### Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА» ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

на правах рукописи

### Квятковский Александр Львович

### РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОПОДОБНЫХ МИЦЕЛЛ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА В СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С НЕЗАРЯЖЕННЫМ ЛИНЕЙНЫМ ПОЛИМЕРОМ

### Специальность: 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

### Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель доктор физико-математических наук профессор О.Е. Филиппова

Москва 2018 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
I.1. Самоорганизация ПАВ	12
I.2. Червеобразные мицеллы ПАВ	15
I.3. Вязкоупругость растворов червеобразных мицелл ПАВ	17
I.4. Влияние соли на червеобразные мицеллы ПАВ	25
I.5. Влияние полимеров на реологические свойства	растворов
червеобразных мицелл ПАВ	30
I.6. Постановка задачи	35
II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	38
II.1. Объекты исследования	38
II.2. Приготовление образцов	40
II.3. Методы исследования	41
II 3.1 Реометрия	41
II.3.2. Метод малоуглового рассеяния нейтронов	48
II.3.3. Рассеяние видимого света	54
II.3.4. Криогенная просвечивающая электронная микроскопия	61
II.3.6. УФ-видимая спектроскопия	64
III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	68
III.1. Влияние типа неорганической соли на реологические	свойства и
структуру червеобразных мицелл катионного ПАВ	68
III.1.1. Влияние концентрации соли на реологические свойства червеобразных ми III.1.2. Влияние типа соли на структуру червеобразных мицелл ПАВ ЭГАХ	целл ПАВ 68 74
III.2. Червеобразные мицеллы анионного ПАВ с внедренн	ым в них
незаряженным линейным полимером	87

III.2.1. Фазовое поведение системы ПАВ-полимер 8	8
III.2.2. Форма и структура комплексов ПАВ-полимер 9	)
III.3. Реологические свойства червеобразных мицелл анионного ПАВ	C
внедренным в них полимером 112	2
III.3.1. Влияние концентрации солюбилизированного П4ВП на реологические свойства 11 III.3.2. Влияние концентрации солюбилизированного П4ВП на длину червеобразных мицелл	2
олеата калия 11	3
III.3.3. Влияние молекулярной массы солюбилизированного П4ВП на реологические свойства	
раствора червеобразных мицелл12	1
ВЫВОДЫ 13	l
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 13.	3

# СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ПАВ	поверхностно-активное вещество
ККМ	критическая концентрация мицеллообразования
ПМУ	параметр молекулярной упаковки
ГРП	гидроразрыв пласта
ЭГАХ	эруцил-бис-(гидроксиэтил)метиламмоний хлорид
ЦТАБ	цетилтриметиламмоний бромид
ДСН	додецилсульфат натрия
ПЭО	полиэтиленоксид
ППО	полипропиленоксид
ЦПХ	цетилпиридиний хлорид
ПВП	поливинилпирролидон
П4ВП	поли(4-винилпиридин)
П4ВП-77	поли(4-винилпиридин) М <sub>w</sub> =77000 г/моль
П4ВП-228	поли(4-винилпиридин) М <sub>w</sub> =228000 г/моль
ДМСО	диметилсульфоксид
крио-ПЭМ	криогенная просвечивающая электронная микроскопия
МУРН	малоугловое рассеяние нейтронов
<sup>1</sup> Н ЯМР	<sup>1</sup> Н ядерный магнитный резонанс
ДРС	динамическое рассеяние видимого света
СРС	статическое рассеяние видимого света

### ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Последние 15-20 лет большой интерес исследователей привлекают полимероподобные червеобразные мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1–7]. Они представляют собой агрегаты цилиндрической формы, которые могут достигать в длину нескольких десятков микрон. Подобно полимерным цепям, такие мицеллы могут переплетаться между собой с образованием трехмерной физической сетки топологических зацеплений, что придаёт растворам вязкоупругие свойства. Однако, в отличие от полимерных цепей, молекулы в мицеллах связаны относительно слабыми нековалентными взаимодействиями, поэтому червеобразные мицеллы способны легко менять свою длину и форму под воздействием внешних факторов (изменения концентрации соли, добавки гидрофобных веществ, температуры и др.) [3,4,8–12]. Благодаря этому, сетки, цепей, обладают построенные из мицеллярных ярко выраженными восприимчивыми свойствами.

Восприимчивые вязкоупругие растворы червеобразных мицелл ПАВ находят широкое практическое применение, например, в качестве загустителей в косметической промышленности, производстве красок, нефтедобыче [3,5,13–15]. Во многих областях такие мицеллы стали использовать вместо полимеров или вместе с ними. В частности, в нефтедобыче вязкоупругие растворы катионных ПАВ стали использовать как один из основных компонентов жидкости для гидроразрыва нефтеносного пласта (ГРП) вместо полимеров, так как при контакте с углеводородами червеобразные мицеллы ПАВ разрушаются, что обеспечивает высокую проницаемость пласта по отношению к нефти.

В большинстве практических приложений ПАВ используются в присутствии неорганических солей. Например, в процессе ГРП вязкоупругие растворы ПАВ контактируют с различными неорганическими солями,

присутствующими в грунтовых водах, основными из которых являются KCl червеобразных И CaCl<sub>2</sub>. Ввиду восприимчивости растворов мицелл ионогенных ПАВ к изменению ионной силы, представляется важным изучить влияние этих солей на свойства системы. Хотя в литературе существует большое количество статей, посвященных исследованию червеобразных мицелл катионных ПАВ в присутствии одновалентной соли KCl [6,8,12,16], влияние двухвалентной соли  $CaCl_2$  на такие системы экспериментально не изучали. В связи с этим актуальным представляется исследование влияния неорганических солей различной валентности. KCl и CaCl<sub>2</sub>, на реологические характеристики включая растворов катионного ПАВ.

Следует заметить, что вязкоупругие свойства растворов червеобразных мицелл часто оказываются ниже, чем у полимеров. В связи с этим задача объединения полезных свойств полимерных и мицеллярных цепей в одной системе актуальна и перспективна с точки зрения создания мягких адаптивных материалов с оригинальными свойствами.

В литературе получения гибридных описан ряд попыток червеобразных мицелл на основе ПАВ и полимерных молекул [22-32]. В большинстве случаев в результате внедрения полимера происходило разрушение червеобразных мицелл с образованием сферических агрегатов [27–29]. формы солюбилизации Сохранение мицелл при полимера случаях использования ионогенного ПАВ происходило ЛИШЬ В И противоположно заряженного полиэлектролита [23,24,26,30]. Однако, из-за сильных электростатических взаимодействий гомогенные растворы таких мицелл были получены лишь в узком диапазоне концентраций ПАВ и полимера [26,30,31].

Альтернативный подход к получению гибридных мицелл, предложенный в настоящей работе, заключается во внедрении в червеобразные мицеллы незаряженного полимера, нерастворимого ни в воде, ни в ядрах мицелл. Такой полимер должен солюбилизироваться на границе

между гидрофобным ядром и гидрофильными головками мицеллы, тем самым армируя её. В отличие от выше описанных гибридных мицелл из ПАВ и противоположно заряженных полиэлектролитов [24,26], такие системы образованы за счет более слабых взаимодействий, что позволяет значительно расширить диапазон концентраций ПАВ и полимера, при которых возможно образование гомогенной системы.

<u>Целью работы</u> является изучение влияния типа неорганической соли на реологические свойства растворов червеобразных мицелл катионного ПАВ, а также получение и исследование гибридных червеобразных мицелл ПАВ с внедренным незаряженным линейным полимером.

В работе поставлены следующие задачи:

1. Изучить влияние неорганических солей (KCl, CaCl<sub>2</sub>, LaCl<sub>3</sub>), различающихся зарядом катиона, на реологические свойства растворов червеобразных мицелл катионного ПАВ эруцил бис(гидроксиэтил)метиламмоний хлорида (ЭГАХ).

2. Получить комплексы ПАВ-полимер, представляющие собой гибридные червеобразные мицеллы анионного ПАВ олеата калия с внедренными макромолекулами незаряженного линейного полимера поли(4винилпиридина) (П4ВП) и исследовать их структуру.

3. Изучить реологические свойства сетки гибридных червеобразных мицелл анионного ПАВ с внедренным незаряженным линейным полимером П4ВП разных молекулярных масс.

<u>Научная новизна</u> работы характеризуется следующими основными результатами:

1. Показано, что вязкость растворов катионного ПАВ ЭГАХ при высоких концентрациях соли зависит от типа ионов соли, одноименно заряженных по отношению к ПАВ: в случае одновалентных ионов вязкость меньше, чем в случае мультивалентных ионов, из-за более близкой локализации одновалентных ионов к поверхности мицеллы.

2. Получены стабильные растворы гибридных червеобразных мицелл анионного ПАВ олеата калия с внедренным незаряженным линейным полимером П4ВП в широком диапазоне концентраций ПАВ и полимера.

3. Показано, что в гибридных мицеллах полимер локализован на границе между гидрофобным ядром и гидрофильной короной, а червеобразные мицеллы олеата калия при этом сохраняют цилиндрическую форму и радиус поперечного сечения, который остается равным длине гидрофобного хвоста молекулы ПАВ.

4. Найдено, что макромолекулы П4ВП в гибридных мицеллах находятся в конформации гауссова клубка, причем персистентная длина полимера оказывается в 4 раза больше, чем в свободном состоянии.

5. Обнаружено, что средняя длина гибридных мицелл при увеличении концентрации П4ВП проходит через максимум из-за конкурирующих процессов сшивания соседних червеобразных мицелл ПАВ полимером и их разрыва в «слабых точках», расположенных в концах участков мицелл с внедренным полимером.

6. Показано, что при одинаковом количестве мономерных звеньев реологические характеристики выше у гибридных мицелл с более длинным полимером, так как он эффективнее сшивает соседние мицеллы и при этом создает меньшее количество «слабых точек», в которых разрыв наиболее вероятен.

#### Фундаментальная значимость работы.

Выявлены области концентраций неорганических солей различных валентностей, в которых влияние на реологические свойства растворов червеобразных мицелл ПАВ оказывают ионы соли, одноименно заряженные с ионами ПАВ.

Разработан новый подход к созданию гибридных червеобразных мицелл ионогенного ПАВ с внедренным незаряженным линейным полимером (комплексов ПАВ-полимер).

Предложены механизмы связывания червеобразных мицелл ПАВ друг с другом в результате взаимодействия с полимером.

<u>Практическая значимость.</u> Результаты первой части работы по влиянию ионов разных валентностей могут быть применены в нефтедобывающей промышленности для оптимизации состава жидкостей для ГРП на основе червеобразных вязкоупругих растворов мицелл ионогенных ΠAB. Результаты последних двух частей работы могут быть использованы для модификации реологических свойств этих жидкостей за счет армирования содержащихся в них червеобразных мицелл полимерными молекулами. Такие армированные полимером гибридные мицеллы также перспективны для использования в качестве противотурбулентных присадок, поскольку при высоких скоростях сдвига они будут выстраиваться вдоль потока, но не разрушаться, тем самым способствуя созданию ламинарного течения. Обнаруженный эффект солюбилизации нерастворимых в воде полимеров червеобразными мицеллами ПАВ может найти применение также при создании косметических средств как способ доставки нерастворимых в воде полимерных добавок.

Основными экспериментальными <u>методами</u>, использованными в работе, были реометрия, малоугловое рассеяние нейтронов, динамическое и статическое светорассеяние, криогенная просвечивающая микроскопия, ядерный магнитный резонанс и УФ-видимая спектроскопия.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Реологические свойства солевых растворов червеобразных мицелл катионного ПАВ в присутствии низких концентраций неорганических солей хлоридов калия, кальция и лантана определяются экранированием отталкивания молекул ПАВ в мицеллах противоположно заряженными ионами хлора.

2. При высоких концентрациях солей на реологические свойства растворов катионного ПАВ начинают влиять также ионы, одноименно

заряженные с мицеллами, которые могут ближе подойти к поверхности мицеллы из-за сильного экранирования электростатического отталкивания.

3. Полимер П4ВП, нерастворимый ни в воде, ни в алканах, может солюбилизироваться в червеобразных мицеллах анионного ПАВ на границе между гидрофобным ядром и гидрофильной короной.

4. При солюбилизации П4ВП образуются червеобразные гибридные мицеллы с радиусом поперечного сечения, равным длине гидрофобного хвоста ПАВ.

5. Персистентная длина П4ВП, находящегося в ограниченном объеме внутри мицеллы анионного ПАВ в конформации гауссового клубка, превышает его персистентную длину в свободном состоянии в несколько раз.

6. При увеличении концентрации солюбилизированного П4ВП средняя контурная длина червеобразных мицелл анионного ПАВ проходит через максимум из-за конкурирующих процессов сшивания мицелл и образования «слабых точек» на концах участков мицелл с внедренным полимером.

<u>Достоверность результатов</u> настоящей работы подтверждается применением большого числа взаимодополняющих экспериментальных методов и их воспроизводимостью в повторных экспериментах.

Апробация результатов работы. Результаты настоящей работы были доложены на Всероссийской конференции «Актуальные проблемы физики полимеров и биополимеров», посвященной 100-летию со дня рождения М.В. Волькенштейна и А.А. Тагер (Москва, 2012); на 13-ой конференции студентов и аспирантов Научно-образовательного Центра по физике и химии 4-ой Международной полимеров (Москва, 2013), конференции ПО коллоидной химии и физико-химической механике (Москва, 2013); на 6-ой Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры-2014" (Москва, 2014); на 4-ой конференции молодых ученых "Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем" (Москва, 2015); на конференции «Juelich Soft Matter Days 2015» (Бад Хоннеф, Германия, 2015); на Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016»

(Москва-2016); на 4-ой Международной конференции «Soft Matter» (Гренобль, Франция, 2016); на 6-ой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017» (Москва, 2017); на Международной конференции «Исследование мягкой материи на ИБР-2» (Дубна, Московская область, 2017); на Международной конференции «Аррlied Nanotechnology & Nanoscience» (Рим, Италия, 2017); на 5-ой Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике (Санкт-Петербург, 2018).

<u>Публикации.</u> Результаты работы опубликованы в 3 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и 12 тезисах к докладам на конференциях.

<u>Личный вклад диссертанта.</u> Все результаты работы получены автором лично или при его непосредственном участии. Постановка задач исследований и интерпретация результатов выполнены совместно с соавторами опубликованных работ.

<u>Структура и объем работы.</u> Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 133 наименований и содержит 144 страницы текста, включая 78 рисунков и 4 таблицы.

### I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### I.1. Самоорганизация ПАВ

Молекулы ПАВ имеют амфифильное строение, т.е. состоят ИЗ гидрофобной и гидрофильной частей. Гидрофильная часть («головка») в ионогенного ПАВ содержит полярную случае заряженную группу, гидрофобная («XBOCT») представляет собой алкильную часть цепь, содержащую обычно 10-20 атомов углерода (Рисунок I.1).



**Рисунок І.1.** Схематическое изображение молекулы ПАВ.

Благодаря своему строению, подобные вещества способны образовывать в водном растворе агрегаты, называемые мицеллами. Агрегация обусловлена стремлением гидрофобных групп ПАВ уменьшить свой контакт с водой. Таким образом, явление мицеллообразования вызвано гидрофобными взаимодействиями.

Гидрофобные взаимодействия возникают благодаря особой структуре растворителя – воды, в которой молекулы воды связаны друг с другом водородными связями [1]. Взаимодействие между молекулами воды и гидрофобным веществом является термодинамически менее выгодным по сравнению с притяжением молекул воды между собой [32], поэтому при внесении гидрофобного вещества в водную среду система стремится к понижению своей свободной энергии путем уменьшения количества контактов гидрофобных хвостов с молекулами воды. В случае амфифильных молекул ПАВ это приводит к образованию мицелл, в которых гидрофобные

хвосты ПАВ взаимодействуют друг с другом, образуя ядро мицеллы, при этом гидрофильные головки ПАВ сосредоточены на поверхности мицеллы.

Существует ряд факторов, препятствующих формированию мицелл [1,32,33]: электростатическое отталкивание одноименно заряженных головок ПАВ, стерическое отталкивание между головками на поверхности мицеллы и алкильными хвостами в ядре мицеллы. В случае ионогенных ПАВ основным фактором, препятствующим агрегации, является электростатическое отталкивание одноименно заряженных головок. Баланс между гидрофобным притяжением и силами отталкивания приводит к формированию мицелл определенной формы [1].

В растворах ПАВ наблюдается несколько возможных форм мицелл [34]: сферические (прямая и обратная) мицеллы, червеобразные (прямая и обратная) мицеллы, везикулы, ламели (Рисунок I.2).



**Рисунок I.2.** Параметр молекулярной упаковки, формы молекул ПАВ и формы мицелл, им соответствующие [34].

Форма мицелл зависит от соотношения между размерами гидрофобной и гидрофильной частей молекулы. Это соотношение задается параметром молекулярной упаковки (ПМУ):

$$P = \frac{v}{a_0 \cdot l_c} \tag{I.1}$$

где  $a_0$  - эффективная площадь, приходящаяся на одну гидрофильную группу на поверхности мицеллы;  $l_c$  и v – длина и объем гидрофобного хвоста, соответственно [33]. Для сферических мицелл ПМУ находится в диапазоне от 0 до 1/3, а при увеличении ПМУ от 1/3 до 1/2 выгодным становится образование червеобразных мицелл (Рисунок I.2). Отметим, что величины v и  $l_c$  зависят от химического строения молекулы ПАВ, а величина  $a_0$  зависит от ее взаимодействия с соседними молекулами. Таким образом, для одного и того же ПАВ могут реализоваться различные формы мицелл.

Мицеллы образуются в водном растворе ПАВ при концентрации выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ). При сильном отталкивании между головками (например, в случае большого размера полярной группы неионогенного ПАВ [1,6] или при слабом экранировании в случае ионогенного ПАВ [35–37]) образуются сферические мицеллы. Оболочка такой мицеллы состоит из гидрофильных головок, а в ее центре находятся гидрофобные хвосты (Рисунок I.3). Сферические мицеллы ПАВ обладают достаточно узким распределением по размерам, их радиус примерно равен длине гидрофобного хвоста ПАВ.



**Рисунок І.З.** Схематическое изображение сферической мицеллы ПАВ [1].

В результате экранирования отталкивания одноименно заряженных головок ионогенного ПАВ происходит уменьшение эффективной площади *a*<sub>0</sub>, приходящейся на одну гидрофильную группу на поверхности мицеллы, что приводит к росту ПМУ и образованию более плотно упакованных мицелл цилиндрической формы – червеобразных мицелл.

### I.2. Червеобразные мицеллы ПАВ

Червеобразные мицеллы ПАВ представляют собой длинные агрегаты, состоящие из трех частей: двух торцевых полусферических частей и центральной протяженной цилиндрической части (Рисунок I.4). Радиус цилиндрической части червеобразной мицеллы так же, как в случае сферической мицеллы, близок по величине к длине гидрофобного хвоста ПАВ [16,36,37]. Длина червеобразных мицелл может достигать нескольких десятков микрометров [6,7,9,36,38].



**Рисунок І.4.** Схематическое изображение червеобразной мицеллы ПАВ:1 - торцевые полусферические части; 2 - центральная цилиндрическая часть [2].

В отличие от сферических мицелл, червеобразные мицеллы ПАВ обладают широким распределением по длинам *N(L)*, задаваемым следующим соотношением [39,40]:

$$N(L) \sim \frac{1}{\overline{L}^2} \exp(-L/\overline{L})$$
(I.2)

где  $\overline{L}$  - средняя контурная длина червеобразных мицелл.

В силу того, что молекулы ПАВ в червеобразных мицеллах связаны нековалентно, они обратимо разрываются и рекомбинируют через характерные промежутки времени, называемые временем жизни мицелл  $\tau_{br}$  [41–43]. Разрыв является равновероятным по всей длине мицеллы, поэтому время жизни мицеллы  $\tau_{br}$  и средняя контурная длина  $\overline{L}$  связаны как [44]:

$$\tau_{br} = \frac{1}{k\overline{L}} \tag{I.3}$$

где *k* – постоянная разрыва, зависящая от типа ПАВ и температуры, имеющая физический смысл вероятности разрыва, приходящейся на единицу длины червеобразной мицеллы.

Согласно теории среднего поля [39,42], средняя длина червеобразных мицелл  $\overline{L}$  в разбавленных растворах, в которых концентрация ПАВ *С* меньше концентрации перекрывания мицелл *С*\*, и в полуразбавленных растворах в случае сильной экранировки, определяется выражением:

$$\overline{L} \sim C^{0.5} \exp(E_{sc}/2k_B T) \tag{I.4}$$

где  $E_{sc}$  – энергия разрыва мицелл, представляющая собой разность в энергиях центральной цилиндрической и торцевой полусферической частей мицеллы,  $k_B$  – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Таким образом, при увеличении концентрации ПАВ С контурная длина мицелл возрастает. Рост мицелл происходит за счет уменьшения количества торцевых полусферических частей и увеличения длины центральной цилиндрической части. При С>С\* средняя контурная длина мицелл  $\overline{L}$ становится больше контурной длины участка мицелл между зацеплениями  $l_e$ , переплетаться, образуя физическую И мицеллы начинают сетку зацеплений. Растворы ПАВ при топологических ЭТОМ переходят В полуразбавленный режим. Изображение физической сетки зацеплений в растворе ПАВ, полученное методом крио-просвечивающей электронной микроскопии (крио-ПЭМ), представлено на Рисунке I.5. Такая сетка придает водным растворам червеобразных мицелл вязкоупругие свойства.



**Рисунок І.5.** Изображение сетки из переплетенных червеобразных мицелл в водном растворе ПАВ гексадецилпиридиний хлорида в присутствии соли салицилата натрия, полученное методом крио-ПЭМ [5].

### I.3. Вязкоупругость растворов червеобразных мицелл ПАВ

Растворы червеобразных мицелл ПАВ в полуразбавленном режиме характеризуются высокой вязкостью, которая на несколько порядков превосходит вязкость воды, а также наличием свойства вязкоупругости, заключающегося в том, что растворы при малых временах воздействия на них демонстрируют упругий отклик, а при больших временах – вязкий отклик.

Вязкоупругие свойства растворов червеобразных мицелл ПАВ были теоретически описаны М. Кейтсом [42]. Его теория основывается на том, что релаксация напряжения в растворе переплетенных червеобразных мицелл происходит за счет двух процессов. Первый процесс – рептация – заключается в проползании мицеллярной цепи в эффективной трубке, образованной соседними переплетенными с ней цепями. Этот процесс характеризуется временем рептации (временем обновления трубки)  $\tau_{rep}$ [45,46]. Время рептации пропорционально кубу средней длины мицеллярной цепи  $\overline{L}$  [39]:

$$\tau_{rep} \propto \overline{L}^3$$
 (I.5)

Второй процесс – обратимый разрыв и рекомбинация. Он характеризуется временем между двумя последовательными разрывами мицеллы – временем жизни  $\tau_{br}$ . Время жизни, согласно формуле I.3, обратно пропорционально средней длине мицелл.

В своих работах Кейтс с соавторами [39,40,47,48] выделили два режима релаксации напряжения, в которых могут находиться мицеллярные цепи в вязкоупругих растворах ПАВ в зависимости от соотношения между временем жизни  $\tau_{br}$  и временем рептации  $\tau_{rep}$ .

1) Режим «неразрывных» мицеллярных цепей. В этом режиме время жизни  $\tau_{br}$  значительно больше времени рептации:  $\tau_{br} \gg \tau_{rep}$ . В результате за время рептации мицеллы не успевают разорваться, поэтому релаксация приложенного напряжения происходит только за счет рептации. В этом случае время релаксации  $\tau_R$  равно времени рептации  $\tau_{rep}$  [49]. Ввиду широкого распределения по длинам червеобразных мицелл, из формулы I.5 следует, что в случае режима «неразрывных» цепей в системе наблюдается спектр времен релаксации. Данный режим реализуется в случае коротких мицелл.

2) Режим «живущих» мицеллярных цепей. В этом режиме время жизни мицелл намного меньше времени рептации:  $\tau_{br} << \tau_{rep}$ . В результате за время рептации процесс разрыв-рекомбинация происходит многократно. Это приводит к существованию только одного времени релаксации  $\tau_R$ , зависящего как от времени жизни  $\tau_{br}$ , так и от времени рептации  $\tau_{rep}$ . Оно определяется как [42]:

$$\tau_R = (\tau_{br} \cdot \tau_{rep})^{1/2} \tag{I.6}$$

Как следует из формул I.3 и I.5, режим «живущих» цепей реализуется для длинных мицеллярных цепей.

Вязкоупругие свойства растворов червеобразных мицелл ПАВ могут быть экспериментально изучены реологическим методом. Реология – раздел механики сплошной среды, изучающий связь между деформацией среды и приложенным к ней напряжением [50,51]. Реологическое поведение удобно описывать с помощью механических моделей [50], представляющих собой соединение пружин (упругих элементов) и демпферов – грузов, в сосуде с вязкой жидкостью (вязкий элемент). Для описания поведения вязкоупругих растворов червеобразных мицелл ПАВ, находящихся в режиме «живущих цепей», применяется простая модель Максвелла вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации [5–8,44,52–54]. Эта модель представляет собой последовательное соединение одной пружины и одного демпфера (Рисунок 1.6).



**Рисунок І.б.** Простая модель Максвелла для вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации [1].

Рассмотрим поведение такой системы. Пусть под действием силы создается мгновенное смещение сосуда из положения X=0 в положение X= $X_0$  (Рисунок I.6). Пружина мгновенно растягивается. Затем сосуд отпускают. После чего пружина начинает сжиматься, равномерно вытягивая груз из сосуда с вязкой жидкостью. Тогда полное смещение сосуда X складывается из смещения пружины X<sub>el</sub> и смещения груза X<sub>visc</sub>:

$$X_{el} + X_{visc} = X \tag{I.7}$$

Согласно закону Гука, сила упругости, действующая на пружину:

$$F = G_0 \cdot \mathbf{X}_{el} \tag{I.8}$$

Сила трения груза в жидкости F в простейшем случае пропорциональна скорости движения груза  $\dot{X}_{visc}$ :

$$F = \eta_0 \cdot \dot{\mathbf{X}}_{visc} \tag{I.9}$$

Тогда, взяв производную по времени от обеих частей уравнения I.7, получаем [51]:

$$\frac{\dot{F}}{G_0} + \frac{F}{\eta_0} = 0$$
 (I.10)

Решением дифференциального уравнения I.10 является зависимость силы, действующей на систему от времени:

$$F(t) = F_0 \exp\left(-\frac{t}{\eta_0/G_0}\right) \tag{I.11}$$

С учетом начального условия  $F(0) = G_0 X_0$ , получаем для силы:

$$F(t) = G_0 X_0 \exp\left(-\frac{t}{\eta_0/G_0}\right) \tag{I.12}$$

Тогда зависимость модуля упругости системы от времени  $G(t) = F(t)/X_0$  выглядит следующим образом:

$$G(t) = G_0 e^{-\frac{t}{\tau_R}}$$
(1.13)

где  $\tau_R = \eta_0 / G_0$  - время релаксации, а  $\mu(t) = e^{-\frac{t}{\tau_R}}$  - функция памяти максвелловской жидкости [51].

