

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель – *Филиппова Ольга Евгеньевна, доктор физико-математических наук, профессор*

Официальные оппоненты – *Ярославов Александр Анатольевич, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ*

Василевская Валентина Владимировна, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Патлажан Станислав Абрамович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Защита диссертации состоится 6 декабря 2018 г. в 15 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.01.01 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, с. 2, Физический факультет МГУ, СФА.

E-mail: laptin@polly.phys.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/149810387/>

Автореферат разослан _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.01.01,
кандидат физ.-мат. наук

Т.В. Лаптинская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Последние 15-20 лет большой интерес исследователей привлекают полимероподобные червеобразные мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ). 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.). Благодаря этому, сетки, построенные из мицеллярных цепей, обладают ярко выраженными восприимчивыми свойствами.

Восприимчивые вязкоупругие растворы червеобразных мицелл ПАВ находят широкое практическое применение, например, в качестве загустителей в косметической промышленности, производстве красок, нефтедобыче. 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 и $CaCl_2$. Ввиду восприимчивости растворов червеобразных 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 , влияние двухвалентной соли $CaCl_2$ на такие системы экспериментально не изучали. В связи с этим актуальным представляется исследование влияния неорганических солей различной валентности, включая KCl и $CaCl_2$, на реологические характеристики 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 описан ряд попыток получения гибридных червеобразных мицелл на основе ПАВ и полимерных молекул. В большинстве случаев в результате внедрения полимера происходило разрушение червеобразных мицелл с образованием сферических агрегатов. Сохранение формы мицелл при солюбилизации полимера происходило лишь в случаях использования ионогенного ПАВ и противоположно заряженного полиэлектролита. Однако, из-за сильных электростатических взаимодействий гомогенные растворы таких мицелл были получены лишь в узком диапазоне концентраций ПАВ и полимера.

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, такие системы образованы за счет более слабых взаимодействий, что позволяет значительно расширить диапазон концентраций ПАВ и полимера, при которых возможно образование гомогенной системы.

Целью работы 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 , $CaCl_2$, $LaCl_3$), различающихся зарядом катиона, на реологические свойства растворов червеобразных мицелл катионного ПАВ эрурил 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(4-винилпиридина) (П4ВП) и исследовать их структуру.

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

Научная новизна 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.

Практическая значимость. Результаты первой части работы по влиянию ионов разных валентностей могут быть применены в нефтедобывающей промышленности для оптимизации состава жидкостей для ГРП на основе вязкоупругих растворов червеобразных мицелл ионогенных ПАВ. 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 методами, 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 гауссова 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.

Достоверность результатов 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 полимеров (Москва, 2013), 4-ой Международной 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 «Applied Nanotechnology & Nanoscience» (Рим, Италия, 2017); на 5-ой Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике (Санкт-Петербург, 2018).

Публикации. 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.

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

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и научная новизна диссертационной работы, сформулирована ее цель, отражена ее фундаментальная и практическая значимость и изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы по теме диссертации. Проведен анализ основных экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению свойств растворов червеобразных мицелл ПАВ в присутствии различных солей и растворов гибридных мицелл, содержащих полимеры.

Во второй главе описаны материалы, использованные в работе, методики приготовления образцов, а также основные методы исследования.

В третьей главе изложены оригинальные результаты работы. Глава состоит из трех частей. Первая часть посвящена экспериментальному изучению влияния типа низкомолекулярной соли на реологические свойства и структуру червеобразных мицелл катионного ПАВ. Вторая часть посвящена получению и исследованию структуры гибридных червеобразных мицелл анионного ПАВ, насыщенных макромолекулами незаряженного линейного полимера (комплексов ПАВ-полимер). Третья часть посвящена изучению реологических свойств комплексов ПАВ-полимер и влияния на них молекулярной массы полимера.

1. Влияние типа соли на реологические свойства червеобразных мицелл катионного ПАВ

В первой части работы было исследовано влияние типа соли на реологические свойства растворов червеобразных мицелл катионного ПАВ ЭГАХ на примере трех солей: KCl, CaCl₂ и LaCl₃. Эти соли имеют общий анион (Cl⁻), являющийся противоионом для ПАВ, и катионы различной валентности. Радиусы этих катионов различаются незначительно и составляют 2,8; 2,5 и 2,5 Å для гидратированных ионов K⁺, Ca²⁺ и La³⁺, соответственно.

На Рисунке 1а показаны зависимости вязкости водных растворов ЭГАХ от скорости сдвига (кривые течения) при различных концентрациях добавленной соли CaCl₂. Все кривые при малых скоростях сдвига имеют плато, соответствующее вязкости при нулевой скорости сдвига η_0 . Оно характеризует исходную структуру сетки переплетенных длинных червеобразных мицелл. При увеличении скорости сдвига происходит падение вязкости из-за ориентирования червеобразных мицелл ПАВ в направлении течения и их частичного разрушения под действием сдвигового напряжения.

На Рисунке 1б представлены зависимости вязкости растворов ЭГАХ при нулевой скорости сдвига η_0 от концентрации ионов Cl⁻ добавленной соли. Видно, что форма кривых не зависит от типа соли. На восходящей ветви кривых за резким ростом вязкости

(режим I) следует ее умеренное увеличение (режим II) до достижения максимального значения. Исходное резкое возрастание вязкости (режим I) обусловлено ростом длины мицелл в результате увеличения экранирования отталкивания одноименно заряженных головок ПАВ ионами соли Cl^- (Рисунок 2). Менее выраженное увеличение вязкости связано, как показано методом крио-ПЭМ, с началом разветвления мицеллярных цепей, протекающим одновременно с ростом мицелл в длину. Этот режим впервые описан в настоящей работе. Далее вязкость системы проходит через максимум и начинает уменьшаться (режим III). Эти части кривой определяются поведением максимально длинных линейных мицелл и разветвленных мицелл, соответственно. Разветвления в мицеллах приводят к возникновению нового механизма релаксации, заключающегося в скольжении точек ветвления вдоль основной цепи, что ускоряет процессы релаксации и уменьшает вязкость.

