата на 1 г нанокристаллов хитина.

Адсорбция на нанокристаллах хитина была исследована методом ТГА/ДСК. Данные по потере веса при нагревании образцов, выделенных при помощи центрифугирования нанокристаллов в присутствии ПАВ и соли, сравнили с данными для исходных нанокристаллов, ПАВ и соли (Рис. 3.32). Сравнение показано, что на 1 г нанокристаллов хитина адсорбируется $0,06 \pm 0,01$ г ионов салицилата, что соответствует $0,44 \pm 0,07$ мМ NaSal. Таким образом, данные УФ-спектроскопии и ТГА согласуются. Ранее при помощи титрования нами было показано, что 1 г нанокристаллов хитина содержит 0,43 мМ аминогрупп, поэтому количество адсорбированных салицилат-ионов близко к количеству противоположно заряженных аминогрупп в нанокристаллах. Эти результаты свидетельствуют о том, что салицилат-ионы связываются с противоположно заряженной поверхностью нанокристаллов. В то же время адсорбция ЦТАБ на нанокристаллы хитина не была обнаружена, поскольку пик плавления ЦТАБ не наблюдался на данных ДСК нанокристаллов хитина, выделенных из суспензии нанокристаллов в растворе червеобразных мицелл (Рис. 3.32б). Таким образом, на нанокристаллах хитина адсорбировались противоположно заряженные ионы салицилата, но не адсорбировались одноименно заряженные молекулы ЦТАБ.

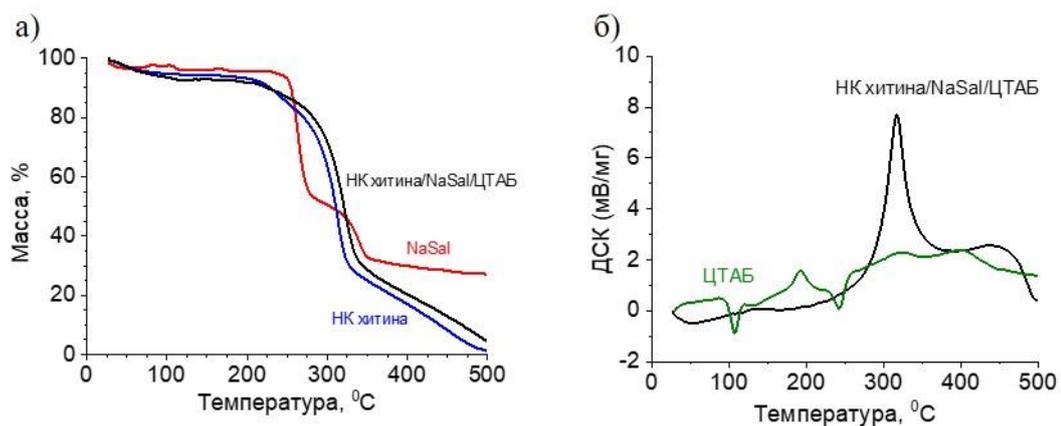


Рисунок 3.32. а) Данные ТГА для образца нанокристаллов хитина, выделенного из суспензии нанокристаллов в растворе червеобразных мицелл (черная кривая), содержащей 0,1 вес.% нанокристаллов хитина, 0,1 вес.% ПАВ, 0,036 вес.% NaSal, и их компонентов: нанокристаллов хитина (синяя кривая) и NaSal (красная кривая), взятых по отдельности. б) Данные ДСК для того же образца нанокристаллов хитина, выделенного из суспензии нанокристаллов и червеобразных мицелл (черная кривая), и для мицелл ПАВ ЦТАБ (зеленая кривая).

Поскольку при добавлении нанокристаллов хитина к мицеллам ЦТАБ/NaSal часть салицилат-ионов адсорбируется на нанокристаллах, то для сравнения с системами нанокристаллы хитина /ЦТАБ/NaSal следует использовать величины вязкости и модуля упругости для растворов червеобразных мицелл с уменьшенной концентрацией салицилат-ионов (Рис. 3.28в,г). Скорректированные значения вязкости и модуля упругости для червеобразных мицелл показаны на Рис.3.28в,г пустыми символами. Видно, что использование более корректной системы сравнения не меняет наблюдаемого эффекта: добавление нанокристаллов в сетку червеобразных мицелл вызывает значительное увеличение вязкости и модуля упругости, особенно при концентрациях нанокристаллов более 0,4 вес.%.

3.3.3 Структура двойных сеток нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл

Для изучения структуры суспензий нанокристаллы хитина/ЦТАБ/NaSal использовали оптическую микроскопию, крио-ЭМ и криоэлектронную томографию. В качестве примеров взяты суспензии с низкими и высокими реологическими свойствами, содержащие 0,3 вес.% и 1 вес.% нанокристаллов хитина, соответственно. При более высокой концентрации нанокристаллов (1 вес.%) микрофотографии, полученные при помощи оптической микроскопии, показывают микрофазное разделение с образованием неупорядоченной биконтинуальной структуры (Рис. 3.33а). Подобная биконтинуальная структура, содержащая области с высокой и низкой концентрацией нанокристаллов, была недавно обнаружена в водных суспензиях нанокристаллов целлюлозы, смешанных с различными полимерами, включая незаряженные полиэтиленоксид и декстран [142], а также одноименно заряженную карбоксиметилцеллюлозу [143]. Было сделано предположение, что основной причиной образования этих структур является вытеснение полимерных молекул из областей между соседними коллоидными наночастицами – так называемая депляция (depletion) [143,144]. Это происходит, когда расстояние между наночастицами меньше эффективного диаметра полимерного клубка, что приводит к притяжению между наночастицами и может вызвать их агрегацию и даже фазовое разделение [145,146]. Мы предполагаем, что добавление полимероподобных червеобразных мицелл может вызвать такой же эффект, как и добавление полимерных цепей, описанное выше. «Темные» области на микрофотографиях логично отнести к фазе с большей концентрацией нанокристаллов, тогда как «светлые» области можно отнести к фазе с их меньшей концентрацией (Рис. 3.34а). Толщина обеих биконтинуальных областей составляет примерно 1-3 мкм (Рис. 3.34а). Отметим, что микрофазное разделение не наблюдается ни в суспензии с небольшим количеством нанокристаллов (0,3 вес.%), ни в растворе червеобразных мицелл в отсутствие нанокристаллов (Рис. 3.33а).

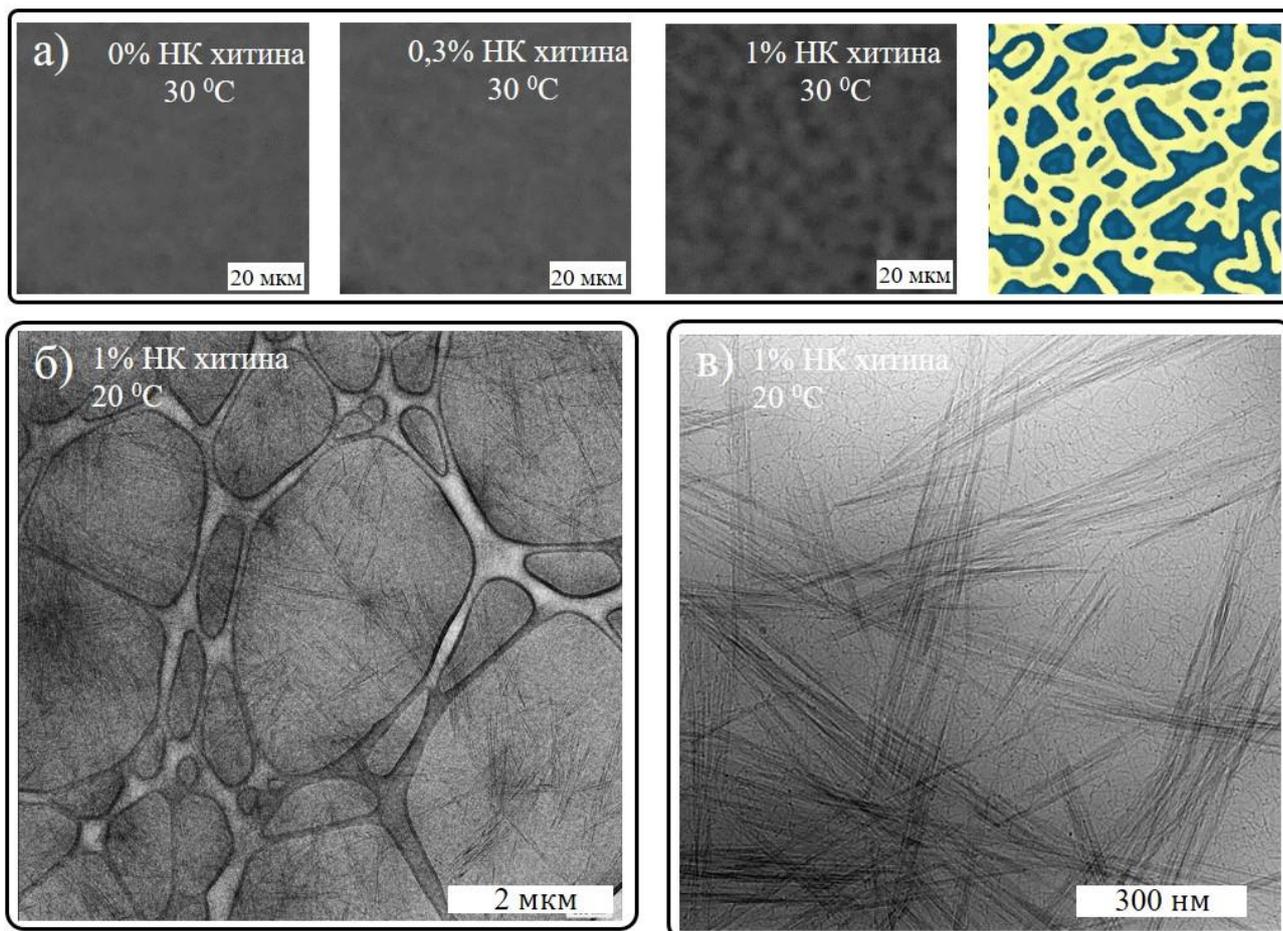


Рисунок 3.33. а) Изображения, полученные с помощью оптического микроскопа, для дисперсии, содержащей 1 вес.% ЦТАБ, 0,44 вес.% NaSal и разное количество нанокристаллов хитина (направо): 0 вес.%, 0,3 вес.% и 1 вес.% при 30°C и схематическое изображение микрофазного разделения в последней системе. б,в) Крио-ЭМ изображения суспензии нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл, содержащей 1 вес.% нанокристаллов, 1 вес.% ЦТАБ и 0,44 вес.% NaSal при 20°C с разным увеличением.