Если же деформация (смещение по оси X) изменяется по гармоническому закону:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \,\mathrm{e}^{i\omega t}\,,\tag{1.14}$$

тогда выражение 1.11 для зависимости модуля упругости от времени примет комплексный вид:

$$G^{*}(\omega) = \left| G^{*}(\omega) \right| e^{i\omega t} = G'(\omega) + iG''(\omega)$$
(I.15)

где  $G^*(\omega)$  - комплексный модуль упругости среды;  $G'(\omega) = |G^*(\omega)| \cos \omega t$  - действительная часть комплексного модуля упругости;  $G''(\omega) = |G^*(\omega)| \sin \omega t$  - мнимая часть комплексного модуля упругости. Частотные зависимости  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$  для простой модели Максвелла имеют следующий вид:

$$G'(\omega) = \frac{G_0(\omega \cdot \tau_R)^2}{1 + (\omega \cdot \tau_R)^2},$$
(I.16)

$$G''(\omega) = \frac{G_0 \cdot \omega \cdot \tau_R}{1 + (\omega \cdot \tau_R)^2}, \qquad (I.17)$$

где  $\omega$  - частота приложенного к системе напряжения,  $\tau_R$  - время релаксации,  $G_0$  - величина модуля G' на плато.

Величина G' называется модулем накоплений, она характеризует упругий отклик системы на приложенное напряжение. G''- модуль потерь, он характеризует вязкий отклик системы на напряжение.

Приравняв выражения I.14 и 1.15, можно получить:

$$\tau_R = 1/\omega^* \tag{I.18}$$

Следовательно, время релаксации  $\tau_R$  в модели Максвелла может быть определено как величина, обратная частоте  $\omega^*$ , при которой модуль накоплений равен модулю потерь:  $G'(\omega) = G''(\omega)$ .

Для сравнения систем, описываемых моделью Максвелла, в литературе используют зависимость G''(G'), называемую диаграммой Коула-Коула [8,9,43,44,55–57]. Для удобства восприятия часто используют нормированную диаграмму Коула-Коула, где соответствующие значения G' и G'' делятся на величину максимума модуля потерь  $G''_{max}$ , равную  $G_0/2$  в случае модели Максвелла, как следует из формулы I.15. Для идеальной модели Максвелла нормированная диаграмма Коула-Коула имеет вид полуокружности с радиусом, равным единице (Рисунок I.7а). Она описывается следующей функцией:

$$G''/G'_{\text{max}} = \sqrt{1 - (G'/G'_{\text{max}} - 1)^2}$$
 (I.19)



**Рисунок I.7.** Рассчитанные диаграммы Коула-Коула а) для вязкоупругой жидкости, описываемой моделью Максвелла; б) для вязкоупругих растворов червеобразных мицелл ПАВ с разным соотношением  $\zeta$  времен жизни  $\tau_{br}$  и рептации  $\tau_{rep}$  и в) для вязкоупругой жидкости с раузовским поведением [58].

моделью Максвелла с одним временем Простой релаксации  $\tau_R$ описываются вязкоупругие растворы червеобразных мицелл ПАВ, для которых отношение времени жизни и времени рептации  $\zeta = \tau_{hr} / \tau_{ren} \ll 1$ . Иными словами, как это следует из формул І.З и І.5, максвелловское поведение под действием сдвигового напряжения демонстрируют растворы очень длинных червеобразных мицелл. При увеличении отношения  $\zeta$ наблюдаются Коула-Коула диаграмм отклонения ОТ идеальной максвелловской полуокружности в области средних частот (Рисунок І.7б). Чем больше средняя контурная длина червеобразных мицелл, тем ближе диаграмма Коула-Коула лежит к идеальной максвелловской полуокружности.

В области высоких частот приложенного сдвигового напряжения наблюдается движение отдельных сегментов мицеллярных цепей, называемое раузовским течением. В этом диапазоне на диаграмме Коула-Коула появляется минимум  $G''_{min}$  [59], обусловленный дальнейшим резким ростом G' и G'' с частотой (Рисунок I.7в). Величина  $G''_{min}$  связана с контурной длиной участка мицеллы между зацеплениями в сетке  $l_e$  соотношением [59]:

$$\frac{G_0}{G_{\min}^{"}} \approx \frac{\overline{L}}{l_e} \tag{I.20}$$

где  $G_0$  – величина модуля накоплений на плато,  $\overline{L}$  - средняя контурная длина червеобразных мицелл. Величина модуля накоплений на плато  $G_0$  связана с контурной длиной мицеллы между зацеплениями  $l_e$  выражением [46]:

$$G_{0} \approx \frac{k_{B}T}{\left(l_{e}^{3/5} l_{p}^{2/5}\right)^{3}}$$
(I.21)

где  $l_p$  – персистентная длина мицеллы,  $k_B$  – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Следовательно, зная величины  $G_0$  и  $G''_{min}$  раствора, можно вычислить среднюю контурную длину червеобразных мицелл  $\overline{L}$ . Описанный метод оценки контурной длины мицелл широко применяется в литературе [44,58,60,61].

Ввиду того, что молекулы ПАВ в червеобразных мицеллах связаны слабыми гидрофобными взаимодействиями, контурная длина мицелл сильно зависит от внешних условий. Согласно теории Кейтса, средняя контурная длина мицелл ионогенного ПАВ в полуразбавленных растворах в отсутствие сильного экранирования задается следующей формулой [41]:

$$\overline{L} \sim C^{0.6} \exp(E_{sc}/2k_B T)$$
(I.22),

где *С* – концентрация ПАВ; *E*<sub>sc</sub> – энергия разрыва мицелл; *k*<sub>B</sub> – постоянная Больцмана; *T* – абсолютная температура.

Таким образом, средняя длина мицелл  $\overline{L}$  определяется концентрацией ПАВ С, температурой Т и энергией разрыва E<sub>sc</sub> (формула I.22). Увеличение концентрации ПАВ приводит к росту контурной длины мицелл, что в свою очередь вызывает повышение вязкости  $\eta_0$  раствора [39,40,53,61-65]. При высокой концентрации ПАВ сетка линейных червеобразных мицелл в полуразбавленном растворе становится настолько плотной, что в процессе разрыва-рекомбинации одной торцевая мицеллы часть может присоединиться к центральной части другой. Так червеобразные мицеллы становятся разветвленными. Формирование точек ветвления является термодинамически выгодным, так как приводит к уменьшению количества торцевых неплотно упакованных частей.

Повышение температуры, напротив, приводит к значительному падению вязкости  $\eta_0$  [12,44,58,60,61,66,67]. При этом модуль накоплений на плато  $G_0$  остается постоянным в широком диапазоне температур, так как расстояние между соседними зацеплениями в системе  $\xi$  не меняется [12]. Время релаксации системы уменьшается вместе с вязкостью. Согласно литературе, ускорение релаксационных процессов в системе при постоянном модуле упругости обусловлено уменьшением средней контурной длины червеобразных мицелл ПАВ при одновременном увеличении их количества [66].

Таким образом, в вязкоупругих растворах переплетенных червеобразных мицелл ПАВ мицеллы разрываются и рекомбинируют и перемещаются под действием приложенного сдвигового напряжения за счет рептации. Поведение растворов «живых» мицеллярных цепей под действием напряжения описывается простой моделью Максвелла с одним временем релаксации. Чем больше средняя контурная длина мицелл в растворе, тем ближе реологическое поведение системы к максвелловскому поведению. Контурная длина мицелл может быть определена из таких реологических параметров системы, как модуль накопления на плато  $G_0$  и минимум модуля потерь  $G''_{min}$ . Она сильно зависит от концентрации ПАВ и температуры.

### I.4. Влияние соли на червеобразные мицеллы ПАВ

Образование червеобразных мицелл ионогенного ПАВ вызывает добавление в водный раствор ПАВ соли [1–3,6,7,38,57,66,68–70]. В растворе молекулы соли диссоциируют на ионы. Ионы, противоположно заряженные по отношению к заряду молекул ПАВ (противоионы), частично экранируют отталкивание одноименно заряженных головок ПАВ, и расстояние между головками уменьшается. Это приводит к уменьшению эффективной площади гидрофильных групп на поверхности сферических мицелл  $a_0$  и, как следствие, к росту ПМУ (раздел I.1). Таким образом сферические мицеллы (Рисунок I.8a) ионогенного ПАВ при добавлении соли в раствор переходят в червеобразные (Рисунок I.8б), при этом наблюдается рост вязкости  $\eta_0$  системы (Рисунок I.8).

Дальнейшее увеличение концентрации соли делает более все термодинамически невыгодными торцевые полусферические части червеобразных мицелл по сравнению с центральными цилиндрическими, что приводит к увеличению энергии разрыва E<sub>sc</sub>. Рост E<sub>sc</sub>, согласно формуле I.4, ведет к увеличению средней контурной длины червеобразных мицелл  $\overline{L}$ . При некоторой контурной длине и, соответственно, вязкости раствора, мицеллы начинают переплетаться, образуя физическую сетку зацеплений, растворы червеобразных мицелл переходят в полуразбавленный режим. В системе наблюдается рост модуля накоплений на плато G<sub>0</sub> и времени релаксации  $\tau_R$  [68,70].



**Рисунок I.8.** Зависимость вязкости  $\eta_0$  1,5 вес. % - ных растворов ПАВ эруцил-бис-(гидроксиэтил)метиламмоний хлорида от концентрации добавленной соли KCl при 40 °C. На картинках представлены результаты крио-ПЭМ, показывающие переход от сферических мицелл (а) к сетке линейных червеобразных мицелл (б), а затем к сетке разветвленных червеобразных мицелл (в,г) [6].

При определенной концентрации соли вязкость достигает максимума, а затем начинает уменьшаться (Рисунок I.8). Уменьшение  $\eta_0$  сопровождается уменьшением времени релаксации т<sub>R</sub> [68,70] при практически неизменной величине модуля накоплений на плато  $G_0$  [44,68,70,71]. Подобное поведение реологических параметров системы в литературе объясняется переходом червеобразных мицелл в разветвленные (Рисунок линейных I.8в,г) [6,36,37,44,72]. Предположение об образовании таких мицелл впервые было высказано Г. Порте в 1986 г. [73]. Затем Ф. Лекё в 1992 г. теоретически описал механизм релаксации в системе разветвленных мицелл [74]. Первые изображения разветвленных мицелл были получены Д. Данино с соавторами в 1995 г. [75]. Для этого был использован метод крио-ПЭМ.

Разветвленные мицеллы формируются из линейных при сильном экранировании отталкивания одноименно заряженных головок ПАВ

противоионами соли. Головки ПАВ могут ближе подойти друг к другу, образуя тройную точку ветвления, при этом уменьшается количество невыгодных торцевых частей. В случае разветвленных червеобразных мицелл релаксация механических напряжений в системе происходит за счет скольжения точек ветвления вдоль основной цепи [6,7,74,76], подобный механизм релаксации требует значительно меньших затрат энергии, чем механизм рептации в случае линейных мицелл.

При практически полном экранировании отталкивания одноименно заряженных головок ПАВ разветвленные червеобразные мицеллы (Рисунок I.96) объединяются в полностью разветвленную структуру (Рисунок I.9в), не содержащую торцевых полусферических частей [7,72].



**Рисунок І.9.** Изменение вида сетки червеобразных мицелл ПАВ при увеличении концентрации соли в растворе: а) линейные мицеллы; б) разветвленные мицеллы; в) полностью разветвленная структура [72].

Таким образом, при увеличении концентрации соли в водном растворе ионогенного ПАВ сферические мицеллы переходят в червеобразные линейные мицеллы, которые, увеличиваясь в длине, переплетаются, образуя физическую сетку зацеплений (Рисунок I.9а). Дальнейшее увеличение концентрации соли в растворе приводит к переходу линейных червеобразных мицелл в разветвленные (Рисунок I.9б). При высокой концентрации соли разветвленные мицеллы объединяются в единую полностью разветвленную структуру (Рисунок I.9в).

То, насколько эффективно соли инициируют увеличение длины линейных мицелл И переход линейных мицелл В разветвленные, определяется типом соли. Наиболее эффективными являются гидротропные соли, такие как салицилат натрия [23,38,57,77], 3-гидрокси-нафталин-2карбоксилат [78], пара-толуолсульфонат натрия [79] и т.д. для катионных ПАВ и пара-толуидин гидрохлорид [80], бензилметиламмоний бромид [81,82], хлорид холина [83] и т.д. для анионных ПАВ. Ионы этих солей содержат в своем химическом строении гидрофобные группы. Эти группы довольно малы, поэтому ионы гидротропных солей не могут самостоятельно формировать мицеллы [84], но могут встраиваться между заряженными ПАВ [23,85,86] головками существующих мицелл (Рисунок I.10). Гидрофобные группы противоионов при этом проникают в неполярное ядро мицелл.



**Рисунок І.10.** Образование червеобразных мицелл катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) при встраивании противоионов гидротропной соли салицилата натрия между головками молекул ПАВ [23].

Встраивание ионов гидротропных солей между противоположно заряженными головками ПАВ в мицеллах значительно понижает их эффективный заряд, тем самым инициируя рост мицелл при значительно меньших концентрациях соли по сравнению с непроникающими неорганическими солями (например, NaCl, KCl), которые экранируют отталкивание головок ПАВ лишь на расстоянии [69]. Однако, гидротропные

ионы могут вызвать выпадение ПАВ в осадок [80,86], поэтому использование непроникающих солей оказывается предпочтительным в ряде практических применений [69].

Тип непроникающей соли может заметно влиять на реологические червеобразных мицелл ПАВ. Экспериментально свойства изучали, В только влияние противоионов непроникающих солей OCHOBHOM, на ПАВ реологические свойства мицелл [1,2,6,7,35,36,70,72,87]. Такие противоионы экранируют отталкивание заряженных головок молекул ПАВ на расстоянии. Сравнение влияния различных противоинов на образование червеобразных мицелл проводилось в работе К. Олшлэгера с соавторами [70]. Было показано, что по мере последовательного добавления в раствор катионного ПАВ ЦТАБ трех неорганических солей (KBr, NaNO<sub>3</sub> и NaClO<sub>3</sub>) наблюдается уменьшение максимума вязкости и времени релаксации. Ухудшение реологических характеристик системы связывали с уменьшением червеобразных мицелл ЦТАБ по мере увеличения размеров длины сольватной оболочки противоионов соли [70]. Согласно литературе [88], образование сольватной оболочки вокруг противоинов препятствует их сближению с поверхностью мицеллы и, следовательно, экранированию отталкивания головок ПАВ.

Теоретически было показано [89], что в определенных условиях влияние на реологические свойства могут также оказывать и ко-ионы соли, то есть ионы, имеющие заряд того же знака, что и головки ПАВ. Теория указывает, что эффект ко-ионов должен наблюдаться при высокой концентрации соли, когда их отталкивание от одноименно заряженной поверхности мицеллы сильно экранировано [89]. При этом ко-ионы способны ближе подойти к мицелле, увеличивая ее эффективный заряд, тем самым препятствуя росту ее контурной длины и возникновению разветвлений.

В литературе существует всего две работы, в которых влияние ко-ионов на вязкоупругие свойства растворов червеобразных мицелл изучали экспериментально [90]. В одной работе Кабир-ун-Дин с соавторами

ПАВ исследовали зависимости вязкости растворов анионного додецилсульфата натрия (ДСН) от концентрации различных солей аммония NH<sub>4</sub>I, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>SCN)  $(NH_4Cl,$ NH<sub>4</sub>Br, методом капиллярной вискозиметрии. Они обнаружили, что тип ко-иона соли может влиять на величину вязкости системы как до, так и после максимума на зависимости вязкости от концентрации соли. Наибольшую вязкость наблюдали у раствора, содержащего NH<sub>4</sub>SCN, наименьшую – у раствора с NH<sub>4</sub>Cl. Различие в величинах вязкости достигало более 1 порядка. Его объяснили взаимодействия между ко-ионами влиянием гидрофобного соли И молекулами воды на размер мицелл [90]. В другой работе [91] методом статического рассеяния видимого света (СРС) было также показано, что коионы (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>) влияют на размер червеобразных мицелл ДСН. Однако, мицеллы ДСН в растворе с NaSCN были намного короче мицелл в растворе NaCl, что противоречит результатам работы Кабир-ун-Дина [90].

Таким образом, вопрос влияния типа ко-ионов непроникающих солей на реологические свойства червеобразных мицелл ПАВ до сих пор остается открытым.

# I.5. Влияние полимеров на реологические свойства растворов червеобразных мицелл ПАВ

Реологические свойства растворов червеобразных мицелл ПАВ могут быть модифицированы путем добавления макромолекул полимера. Как следует из литературы, свойства конечных систем сильно зависят от типа полимера [8,17, 22–25,27,28,31,32,91–99].

Добавление водорастворимых незаряженных полимеров обычно не оказывает значительного влияния на червеобразные мицеллы ионогенного ПАВ, так как такие полимеры находятся, преимущественно, в объеме раствора и слабо взаимодействуют с мицеллами. Подобное поведение наблюдали в растворах червеобразных мицелл ЦТАБ, полученных в

присутствии соли салицилата натрия, при добавлении полиэтиленоксида (ПЭО) [27,29] или поливинилпирролидона (ПВП) [27]. Методом флуоресцентной спектроскопии показано, что агрегационное число мицелл ЦТАБ не изменяется в присутствии макромолекул ПЭО и ПВП [27], эксперименты по реометрии показали, что добавление ПЭО не оказывает влияния на величины времени релаксации  $\tau_R$  и модуля накоплений на плато  $G_0$  в этой системе [29].

Более гидрофобные полимеры такие, как полипропиленоксид (ППО) или поливинилметиловый эфир способны сильнее взимодействовать с мицеллами ЦТАБ, однако фрагменты их макромолекул при этом остаются в растворе, образуя петли [27–29]. Полимер, адсорбированный на поверхности мицелл, изменяет их структуру и инициирует переход червеобразных мицелл в сферические (Рисунок I.11), что было показано методом крио-ПЭМ [28]. При этом наблюдалось уменьшение агрегационного числа мицелл [27], а также падение времени релаксации  $\tau_R$  и модуля накоплений на плато  $G_0$  [29]. Переход червеобразных мицелл В сферические был объяснен необходимостью увеличения размера области мицелл на границе с водой, при размещении там частей полимерных молекул.

В ряде случаев внедрение макромолекул полимера не вызывало [22-32,91-94], червеобразных разрушения мицелл a приводило к формированию так называемых гибридных мицелл с солюбилизированным полимером. Первый тип таких мицелл – это «волосатые» червеобразные мицеллы (Рисунок I.12), образованные при взаимодействии червеобразных мицелл ПАВ цетилпиридиний хлорида (ЦПХ) и триблок-сополимера, содержащего гидрофильные (ПЭО) и гидрофобные (ППО) блоки (ПЭО)<sub>127</sub>-(ППО)<sub>48</sub>-(ПЭО)<sub>127</sub>. За счет своих более гидрофобных блоков ППО триблоксополимер прикреплялся к мицелле, а гидрофобные блоки ПЭО оставались в водной среде, подобно «волосам» на поверхности мицеллы [93,94]. Таким образом, образование гибридных мицелл в этом случае происходило за счет гидрофобных взаимодействий. Молекулы ЦПХ в «волосатых» мицеллах

сохраняли свою цилиндрическую упаковку, что было продемонстрировано методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) [94].



Рисунок I.11. Переход червеобразных мицелл катионного ПАВ ЦТАБ в сферические мицеллы при добавлении полимера ППО: (а) червеобразная мицелла ЦТАБ без полимера; (б) червеобразная мицелла с макромолекулой ППО, адсорбированной на ее поверхности; (в) сферические мицеллы ЦТАБ, связанные макромолекулой ППО, возникшие в результате разрушения червеобразной мицеллы [28].

Однако внедрение триблок-сополимера инициировало падение вязкости системы на несколько порядков, что свидетельствовало о значительном уменьшении длины «волосатых» мицелл по сравнению с исходными червеобразными мицеллами ЦПХ. Уменьшение длины было связано со стабилизацией торцевых полусферических частей мицелл полимерной щеткой на поверхности [93].

«волосатая» червеобразная мицелла ЦПХ



Рисунок I.12. Схематическое представление «волосатой» червеобразной мицеллы ПАВ ЦПХ в присутствии триблок-сополимера (ПЭО)<sub>127</sub>-(ППО)<sub>48</sub>-(ПЭО)<sub>127</sub>. Триблок-сополимер прикреплен к мицелле блоком ППО, а более гидрофильные блоки ПЭО находятся в воде [94].

Второй тип гибридных мицелл образуется полиэлектролитом И противоположно заряженным ПАВ за счет как гидрофобных, так И электростатических взаимодействий. В литературе представлены два метода получения таких систем: полимеризация молекул полимеризуемого ПАВ образующих червеобразные мицеллы [17–19,96] и прямое внедрение полимера в червеобразные мицеллы [21,22,24,25,30,95]. Так, С. Кляйн [17] получил гибридные мицеллы полимеризацией молекул цетилтриметил-паравинилбензоата, организованных в червеобразные мицеллы. После этого такие же мицеллы были получены К. Накамурой с со-авторами другим путем – самоорганизацией полиэлектролита поливинилбензоата натрия и ПАВ ЦТАБ в присутствии гидротропной соли пара-толуолсульфоната натрия [95]. В обоих случаях основная цепь полимера находилась внутри ядра червеобразных мицелл, в то время как заряженные боковые группы внедрялись между противоположно заряженными головками ПАВ на поверхности мицелл. Радиусы поперечного сечения гибридных мицелл были такими же, как и радиус мицелл ЦТАБ в отсутствие полимера, то есть были близки к длине гидрофобного хвоста ЦТАБ. Однако контурная длина гибридных мицелл была значительно меньше (от 80 до нескольких сотен нанометров) И определялась длиной внедренных макромолекул

полиэлектролита. Гибридные червеобразные мицеллы с внедренными макромолекулами полимера были также получены для сополимера стирола и стиролсульфоната натрия (Рисунок I.13) [21,22,25,30,95]. В этом случае длина гибридных мицелл была больше, чем контурная длина сополимера [30], а молекулярная масса сополимера не влияла ни на радиус поперечного сечения гибридных мицелл, ни на число внедренных макромолекул, приходящихся на одну мицеллу, которое всегда составляло 1,3 [22]. При этом время релаксации вязкоупругого раствора гибридных мицелл линейно увеличивалось с увеличением молекулярной массы сополимера, что, согласно авторам работы [24], не может быть объяснено в рамках существующих теорий.



**Рисунок I.13.** Схематическое представление образования гибридной червеобразной мицеллы ПАВ ЦТАБ с внедренным полиэлектролитом сополимером стирола и стиролсульфоната натрия.

Поскольку в полимерах, использованных К. Накамурой с соавторами для получения гибридных мицелл, каждое звено содержало бензольное кольцо, авторами было сделано предположение о том, что важную роль в образовании этими полимерами гибридных мицелл с катионным ПАВ играет  $\pi$ -катионное взаимодействие между головками ПАВ и фенильными группами полимеров. Позднее было показано, что сополимеры с некоторыми гидрофобными неароматическими группами (например, сополимер метилметакрилата И стиролсульфоната натрия [26]также могут формировать гибридные мицеллы с катионным ПАВ. Внедрение сополимера с содержанием метилметакрилата 30-40% приводило к увеличению вязкоупругих свойств системы.

Описанные способы получения вязкоупругих растворов гибридных [26.95] являются перспективными, мицелл однако из-за сильного взаимодействия ПАВ электростатического между молекулами И противоположно заряженным полиэлектролитом образование стабильных мицелл возможно лишь в достаточно узкой области концентраций ПАВ и полимера [26,30,31].

### I.6. Постановка задачи

Из анализа литературы следует, что соль часто используют для создания червеобразных мицелл в растворах ПАВ. Более того, варьируя концентрацию соли, можно менять длину мицелл и наличие в них разветвлений, благодаря частичному экранированию отталкивания одноименно заряженных головок ПАВ ионами соли. Экранирование зависит не только от концентрации, но и от типа ионов соли. Хорошо изучено влияние различных типов ионов соли (как проникающих, так и непроникающих) на свойства червеобразных Ho мицелл. при ЭТОМ внимание уделялось только ионам соли, противоположно заряженным по отношению к заряду ионов ПАВ. В то же время, теоретически предсказано, что на длину и форму мицелл могут оказывать влияние также ионы соли, имеющие одинаковый заряд с ионами ПАВ (ко-ионы). Однако, экспериментально этот вопрос остался практически неизученным, если не считать две статьи с противоречащими друг другу результатами.

В то же время исследование влияния солей с различными ко-ионами на свойства растворов червеобразных мицелл ПАВ крайне важно для их практического применения. Например, в нефтедобывающей промышленности, где вязкоупругие растворы катионных ПАВ применяются

как загустители, червеобразные мицеллы контактируют с солевыми растворами, содержащими различные катионы, например KCl и CaCl<sub>2</sub>. Хотя в литературе существует много работ, посвященных изучению системы червеобразных мицелл катионных ПАВ в присутствии соли KCl, исследование влияния CaCl<sub>2</sub> на систему не проводилось. В связи с этим одной из задач настоящей работы является экспериментальное изучение влияния различных катионов соли на реологические свойства растворов червеобразных мицелл катионного ПАВ ЭГАХ.

Червеобразные мицеллы легко разрываются под действием внешних факторов, что ухудшает их реологические свойства. Одним из способов повышения прочности мицеллярных цепей может служить внедрение в них макромолекул полимера. Солюбилизированный в мицеллах полимер, должен повышать их прочность. Армированные мицеллы должны реже разрываться по сравнению с исходными червеобразными мицеллами ПАВ без полимера, что должно приводить к увеличению их средней контурной длины и позитивному влиянию на реологические свойства.

В большинстве случаев, описанных в литературе, внедрение полимера приводило к формированию коротких армированных мицелл, растворы которых обладали низкими вязкоупругими свойствами. Методики получения вязкоупругих растворов более длинных армированных мицелл из молекул ПАВ и противоположно заряженных макромолекул полиэлектролита, в свою очередь, являлись применимыми лишь в узком диапазоне концентраций компонентов: из-за сильного электростатического взаимодействия в системе при повышении концентрации полимера наблюдалось фазовое разделение. В связи с этим важной задачей является разработка методики получения растворов длинных червеобразных мицелл с внедренным полимером, стабильных в широком диапазоне концентраций ПАВ и полимера, и изучение их реологических свойств.

Таким образом, настоящая работа состоит из трех частей.
Первая часть посвящена экспериментальному изучению влияния различных ко-ионов соли на реологические свойства и структуру червеобразных мицелл катионного ПАВ.

Вторая часть посвящена получению и исследованию структуры гибридных червеобразных мицелл анионного ПАВ, насыщенных незаряженным полимером П4ВП.