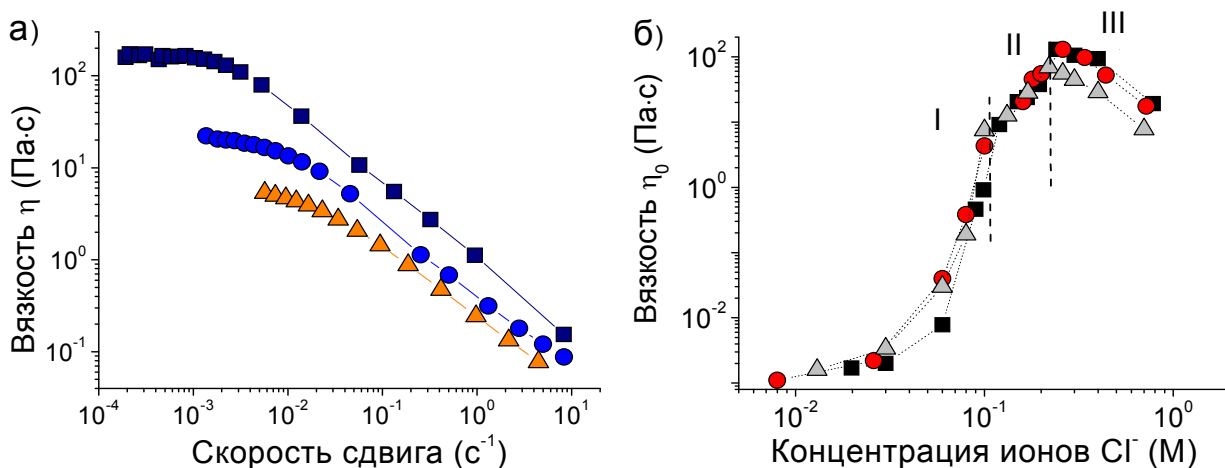


Рисунок 1. а) Кривые течения 0,6 вес.%-ных водных растворов ЭГАХ при различных концентрациях добавленной соли CaCl_2 : 0,05 М (▲), 0,08 М (●), 0,10 М (■).
 б) Вязкость при нулевой скорости сдвига η_0 0,6 вес.%-ных водных растворов ЭГАХ в зависимости от концентрации анионов Cl^- добавленных солей: KCl (▲), CaCl_2 (●) и LaCl_3 (■) при 20,5 °С.

Из Рисунок 1б видно, что восходящие ветви зависимостей вязкости катионного ПАВ от концентрации ионов Cl^- для всех солей практически совпадают. Этот факт свидетельствует о том, что в этом диапазоне концентраций отрицательно заряженные ионы соли полностью определяют вязкость раствора катионного ПАВ. В области кривых, включающей в себя максимум и нисходящую ветвь (режим III), наблюдается влияние ионов соли, одноименно заряженных с ионами ПАВ (ко-ионов). Согласно теоретическим данным, ко-ионы соли под действием дисперсионного притяжения могут ближе подойти к

короне мицелл, когда электростатическое отталкивание сильно экранировано при высокой концентрации соли.

Отметим, что в растворах с KCl максимальная вязкость в 2 раза ниже, чем в растворах с CaCl₂ и LaCl₃. Это указывает на то, что в присутствии катионов K⁺ максимальная длина линейных червеобразных мицелл меньше, так как среди трех катионов (K⁺, Ca²⁺, La³⁺) ион калия может подойти ближе всего к мицелле из-за его меньшего заряда. Кривые вязкости в присутствии ионов Ca²⁺ и La³⁺ (Рисунок 1б) очень близки друг к другу. Это означает, что эти катионы локализованы далеко от одноименно заряженных мицелл из-за их высокого заряда и, следовательно, не влияют на реологические свойства растворов.

Таким образом, основное влияние на рост длины червеобразных мицелл катионного ПАВ оказывают анионы соли, которые экранируют отталкивание заряженных головок ПАВ на поверхности мицеллы. При высокой концентрации соли, когда электростатическое отталкивание сильно экранировано и не может удерживать катионы соли далеко от поверхности одноименно заряженной мицеллы, влияние на реологические свойства начинают оказывать ко-ионы соли. Наиболее выраженный эффект вызывают ионы наименьшего заряда (K⁺). Они могут ближе подойти к поверхности мицеллы, увеличивая ее эффективный заряд и, тем самым, препятствуя ее росту.

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

Во второй части работы разработан способ получения комплексов ПАВ-полимер, представляющих собой гибридные червеобразные мицеллы анионного ПАВ олеата калия с внедренными в них макромолекулами незаряженного линейного полимера П4ВП.

С целью определения условий образования гомогенных нерасслаивающихся систем были получены фазовые диаграммы ПАВ/полимер для П4ВП двух молекулярных масс 77000 г/моль (П4ВП-77) и 228000 г/моль (П4ВП-228) при фиксированной концентрации низкомолекулярной соли KCl (0,8 М) (Рисунок 2). В условиях эксперимента (щелочная среда) П4ВП не растворяется в воде, он переходит в раствор только в присутствии ПАВ. Из диаграмм видно, что чем выше количество полимера, тем больше концентрация ПАВ, необходимая для его солубилизации. Когда количество ПАВ недостаточно для солубилизации всех макромолекул, избыток полимера выпадает в осадок. Супернатант в расслоенных образцах представляет собой гомогенный раствор комплексов ПАВ-полимер, насыщенных П4ВП. Согласно результатам элементного анализа, раствор ПАВ,

насыщенный коротким полимером П4ВП-77, содержит 0,9 молекулы олеата калия в расчете на одно мономерное звено П4ВП. Для П4ВП-228 это соотношение равно 2,6. Меньшая растворимость полимера с большей молекулярной массой объясняется меньшим выигрышем в трансляционной энтропии при растворении макромолекул большей длины. Дальнейшие эксперименты по исследованию структуры проводили с насыщенными комплексами ПАВ-полимер.

