

УДК 541.64:539.2

## СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОПОДОБНЫХ ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ ИОНОГЕННЫХ ПАВ И ИХ СОВРЕМЕННЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ

© 2023 г. В. С. Молчанов<sup>а,\*</sup>, О. Е. Филиппова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет  
119991 Ленинские горы, 1 стр. 2, Москва, Россия

\*e-mail: molchan@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 17.06.2023 г.

После доработки 29.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Растворы на основе полимероподобных мицелл ионогенных поверхностно-активных веществ привлекают внимание ученых как стимул-чувствительные системы, которые могут переходить из состояния низковязкой ньютоновской жидкости к вязкоупругим растворам с вязкостью до 10 кПа с и упругим откликом. Форма мицелл и их длина определяются балансом гидрофобных и электростатических взаимодействий, поэтому с помощью добавок различных низкомолекулярных веществ или функциональных наночастиц можно значительно изменять реологические свойства таких растворов и придавать им новые стимул-чувствительные свойства. В данном обзоре представлены наиболее часто используемые способы управления свойствами многокомпонентных растворов червеобразных мицелл поверхностно-активных веществ, в том числе нанокompозитных систем. Описаны современные области практического применения таких систем и перспективы их развития.

DOI: 10.31857/S2308114723700309, EDN: HVNRGN

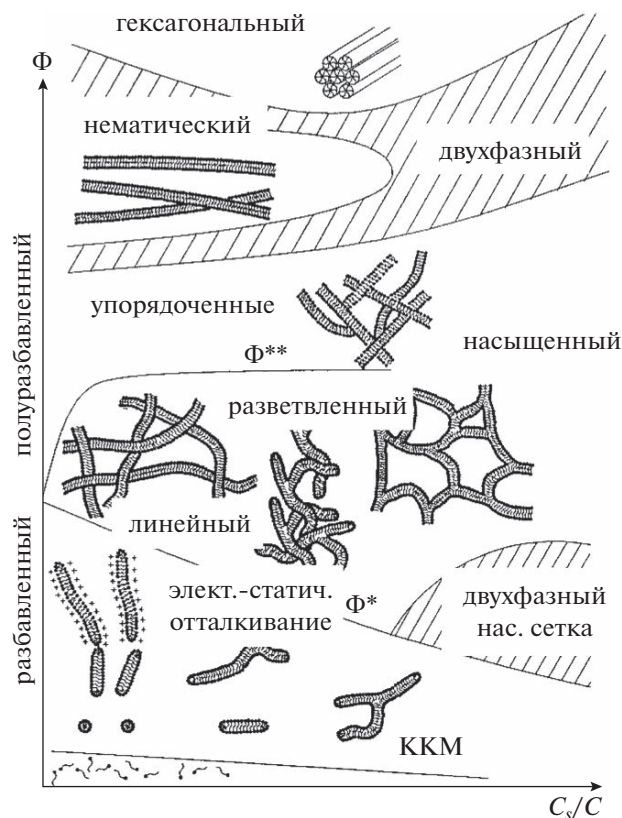
### УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ИХ РАСТВОРОВ

Молекулы ПАВ самоорганизуются в водных растворах за счет их амфифильного строения, при этом форма агрегатов определяется как структурой молекул, так и балансом гидрофобных и электростатических взаимодействий [1]. На рис. 1 видно, что в растворах ионогенных ПАВ при достаточно большой концентрации ПАВ (ось ординат) и соли (ось абсцисс) образуются гибкие цилиндрические мицеллы (червеобразные мицеллы).

Такие агрегаты характерны для ПАВ с относительно длинной гидрофобной частью, содержащей от 16 до 22 атомов углерода [2–4], что обеспечивает сильные гидрофобные взаимодействия, благодаря которым образуются гигантские мицеллы, содержащие сотни тысяч молекул. Длина таких мицелл может достигать десятков микрометров [2]. В случае ионогенных ПАВ для образования червеобразных мицелл необходимо частично экранировать отталкивание одноименно заряженных групп на поверхности мицелл. Для этого в растворы анионных и катионных ПАВ добавляют низкомолекулярные соли [5], в том числе гидротропные [6, 7], или со-ПАВ [8]. Червеобразные мицеллы также образуются в растворах

цвиттер-ионных ПАВ [9] и их смеси с анионными ПАВ [10, 11].

При такой большой длине червеобразные мицеллы уже при небольших концентрациях (несколько ммоль/л) могут образовывать сетку топологических зацеплений (полуразбавленный режим на рис. 1), которая придает растворам вязкоупругие свойства [9, 12]. При кратковременных механических воздействиях зацепления не успевают распутаться, и сетка проявляет упругость [3, 4]. При временах, превышающих время релаксации, наблюдается вязкотекучее состояние раствора. Такие растворы во многом схожи с полуразбавленными растворами линейных полимеров. В литературе подобная аналогия прослеживается как в названиях статей [13–15] и обзоров [3], так и в подходах к описанию свойств растворов мицелл [4, 15–18]. Червеобразные мицеллы способны изгибаться за счет тепловых флуктуаций; персистентная длина мицелл ионогенных ПАВ варьируется от 15 нм (в случае полностью экранированного отталкивания на их поверхности) до 250 нм (в отсутствие экранирования) [3, 19]. Таким образом, согласно полимерной классификации [20], червеобразные мицеллы представляют собой полугибкие цепи, так как их перси-



**Рис. 1.** Схематическое изображение влияния концентрации ПАВ  $\phi$  и относительной концентрации соли  $C_s/C$  на структуру червеобразных мицелл и сетки на их основе. Публикуется с согласия *Magid L.J.* // *J. Phys. Chem.* В. 1998. V. 5647. № 97. P. 4064. © 1998 American Chemical Society. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

стенная длина (15–250 нм) превышает толщину (4–5 нм) в несколько раз.