Третья часть посвящена изучению реологических свойств гибридных червеобразных мицелл анионного ПАВ с внедренными макромолекулами П4ВП разной длины.

# II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

# **II.1. Объекты исследования**

Для экспериментов использовали катионное ПАВ ЭГАХ и анионное ПАВ олеат калия.

ЭГАХ имеет длинный мононенасыщенный гидрофобный «хвост», состоящий из 22 атомов углерода, и полярную положительно заряженную «головку» (Рисунок II.1). Раствор ЭГАХ фирмы AkzoNobel изначально содержал 25 вес.% 2-пропанола. Для очистки от 2-пропанола в исходный раствор ЭГАХ добавляли деионизированную воду в соотношении 1:10 и лиофильно высушивали. Отсутствие 2-пропалола в очищенном ЭГАХ было подтверждено при помощи <sup>1</sup>Н ЯМР (по исчезновению полос 2-пропанола).



#### Рисунок II.1. Химическое строение молекулы катионного ПАВ ЭГАХ.

Олеат калия имеет длинный мононенасыщенный гидрофобный «хвост», состоящий из 18 атомов углерода, и отрицательно заряженную «головку» (Рисунок II.2). В работе использовали олеат калия, предоставленный фирмой TCI Europe (степень очистки >98%).



Рисунок II.2. Химическое строение молекулы анионного ПАВ олеата калия.

С целью получения вязкоупругих растворов ПАВ были использованы следующие неорганические соли: хлорид калия фирмы Sigma-Aldrich (степень очистки > 99,8%), дигидрат хлорида кальция (степень очистки > 99,5%) фирмы Fluka и гептагидрат хлорида лантана (III) фирмы Sigma-Aldrich (степень очистки > 99,99%).

Для поддержания определенных значений pH растворов в них добавляли 1 М водный раствор гидроксида калия фирмы Acros Organics (степень очистки > 85%).

Для получения комплексов ПАВ-полимер был использован полимер поли(4-винилпиридин) (П4ВП) фирмы Sigma-Aldrich (Рисунок II.3а). В качестве модели мономерного звена П4ВП использовали 4-метилпиридин (Рисунок II.3б).



**Рисунок II.3.** Химическое строение молекул а) поли(4-винилпиридина) (П4ВП) и б) 4-метилпиридина.

Для работы были выбраны полимеры двух молекулярных масс: 77000 г/моль (П4ВП-77) и 228000 г/моль (П4ВП-228). Средневесовую молекулярную массу полимеров определяли методом статического 39

светорассеяния. Для этого использовали разбавленные растворы полимеров в этаноле. Инкремент показателя преломления *dn/dc* определяли на капиллярном рефрактометре Wyatt Optilab 903 фирмы Wyatt Technology Corporation, США. Он составил 0,235.

Для приготовления водных растворов использовали деионизированную дистиллированную воду, полученную на установке Milli-Q фирмы Millipore Waters (США).

Для приготовления растворов полимеров использовали этанол фирмы Merck (степень очистки >99%).

Для экспериментов по МУРН и ЯМР в качестве растворителя использовали дейтерированную воду фирмы Merck (степень очистки >99,9%) и дейтерированный диметилсульфоксид (ДМСО) фирмы Merck (степень очистки >99,9%).

# **П.2.** Приготовление образцов

Растворы ПАВ ЭГАХ в присутствии неорганических солей готовили путем смешивания соответствующих объемов водных растворов ЭГАХ и соли с дистиллированной водой. Растворы перемешивали на магнитной мешалке в течение 24 ч. После перемешивания растворы оставляли для релаксации при комнатной температуре на 24 ч. В конечных растворах концентрация ЭГАХ была фиксирована и составляла 0,6 вес.% (0,0144 М). Концентрации солей варьировали в следующих диапазонах: 0,007-0,07 М KCl; 0,004-0,36 M CaCl<sub>2</sub>; 0,007-0,26 M LaCl<sub>3</sub>.

Базовые растворы червеобразных мицелл олеата калия готовили путем растворения олеата калия и соли KCl в дистиллированной деионизованной воде, pH растворов поддерживали равным 11. Концентрация KCl в растворах для ЯМР составляла 0,067 М. Растворы перемешивали с помощью магнитной

мешалки в течение суток и оставляли для релаксации при комнатной температуре еще на 1 сутки.

Для приготовления комплексов червеобразных мицелл олеата калия и П4ВП соответствующее количество предварительно приготовленного раствора 5 вес.% П4ВП в этаноле в виде капли помещали на дно пузырька и оставляли при комнатной температуре до полного испарения этанола. После этого базовый раствор червеобразных мицелл олеата калия добавляли непосредственно поверх пленки из П4ВП, и смесь перемешивали в течение 1 суток. Полученный водный раствор комплекса ПАВ-полимер затем оставляли для релаксации при комнатной температуре еще на 1 сутки.

В конечных растворах, приготовленных таким образом, концентрации полимера варьировали от 0,002 до 0,57 вес.% (1,9·10<sup>-4</sup> до 0,05 моля мономерных звеньев полимера (осново-моль)) для П4ВП-77 и от 0,004 до 0,2 вес.% ( от 3,8·10<sup>-4</sup> до 0,02 осново-моль/л ) для П4ВП-228. Гомогенность и фазовое разделение в полученных растворах проверяли визуально.

# **II.3.** Методы исследования

#### **II.3.1.** Реометрия

#### II.3.1.1. Оборудование

Измерения проводили на ротационном реометре с контролируемым напряжением Anton Paar Physica MCR-301 (Австрия) (Рисунок II.4). Схема реометра приведена на Рисунке II.5. Исследуемый образец помещали в ячейку, нижняя часть (1)которой измерительную неподвижна И термостатируется с помощью элементов Пельтье (2). Верхняя подвижная часть измерительной ячейки (3) для улучшения чувствительности прибора и уменьшения потерь на трение фиксируется на воздушной подушке (4) (воздушном подшипнике). Вращающий момент сил, приложенный к ротору, обеспечивается магнитным приводом (5).



Рисунок II.4. Peomemp Anton Paar Physica MCR-301.



**Рисунок II.5.** Схема реометра Anton Paar Physica MCR-301: (1) нижняя часть измерительной ячейки, (2) циркуляционный термостат, (3) верхняя часть измерительной ячейки с ротором, (4) воздушный подшипник, (5) магнитный привод, (6) компьютер, (7) компрессор.

К образцу прикладывали механическое касательное сдвиговое напряжение и измеряли соответствующую деформацию по изменению угла поворота ротора от времени. В экспериментах задавали закон изменения сдвигового напряжения от времени и получали информацию о вязких и упругих свойствах образцов. Для реологических измерений использовали два типа измерительных ячеек: конус-плоскость и коаксиальные цилиндры (Рисунок II.6).

a)



**Рисунок II.6.** Схематичное изображение измерительных ячеек а) конусплоскость и б) коаксиальные цилиндры реометра Anton Paar MCR 301.

Измерения проводили в статическом и динамическом режимах воздействия на образец, отличавшихся законом изменения сдвигового напряжения от времени.

*Статический режим.* В статическом режиме измеряли скорости сдвига . (деформации) γ образца при заданных значениях приложенного напряжения σ [50] и получали вязкость η, согласно формуле:

$$\eta = \frac{\sigma}{\frac{\gamma}{\gamma}}$$
(II.1)

При измерении в статическом режиме прибором задавали момент сил, прикладываемых к ротору  $M_d$ , и измеряли скорость вращения ротора  $\Omega$ . Чем более вязкий образец, тем меньше будет скорость вращения ротора.

Результатом измерений в статическом режиме является график зависимости вязкости  $\eta$  от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  (Рисунок II.7). При малых скоростях сдвига на зависимости наблюдается плато, соответствующее ньютоновскому поведению образца. Значение вязкости на плато называется также вязкостью при нулевой скорости сдвига  $\eta_0$ . Оно характеризует исходную структуру образца. При увеличении скорости сдвига происходит падение вязкости из-за ориентирования мицелл ПАВ в направлении течения [16] и их частичного разрушения под действием сдвигового напряжения.

В случае ячейки «конус-плоскость» касательное сдвиговое напряжение  $\sigma$  определяется как момент сил, приложенный к ротору  $M_d$ , умноженный на геометрический коэффициент ячейки  $A = \frac{3}{2\pi R^3}$  - так называемый коэффициент скорости сдвига, где R - радиус основания конуса (Рисунок II.6а). Для конусов с малыми углами скорость деформации определяется как произведение скорости вращения ротора  $\Omega$  и коэффициента  $M = \frac{1}{tg\alpha} \approx \frac{1}{\alpha}$ ,



Рисунок II.7. Зависимость вязкости  $\eta$  от скорости сдвига  $\gamma$  для раствора ПАВ олеата калия концентрации 0,047 М. Растворитель: 0,8 М водный раствор KCl, pH=11. Прямоугольником выделена область, соответствующая ньютоновскому поведению образца, при малых скоростях сдвига.

называемого фактором скорости сдвига. В итоге, используя формулу II.1, получаем, что вязкость образца вычисляется как  $\eta = \frac{A}{M} \frac{M_d}{\Omega}$ . Как известно, линейная скорость растет с увеличением радиуса вращения, но благодаря использованию конуса и, соответственно, разной высоте заполнения ячейки (высота образца растет с радиусом), скорость деформации  $\dot{\gamma}$  одинакова во всем образце. Измерительную систему конус-плоскость использовали преимущественно для измерения образцов высокой вязкости, поскольку она позволяет производить загрузку гелеподобных образцов.

В работе применяли следующие конусы: (1) R=50 мм,  $\alpha$ =2° и (2) R=35 мм,  $\alpha$ =3°, изготовленные с использованием технологии Tru Gap, позволяющей контролировать зазор между конусом и плоскостью при температурах, отличных от комнатных (Рисунок II.6а).

Измерительная ячейка «коаксиальные цилиндры» дает возможность проводить измерения при малых значениях напряжения, благодаря большой площади эффективной поверхности ячейки, поэтому ее использовали для

образцов низкой вязкости. Ячейка «коаксиальные цилиндры» имела следующие параметры (Рисунок II.4б):  $R_1 = 11,910$  мм,  $R_2 = 12,331$  мм,  $R_3 = 13,334$  мм,  $R_4 = 13,801$  мм, высота столба образца в ячейке L=40 мм.

Вычисление вязкости в случае системы «коаксиальные цилиндры» проводится аналогично предыдущему случаю с системой «конус-плоскость». Коэффициент скорости сдвига в данном случае определяется как  $A = \frac{1}{4000 \pi L R_1^2 C_1} \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_3^2 + R_2^2}$ , где  $R_1$  и  $R_3$  - внутренний и внешний радиусы внешнего стакана,  $R_2$  – внутренний радиус внутреннего стакана, L – высота столба образца в ячейке,  $C_1$  – коэффициент коррекции вращающего момента, учитывающий влияние поверхности дна внутреннего стакана (Рисунок II.4б). Фактор скорости сдвига вычисляется как  $M = \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}$ , где  $R_1$  – внутренний радиус внутреннего стакана.

Динамический режим. Динамический режим связан с измерением отклика образца при различных временах воздействия. К образцу прикладывается напряжение, изменяющееся по гармоническому закону  $\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t$ , и измеряется деформация образца  $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t + \delta)$ . Прибор определяет амплитуду и фазовый сдвиг между напряжением и деформацией  $\delta$ .

$$G' + iG'' = G^* = \frac{\sigma(t)}{\gamma(t)}$$
(II.2)

Далее по формуле II.2 получали значения действительной и мнимой частей комплексного модуля упругости среды  $G^*: G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} cos \delta$  и  $\sigma_0$ 

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \, .$$

Величину амплитуды напряжения  $\sigma_0$ , прикладываемую к образцам в динамическом режиме, выбирали из диапазона линейной вязкоупругости, определяемого на основании результатов амплитудного теста. В

амплитудном тесте при постоянной величине частоты сдвигового напряжения  $\omega$  измеряли величины модуля накоплений G' (действительной части комплексного модуля упругости) и модуля потерь G'' (мнимой части комплексного модуля упругости) от амплитуды приложенного напряжения  $\sigma_0$ (Рисунок II.8). Диапазоном линейной вязкоупругости при этом называется такой диапазон  $\sigma_0$ , в котором G' и G'' не зависят от  $\sigma_0$  (Рисунок II.8).



**Рисунок II.8.** Зависимости модуля накоплений  $G'(\blacksquare)$  и модуля потерь  $G''(\Box)$  от величины амплитуды напряжения сдвига  $\sigma_0$  при частоте  $\omega=1$  рад/с для 1,5 вес.% водного раствора ПАВ ЭГАХ в присутствии 3 вес.% KCl. Пунктирными линиями на графике отмечен диапазон линейной вязкоупругости образца.

Результатом эксперимента в динамическом режиме измерения являются зависимости модуля накоплений G' и модуля потерь G'' от частоты прикладываемого напряжения  $\omega$ , т.е. от времени воздействия на образец (Рисунок II.9). В области высоких частот модуль накоплений больше модуля потерь G'>G'' - в этой области преобладает упругий отклик образца. По плато на графике  $G'(\omega)$  определяется величина модуля накоплений на плато  $G_0$ , характеризующая упругие свойства раствора. В области низких частот приложенного напряжения кривая  $G''(\omega)$  проходит выше кривой  $G'(\omega)$ , в этой области преобладает вязкий отклик среды. Величина, обратная частоте  $\omega_c$ , при которой модуль накоплений образца равен модулю потерь, характеризует время релаксации образца  $\tau_R = 1/\omega_c$ .



**Рисунок II.9.** Зависимость модуля накоплений  $G'(\square)$  и модуля потерь  $G''(\square)$  раствора ПАВ олеата калия концентрации 0,047 М. Растворитель: 0.8 М водный раствор KCl, pH=11. Прямоугольником выделена область, отвечающая значениям модуля накоплений на плато  $G_0$ . Стрелкой указана точка пересечения кривых  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$ .

Таким образом, в случае вязкоупругих растворов динамический режим исследования позволяет определить соотношение между упругими и вязкими свойствами образца в зависимости от времени воздействия.

## II.3.2. Метод малоуглового рассеяния нейтронов

#### II.3.2.1. Оборудование

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. Схема установки ЮМО представлена на Рисунке II.10 [98].

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 образом, составляет 6-10 После таким MM. образец (3),коллимационной пучок проходит через системы термостатирующийся в термической камере «Lauda» (4). Поток тепловых составляет  $\sim 10^7$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>. образец, нейтронов, падающих на 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 II.10.** 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.

#### II.3.2.2. Методика измерений

Полученные данные МУРН представляют собой зависимости интенсивности рассеяния *I* от вектора рассеяния *Q* (кривые рассеяния). Волновой вектор рассеяния связан с углом рассеяния  $\theta$  соотношением [99]:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$
(II.3)

где  $\lambda$  – длина волны. Интенсивность рассеяния *I* от объектов одного типа определяется произведением форм-фактора объектов *P(Q)* - функции, зависящей от их размера и формы, и структурного фактора *S(Q)* – функции, зависящей от расположения рассеивающих объектов в пространстве и их взаимодействия друг с другом:

$$I(Q) = P(Q) \cdot S(Q) \tag{II.4}$$

Форм-фактор равен квадрату амплитуды рассеяния от объекта F(Q):  $P(Q) = |F(Q)|^2$ . Тогда выражение II.4 принимает вид:

$$I(Q) = \left| F(Q) \right|^2 \cdot S(Q)$$
(II.5)

Структурный фактор  $S(Q) \neq 1$ , если между рассеивающими объектами есть взаимодействие, например, электростатическое или стерическое. В наших экспериментах по МУРН для исключения стерического взаимодействия были использованы невысокие концентрации ПАВ: 0,6; 1,5 и 3 вес.%. Электростатическое взаимодействие между мицеллами было экранировано большим количеством соли.

Если взаимодействие слабое и им можно пренебречь, то рассеяние определяется только форм-фактором P(Q). В этом случае интенсивность рассеяния *I* связана с распределением плотности длины рассеяния образца  $\rho(r)$  соотношением [99]:

$$I = <\left| \int_{V} \rho(r) e^{-iqr} dV \right|^{2} >$$
(II.6)

Плотность длины рассеяния молекулы  $\rho$  складывается из амплитуд рассеяния от ядер, входящих в ее состав атомов:

$$\rho = \frac{\sum_{i}^{n} b_{i}}{V} \tag{II.7}$$

где  $b_i$  – амплитуда рассеяния от ядра, V – парциальный объем молекулы.

Рассчитанные из формулы (II.7) значения плотностей длин рассеяния  $\rho$  для веществ, использованных в работе, представлены на Рисунке II.11.



**Рисунок II.11.** Рассчитанные плотности длины рассеяния молекул веществ (или их фрагментов), использованных в работе.

При первичной обработке результатов измерений из кривой рассеяния I(Q) от раствора вычитается некогерентное рассеяние от растворителя, а также учитывается поправка на пропускание образца. Тогда конечная интенсивность рассеяния от объектов  $I \propto (\rho - \rho_s)^2$ , где  $\rho$  – плотность длины рассеяния раствора,  $\rho_s$  – плотность длины рассеяния растворителя. Величина

 $\Delta \rho = \rho - \rho_s$  называется контрастом. В случае, если рассеивающий объект состоит из двух компонентов с плотностями длины рассеяния  $\rho_l$  и  $\rho_2$ , можно, сделав плотность рассеяния растворителя равной плотности рассеяния одного из компонентов, полностью исключить его вклад в интенсивность рассеяния и наблюдать рассеяние на втором компоненте. В этом заключается суть метода вариации контраста. В качестве примера применения метода на Рисунке II.12 представлены кривые МУРН раствора комплексов ПАВ-полимер, состоящих из червеобразных мицелл ПАВ олеата калия с внедренными в них макромолекулами П4ВП-77. В качестве растворителя использованы тяжелая вода ( $\rho_{D2O} = 6,34 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ ), вода ( $\rho_{H2O} = -0,56 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ ) и смеси воды и дейтерированной воды в соотношении объемных долей D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O 37/63 ( $\rho_s = \rho_{II4BII} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ ) и 10/90 ( $\rho_s = \rho_{oneama калия} = 0,15 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ ) (Рисунок II.11)

Согласно Рисунку II.11, кривая рассеяния, полученная в дейтерированной воде (Рисунок II.12а) соответствует рассеянию как от молекул олеата калия, так и от макромолекул П4ВП-77, входящих в состав комплекса ПАВ-полимер. В случае кривых рассеяния, полученных в смеси воды и дейтерированной воды, рассеяние происходит отдельно на молекулах ПАВ (Рисунок II.12б) или на макромолекулах полимера (Рисунок II.12в) в комплексе.

Таким образом, выбирая контраст (изменяя плотность длины рассеяния растворителя), можно получить как информацию об объекте в целом, так и изучать важные характеристики его внутреннего строения [99].



**Рисунок II.12.** Кривые МУРН раствора червеобразных мицелл ПАВ олеата калия с внедренным полимером П4ВП-77. В качестве растворителя использованы дейтерированная вода (а); смесь воды и дейтерированной воды при соотношении объемных долей D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O 37/63 (б) и 1/10 (в).

#### II.3.3. Рассеяние видимого света

## II.3.3.1. Оборудование

Эксперименты по рассеянию видимого света проводили на установке ALV/DLS/SLS-5000 (Германия). Схема установки приведена на Рисунке II.13. Источником света служит гелий-неоновый лазер с длиной волны 632,8 нм. Луч света, выходящий из лазера, после отражения от системы зеркал проходит через аттенюатор, регулирующий интенсивность света, падающего на образец, и затем фокусируется линзой на термостатируемой с помощью термостата Lauda Ecoline RE 306 кювете с образцом. Температуру при всех измерениях поддерживали равной 20°С.



Рисунок II.13. Схема установки для светорассеяния ALV/DLS/SLS-5000

Падающий луч является вертикально поляризованным по отношению к плоскости рассеяния. Интенсивность рассеянного света регистрируется фотодетектором, представляющим собой лавинный фотодиод, считающий количество попавших на него фотонов. Положение фотодетектора контролируется гониометром и изменяется при помощи автоматической системы, управляемой компьютером, в диапазоне углов от 5 до 175°.

Сигнал фотодетектора затем преобразуется цифровым коррелятором ALV6010/EPP в автокорреляционную функцию рассеянного света. Управление экспериментом осуществляется при помощи компьютера, связанного с установкой через блок управления.

Образцы для экспериментов по светорассеянию предварительно фильтровали через фильтры Millex-GV (Durapore) фирмы Millipore из поливинилиденфторида с диаметром пор 0,45 мкм, чтобы избежать искажения результатов за счет попадания в раствор пыли и других крупных частиц, вносящих большой вклад в рассеяние.

#### II.3.3.2. Методика измерений

Динамическое светорассеяние. Метод динамического светорассеяния (ДРС) основан на измерении временной зависимости интенсивности света, рассеянного на флуктуациях концентрации в растворе. Таким образом, динамическое светорассеяние показывает динамику флуктуаций концентрации в растворе, связанных с диффузионными процессами в системе.

Флуктуации интенсивности рассеянного света в результате диффузионного движения объектов в растворе можно проанализировать, разбивая время наблюдения *t* на малые временные интервалы  $\Delta \tau$ ,  $2\Delta \tau$ ,  $3\Delta \tau$  ...  $n\Delta \tau$  ( $n \in N$ ) и сравнивая интенсивности рассеяния для разных интервалов (Рисунок II.14).

Ненормированная корреляционная функция интенсивности рассеянного света по определению равна  $G_2(t) = \langle I(t_0)I(t_0 + t) \rangle = \int_{t_0}^{\infty} I(\tau)I(\tau + t)d\tau$ . Из вида функции  $G_2(t)$  следует, что если два малых интервала близки друг к другу по времени, то интенсивности будут сильно коррелировать  $G_2(t) = \langle I^2 \rangle$ , а при большой временной задержке корреляция будет отсутствовать [100].



**Рисунок II.14.** Пояснительная схема к вычислению ненормированной корреляционной функции интенсивности рассеянного света G<sub>2</sub>(t) [101].

В эксперименте по ДРС измеряется дискретная ненормированная корреляционная функция интенсивности рассеянного света, формируемая с помощью цифрового коррелятора, способного складывать и умножать измеренные значения интенсивностей. В *n*-ый канал памяти коррелятором записывается значение корреляционной функции, соответствующее разбиению времени наблюдения *t* на N интервалов величиной  $n\Delta \tau$  по следующему правилу:

1-ый канал: 
$$G_2(t = \Delta \tau) = \langle I(t_0)I(t_0 + \Delta \tau) \rangle = \langle I_0I_1 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i}^{N} (I_{0,i}I_{1,i})$$
  
2-ой канал:  $G_2(t = 2\Delta \tau) = \langle I(t_0)I(t_0 + 2\Delta \tau) \rangle = \langle I_0I_2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i}^{N} (I_{0,i}I_{2,i})$   
п-ый канал:  $G_2(t = n\Delta \tau) = \langle I(t_0)I(t_0 + n\Delta \tau) \rangle = \langle I_0I_n \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i}^{N} (I_{0,i}I_{n,i})$ 

Используя такой метод, при помощи цифрового коррелятора можно преобразовать временную зависимость интенсивности в ненормированную корреляционную функцию интенсивности.

Результатом эксперимента по ДРС является нормированная временная автокорреляционная функция интенсивности рассеяния [102]:

$$g^{(2)}(q,t) = \frac{\left\langle I(q,t)I(q,0)\right\rangle}{\left\langle I(q,0)\right\rangle^2}$$
(II.8)

где  $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$  - вектор рассеяния (волновой вектор), I(q,0) – интенсивность рассеяния в нулевой момент времени, I(q,t) – интенсивность рассеяния в момент времени t, n – показатель преломления растворителя,  $\lambda$  – длина волны света в вакууме,  $\theta$  – угол рассеяния. Функция  $g^{(2)}(q,t)$  связана с автокорреляционной функцией флуктуаций концентрации

$$g^{(1)}(q,t) = \frac{\left\langle \delta c(q,t) \delta c(q,0) \right\rangle}{\left\langle \delta c^2(q,0) \right\rangle}$$
(II.9)

(или временной автокорреляционной функцией электрического поля) соотношением

$$g^{(2)}(q,t) = A + \beta \left| g^{(1)}(q,t) \right|^2$$
(II.10)

где A – базовая линия,  $\beta$  – фактор когерентности, который обычно равен 0,7-0,9;  $\delta c(q,t)$ - флуктуация концентрации в момент времени *t*.

Характерный вид автокорреляционной функции интенсивности представлен на Рисунке II.15. Видно, что  $g^{(2)}(q,t)$  уменьшается при увеличении времени задержки, поскольку уменьшается корреляция между интенсивностями I(q,0) и I(q,t) и при больших временах задержки становится постоянной (базовой линией).

Для анализа релаксационных процессов в системе необходимо получить распределение рассеивающих объектов по константам (скоростям) релаксации  $G(\Gamma)$ . Для этого часто используется метод CONTIN, основанный на обратном преобразовании Лапласа функции  $g^{(1)}(q,t)$ , которая записывается в следующем виде:

$$g^{(1)}(q,t) = \int_{0}^{\infty} G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma$$
(II.11)

где  $G(\Gamma)$  – распределение по константам релаксации,  $\Gamma = 1/\tau$  – константа (скорость) релаксации,  $\tau$  – время релаксации.



**Рисунок II.15.** Автокорреляционная функция интенсивности рассеяния  $g^{(2)}(q,t)$  ( $\bigcirc$ ) и распределение рассеивающих объектов по временам релаксации A(t) ( $\bullet$ ) для раствора П4ВП-228 концентрации 0,57 вес.% в этаноле при 20°С.

Распределение рассеивающих объектов по временам релаксации A(*t*), соответствующее данной корреляционной функции интенсивности, представлено на Рисунке II.15. В случае диффузионного характера релаксационных процессов время релаксации связано с коэффициентом диффузии *D* следующим выражением:

$$1/\tau = Dq^2 \tag{II.12}$$

Для определения гидродинамических радиусов объектов используют соотношение Эйнштейна-Стокса для диффузии сферической частицы в среде:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \eta_s R_h} \tag{II.13},$$

где  $R_h$  – гидродинамический радиус,  $k_B$  – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура,  $\eta_s$  – вязкость растворителя. От функции  $G(\Gamma)$  можно перейти к распределению рассеивающих объектов по

гидродинамическим радиусам и судить о размерах объектов, присутствующих в растворе.

Статическое светорассеяние. В методе статического светорассеяния (СРС) исследуется зависимость средней интенсивности рассеянного света от угла поворота детектора и концентрации рассеивающих объектов. При этом усреднение проводится по большим временным интервалам, за которые невозможно распознать броуновское движение частиц в рассеивающем объеме. Из величины усредненной таким образом интенсивности рассеянного света можно получить данные о качестве растворителя и средневесовой молекулярной массе рассеивающих объектов.