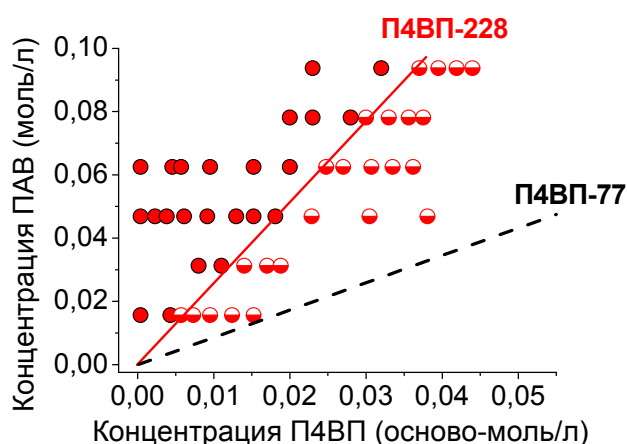


Рисунок 2. Фазовая диаграмма олеат калия/П4ВП-228 (красные символы). Растворитель: 0,8 М водный раствор KCl, pH=11. Закрашенные круги отвечают гомогенным растворам; наполовину закрашенные круги соответствуют растворам с фазовым расслоением; сплошная линия показывает границу начала фазового расслоения. Черная пунктирная линия показывает границу начала фазового расслоения растворов олеата калия с полимером меньшей молекулярной массы П4ВП-77.

Методом ^1H ЯМР показано, что внедренный полимер оказывает максимальное влияние на сигналы двух метиленовых групп, наиболее близко расположенных к головке молекулы олеата калия, что свидетельствует о локализации макромолекул П4ВП на границе между гидрофобным ядром и гидрофильной короной мицелл. Эти данные совпадают с результатами атомистического компьютерного моделирования системы П4ВП/олеат калия в присутствии KCl (Рисунок 3), полученными в группе проф. Е.Е. Дормидонтовой в Университете Коннектикута (США).

Размер гибридных мицелл, насыщенных полимером, был охарактеризован методом динамического рассеяния видимого света. На Рисунке 4а 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, что свидетельствует о присутствии в системе комплексов ПАВ-полимер преимущественно одного размера. Из линейной зависимости скорости релаксации Γ от квадрата вектора рассеяния q^2 , следует, что эта мода

диффузионная. Она соответствует диффузии объектов с гидродинамическим радиусом R_h , равным $10,4 \pm 0,4$ нм. При этом средний гидродинамический радиус R_h клубков П4ВП-77 в этаноле равен $8,9 \pm 0,5$ нм.

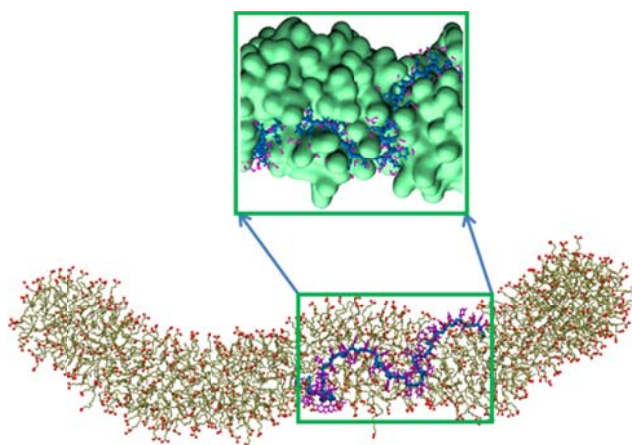


Рисунок 3. Результат атомистического компьютерного моделирования червеобразной мицеллы ПАВ олеата калия со встроенной макромолекулой П4ВП в 0,8 М водном растворе KCl. Цепь П4ВП (изображена синим цветом) локализована вблизи поверхности. Результаты получены Х. Шарма и Е.Е. Дормидонтовой.

Средневесовую молекулярную массу M_w насыщенного комплекса ПАВ-полимер определяли методом статического рассеяния света (Рисунок 4б). Она составила $(260 \pm 20) \cdot 10^3$ г/моль. Зная соотношение между количеством мономерных звеньев и молекул ПАВ в насыщенном комплексе ПАВ-П4ВП-77 из данных элементного анализа, можно получить, что в каждом комплексе содержится в среднем 1,5 макромолекулы П4ВП-77. Значение второго вириального коэффициента A_2 , также полученное из данных статического светорассеяния, равно $(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ см³·моль/г², что соответствует условиям хорошего растворителя для комплексов (Рисунок 4б).

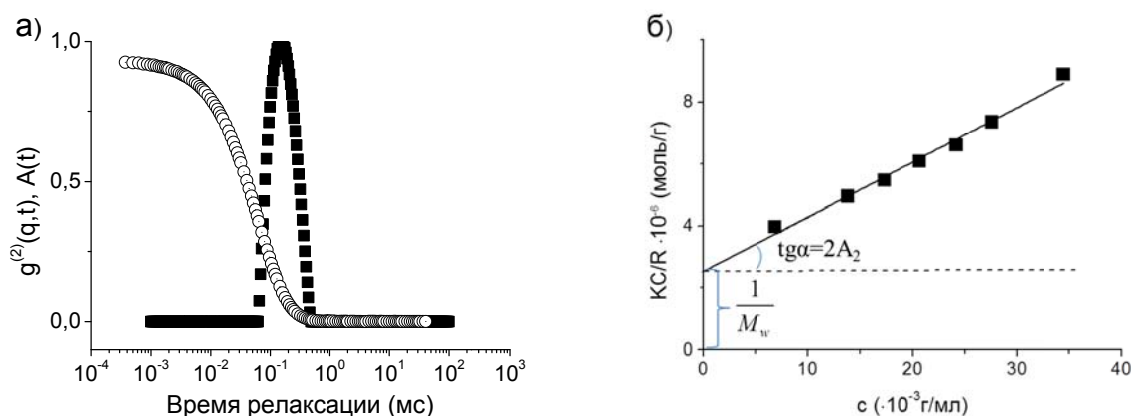


Рисунок 4. а) Автокорреляционная функция интенсивности рассеяния на угле $\theta = 90^\circ$ (○) и функция распределения времен релаксации (■) комплексов ПАВ – полимер в 0,047 М растворе олеата калия, насыщенном П4ВП-77 (концентрация П4ВП-77 - 0,054 основ. моль/л). б) Зависимость величины KC/R при угле рассеяния 90° от концентрации комплексов олеат калия - полимер, насыщенных П4ВП-77. Растворитель: 0,8 М водный раствор KCl, pH=11.