Поскольку в мицеллах молекулы ПАВ связаны друг с другом относительно слабыми гидрофобными взаимодействиями и их энергия связи сравнима с энергией теплового движения, мицеллам энтропийно выгодно разрываться и рекомбинировать. Данные процессы протекают за характерное время от 0.01 до 10 с, называемое временем жизни или временем разрыва мицелл [4]. В связи с этим в литературе в отношении червеобразных мицелл используется термин “живые полимеры” [15].

Процесс обратимого разрыва мицелл наряду с репацией цепей определяют время релаксации  $\tau_{\text{рел}}$  мицеллярной сетки. В случае, когда за время репации  $\tau_{\text{репт}}$  мицелла не успевает разорваться, время релаксации определяется только временем репации, и реологическое поведение раствора червеобразных мицелл становится похожим на поведение раствора полимерных цепей. Этот режим называют режимом “неразрываю-

щихся цепей”. Но если за время репации  $\tau_{\text{репт}}$  мицелла многократно разрывается и рекомбинирует, в том числе с соседними мицеллами, то процессы релаксации усредняются, и единственное время релаксации  $\tau_{\text{рел}}$  в такой сетке определяется средним геометрическим времени жизни  $\tau_{\text{ж}}$  и времени репации  $\tau_{\text{репт}}$ :  $\tau_{\text{рел}} = (\tau_{\text{ж}} \cdot \tau_{\text{репт}})^{1/2}$ . Данный режим поведения раствора червеобразных мицелл называют режимом “живущих цепей” [4].

На вязкоупругие свойства растворов ПАВ влияет возникновение разветвлений червеобразных мицелл (рис. 1). Следует отметить, что наибольшей вязкостью обладают растворы линейных мицелл максимальной длины. В случае образования разветвленных мицелл вязкость растворов падает [3, 21–23]. Отметим, что в случае “неразрывных” полимерных цепей при разветвлении вязкость, наоборот, возрастает [24]. Особенности реологического поведения червеобразных мицелл при разветвлении связано с тем, что в них точка ветвления не фиксирована, и может скользить относительно основной части мицеллы, в результате чего появляется дополнительный механизм релаксации напряжения в системе, и вязкость растворов падает. В связи с этим вязкость растворов зависит от степени разветвленности мицелл. Вязкость сверхразветвленных мицеллярных сеток всего в 100 раз выше вязкости воды [17].

По мере уменьшения силы отталкивания на поверхности мицелл и/или при увеличении объема гидрофобной части за счет гидротропной соли или со-ПАВ наблюдается переход от разветвленных мицелл к везикулам [25, 26]. Вязкость растворов везикул лишь незначительно превосходит вязкость растворителя.

Одна из особенностей червеобразных мицелл – зависимость их длины от температуры [4, 27], но так как данная тема хорошо описана в других обзорах [28, 29], мы не станем уделять ей внимание в настоящей работе.

Новым объектом, активно исследуемым в последние 10–15 лет, стали нанокомпозитные мицеллярные сетки, построенные из червеобразных мицелл и наночастиц [30]. Показано, что после добавления в раствор мицелл наночастицы сначала покрываются слоем ПАВ, а затем червеобразные мицеллы присоединяются торцевыми частями к слою ПАВ на поверхности наночастиц [30]. Это позволяет уменьшить количество энергетически невыгодных торцевых частей [31–33], которые имеют полусферическую упаковку, в то время как в условиях существования червеобразных мицелл цилиндрическая упаковка является оптимальной. В результате подобного связывания с торцевыми частями нескольких мицелл наночастицы выступают в роли физических сшивок между мицеллами, что приводит к увеличению вязкости и времени релаксации на порядки. Бо-

лее того, функциональные наночастицы могут придавать мицеллярным сеткам новые стимул-чувствительные свойства [32, 33].

Таким образом, показано, что червеобразные мицеллы ПАВ, подобно полимерным цепям, придают растворам вязкоупругие свойства. В то же время в отличие от полимерных цепей мицеллярные цепи, самособирающиеся из огромного числа молекул, могут легко перестраиваться под действием многих факторов, поэтому существует широкая область исследований, посвященных созданию стимул-чувствительных вязкоупругих растворов на основе червеобразных мицелл ПАВ.

### СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И ГЕЛЕЙ ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ

#### *Восприимчивость к рН*

Вероятно, наиболее распространенный способ создания стимул-восприимчивых растворов мицелл ПАВ – использование в составе мицеллы рН-чувствительного компонента, заряд которого зависит от рН, что приводит к изменению структуры растворов и реологических свойств соответственно [28]. В качестве рН-чувствительного компонента могут выступать само ПАВ, со-ПАВ или гидротропный ион, внедряющийся в мицеллы.