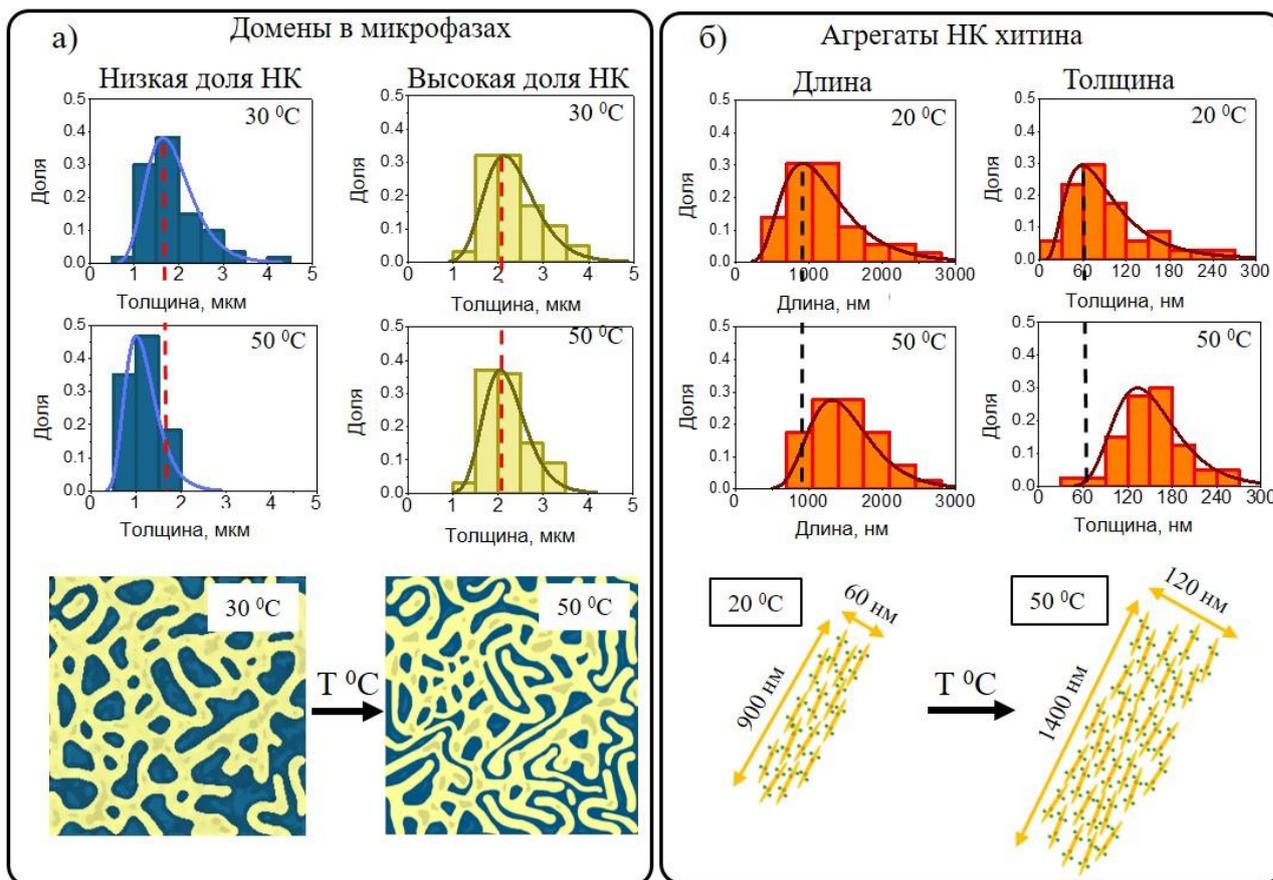


Рисунок 3.34. а) Гистограммы распределения ширины доменов в микрофазах с низким и высоким содержанием нанокристаллов хитина при 30 °С и 50 °С, полученные из данных оптической микроскопии, и схематическое изображение микрофазного разделения в суспензии нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл, содержащей 1 вес.% нанокристаллов, при разных температурах. Желтый цвет обозначает фазу с высоким содержанием нанокристаллов хитина, а синий цвет - фазу с их низким содержанием. б) Гистограммы распределения длины и толщины фибриллоподобных агрегатов нанокристаллов хитина при 20°С и 50°С, полученный из данных крио-ЭМ, и схематическое изображение агрегатов нанокристаллов хитина при различных температурах.

Для выявления структуры микрофаз на меньшем масштабе была использована крио-ЭМ. На крио-ЭМ изображении можно наблюдать удлиненные, фибриллоподобные агрегаты нанокристаллов, образующие перколяционную сетку (Рис. 3.33б,в). Внутри агрегатов

нанокристаллы сонаправлены (Рис. 3.33б), поскольку параллельная ориентация наностержней энергетически более выгодна [140]. Агрегации нанокристаллов хитина, по-видимому, благоприятствует абсорбция NaSal, которая уменьшает отталкивание между одноименно заряженными нанокристаллами. Трехмерная структура фибриллоподобных агрегатов нанокристаллов хитина, полученная с помощью криоэлектронной томографии, представлена на Рис. 3.35. Гистограммы распределения размеров (Рис. 3.34б) показывают, что длина агрегатов может достигать 3000 нм, а их толщина составляет около 60 нм.

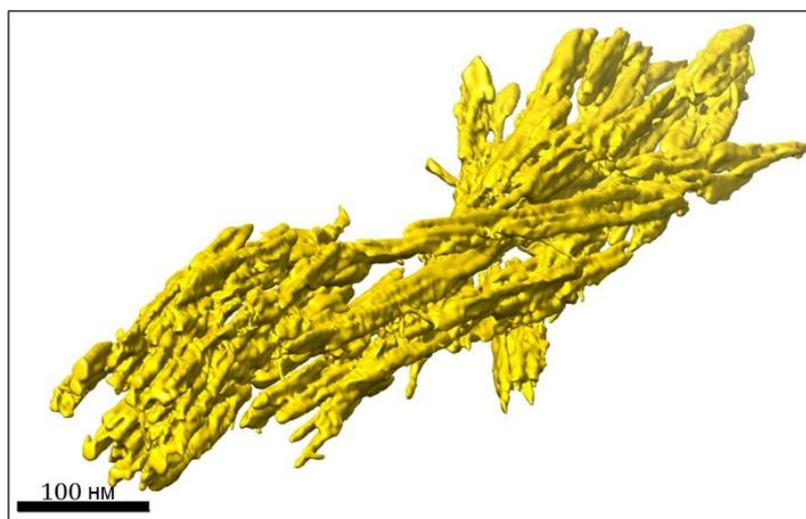


Рисунок 3.35. Изображение изоповерхности агрегата нанокристаллов хитина в суспензии, содержащей 1 вес.% нанокристаллов хитина, 1 вес.% ЦТАБ и 0,44 вес.% NaSal при 20°C.

Отметим, что в дисперсиях нанокристаллов хитина *без добавления салицилата натрия и червеобразных мицелл* нанокристаллы распределены равномерно (Рис. 3.36). В дополнение к отдельным нанокристаллам длиной 200 нм и толщиной 10 нм можно наблюдать только некоторые небольшие агрегаты длиной около 200–300 нм и толщиной около 15–20 нм. Такие агрегаты могут состоять из десятков нанокристаллов. На изображении, полученном оптической микроскопией, не наблюдается микрофазного расслоения. Таким образом, микрофазное разделение, а также

образование фибриллоподобных агрегатов вызваны присутствием червеобразных мицелл. Можно полагать, что концентрирование нанокристаллов хитина в фазе, обогащенной нанокристаллами, будет способствовать образованию перколяционной сетки нанокристаллов, что приведет к увеличению вязкости, модуля упругости и времени релаксации.

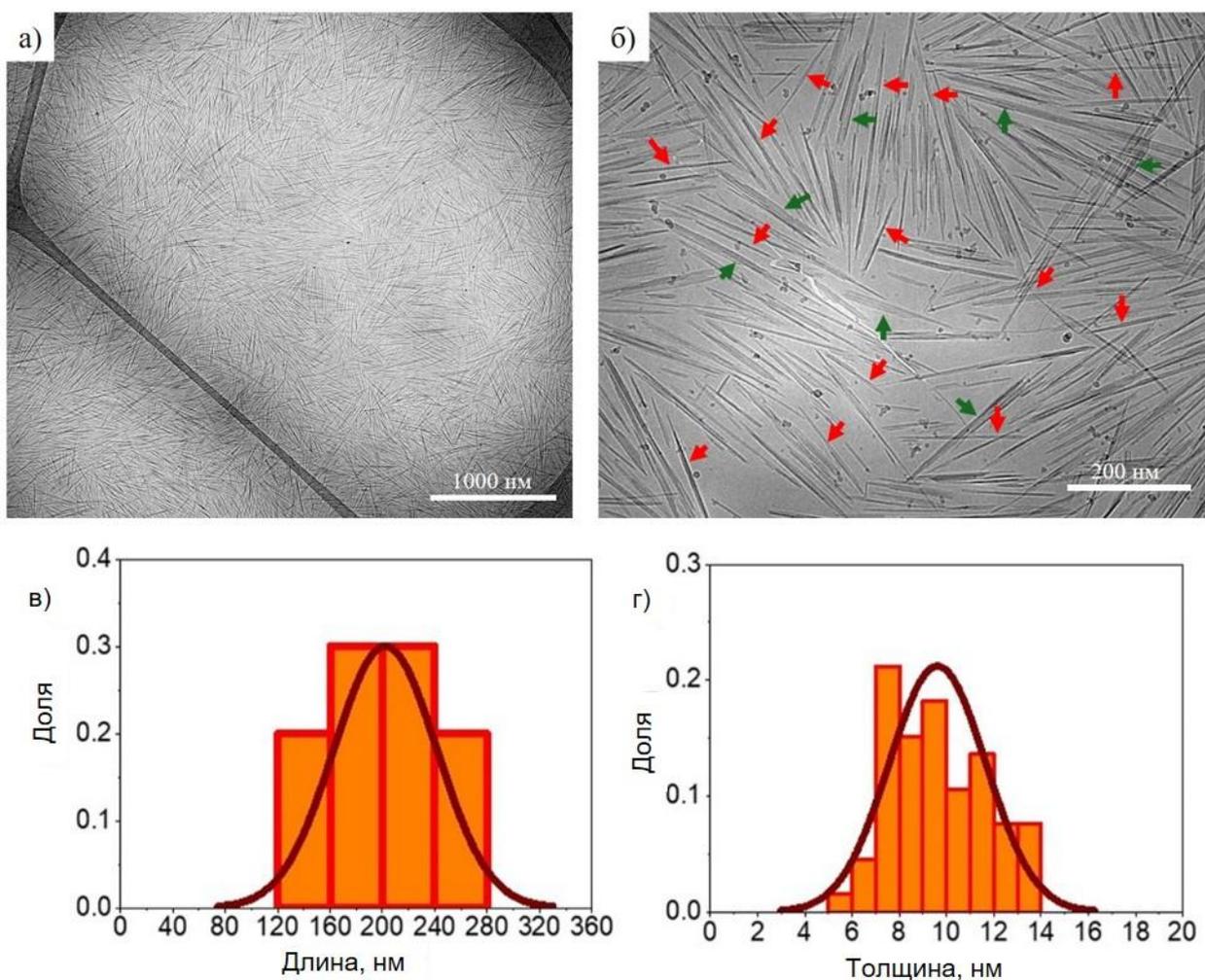


Рисунок 3.36. а,б) Крио-ЭМ изображения суспензии нанокристаллов хитина (1 вес.%) без добавок при рН=5 и 20 °С. Отдельные нанокристаллы хитина показаны красными стрелками, а тонкие агрегаты — зелеными стрелками. в,г) Гистограммы распределения длины (в) и толщины (г) отдельных нанокристаллов хитина.

Рассмотрим второй компонент двойной сетки - червеобразные мицеллы. Сетка зацеплений червеобразных мицелл отчетливо видна между агрегатами нанокристаллов хитина как в фазе с низким содержанием нанокристаллов, так и в фазе с высоким содержанием нанокристаллов (Рис. 3.33в). Толщина червеобразных мицелл составляет приблизительно 4 нм, что близко к удвоенной длине гидрофобных хвостов молекул ПАВ [135,147]. На крио-ЭМ изображениях не обнаружено точек ветвления, поэтому можно утверждать, что в данной суспензии образуются линейные червеобразные мицеллы. Можно предположить, что контурная длина червеобразных мицелл составляет не менее одного микрона, поскольку на крио-ЭМ-изображениях не удалось обнаружить концов червеобразных мицелл (Рис. 3.33в). Средняя контурная длина червеобразных мицелл, оцененная из реологических данных для червеобразных мицелл (без нанокристаллов) [12], составляет приблизительно 1,3 микрона. Отметим, что контурная длина мицелл растет с концентрацией ПАВ согласно формуле (1.2). Микрофазное разделение должно приводить к локальному увеличению концентрации червеобразных мицелл в фазе с низким содержанием нанокристаллов [148–150]. Таким образом, можно ожидать удлинения червеобразных мицелл в данной фазе. Увеличение концентрации и длины мицелл должно способствовать образованию большего количества зацеплений между мицеллами. Это, в свою очередь, будет приводить к увеличению вязкости, модуля упругости и времени релаксации.

На срезах, полученных с помощью криоэлектронной томографии, можно наблюдать сшивки между червеобразными мицеллами и нанокристаллами хитина (Рис. 3.37а,б, 3.37). Они образованы адгезией большого фрагмента червеобразной мицеллы к боковой части нанокристаллов. В результате некоторые соседние нанокристаллы становятся связанными червеобразными мицеллами, прикрепленными к ним (Рис. 3.37а, 3.38). Это новый вид сшивок между червеобразными мицеллами и наночастицами. Он существенно отличается от физических сшивок посредством присоединения торцевых частей червеобразных мицелл к слою ПАВ на поверхности неорганических наночастиц, которые были описаны ранее в литературе [44].

Возможно, это связано с тем, что в нашем случае ПАВ не адсорбируется на поверхность наночастиц хитина. Мы полагаем, что адгезия фрагмента червеобразных мицелл к поверхности нанокристалла хитина происходит из-за взаимодействия ионов салицилата, адсорбированных на поверхности нанокристаллов, с червеобразными мицеллами (схема на Рис. 3.37а). Это выгодно, поскольку гидрофобные части салицилата, адсорбированные на поверхности нанокристалла, оказываются в гидрофобной среде мицеллы ПАВ. Такие физические сшивки между червеобразными мицеллами и нанокристаллами хитина могут способствовать увеличению вязкости и времени релаксации суспензий нанокристаллов хитина в растворе червеобразных мицелл. Их вклад должен быть особенно значительным при относительно низких концентрациях нанокристаллов (<0,4 вес.%), когда сетка фибриллоподобных нанокристаллов хитина еще не сформировалась.