Для изучения структуры отдельных компонентов в составе комплекса ПАВ-полимер использовали метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) с вариацией контраста. На Рисунке 5а представлены кривые рассеяния от комплексов ПАВ-полимер в растворителе с плотностью рассеяния, равной плотности рассеяния П4ВП. В этих условиях в рассеяние вносило вклад только ПАВ. Видно, что полученные кривые в области малых значений векторов рассеяния Q как в присутствии, так и в отсутствие полимера описываются зависимостью $I \sim Q^{-1}$, что указывает на цилиндрическую форму упаковки молекул ПАВ в гибридной мицелле.

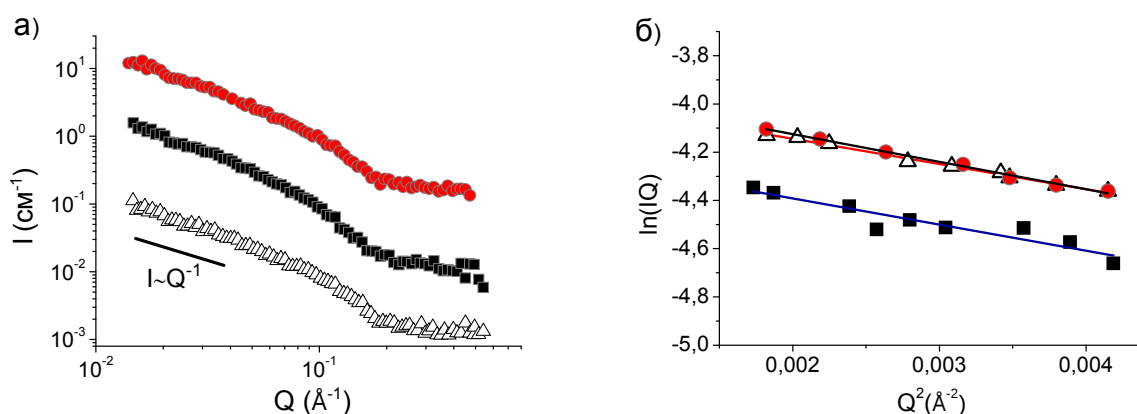


Рисунок 5. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов в координатах I от Q (а) и $\ln(IQ)$ от Q^2 (б) для 0,047 М растворов олеата калия без полимера (Δ); насыщенных П4ВП-77 ($\blacksquare$) (концентрация полимера 0,054 осново-моль/л) и насыщенных П4ВП-228 ($\bullet$) (концентрация полимера 0,019 осново-моль/л). Использован растворитель с плотностью рассеяния, равной плотности рассеяния П4ВП: 0,8 М раствор KCl в смеси $D_2O/H_2O=37/63$, pH=11. На графике (а) 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. Сплошная линия показывает наклон зависимости $I \sim Q^{-1}$.

Радиус гибридных червеобразных мицелл R_c и масса ПАВ M_L , приходящаяся на единицу длины мицеллы, при различном количестве внедренного П4ВП были определены из зависимостей $\ln(IQ)$ от Q^2 (Рисунок 5б). Полученные величины R_c и M_L приведены в Таблице 1. Видно, что радиус червеобразных мицелл R_c , независимо от концентрации внедренного полимера, остается равным $\approx 20 \text{ \AA}$, что близко к длине алкильного хвоста молекулы олеата калия. Что касается значений M_L комплексов ПАВ-полимер, то они медленно уменьшаются с увеличением количества внедренного полимера, что свидетельствует о понижении плотности упаковки молекул ПАВ в мицеллах при солюбилизации полимера.

Таблица 1. Значения радиуса поперечного сечения R_c и массы на единицу длины M_L червеобразных мицелл в 0,047 М растворах олеата калия, содержащих различные концентрации П4ВП-77. Данные получены из кривых малоуглового рассеяния нейтронов в растворителе с плотностью рассеяния, равной плотности рассеяния П4ВП: 0,8 М раствор KCl в смеси $D_2O/H_2O=37/63$, pH=11.

С _{П4ВП-77} , осново- моль/л	0	0,002	0,008	0,010	0,019	0,029	0,054
R_c , нм	1,9±0,3	1,9±0,4	2,1±0,4	2,2±0,4	2,1±0,3	2,2±0,3	2,0±0,3
M_L , 10 ⁻¹⁴ г/см	9,6±0,4	8,9±0,4	9,4±0,4	9,2±0,4	9,3±0,5	8,1±0,4	7,3±0,4

Для получения информации о полимере в насыщенных комплексах ПАВ-полимер методом МУРН с вариацией контраста использовали растворитель, плотность рассеяния которого равнялась плотности рассеяния молекул олеата калия. Кривые МУРН в двойном логарифмическом масштабе, полученные в этом растворителе, приведены на Рисунке 6а. 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 его более мелких сегментов (в области высоких Q), соответственно. Значения k_1 и k_2 приведены в Таблице 2. Видно, что наклон k_2 в области высоких Q близок к -1, что характерно для рассеяния от жестких стержней. Наклон k_1 в области низких Q близок к -2, что указывает на рассеяние от гауссового клубка, то есть в насыщенных комплексах с ПАВ цепи П4ВП находятся близко к θ -условиям.

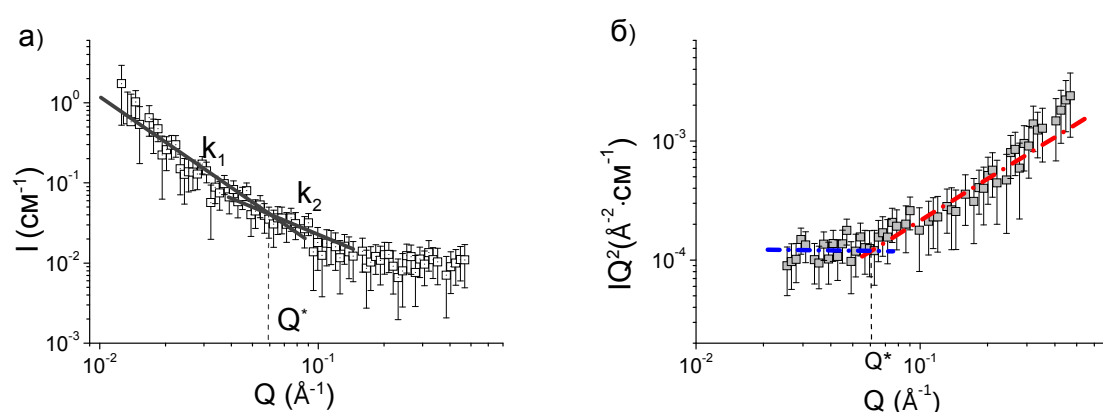


Рисунок 6. Кривая рассеяния (а) и график Кратки (б) для комплексов ПАВ-полимер, насыщенных П4ВП-77. Концентрация олеата калия - 0,047 М; концентрация П4ВП-77 - 0,054 осново-моль/л. Данные получены в растворителе с плотностью рассеяния, равной плотности рассеяния молекул олеата калия: 0,8 М раствор KCl 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 .