Характерный пример рН-чувствительного ПАВ – анионное ПАВ олеат натрия. При  $\text{pH} > 9.5$  он образует червеобразные мицеллы в присутствии соли NaCl; при  $\text{pH} < 9.5$  червеобразные мицеллы трансформируются в везикулы в результате уменьшения степени заряженности мицелл из-за протонирования карбоксилатных групп. При более низких рН происходит выпадение в осадок нерастворимой в воде олеиновой кислоты [34]. Аналогичный эффект наблюдается в растворах анионного ПАВ с более длинным гидрофобным хвостом – эруката натрия [35]. В этом случае при рН 12 образуются червеобразные мицеллы, которые при уменьшении рН до 9 превращаются в везикулы, и система теряет вязкоупругие свойства.

Другим примером рН-чувствительного ПАВ может служить оксид алкилдиметиламина [36], который по мере уменьшения рН и протонирования аминогруппы становится положительно заряженным. Это вызывает усиление электростатического отталкивания на поверхности мицеллы, в результате чего сферическая форма агрегатов становится выгоднее цилиндрической, что приводит к падению вязкости. Отметим, что наиболее высокая вязкость растворов наблюдается в изоэлектрической точке, что объясняется [36] образованием водородной связи между протонированными и непротонированными аминогруппами.

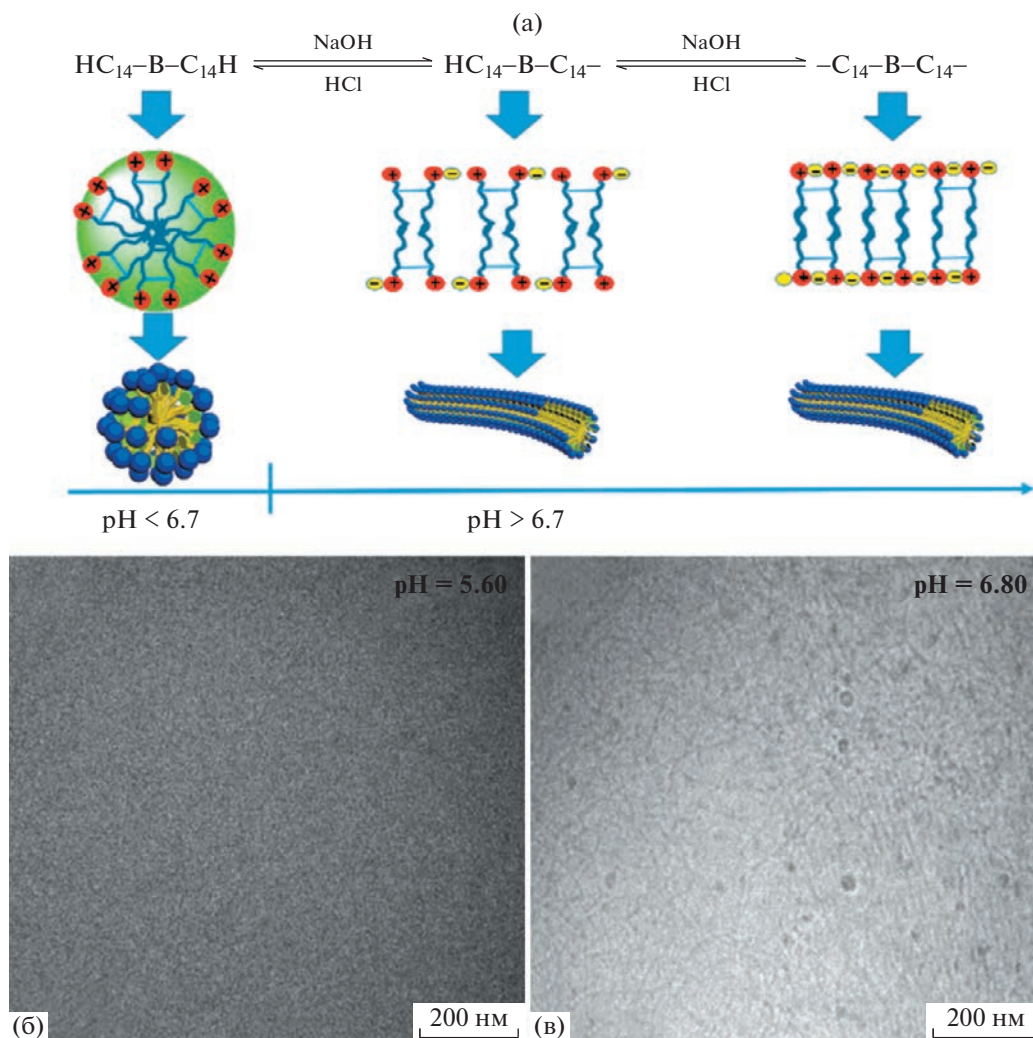
рН-чувствительные мицеллы были также получены на основе цвиттер-ионных ПАВ [37]. В

частности, показано [37], что в водном растворе цвиттер-ионного димерного ПАВ 2,2'-(1,4-фениленбис(окси))-бис-(N,N-(диметил)-N-карбокситил-N-(алкиламидопропил) аммоний хлорида (ФКАХ) при рН выше 6.7 происходит переход от сферических к червеобразным мицеллам в результате депротонирования одной из карбоксильных групп и вызванного этим уменьшения отталкивания положительно заряженных аминогрупп на поверхности мицелл ПАВ (рис. 2). Переход от сферических к червеобразным мицеллам сопровождается возрастанием вязкости раствора.