Взаимодействие между нанокристаллами хитина и червеобразными мицеллами не предотвращает вытеснение полимерных молекул из областей между соседними коллоидными наночастицами – депляцию, поскольку на примере нескольких систем полимер/наночастицы было показано, что депляция наночастиц может быть вызвана как неадсорбирующимися, так и адсорбирующимися на наночастицах полимерами. В последнем случае избыточные молекулы полимера вытесняются из области, окружающей наночастицы после того, как наночастицы полностью насыщаются полимером [143]. Мы полагаем, что аналогичная ситуация может наблюдаться и в случае взаимодействия полимероподобных червеобразных мицелл и органических нанокристаллов хитина.

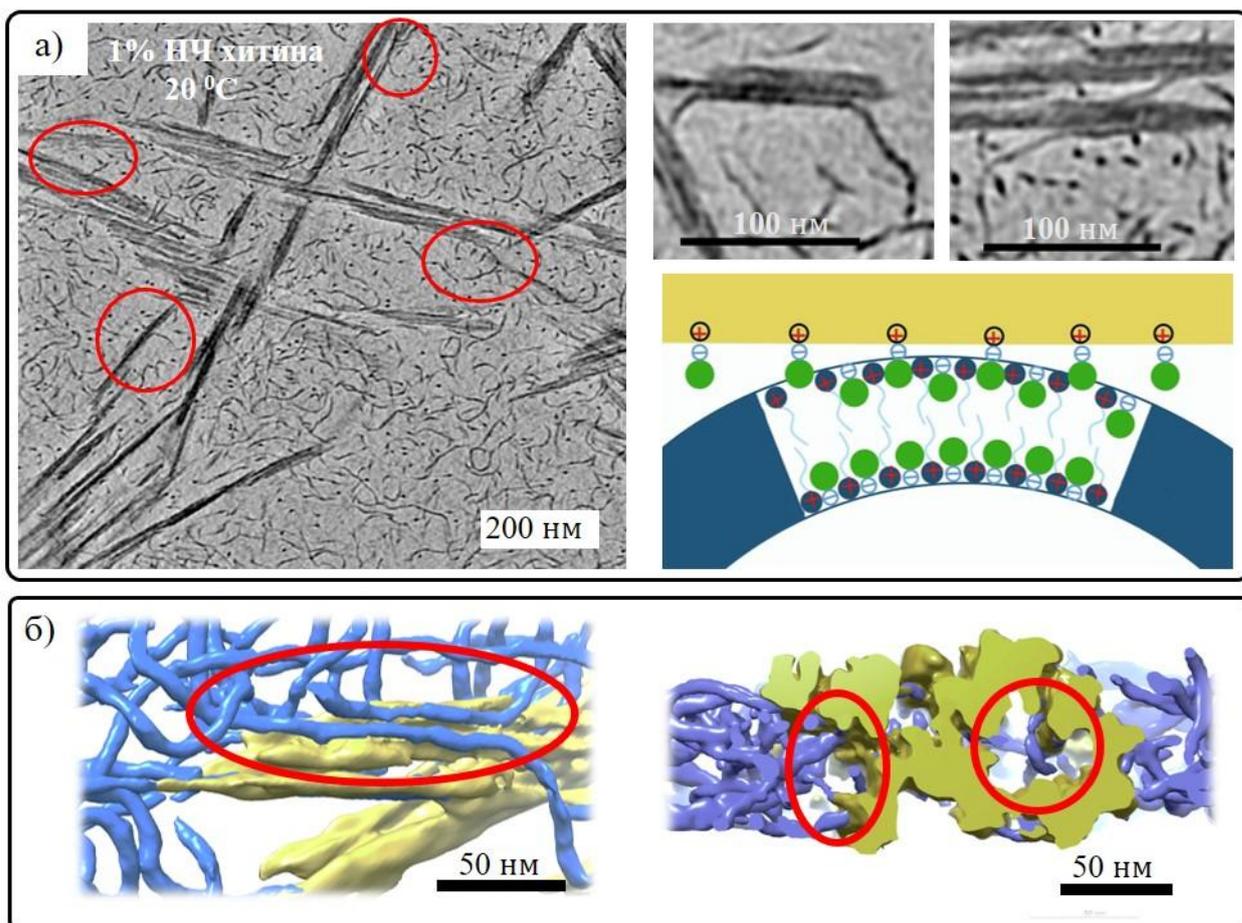


Рисунок 3.37. а) «Томографический срез» суспензии, содержащей 1 вес.% нанокристаллов хитина, 1 вес.% ЦТАБ и 0,44 вес.% NaSal (слева). Увеличенные участки «томографического среза» в области соединений между червеобразными мицеллами и боковой поверхностью 1 вес.% нанокристаллов и его схематическое изображение (справа). б) Сегментированные изображения изоповерхности области соединения нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл ПАВ, образованного несколькими червеобразными мицеллами (синий цвет), прикрепленными к поверхности нанокристаллов хитина (желтый цвет) для той же системы (справа) и его поперечное сечение (справа).

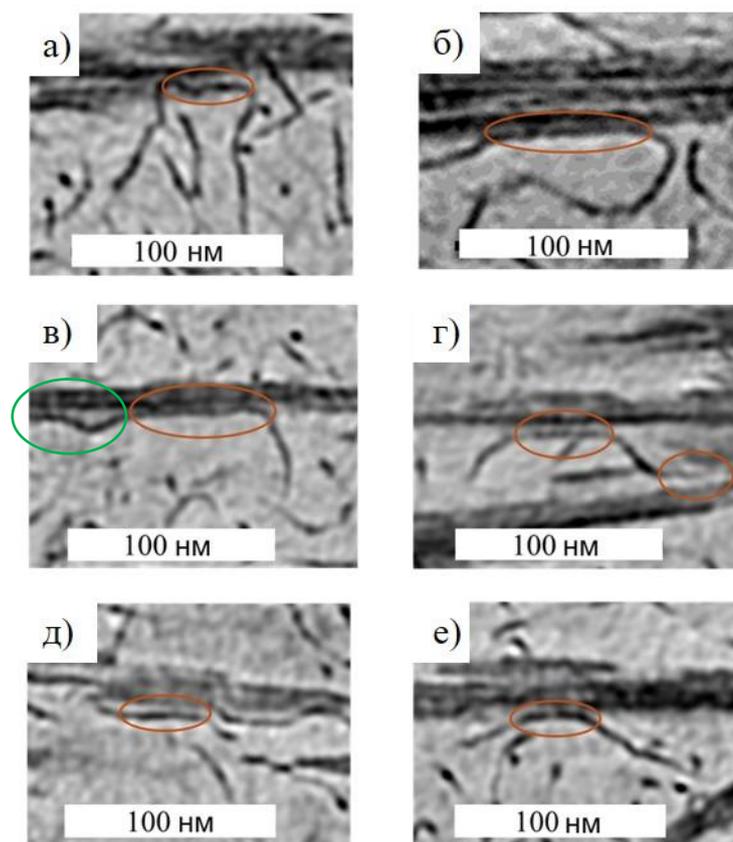


Рисунок 3.38. «Томографические срезы» участков соединения мицелл и нанокристаллов в суспензии, содержащей 1 вес.% нанокристаллов хитина, 1 вес.% ЦТАБ и 0,44 вес.% NaSal. Контакты большого фрагмента червеобразной мицеллы с боковой частью нанокристаллов отмечены красными овалами. Червеобразная мицелла может прикрепляться к двум соседним нанокристаллам (г).

Итак, в нашем исследовании мы впервые обнаружили микрофазное разделение в смеси червеобразных мицелл и нанокристаллов хитина, которое вызывает значительное увеличение вязкости и модуля упругости суспензий. Концентрирование нанокристаллов хитина в фазе, обогащенной нанокристаллами, способствует образованию перколяционной сетки нанокристаллов, укрепляющей систему. В то же время локальное концентрирование червеобразных мицелл способствует увеличению длины мицелл и числа их зацеплений, делая сетку червеобразных мицелл более плотной. Ранее аналогичная роль микрофазного разделения

была продемонстрирована для смесей червеобразных мицелл олеата калия и бромида н-октилтриметиламмония с поливиниловым спиртом [148,149] или гидроксипропилгуаром [150], а также для смесей нанокристаллов целлюлозы с карбоксиметилцеллюлозой [151] или гидроксипропилцеллюлозой [152]. Кроме того, в нашей работе обнаружен новый тип физических сшивок нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл, где червеобразная мицелла «приклеивается» к боковой поверхности нанокристаллов, что объясняет увеличение вязкости суспензий при концентрациях ниже 0,4 вес.% нанокристаллов хитина в отсутствие микрофазного разделения.

3.3.4. Влияние температуры на реологические свойства сеток нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл

Исследовано влияние температуры на реологические свойства суспензий нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл (Рис. 3.39, 3.40в,г). Показано, что оно существенно отличается от поведения растворов червеобразных мицелл (без нанокристаллов). Для растворов червеобразных мицелл (без нанокристаллов) вязкость и модуль упругости падают при нагревании (Рис. 3.40а,б), что в итоге приводит к потере вязкоупругости. Это типичное поведение растворов, содержащих сетку зацеплений червеобразных мицелл, а объясняется оно уменьшением средней длины червеобразных мицелл, как было показано ранее [4,153,154]. В то же время в присутствии 1 вес.% нанокристаллов хитина поведение принципиально иное (Рис. 3.39). При увеличении температуры от 20°C до 40°C вязкость суспензии остается неизменной, в то время как модуль упругости увеличивается (Рис. 3.39а,в). Более того, начиная с 30 °С, в области низких частот зависимости модулей накопления и потерь становятся параллельными, что полностью отличается от случая раствора червеобразных мицелл (Рис. 3.39в и 3.40б). При этом на более высоких частотах все еще можно наблюдать максимум на частотных зависимостях модуля потерь $G''_{\text{макс}}$ (Рис. 3.39в), характеризующий время релаксации сетки червеобразных мицелл [154,155]. При

повышении температуры до 40 °С значения $G''_{\text{макс}}$ смещаются в сторону более высоких частот (Рис. 3.39в,г). Это можно объяснить уменьшением средней длины мицелл и, соответственно, уменьшением времени релаксации мицелл [153–155]. При еще более высоких температурах (Рис. 3.39г) становится трудно определить $G''_{\text{макс}}$ в пределах измеренного диапазона частот, вероятно, потому что мицеллы становятся слишком короткими. Таким образом, данные, полученные в диапазоне 20°С – 40°С, свидетельствуют о том, что на высоких частотах упругий отклик суспензии представляет собой комбинацию вклада перколяционной сетки нанокристаллов и переплетенных червеобразных мицелл. На более низких частотах упругий отклик в основном обеспечивается перколяционной сеткой нанокристаллов.