Интенсивность света  $I_{\theta}$ , рассеянного одной точечной частицей под углом  $\theta$ , для падающего света интенсивности  $I_{\theta}$  равняется [103]:

$$I_{\theta} = \frac{8\pi^4 \overline{\alpha}^2}{\lambda_0^4 r^2} I_0 (1 + \cos^2 \theta)$$
(II.14)

где  $\lambda_0$  - длина падающего света, r - расстояние от источника рассеяния до детектора,  $\overline{\alpha}$  - средняя поляризуемость молекул растворенных объектов. Интенсивность рассеянного света I единицей объема разбавленного раствора с концентрацией растворенных объектов c равняется произведению интенсивности рассеяния от одного растворенного объекта  $I_{\theta}$  на количество объектов в единице объема N, тогда:

$$I = NI_{\theta} = \frac{cN_A}{M}I_{\theta}$$
(II.15)

где *М* – молекулярная масса растворенного вещества, *N*<sub>A</sub> – число Авогадро.

Средняя поляризуемость  $\overline{\alpha}$  разбавленного раствора с показателем преломления чистого растворителя  $n_0$  может быть записана как:

$$\overline{\alpha} = \frac{Mn_0}{2\pi N_A} \frac{dn}{dc}$$
(II.16)

где  $\frac{dn}{dc}$  - специфический инкремент показателя преломления, определяющий изменение показателя преломления системы с изменением концентрации растворенного вещества.

Подставляя выражения II.15 и II.16 в II.14, получаем:

$$I_{\theta} = \frac{2\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 cM \frac{I_0(1 + \cos^2 \theta)}{r^2}$$
(II.17)

Далее, введя оптическую постоянную вертикально поляризованного света  $K = \frac{2\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2$  и форм-фактор рассеяния  $P(\theta) = \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}$ , получаем:

$$I_{\theta} = KcM \frac{I_0 P(\theta)}{r^2}$$
(II.18)

На практике используют приведенную интенсивность рассеяния  $R_{\theta}$  (отношения Рэлея) [101]:

$$R_{\theta} = \frac{I_{\theta}r^2}{I_0} = KcMP(\theta)$$
(II.19)

Данное выражение не учитывает взаимодействия между рассеивающими объектами в растворе. С учетом поправок на взаимодействие выражение II.19 принимает вид [101]:

$$R_{\theta} = \frac{KcP(\theta)}{M^{-1} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots}$$
(II.20)

где  $A_2$ ,  $A_{3,...}$  -второй, третий и т.д. вириальные коэффициенты, определяющие взаимодействие между рассеивающими объектами.

Для рассеивающих объектов, размер которых меньше  $\frac{\lambda}{20}$ ,  $P(\theta) \equiv 1$ . Тогда выражение II.20 переходит в формулу Дебая [101]:

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} \approx \frac{1}{M_{w}} + 2A_{2}c \tag{II.21}$$

Средневесовую молекулярную массу  $M_w$  рассеивающих объектов малого размера (R< $\lambda/20$ ) можно определить, измерив интенсивность рассеяния под углом  $\theta = 90^{\circ}$  при нескольких концентрациях, и экстраполируя данные измерений к с→0 (Рисунок II.16). По величине, обратной отрезку OA<sub>0</sub>, отсекаемому на вертикальной оси, рассчитывается  $M_w$ , а тангенс угла наклона прямой  $tg\alpha$  позволяет вычислить второй вириальный коэффициент



**Рисунок II.16.** Определение молекулярной массы  $M_w$  малых частиц ( $R < \lambda/20$ ) и второго вириального коэффициента  $A_2$  из данных статического светорассеяния.

## II.3.4. Криогенная просвечивающая электронная микроскопия

#### II.3.4.1. Оборудование

Эксперименты по криогенной просвечивающей электронной микроскопии (крио-ПЭМ) проводились сотрудником НИЦ «Курчатовский институт» А.С. Ореховым на просвечивающем электронном микроскопе Titan Krios 60-300 TEM / STEM (FEI, CША), снабженном корректором сферической аберрации (корректором изображения), камерой прямого детектирования Falcon II (FEI, США) и фильтром энергии электронного

пучка (Гатан, США). Микроскоп работал при ускоряющем напряжении 300 кВ. Микрофотографии были получены в режиме низкой дозы облучения с общей электронной дозой менее 15 Р/Å<sup>2</sup>. Схема микроскопа приведена на Рисунке II.17.



Рисунок II.17. Схема просвечивающего электронного микроскопа.

В просвечивающем электронном микроскопе электронный пучок После генерируется электронной пушкой. прохождения системы конденсаторов пучок фокусируется на образце. Часть электронов проходит через образец без взаимодействия с веществом. Пучок прошедших электронов фокусируется с помощью системы линз на экране. В результате на экране образуются светлые области. Другая часть электронов рассеивается и поглощается исследуемыми объектами в образце и не достигает экрана. Таким образом, на экране образуются более темные области, объектам. соответствующие изучаемым Для обработки полученных изображений использовали программы Digital Micrograph (Gatan, USA) и TIA (FEI, USA).

## II.3.4.2. Методика измерений

Образцы для крио-ПЭМ получали следующим образом. Образец наносили с помощью пипетки вручную через боковой порт Vitrobot (FEI, США) непосредственно на медную сеточку, покрытую с обеих сторон углеродом, на которую была предварительно нанесена тонкая (100-500 нм) полимерная пленка с большим количеством пор размером 300 мкм. Параметры Vitrobot описаны в работе [104]. После осаждения образца сетку промакивали с двух сторон фильтровальной бумагой и сразу погружали в жидкий этан. Все образцы изучали в светлом поле.

# II.3.5. Ядерный магнитный резонанс

#### II.3.5.1. Оборудование

Эксперименты по <sup>1</sup>Н ЯМР проводились на широкополосном импульсном ЯМР - спектрометре Agilent 400 на частоте 400 МГц сотрудницей Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова Т.А. Ганиной. Схема спектрометра представлена на Рисунке II.18.



Рисунок II.18. Схема импульсного ЯМР-спектрометра.

В импульсном ЯМР-спектрометре образец С помощью сверхпроводящего магнита подвергают воздействию кратковременного радиочастотного импульса, повторяющегося через равные промежутки времени. Так в образце возбуждается резонанс одновременно всех ядер По определенного типа. завершении импульса индуцированная намагниченность быстро спадает за счет спин-решеточной релаксации, происходит так называемый спад свободной индукции. Процесс спада свободной индукции регистрируется детектирующей системой. Спад свободной индукции описывается набором затухающих гармонических функций, каждая из которых соответствует своей резонансной частоте. После Фурье-преобразования этих функций получается зависимость поглощенного образцом излучения от частоты, т.е. спектральная картина.

# II.3.5.2. Методика измерений

Растворы цилиндрических мицелл олеата калия с внедренным П4ВП для экспериментов по <sup>1</sup>Н ЯМР готовили в дейтерированной воде. Для получения спектра чистого полимера П4ВП использовали его 0,2 вес.%-ный раствор в дейтерированном ДМСО. Перед измерением образцы помещали в кварцевые ампулы диаметром 5 мм фирмы Norell. Измерения проводили при 22°С. Полученные спектры обрабатывали с помощью пакета программ ACD/Labs 6.0.

## **II.3.6. УФ-видимая спектроскопия**

#### II.3.6.1. Оборудование

Измерения проводили на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в области длин волн 200-500 нм. Схема спектрофотометра представлена на Рисунке II.19. Спектрофотометр Shimadzu UV-3600 предназначен для регистрации спектров поглощения, пропускания и отражения различных образцов в широкой спектральной области 185-3300 нм. В качестве источника излучения служит дейтериевая лампа в УФ-области и галогеновая лампа в видимой области. Луч из источника (1) попадает в монохроматор (2), где происходит спектральное разложение падающего излучения. Затем падающий луч после прохождения системы зеркал (3), разделяется на 2 одинаковых луча, которые попадают на кюветы с исследуемым раствором (4) и растворителем (5). В работе использовали кварцевые кюветы толщиной 5 мм. Прошедшие кюветы (4) и (5) лучи попадают на детектор-анализатор (6). Ha детекторе-анализаторе каждой длины волны вычисляется ДЛЯ интенсивность света, поглощенного раствором (спектр поглощения раствора) и растворителем (спектр поглощения растворителя), как разность между интенсивностью света, падающего на кювету и прошедшего через кювету. Итоговый спектр поглощения растворенного вещества является разностью спектров поглощения раствора и растворителя.



**Рисунок II.19.** Схема спектрофотометра Shimadzu UV-3600: 1 источник излучения; 2 – монохроматор; 3 – система зеркал; 4 – кювета с исследуемым раствором; 5 – кювета с растворителем; 6 – детекторанализатор.

#### II.3.6.2. Методика измерений

Пиридиновое кольцо П4ВП имеет линию поглощения в УФ-диапазоне на длине волны 254 нм [105] (Рисунок II.20). По смещению этой полосы, а также по изменению интенсивности поглощенного света при увеличении концентрации П4ВП в системе можно судить об образовании совместного комплекса, состоящего из мицелл олеата калия и П4ВП.



**Рисунок II.20.** Спектр поглощения раствора полимера П4ВП-77 концентрации 0,005 вес. % в смеси спирта и воды (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub>O=40/60). Пунктирной линией обозначен максимум спектра на длине волны 254 нм.

Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, интенсивности падающего *I*<sub>0</sub> и прошедшего излучения *I*<sub>np</sub> связаны как:

$$I_{np} = I_0 e^{-\varepsilon cL} \tag{II.22}$$

где  $\varepsilon$  - коэффициент экстинкции, зависящий от молекулярного окружения поглощающей свет части молекулы и определяющий взаимодействие этой молекулы со светом определенной длины волны, *с* – концентрация вещества, *L* – толщина слоя образца.

Величина  $D = \ln \frac{I_0}{I_{np}}$  называется оптической плотностью образца. Закон

Бугера-Ламберта-Бера справедлив для данной системы, если 0<D<1. По результатам измерений строили график зависимости оптической плотности *D* на длине волны поглощения пиридинового кольца П4ВП от концентрации полимера в системе. После линейной аппроксимации из наклона полученной прямой определяли коэффициент экстинкции.

Таким образом, в работе использовали большое количество экспериментальных методов, направленных на детальное изучение свойств, формы и внутренней структуры мицелл и их комплексов с полимером.

# III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

# III.1. Влияние типа неорганической соли на реологические свойства и структуру червеобразных мицелл катионного ПАВ

В первой части работы исследовали вязкоупругие свойства водных растворов катионного ПАВ ЭГАХ в присутствии неорганических солей различной валентности методом реометрии. Изменение формы и структуры мицелл при добавлении соли изучали методами МУРН и крио-ПЭМ.

# III.1.1. Влияние концентрации соли на реологические свойства червеобразных мицелл ПАВ

В литературе существует большое количество работ, в которых экспериментально исследовали червеобразные мицеллы ПАВ в присутствии различных одновалентных солей [6,8,16,27,37,44,56,70,72], однако влияние мультивалентных солей осталось практически не изученным. Рассмотрим это влияние на примере двухвалентной соли CaCl<sub>2</sub>. На Рисунке III.1 показаны зависимости вязкости водных растворов ЭГАХ от скорости сдвига (кривые течения) при различных концентрациях добавленной соли CaCl<sub>2</sub>. Видно, что при низкой скорости сдвига на кривых наблюдается так называемое верхнее ньютоновское плато [51], отвечающее вязкости раствора при нулевом сдвиге  $\eta_0$ . В исследуемой системе величина  $\eta_0$  на несколько порядков превосходит вязкость растворителя – воды, что указывает на образование сетки из переплетенных червеобразных мицелл. При повышении скорости сдвига вязкость системы падает (Рисунок III.1). Это может быть связано с выстраиванием мицелл вдоль направления потока [16]. Обратное значение скорости сдвига, соответствующее началу падения вязкости, можно использовать для оценки времени релаксации в системе [66], так как выстраивание мицелл происходит в условиях интенсивной деформации, при

которой исходная сетка мицелл не успевает перестраиваться за характерное время релаксации.



**Рисунок III.1.** Кривые течения 0,6 вес.%-ных водных растворов ЭГАХ при различных концентрациях добавленной соли  $CaCl_2$ : 0,05 M ( $\triangle$ ), 0,08 M ( $\bigcirc$ ), 0,10 M ( $\blacksquare$ ), 0,13 M ( $\bigtriangledown$ ), 0,22 M ( $\diamondsuit$ ), 0,36 M ( $\bigcirc$ ) при 20,5 °C.

На Рисунке III.2 показаны частотные зависимости модуля накоплений *G'* и модуля потерь *G''* при тех же концентрациях ПАВ и соли. Они демонстрируют типичное поведение, характерное для вязкоупругой жидкости. При низкой частоте сдвиговой деформации  $\omega$  при заданной концентрации соли *G'*<*G''*, т.е. вязкий отклик системы преобладает над упругим. При увеличении частоты  $\omega$  упругий отклик системы становится больше вязкого: *G'*>*G''*. Величина частоты  $\omega^*$ , при которой упругий и вязкий отклики равны (*G'*=*G''*), определяет время релаксации  $\tau_R$  системы как  $\tau_R = 1/\omega^*$ . Из Рисунка III.2 видно, что при увеличении концентрации соли от 0,05 до 0,1 М модуль накоплений G' постепенно возрастает и становится менее зависимым от частоты  $\omega$ . Это можно объяснить тем, что соль вызывает рост червеобразных мицелл и их переплетение между собой. При 0,1 М CaCl<sub>2</sub> на зависимости  $G'(\omega)$  появляется плато  $G_0$ , характерное для сетки переплетенных длинных червеобразных мицелл [8]. Структура подобной сетки, визуализированная при помощи крио-ПЭМ, представлена на Рисунке III.3.



**Рисунок III.2.** Частотные зависимости модуля накоплений G' (закрашенные символы) и модуля потерь G'' (пустые символы) для 0,6 вес.%ных водных растворов ЭГАХ при различных концентрациях добавленной соли  $CaCl_2$ : 0,05 M ( $\triangle$ ), 0,08 M ( $\bigcirc$ ), 0,10 M ( $\blacksquare$ ), 0,13 M ( $\bigtriangledown$ ), 0,22 M ( $\diamondsuit$ ), 0,36 M ( $\bigcirc$ ) при 20,5 °C.



**Рисунок III.3.** *Крио-ПЭМ изображение переплетенных червеобразных* мицелл в 0,6 вес.%-ном растворе ЭГАХ в присутствии 0,1 М КСІ.

Рисунок III.4 показывает, как меняются реологические свойства (вязкость  $\eta_0$ , время релаксации  $\tau_R$  и модуль накоплений на плато  $G_0$ ) растворов ЭГАХ с ростом концентрации соли CaCl<sub>2</sub>. Видно, что при увеличении концентрация соли вязкость проходит через максимум. Такое поведение типично для многих систем ПАВ/соль. Оно объясняется увеличением длины мицелл и их дальнейшим разветвлением в результате экранирования электростатического усиления отталкивания между головками ПАВ [36,43,44,55]. Действительно, при небольшом количестве добавленной соли образцы демонстрируют низкую вязкость, близкую к вязкости чистого растворителя 10<sup>-3</sup> Па·с. В этих условиях в растворах находятся сферические или короткие цилиндрические мицеллы, которые не переплетены друг с другом, то есть раствор является разбавленным [66]. При более высокой концентрации соли вязкость начинает резко увеличиваться, указывая на переход от разбавленного раствора к полуразбавленному, когда мицеллы становятся достаточно длинными, чтобы начать переплетаться друг с другом. В полуразбавленном режиме вязкость резко увеличивается на 5 порядков в результате возрастания контурной длины и образования новых зацеплений.



**Рисунок III.4.** Вязкость  $\eta_0$  (а), время релаксации  $\tau_R$  (б) и модуль накоплений на плато  $G_0$  (в) 0,6 вес.%-ных водных растворов ЭГАХ в зависимости от концентрации добавленной соли: KCl ( $\blacktriangle$ ), CaCl<sub>2</sub> ( $\bigcirc$ ) и LaCl<sub>3</sub> ( $\square$ ) при 20,5 °C.
Однако, при некоторой концентрации соли вязкость достигает максимума и затем начинает уменьшаться. В литературе падение вязкости объясняют появлением разветвленных мицелл [36,37,74]. Разветвления приводят к возникновению нового механизма релаксации, заключающегося в скольжении точек ветвления вдоль основной цепи, что ускоряет процессы релаксации в системе и уменьшает вязкость.

Рисунок III.46 показывает, что время релаксации системы при увеличении концентрации соли изменяется так же, как и вязкость (Рисунок III.4а). В то же время модуль накоплений на плато  $G_0$ , который определялся только для образцов с достаточно высокой вязкостью, изменяется с концентрацией соли лишь незначительно (Рисунок III.4в), указывая на постоянную плотность сетки зацеплений в системе. В этих условиях длина мицелл становится достаточно большой, так что ее дальнейшее увеличение уже не влияет на общее количество зацеплений. Эти результаты согласуются с полученными ранее в литературе. В частности, очень слабую зависимость величины модуля накоплений на плато  $G_0$  от концентрации соли  $G_0 \sim c_{\kappa cl}^{0.77}$ наблюдали для цилиндрических мицелл ЭГАХ при концентрации ПАВ 2,25 вес.% в присутствии соли КСІ [71]. Разумно полагать, что возникновение разветвлений в мицеллах не должно оказывать влияния на величину модуля накоплений на плато, учитывая, что растворы полностью разветвленных червеобразных мицелл, в которых отсутствуют зацепления, вообще не демонстрируют упругого отклика [106].

Таким образом, при увеличении концентрации соли в водном растворе ЭГАХ наблюдается рост линейных червеобразных мицелл с образованием сетки зацеплений. При дальнейшем увеличении концентрации соли линейные червеобразные мицеллы переходят в разветвленные.

### III.1.2. Влияние типа соли на структуру червеобразных мицелл ПАВ ЭГАХ

Рассмотрим влияние типа неорганической соли на изменение структуры сетки мицелл ЭГАХ на примере трех неорганических солей: KCl, CaCl<sub>2</sub> и LaCl<sub>3</sub>. Эти соли имеют один и тот же анион (Cl<sup>-</sup>), выступающий в качестве противоиона для ПАВ, и катионы с различными зарядами. В то же время радиусы этих катионов различаются незначительно: 2,8; 2,5 и 2,5 Å для гидратированных ионов K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> и La<sup>3+</sup>, соответственно [107].

Ha Рисунке III.4 представлены зависимости реологических характеристик системы от концентрации солей. Видно, что в целом общий вид зависимостей для всех трех солей совпадает. Однако, имеются и отличия. В частности, из Рисунка III.4а видно, что при увеличении валентности коиона кривые вязкости смещаются в сторону более низкого содержания соли. Из этого можно сделать предположение, что меньшее количество мультивалентной соли необходимо, чтобы вызвать рост длины мицелл и их дальнейшее разветвление. Чтобы доказать это предположение, мы оценили среднюю длину мицелл L из реологических данных, используя следующее уравнение [59]:

$$\frac{L}{l_e} \approx \frac{G_0}{G''_{\min}} \tag{III.1}$$

где  $G''_{min}$  - минимальное значение модуля потерь при высокой частоте (Рисунок III.2),  $l_e$  - контурная длина мицеллы между двумя соседними зацеплениями. Величину  $l_e$  определяли из значения  $G_0$ , используя следующее выражение [45,46]:

$$G_0 \approx \frac{kT}{l_e^{9/5} l_p^{6/5}}$$
 (III.2)

где  $l_p$  - персистентная длина, которая для червеобразных мицелл ЭГАХ равна 30 нм [108]. Приведенная выше модель оценки контурной длины мицеллы справедлива для переплетенных червеобразных мицелл с  $l_e >> l_p$  и временем жизни намного превышающим время Рауза для цепи длиной, равной *l<sub>e</sub>* [69]. Эти требования выполняются в исследуемой системе.

Если мицеллы являются разветвленными, то вместо контурной длины L следует использовать так называемую эффективную контурную длину  $L_c$  [44]. Она соответствует контурной длине линейных червеобразных мицелл, образующих сетку, которая имеет такие же реологические свойства, как сетка разветвленных мицелл. Полученные таким образом значения L (или  $L_c$ ) приведены на Рисунке III.5 в зависимости от концентрации соли. Видно, что в присутствии мультивалентной соли длина мицелл больше.



**Рисунок III.5.** Средняя контурная длина L линейных мицелл или эффективная длина  $L_c$  разветвленных мицелл в 0,6 вес.%-ных водных растворах ЭГАХ в зависимости от концентрации добавленных солей: КСІ ( $\blacktriangle$ ) и CaCl<sub>2</sub> ( $\bigcirc$ ) при 20,5 °C.

Влияние различных солей на рост мицелл также может быть продемонстрировано с помощью результатов МУРН. Для цилиндрических мицелл интенсивность рассеяния в области малых Q изменяется по закону  $I \sim Q^{-1}$  [6,99,109]. В случае относительно коротких цилиндрических мицелл, имеющих большое число торцевых частей, которые вносят значительный вклад в рассеяние, сравнимый с рассеянием от центральной цилиндрической части, зависимость I(Q) является более слабой [109]. Из Рисунка III.6 видно, что при низкой концентрации соли (0,007 М) в области малых Q наклон участка зависимости I(Q) в двойном логарифмическом масштабе растет с

увеличением валентности катионов и достигает значения -1 для LaCl<sub>3</sub>. Эти данные указывают на увеличение длины мицелл при увеличении валентности катионов, что соответствует реологическим данным, полученным при более высоких концентрациях соли.



**Рисунок III.6.** Кривые МУРН для 0,6 вес.%-ных водных растворов ЭГАХ, содержащих 0,007 М добавленной соли: KCl ( $\blacktriangle$ ), CaCl<sub>2</sub> ( $\bigcirc$ ) и LaCl<sub>3</sub> ( $\blacksquare$ ). Сплошные линии показывают наклоны зависимостей  $I \sim Q^{-1}$  и  $I \sim Q^{0}$ . Врезка является увеличением кривых в области малых Q.

На Рисунке III.7 изображены графики зависимостей  $\ln(IQ)$  от  $Q^2$  в диапазоне  $2\pi/l_p \leq Q \leq 1/R_g$ , где  $R_g$  - радиус поперечного сечения червеобразных мицелл ЭГАХ. В этом диапазоне графики представляют собой прямые линии. Из их наклонов и точки пересечения с осью ординат можно вычислить значения  $R_g$  и массы ПАВ  $M_L$ , приходящейся на единицу длины мицеллы, соответственно. Для этого использовалось следующее уравнение [36]:

$$\ln(IQ) = \ln(\frac{\pi c M_{L} (\Delta \rho)^{2}}{N_{a} \rho_{B}^{2}}) - \frac{R_{g}^{2} Q^{2}}{2}$$
(III.3)

где с – концентрация ЭГАХ,  $\rho_{B}$  – плотность ЭГАХ,  $\Delta \rho = \rho_{\Im FAX} - \rho_{D_{2}O}$  – разность плотностей рассеяния ЭГАХ и дейтерированной воды.



**Рисунок III.7.** Зависимости ln (IQ) от  $Q^2$  для 0,6 вес.%-ных водных растворов ЭГАХ, содержащих 0,007 M (а) и 0,09 M (б) соли: KCl ( $\blacktriangle$ ), CaCl<sub>2</sub> ( $\bigcirc$ ) и LaCl<sub>3</sub> ( $\blacksquare$ ).

Значения  $R_g$  и  $M_L$ , а также радиусы червеобразных мицелл  $R_c$ , полученные из величин  $R_g$  как  $R_c = \sqrt{2}R_g$  [37,110], представлены в Таблице III.1. Видно, что радиус мицелл R<sub>c</sub> не зависит от количества и валентности добавленных ионов соли. Близкие значения радиуса R<sub>c</sub> мицелл ЭГАХ были получены ранее в работах других авторов [36,37]. Отметим, что эти радиусы мицелл превышают длину алкильного хвоста, равную 2,4 нм [10]. Таким образом, в величину R<sub>c</sub> вносит вклад не только алкильный хвост, но и массивная головная группа ПАВ. Что касается значений  $M_L$ , то из Таблицы III.1 следует, что они лишь незначительно зависят от типа соли. В то же время они существенно возрастают с увеличением концентрации соли, что указывает на повышение плотности упаковки молекул ПАВ в мицеллах. Очевидно, происходит вследствие усиления что ЭТО экранирования отталкивания одноименно заряженных головок ПАВ. Полученные в работе значения M<sub>L</sub> хорошо согласуются с величинами, ранее полученными для

мицелл ЭГАХ:  $1,90 \cdot 10^{-13}$  г/см для 4,5 вес.%-ого раствора ЭГАХ в присутствии 1-12 вес.% КСІ [36] и  $3,0 \cdot 10^{-13}$  г/см для 4,5 вес.%-ого раствора ЭГАХ в присутствии 2 и 12 вес.% КСІ [16]. Однако влияние концентрации соли на значения  $M_L$  в литературе ранее исследовано не было [16,36]. В настоящей работе впервые с помощью МУРН было показано, что при добавлении соли происходит не только рост червеобразных мицелл в длину, но и повышение плотности упаковки молекул ПАВ внутри мицеллы.

**Таблица III.1.** Значения радиуса инерции  $R_g$ , радиуса поперечного сечения  $R_c$  и массы ПАВ  $M_L$ , приходящейся на единицу длины червеобразных мицелл в 0,6 вес.%-ных водных растворах ЭГАХ, содержащих 0,007 M и 0,09 M соли KCl, CaCl<sub>2</sub> и LaCl<sub>3</sub>.

	0,007 М соли			0,09 М соли		
Соль	$R_g$ , нм	<i>R</i> <sub>c</sub> , нм	$M_{L_{\star}}10^{-13}$ г/см	$R_g$ , нм	<i>R</i> <sub>c</sub> , нм	$M_{L,} 10^{-13}$ г/см
KCl	2,1±0,4	3,0±0,6	2,13±0,03	2,4±0.2	3,4±0.3	2,62±0,03
CaCl <sub>2</sub>	2,1±0,4	3,0±0,6	2,09±0,02	2,3±0.2	3,2±0.3	2,79±0,03
LaCl <sub>3</sub>	2,4±0,4	3,4±0,6	2,33±0,02	2,4±0.2	3,4±0.3	2,62±0,03

Таким образом, смещение кривых вязкости влево по мере увеличения валентности катиона, наблюдаемое в эксперименте (Рисунок III.4а), указывает на то, что в присутствии мультивалентных катионов рост мицелл и их разветвление происходят при более низкой концентрации соли. Основной причиной этого может быть более эффективное экранирование зарядов головок ПАВ в присутствии этих солей, так как они содержат большее количество отрицательных ионов СГ, противоположно заряженных по отношению к головкам ЭГАХ. Чтобы проверить это предположение, были построены зависимости вязкости от концентрации ионов СГ (Рисунок III.8). Видно, что в этих координатах восходящие ветви кривых для всех солей совпадают. Этот факт однозначно свидетельствует о том, что в этом диапазоне концентраций противоионы соли полностью определяют вязкость

раствора ПАВ, обеспечивая более плотную упаковку головок ПАВ и рост длины мицеллярных цепей в результате экранировки отталкивания одноименно заряженных головок.