Для придания восприимчивости к рН можно использовать также добавление рН-чувствительного компонента, встраивающегося в мицеллы ПАВ. Например, добавление антралиновой кислоты, имеющей в составе карбоксильную и аминогруппы, в раствор бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) придает системе восприимчивость к рН [38]. Благодаря бензольному кольцу кислота адсорбируется на границе гидрофобного ядра и гидрофильной оболочки мицеллы, а изменение ее заряда изменяет расстояние между молекулами ПАВ. Когда это расстояние становится сравнительно небольшим, образуются длинные червеобразные мицеллы, что вызывает увеличение вязкости раствора на пять порядков. Компьютерное моделирование самоорганизации молекул ЦТАБ и калиевой соли фталевой кислоты подтверждает влияние как заряда, так и расположения проникающего противоиона на форму и длину образующихся мицелл [39].

Оригинальная рН-восприимчивая система получена на основе смеси ПАВ N,N-диметилендиамида N-децилмалеимидпимаровой кислоты и малеиновой кислоты [40]. При рН 5.35 они образуют “псевдодимерное” ПАВ из двух молекул ПАВ, соединенных друг с другом молекулой двухосновной кислоты за счет электростатического взаимодействия ее карбоксилат-ионов с противоположно заряженными протонированными аминогруппами ПАВ и образования водородных связей между аминогруппой ПАВ и карбоксильной группой малеиновой кислоты. “Псевдодимерное” ПАВ формирует в растворе везикулы. При постепенном уменьшении рН от 5.35 до 2.5 наблюдается переход от везикул к червеобразным мицеллам из-за частичного протонирования карбоксильных групп малеиновой кислоты и соответственно ослабления электростатических взаимодействий.

Таким образом, рН-восприимчивости червеобразных мицелл можно добиться также путем использования компонентов мицелл, способных менять степень своей заряженности в ответ на изменение рН.