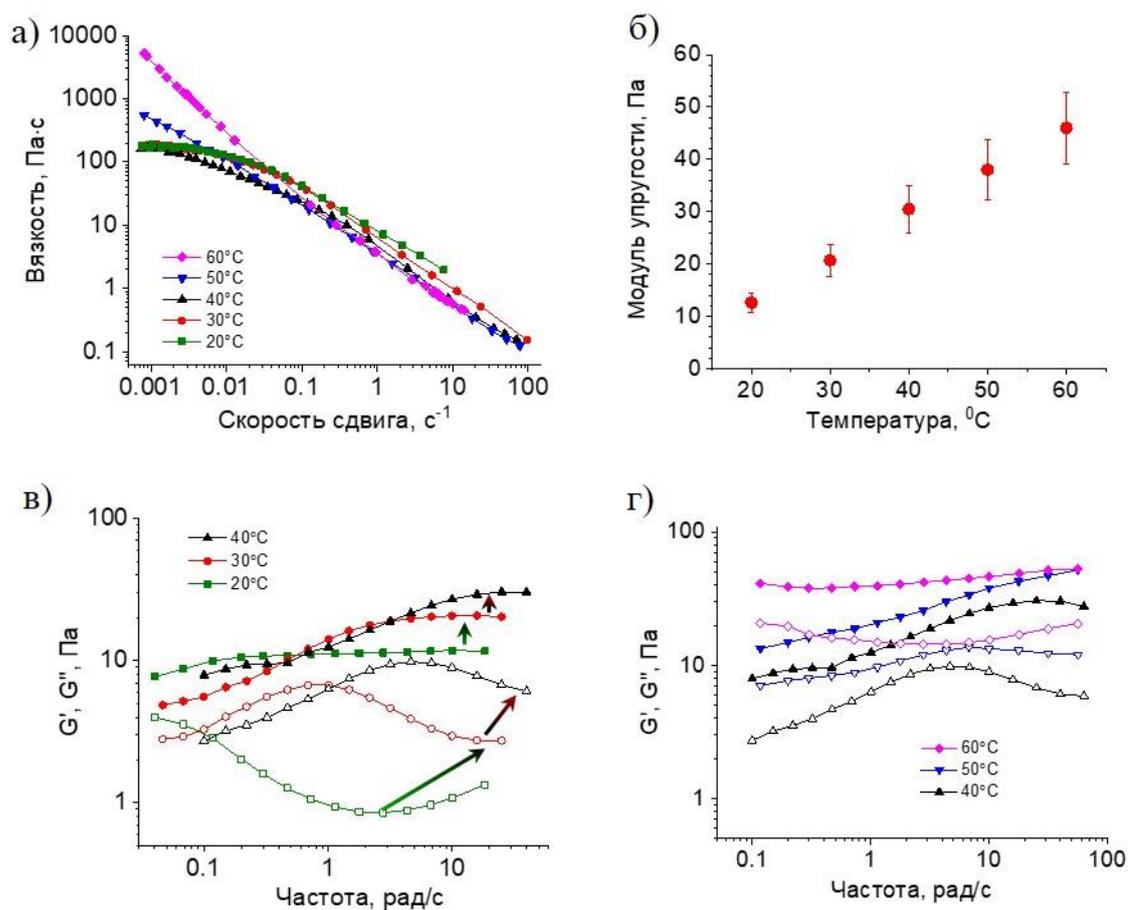


Рисунок 3.39. а) Зависимость вязкости от скорости сдвига для суспензии, содержащей 1 вес.% нанокристаллов хитина, 1 вес.% ЦТАБ и 0,44 вес.% NaSal при разных температурах: 20°С (квадраты), 30°С (круги), 40°С (треугольники), 50°С (обратные треугольники) и 60°С (ромбы). б)

Температурная зависимость модуля упругости данной суспензии. в,г) Частотные зависимости модуля накопления G' (заполненные символы) и модуля потерь G'' (незаполненные символы) данной суспензии при разных температурах: 20°C (квадраты), 30°C (круги), 40°C (треугольники), 50°C (обратные треугольники) и 60°C (ромбы) .

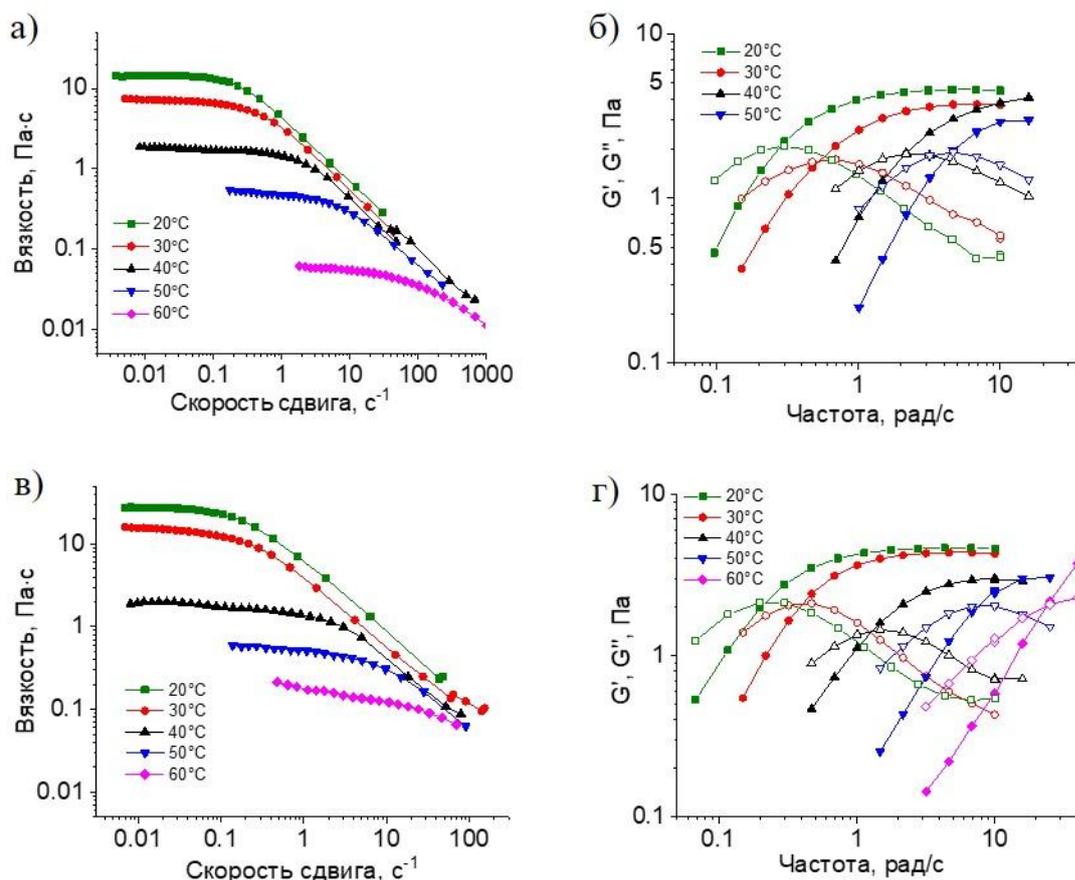


Рисунок 3.40. а,в) Зависимости вязкости от скорости сдвига и б,г) частотные зависимости модулей накопления G' (заполненные символы) и потерь G'' (незаполненные символы) для растворов червеобразных мицелл, содержащих 1 вес.% ЦТАБ и 0,44 вес.% NaSal без нанокристаллов хитина (а,б) и с 0,3 вес.% нанокристаллов хитина (в,г) при разных температурах: 20°C (квадраты), 30°C (круги), 40°C (треугольники), 50°C (перевернутые треугольники), 60°C (ромбы).

При увеличении температуры выше 40⁰С плато вязкости не наблюдается при низких скоростях сдвига, а значения вязкости значительно увеличиваются (Рис. 3.39а, 3.41а). Например, если мы сравним вязкость при скорости сдвига 0,001 с⁻¹, мы увидим, что она увеличивается от 180 Па·с при 20-40⁰С до 500 Па·с при 50⁰С и 1500 Па·с при 60⁰С. Таким образом, нагревание от 20 до 60⁰С вызывает 8-кратное увеличение вязкости при низких скоростях сдвига, тогда как при тех же условиях вязкость растворов червеобразных мицелл без нанокристаллов демонстрирует 300-кратное падение (Рис. 3.40а и Рис. 3.41а). В целом, при 60⁰С вязкость суспензии нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл при низких скоростях сдвига становится выше, чем у раствора самих мицелл на 4,5 порядка (Рис. 3.41а).

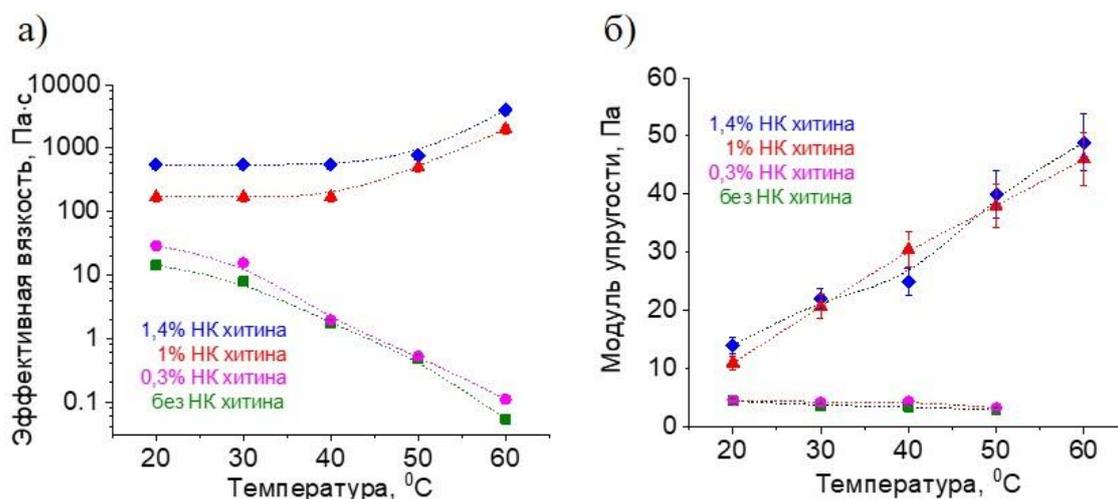


Рисунок 3.41. Температурные зависимости (а) эффективной вязкости (при 0,001 с⁻¹) и модуля упругости (модуля накопления при 20 рад/с) (б) для суспензий, содержащих 1 вес.% ЦТАБ, 0,44 вес.% NaSal и различное количество нанокристаллов хитина: 0 вес.% (квадраты), 0,3 вес.% (круги), 1 вес.% (треугольники) и 1,4 вес.% (ромбы).

Одновременно, при 60⁰С модуль накопления суспензии нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл становится независимым от частоты (Рис. 3.39г), что указывает на то, что нагревание вызывает переход вязкоупругой жидкости в гелеподобное состояние. Возникновение

гелеподобного состояния можно объяснить вкладом от перколированной сетки нанокристаллов хитина, поскольку в литературе для концентрированных суспензий нанокристаллов хитина были получены аналогичные реологические свойства [58]. Таким образом, при 60°C суспензия нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл демонстрирует гелеподобное состояние с модулем упругости 50 Па, тогда как раствор червеобразных мицелл без нанокристаллов теряет вязкоупругость и становится низковязкой жидкостью (Рис. 3.40а,б). Гелеподобное поведение растворов червеобразных мицелл при нагревании — редкое явление. Насколько нам известно, ранее оно наблюдалось только в одной публикации при добавлении нанокристаллов целлюлозы к смешанным червеобразным мицеллам на основе анионного и катионного ПАВ [49]. Увеличение вязкости и упругости при нагревании объяснялось повышенной десорбцией ионов, что, по мнению авторов, приводило к удлинению червеобразных мицелл и более сильным электростатическим взаимодействиям между червеобразными мицеллами и целлюлозой. Структурные исследования не были проведены и роль сетки нанокристаллов в этом явлении не обсуждалась.

На Рис. 3.40в,г показано влияние температуры на вязкоупругие свойства суспензий с более низким содержанием нанокристаллов хитина (0,3 вес.%), недостаточным для образования сетки нанокристаллов. В этом случае реологическое поведение при нагревании подобно растворам червеобразных мицелл: вязкость уменьшается (Рис. 3.40в, 3.41а), что объясняется уменьшением средней контурной длины червеобразных мицелл [154]. Уменьшение длины мицелл также уменьшает время релаксации, смещая точку пересечения G' и G'' в сторону более высоких частот (Рис. 3.40г), уменьшает модуль упругости (Рис. 3.40г, 3.41б) и, наконец, приводит к исчезновению плато модуля накопления, когда червеобразные мицеллы становятся слишком короткими [154]. Таким образом, при низкой концентрации нанокристаллов хитина (0,3 вес.%) реологические свойства суспензии при нагревании достаточно близки к свойствам раствора червеобразных мицелл без нанокристаллов. В то же время образец с 0,3 вес.% нанокристаллов сохраняет

вязкоупругие свойства до более высоких температур (до 60°C), чем раствор червеобразных мицелл. Это позволяет предположить, что при повышенной температуре нанокристаллы хитина сшивают относительно короткие червеобразные мицеллы, создавая вязкоупругую сетку.

3.3.5. Влияние температуры на структуру сеток нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл

Структурные исследования образцов нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл проводили при 20°C, 30°C и 50°C (Рис. 3.42). При 50°C оптическая микроскопия выявила микрофазное разделение, аналогичное обнаруженному при 30°C (Рис. 3.42а). Полученная гистограмма (Рис. 3.43а) показала ту же толщину фазы с высокой концентрацией нанокристаллов хитина (около 2 мкм), и уменьшение средней толщины фазы с низкой концентрацией нанокристаллов с 2 до 1 мкм. Уменьшение среднего размера фазы с низкой концентрацией нанокристаллов при постоянном размере фазы, обогащенной нанокристаллами, указывает на увеличение объемной доли фазы, обогащенной нанокристаллами. Это способствует повышению вязкости и упругости при нагревании. После охлаждения от 50°C до 30°C средняя толщина фаз вернулась к исходному состоянию при 30°C (Рис. 3.43), что указывает на обратимость структурных изменений, вызванных нагреванием.