Вектор рассеяния Q^* , при котором происходит переход от первого наклона ко второму, связан с персистентной длиной полимера соотношением: $l_p = 6/\pi Q^*$. Для более точного определения Q^* использовали зависимости IQ^2 от Q (график Кратки) (Рисунок 8б). Полученные значения Q^* для комплексов, насыщенных П4ВП-77 и П4ВП-228, приведены в Таблице 2. Они в 4 раза больше, чем персистентная длина свободных макромолекул П4ВП, не включенных в комплекс с ПАВ, в дейтерированном диметилсульфоксиде ($0,8 \pm 0,2$ нм). Обнаруженное нами увеличение жесткости полимера при солюбилизации в червеобразных мицеллах олеата калия может быть объяснено ограничением теплового движения макромолекул из-за их нахождения в малом объеме внутри короны мицелл.

Таблица 2. Значения показателей степенных зависимостей интенсивности 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, насыщенных П4ВП-77 и П4ВП-228. Концентрация олеата калия: 0.047 М. Растворитель: 0,8 М раствор KCl в смеси $D_2O/H_2O=10/90$, pH=11

Полимер	k_1 (в области низких Q)	k_2 (в области высоких Q)	$Q^*, \text{\AA}^{-1}$	Персистентная длина l_p , нм
П4ВП-77	$-2,1 \pm 0,1$	$-1,0 \pm 0,2$	$0,06 \pm 0,01$	$3,2 \pm 0,7$
П4ВП-228	$-1,9 \pm 0,1$	$-1,1 \pm 0,1$	$0,06 \pm 0,02$	$3,2 \pm 0,9$

Насыщенные комплексы ПАВ-полимер были визуализированы методом крио-ПЭМ (Рисунок 7). Видно, что при солюбилизации полимера мицеллы ПАВ сохраняют червеобразную форму. Это согласуется с данными МУРН, приведенными выше. В то же время мицеллы с внедренным полимером (Рисунок 7б) отличаются от мицелл без полимера (Рисунок 7а). Мицеллы без полимера, в основном, линейны, а мицеллы с полимером содержат множество петель и разветвлений (некоторые из них выделены стрелками и овалами на Рисунке 7б). Отметим, что точки ветвления имеют 3 выходящих из них луча в отличие от перекрывающихся мицелл, образующих 4 луча в точке зацепления.

Образование петель может происходить вследствие взаимодействия полимера с двумя соседними мицеллами. 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. Возникновение разветвлений может быть обусловлено меньшей плотностью упаковки молекул ПАВ в участке мицеллы, содержащем полимер, что делает выгодным встраивание в эту область торцевой части другой мицеллы. Эти механизмы образования петель и разветвлений наблюдали также методом компьютерного моделирования.

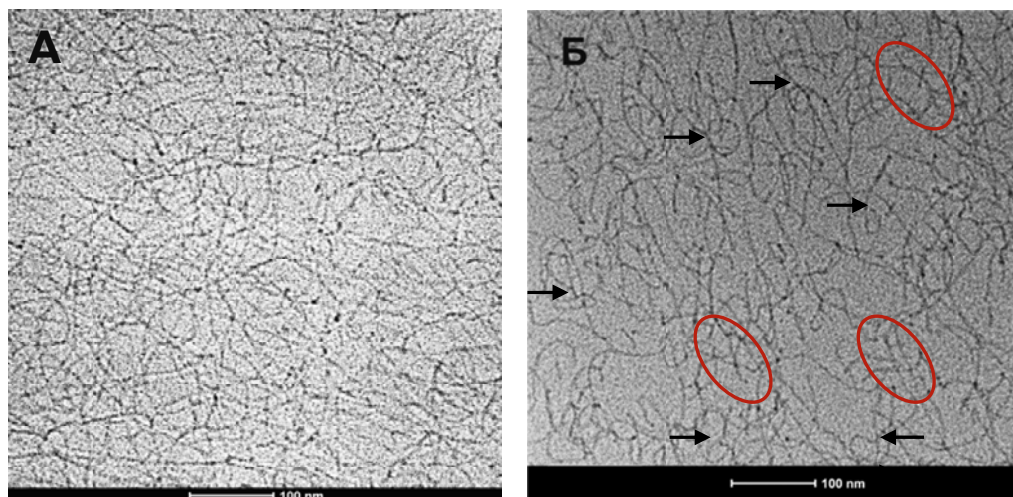


Рисунок 7. Изображения червеобразных мицелл в 0,047 М растворе олеата калия а) без П4ВП и б) насыщенном П4ВП-228 (концентрация полимера 0,019 осново-моль/л). Растворитель: 0,8 М водный раствор KCl, pH=11. Стрелки указывают на петли, овалами выделены разветвленные червеобразные мицеллы. Изображения получены А.С. Ореховым в НИЦ «Курчатовский институт».

Таким образом, во второй части работы были получены комплексы ПАВ-полимер, представляющие собой гибридные червеобразные мицеллы анионного ПАВ олеата калия с внедренными макромолекулами П4ВП, и детально изучена их структура. Полимер в таких комплексах локализован на границе между гидрофобным ядром и гидрофильной короной мицелл. Внедрение полимера не влияет на цилиндрическую форму и радиус поперечного сечения мицелл ПАВ, но приводит к образованию разветвлений и петель. Полимер в комплексах находится в конформации гауссова клубка с персистентной длиной в 4 раза большей, чем в свободном состоянии.