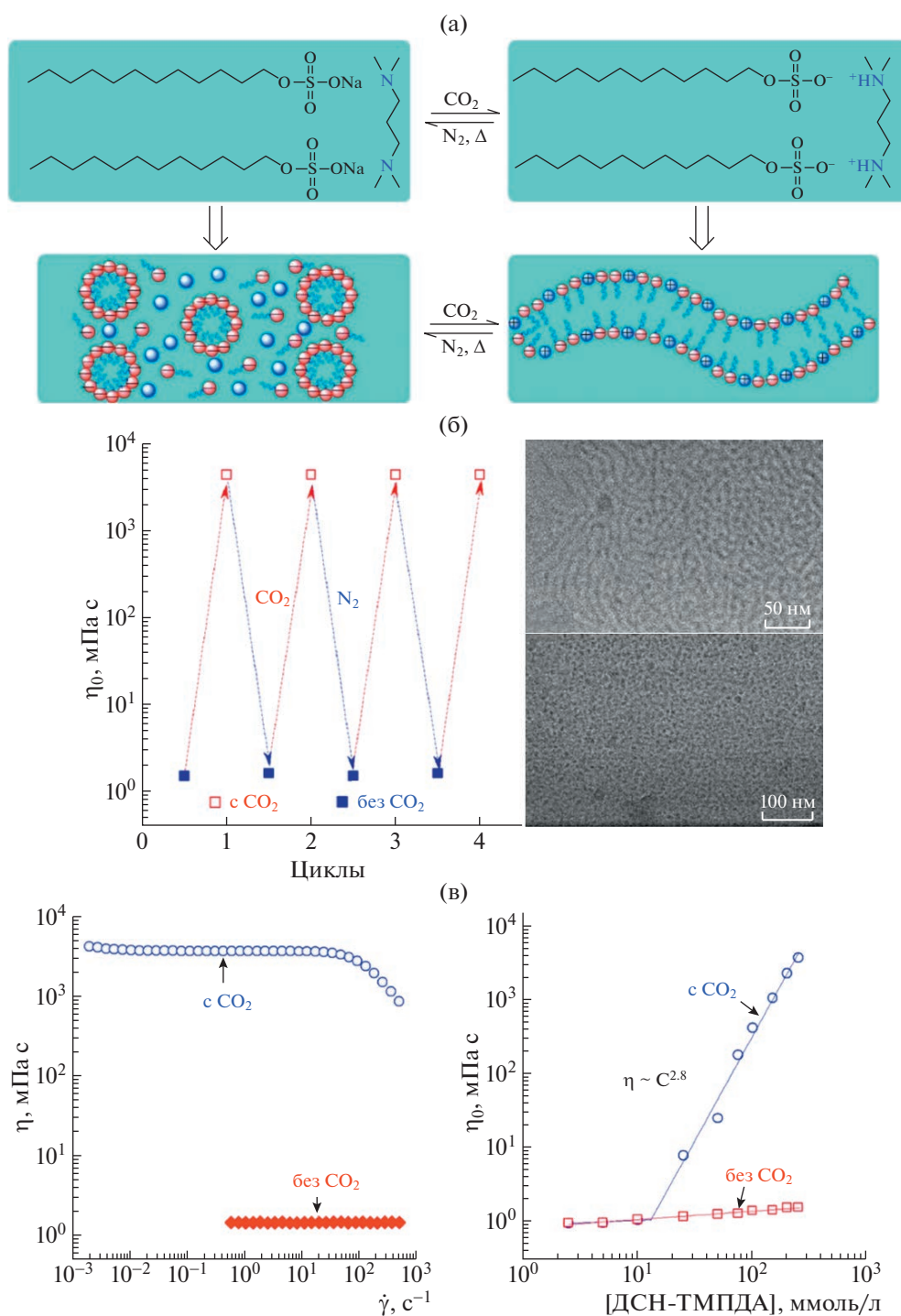


**Рис. 2.** а – Обратимое изменение структуры мицелл в результате депротонирования гидрофильной части молекулы цвиттер-ионного димерного поверхностно-активного вещества ФКАХ по мере изменения pH раствора. б, в – Полученные методом крио-ПЭМ изображения сферических и цилиндрических мицелл ПАВ, образующихся при pH 5.6 (б) и 6.8 (в). Публикуется с согласия Lu H., Zheng C., Xue M., Huang Z. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. № 47. P. 32192. © 2016 Royal Society of Chemistry.

*Восприимчивость к CO<sub>2</sub>*

В последние годы в качестве стимула для варьирования свойств эмульсий и растворов ПАВ часто стали использовать углекислый газ CO<sub>2</sub>. Он особенно привлекателен благодаря своей доступности и возобновляемости и отсутствию необходимости последующей утилизации [41]. Восприимчивость к углекислому газу была обнаружена для растворов коммерчески доступного и широко применяемого в бытовой химии (в составе шампуней, мыла, зубных паст) ПАВ – додецилсульфата натрия (ДСН) – в присутствии добавки N,N,N',N'-тетраметил-1,3-пропандиамина (ТМПДА) [42]. При продувании раствора углекислым газом CO<sub>2</sub> молекулы ТМПДА протонируются, в результате чего на каждой из них образуются две поло-

жительно заряженные аминогруппы. Они притягивают к себе две отрицательно заряженные молекулы ПАВ, создавая тем самым “псевдодимерное” ПАВ (рис. 3а) [42], легко образующее червеобразные мицеллы, что было подтверждено визуализацией методом крио-ПЭМ (рис. 3б). Формирование червеобразных мицелл вызывает резкий рост вязкости и появление вязкоупругих свойств (рис. 3б, 3в). Указанные изменения обратимы. Чтобы обратно перевести вязкоупругий раствор в состояние низковязкой жидкости, раствор продувают азотом N<sub>2</sub>. За последние годы CO<sub>2</sub>-восприимчивые растворы червеобразных мицелл были разработаны как для ПАВ на основе жирных кислот, содержащих карбоксильную группу, так и для ПАВ, содержащих аминогруппу [43–45].



**Рис. 3.** а – Схематическое изображение механизма взаимодействия между поверхностно-активными веществами ДСН и ТМПАДА при протонировании последнего, а также изменение формы мицелл при насыщении раствора углекислым газом  $\text{CO}_2$  и обратный переход при введении  $\text{N}_2$ . б – Соответствующие изменения максимальной ньютоновской вязкости и изображения червеобразных и сферических мицелл, полученные методом крио-ПЭМ. в – Зависимости вязкости от скорости сдвига до и после воздействия  $\text{CO}_2$  и соответствующие концентрационные зависимости вязкости. Публикуется с согласия Zhang Y., Feng Y., Wang Y., Li X. // Langmuir. 2013. V. 29. № 13. P. 4187. © 2013 American Chemical Society.

Таким образом, разнообразные стимул-чувствительные растворы ионогенных ПАВ создают на основе молекул, имеющих в своем составе

функциональные группы, заряд которых можно изменять при помощи внешнего стимула, что приводит к перестроению мицеллярной структу-

ры, определяющей реологические свойства раствора.

#### *Мультивосприимчивые системы на основе червеобразных мицелл*

Одной из наиболее активно развивающихся в последние годы областью стали исследования растворов мицелл ПАВ, восприимчивых сразу к нескольким факторам. Более того, к упомянутым выше добавились фоточувствительные и редокс-чувствительные системы [46–54].

Фоточувствительные системы обычно создают на основе ПАВ, образующего червеобразные мицеллы, при добавлении изомера, переходящего между *цис*- и *транс*-состояниями при воздействии УФ-излучения [46, 48]. Примером такой молекулы является трансгидроксикоричная кислота [48, 51]. При изменении конфигурации из *транс*- в *цис*- при УФ-воздействии уменьшаются длина червеобразных мицелл и вязкость растворов, что было подтверждено данными крио-ПЭМ [48]. Авторы отмечают, что причиной изменений является увеличение гидрофильности молекул, поэтому они десорбируются с поверхности мицелл, что приводит к усилению отталкивания между одноименно заряженными группами ПАВ в мицелле и, как результат, к уменьшению длины мицелл. Более того, гидроксикоричная кислота содержит карбоксильную группу, заряд которой меняется с рН, поэтому такие растворы восприимчивы сразу к двум стимулам.