Изменение реологических свойств при нагревании и охлаждении также обратимо (Рис. 3.44). Это отличается от результатов для концентрированных суспензий нанокристаллов хитина [57] и суспензий нанокристаллов хитина и полисахарида [65], в которых наблюдаемые изменения структуры и реологических свойств при нагревании были необратимыми. Это было объяснено тем, что суспензии находились в метастабильном состоянии, а нагревание ускоряло переход к равновесному состоянию. Наша суспензия находится в равновесном состоянии при каждой из исследуемых температур, так как свойства и структура стабильны в течение длительного времени и не зависят от пути достижения этого состояния.

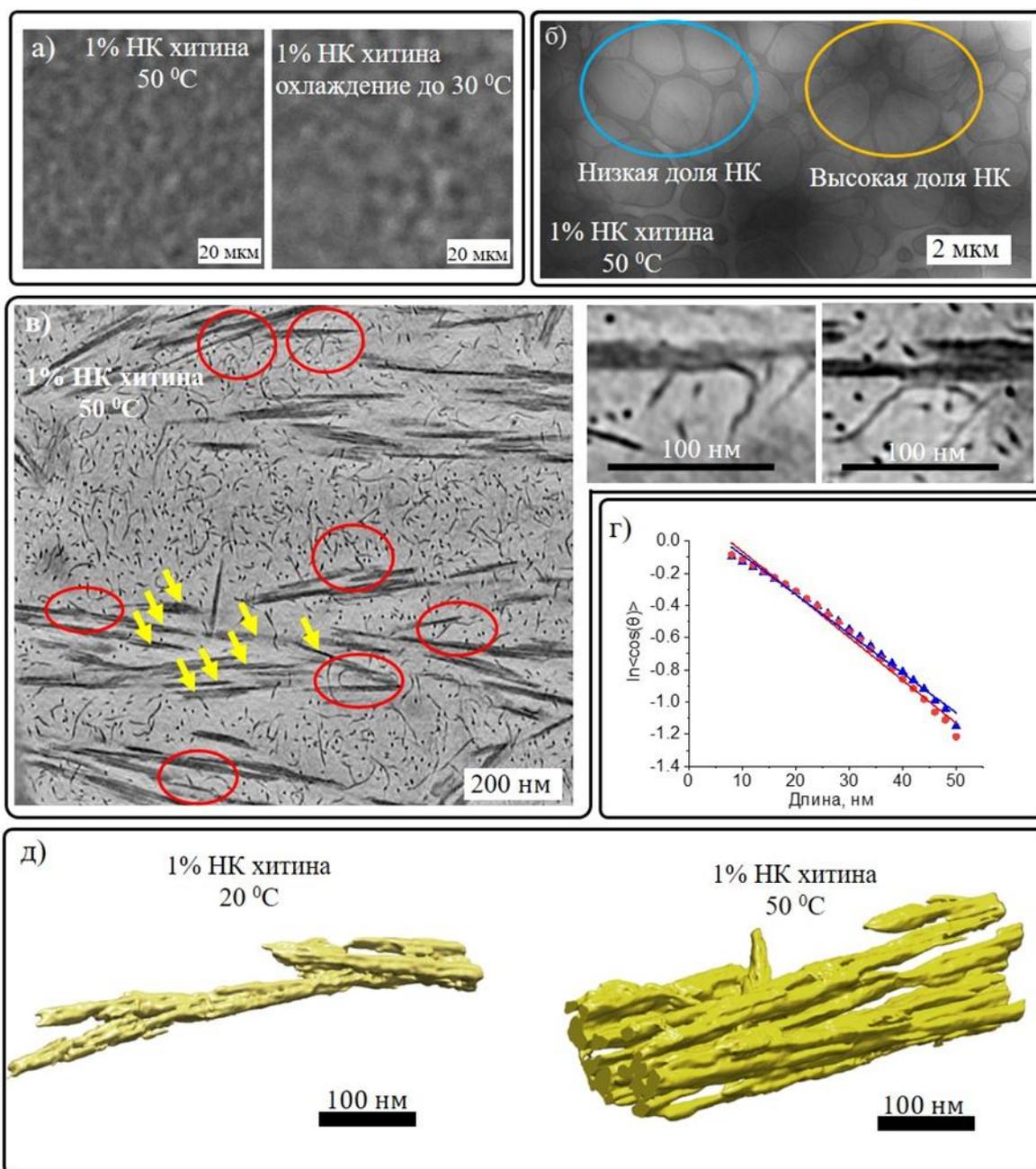


Рисунок 3.42. а) Изображения, полученные методом оптической микроскопии для суспензии нанокристаллов хитина и червеобразных мицелл, содержащей 1 вес.% нанокристаллов, 1 вес.% ЦТАБ и 0,44 вес.% NaSal при 50°C и после охлаждения до 30°C. б) Крио-ЭМ изображения данной суспензии при 50°C. в) «Томографический срез» той же суспензии при 50°C (слева). Увеличенные участки «томографического среза» в области сшивок между червеобразными мицеллами и боковой поверхностью нанокристаллов хитина (справа). г) Полулогарифмическая зависимость косинуса угла между фрагментами червеобразных мицелл от длины участка мицелл,

образованных в данной суспензии при 20°C (треугольники) и 50°C (круги). д) Изображение изоповерхности фибриллоподобного агрегата нанокристаллов хитина в той же суспензии при 20°C (слева) и 50°C (справа).

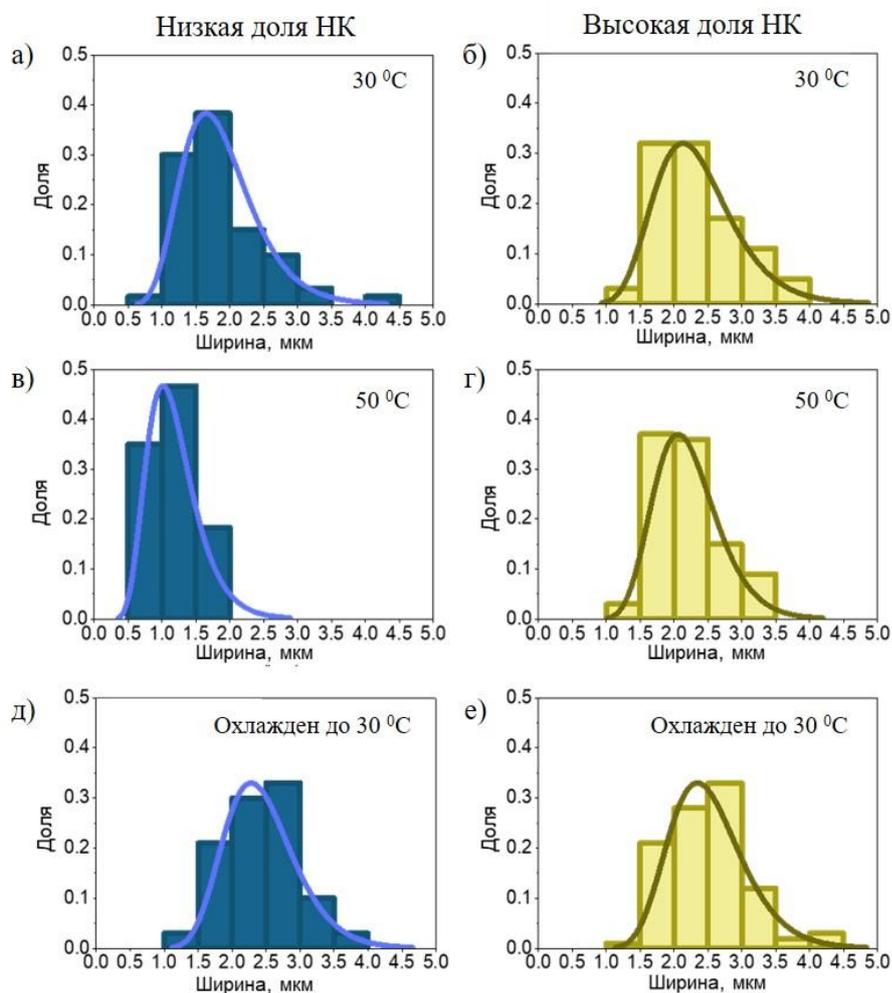


Рисунок 3.43. Гистограммы распределения ширины фаз, полученные из данных оптической микроскопии, для фазы с малым содержанием нанокристаллов хитина (а) и фазы с большим содержанием нанокристаллов (б) в суспензии, содержащей 1 вес.% нанокристаллов хитина, 1 вес.% ЦТАБ и 0,44 вес.% NaSal при 30 °C (а,б), 50 °C (в,г) и охлажденной с 50°C до 30°C (д,е).

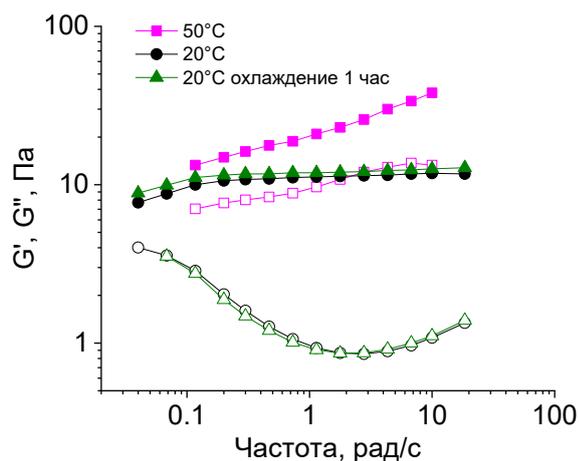


Рисунок 3.44. Частотные зависимости модулей накопления G' (заполненные символы) и потерь G'' (незаполненные символы) для суспензии, содержащей 1 вес.% нанокристаллов хитина, 1 вес.% ЦТАБ и 0,44 вес.% NaSal при 20°C без нагревания (круги), при 50°C (квадраты), при 20°C после охлаждения с 50°C (треугольники).

Изображения, полученные при помощи крио-ЭМ и криоэлектронной томографии для образцов червеобразных мицелл с 1 вес.% нанокристаллов хитина при 50°C представлены на Рис. 3.42. «Темные» и «светлые» области были идентифицированы как участки фазы с высоким и низким содержанием нанокристаллов, соответственно. На изображении крио-ЭМ можно выделить участки с разным количеством нанокристаллов (Рис. 3.42б). Видно, что фибриллоподобные агрегаты нанокристаллов ориентированы случайным образом, и между ними есть пространство, где располагаются червеобразные мицеллы (Рис. 3.42б,в). Видно сетку линейных червеобразных мицелл и физические шивки между червеобразными мицеллами и агрегатами нанокристаллов (выделены красными овалами на Рис. 3.42в), аналогичные тем, что наблюдали при более низкой температуре. Физические шивки между червеобразными мицеллами и агрегатами нанокристаллов хитина можно четко наблюдать на срезах, полученных при помощи криоэлектронной томографии (Рис. 3.42в).

При 50°C червеобразные мицеллы образуют сетку зацеплений, что соответствует вязкоупругому отклику раствора червеобразных мицелл при данной температуре (Рис. 3.40б). Из данных криоэлектронной томографии (Рис. 3.42г) была оценена персистентная длина червеобразных мицелл с использованием формулы [106,156]:

$$\langle \cos\theta \rangle = e^{-\frac{L}{l_p}} \quad (3.5)$$

где θ представляет собой угол между касательными векторами сегментов мицеллы вдоль контурной длины. Значения косинуса усредняли по всем парам касательных векторов для каждой наблюдаемой червеобразной мицеллы. Персистентная длина червеобразных мицелл оказалась равной 41 ± 1 нм при 20°C и немного меньше (38 ± 1 нм) при 50°C (Рис. 3.42г). Это близко к литературным данным (45-65 нм), полученным с помощью МУРН для растворов ЦТАБ/NaSal близких концентраций при 25°C [135]. Таким образом, гибкость червеобразных мицелл, образованных ЦТАБ/NaSal, остается примерно одинаковой при повышении температуры от 20 до 50°C.

«Томографические срезы» показывают схожую иерархическую организацию фибриллоподобных агрегатов нанокристаллов хитина как при 20°C (Рис. 3.37), так и при 50°C (Рис. 3.42в). Можно видеть, что крупные агрегаты состоят из «первичных» агрегатов (указаны желтыми стрелками на Рис. 3.42в), толщиной приблизительно 30-60 нм и длиной, которая превышает длину отдельного нанокристалла (200 нм). Эти «первичные» агрегаты собираются в большие удлиненные фибриллоподобные агрегаты, которые содержат некоторое свободное пространство, в котором расположены червеобразные мицеллы (Рис. 3.37б и 3.42в).