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

В третьей части изучали изменение реологических свойств сетки гибридных червеобразных мицелл олеата калия по мере увеличения доли П4ВП в системе. В качестве исходного раствора использовали раствор олеата калия, содержащий 0,047 М ПАВ и 0,8 М KCl. Вязкость этого раствора η_0 (60 Па·с) на 4,5 порядка выше, чем вязкость воды (0,001 Па·с) (Рисунок 8а).

Рисунок 9а показывает влияние концентрации добавленного полимера (вплоть до насыщения) на вязкость при нулевой скорости сдвига η_0 от концентрации. Видно, 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 9а).

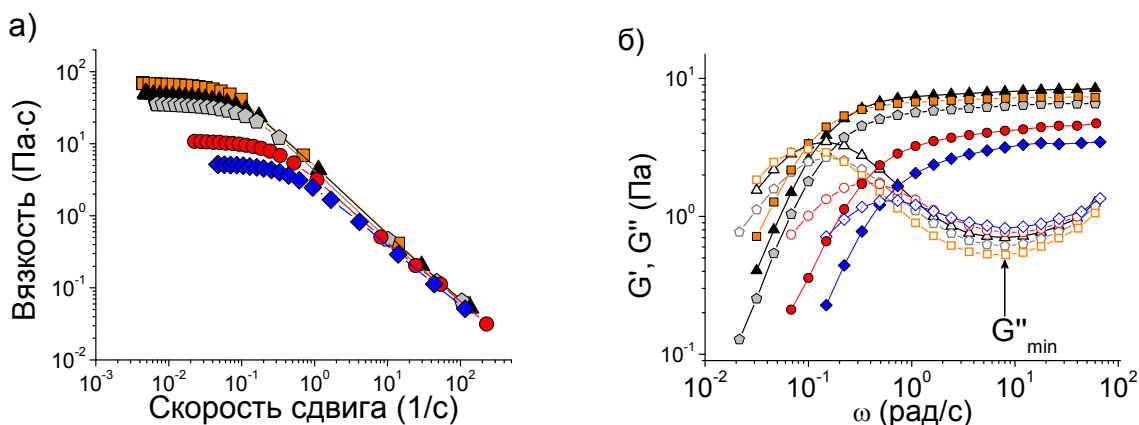


Рисунок 8. а) Кривые течения 0,047 М растворов олеата калия при разной концентрации внедренного П4ВП-228: 0 (□), 0,0008 (▲), 0,0023 (⬠), 0,006 (●), 0,009 осново-моль/л (◆).

б) Частотные зависимости модуля накоплений G' (закрашенные символы) и модуля потерь G'' (пустые символы) для 0,047 М растворов олеата калия при разной концентрации внедренного П4ВП-228: 0 (□), 0,0008 (▲), 0,0023 (⬠), 0,006 (●), 0,009 осново-моль/л (◆). Растворитель: 0,8 М водный раствор KCl, pH=11.

Из частотных зависимостей модуля накоплений G' и модуля потерь G'' (Рисунок 8б) следует, что в присутствии полимера система сохраняет свои вязкоупругие свойства. При низких частотах сдвиговой деформации наблюдается вязкий отклик ($G'' > G'$). При высоких частотах система демонстрирует упругий отклик ($G' > G''$). В области высоких частот наблюдается плато модуля накоплений G_0 , свидетельствующее об образовании сетки зацеплений. На Рисунке 9б представлены зависимости времени релаксации τ_R и модуля накоплений на плато G_0 от количества внедренного П4ВП. Видно, что заметное

уменьшение τ_R и G_0 начинается, когда концентрация полимера достигает 0,004 осново-моль/л.

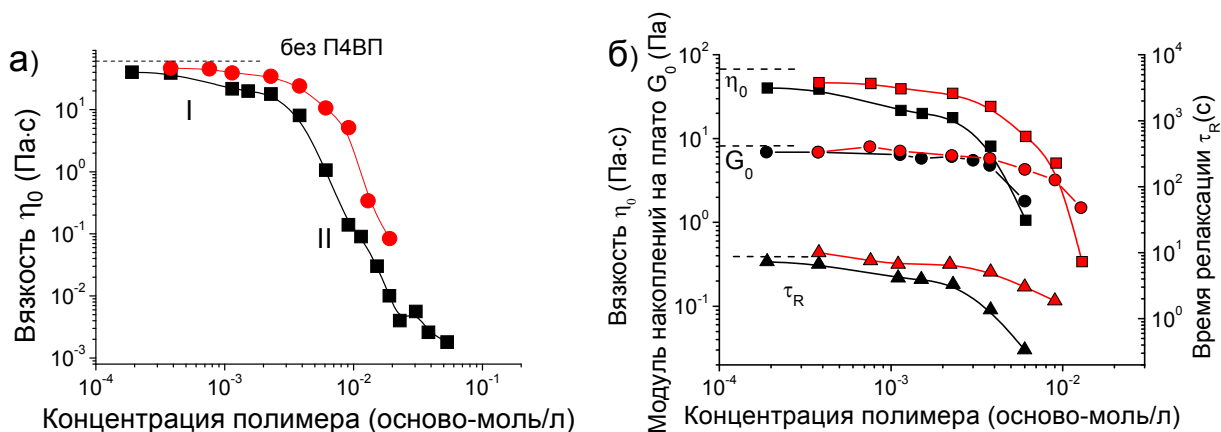


Рисунок 9. а) Зависимости вязкости η_0 0,047 М водных растворов олеата калия от концентрации внедренного полимера П4ВП-77 (■) и П4ВП-228 (●) Цифрами I и II обозначены режимы падения вязкости.

б) Зависимости вязкости η_0 (квадраты), модуля накоплений на плато G_0 (круги) и времени релаксации τ_R (треугольники) 0,047 М 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 М водного раствора олеата калия в отсутствие полимера. Растворитель: 0,8 М водный раствор KCl, pH=11.