Редокс-чувствительные системы содержат молекулы, структура и степень гидрофобности которых меняются в результате окислительно-восстановительной реакции [53, 54]. Например, селенсодержащее ПАВ дигендецилкарбоновая кислота, в которой в присутствии перекиси водорода образуется оксид селена [54], увеличивающий гидрофильность “хвоста” ПАВ. Карбоксильная группа данного ПАВ при воздействии углекислого газа протонируется и становится незаряженной, в результате ПАВ теряет растворимость в воде. Смесь данного ПАВ и ЦТАБ образует червеобразные мицеллы, обладающие мультивосприимчивыми вязкоупругими свойствами. При образовании оксида селена червеобразные мицеллы ПАВ разрушаются, так как дигендецилкарбоновая кислота становится более гидрофильной и выходит из гидрофобного ядра мицелл ЦТАБ.

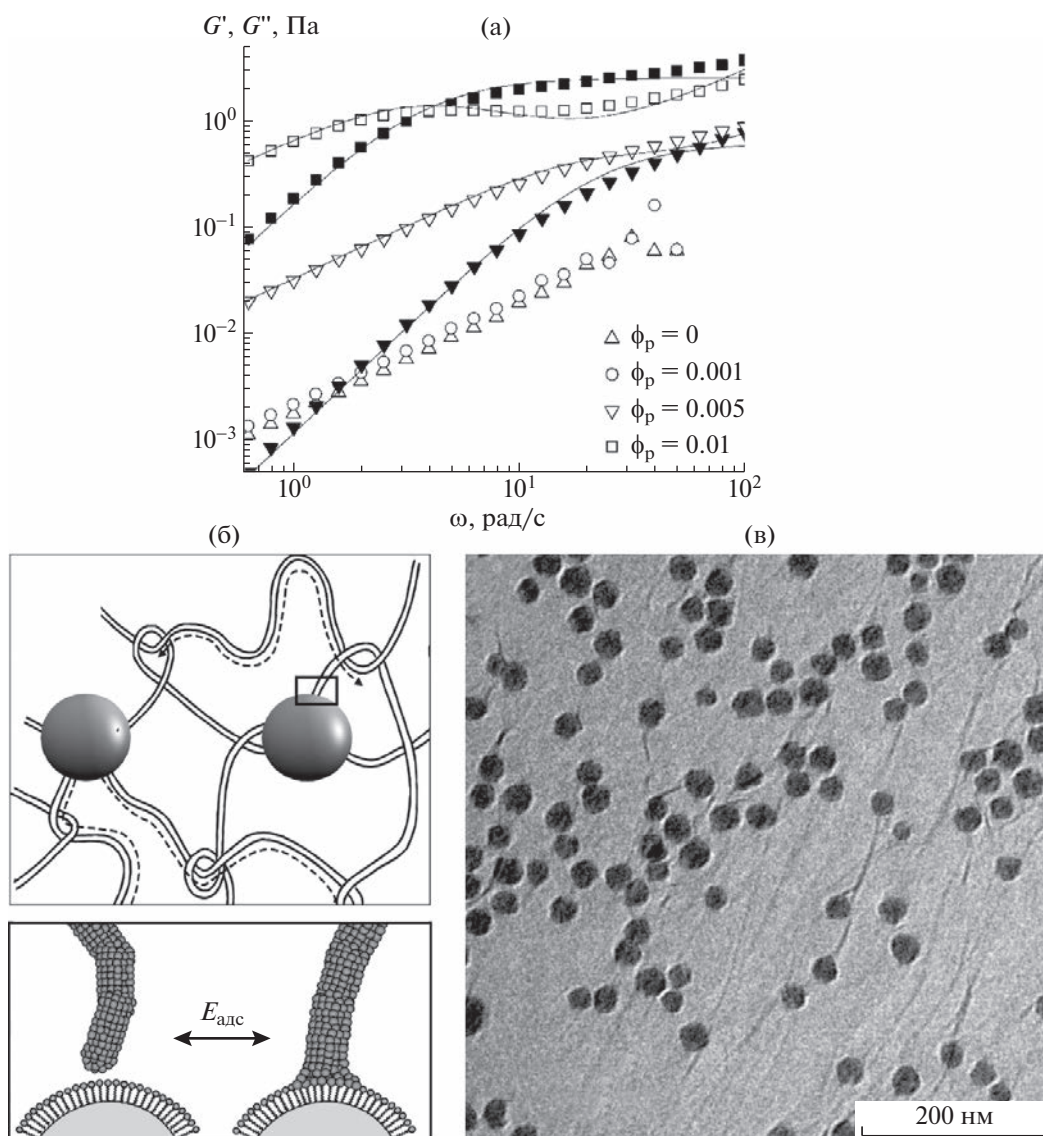
Другая редокс-чувствительная система была создана на основе классического поверхностно-активного вещества ДСН и N,N,N',N'-дигидрохлорид тетраметилцистамина, содержащего дисульфидную группу [53]. Они образуют “псевдодимерное” ПАВ, формирующее червеобразные мицеллы, но при добавлении восстанавливающе-

го агента дитиотреитола “псевдодимерное” ПАВ распадается на две молекулы, что приводит к переходу к сферическим мицеллам. Кроме того, аминогруппы теряют заряд в результате депротонирования при увеличении рН, что также способствует разрушению “псевдодимерного” ПАВ и падению вязкости на три порядка. Таким образом, система мультивосприимчива.

#### СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ

Одним из современных способов придания растворам червеобразных мицелл новых стимул-чувствительных свойств является добавление функциональных наночастиц. Данное направление стало развиваться после создания первых нанокompозитных мицеллярных сеток. Одни из первых работ в этом направлении были посвящены совместным системам червеобразных мицелл катионного ПАВ цетилтриметиламмоний хлорида (ЦТАХ), образованных в присутствии соли  $\text{NaNO}_3$ , и положительно заряженных наночастиц диоксида кремния [31, 32]. Показано, что добавление наночастиц в раствор червеобразных мицелл приводит к увеличению вязкости. Особенно сильно эффект проявляется при концентрациях ниже концентрации перекрывания червеобразных мицелл. В этом случае наночастицы вызывают переход раствора из разбавленного в полуразбавленный режим [32] (рис. 4а), что сопровождается возрастанием вязкости на один–два порядка. При добавлении наночастиц в полуразбавленный раствор ПАВ, содержащий сетку из переплетенных мицелл, эффект оказывается меньше: вязкость и время релаксации увеличиваются лишь в 2–4 раза.

Было высказано предположение [32], что рост вязкости при добавлении наночастиц вызван их связыванием с червеобразными мицеллами путем присоединения торцевых частей мицелл к слою ПАВ, адсорбированному на поверхности наночастиц. Этот процесс энергетически выгодный, так как позволяет уменьшить количество энергетически невыгодных полусферических торцевых частей в условиях, когда цилиндрическая упаковка ПАВ в мицеллах является предпочтительной. Было показано [55], что энергия адсорбции  $E_{\text{алс}}$  торцевой части мицеллы на слой ПАВ на поверхности частицы отрицательная (рис. 4б). В результате такого связывания частицы выступают в роли физических сшивок между мицеллами и замедляют их рептацию и релаксационные процессы, увеличивая вязкость раствора. Кроме того, в случае относительно коротких мицелл частицы объединяют их в более длинные, что также приводит к повышению вязкости. Свя-



**Рис. 4.** а – Изменение частотных зависимостей модуля накоплений  $G'$  (темные точки) и модуля потерь  $G''$  (светлые) раствора червеобразных мицелл (50 ммоль/л ЦТАХ, 150 ммоль/л  $\text{NaNO}_3$ ) при добавлении наночастиц оксида кремния различной концентрации. б – Схема образования сшивки между червеобразной мицеллой и наночастицей путем присоединения мицеллы торцевой частью к слою ПАВ на поверхности частицы. в – Полученные методом крио-ПЭМ изображения сетки червеобразных мицелл (40 ммоль/л ЦТАБ, 120 ммоль/л  $\text{NaNO}_3$ ) в присутствии 0.5 об. % наночастиц оксида кремния. Публикуется с согласия Helgeson M.E., Hodgdon T.K., Kaler E.W., Wagner N.J., Vethamuthu M., Ananthapadmanabhan K.P. // Langmuir. 2010. V. 26. P. 8049. © 2010 American Chemical Society.

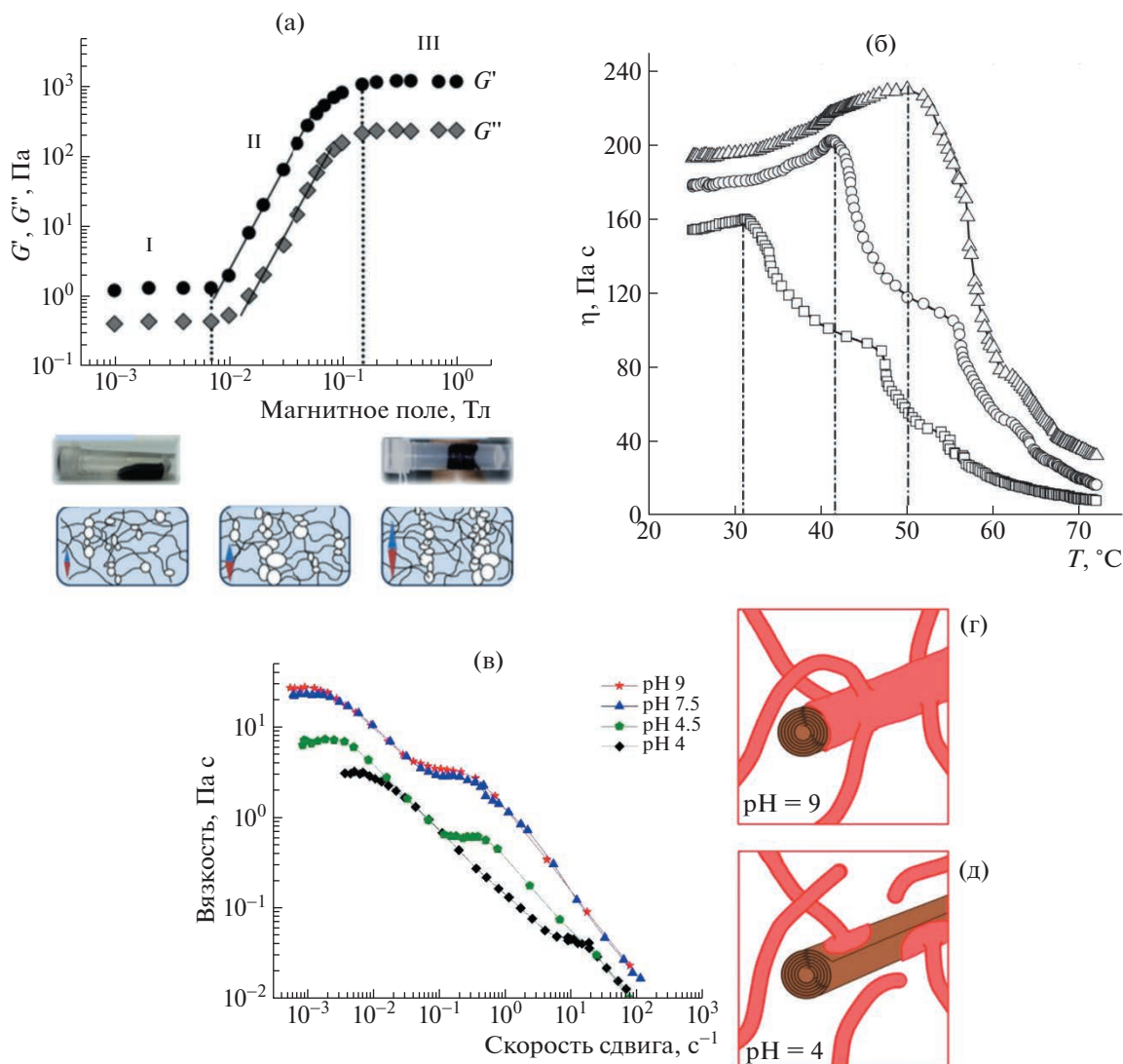
зывание наночастиц с мицеллами было подтверждено методом крио-ПЭМ (рис. 4в).