В то же время максимумы и нисходящие ветви кривых вязкости различны для разных солей. Это указывает на то, что в этом диапазоне концентраций ко-ионы соли (К<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> и La<sup>3+</sup>) оказывают существенное влияние на вязкость. Эти результаты хорошо согласуются с недавними теоретическими работами С. Королевой и А. Викторова [89]. Согласно теории, влияние ко-ионов соли на рост мицелл в растворах ЭГАХ должно быть разным при низком и при высоком содержании соли. При низком содержании соли ко-ионы должны находиться далеко от мицелл из-за их сильного отталкивания от одноименно заряженных головок ПАВ и, следовательно, их эффект должен быть мал. В этом случае рост мицелл в первую очередь определяется противоионами соли. В то же время при высокой концентрации соли, обеспечивающей сильное экранирование электростатического отталкивания, влияние ко-ионов соли должно становиться более заметным, так как они могут подойти ближе к поверхности мицеллы.

Рассмотрим более подробно восходящую ветвь кривых, определяемую противоионами соли (Рисунок III.8а). В этой области за резким увеличением вязкости (режим I) следует ее умеренное увеличение (режим II) до достижения максимального значения. Менее выраженное увеличение вязкости может быть связано с началом разветвления мицеллярных цепей, протекающим одновременно с ростом мицелл в длину. Действительно, некоторые точки ветвления были нами обнаружены при помощи крио-ПЭМ в растворах с концентрацией соли из области II (Рисунок III.9). Отметим, что точки ветвления имеют 3 выходящих из них луча в отличие от перекрывающихся мицелл, образующих 4 луча в точке зацепления. Таким образом, данные крио-ПЭМ доказывают сосуществование в области II разветвленных и линейных червеобразных мицелл.



**Рисунок III.8.** Вязкость  $\eta_0$  0,6 вес.%-ных водных растворов ЭГАХ в зависимости от концентрации анионов СГ добавленных солей: КСІ ( $\blacktriangle$ ), CaCl<sub>2</sub> ( $\bigcirc$ ) и LaCl<sub>3</sub> ( $\blacksquare$ ) при 20,5 °C в двойных логарифмических (a) и в полулогарифмических координатах (б).

Величины наклонов  $k_I$  и  $k_{II}$  логарифмических зависимостей вязкости  $\eta_0$  от концентрации соли для режимов I и II, соответственно, представлены в Таблице III.2. Видно, что они практически не зависят от типа соли (KCl, CaCl<sub>2</sub> и LaCl<sub>3</sub>), что свидетельствует в пользу нашего предположения о том, что поведение системы на восходящей части кривой вязкости полностью

определяется противоионами соли и не зависит от типа и валентности ее коионов.



**Рисунок III.9.** Изображение червеобразных мицелл в 0,6 вес.%-ном водном растворе ЭГАХ, содержащем 0,2 М КСl, полученное методом крио-ПЭМ. Точки ветвления червеобразных мицелл обозначены стрелками.

**Таблица III.2.** Величины наклонов на графиках двойных логарифмических зависимостей вязкости  $\eta_0$  от концентрации соли для 0,6 вес.%-ных водных растворов ЭГАХ в различных режимах, обозначенных на Рисунке III.8.

Соль	k <sub>I</sub>	$k_{II}$	k <sub>III</sub>
KCl	10,6±0,8	3,3±0,1	-2,0±0,1
CaCl <sub>2</sub>	9,1±0,9	3,6±0,2	-2,0±0,2
LaCl <sub>3</sub>	10,1±0,4	3,6±0,5	-1,7±0,3

Рассмотрим теперь часть кривых вязкости, в которой наблюдается влияние ко-ионов соли (режим III). Эта часть включает в себя максимум и нисходящую ветвь, которые определяются поведением максимально длинных линейных мицелл и разветвленных мицелл, соответственно. Из Рисунка III.8а видно, что переход к режиму III происходит при концентрациях солей 0,22 M KCl, 0,13 M CaCl<sub>2</sub> и 0,08 M LaCl<sub>3</sub>. Эти концентрации соответствуют радиусам Дебая  $\kappa^{-1}$  0,65; 0,49 и 0,44 нм. Полученные величины  $\kappa^{-1}$  меньше, чем среднее расстояние между головками ЭГАХ в мицеллах (около 1 нм), что свидетельствует о том, что при этих условиях их электростатическое отталкивание, по существу, экранировано. Несколько более высокие значения  $\kappa^{-1}$  для KCl означают, что ко-ионы K<sup>+</sup> начинают влиять на реологические свойства, когда заряд мицелл меньше экранирован. Это может быть связано с более низким зарядом этих ионов.

В то же время из Рисунка III.86 видно, что в растворах с KCl максимальная вязкость ниже, чем в растворах с CaCl<sub>2</sub> и LaCl<sub>3</sub>. Это указывает на то, что в присутствии ко-ионов К<sup>+</sup> максимальная длина линейных червеобразных мицелл меньше. Согласно молекулярно-термодинамической теории [89], при высокой концентрации соли, когда электростатическое отталкивание слабое и не в состоянии удержать ко-ионы соли далеко от одноименно заряженной поверхности мицеллы, ко-ионы под действием дисперсионного притяжения могут попасть внутрь короны мицелл. Можно предположить, что в нашей системе, что среди трех ко-ионов (K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup>) ион калия может подойти ближе всего к мицелле из-за его меньшего заряда и, следовательно, более слабого отталкивания от поверхности мицеллы. В соответствии с теоретическими предсказаниями [89], ко-ион K<sup>+</sup> может даже находиться ближе к ядру мицеллы ЭГАХ, чем противоион Cl<sup>-</sup> (Рисунок специфическое расположение ионов К<sup>+</sup> увеличивает III.10). Такое эффективный заряд мицелл, способствуя их разрушению и, следовательно, уменьшению их средней контурной длины. Уменьшение максимальной длины мицелл ПАВ снижает максимальную вязкость растворов ЭГАХ в присутствии КСІ.

Рисунок III.8а показывает, что кривые вязкости в присутствии ко-ионов Ca<sup>2+</sup> и La<sup>3+</sup> очень близки друг к другу . Это может означать, что эти ко-ионы

локализованы далеко от одноименно заряженных мицелл из-за их высокого заряда и, следовательно, не влияют на реологические свойства растворов.



Рисунок III.10. Схематическое изображение распределения ко- и противоионов соли вокруг червеобразной мицеллы катионного ПАВ ЭГАХ в случае высокого содержания соли. Облако СГ (минусы) локализовано вокруг мицеллы. Когда электростатическое отталкивание сильно экранируется, часть ко-ионов К<sup>+</sup> способны проникать внутрь облака противоионов [89], располагаясь даже ближе к положительно заряженным головкам в короне мицеллы, чем противоионы СГ.

Из Таблицы III.2 следует, что наклоны спадающих ветвей графиков зависимости вязкости от концентрации соли совпадают в пределах погрешности измерений. Из этого следует, что, предположительно, ко-ионы  $K^+$  влияют, по большей мере, на максимальную длину мицелл, в то время как их вклад в процесс возникновения разветвлений значительно меньше. Наклон, определенный для спадающей ветви графика зависимости вязкости от концентрации соли КСІ меньше, чем представленный в литературе ( $\eta_0 \sim C_s^{-3.37}$ ) для системы ЭГАХ/КСІ при более высокой концентрации ПАВ (2,25 вес.%) [71]. Это означает, что наклон зависит от концентрации ПАВ: чем выше концентрация ПАВ, тем более резким оказывается падение вязкости, вызванное увеличением концентрации соли. Это наблюдение выглядит вполне логичным, если принять во внимание тот факт, что увеличение концентрации ПАВ способствует возникновению разветвлений [111]. Кроме

того, при более высокой концентрации ПАВ формируются мицеллы большей длины, и, следовательно, разветвления могут скользить вдоль более длинных участков основной цепи, что способствует релаксации напряжения в системе и уменьшению вязкости.

Следует отметить, что, несмотря на снижение вязкости, величина  $G_0$  практически не меняется (Рисунок III.4в). Это указывает на то, что количество зацеплений в системе при разветвлении остается прежним. Это согласуется с литературными данными о том, что растворы сверхразветвлённых сеток не демонстрируют вязкоупругий отклик [106]. Следовательно, точки ветвления не действуют в качестве эластически активных зацеплений и не вносят вклад в модуль упругости.

Ценная информация о поведении системы в режиме III может быть Коула-Коула, представляющих получена ИЗ анализа кривых собой зависимость мнимой части комплексного модуля упругости G'' от его вещественной части G'. Кривые Коула-Коула со значениями G' и G'',  $G^{\prime\prime}$   $(G^{\prime\prime}_{max})$ нормированными на максимальную величину [66] В низкочастотной области, представлены на Рисунке III.11 для различных концентраций KCl и LaCl<sub>3</sub>. На этих кривых идеальная полуокружность соответствует максвелловской вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации [39,47,87,112]. Видно, что все изученные системы с увеличением концентрации соли постепенно приближаются к максвелловским. Подобное поведение было ранее описано в литературе [35,44,54,63,66,113]. Оно объяснялось увеличением контурной длины мицелл, которое приводит к уменьшению времени жизни  $\tau_{h}$ , делая его меньше времени рептации  $\tau_{ren}$ :  $\tau_{h}$  $<< \tau_{ren}$ . Действительно, с увеличением длины мицелл их время рептации  $\tau_{ren}$ возрастает [46], в то время как время жизни  $\tau_{b}$  становится короче [44,72], так как в более длинных мицеллах существует больше мест, где может произойти разрыв. В результате за время рептации мицеллы разрываются и

рекомбинируют много раз, что приводит к усреднению релаксационных процессов в системе.

В противоположность наблюдениям в литературе, сделанным при концентрациях соли, соответствующим восходящей ветви вязкости на Рисунке III.8a [35,44,54,63,66,113], изучаемая система не демонстрирует максвелловское поведение даже при концентрациях соли, соответствующих максимумам вязкости (0,22 M KCl и 0,08 M LaCl<sub>3</sub>). Возможно, это связано с довольно низкой концентрацией ПАВ, использованной в работе, при которой невозможно образование достаточно длинных линейных мицелл. У полученных мицелл  $\tau_b$  намного больше  $\tau_{rep}$ :  $\tau_b \gg \tau_{rep}$ и, поэтому система обладает спектром времен релаксации.

Важно отметить. что исследуемая нами система продолжает приближаться к поведению максвелловской вязкоупругой жидкости даже при снижении вязкости в режиме III, когда происходит выраженное разветвление мицелл. Это указывает на то, что возникновение разветвлений сужает спектр времен релаксации, т.е. делает процессы разрыва и рекомбинации быстрее, чем процесс рептации. Ускорение процессов разрыва и рекомбинации может быть связано с очень коротким временем жизни точек ветвления [72,114]. В присутствии трехвалентной соли LaCl<sub>3</sub> система быстрее приближается к максвелловской, чем в присутствии одновалентной KCl (Рисунок III.11). Это, возможно, связано соли С тем. что мультивалентная соль инициирует более раннее образование разветвленных мицелл.

Таким образом, основное влияние на рост длины червеобразных мицелл оказывают противоины соли, которые экранируют отталкивание заряженных головок ПАВ на поверхности мицеллы. Так что восходящие ветви кривых зависимости вязкости от концентрации противоионов в системе для всех исследованных типов солей совпадают (Рисунок III.8б). В случае высокой концентрации соли, когда отталкивание головок ПАВ сильно экранировано и не может удержать эти ионы далеко от поверхности

одноименно заряженных мицелл (Рисунок III.12), влияние на реологические свойства начинают оказывать ко-ионы соли. Наиболее выраженный эффект вызывают ко-ионы наименьшего заряда ( $K^+$ ). Они могут ближе подойти к поверхности мицеллы, увеличивая ее эффективный заряд и, тем самым, препятствовуя ее росту. Вследствие этого максимальное значение вязкости в растворах ЭГАХ с мультивалеными солями CaCl<sub>2</sub> и LaCl<sub>3</sub> в 2,5 раза выше, чем в растворах с одновалентной солью KCl (Рисунок III.8б).



**Рисунок III.11.** Нормированные кривые Коула-Коула для 0,6 вес.%-ных водных растворов ЭГАХ при различных концентрациях добавленных солей KCl (a) и LaCl<sub>3</sub> (б), указанных на рисунке. Температура 20,5 °C.



Рисунок III.12. Схематическое изображение распределения ко- (плюсы) и противоионов (минусы) соли вокруг червеобразной мицеллы катионного ПАВ ЭГАХ. Облако противоинов Cl<sup>-</sup> локализовано вокруг мицеллы. При низкой концентрации соли ко-ионы находятся далеко от мицеллы. При высоком содержании соли, ко-ионы Ca<sup>2+</sup> находятся за облаком противоинов, а ко-ионы K<sup>+</sup> способны проникать внутрь облака противоинов.

# III.2. Червеобразные мицеллы анионного ПАВ с внедренным в них незаряженным линейным полимером

Вторая часть работы посвящена получению и экспериментальному изучению свойств и структуры комплексов, образованных червеобразными мицеллами анионного ПАВ олеата калия и макромолекулами незаряженного линейного полимера П4ВП.

Стоит отметить, что были проведены предварительные эксперименты, которые показали, что нерастворимый в воде полимер П4ВП может быть растворен в водной среде в присутствии червеобразных цепей как катионного ПАВ ЭГАХ, так и анионного ПАВ олеата калия. Поскольку количество растворенного полимера в присутствии анионного ПАВ оказалось выше, именно оно было выбрано для данной части работы.

#### III.2.1. Фазовое поведение системы ПАВ-полимер

С целью определения условий образования гомогенных нерасслаивающихся систем были получены фазовые диаграммы ПАВ/полимер для П4ВП двух молекулярных масс (Рисунок III.14). Эксперименты проводили при фиксированной концентрации **KC**1 низкомолекулярной соли (0,8)M). При всех исследованных концентрациях олеат калия (от 0,016 до 0,094 М) в отсутствие полимера образует длинные цилиндрические мицеллы [9,37,66,115]. Что касается полимера П4ВП (в отсутствие ПАВ), то он не растворяется в воде при щелочных рН [116]. В присутствии же олеата калия, П4ВП приобретает растворимость в водной среде. Из фазовой диаграммы видно, что чем выше количество полимера в системе, тем больше концентрация ΠAB. необходимая для его растворения. Когда количество ПАВ недостаточно для макромолекул, солюбилизации всех происходит разделение фаз С образованием твердого осадка.

Для определения состава фаз были приготовлены растворы полимеров П4ВП-77 и П4ВП-228 разной концентрации в 0,047 М растворе олеата калия в присутствии 0,8 M KCl. В расслоенных образцах супернатант отделяли от Затем предварительно высушенные осадка. супернатант И осадок исследовали с помощью элементного анализа. Согласно данным анализа, осадок представляет собой чистый полимер (без ПАВ). Это означает, что при П4ВП избыточные макромолекулы высокой концентрации полимера выпадают в осадок. Супернатант, в свою очередь, представляет собой гомогенный раствор комплексов ПАВ-полимер, насыщенных П4ВП.



Рисунок III.14. Фазовая диаграмма олеат калия/П4ВП-228 (красные символы). Растворитель: 0,8 М водный раствор KCl, pH=11. Закрашенные круги отвечают гомогенным растворам; полу-закрашенные круги соответствуют растворам с фазовым разделением; сплошная линия показывает границу начала фазового разделения. Черная пунктирная линия показывает границу начала фазового разделения растворов олеата калия с полимером меньшей молекулярной массы П4ВП-77.

В случае более короткого полимера П4ВП-77 раствор ПАВ, насыщенный полимером, содержит 0,9 молекулы олеата калия в расчете на одно мономерное звено П4ВП. Для П4ВП-228 это соотношение равно 2,6 (Рисунок III.14). Таким образом, в случае полимера большей длины требуется большее количество ПАВ в расчете на звено П4ВП, чтобы обеспечить его растворимость. Меньшую растворимость полимеров с большей молекулярной массой ранее наблюдали во множестве систем [117,118]. Подобное поведение объясняли меньшим выигрышем в трансляционной энтропии при растворении макромолекул большей длины.

Таким образом, можно полагать, что после добавления П4ВП в раствор олеата калия полимер солюбилизируется внутри существующих в растворе цилиндрических мицелл ПАВ. Мицеллы обеспечивают энергетически выгодное окружение нерастворимых в водной среде макромолекул. Кроме того, в мицелле полимер имеет большую конформационную свободу по

сравнению с полимером в осадке, что обеспечивает выигрыш в энтропии. Солюбилизация полимера выгодна и для мицелл, так как полимер уменьшает контакт их гидрофобного ядра с водой и экранирует электростатическое отталкивание между одноименно заряженными головками молекул ПАВ на поверхности мицеллы.

#### III.2.2. Форма и структура комплексов ПАВ-полимер

#### III.2.2.1. Образование комплекса ПАВ/полимер

Образование комплексов ПАВ-полимер исследовано методом УФвидимой спектроскопии. На Рисунке III.15а изображены спектры поглощения П4ВП-77 в 0,047 М водном растворе червеобразных мицелл олеата калия. Максимум на длине волны 256 нм близок к характеристической линии поглощения пиридинового кольца на 254 нм [105], соответствующей  $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу [119]. С увеличением концентрации полимера оптическая плотность в максимуме спектра увеличивается.



**Рисунок III.15.** а) УФ-спектры поглощения 0,047 М растворов олеата калия с различными концентрациями добавленного П4ВП-77: 0,48·10<sup>-3</sup> осново-моль/л ( $\Delta$ ), 0,95·10<sup>-3</sup> осново-моль/л ( $\bigcirc$ ), 1,42·10<sup>-3</sup> осново-моль/л ( $\square$ ), 1,9·10<sup>-3</sup> осново-моль/л ( $\stackrel{\leftarrow}{\sim}$ ). Пунктирная линия соответствует длине волны максимума поглощения; б) Оптическая плотность в максимуме спектра поглощения в зависимости от концентрации П4ВП-77 в 0,047 М растворе олеата калия. Растворитель: 0,8 М водный раствор KCl, pH=11.

График оптической зависимости плотности максимуме В OT концентрации П4ВП показан на Рисунке III.15б. Он представляет собой прямую линию, выходящую из начала координат, из угла наклона которой был определен коэффициент экстинкции. Он составил ( $1432 \pm 6$ ) л/(моль см). Полученные данные указывают, что П4ВП-77 растворяется в водном червеобразных растворе мицелл олеата калия И имеет схожее микроокружение независимо от соотношения ПАВ/полимер растворе.

#### III.2.2.2. Локализация П4ВП внутри комплекса ПАВ-полимер

Для получения информации о положении макромолекул полимера внутри комплексов ПАВ-полимер использовали метод <sup>1</sup>Н ЯМР. На Рисунке представлены ЯМР-спектры П4ВП-77 и П4ВП-228 в составе III.16 комплексов с олеатом калия в  $D_2O$ , а также спектр 4-метилпиридина (модели мономерного звена П4ВП, растворимого в воде) в D<sub>2</sub>O. Из рисунка видно, что пики протонов пиридинового кольца П4ВП смещены в область более сильных полей по сравнению с наблюдаемыми для 4-метилпиридина, растворенного в D<sub>2</sub>O. Это позволяет сделать вывод о том, что пиридиновое кольцо П4ВП в комплексе с олеатом калия находится не в контакте с водой, а в гидрофобном микроокружении. Например, П4ВП в дейтерированном ДМСО имеет полосу ЯМР сигнала β-протонов при 6,58 м.д. (Рисунок III.17), что близко к соответствующему сигналу от П4ВП в комплексе ПАВполимер. Заметим, что различие в химическом сдвиге α-протонов П4ВП в комплексе с олеатом калия и 4-метилпиридина в D<sub>2</sub>O значительно менее выражено, чем в случае β-протонов, расположенных ближе к основной цепи полимера (Рисунок III.16, Таблица III.3). Это указывает на то, что пиридиновое кольцо П4ВП в комплексе ПАВ-полимер локализовано на границе между гидрофобным ядром мицеллы и ее гидрофильной короной, при этом атом азота в кольце ориентирован в сторону воды. Этот результат совпадает с данными атомистического компьютерного моделирования

системы П4ВП/олеат калия в присутствии KCl, полученными в группе проф. Е.Е. Дормидонтовой в Университете Коннектикута в США (Рисунок III.18) [115].



Рисунок III.16 <sup>1</sup>Н ЯМР спектры в диапазоне 5,7-8,5 м.д. для а) раствора 0,054 осново-моль/л П4ВП-77 в присутствии 0,047 М олеата калия и 0,067 М КСІ в  $D_2O$ ; б) раствора 0,019 осново-моль/л П4ВП-228 в присутствии 0,047 М олеата калия и 0,067 М КСІ в  $D_2O$ ; в) раствора 0,019 М 4-метилпиридина в  $D_2O$  при 22°С. Отнесение сигналов выполнено на основе литературных данных [119].

Из Рисунка III.16 и Таблицы III.3 также следует, что длина цепи полимера влияет на положение сигнала как α-, так и β-протонов. При

увеличении длины цепи П4ВП наблюдается более значительный химический сдвиг в область более сильных полей, указывающий на более гидрофобное микроокружение пиридинового кольца П4ВП-228 в комплексе с ПАВ. Это может быть объяснено более плотной упаковкой молекул ПАВ в короне комплекса и меньшим контактом макромолекулы П4ВП-228 с водой. Этот результат хорошо согласуется с данными элементного анализа, которые показывают, что в насыщенном комплексе ПАВ-П4ВП-228 на одно звено полимера приходится почти в 3 раза больше молекул олеата калия, чем в комплексе с более коротким полимером П4ВП-77.



**Рисунок III.17.** <sup>1</sup>Н ЯМР спектр в диапазоне 5,7-8,5 м.д. для раствора П4ВП-228 концентрации 0,019 осново-моль/л в дейтерированном ДМСО при 22°С.

**Таблица III.3.** Величины химического сдвига протонов пиридинового кольца в <sup>1</sup>Н ЯМР спектрах 4-метилпиридина в  $D_2O$  и П4ВП различных молекулярных масс в растворе олеата калия при 22°С.

		Химический сдвиг, м.д.		
Вещество	Растворитель	<b>α-протоны</b> (-CH <sub>2</sub> -N)	$\beta$ -протоны (-CH <sub>2</sub> -C-N)	
4-метилпиридин	D <sub>2</sub> O	8,41; 8,39	7,28; 7,27	
	0,047 М олеат калия/		<i>(</i> <b>)</b> <i>(</i>	
114B11-77	0,067 M KCl/ D <sub>2</sub> O	8,12; 7,89; 7,76	6,36	
	0,047 М олеат калия/		<. <b>2</b> 0	
114B11-228	0,067 M KCl/ D <sub>2</sub> O	8,03; 7,82; 7,70	6,30	



Рисунок III.18. а) Результаты атомистического компьютерного моделирования червеобразной мицеллы ПАВ олеата калия со встроенной макромолекулой П4ВП из 60 звеньев в 0,8 М водном растворе KCl. Макромолекула П4ВП изображена синим цветом, гидрофобные хвосты ПАВ – оливковым, атомы кислорода в головках ПАВ – красным. Молекулы воды, взаимодействующие с П4ВП, изображены на врезке розовым. Молекулы воды и ионы соли не показаны для удобства. б) Расположение молекул олеата калия и воды вблизи макромолекулы П4ВП в увеличенном масштабе. в) Цепь П4ВП, локализованная вблизи поверхности червеобразной мицеллы олеата калия. Результаты получены X. Шарма и Е.Е. Дормидонтовой [115].

Отметим, что линии П4ВП в комплексе ПАВ-полимер (Рисунки III.16а и III.16б) значительно уширены по сравнению с пиками П4ВП,

растворенного в дейтерированном ДМСО (Рисунок III.17), что указывает на уменьшение подвижности полимерных цепей, солюбилизированных в мицеллах олеата калия. Подобное поведение наблюдали ранее для сополимера метилметакрилата и стиролсульфоната натрия, связанного с червеобразными мицеллами ЦТАБ [26]. Из Рисунка III.16 также видно, что уширение пиков более значительно у полимера с большей молекулярной массой, что указывает на его меньшую подвижность.

На Рисунке III.19 показана область ЯМР-спектра, содержащая линии олеата калия. Сопоставление спектров, полученных в присутствии и в П4ВП что внедренный полимер отсутствие показывает, оказывает максимальное влияние на линии двух метиленовых групп (16 и 17), наиболее близко расположенных к головке молекулы олеата калия. Они значительно уширены и смещены в область сильного поля. Это может быть обусловлено частичной дегидратацией этих групп, вызванной добавлением полимера. Подобный эффект наблюдали в литературе для других комплексов ПАВполимер [120,121]. Наиболее сильное влияние полимера на метиленовые группы, примыкающие к гидрофильной головке ПАВ, свидетельствует о локализации макромолекул П4ВП на границе между гидрофобным ядром и гидрофильной оболочкой мицелл, согласуется с что результатами компьютерного моделирования [115]. Полученный результат представляется вполне логичным, так как П4ВП не растворяется ни в воде, ни в алканах, составляющих ядро мицеллы.

Таким образом, данные <sup>1</sup>Н ЯМР спектроскопии показывают, что П4ВП, солюбилизированный мицеллами олеата калия, локализован, преимущественно, на границе между гидрофильными головками и гидрофобным ядром мицелл ПАВ.



**Рисунок III.19.** <sup>1</sup>Н ЯМР спектры в диапазоне 0,25-5,7 м.д. для 0,047 М раствора олеата калия а) в присутствии 0,019 осново-моль/л П4ВП-228 и б) в отсутствие П4ВП-228. Растворитель: 0,067 М раствор КСl в D<sub>2</sub>O.

## III.2.2.3. Размер и агрегационное число комплексов ПАВ-полимер, насыщенных П4ВП

Растворы насыщенных комплексов были исследованы методом ДРС. На Рисунке III.20 представлены автокорреляционная функция интенсивности  $g^{(2)}(q,t)$  и функция распределения времен релаксации A(t) для мицелл, насыщенных П4ВП-77. Видно, что растворы характеризуются только одной релаксационной модой.

Зависимость скорости релаксации  $\Gamma$  от квадрата вектора рассеяния  $q^2$  представлена на Рисунке III.21. Она представляет собой прямую линию, что говорит о диффузионном характере релаксационной моды. Из наклона графика  $\Gamma(q^2)$  был определен коэффициент диффузии объектов в системе D=(2,1 ± 0,1) 10<sup>-11</sup> м<sup>2</sup> /с, что, согласно соотношению Эйнштейна-Стокса (формула II.13), соответствует среднему гидродинамическому радиусу сферических объектов R<sub>h</sub>, равному (10,4 ± 0,4) нм. Отметим, что средний

гидродинамический радиус клубков П4ВП-77 в этаноле равен (8,9±0,5) нм (Рисунок III.22).