Из реологических данных была получена зависимость средней контурной длины мицелл L от концентрации внедренного П4ВП, представленная на Рисунке 10. Видно, что при добавлении П4ВП средняя длина мицелл проходит через максимум. Величина L определяется энергией разрыва E_{sc} , необходимой для разрыва мицеллы с формированием двух полусферических частей. Для трех концентраций внедренного П4ВП-228 из зависимостей отношения контурной длины мицелл к расстоянию между зацеплениями L/l_e

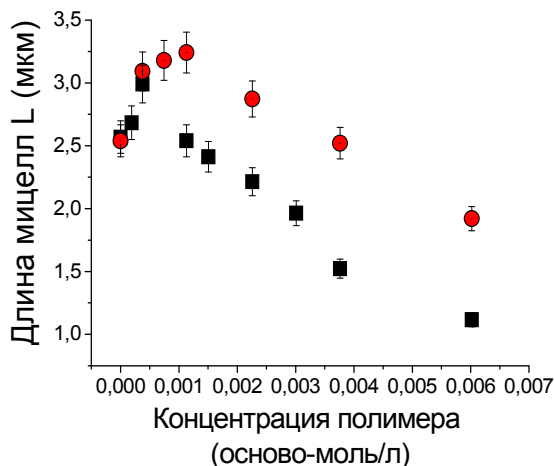


Рисунок 10. Зависимости средней контурной длины L червеобразных мицелл в 0,047 М водных растворах олеата калия от концентрации добавленного полимера: П4ВП-77 (■) и П4ВП-228 (●). Растворитель: 0,8 М водный раствор KCl, pH=11.

от обратной температуры $1/T$ были определены величины E_{sc} (Таблица 3). Видно, что при увеличении концентрации полимера величина E_{sc} проходит через максимум, причем наибольшее значение E_{sc} соответствует максимальной контурной длине мицелл на Рисунке 10. Таким образом, оба описанных 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.

Таблица 3. Энергии разрыва E_{sc} червеобразных мицелл в 0,047 М водных растворах олеата калия в присутствии 0,8 М KCl и различного количества П4ВП-228, pH=11.

Концентрация П4ВП-228, $\cdot 10^{-3}$ осново-моль/л	0	1,1	2,3
Энергия разрыва E_{sc} , кДж/моль	140 $\pm$ 12	190 $\pm$ 12	109 $\pm$ 8

Вычисления показывают, что максимум контурной длины мицелл 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.

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 12). Появление разветвлений в червеобразных мицеллах олеата калия с внедренным П4ВП было показано методом крио-ПЭМ. Второй механизм – «сшивание» – может возникать в процессе прохождения мицеллы, содержащей встроенный полимер, сквозь мицеллу без полимера при их зацеплении (Рисунок 12).

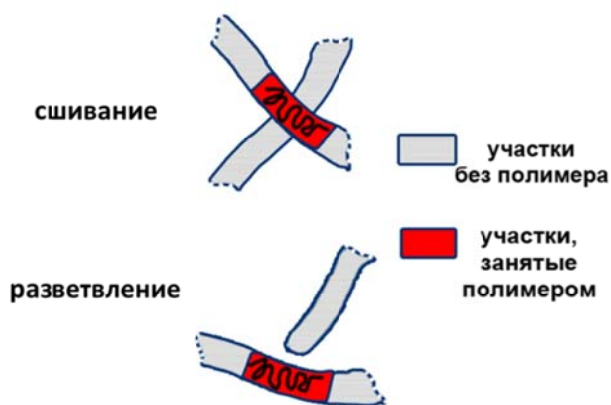


Рисунок 12. Схематическое представление возможных механизмов связывания червеобразных мицелл олеата калия между собой в присутствии полимера П4ВП. Сшивание и разветвление происходят между участком мицеллы, занятым полимером, и участком без полимера.

Важно отметить, что как «разветвление», так и «сшивание» возникают из-за меньшей плотности упаковки молекул ПАВ в участке мицеллярной цепи, содержащем полимер, что делает выгодным его присоединение к более плотноупакованным фрагментам мицелл без полимера. Оба механизма подтверждаются результатами компьютерного моделирования.

Несмотря на увеличение эффективной длины мицелл, вязкость η_0 и время релаксации τ_R системы заметно не изменяются (Рисунок 9б). 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.

Уменьшение средней контурной длины мицелл L , наблюдаемое после достижения максимума (Рисунок 10), было нами подтверждено методом крио-ПЭМ. Оно объясняется увеличением вероятности разрыва мицелл на границе участка мицеллы, содержащего 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. Компьютерное моделирование сдвиговой деформации червеобразных мицелл олеата калия с внедренными макромолекулами П4ВП, проведенное методом неравновесной молекулярной динамики Х. Шарма и Е.Е. Дормидонтовой, подтверждает, что разрыв мицелл действительно происходит вблизи границы области, занятой полимером. Это место было 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 длины мицелл. С ростом концентрации добавленного полимера растет количество «слабых точек», и процесс разрыва мицелл начинает доминировать, делая мицеллы короче, что вызывает падение вязкости η_0 , времени релаксации τ_R и модуля накоплений на плато G_0 (Рисунок 9б).

При каждой заданной концентрации полимера вязкость η_0 и время релаксации τ_R больше в случае более длинного полимера - П4ВП-228 (Рисунок 9б), указывая на большую длину гибридных мицелл в этом случае. Это можно объяснить следующим образом. Мицеллярная цепь со встроенным полимером содержит участки двух типов (Рисунок 13): 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 звеньев полимера в системе, количество «слабых точек» в случае более длинного полимера П4ВП-228 будет меньше, чем в случае П4ВП-77 (Рисунок 13). Более того, длинный полимер П4ВП-228 способен эффективнее соединять соседние мицеллы в сетке друг с другом, тем самым увеличивая среднюю контурную длину мицелл L . Действительно, среднеквадратичное расстояние между концами $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ П4ВП-228 в гауссовом клубке внутри мицелл (60 нм) 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 ξ (34 нм), поэтому внедрение П4ВП-77 приводит преимущественно к стабилизации уже существующих зацеплений, а не к созданию новых. Таким образом, внедрение более длинного полимера П4ВП-228 приводит к формированию червеобразных мицелл большей длины.

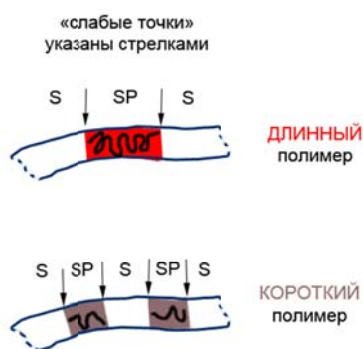


Рисунок 13. Схематическое представление гибридных червеобразных мицелл олеата калия со встроенным длинным (П4ВП-228) и коротким (П4ВП-77) полимером. Границы («слабые точки») между областями с полимером SP и областями без полимера S отмечены стрелками.