В то же время обнаружены и четкие различия в структуре агрегатов нанокристаллов при 20°C и 50°C. Они касаются в длины и толщины агрегатов. Показано, что при 50°C фибриллоподобные агрегаты нанокристаллов значительно больше, чем при 20°C (Рис. 3.34б, 3.42д). Из гистограмм (Рис. 3.34б) видно, что средняя толщина агрегата удваивается с 60 до 120 нм, а средняя длина

увеличивается с 900 нм до 1400 нм при нагревании от 20°C до 50°C, что может быть связано с гидрофобным притяжением между нанокристаллами хитина, усиливающимся при нагревании. Усиление взаимодействия между нанокристаллами при нагревании приводит к росту размеров агрегатов, что объясняет увеличение вязкости и упругости. Кроме того, можно полагать, что перемещение нанокристаллов в фазу, обогащенную нанокристаллами, дополнительно усиливает перколяционную сетку агрегатов нанокристаллов, тем самым увеличивая модуль упругости и вызывая гелеобразование.

Таким образом, показано, что формирование перколяционной сетки фибриллоподобных агрегатов нанокристаллов хитина заметно увеличивает вязкость и модуль упругости совместных сеток, образованных перколированными полимерными нанокристаллами и переплетенными червеобразными мицеллами ПАВ. Эффект особенно выражен при повышенных температурах, когда вязкость совместной сетки становится на 4,5 порядка выше, чем вязкость червеобразных мицелл в отсутствие нанокристаллов. Этот эффект может существенно расширить применение червеобразных мицелл, в частности, в нефтедобывающей промышленности, где они используются в качестве загустителей в жидкостях для гидроразрыва пласта.

Заключение

1. Впервые обнаружены и охарактеризованы структурные переходы полимероподобных червеобразных мицелл: линейные мицеллы → разветвленные мицеллы → насыщенная сетка → перфорированные везикулы → везикулы. Переходы были вызваны увеличением доли незаряженного ПАВ ОАПА в смеси с цвиттерионным ПАВ ОАПБ, что приводило к постепенному уменьшению отталкивания между гидрофильными головками червеобразных мицелл и увеличению параметра молекулярной упаковки при неизменном размере гидрофобных хвостов ПАВ.

2. Показано, что формирование насыщенной сетки происходит в результате увеличения количества точек разветвления, содержащих фрагмент бислойной структуры, и полного исчезновения полусферических концов мицелл и зацеплений. Впервые проведена количественная оценка распределения субцепей насыщенной сетки по длинам. Она показала, что распределение субцепей по длинам экспоненциальное и что по мере добавления незаряженного ПАВ средняя длина субцепей уменьшается.

3. Обнаружено, что переход от 3D структуры насыщенной сетки к 2D структуре перфорированных везикул происходит, когда длина субцепей в сетке становится короче персистентной длины.

4. Обнаружен переход от червеобразных к сферическим мицеллам ПАВ в смеси цвиттерионного ПАВ ОАПБ и катионного ПАВ ОАПА⁺ при увеличении доли последнего за счет усиления отталкивания между головными группами в мицелле.

5. Впервые получены и исследованы стабильные двойные сетки полимерных нанокристаллов хитина и переплетенных червеобразных мицелл ПАВ ЦТАБ в присутствии соли салицилата натрия. Показано, что при увеличении концентрации нанокристаллов хитина вязкость и модуль упругости растут на порядок, что объясняется образованием перколяционной сетки

нанокристаллов хитина внутри сетки из переплетенных мицелл ПАВ, сопровождающимся микрофазным расслоением.

6. Обнаружен новый тип физических сшивок между полимерными нанокристаллами и червеобразными мицеллами ПАВ, в которых протяженный участок мицеллы ПАВ адсорбируется на боковой поверхности нанокристалла.

7. Показано, что при нагревании двойных сеток происходит увеличение вязкости и упругости, несмотря на уменьшение длины мицелл. Это связано с ростом фибриллоподобных агрегатов нанокристаллов хитина в длину и толщину.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Joshi T., Mata J., Bahadur P. Micellization and interaction of anionic and nonionic mixed surfactant systems in water // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2005. V. 260. № 1–3. P. 209–215.
2. Puvvadat S., Blankschtein D. Thermodynamic description of micellization, phase behavior, and phase separation of aqueous solutions of surfactant mixtures // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. № 13. P. 5561–5519.
3. Lin Z., Cai J.J., Scriven L.E., Davis H.T. Spherical-to-wormlike micelle transition in CTAB solutions // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. № 23. P. 5984–5993.
4. 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. V. 323. № 2. P. 403–409.
5. Sikder A., Shah S., Singh S.B., Srivastava S. Dynamics of Micelle Formation // *Polymeric Micelles: Principles, Perspectives and Practices*. Singh S.K., Gulati M., Mutalik S., Dhanasekaran M., Dua K. Eds.; Singapore: Springer Singapore, 2023. P. 53–67.
6. Moitzi C., Freiburger N., Glatter O. Viscoelastic wormlike micellar solutions made from nonionic surfactants: Structural investigations by SANS and DLS // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. № 33. P. 16161–16168.
7. Dreiss C.A. Wormlike Micelles: An introduction // *Wormlike Micelles: Advances in Systems, Characterisation and Applications*. Dreiss C.A., Feng Y. Eds.; Croydon: RSC CPI Group (UK), 2017. P. 1–8.
8. 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. V. 103. № 45. P. 9888–9897.

9. Bergström M., Pedersen J.S. Small-angle neutron scattering (SANS) study of aggregates formed from aqueous mixtures of sodium dodecyl sulfate (SDS) and dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) // *Langmuir*. 1998. V. 14. № 14. P. 3754-3761.
10. Ji X., Tian M., Wang Y. Temperature-induced aggregate transitions in mixtures of cationic ammonium gemini surfactant with anionic glutamic acid surfactant in aqueous solution // *Langmuir*. 2016. V. 32. № 4. P. 972–981.
11. Lu H., Wang L., Huang Z. Unusual pH-responsive fluid based on a simple tertiary amine surfactant: The formation of vesicles and wormlike micelles // *RSC Adv*. 2014. V. 4. № 93. P. 51519–51527.
12. Dreiss C.A. Wormlike micelles: Where do we stand? Recent developments, linear rheology and scattering techniques // *Soft Matter*. 2007. V. 3. № 8. P. 956–970.
13. Parker A., Fieber W. Viscoelasticity of anionic wormlike micelles: Effects of ionic strength and small hydrophobic molecules // *Soft Matter*. 2013. V. 9. № 4. P. 1203–1213.
14. Candau S.J., Khatory A., Lequeux F., Kern F. Rheological behaviour of wormlike micelles: Effect of salt content // *J. Phys. IV*. 1993. V. 3. № 1. PP. 197–209.
15. Magid L.J. The surfactant-polyelectrolyte analogy // *J. Phys. Chem. B* 1998. V. 102. № 21. P. 4064–4074.
16. Molchanov V.S., Rostovtsev A.V., Shishkhanova K.B., Kuklin A.I., Philippova O.E. Strong viscosity increase in aqueous solutions of cationic C22-tailed surfactant wormlike micelles // *Fluids*. 2022. V. 7. № 1. Art. 8.
17. 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. V. 120. № 49. P. 2547–12556.
18. Youssef G. Creep behavior of polymers // *Applied Mechanics of Polymers: Properties, Processing, and Behavior*. Youssef G.; Amsterdam: Elsevier, 2021. P. 145-164.

19. Acharya D.P., Kunieda H. Wormlike micelles in mixed surfactant solutions // *Adv. Colloid and Interface Sci.* 2006. V. 123–126. № 16. P. 401–413.
20. Куряшов Д.А., Филиппова О.Е., Молчанов В.С., Башкирцева Н.Ю., Дияров И.Н. Влияние температуры на вязкоупругие свойства растворов смешанных цилиндрических мицелл цвиттерионного и анионного ПАВ // *Коллоид. ж.* 2010. Т. 72. № 2. С. 230–235.
21. De Gennes P.G., Witten T.A. Scaling concepts in polymer physics // *Phys. Today.* 1980. V. 33. № 6. P. 51–54.
22. Куряшов Д.А., Башкирцева Н.Ю., Дияров И.Н. Реологические свойства смешанных мицеллярных растворов цвиттерионного и анионного ПАВ // *Вест. Казан. Техн. Унив.* 2009. № 4. С. 260–267.
23. 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. V. 21. № 4. P. 1524–1530.
24. 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. V. 377. Art. 121527.
25. Victorov A.I., Molchanov V.S., Sorina P.O., Safonova E.A., Philippova O.E. Modeling micellar growth and branching in mixtures of zwitterionic with ionic surfactants // *Langmuir.* 2022. V. 38. № 39. P. 11929-11940.
26. 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. V. 311. № 1. Art. 113301.
27. Вассерман А.М., Мотякин М.В., Ясина Л.Л., Васильев В.Г., Роговина Л.З. Влияние соли на локальную подвижность и реологические свойства мицелл нового длинноцепочечного поверхностно-активного вещества // *Коллоид. ж.* 2011. Т. 73. № 4. С. 452-456.

28. Šegota S., Težak D. Spontaneous formation of vesicles // *Adv. Colloid and Interface Sci.* 2006. V. 121. № 1–3. P. 51–75.
29. Menger F.M., Lee S.J., Keiper J.S. Differentiating unilamellar, multilamellar, and oligovesicular vesicles using a fluorescent dye // *Langmuir*. 1996. V. 12. № 18. P. 4479-4480.
30. Hoffmann I., Michel R., Sharp M., Holderer O., Appavou M.S., Polzer F., Farago B.F., Gradzielski M. Softening of phospholipid membranes by the adhesion of silica nanoparticles - as seen by neutron spin-echo (NSE) // *Nanoscale*. 2014. V. 6. № 12. P. 6945-6952.
31. Ferrara F., Benedusi M., Cervellati F., Sguizzato M., Montesi L., Bondi A., Drechsler M., Pula W., Valacchi G., Esposito E. Dimethyl fumarate-loaded transethosomes: A formulative study and preliminary ex vivo and in vivo evaluation // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. № 15. Art. 8756
32. Florence A.T., Arunothayanun P., Kiri S., Bernard M.S., Uchegbu I.F. Some rheological properties of nonionic surfactant vesicles and the determination of surface hydration // *J. Phys. Chem. B*. 1999. V. 103. № 11. P. 1995–2000.
33. Angelico R., Carboni M., Lampis S., Schmidt J., Talmon Y., Monduzzi M., Murgia S. Physicochemical and rheological properties of a novel monoolein-based vesicle gel // *Soft Matter*. 2013. V. 9. № 3. P. 921–928.
34. Lee J.H., Agarwal V., Bose A., Payne G.F., Raghavan S.R. Transition from unilamellar to bilamellar vesicles induced by an amphiphilic biopolymer // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. № 4. Art. 048102.
35. Almgren M. Stomatosomes: Perforated bilayer structures // *Soft Matter*. 2010. V. 6. № 7. P. 1383–1390.
36. Kakehashi R., Karlsson G., Almgren M. Stomatosomes, blastula vesicles and bilayer disks: Morphological richness of structures formed in dilute aqueous mixtures of a cationic and an anionic surfactant // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 331. № 2. P. 484–493.

37. Chen H., Fan Y., Semetry V., Trépout S., Li M. Light-gated nano-porous capsules from stereoisomer-directed self-assemblies // *ACS Nano*. 2021. V. 15. № 1. P. 884–893.
38. Wang L., Zeng X., Shen W., Tang S., Lee H.K. Applications of vesicle-based artificial cells in analytical chemistry: A review // *Trends Anal. Chem.* 2023. V. 168. Art. 117343.
39. Давыдов Д.А., Ярославова Е.Г., Ефимова А.А., Ярославов А.А. Миграция катионного полимера между липидными везикулами // *Коллоид. ж.* 2009. Т. 71. № 1. С. 56–63 .
40. Ефимова А.А., Сыбачин А.В. Стимул-чувствительные системы для доставки лекарств на основе бислойных липидных везикул: новые тенденции // *Коллоид. ж.* 2023. Т. 85. № 5. С. 566–582 .
41. Porte G., Gomati R., Haitamy O.E., Appell J., Marignan J. Morphological transformations of the primary surfactant structures in brine-rich mixtures of ternary systems (surfactant/alcohol/brine) // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. № 22. P. 5746–5751.
42. Zhang Y., Dai C., Qian Y., Fan X., Jiang J., Wu Y., Wu X., Huang Y., Zhao M. Rheological properties and formation dynamic filtration damage evaluation of a novel nanoparticle-enhanced VES fracturing system constructed with wormlike micelles // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2018. V. 553. P. 244–252.
43. 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.
44. Philippova O.E., Molchanov V.S. Enhanced rheological properties and performance of viscoelastic surfactant fluids with embedded nanoparticles // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 43. P. 52–62.
45. Sambasivam A., Sangwai A.V., Sureshkumar R. Self-assembly of nanoparticle-surfactant complexes with rodlike micelles: A molecular dynamics study // *Langmuir*. 2016. V. 32. № 5. P. 1214-1219.