Рисунок III.20. Автокорреляционная функция интенсивности рассеяния на угле  $\theta = 90^{\circ}$  ( $\bigcirc$ ) и функция распределения времен релаксации ( $\blacksquare$ ) комплексов ПАВ – полимер в 0,047 М растворе олеата калия, насыщенном П4ВП-77 (концентрация П4ВП-77 - 0,054 осново-моль/л). Растворитель: 0,8 М водный раствор KCl, pH=11.



**Рисунок III.21.** Зависимость скорости релаксации Г насыщенного комплекса ПАВ-полимер в растворе, содержащем 0,047 М олеата калия и 0,054 осново-моль/л П4ВП-77. Растворитель: 0,8 М водный раствор KCl, pH=11.

Наличие единственной диффузионной моды свидетельствует о том, что в растворе ПАВ, насыщенном П4ВП-77, присутствуют комплексы ПАВполимер преимущественно одного размера. Эта система была в дальнейшем использована для детального изучения структуры комплексов.



Рисунок III.22. Распределение гидродинамических радиусов клубков макромолекул П4ВП-77 в этаноле (○) и насыщенных комплексов ПАВполимер (■) в водном растворе, содержащем 0,047 М олеата калия и 0,8 М КСІ. Концентрация П4ВП-77 в обоих случаях - 0,054 осново-моль/л.

Для определения средней молекулярной массы насыщенного комплекса ПАВ-полимер применяли метод СРС. Поскольку, согласно результатам ДРС, комплексы имеют малый размер ( $R_h < \lambda/20$ ), то ни их радиус инерции  $R_g$ , ни форм-фактор  $P(\theta)$  не могут быть определены из результатов светорассеяния [101]. Зависимость КС/R при угле рассеяния 90° от концентрации насыщенных комплексов ПАВ-П4ВП-77 представлена на Рисунке III.23. Из этих данных с использованием формулы II.21 было получено значение средневесовой молекулярной массы комплексов -  $M_w = (260\pm20)\cdot10^3$  г/моль. Принимая во внимание то, что в насыщенном комплексе ПАВ-П4ВП-77, по данным элементного анализа, на 1 мономерное звено П4ВП-77 приходится 0,9 молекул ПАВ, можно получить, что в каждом комплексе содержится в среднем 1,5 макромолекулы П4ВП-77. Значение второго вириального

коэффициента A<sub>2</sub>, также полученное из выражения II.21, равно (1,4±0,1)·10<sup>-4</sup> см<sup>3</sup>·моль/г<sup>2</sup>, что соответствует условиям хорошего растворителя для комплексов.



**Рисунок III.23.** Зависимость величины КС/R при угле рассеяния 90° от концентрации комплексов олеат калия-полимер, насыщенных П4ВП-77. Растворитель: 0,8 М водный раствор KCl, pH=11.

Для изучения формы и структуры мицелл в составе комплекса ПАВполимер использовали метод МУРН с вариацией контраста. Растворителем служила смесь H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O с соотношением объемных долей - 37/63, которая имела такую же плотность рассеяния, как П4ВП. В этих условиях вклад в рассеяние вносило только ПАВ. Из Рисунка III.24 видно, что кривые рассеяния от мицелл ПАВ в области малых значений векторов рассеяния Q как в присутствии, так и в отсутствие полимера описываются зависимостью *I* ~  $Q^{-1}$ , что указывает на цилиндрическую форму мицелл [6,36,99,122].



Рисунок III.24. Кривые МУРН для 0,047 М растворов олеата калия без полимера ( $\Delta$ ); насыщенных П4ВП-77 ( $\blacksquare$ ) (концентрация полимера 0,054 осново-моль/л) и насыщенных П4ВП-228 ( $\bullet$ ) (концентрация полимера 0,019 осново-моль/л). Данные для раствора без полимера приведены в абсолютной шкале, кривые рассеяния растворов с П4ВП-77 и П4ВП-228 смещены на 10 и 100 единиц, соответственно. Использован растворитель с плотностью рассеяния, равной плотности рассеяния полимера: 0,8 М раствор KCl в смеси D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O=37/63 (об/об), pH=11. Сплошная линия показывает наклон зависимости I ~ Q<sup>-1</sup>.

#### III.2.2.4. ПАВ в составе насыщенных комплексов ПАВ-полимер

Чтобы охарактеризовать локальную структуру червеобразных мицелл олеата калия с внедренным П4ВП, были определены радиус инерции  $R_g$ мицелл относительно оси, проходящей через центр поперечного сечения цилиндра, и масса ПАВ  $M_L$ , приходящегося на единицу длины мицеллы. Для этого были построены зависимости  $\ln(IQ)$  от  $Q^2$  для мицелл с различным количеством внедренного П4ВП:

$$\ln (IQ) = \ln (\frac{\pi c M_L (\Delta \rho)^2}{N_a \rho_B^2}) - \frac{R_g^2 Q^2}{2}$$
(III.4)

где *с* – концентрация олеата калия,  $\rho_B$  - плотность олеата калия,  $\Delta \rho = \rho_{OK} - \rho_{D_2 O/H_2 O}$  - разность плотностей рассеяния олеата калия и растворителя.



**Рисунок III.25.** Зависимости ln(IQ) от  $Q^2$  для мицелл олеата калия в отсутствие полимера ( $\Delta$ ) и для комплексов ПАВ-полимер, насыщенных П4ВП-77 ( $\blacksquare$ ) и П4ВП-228 ( $\bigcirc$ ). Концентрация олеата калия - 0,047 М; концентрация П4ВП-77 - 0,054 осново-моль/л; концентрация П4ВП-228 - 0,019 осново-моль/л. Угловые коэффициенты k и свободные члены b линейных аппроксимаций y=kx+b полученных зависимостей приведены в таблице. Зависимости получены из кривых МУРН в растворителе с плотностью рассеяния, равной плотности рассеяния П4ВП: 0,8 М раствор KCl в смеси  $D_2O/H_2O=37/63$  об/об, pH=11.

Из углового коэффициента и свободного члена построенных прямых были определены величины  $R_g$  и  $M_L$ , согласно формуле III.4. Значения радиуса поперечного сечения червеобразных мицелл  $R_c$  были получены из величин  $R_g$ , с использованием соотношения  $R_c = \sqrt{2}R_g$  [37,110]. Полученные величины  $R_c$  и  $M_L$  для комплексов ПАВ-П4ВП-77 и ПАВ-П4ВП-228 в зависимости от концентрации внедренного П4ВП представлены на Рисунке III.26. Из рисунка видно, что радиус червеобразных мицелл  $R_c$ , независимо от молекулярной массы и концентрации внедренного полимера, остается равным  $\approx 20$  Å, что близко к длине алкильного хвоста молекулы олеата калия [37]. Такую же величину  $R_c \approx 20$  Å наблюдали в экспериментах по компьютерному моделированию червеобразных мицелл олеата калия с внедренным П4ВП-77 [115].



**Рисунок III.26.** Значения а) радиуса поперечного сечения  $R_c$  и б) массы на единицу длины  $M_L$  червеобразных мицелл в 0,047 M растворах олеата калия, содержащих П4ВП-77 ( $\blacksquare$ ) и П4ВП-228 ( $\bigcirc$ ). Пунктиром отмечены величины  $R_c$  и  $M_L$  для червеобразных мицелл в отсутствие полимера. Данные получены из кривых МУРН в растворителе с плотностью рассеяния, равной плотности рассеяния П4ВП: 0,8 M раствор KCl в смеси  $D_2O/H_2O=37/63$ об/об, pH=11.

Что касается значения  $M_L$  комплексов ПАВ-полимер, то оно медленно уменьшается с увеличением количества внедренного полимера (Рисунок III.26б) и достигает своего наименьшего значения - 7,3·10<sup>-14</sup> г/см в случае насыщенных коротким полимером П4ВП-77 мицелл. Это значение на 25% меньше, чем в мицеллах олеата калия в отсутствие полимера - 9,6·10<sup>-14</sup> г/см. В мицеллах, насыщенных длинным полимером П4ВП-228, уменьшение  $M_L$  менее значительно. Это объясняется тем, что в насыщенном комплексе ПАВполимер содержание П4ВП-228 достаточно низкое (только 0,4 осново-моль П4ВП-228 на 1 моль олеата калия) по сравнению с содержанием П4ВП-77 в аналогичном комплексе (1,2 осново-моль П4ВП-77 на 1 моль олеата калия). Уменьшение  $M_L$  при увеличении количества солюбилизированного полимера указывает на более рыхлую упаковку молекул ПАВ в комплексе ПАВполимер по сравнению с исходнвми червеобразнвми мицеллами олеата калия.

Таким образом, динамическим и статическим рассеянием видимого света было показано, что комплексы ПАВ-полимер, насыщенные П4ВП, представляют собой объекты одного размера, в каждом из которых содержится 1-2 молекулы полимера. Методом МУРН с вариацией контраста было найдено, что мицеллы в комплексах ПАВ-полимер сохраняют свою цилиндрическую форму с радиусом поперечного сечения, равным радиусу червеобразных мицелл олеата калия в отсутствие полимера, но имеют более разреженную упаковку молекул ПАВ из-за находящегося внутри полимера.

#### III.2.2.5. Макромолекулы полимера в насыщенных комплексах ПАВ-полимер

Для получения информации о свойствах полимера в насыщенных комплексах ПАВ-полимер методом МУРН использовали растворитель, плотность рассеяния которого равнялась плотности рассеяния молекул олеата калия. Этот растворитель представлял собой 0,8 М раствор КСІ в смеси H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O с соотношением объемных долей 10/90. Кривые МУРН I(Q)в двойном логарифмическом масштабе, полученные в этом растворителе, приведены на Рисунке III.27. На кривых наблюдаются два степенных наклона с показателями  $k_1$  и  $k_2$ , характерными для рассеяния от полимерного клубка (в области низких Q) и от более мелких сегментов (в области высоких Q) [123]. Значения  $k_1$  и  $k_2$  приведены в Таблице III.3. Наклон  $k_2$  в области высоких Q близок к -1, что характерно для рассеяния от жестких стержней [123]. В этом диапазоне Q рассеяние происходит от прямолинейных сегментов полимерной цепи. Наклон  $k_1$  в области низких Q как для П4ВП-77, так и для П4ВП-228, близок к -2, что указывает на рассеяние от гауссового клубка полимера [101,124]. Таким образом, в насыщенных комплексах с ПАВ цепи П4ВП-77 и П4ВП-228 находятся близко к  $\theta$ -условиям.



Рисунок III.27. Кривые рассеяния для комплексов ПАВ-полимер, насыщенных П4ВП-77 (а) и П4ВП-228 (б). Концентрация олеата калия -0,047 М; концентрация П4ВП-77 - 0,054 осново-моль/л; концентрация П4ВП-228 - 0,019 осново-моль/л. Используется растворитель с плотностью рассеяния, равной плотности рассеяния молекул олеата калия: 0,8 М раствор KCl в смеси  $D_2O/H_2O=10/90$ , pH=11. Сплошные линии показывают степенные зависимости в области низких ( $k_1$ ) и высоких ( $k_2$ ) значений векторов рассеяния Q.

**Таблица III.3.** Значения показателей степенных законов зависимости интенсивности рассеяния I от вектора рассеяния Q в области низких  $(k_1)$  и высоких  $(k_2)$  Q и персистентной длины  $l_p$  полимера в растворе червеобразных мицелл олеата калия, насыщенного П4ВП-77 и П4ВП-228. Концентрация олеата калия: 0.047 М. Растворитель: 0,8 М раствор KCl в смеси  $D_2O/H_2O=10/90$  при pH=11

Полимер	$k_{I}$	$k_2$	Вектор рассеяния	Персистентная
	(в области низких Q)	(в области высоких Q)	$Q^*$ ,Å <sup>-1</sup>	длина $l_p$ , нм
П4ВП-77	-2,1±0,1	-1,0±0,2	0,06±0,01	3,2±0,7
П4ВП-228	-1,9±0,1	-1,1±0,1	0,06±0,02	3,2±0,9

Вектор рассеяния  $Q^*$ , при котором происходит переход от первого наклона ко второму, связан с персистентной длиной полимера соотношением [99,123,125]:

$$l_p = \frac{6}{\pi Q^*} \tag{III.5}$$

Для более точного определения величины  $Q^*$  данные были представлены в координатах  $IQ^2(Q)$  (график Кратки) [99] (Рисунок III.28). Величина  $Q^*$  на графике Кратки соответствует вектору рассеяния, при котором происходит отклонение от горизонтальной прямой, соответствующей рассеянию от идеального гауссового клубка [99]. Полученные значения  $Q^*$  для комплексов, насыщенных П4ВП-77 и П4ВП-228, приведены в Таблице III.3. Там же представлены значения персистентной длины полимера  $l_p$  в составе комплексов, вычисленные по формуле III.5.

График Кратки для раствора свободных макромолекул П4ВП (не включенных в комплекс с ПАВ) в дейтерированном ДМСО представлен на Рисунке III.29. Величину  $Q^*$  в этом случае определяли по абсциссе точки, при которой происходил переход графика в прямую линию, выходящую из начала координат, с наклоном, равным 1, соответствующим режиму

рассеяния от прямолинейных сегментов полимера [126]. Полученное значение  $Q^*$  равнялось (0,023±0,06) Å<sup>-1</sup>. Далее по формуле III.5 определяли персистентную длину  $l_p$  свободного П4ВП. Она оказалась равной (0,8±0,2) нм.



Рисунок III.28. Графики Кратки для 0,047 М растворов олеата калия, насыщенных а) П4ВП-77 (концентрация полимера 0,054 основомоль/л) и б) П4ВП-228 (концентрация полимера 0,019 осново-моль/л). Данные получены в растворителе с плотностью рассеяния, равной плотности рассеяния, молекул олеата калия: 0,8 М раствор КСІ в смеси D<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O 10/90 (об/об), pH=11. Q\* соответствует переходу между режимами рассеяния от полимерного клубка в целом и от его отдельных прямолинейных сегментов.



**Рисунок III.29.** Зависимость  $IQ^2(Q)$  для раствора П4ВП-77 в дейтерированном ДМСО. Концентрация П4ВП-77 – 0,057 основомоль/л. Q\* соответствует переходу между режимами рассеяния от целого клубка и от отдельных прямолинейных сегментов полимера.

Таким образом, методом МУРН было обнаружено, что в составе комплекса ПАВ-полимер персистентная длина полимера в 4 раза больше, чем в свободном состоянии. Это хорошо согласуется с результатами компьютерного моделирования по определению персистентной длины П4ВП, солюбизированного мицеллами олеата калия, и П4ВП, растворенного в этаноле [115].

Увеличение персистентной длины полимера при взаимодействии с молекулами ПАВ ранее наблюдали для комплексов ПАВ-полимер, в которых макромолекулы частично сульфированного полистирола были внедрены в червеобразные мицеллы из катионного ПАВ ЦТАБ [22]. Полимер в этих комплексах был локализован в оболочке мицелл. Наблюдаемое нами увеличение жесткости П4ВП внутри мицелл олеата калия также может быть объяснено ограничением теплового движения макромолекул из-за их унахождения в ограниченном объеме мицелл, как в случае комплексов ЦТАБ – частично сульфированный полистирол [22].

Используя величины  $l_p$  П4ВП в составе комплекса из Таблицы III.3, были вычислены значения среднеквадратичного расстояния между концами макромолекул полимера в мицеллах  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ , используя следующую формулу [127]:

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = \left(2L_0 l_p\right)^{1/2}$$
 (III.6)

где  $L_0$  – контурная длина цепей полимера. Вычисленные значения  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  для П4ВП-77 и П4ВП-228 в комплексах ПАВ-полимер составили 34 нм и 60 нм, соответственно. Это в 2 раза больше, чем в этаноле (17 нм и 34 нм, соответсвенно). Таким образом, полимер в составе комплекса имеет более вытянутую конформацию, чем в свободном состоянии. Подобное увеличение размеров клубка П4ВП-77 (≈1,5 раза) внутри червеобразных мицелл олеата калия также наблюдалось в экспериментах по компьютерному моделированию [115].

Таким образом, в исследуемом комплексе ПАВ-полимер макромолекулы П4ВП имеют конформацию вытянутого клубка из-за увеличения жесткости макромолекул, находящихся в ограниченном пространстве внутри мицелл.

#### III.2.2.6. Визуализация комплексов ПАВ-полимер

Насыщенные комплексы ПАВ-полимер были визуализированы методом крио-ПЭМ. Типичные изображения представлены на Рисунке III.30. Видно, что комплексы представляют собой червеобразные цепи. Это согласуется с данными МУРН, приведенными выше. Следует отметить, что молекулы полимера на изображениях не видны из-за низкого контраста [128], поэтому цепи, наблюдаемые на микрофотографиях, – это мицеллы ПАВ.


Рисунок III.30. Изображения червеобразных мицелл в 0,047 М растворе олеата калия а) без П4ВП; б) насыщенном П4ВП-77 (концентрация полимера 0,054 осново-моль/л) и в) насыщенном П4ВП-228 (концентрация полимера 0,019 осново-моль/л). Растворитель: 0,8 М водный раствор KCl при pH=11. Стрелки указывают на петли, овалами выделены разветвленные червеобразные мицеллы. Изображения получены А.С. Ореховым в НИЦ «Курчатовский институт». Таким образом, мицеллы ПАВ при солюбилизации полимера сохраняют червеобразную форму. Но мицеллы с внедренным полимером (Рисунок III.306, в) отличаются от мицелл в растворе ПАВ без полимера (Рисунок III.30а). Во-первых, можно заметить, что мицеллы с полимером короче. Это особенно хорошо видно из микрофотографиях, полученных с очень тонкого слоя образца (Рисунок III.31). На изображении мицелл без полимера (Рисунок III.316) нельзя увидеть мицеллу от начала до конца, поэтому можно полагать, что длина мицелл не менее 1 мкм. В то же время средняя длина мицелл с внедренным полимером (Рисунок III.31а) составляет всего около 80 нм. Такое существенное уменьшение длины мицелл можно объяснить большой вероятностью их разрыва на границе участков мицелл, в которых находится полимер, так как в этом случае образующиеся торцевые полусферические части мицелл будут энергетически более выгодны, поскольку содержащийся в них фрагмент цепи полимера будет уменьшать контакт гидрофобных хвостов молекул ПАВ с водой.

Второе отличие мицеллярных цепей в присутствии и в отсутствие П4ВП заключается в том, что мицеллы без полимера (Рисунок III.30a), в основном, линейны. a мицеллы с полимером содержат множество петель И разветвлений (некоторые из них выделены стрелками и овалами на Рисунках Ш.30б, Возможность образования в). петель И разветвлений при солюбилизации полимера мицеллами ПАВ была подтверждена результатами компьютерного моделирования (Рисунок III.32a), проведенного X. Шарма и Е.Е.Дормидонтовой [115]. В частности, показано, что, если полимер начинает взаимодействовать с двумя соседними мицеллами, то для уменьшения контакта с водой, он способен притянуть эти мицеллы друг к другу с последующим образованием петли. Еще один возможный механизм образования петли может быть связан с разрывом мицеллы вблизи области, содержащей полимер, и рекомбинацией образованного конца с другим фрагментом мицеллы.

Что касается возникновения разветвлений при внедрении полимера, то оно может быть связано с меньшей плотностью упаковки молекул ПАВ в участке мицеллы, содержащем полимер, что делает выгодным встраивание в эту область торцевой части другой мицеллы (Рисунок III.32б).



**Рисунок III.31.** Изображения крио-ПЭМ, полученные с тонкого слоя на краю образца комплексов ПАВ-полимер в 0,047 М растворе олеата калия, а) насыщенного П4ВП-77 (концентрация полимера 0,054 осново-моль/л) и б) в отсутствие П4ВП-77. Растворитель: 0,8 М водный раствор KCl, pH=11. Тонкими и толстыми стрелками показаны разветвления u петли, Изображения A.C.соответственно. получены Ореховым НИЦ в «Курчатовский институт».

Таким образом, согласно данным МУРН и крио-ПЭМ, полимер не нарушает цилиндрическую форму мицеллярных цепей, но вызывает образование петель или разветвлений.

В следующей главе будет изучено изменение реологических свойств сетки червеобразных мицелл по мере увеличения доли полимера в системе.



Рисунок III.32. Результаты компьютерного моделирования, показывающие формирование а) петель и б) разветвлений в червеобразных мицеллах олеата калия под воздействием внедренного П4ВП. Растворитель: 0,8 M раствор KCl. П4ВП изображен голубым цветом, молекулы олеата калия коричневым и красным. Данные получены X. Шарма и Е.Е. Дормидонтовой [115].

### III.3. Реологические свойства червеобразных мицелл анионного ПАВ с внедренным в них полимером

В третьей части работы были изучены реологические свойства комплексов ПАВ-полимер, образованных червеобразными мицеллами анионного ПАВ олеата калия с внедренным незаряженным линейным полимером П4ВП.

# III.3.1. Влияние концентрации солюбилизированного П4ВП на реологические свойства

В качестве исходного раствора для исследования влияния П4ВП на реологические свойства ПАВ был использован раствор олеата калия, содержащий 0,047 М ПАВ и 0,8 М КСІ. Этот раствор обладает ярко выраженными вязкоупругими свойствами, обусловленными наличием сетки переплетенных мицеллярных цепей. Вязкость раствора (60 Па·с) на 4,5 порядка выше, чем вязкость воды (0,001 Па·с) (Рисунок III.33), а модуль

накоплений на плато достигает 8 Па (Рисунок III.34). Реологические свойства этого раствора могут быть аппроксимированы простой моделью Максвелла вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации [50], о чем свидетельствует близкая к полуокружности форма кривой Коула-Коула (Рисунок II.35).



Рисунок III.33. а) Кривые течения 0,047 М растворов олеата калия при разной концентрации внедренного П4ВП-77: 0 осново-моль/л ( $\bigcirc$ ), 0,0015 осново-моль/л ( $\bigcirc$ ), 0,0038 осново-моль/л ( $\blacktriangle$ ), 0,006 осново-моль/л ( $\diamondsuit$ ), 0,011 осново-моль/л ( $\bigcirc$ ). б) Кривые течения 0,047 М растворов олеата калия при разной концентрации внедренного П4ВП-228: 0 осново-моль/л ( $\square$ ), 0,0008 осново-моль/л ( $\bigstar$ ), 0,0023 осново-моль/л ( $\diamondsuit$ ), 0,019 осново-моль/л ( $\blacklozenge$ ). Растворитель: 0,8 М водный раствор KCl, pH=11.



Рисунок III.34. Частотные зависимости модуля накоплений G'(закрашенные символы) и модуля потерь G'' (пустые символы) для 0,047 M растворов олеата калия а) при разной концентрации внедренного П4ВП-77: 0 осново-моль/л (□), 0,0002 осново-моль/л (●), 0,0011 осново-моль/л (▲), 0,003 осново-моль/л (★); б) при разной концентрации внедренного П4ВП-228: 0 основомоль/л (□), 0,0008 осново-моль/л (▲), 0,0023 осново-моль/л (●) 0,006 осново-моль/л (●), 0,009 осново-моль/л (◆). Растворитель: 0,8 М водный раствор KCl, pH=11.

Рассмотрим влияние полимера на реологические свойства этого раствора ПАВ. Рисунки III.33 и III.36 показывают изменение вязкости раствора при увеличении концентрации солюбилизированного П4ВП-77 и П4ВП-228. Из кривых течения на Рисунке III.33 видно, что независимо от концентрации полимера в системе растворы при высоких скоростях сдвига демонстрируют падение вязкости, являющееся следствием выстраивания червеобразных мицелл по направлению потока [16]. При низких скоростях сдвига на кривых течения наблюдается верхнее ньютоновское плато, соответствующее вязкости неразрушенной системы  $\eta_0$ . Из Рисунка III.36 следует, что при добавлении до 0,002 осново-моль/л П4ВП-77 и 0,004 осново-моль/л П4ВП-228 вязкость незначительно уменьшается (режим I), а при более высоких концентрациях полимера наблюдается заметное падение вязкости (режим II).



Рисунок III.35. Кривые Коула-Коула для 0,047 М водных растворов олеата калия в отсутствие полимера (□) и в присутствии 0,006 основомоль/л П4ВП-77 (▲) или П4ВП-228 (●). Растворитель: 0,8 М водный раствор KCl, pH=11.



Рисунок III.36. Зависимости вязкости η₀ 0,047 М водных растворов олеата калия от концентрации внедренного П4ВП-77 (■) и П4ВП-228 (●). Растворитель: 0,8 М водный раствор KCl, pH=11. Пунктирной линией отмечена величина вязкости раствора без полимера. Цифрами I и II обозначены режимы падения вязкости.

Результаты реологических измерений в динамическом режиме (Рисунок III.34) показывают, что при добавлении полимера система сохраняет свои вязкоупругие свойства. При низких частотах сдвиговой деформации модуль потерь G'' выше модуля накоплений G', т.е. наблюдается вязкий отклик системы. При высоких частотах G'>G'', то есть система демонстрирует упругий отклик. По мере увеличения концентрации внедренного П4ВП точка пересечения зависимостей  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$  сдвигается в область больших значений частоты  $\omega$ , что свидетельствует о сокращении частотного диапазона, отвечающего преимущественно упругому отклику системы, и об уменьшении времени релаксации  $\tau_R$ . На Рисунке III.37 представлены зависимости времени релаксации от количества внедренного П4ВП. Видно, что заметное уменьшение времени релаксации  $\tau_R$  начинается, когда концентрация внедренного полимера достигает 0,004 осново-моль/л.

Зависимости  $G'(\omega)$  (Рисунок III.34) имеют плато в области высоких частот, что говорит о присутствии в системе сетки переплетенных червеобразных мицелл [6,7,129]. Величина модуля накоплений на плато  $G_0$ ,

определенного из зависимостей  $G'(\omega)$ , остается практически постоянной при небольшом количестве добавленного полимера (до 0,004 осново-моль/л), а затем падает вместе с  $\eta_0$  и  $\tau_R$ .



Рисунок III.37. Зависимости вязкости  $\eta_0$  (квадраты), модуля накоплений на плато  $G_0$  (круги) и времени релаксации  $\tau_R$  (треугольники) 0,047 M растворов олеата калия от концентрации добавленного полимера: П4ВП-77 (черные символы) и П4ВП-228 (красные символы). Пунктирными линиями отмечены величины вязкости, модуля накоплений на плато и времени релаксации 0,047 M водного раствора олеата калия в отсутствие полимера. Растворитель: 0,8 M водный раствор KCl, pH=11.

Из величины модуля накоплений на плато  $G_0$  можно оценить количество эластически активных цепей v в единице объема по формуле [45]:

$$G_0 = \nu k_B T \tag{III.7}$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана, T – температура.