Таким образом, в третьей части изучалось влияние концентрации цепей П4ВП на изменение реологических свойств растворов их комплексов с ПАВ олеатом калия. Было показано, что длина комплексов проходит через максимум по мере увеличения количества внедренных макромолекул из-за конкурирующих процессов связывания червеобразных мицелл ПАВ полимером и их разрыва в «слабых точках» на концах участков, занятых

полимером. Значительное влияние на длину комплексов оказывает молекулярная масса внедренного П4ВП, так как более длинный полимер эффективнее сшивает соседние мицеллы и при этом создает в них меньшее количество «слабых точек». 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, меняют структуру, появляются сшивки между участками мицелл, содержащие полимер становятся "неразрывными", но при этом сохраняется вязкоупругое поведение, типичное для сеток червеобразных мицелл ПАВ. 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.

ВЫВОДЫ

- 1) Обнаружено, что вязкость растворов червеобразных мицелл катионного ПАВ ЭГАХ при низкой концентрации солей (хлоридов калия, кальция и лантана) определяется концентрацией ионов Cl^- , 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 K^+ она в 2 раза меньше, чем в случае мультивалентных катионов (Ca^{2+} и La^{3+}), так как одновалентные катионы могут ближе подойти к поверхности мицеллы, увеличивая ее эффективный 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).

- 4) Показано, что в комплексе поли(4-винилпиридин) локализован между гидрофобным ядром и гидрофильной короной червеобразных мицелл олеата калия. 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 работ, опубликованных по теме диссертации

1. A.L. Kwiatkowski, V.S. Molchanov, A.S. Orekhov, A.L. Vasiliev, O.E. Philippova. Impact of salt co- and counterions on rheological properties and structure of wormlike micellar solutions // J. Phys. Chem. B, 2016, V. 120, № 49, P. 12547-12556.
2. A.L. Kwiatkowski, H. Sharma, V.S. Molchanov, A.S. Orekhov, A.L. Vasiliev, E.E. Dormidontova, O.E. Philippova. Wormlike surfactant micelles with embedded polymer chains // Macromolecules, 2017, V. 50, № 18, P. 7299-7308.
3. A.L. Kwiatkowski, V.S. Molchanov, H. Sharma, A.I. Kuklin, E.E. Dormidontova, O.E. Philippova. Growth of wormlike surfactant micelles induced by embedded polymer: Role of polymer chain length // Soft Matter, 2018, V. 14, № 23, P. 4792-4804.
4. А.Л. Квятковский, В.С. Молчанов, О.Е. Филиппова. Зависимость вязкоупругих свойств растворов ПАВ от активности одно- и двухвалентной соли. Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции «Актуальные проблемы физики полимеров и биополимеров», посвященной 100-летию со дня рождения М.В. Волькенштейна и А.А. Тагер, Москва, 2012, С. Р-34.
5. А.Л. Квятковский, В.С. Молчанов, О.Е. Филиппова. Влияние коионов неорганических солей различной валентности на вязкоупругие свойства катионного поверхностно-активного вещества. Сборник тезисов докладов XIII конференции студентов и аспирантов Научно-образовательного Центра по физике и химии полимеров, Москва, 2013, С. 9.

6. А.Л. Квятковский, В.С. Молчанов, О.Е. Филиппова. Полимероподобные мицеллы поверхностно-активного вещества в присутствии разных типов соли. Сборник тезисов докладов VI Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2014», Москва, 2014, Т. 3, С. 634.
7. А.Л. Квятковский, В.С. Молчанов, О.Е. Филиппова. Самоорганизация ионогенного поверхностно-активного вещества в мицеллярные цепи в присутствии солей. Сборник тезисов докладов V Всероссийской с международным участием конференции и школы для молодых ученых "Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокompозиты", Москва, 2015, С. 95.
8. А.Л. Квятковский, В.С. Молчанов, О.Е. Филиппова. Влияние коионов неорганических солей на реологию системы цилиндрических мицелл катионного поверхностно-активного вещества. Сборник тезисов докладов IV конференции молодых ученых "Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем", Москва, 2015, С. 102-103.
9. A.L. Kvyatkovskiy, V.S. Molchanov, O.E. Philippova. Influence of co-ions of added salts on the rheological properties of the solutions of wormlike micelles. Book of abstracts of Juelich Soft Matter Days, Bad Honnef, Germany, 2015, P. 129.
10. A.L. Kvyatkovskiy, V.S. Molchanov, O.E. Philippova. Co-ions and counter-ions impacts on wormlike micelles growth in the presence of multivalent salts. Book of abstracts of the 4th International Soft Matter Conference, Grenoble, France, 2016, P. 345.
11. А.Л. Квятковский, В.С. Молчанов, О.Е. Филиппова. Влияние положительно заряженных ионов соли на реологические свойства растворов цилиндрических мицелл катионного поверхностно-активного вещества. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016» (электронный ресурс).
12. А.Л. Квятковский, В.С. Молчанов, О.Е. Филиппова. Гибридные цилиндрические мицеллы из анионного поверхностно-активного вещества и гидрофобного полимера. Сборник тезисов докладов VII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры — 2017», Москва, 2017, С. 321.
13. A.L. Kwiatkowski, V.S. Molchanov, O.E. Philippova. Self-assembled transient networks of surfactant based nano-worms. Book of abstracts Applied Nanotechnology & Nanoscience International Conference, Rome, Italy, 2017, P. 243.
14. A.L. Kwiatkowski, V.S. Molchanov, O.E. Philippova. Networks of wormlike complexes based on ionic surfactant. Abstracts of the International Conference "Condensed Matter Research at the IBR-2", Dubna, Russia, 2017, P. 321.
15. A.L. Kwiatkowski, V.S. Molchanov, O.E. Philippova. Hybrid wormlike micelles of anionic surfactant embedded with hydrophobic polymer. Book of Abstracts V International Conference "Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics", Saint-Petersburg, Russia, 2018, P. 166-167.