46. Helgeson M.E., Hodgdon T.K., Kaler E.W., Wagner N.J., Vethamuthu M. Formation and rheology of viscoelastic “double networks” in wormlike micelle-nanoparticle mixtures // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 11. P. 8049–8060.
47. 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. V. 395. P. 267-275.
48. Heinze T. Cellulose: Structure and properties // *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*. Rojas O.J. Eds.; Cham: Springer International, 2016. P. 1-52.
49. 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. V. 377. Art. 121527.
50. Bastiaens L., Soetemans L., D’Hondt E., Elst Kathy. Sources of Chitin and Chitosan and their Isolation // *Chitin and chitosan: Properties and applications*. Van den Broek L.A.M., Boeriu C.G. Eds.; West Sussex: Wiley, 2019. P. 1-34.
51. Gopalan Nair K., Dufresne A. Crab shell chitin whisker reinforced natural rubber nanocomposites. 1. Processing and swelling behavior // *Biomacromolecules*. 2003. V. 4. № 3. P. 657–665.
52. Истомина А.П., Богданова О.И., Стрельцов Д.Р., Чвалун С.Н. Стабильность суспензий нанокристаллов α -хитина, полученных методом ТЕМПО-окисления // *Высокомолек. Соед. Сер. А*. 2019. Т. 61. № 5. С. 409–418.
53. Muñoz-Núñez C., Fernández-García M., Muñoz-Bonilla A. Chitin nanocrystals: Environmentally friendly materials for the development of bioactive films // *Coatings*. 2022. V. 12. № 2. Art. 144.

54. Scaffaro R., Botta L., Lopresti F., Maio A., Sutura F. Polysaccharide nanocrystals as fillers for PLA based nanocomposites // *Cellulose*. 2017. V. 24. № 2. P. 447–478.
55. Elieh-Ali-Komi D., Hamblin M.R. Chitin and chitosan: Production and application of versatile biomedical nanomaterials. // *Int. J. Adv. Res.* 2016. V. 4. № 3. P. 411-427.
56. Kumar S., Foroozesh J. Chitin nanocrystals based complex fluids: A green nanotechnology // *Carbohydr. Polym.* 2021. V. 257. Art. 117619.
57. Tzoumaki M.V., Moschakis T., Biliaderis C.G. Metastability of nematic gels made of aqueous chitin nanocrystal dispersions // *Biomacromolecules*. 2010. V. 11. № 1. P. 175–181.
58. Lin N., Zhao S., Gan L., Chang P.R., Xia T., Huang J. Preparation of fungus-derived chitin nanocrystals and their dispersion stability evaluation in aqueous media // *Carbohydr. Polym.* 2017. Vol. 173. P. 610-618.
59. Ngasotter S., Sampath L., Xavier K.A.M. Nanochitin: An update review on advances in preparation methods and food applications // *Carbohydr. Polym.* 2022. V. 291. Art. 119627.
60. Богданова О.И., Истомина А.П., Чвалун С.Н. Композиты на основе наночастиц хитина и биоразлагаемых полимеров для медицинского применения: получение и свойства // *Рос. Нанотехнологии*. 2021. Т. 16. № 1. С. 50-79.
61. Kovaleva V.V., Kuznetsov N.M., Istomina A.P., Bogdanova O.I., Vdovichenko A.Y., Streltsov D.R., Malakhov S.N., Kamyshinsky R.A., Chvalun S.N. Low-filled suspensions of α -chitin nanorods for electrorheological applications // *Carbohydr. Polym.* 2022. Vol. 277. Art. 118792.
62. Lee S., Hao L.T., Park J., Oh D.X., Hwang D.S. Nanochitin and nanochitosan: Chitin nanostructure engineering with multiscale properties for biomedical and environmental applications // *Adv. Mat.* 2023. Vol. 35. № 4. Art. 2203325.
63. Araki J., Yamanaka Y., Ohkawa K. Chitin-chitosan nanocomposite gels: Reinforcement of chitosan hydrogels with rod-like chitin nanowhiskers // *Polym. J.* 2012. V. 44. № 7. P. 713–717.

64. Богданова О.И., Чвалун С.Н. Природные и синтетические нанокompозиты на основе полисахаридов // *Высокомолек. Соед. Сер. А*. 2016. Т. 58. № 5. С. 407–438.
65. Tzoumaki M. V., Moschakis T., Biliaderis C.G. Effect of soluble polysaccharides addition on rheological properties and microstructure of chitin nanocrystal aqueous dispersions // *Carbohydr. Polym.* 2013. V. 95. № 1. P. 324–331.
66. Sikorski P., Hori R., Wada M. Revisit of α -chitin crystal structure using high resolution X-ray diffraction data // *Biomacromolecules*. 2009. V. 10, № 5. P. 1100–1105.
67. Ntalikwa J.W. Determination of surface charge density of α -alumina by acid - base titration // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 2007. V. 21. № 1. P. 117–128.
68. Li J., Revol J.F., Marchessault R.H. Rheological properties of aqueous suspensions of chitin crystallites // *J. Colloid Interface Sci.* 1996. V. 183. № 2. P. 365–373.
69. Almgren M., Edwards K., Karlsson G. Cryo transmission electron microscopy of liposomes and related structures // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2000. V. 174. № 1–2. P. 3–21.
70. Tegunov D., Cramer P. Real-time cryo-electron microscopy data preprocessing with Warp // *Nat. Methods*. 2019. V. 16. № 11. P. 1146–1152.
71. Mastronarde D.N. Advanced data acquisition from electron microscopes with SerialEM // *Microsc. Microanal.* 2018. V. 24. № S1. P. 864–865.
72. Kremer J.R., Mastronarde D.N., McIntosh J.R. Computer visualization of three-dimensional image data using IMOD // *J. Struct. Biol.* 1996. V. 116. № 1. P. 71–76.
73. Liu Y.T., Zhang H., Wang H., Tao C.L., Bi G.Q., Zhou Z.H. Isotropic reconstruction for electron tomography with deep learning // *Nat. Commun.* 2022. V. 13. Art. 6482.
74. Turk M., Baumeister W. The promise and the challenges of cryo-electron tomography // *FEBS Letters*. 2020. V. 594. № 20. P. 3243–3261.
75. Kuklin A.I., Balssoiu M., Kutuzov S.A., Kovalev Y.S., Rogachev A.V., Erhan R.V., Smirnov A.A., Kirilov A.S., Ivankov O.I., Soloviov D.V., Kapper W., Stancu N., Cios A., Gordeliy V.I.

- Magnetic system for small angle neutron scattering investigations of nanomaterials at YuMO-SANS instrument // *J. Phys. Conf.* 2012. V. 351. № 1. Art. 012022.
76. Kuklin A.I., Islamov A.K., Gordeliy V.I. Scientific reviews: Two-detector system for small-angle neutron scattering instrument // *Neutron News*. 2005. V. 16. № 3. P. 16–18.
 77. Putnam C.D. Guinier peak analysis for visual and automated inspection of small-Angle X-ray scattering data // *J. Appl. Crystallogr.* 2016. Vol. 49. № 5. P. 1412-1419.
 78. Wagner J., Härtl W., Hempelmann R. Characterization of monodisperse colloidal particles: comparison between SAXS and DLS // *Langmuir*. 2000. V. 16. № 9. P. 4080–4085.
 79. Keeler J. Energy Level and NMR Spectra // *Understanding NMR Spectroscopy*. Keeler J.; Singapore: John Wiley & Sons, 2010. P. 23-46.
 80. Pungor E. Thermal Methods of Analysis // *A practical guide to instrumental analysis*. Pungor E., Horvai G. Eds.; Boca Raton: CRC Press, 2020. P. 161-187.
 81. Li X., Liu Y., Song H., Zhang Q., Wu X. Thermal stability and compressibility of bastnaesite // *Phys. Chem. Miner.* 2020. V. 47. № 3. Art. 13.
 82. Chevalier Y., Storet Y., Pourchet S., Le Perchec P. Tensioactive properties of zwitterionic carboxybetaine amphiphiles // *Langmuir*. 1991. V. 7. № 5. P. 848–853.
 83. Wu A., Gao Y., Zheng L. Zwitterionic amphiphiles: Their aggregation behavior and applications // *Green Chem.* 2019. V. 21. № 16. P. 4290–4312.
 84. Danino D. Cryo-TEM of soft molecular assemblies // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 17. № 6. P. 316–329.
 85. Drye T.J., Cates M.E. Living networks: The role of cross-links in entangled surfactant solutions // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. № 2. P. 1367–1375.
 86. Kern F., Lequeux F., Zana R., Candau S.J. Dynamical properties of salt-free viscoelastic micellar solutions // *Langmuir*. 1994. V. 10. № 6. P. 1714–1723.

87. Khatory A., Lequeux F., Kern F., Camdau S.J. Linear and nonlinear viscoelasticity of semidilute solutions of wormlike micelles at high salt content // *Langmuir*. 1993. V. 9. № 6. P. 1456–1464.
88. McCoy T.M., King J.P., Moore J.E., Kelleppan V.T., Sokolova A.V., De Campo L., Manohar M., Darwish T.A., Tbor R.F. The effects of small molecule organic additives on the self-assembly and rheology of betaine wormlike micellar fluids // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 534. P. 518–532.
89. 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. V. 72. P. 1525–1568.
90. Бакеева Р.Ф., Кудрявцева Л.А., Разина И.С., Горбунова Т.С., Куклин А.И., Ковалев Ю.С., Сопин В.Ф. Влияние органических и неорганических соединений на агрегационные свойства мицеллярных растворов цетилтриметиламмоний бромида // *Вест. Казан. Техн. Унив.* 2007. № 5. С. 36–41.
91. Oelschlaeger C., Schopferer M., Scheffold F., Willenbacher N. Linear-to-branched micelles transition: A rheometry and diffusing wave spectroscopy (DWS) study // *Langmuir*. 2009. V. 25. № 2. P. 716–723.
92. In M., Warr G.G., Zana R. Dynamics of branched threadlike micelles // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 82. № 11. P. 2278–2281.
93. Angelico R., Amin S., Monduzzi M., Murgia S., Olsson U., Palazzo G. Impact of branching on the viscoelasticity of wormlike reverse micelles // *Soft Matter*. 2012. V. 8. № 42. P. 10941–10949.
94. Davidovich I., Issman L., De Paula C., Ben-Barak I., Talmon Y. A cryogenic-electron microscopy study of the one-phase corridor in the phase diagram of a nonionic surfactant-based microemulsion system // *Colloid Polym. Sci.* 2015. V. 293. № 11. P. 3189–3197.

95. Creatto E.J., Okasaki F.B., Cardoso M.B., Sabadini E. Wormlike micelles of CTAB with phenols and with the corresponding phenolate derivatives. When hydrophobicity and charge drive the coacervation // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 627. P. 355–366.
96. Flood C., Dreiss C.A., Croce V., Cosgrove T., Karlsson G. Wormlike micelles mediated by polyelectrolyte // *Langmuir*. 2005. V. 21. № 17. P. 7646–7652.
97. Stancheva T.N., Georgiev M.T., Radulova G.M., Danov K.D., Marinova K.G. Rheology of saturated micellar networks: Wormlike micellar solutions vs. bicontinuous micellar phases // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2022. V. 652. № 5. Art. 129927.
98. Khatory A., Kern F., Lequeux F., Appell J., Porte G., Morie N., Ott A., Urbach W. Entangled versus multiconnected network of wormlike micelles // *Langmuir*. 1993. V. 9. № 4. P. 933–939.
99. Emelyanova K.A., Victorov A.I. Driving force for spontaneous perforation of bilayers formed by ionic amphiphiles in aqueous salt // *Langmuir*. 2017. V. 33. № 46. P. 13438–13443.
100. Bernheim-Groswasser A., Zana R., Talmon Y. Sphere-to-cylinder transition in aqueous micellar solution of a dimeric (gemini) surfactant // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. № 17. P. 4005–4009.
101. Danino D., Zemb T. On the shape and connections of micelles: electron microscopy imaging inspiring thermodynamic modelling // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 61. Art. 101607.
102. 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. V. 314. Art. 113684.
103. Cates M.E., Candau S.J. Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles // *J. Condens. Matter Phys.* 1990. V. 2. № 33. P. 6869–6892.
104. Pleines M., Kunz W., Zemb T., Benczédi D., Fieber W. Molecular factors governing the viscosity peak of giant micelles in the presence of salt and fragrances // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 537. P. 682–693.