На Рисунке III.38 показаны зависимости концентрации эластически активных цепей v от концентрации макромолекул П4ВП. На зависимостях можно выделить две области, отвечающие различным режимам изменения v: режим I, при котором v остается постоянным при увеличении количества макромолекул в растворе, и режим II, при котором наблюдается падение v. Видно, что переход между режимами I и II наблюдается в точке, в которой количество добавленных макромолекул П4ВП становится приблизительно

эластически цепей сетки зацеплений равным количеству активных червеобразных мицелл, а именно 1,9·10<sup>18</sup>  $1.6 \cdot 10^{18}$ макромолекул на эластически активных цепей. Основываясь на этих данных, можно было бы полагать, что полимер в сетке предпочтительно локализуется в точках зацеплений Однако, эксперименты мицелл. по компьютерному моделированию не подтверждают это предположение [115].



Рисунок III.38. Количество эластически активных цепей в 1 литре 0,047 М водного раствора червеобразных мицелл олеата калия от количества добавленных макромолекул полимера: П4ВП-77 (■) и П4ВП-228 (●). Пунктирная линия является границей между режимами I и II. Растворитель: 0,8 М водный раствор KCl, pH=11.

Таким образом, при низкой концентрации добавленного полимера (до 0,004 осново-моль/л) П4ВП лишь незначительно влияет на реологические характеристики ( $\eta_0, G_0, u \tau_R$ ) растворов червеобразных мицелл олеата калия (режим I), но при большей концентрации вязкость, модуль накоплений на плато и время релаксации системы начинают заметно уменьшаться (режим II).

# III.3.2. Влияние концентрации солюбилизированного П4ВП на длину червеобразных мицелл олеата калия

В литературе падение реологических характеристик растворов червеобразных мицелл обычно связывают с уменьшением длины мицелл [9,12,112,130,131]. Аналогичное предположение можно сделать и для настоящей системы. Для его проверки мы оценили среднюю контурную длину мицелл L из реологических данных, применяя формулы III.1 [59] и III.2 [45]. При расчетах была использована величина персистентной длины  $l_n$ червеобразных мицелл олеата калия, равная 15 нм, согласно данным МУРН, полученным в литературе [9,11]. Хотя встраивание полимера в мицеллы может увеличить персистентную длину  $l_p$  червеобразных мицелл, этим эффектом можно пренебречь, так как П4ВП занимает менее 3% длины мицелл. Из полученных таким образом данных были построены зависимости средней контурной длины мицелл L от концентрации внедренного П4ВП. Они представлены на Рисунке III.39. Видно, что при добавлении П4ВП средняя длина мицелл проходит через максимум.



Рисунок III.39. Зависимости средней контурной длины L червеобразных мицелл в 0,047 М водных растворах олеата калия от концентрации добавленного полимера: П4ВП-77 (■) и П4ВП-228 (●). Растворитель: 0,8 М водный раствор KCl, pH=11.

Как известно из литературы, средняя контурная длина червеобразных мицелл L при постоянной концентрации ПАВ c и температуре T определяется энергией разрыва  $E_{sc}$ , соответствующей энергии, необходимой для разрыва мицеллы с формированием двух полусферических частей [2,110,132]:

$$L \approx c^{0.5} \exp\left(\frac{E_{sc}}{2k_{B}T}\right)$$
(III.8)

где  $k_B$  – константа Больцмана. Из наклонов графиков зависимостей  $L/l_e$  от 1/T в полулогарифмическом масштабе (Рисунок III.40) были определены величины энергии разрыва  $E_{sc}$  мицелл, содержащих различное количество внедренного П4ВП-228. Они представлены в Таблице III.4. Видно, что в отсутствие полимера энергия разрыва червеобразных мицелл равна 140 кДж/моль. При внедрении в мицеллы 0,0011 осново-моль/л П4ВП-228 (эта концентрация П4ВП-228 соответствует максимуму длины мицелл на Рисунке III.39) их энергия разрыва возрастает до 190 кДж/моль. Таким образом, введение небольшого количества полимера в мицеллы способствует увеличению их длины. При большем количестве добавленного полимера наблюдается уменьшение энергии разрыва до 109 кДж/моль, что хорошо коррелирует с уменьшением длины мицелл (Рисунок III.39).

Таким образом, оба описанных выше подхода (определение L при постоянной температуре и определение  $E_{sc}$  при варьировании T) указывают на то, что добавление небольшого количества полимера к червеобразным мицеллам приводит к их удлинению. Этот эффект, впервые продемонстрированный в данной работе, является крайне важным для практического применения указанных систем.



Рисунок III.40. Графики зависимостей отношения контурной длины мицелл к расстоянию между зацеплениями  $L/l_e$  от обратной температуры 1/Т для 0,047 М водных растворов олеата калия, содержащих различное количество П4ВП-228: без полимера ( $\blacksquare$ ), 0,0011 осново-моль/л ( $\bullet$ ), 0,0023 осново-моль/л ( $\blacktriangle$ ). Растворитель: 0,8 М водный раствор KCl, pH=11.

**Таблица III.4.** Энергии разрыва  $E_{sc}$  червеобразных мицелл в 0,047 M водных растворах олеата калия в присутствии 0,8 M KCl и различного количества П4ВП-228, pH=11.

<b>Концентрация П4ВП-228</b> , ·10 <sup>-3</sup> осново-моль/л	0	1,1	2,3
Энергия разрыва Е <sub>sc</sub> , кДж/моль	140±12	190±12	109±8

Используя результаты экспериментов МУРН по определению в комплексах ПАВ-полимер массы ПАВ на единицу длины мицеллы  $M_L$  (Рисунок III.29б), можно получить соотношение между количеством червеобразных мицелл и количеством макромолекул П4ВП  $N_{\Pi 4B\Pi}$ , при котором наблюдается максимум контурной длины мицелл L (Рисунок III.39). Агрегационное число  $N_{\Pi AB}$  мицелл максимальной длины L может быть вычислено по следующей формуле:

$$N_{\Pi AB} = \frac{N_a}{M_{\Pi AB}} M_L L \tag{III.9}$$

где  $M_{\Pi AB}$  - молекулярная масса олеата калия, равная 320 г/моль,  $N_a$  - число Авогадро. Поскольку величина  $M_L$  лишь незначительно изменяется в диапазоне концентраций полимера от 0 до 0,019 осново-моль/л (Рисунок III.29б), то для вычисления брали среднее значение  $M_L$ , равное 0,9 $\cdot$ 10<sup>-13</sup> г/см. Максимальная контурная длина L мицелл с внедренными П4ВП-77 и П4ВП-228 составляла 3 мкм и 3,2 мкм, соответственно, согласно данным, представленным на Рисунке III.39.

Количество макромолекул П4ВП, солюбилизированных мицеллами максимальной длины, вычисляли по формуле:

$$N_{\Pi 4B\Pi} = \frac{c_{\Pi AB} N_{\Pi AB}}{c_{\Pi AB\Pi} P}$$
(III.10)

где *с*<sub>ПАВ</sub> - концентрация олеата калия, с<sub>ПАВП</sub> – концентрация П4ВП, при которой мицеллы максимально длинные, *P* - степень полимеризации П4ВП. Вычисления показывают, что максимум контурной длины мицелл *L* достигается, когда на 1 макромолекулу полимера (П4ВП-77 или П4ВП-228) приходится 2 червеобразные мицеллы ПАВ. Это позволяет предположить, что увеличение длины мицелл при добавлении полимера вызвано связыванием двух мицелл полимерной молекулой, работающей как «мицеллярный клей».

Можно представить два возможных механизма связывания мицелл полимером. Первый механизм – «разветвление» – представляет собой присоединение торцевой полусферической части одной мицеллы к центральной части другой мицеллы, занятой полимером (Рисунок III.41). Появление разветвлений в червеобразных мицеллах олеата калия с внедренным П4ВП было показано методами крио-ПЭМ и компьютерного моделирования [115]. Второй механизм – «сшивание» – может возникать в процессе прохождения мицеллы, содержащей встроенный полимер, сквозь мицеллу без полимера при их зацеплении [24] (Рисунок III.41). Важно

отметить, что как «разветвление», так и «сшивание» возникают из-за меньшей плотности упаковки молекул ПАВ в участке мицеллярной цепи, содержащей полимер, что делает выгодным его присоединение к более полимера плотноупакованным фрагментам мицелл без [115,133]. «Сшивание» мицелл может возникать, в частности, в случае, когда одна макромолекула П4ВП адсорбируется на две различные мицеллы И притягивает их друг к другу для уменьшения контакта П4ВП с водой. Такое поведение возможно, если длина цепи полимера превышает расстояние между зацеплениями червеобразных мицелл в сетке. Этот процесс был показан методом компьютерного моделирования [133] (Рисунок III.42).



**Рисунок III.41.** Схематичное представление возможных механизмов связывания червеобразных мицелл олеата калия полимером П4ВП: «сшивание» (верхнее) и «разветвление» (нижнее). Сшивание и разветвление происходят между участком мицеллы, занятым полимером, и участком без полимера.

Заметим, что, несмотря на увеличение длины мицелл, вязкость  $\eta_0$  и время релаксации  $\tau_R$  системы заметно не изменяются. Подобное поведение может быть связано с тем, что в процессе рептации мицеллы в точках ветвления и сшивания могут легко разрываться и рекомбинировать или скользить вдоль основной цепи мицеллы, что не замедляет процесс релаксации системы.



Рисунок III.42. Результат компьютерного моделирования двух червеобразных мицелл, сшитых между собой встроенной макромолекулой П4ВП, в 0,8 М водном растворе KCl. Макромолекула П4ВП изображена синим цветом, гидрофобный хвост и гидрофильная головка молекул олеата калия – коричневым и красным, соответственно. Молекулы воды и ионы соли не показаны для удобства. Моделирование выполнено X. Шарма и Е.Е. Дормидонтовой [133].

Уменьшение средней контурной длины мицелл L, наблюдаемое после достижения максимума было нами подтверждено методом крио-ПЭМ (Рисунок III.31). Оно объясняется повышением вероятности разрыва мицелл на границе участка мицеллы, содержащего полимер, поскольку полимер может способствовать стабилизации образовавшихся при разрыве торцевых Аналогичный результат был частей. получен при компьютерном сдвиговой деформации червеобразных моделировании мицелл С внедренными макромолекулами П4ВП методом неравновесной молекулярной динамики [133]. Показано, что разрыв мицелл действительно происходит вблизи границы области, занятой полимером. Это место названо «слабой точкой» мицелл.

Таким образом, средняя контурная длина червеобразных мицелл *L* определяется двумя конкурирующими процессами: с одной стороны, полимер вызывает увеличение длины мицелл за счет их «разветвления» или «сшивания»; с другой стороны, полимер способствует разрыву мицелл в «слабых точках» вблизи концов участков, занятых макромолекулами полимера. При низкой концентрации добавленного полимера количество

«слабых точек» мало, и преобладают процессы «разветвления» и «сшивания», что приводит к увеличению эффективной длины мицелл. С повышением концентрации добавленного полимера растет количество «слабых точек», и процесс разрыва мицелл начинает доминировать, делая мицеллы короче, что вызывает падение вязкости  $\eta_0$ , времени релаксации  $\tau_R$  и модуля накоплений на плато  $G_0$  (Рисунок III.37).

## III.3.3. Влияние молекулярной массы солюбилизированного П4ВП на реологические свойства раствора червеобразных мицелл

На Рисунке III.37 представлены зависимости реологических параметров (вязкости  $\eta_0$ , модуля накоплений на плато  $G_0$  и времени релаксации  $\tau_R$ ) от концентрации мономерных звеньев добавленного П4ВП для полимеров двух молекулярных масс: П4ВП-77 и П4ВП-228. Видно, что молекулярная масса П4ВП значительно влияет на реологические свойства системы. При каждой заданной концентрации полимера вязкость  $\eta_0$  и время релаксации  $\tau_R$  больше в случае более длинного полимера - П4ВП-228. В чем же заключается причина этого явления?

Мицеллярная цепь со встроенным полимером содержит участки двух типов (Рисунок III.43): S – участки, построенные только из молекул ПАВ, и SP – участки, содержащие внедренный полимер. Участки мицелл S, в которых отсутствуют макромолекулы, разрываются с той же частотой, что и червеобразные мицеллы олеата калия при данных концентрациях ПАВ и соли. В то же время участки мицелл SP, содержащие П4ВП, значительно более стабильные, так как полимер препятствует разрыву мицеллы. Границы между участками S и SP являются «слабыми точками» мицелл, в которых разрыв является более вероятным, чем в мицеллах без полимера, поскольку попадание полимера в торцевую часть мицеллы после разрыва будет приводить к ее стабилизации. При одинаковом количестве мономерных

звеньев полимера в системе, количество «слабых точек» в случае более длинного полимера П4ВП-228 будет меньше, чем в случае П4ВП-77 (Рисунок III.43).



Рисунок III.43. Схематическое представление гибридных червеобразных мицелл олеата калия со встроенным длинным (П4ВП-228) и коротким полимером (П4ВП-77). Границы («слабые точки») между областями с полимером (SP) и областями без полимера (S) отмечены стрелками.

Более того, более длинный полимер П4ВП-228 способен эффективнее соединять соседние мицеллы в сетке друг с другом, тем самым увеличивая среднюю контурную длину мицелл L (Рисунок III.39). Отметим, что как для П4ВП-228, так и для П4ВП-77 максимум контурной длины L наблюдается, когда в системе на 1 макромолекулу полимера приходится 2 мицеллярные цепи, указывая в обоих случаях на связывание двух мицелл макромолекулой полимера. Для короткого полимера (П4ВП-77) это соответствует значительно меньшей концентрации (0,0004 осново-моль/л) по сравнению с длинным полимером П4ВП-228 (0,0011 осново-моль/л). Действительно,  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ П4ВП-228 в среднеквадратичное расстояние между концами гауссовом клубке внутри мицелл (60 нм) (см. параграф III.2.2.5) близко к расстоянию между зацеплениями ξ в исходной сетке червеобразных мицелл олеата калия без полимера (80 нм). В то же время  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  в клубке П4ВП-77 намного меньше  $\xi$  (34 нм), поэтому внедрение П4ВП-77 приводит преимущественно к стабилизации уже существующих зацеплений, а не к созданию новых.

На Рисунке III.37 начало значительного падения  $\eta_0$ ,  $G_0$  и  $\tau_R$  (переход к режиму II) в случае П4ВП-228 смещено в сторону большей концентрации полимера. Подобное поведение ожидаемо, так как переход к режиму II происходит, когда количество добавленных макромолекул полимера становится близким к количеству эластически активных цепей v в сетке червеобразных мицелл (Рисунок III.38). При заданном числе мономерных звеньев в системе количество макромолекул П4ВП-228 меньше, чем П4ВП-77, поэтому для перехода к режиму II требуется большая концентрация П4ВП-228 (Рисунок III.37).

Рисунок III.44 дает возможность сравнить кривые течения и частотные зависимости  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$  для растворов червеобразных мицелл олеата калия, содержащих одинаковое количество мономерных звеньев П4ВП-77 и П4ВП-228. Видно, что система с П4ВП-228 демонстрирует более высокое значение вязкости  $\eta_0$  и времени релаксации  $\tau_R$ , что объясняется большей длиной червеобразных мицелл с внедренным П4ВП-228 по сравнению с П4ВП-77. В то же время значение модуля накоплений на плато  $G_0$ практически не зависит от молекулярной массы внедренного полимера (Рисунок III.44), что указывает на то, что средняя контурная длина мицелл *L* в обоих случаях значительно больше, чем контурная длина мицелл между зацеплениями в сетке  $l_e$ :  $L>>l_e$ . Отметим, что при концентрации П4ВП, превышающей 0,004 осново-моль/л,  $G_0$  уменьшается (Рисунок III.37). Это может быть связано с тем, что длина некоторых мицелл в сетке становится меньше, чем  $l_e$ . При этих условиях  $G_0$  для системы с П4ВП-228 всегда выше, чем для системы с П4ВП-77.



Рисунок III.44. а) Кривые течения и б) частотные зависимости модуля накоплений  $G'(\omega)$  (закрашенные символы) и модуля потерь  $G''(\omega)$  (пустые символы) для 0,047 M растворов олеата калия с 0,0011 осново-моль/л полимера: П4ВП-77 ( $\blacksquare$ ) и П4ВП-228 ( $\bigcirc$ ). Растворитель: 0,8 M водный раствор KCl, pH=11.

На частотных зависимостях на Рисунке III.44б величина минимума модуля потерь G''<sub>min</sub>, отмеченного стрелкой, сдвинута в сторону большего мицелл случае П4ВП-77, что значения частоты  $\omega$ В С можно интерпретировать как уменьшение времени жизни мицелл [113]. Подобное поведение может быть связано с большим количеством «слабых точек» на границе S и SP областей (Рисунок III.43) в мицеллах с коротким полимером. Похожий результат наблюдали в экспериментах ПО компьютерному моделированию, в которых червеобразная мицелла с внедренными двумя под короткими цепями П4ВП действием сдвигового напряжения разрывалась на большее количество частей, чем аналогичная мицелла с одной длинной цепью П4ВП (Рисунок III.45).

Следует отметить, что введение в мицеллы ПАВ короткого полимера П4ВП-77, в отличие от длинного П4ВП-228, приводит к сильному отклонению кривой Коула-Коула от идеальной максвелловской полуокружости (Рисунок III.35), характерной для длинных червеобразных мицелл. Такое отклонение обычно наблюдается для относительно коротких червеобразных мицелл [8], для которых время рептации значительно меньше времени жизни. Таким образом, изменение характера кривой Коула-Коула также указывает на меньшую длину мицелл, содержащих П4ВП-77.



Рисунок III.45. Результат компьютерного моделирования червеобразных мицелл а) с 1 встроенной длинной макромолекулой П4ВП и б) с 2 встроенными короткими макромолекулами П4ВП в равновесии. Те же мицеллы случае приложенной сдвиговой деформации (скорость сдвига 1,67 нс<sup>-1</sup>): в) мицелла с 1 длинной цепью полимера, г) мицелла с 2 короткими цепями полимера. Мицеллы состоят из одинакового количества молекул олеата калия (498 шт). Длинная цепь П4ВП из 60 звеньев изображена фиолетовым цветом, короткие цепи П4ВП из 30 звеньев - зеленым, молекулы олеата калия – оливковым (хвост) и красным (головка). Молекулы воды и ионы соли не показаны для удобства. Моделирование выполнено X. Шарма и E.E. Дормидонтовой [133].

Из Рисунка III.34а видно, что увеличение концентрации П4ВП-77 приводит к сдвигу частоты  $\omega$ , соответствующей значению  $G''_{min}$ , вправо, что указывает на уменьшение времени жизни мицелл с полимером. В то же время увеличение концентрации длинного полимера П4ВП-228 (Рисунок III.34б) не приводит к сдвигу  $G''_{min}$  по частоте, что может быть объяснено тем, что уменьшение времени жизни мицелл за счет увеличения количества «слабых точек» в этом случае компенсируется стабилизацией областей мицелл с полимером и дополнительным «сшиванием» мицелл в сетке.

Полученные результаты показывают, что молекулярная масса внедренного полимера П4ВП оказывает значительное влияние на вязкоупругие свойства сетки червеобразных мицелл олеата калия из-за возможности дополнительного «сшивания» мицелл длинным полимером и изменения соотношения между более стабильными участками мицелл с полимером и «слабыми точками» на их границах. Внедрение в червеобразные мицеллы ПАВ полимера еще большей молекулярной массы создает перспективу получения высокопрочных физических сеток из насыщенных комплексов ПАВ-полимер.

В заключение следует отметить, что в диссертационной работе впервые показана принципиальная возможность создания червеобразных цепей ПАВ, армированных незаряженным линейным полимером, располагающимся на границе гидрофобного ядра и гидрофильной короны мицелл. Сетки гибридных мицелл, содержащие встроенные макромолекулы, показывают вязкоупругое поведение, типичное для сеток червеобразных мицелл ПАВ, но при этом участки цепей, содержащие полимер становятся "неразрывными". Подробно изучены структурные параметры гибридных мицелл, что позволяет объяснить открытые явления, а также делать предсказания структуры и свойств целого класса совместных систем червеобразных мицелл ионогенных ПАВ со встроенным линейным полимером.

Наиболее перспективным представляется использование гибридных мицелл, полностью насыщенных полимером. В этом случае мицеллы будут лишены "слабых точек", и на их основе можно будет получить высокопрочные сетчатые структуры. Такие армированные полимером гибридные мицеллы также перспективны для использования в качестве противотурбулентных присадок, поскольку при высоких скоростях сдвига они будут выстраиваться вдоль потока, но не разрушаться, тем самым способствуя созданию ламинарного течения. Насыщенные полимером гибридные мицеллы могут быть также использованы В качестве строительных блоков для получения самоорганизующихся сеток на основе наночастиц и мицеллярных цепей. В таких сетках наночастицы будут играть роль сшивок, а мицеллы, присоединяющиеся своими торцевыми частями к

наночастицам [10], будут выступать в качестве субцепей. В отличие от разработанных ранее сеток на основе наночастиц и мицеллярных цепей [10], гибридные сетки будут иметь ряд преимуществ, поскольку их субцепи со встроенным полимером, во-первых, будут прочнее, во-вторых, их длину можно легко регулировать, меняя молекулярную массу включенного в них полимера, и, в-третьих, они будут иметь существенно более узкое распределение по длинам, чем обычные червеобразные мицеллы ПАВ, что даст возможность получить регулярное распределение наночастиц в объеме матрицы, что важно для создания, например, фотонных кристаллов. Обнаруженный эффект солюбилизации нерастворимых в воде полимеров червеобразными мицеллами ПАВ может найти применение также при создании косметических средств как способ доставки нерастворимых в воде полимерных добавок.

Таким образом, внедрение полимерных молекул является перспективным способом модификации свойств мицеллярных сеток, имеющим широкие перспективы практического применения.

### ВЫВОДЫ

1) Обнаружено, что вязкость растворов червеобразных мицелл катионного ПАВ ЭГАХ при низкой концентрации солей (хлоридов калия, кальция и лантана) определяется концентрацией ионов Cl<sup>-</sup>, которые частично экранируют отталкивание положительно заряженных головок ПАВ друг от друга и вызывают рост длины мицелл.

2) Показано, что при сильном экранировании электростатических взаимодействий максимальная вязкость растворов зависит также от типа ионов соли, одноименно заряженных по отношению к ионам ПАВ: в случае одновалентных катионов ионов  $K^+$  она в 2 раза меньше, чем в случае мультивалентных ионов (Ca<sup>2+</sup> и La<sup>3+</sup>), так как одновалентные катионы могут ближе подойти к поверхности мицеллы, увеличивая ее эфективный заряд и тем самым ограничивая рост мицелл.

3) Впервые получены комплексы ПАВ-полимер, образованные червеобразными мицеллами анионного ПАВ олеата калия и незаряженным линейным полимером поли(4-винилпиридином). В комплексе поли(4-винилпиридин) локализован между гидрофобным ядром и гидрофильной короной червеобразных мицелл олеата калия.

4) Показано, что молекулы ПАВ в комплексе имеют локальную цилиндрическую упаковку, а полимер находится в конформации гауссова клубка, причем его персистентная длина оказывается в 4 раза больше по сравнению со свободным состоянием.

5) Обнаружено, что средняя длина комплексов ПАВ-полимер при увеличении концентрации поли(4-винилпиридина) проходит через максимум из-за конкурирующих процессов сшивания соседних червеобразных мицелл

полимером и их разрыва в «слабых точках», расположенных в концах участков мицелл с внедренным полимером.

6) Показано, что при одинаковом количестве внедренных в червеобразные мицеллы звеньев поли(4-винилпиридина) реологические параметры (вязкость, модуль накоплений на плато и время релаксации) выше у мицелл, содержащих более длинные макромолекулы, так как они эффективнее сшивают мицеллы друг с другом и при этом создают меньшее количество «слабых точек» на границах участков, занятых полимером.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Zana R. Dynamics of Surfactant Self-Assemblies: Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases.– Boca Raton, USA: Taylor and Francis Group, 2005.
- 2. Zana R., Kaler E.W. Giant Micelles: Properties and Applications.– Boca Raton: CRC Press, 2007.
- 3. Feng Y., Chu Z., Dreiss C.A. Smart Wormlike Micelles: Design, Characteristics and Applications.– Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2015.
- 4. Chu Z., Dreiss C.A., Feng Y. Smart Wormlike Micelles // Chem. Soc. Rev.-2013.- Vol. 42, № 17.- P. 7174-7203.
- 5. Dreiss C.A., Feng Y. Wormlike Micelles: Advances in Systems, Characterisation and Applications.– London, UK: The Royal Society of Chemistry, 2017.
- 6. Dreiss C.A. Wormlike Micelles: Where Do We Stand? Recent Developments, Linear Rheology and Scattering Techniques // Soft Matter.-2007.-Vol. 3, № 8.-P. 956-970.
- 7. Magid L.J. The Surfactant Polyelectrolyte Analogy // J. Phys. Chem. B.– 1998.– Vol. 102, № 21.– P. 4064–4074.
- Shashkina J.A., Philippova O.E., Zaroslov Y.D., Khokhlov A.R., Pryakhina T.A., Blagodatskikh I.V. Rheology of Viscoelastic Solutions of Cationic Surfactant. Effect of Added Associating Polymer // Langmuir.– 2005.– Vol. 21, № 4.– P. 1524–1530.
- Shibaev A.V., Tamm M. V., Molchanov V.S., Rogachev A.V., Kuklin A.I., Dormidontova E.E., Philippova O.E. How a Viscoelastic Solution of Wormlike Micelles Transforms into a Microemulsion upon Absorption of Hydrocarbon: New Insight // Langmuir.– 2014.– Vol. 30, № 13.– P. 3705– 3714.
- 10. Pletneva V.A., Molchanov V.S., Philippova O.E. Viscoelasticity of Smart Fluids Based on Wormlike Surfactant Micelles and Oppositely Charged Magnetic Particles // Langmuir.- 2015.- Vol. 31, № 1.- P. 110-119.
- Molchanov V.S., Philippova O.E. Dominant Role of Wormlike Micelles in Temperature-Responsive Viscoelastic Properties of Their Mixtures with Polymeric Chains // J. Colloid Interface Sci.- 2013.- Vol. 394, № 1.- P.

353-359.