105. Nagarajan R. Molecular packing parameter and surfactant self-assembly: The neglected role of the surfactant tail // *Langmuir*. 2002. V. 18. № 1. P. 31–38.
106. Murugesapillai D., Bouaziz S., Maher L.J., Israeloff N.E., Cameron C.E., Williams M.C. Accurate nanoscale flexibility measurement of DNA and DNA-protein complexes by atomic force microscopy in liquid // *Nanoscale*. 2017. V. 9. № 31. P. 11327–11337.
107. Calabrese M.A., Roger S.A., Murphy R.P., Wagner N.J. The rheology and microstructure of branched micelles under shear // *J Rheol*. 2015. V. 59. № 5. P. 1299–1328.
108. Schubert B.A., Kaler E.W., Wagner N.J. The microstructure and rheology of mixed cationic/anionic wormlike micelles // *Langmuir*. 2003. V. 19. № 10. P. 4079–4089.
109. Calabrese M.A., Rogers S.A., Porcar L., Wagner N.J. Understanding steady and dynamic shear banding in a model wormlike micellar solution // *J. Rheol*. 2016. V. 60. № 5. P. 1001–1017.
110. Lin Z. Branched worm-like micelles and their networks // *Langmuir*. 1996. V. 12. № 7. P. 1729–1737.
111. Georgiev M.T., Aleksova L.A., Kralchevsky P.A., Danov K.D. Phase separation of saturated micellar network and its potential applications for nanoemulsification // *Colloids. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp*. 2020. V. 607. Art. 125487.
112. Zilman A.G., Safran S.A. Thermodynamics and structure of self-assembled networks // *Phys. Rev. E*. 2002. V. 66. № 5. Art. 051107.
113. Varga Z., Fehér B., Kitka D., Wacha A., Bóta A., Berényi S., Pipich V., Kraikin J. Size measurement of extracellular vesicles and synthetic liposomes: The impact of the hydration shell and the protein corona // *Colloids Surf. B. Biointerfaces*. 2020. V. 192. Art. 111053.
114. Berlepsch H.V., Thota B.N.S., Wyszogrodzka M., De Carlo S., Haag R., Böttcher C. Controlled self-assembly of stomatosomes by use of single-component fluorinated dendritic amphiphiles // *Soft Matter*. 2018. V. 14. № 25. P. 5256–5269.

115. Bergström L.M., Skoglund S., Edwards K., Eriksson J., Grillo I. Spontaneous transformations between surfactant bilayers of different topologies observed in mixtures of sodium octyl sulfate and hexadecyltrimethylammonium bromide // *Langmuir*. 2014. V. 30. № 14. P. 3928–3938.
116. Balgavý P., Dubničková M., Kučerka N., Kiselev M.A., Yaradaikin S.P., Uhríková D. Bilayer thickness and lipid interface area in unilamellar extruded 1,2-diacylphosphatidylcholine liposomes: A small-angle neutron scattering study // *Biochim. Biophys. Acta Biomembr.* 2001. V. 1512. № 1. P. 40–52.
117. Yacilla M.T., Herrington K.L., Brasher L.L., Kaler E.W., Chiruvolu S., Zasadzinski J.A. Phase behavior of aqueous mixtures of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and Sodium Octyl Sulfate (SOS) // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. № 14. P. 5874–5879.
118. Grillo I., Kats E.I., Muratov A.R. Formation and growth of anionic vesicles followed by small-angle neutron scattering // *Langmuir*. 2003. V. 19. № 11. P. 4573–4581.
119. Enoki T.A., Henriques V.B., Lamy M.T. Light scattering on the structural characterization of DMPG vesicles along the bilayer anomalous phase transition // *Chem. Phys. Lipids*. 2012. V. 165. № 8. P. 826-837.
120. Couillet I., Hughes T., Maitland G., Candau F., Candau S.J. Growth and scission energy of wormlike micelles formed by a cationic surfactant with long unsaturated tails // *Langmuir*. 2004. V. 20. № 22. P. 9541-9550.
121. Tabaei S.R., Gillissen J.J.J., Vafaei S., Groves J.T., Cho N.J. Size-dependent, stochastic nature of lipid exchange between nano-vesicles and model membranes // *Nanoscale*. 2016. V. 8. № 27. P. 13513-13520.
122. Safran S.A., Pincus P.A., Andelman D., MacKintosh F.C. Stability and phase behavior of mixed surfactant vesicles // *Phys. Rev. A*. 1991. V. 43. № 2. P. 1071-1078.
123. Kaler E.W., Herrington K.L., Murthy A.K., Zasadzinski A.N. Phase behavior and structures of mixtures of anionic and cationic surfactants // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96, № 16. P. 6698–6707.

124. Ghosh S., Khatua D., Dey J. Interaction between zwitterionic and anionic surfactants: Spontaneous formation of zwitanionic vesicles // *Langmuir*. 2011. V. 27, № 9. PP. 5184–5192.
125. Lundberg D., Almgren M., Jarvoll P., Karlsson G. Structural evolution of oleyl betainate aggregates: In situ formation of small unilamellar vesicles // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 11. P. 7996–8001.
126. Method of the Year 2015 // *Nat. Methods*. 2016. V. 13. № 1. P. 1.
127. Квятковский А.Л., Молчанов В.С., Филиппова О.Е. Полимероподобные червеобразные мицеллы ионогенных поверхностно-активных веществ: структура и реологические свойства // *Высокомол. Соед. Сер. А*. 2019. Т. 61, № 2. С. 180–192.
128. Shibaev A.V., Ospennikov A.S., Kuznetsova E.K., Kuklin A.L., Aliev T.M., Novikov V.V., Philippova O.E. Universal character of breaking of wormlike surfactant micelles by additives of different hydrophobicity // *Nanomater*. 2022. V. 12. № 24. Art. 4445.
129. 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. V. 30. № 13. P. 3705–3714.
130. Kwiatkowski A.L., Sharma H., Molchanov V.S., Orekhov A.S., Vasiliev A.L., Dormidontova E.E., Philippova O.E. Wormlike surfactant micelles with embedded polymer chains // *Macromolecules*. 2017. V. 50. № 18. P. 7299–7308.
131. Molchanov V.S., Kuklin A.I., Orekhov A.S., Arkharova N.A., Philippova O.E. Temporally persistent networks of long-lived mixed wormlike micelles of zwitterionic and anionic surfactants // *J. Mol. Liq*. 2021. V. 342. Art. 116955.
132. Ziserman L., Abezgauz L., Ramon O., Raghavan S.R., Danino D. Origins of the viscosity peak in wormlike micellar solutions. 1. mixed cationic surfactants. A cryo-transmission electron microscopy study // *Langmuir*. 2009. V. 25. № 18. P. 10483-10489.

133. Aswal V.K., Goyal P.S., Thiagarajan P. Small-angle neutron-scattering and viscosity studies of CTAB/NaSal viscoelastic micellar solutions // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. № 14. P. 2469–2473.
134. Inoue T., Inoue Y., Watanabe H. Nonlinear rheology of CTAB/NaSal aqueous solutions: Finite extensibility of a network of wormlike micelles // *Langmuir.* 2005. V. 21. № 4. P. 1201–1208.
135. Lam C.N., Do C., Wang Y., Huang G.R., Chen W.R. Structural properties of the evolution of CTAB/NaSal micelles investigated by SANS and rheometry // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. № 33. P. 18346–18351.
136. Candau S.J., Hirsch E., Zana R., Delsanti M. Rheological properties of semidilute and concentrated aqueous solutions of cetyltrimethylammonium bromide in the presence of potassium bromide // *Langmuir.* 1989. V. 5. № 5. P. 1225–1229.
137. Shikata T., Hirata H., Kotaka T. Micelle formation of detergent molecules in aqueous media. 3. Viscoelastic properties of aqueous cetyltrimethylammonium bromide-salicylic acid solutions // *Langmuir.* 1989. V. 5. № 2. P. 398–405.
138. Koehler R.D., Raghavan S.R., Kaier E.W. Microstructure and dynamics of wormlike micellar solutions formed by mixing cationic and anionic surfactants // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. № 47. P. 11035–11044.
139. Belamie E., Davidson P., Giraud-Guille M.M. Structure and chirality of the nematic phase in α -chitin suspensions // *J Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. № 39. P. 14991–15000.
140. Oelschlaeger C., Suwita P., Willenbacher N. Effect of counterion binding efficiency on structure and dynamics of wormlike micelles // *Langmuir.* 2010. V. 26. № 10. P. 7045–7053.
141. Edgar C.D., Gray D.G. Influence of dextran on the phase behavior of suspensions of cellulose nanocrystals // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 19. P. 7400–7406.
142. Oguzlu H., Danumah C., Boluk Y. Colloidal behavior of aqueous cellulose nanocrystal suspensions // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 29. P. 46–56.

143. Oguzlu H., Boluk Y. Interactions between cellulose nanocrystals and anionic and neutral polymers in aqueous solutions // *Cellulose*. 2017. V. 24. № 1. P. 131–146.
144. Adams M., Dogic Z., Keller S.L., Fraden S. Entropically driven microphase transitions in of colloidal rods and spheres // *Nature*. 1998. V. 393. № 6683. P. 349–352.
145. Tuinier R., Smith P.A., Poon W.C.K., Egelhaaf S.U., Aarts D.G.A.L., Lekkerkerker H.N.W., Filler G.J. Phase diagram for a mixture of colloids and polymers with equal size // *Europhys. Lett.* 2008. V. 82. № 6. Art. 68002.
146. Destefani T.A., Onaga G.L., De Farias M.A., Percebom A.M., Sabadini E. Stabilization of spherical nanoparticles of iron(III) hydroxides in aqueous solution by wormlike micelles // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 513. P. 527–535.
147. Shibaev A.V., Abrashitova K.A., Kuklin A.I., Orekhov A.S., Vasiliev A.L., Iliopoulos I., Philippova O.E., Viscoelastic synergy and microstructure formation in aqueous mixtures of nonionic hydrophilic polymer and charged wormlike surfactant micelles // *Macromolecules*. 2017. V. 50. № 1. P. 339–348.
148. Shibaev A.V., Kuklin A.I., Torocheshnikov V.N., Orekhov A.S., Roland S., Miquelard-Garnier G., Matsarskaia O., Iliopoulos I., Philippova O.E. Double dynamic hydrogels formed by wormlike surfactant micelles and cross-linked polymer // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 611. P. 46–60.
149. Roland S., Miquelard-Garnier G., Shibaev A.V., Aleshina A.L., Chennevière A., Matsarskaia O., Sollogoub C., Philippova O.E., Iliopoulos I. Dual transient networks of polymer and micellar chains: Structure and viscoelastic synergy // *Polymers*. 2021. Vol. 13. № 23. Art. 4255.
150. Oguzlu H., Danumah C., Boluk Y. The role of dilute and semi-dilute cellulose nanocrystal (CNC) suspensions on the rheology of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions // *Can. J. Chem. Eng.* 2016. V. 94. № 10. P. 1841–1847.

151. Boluk Y., Zhao L., Incani V. Dispersions of nanocrystalline cellulose in aqueous polymer solutions: Structure formation of colloidal rods // *Langmuir*. 2012. V. 28. № 14. P. 6114–6123.
152. Nodoushan E.J., Li Y.J., Na H., You B., Lee M., Kim N. Effects of NaCl and temperature on rheological characteristics and structures of CTAB/NaSal wormlike micellar solutions // *J. Ind. Eng. Chem.* 2021. V. 98. P. 458–464.
153. Raghavan S.R., Kaler E.W. Highly viscoelastic wormlike micellar solutions formed by cationic surfactants with long unsaturated tails // *Langmuir*. 2001. V. 17. № 2. P. 300–306.
154. Fischer P., Rehage H. Rheological master curves of viscoelastic surfactant solutions by varying the solvent viscosity and temperature // *Langmuir*. 1997. V. 13. № 26. P. 7012–7020.
155. 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. V. 672. P. 431–445.

Благодарности

Выражаю огромную благодарность моему научному руководителю профессору Филипповой Ольге Евгеньевне за руководство и организацию научной деятельности, доценту Молчанову Вячеславу Сергеевичу за неоценимую поддержку, постоянное внимание, помощь в работе и проведении экспериментов, а также плодотворное обсуждение результатов; коллегам по лаборатории ассоциирующих полимеров и коллоидных систем: Квятковскому Александру, Шишхановой Камилле и Оспенникову Александру; коллегам, которые помогли в проведении исследований различными методами: Куклину Александру, Харитонове Елене, Скою Вадиму, Подлесному Павлу, Истомине Алине и особенно Чеснокову Юрию за помощь в анализе данных крио-ЭМ и криоэлектронной томографии, и всем сотрудникам физического факультета, в особенности сотрудникам кафедры полимеров и кристаллов за постоянную поддержку и доброжелательное отношение, а также коллегам из других институтов, моим родителям, друзьям и супруге.