- Siriwatwechakul W., LaFleur T., Prud'homme R.K., Sullivan P. Effects of Organic Solvents on the Scission Energy of Rodlike Micelles // Langmuir.– 2004.– Vol. 20, № 21.– P. 8970–8974.
- 13. Yang J. Viscoelastic Wormlike Micelles and Their Applications // Curr. Opin. Colloid Interface Sci.– 2002.– Vol. 7, № 5–6.– P. 276–281.
- 14. Pope T.L., Olsen T., Powers B., Wilson A. Expanding Applications for Viscoelastic Surfactants // Oilfield Rev. 2004. Vol. 16. P. 10–23.
- 15. Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. "Умные" полимеры для нефтедобычи // Нефтехимия.– 2010.– Vol. 50, № 4.– Р. 266–270.
- Croce V., Cosgrove T., Dreiss C.A., King S., Maitland G., Hughes T. Giant Micellar Worms under Shear: A Rheological Study Using SANS // Langmuir.- 2005.- Vol. 21, № 15.- P. 6762-6768.
- Kline S.R. Polymerization of Rodlike Micelles // Langmuir.– 1999.– Vol. 15, № 8.– P. 2726–2732.
- 18. Gerber M.J., Kline S.R., Walker L.M. Characterization of Rodlike Aggregates Generated from a Cationic Surfactant and a Polymerizable Counterion // Langmuir.- 2004.- Vol. 20, № 20.- P. 8510-8516.
- 19. Kuntz D.M., Walker L.M. Solution Behavior of Rod-Like Polyelectrolyte-Surfactant Aggregates Polymerized from Wormlike Micelles // J. Phys. Chem. B.- 2007.- Vol. 111, № 23.- P. 6417-6424.
- 20. Nakamura K., Shikata T. Threadlike Micelle Formation of Anionic Surfactants in Aqueous Solution // Langmuir.– 2006.– Vol. 22, № 24.– P. 9853–9859.
- Nakamura K., Shikata T. Anionic Hybrid Threadlike Micelle Formation in an Aqueous Solution // J. Phys. Chem. B Lett.– 2006.– Vol. 110, № 49.– P. 24802–24805.
- 22. Nakamura K., Shikata T. Small Angle Neutron Scattering Study of Polyelectrolyte Conformation Incorporated Into Hybrid Threadlike Micelles Under Strong Shear Flows // J. Phys. Chem. B.– 2007.– Vol. 111, № 43.– P. 12411–12417.
- Nakamura K., Shikata T. Formation and Physicochemical Features of Hybrid Threadlike Micelles in Aqueous Solution // ChemPhysChem.- 2007.- Vol. 8, № 18.- P. 2568-2574.

- 24. Nakamura K., Shikata T. Viscoelastic Behavior of Aqueous Hybrid Threadlike Micellar Solution // Macromolecules.– 2004.– Vol. 37, № 22.– P. 8381–8388.
- Nakamura K., Shikata T., Takahashi N., Kanaya T. Highly Extended Conformation of Polyelectrolytes Incorporated into Hybrid Threadlike Micelles Studied by Small Angle Neutron Scattering // J. Am. Chem. Soc.– 2005.– Vol. 127, № 13.– P. 4570–4571.
- 26. Oikonomou E., Bokias G., Kallitsis J.K., Iliopoulos I. Formation of Hybrid Wormlike Micelles upon Mixing Cetyl trimethylammonium Bromide with Poly(methyl Methacrylate-co-Sodium Styrene Sulfonate) Copolymers in Aqueous Solution // Langmuir.– 2011.– Vol. 27, № 8.– P. 5054–5061.
- 27. Brackman J.C., Engberts J.B.F.N. Influence of Polymers on the Micellization of Cetyltrimethylammonium Salts // Langmuir.– 1991.– Vol. 7, № 14.– P. 2097–2102.
- Li X., Len Z., Cai J., Seriven L.E., Davis H.T. Polymer-Induced Microstructural Transitions in Surfactant Solutions // J. Phys. Chem.- 1995.-Vol. 99, № 27.- P. 10865-10878.
- Francisco K.R., Marcelo A., Sabadini E., Karlsson G., Dreiss C.A. Effect of Monomeric and Polymeric Co-Solutes on Cetyltrimethylammonium Bromide Wormlike Micelles: Rheology, Cryo-TEM and Small-Angle Neutron Scattering // J. Colloid Interface Sci.– 2010.– Vol. 345, № 2.– P. 351–359.
- Nakamura K., Shikata T. Hybrid Threadlike Micelle Formation between a Surfactant and Polyelectrolyte // Macromolecules.– 2003.– Vol. 36, № 21.– P. 9698–9700.
- Hansson P., Almgren M. Interaction of Alkyltrimethylammonium Surfactants with Polyacrylate and Poly(styrenesulfonate) in Aqueous Solution: Phase Behavior and Surfactant Aggregation Numbers // Langmuir.– 1994.– Vol. 10, № 7.– P. 2115–2124.
- 32. Tanford C. The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes.– New York: John Wiley and Sons, 1981.
- 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.- 1976.- Vol. 72.- P. 1525-1568.
- 34. Israelachvili J.N. Intermolecular and Surface Forces. 3rd Ed.– San Diego: Academic Press, 2011.

- 35. Cao Q., Yu L., Zheng L.Q., Li G.Z., Ding Y.H., Xiao J.H. Rheological Properties of Wormlike Micelles in Sodium Oleate Solution Induced by Sodium Ion // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.- 2008.- Vol. 312, № 1.- P. 32-38.
- Croce V., Cosgrove T., Maitland G., Hughes T. Rheology, Cryogenic Transmission Electron Spectroscopy, and Small-Angle Neutron Scattering of Highly Viscoelastic Wormlike Micellar Solutions // Langmuir.– 2003.– Vol. 19, № 10.– P. 8536–8541.
- Flood C., Dreiss C.A., Croce V., Cosgrove T., Karlsson G. Wormlike Micelles Mediated by Polyelectrolyte // Langmuir.- 2005.- Vol. 21, № 17.-P. 7646-7652.
- Shikata T., Hirata H., Kotaka T. Micelle Formation of Detergent Molecules in Aqueous Media: Viscoelastic Properties of Aqueous Cetyltrimethylammonium Bromide Solutions // Langmuir.– 1988.– Vol. 4, № 2.– P. 354–359.
- 39. Cates M.E., Candau S.J. Statics and Dynamics of Worm-like Surfactant Micelles // J. Phys. Condens. Matter. 1990. Vol. 2. P. 6869–6892.
- 40. Cates M.E. Flow Behaviour of Entangled Surfactant Micelles // J. Phys. Condens. Matter.- 1996.- Vol. 8, № 47.- P. 9167-9176.
- 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.- Vol. 5, № 5.- P. 1225-1229.
- 42. Cates M.E. Reptation of Living Polymers: Dynamics of Entangled Polymers in the Presence of Reversible Chain-Scission Reactions // Macromolecules.– 1987.– Vol. 20, № 9.– P. 2289–2296.
- 43. 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.– Vol. 9, № 4.– P. 933–939.
- 44. Khatory A., Lequeux F., Kern F., Candau S.J. Linear and Nonlinear Viscoelasticity of Semidilute Solutions of Wormlike Micelles at High Salt Content // Langmuir.– 1993.– Vol. 9, № 2.– P. 1456–1464.
- 45. De Gennes P.G. Scaling Concepts in Polymer Physics.– Ithaka: University Press, 1979.
- 46. Doi M., Edwards S. The Theory of Polymer Dynamics.- Oxford: Clarendon

Press, 1986.

- 47. Turner M.S., Cates M.E. Linear Viscoelasticity of Living Polymers: A Quantitative Probe of Chemical Relaxation Times // Langmuir.- 1991.- Vol. 7, № 8.- P. 1590-1594.
- 48. Turner M.S., Marques C., Cates M.E. Dynamics of Wormlike Micelles: The "Bond-Interchange" Reaction Scheme // Langmuir.– 1993.– Vol. 9, № 3.– P. 695–701.
- 49. Cates M.E., Fielding S.M. Rheology of Giant Micelles // Adv. Phys.– 2006.– Vol. 55, № 7–8.– P. 799–879.
- 50. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии.- Москва: "КолосС," 2003.
- 51. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения.-Санкт-Петербург: Профессия, 2007.
- 52. Nagarajan R. Molecular Packing Parameter and Surfactant Self-Assembly: The Neglected Role of The Surfactant Tail // Langmuir.– 2002.– Vol. 18, № 1.– P. 31–38.
- 53. Raghavan S.R., Fritz G., Kaler E.W. Wormlike Micelles Formed by Synergistic Self-Assembly in Mixtures of Anionic and Cationic Surfactants // Langmuir.– 2002.– Vol. 18, № 10.– P. 3797–3803.
- Parker A., Fieber W. Viscoelasticity of Anionic Wormlike Micelles: Effects of Ionic Strength and Small Hydrophobic Molecules // Soft Matter. – 2013.– Vol. 9, № 4.– P. 1203–1213.
- Candau S.J., Oda R. Linear Viscoelasticity of Salt-Free Wormlike Micellar Solutions // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.- 2001.- Vol. 183-185.- P. 5-14.
- 56. Molchanov V.S., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Kovalev Y.A., Kuklin A.I. Self-Assembled Networks Highly Responsive to Hydrocarbons // Langmuir.- 2007.- Vol. 23, № 1.- P. 105-111.
- 57. Cardiel J.J., Dohnalkova A.C., Dubash N., Zhao Y., Cheung P., Shen A.Q. Microstructure and Rheology of a Flow-Induced Structured Phase in Wormlike Micellar Solutions // Proc. Natl. Acad. Sci.– 2013.– Vol. 110, № 18.– P. E1653–E1660.
- 58. Fischer P., Rehage H. Rheological Master Curves of Viscoelastic Surfactant Solutions by Varying the Solvent Viscosity and Temperature // Langmuir.–

1997.– Vol. 13, № 26.– P. 7012–7020.

- Granek R., Cates M.E. Stress Relaxation in Living Polymers: Results from Poisson Renewal Model // J. Chem. Phys.– 1992.– Vol. 96, № 6.– P. 4758– 4767.
- 60. Raghavan S.R., Kaler E.W. Highly Viscoelastic Wormlike Micellar Solutions Formed by Cationic Surfactants With Long Unsaturated Tails // Langmuir.- 2001.- Vol. 17, № 2.- P. 300-306.
- 61. Kern F., Lequeux F., Zana R., Candau S.J. Dynamical Properties of Salt-Free Viscoelastic Micellar Solutions // Langmuir.– 1994.– Vol. 10, № 6.– P. 1714–1723.
- 62. Berret J.F., Appell J., Porte G. Linear Rheology of Entangled Wormlike Micelles // Langmuir.– 1993.– Vol. 9, № 11.– P. 2851–2854.
- Clausen T.M., Vinson P.K., Minter J.R., Davis H.T., Talmon Y., Miller W.G. Viscoelastic Micellar Solutions-Microscopy and Rheology // J. Phys. Chem.– 1992.– Vol. 96, № 1.– P. 474–484.
- 64. Oda R., Narayanan J., Hassan P.A., Manohar C., Salkar R.A., Kern F., Candau S.J. Effect of the Lipophilicity of the Counterion on the Viscoelasticity of Micellar Solutions of Cationic Surfactants // Langmuir.– 1998.– Vol. 14, № 16.– P. 4364–4372.
- Coppola L., Gianferri R., Nicotera I., Oliviero C. Structural Changes in CTAB/H2O Mixtures Using a Rheological Approach // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2004. - Vol. 6. - P. 2364–2372.
- 66. 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.– Vol. 20, № 22.– P. 9541–9550.
- 67. Hassan P.A., Candau S.J., Kern F., Manohar C. Rheology of Wormlike Micelles with Varying Hydrophobicity of the Counterion // Langmuir.-1998.- Vol. 14, № 21.- P. 6025-6029.
- Oelschlaeger C., Schopferer M., Scheffold F., Willenbacher N. Linear-to-Branched Micelles Transition: A Rheometry and Diffusing Wave Spectroscopy (DWS) Study // Langmuir.– 2009.– Vol. 25, № 8.– P. 716– 723.
- 69. Oelschlaeger C., Waton G., Candau S.J. Rheological Behavior of Locally Cylindrical Micelles in Relation to Their Overall Morphology // Langmuir.-2003.- Vol. 19, № 25.- P. 10495-10500.

- Oelschlaeger C., Suwita P., Willenbacher N. Effect of Counterion Binding Efficiency on Structure and Dynamics of Wormlike Micelles // Langmuir.– 2010.– Vol. 26, № 10.– P. 7045–7053.
- Yesilata B., Clasen C., McKinley G.H. Nonlinear Shear and Extensional Flow Dynamics of Wormlike Surfactant Solutions // J. Non-Newton. Fluid Mech.- 2006.- Vol. 133, № 2-3.- P. 73-90.
- Candau S.J., Khatory A., Lequeux F., Kern F. Rheological Behaviour of Wormlike Micelles: Effect of Salt Content // J. Phys. IV Colloq.- 1993.-Vol. 3.- P. 197-209.
- Porte G., Gomati R., Haitdmy 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.– Vol. 1, № 5.– P. 5746–5751.
- 74. Lequeux F. Reptation of Connected Wormlike Micelles // Europhys. Lett.– 1992.– Vol. 19, № 8.– P. 675–681.
- Danino D., Talmon Y., Levy H., Beinert G., Zana R. Branched Threadlike Micelles in an Aqueous Solution of a Trimeric Surfactant // Science.– 1995.– Vol. 269, № 5229.– P. 1420–1421.
- 76. Lin Z. Branched Worm-like Micelles and Their Networks // Langmuir.– 1996.– Vol. 12, № 7.– P. 1729–1737.
- 77. Rehage H., Hoffmann H. Rheological Properties of Viscoelastic Surfactant Systems // J. Phys. Chem.– 1988.– № 92.– P. 4712–4719.
- Mendes E., Oda R., Manohar C., Narayanan J. A Small-Angle Neutron Scattering Study of a Shear-Induced Vesicle to Micelle Transition in Surfactant Mixtures // J. Phys. Chem. B.– 1998.– Vol. 102, № 2.– P. 338– 343.
- 79. Soltero J.F.A., Puig J.E., Manero O., Schulz P.C. Rheology of Cetyltrimethylammonium Tosilate-Water System. 1. Relation to Phase Behavior // Langmuir.– 1995.– Vol. 11, № 9.– P. 3337–3346.
- Hassan P.A., Raghavan S.R., Kaler E.W. Microstructural Changes in SDS Micelles Induced by Hydrotropic Salt // Langmuir. – 2002. – Vol. 18, № 7. – P. 2543–2548.
- 81. Han Y., Feng Y., Sun H., Li Z., Han Y., Wang H. Wormlike Micelles Formed by Sodium Erucate in the Presence of a Tetraalkylammonium Hydrotrope // J. Phys. Chem. B.– 2011.– Vol. 115, № 21.– P. 6893–6902.

- Huang J., Zhang S., Feng Y., Li J., Yan H., He F., Wang G., Liu Y., Wang L. Rheological Properties and Application of Wormlike Micelles Formed by Sodium Oleate/Benzyltrimethyl Ammonium Bromide // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.- 2016.- Vol. 500.- P. 222-229.
- 83. Han Y., Chu Z., Sun H., Li Z., Feng Y. "Green" Anionic Wormlike Micelles Induced by Choline // RSC Adv.– 2012.– Vol. 2, № 8.– P. 3396–3402.
- Subbarao C.V., Chakravarthy I.P.K., Sai Bharadwaj A.V.S.L., Prasad K.M.M. Functions of Hydrotropes in Solutions Hydrotropes // Chem. Eng. Technol. 2012. Vol. 35, № 2. P. 225–237.
- Ulmius J., Lindman B., Lindblom G., Drakenberg T. 1H, 13C, 35CI, and 81Br NMR of Aqueous Hexadecyltrimethylammonium Salt Solutions: Solubilization, Viscoelasticity, and Counterion Specificity // J. Colloid Interface Sci.– 1978.– Vol. 65, № 1.– P. 1978–1997.
- Raghavan S.R., Edlund H., Kaler E.W. Cloud-Point Phenomena in Wormlike Micellar Systems Containing Cationic Surfactant and Salt // Langmuir.– 2002.– Vol. 18, № 4.– P. 1056–1064.
- Молчанов В.С., Шашкина Ю.А., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. Вязкоупругие свойства водных растворов анионного поверхностноактивного вещества – олеата калия // Коллоидный журнал. – 2005. – Vol. 67, № 5. – Р. 668–671.
- Jiang N., Li P., Wang Y., Wang J., Yan H., Thomas R.K. Aggregation Behavior of Hexadecyltrimethylammonium Surfactants with Various Counterions in Aqueous Solution // J. Colloid Interface Sci.– 2005.– Vol. 286, № 2.– P. 755–760.
- Koroleva S.V., Victorov A.I. Modeling of the Effects of Ion Specificity on the Onset and Growth of Ionic Micelles in a Solution of Simple Salts // Langmuir. – 2014. – Vol. 30, № 12. – P. 3387–3396.
- Kabir-ud-Din, David S.L., Kumar S. Viscosities of Sodium Dodecyl Sulfate Solutions in Aqueous Ammonium Salts // J. Chem. Eng. Data.– 1997.– Vol. 42, № 6.– P. 1224–1226.
- Ikeda S., Hayashi S., Imae T. Rodlike Micelles of Sodium Dodecyl Sulfate in Concentrated Sodium Halide Solutions // J. Phys. Chem.– 1981.– Vol. 85, № 6.– P. 106–112.
- 92. Philippova O.E., Molchanov V.S. Polymer-Surfactant Networks Highly Responsive to Hydrocarbons // Macromolecular Symposia.– 2010.– Vol. 291–292, № 1.– P. 137–143.

- 93. Massiera G., Ramos L., Ligoure C. Role of the Size Distribution in the Elasticity of Entangled Living Polymer Solutions // Europhys. Lett.- 2002.-Vol. 57, № 1.- P. 127-133.
- 94. Massiera G., Ramos L., Ligoure C. Hairy Wormlike Micelles: Structure and Interactions // Langmuir.– 2002.– Vol. 18, № 15.– P. 5687–5694.
- 95. Nakamura K., Yamanaka K., Shikata T. Hybrid Threadlike Micelle Formation between a Surfactant and Polymer in Aqueous Solution // Langmuir.- 2003.- Vol. 19, № 21.- P. 8654-8660.
- 96. Gerber M.J., Walker L.M. Controlling Dimensions of Polymerized Micelles: Micelle Template Versus Reaction Conditions // Langmuir.– 2006.– Vol. 22, № 3.– P. 941–948.
- 97. Lin Z., Eads C.D. Polymer-Induced Structural Transitions in Oleate Solutions: Microscopy, Rheology, and Nuclear Magnetic Resonance Studies // Langmuir.– 1997.– Vol. 13, № 10.– P. 2647–2654.
- 98. Kuklin A.I., Soloviov D.V., Rogachev A.V., Utrobin P.K., Kovalev Y.S., Balasoiu M., Ivankov O.I., Sirotin A.P., Murugova T.N., Petukhova T.B., Gorshkova Y.E., Erhan R.V., Kutuzov S.A., Soloviev A.G., Gordeliy V.I. New Opportunities Provided by Modernized Small-Angle Neutron Scattering Two-Detector System Instrument (YuMO) // J. Phys.: Conf. Ser.– 2011.– Vol. 291, № 1.– P. 1–7.
- 99. Свергун Д.И., Фейгин А.Л. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние.– Москва: Наука, 1986.
- 100. Hassan P.A., Rana S., Verma G. Making Sense of Brownian Motion: Colloid Characterization by Dynamic Light Scattering // Langmuir.– 2015.– Vol. 31, № 1.– P. 3–12.
- 101. Schaertl W. Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions.– Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
- 102. Korchagina E.V., Philippova O.E. Multichain Aggregates in Dilute Solutions of Associating Polyelectrolyte Keeping a Constant Size at the Increase in the Chain Length of Individual Macromolecules // Biomacromolecules.– 2010.– Vol. 11, № 12.– P. 3457–3466.
- 103. Kerker M. The Scattering Functions for Spheres // The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation.- New York: Academic Press, 1969.-P. 97-188.
- 104. Iancu C.V., Tivol W.F., Schooler J.B., Dias D.P., Henderson G.P., Murphy

G.E., Wright E.R., Li Z., Yu Z., Briegel A., Gan L., He Y., Jensen G.J. Electron Cryotomography Sample Preparation Using the Vitrobot // Nat. Protoc. -2007. - Vol. 1, No 6. - P. 2813–2819.

- 105. Vaganova E., Wachtel E., Leitus G., Danovich D., Yitzchaik S. 4-Isopropylpyridine Hydroperoxide Crystals Resulting from the Aerobic Oxidation of a 4-Isopropylpyridine/4-Propylpyridine Mixture // J. Phys. Chem. B.- 2009.- Vol. 113, № 14.- P. 4555-4559.
- 106. Appell J., Porte G., Khatory A., Kern F., Candau S.J. Static and Dynamic Properties of a Network of Wormlike Surfactant Micelles (Cetylpyridinium Chlorate in Sodium Chlorate Brine) // J. Phys. II.– 1992.– Vol. 2, № 5.– P. 1045–1052.
- 107. Persson I. Hydrated Metal Ions in Aqueous Solution: How Regular are Their Structures? // Pure Appl. Chem.– 2010.– Vol. 82, № 10.– P. 1901–1917.
- 108. Padding J.T., Boek E.S., Briels W.J. Dynamics and Rheology of Wormlike Micelles Emerging from Particulate Computer Simulations // J. Chem. Phys.- 2008.- Vol. 7, № 129.
- 109. Sommer C., Pedersen J.S., Egelhaaf S.U., Cannavacciuolo L., Kohlbrecher J., Schurtenberger P. Wormlike Micelles as "Equilibrium Polyelectrolytes": Light and Neutron Scattering Experiments // Langmuir.– 2002.– Vol. 18, № 17.– P. 2495–2505.
- 110. Schubert B.A., Kaler E.W., Wagner N.J. The Microstructure and Rheology of Mixed Cationic/Anionic Wormlike Micelles // Langmuir.– 2003.– Vol. 19, № 10.– P. 4079–4089.
- 111. In M., Warr G.G., Zana R. Dynamics of Branched Threadlike Micelles // Phys. Rev. Lett.– 1999.– Vol. 82, № 11.– P. 2278–2281.
- Shibaev A.V., Molchanov V.S., Philippova O.E. Rheological Behavior of Oil-Swollen Wormlike Surfactant Micelles // J. Phys. Chem. B.– 2015.– Vol. 119, № 52.– P. 15938–15946.
- 113. Rogers S.A., Calabrese M.A., Wagner N.J. Rheology of Branched Wormlike Micelles // Curr. Opin. Colloid Interface Sci.– 2014.– Vol. 19, № 6.– P. 530– 535.
- 114. Kadoma I.A., Ylitalo C., Egmond J.W. Structural Transitions in Wormlike Micelles // Rheol. Acta.– 1997.– Vol. 36, № 1.– P. 1–12.
- 115. 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.– Vol. 50, № 18.– P. 7299–7308.

- 116. Al-Khayat O., Hong J.K., Geraghty K., Neto C. "The Good, the Bad, and the Slippery": A Tale of Three Solvents in Polymer Film Dewetting // Macromolecules.- 2016.- Vol. 49, № 17.- P. 6590-6598.
- 117. Thalberg K., Lindman B., Karlström G. Phase Behavior of Systems of Cationic Surfactant and Anionic Polyelectrolyte: Influence of Surfactant Chain Length and Polyelectrolyte Molecular Weight // J. Phys. Chem.– 1991.– Vol. 95, № 8.– P. 3370–3376.
- 118. Zhou S., Xu C., Wang J., Golas P., Batteas J., Kreeger L. Phase Behavior of Cationic Hydroxyethyl Cellulose–Sodium Dodecyl Sulfate Mixtures: Effects of Molecular Weight and Ethylene Oxide Side Chain Length of Polymers // Langmuir.– 2004.– Vol. 20, № 20.– P. 8482–8489.
- 119. Mansri A., Choukchou-Braham E., Khoukh A. Neutralization Degree Effect on Poly(4-Vinylpyridine) Behavior in Dilute Water-Methanol Solutions: UV-Visible and 1H NMR Spectroscopy Characterizations // Res. Chem. Intermed.- 2015.- Vol. 41, № 9.- P. 6199–6206.
- 120. Chari K., Lenhart W.C. Effect of Polyvinylpyrrolidone on the Self-Assembly of Model Hydrocarbon Amphiphiles // J. Colloid Interface Sci.– 1990.– Vol. 137, № 1.– P. 204–216.
- 121. Gao Z., Kwak J.C.T. NMR Studies of Interactions Between Neutral Polymers and Anionic Surfactants in Aqueous Solution // Surfactants in Solution / ed. Mittal K.L., Shah D.O.– 1991.– Vol. 11.– P. 261–275.
- 122. Kwiatkowski A.L., Molchanov V.S., Orekhov A.S., Vasiliev A.L., Philippova O.E. Impact of Salt Co- and Counterions on Rheological Properties and Structure of Wormlike Micellar Solutions // J. Phys. Chem. B.- 2016.- Vol. 120, № 49.- P. 12547-12556.
- 123. Ramachandran R., Beaucage G., Kulkarni A.S., McFaddin D., Merrick-Mack J., Galiatsatos V. Persistence Length of Short-Chain Branched Polyethylene // Macromolecules.– 2008.– Vol. 41, № 24.– P. 9802–9806.
- 124. Mortensen K. Structural Studies of Polymer Systems using SANS // Advanced Functional Molecules and Polymers / ed. Nalwa H.S.– Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 2001.– P. 223–269.
- 125. Beaucage G., Rane S., Sukumaran S., Satkowski M.M., Schechtman L.A., Doi Y. Persistence Length of Isotactic Poly(hydroxy butyrate) // Macromolecules.- 1997.- Vol. 30, № 14.- P. 4158-4162.

- 126. Rosales A.M., Murnen H.K., Kline S.R., Zuckermann R.N., Segalman R.A. Determination of the Persistence Length of Helical and Non-Helical Polypeptoids in Solution // Soft Matter.– 2012.– Vol. 8, № 13.– P. 3673– 3680.
- 127. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул.– Москва: Наука, 1989.
- 128. Mortensen K., Talmon Y. Cryo-TEM and SANS Microstructural Study of Pluronic Polymer Solutions // Macromolecules.– 1995.– Vol. 28, № 26.– P. 8829–8834.
- 129. Rehage H., Hoffmann H. Viscoelastic Surfactant Solutions: Model Systems for Rheological Research // Mol. Phys.– 1991.– Vol. 74, № 5.– P. 933–973.
- 130. Afifi H., Karlsson G., Heenan R.K., Dreiss C.A. Solubilization of Oils or Addition of Monoglycerides Drives the Formation of Wormlike Micelles with an Elliptical Cross-Section in Cholesterol-Based Surfactants: A Study by Rheology, SANS, and Cryo-TEM // Langmuir.– 2011.– Vol. 27, № 12.– P. 7480–7492.
- 131. Sharma S.C., Acharya D.P., Aramaki K. Viscoelastic Micellar Solutions in a Mixed Nonionic Fluorinated Surfactants System and the Effect of Oils // Langmuir.- 2007.- Vol. 23, № 10.- P. 5324-5330.
- 132. Magid L.J., Han Z., Li Z., Butler P.D. Tuning the Contour Lengths and Persistence Lengths of Cationic Micelles: The Role of Electrostatics and Specific Ion Binding // J. Phys. Chem. B.– 2000.– Vol. 104, № 29.– P. 6717– 6727.
- 133. Kwiatkowski A.L., Molchanov V.S., Sharma H., Kuklin A.I., Dormidontova E.E., Philippova O.E. Growth of Wormlike Micelles of Surfactant Induced by Embedded Polymer: Role of Polymer Chain Length // Soft Matter.-2018.-Vol. 14.-P. 4792-4804.