В последующие годы было обнаружено образование сшивок между червеобразными мицеллами и частицами различной природы: магнитными частицами [33], углеродными нанотрубками [56], пирозлектрическими частицами [57], частицами глины в форме пластин [58–60] и нанотрубок [61]. Такое широкое разнообразие типов частиц позволяет создавать восприимчивые сетки червеобразных мицелл, в которых изменение структу-

ры происходит за счет внешнего воздействия на функциональные частицы, встроенные в сетку.

#### Нанокompозиты с магнитными частицами

Одним из способов создания стимул-восприимчивых растворов червеобразных мицелл ПАВ является добавление магнитных частиц [33, 62, 63], придающих системе восприимчивость к магнитному полю. Так, получены нанокompозитные сетки червеобразных мицелл катионного ПАВ эруцил бис-(гидроксиэтил) метиламмоний хло-



**Рис. 5.** а – Зависимость модуля накоплений  $G'$  и модуля потерь  $G''$  раствора червеобразных мицелл (0.6 мас. % ЭГАХ, 1.5 вес. % KCl) в присутствии 0.2 об. % субмикронных частиц магнетита от индукции магнитного поля. Публикуется с согласия *Molchanov V.S., Pletneva V.A., Klepikov I.A., Razumovskaya I.V., Philippova O.E.* // RSC Adv. 2018. V. 8. № 21. P. 11589. © 2018 Royal Society of Chemistry. б – Зависимость вязкости при скорости сдвига  $170\text{ с}^{-1}$  от температуры раствора червеобразных мицелл (МЭС 4 мас. %, NaCl 4 мас. %) в присутствии разного количества добавленных наночастиц титаната бария: 0 (квадраты), 0.3 (круги) и 0.6 мас. % (треугольники). Публикуется с согласия *Luo M., Jia Z., Sun H., Liao L., Wen Q.* // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2012. V. 395. P. 267. © 2012 Elsevier B.V. в – Зависимость вязкости от скорости сдвига для нанокомпозиционных сеток на основе червеобразных мицелл (0.3 мас. % ЭГАХ, KCl 2 мас. %) и 0.2 об. % нанотрубок глины галлуазита при разных pH. г, д – Схематическое изображение образования большого количества сшивок между червеобразными мицеллами и нанотрубками при сильной адсорбции ПАВ при pH 9 (г) и малого количества сшивок при слабой адсорбции ПАВ на поверхности наночастиц при pH 4 (д). Публикуется с согласия *Shishkhanova K.B., Molchanov V.S., Baranov A.N., Kharitonova E.P., Orekhov A.S., Arkharova N.A., Philippova O.E.* // J. Mol. Liq. 2023. V. 370. P. 121032. © 2023 Elsevier B.V.

рида (ЭГАХ) с субмикронными частицами магнетита. Эти частицы не только действуют как многофункциональные сшивки [33], приводящие к увеличению вязкости и модуля упругости растворов, но и превращают растворы в высокоэспримальные магнитореологические жидкости. При помещении в однородное поле частицы намагничиваются и притягиваются друг к другу за счет диполь-дипольных взаимодействий, образуя цепочечные структуры, направленные вдоль силовых линий поля (рис. 5а) [62]. Эти структуры пронизывают весь образец и препятствуют его течению в направлении, перпендикулярном силовым линиям. В связи с этим вязкоупругие жидкости переходят в состояние вязкопластичных жидкостей с пределом текучести, т.е. при приложении напряжения сдвига меньше критического они не те-

чечные структуры, направленные вдоль силовых линий поля (рис. 5а) [62]. Эти структуры пронизывают весь образец и препятствуют его течению в направлении, перпендикулярном силовым линиям. В связи с этим вязкоупругие жидкости переходят в состояние вязкопластичных жидкостей с пределом текучести, т.е. при приложении напряжения сдвига меньше критического они не те-



кут [62]. Модуль накоплений в таком случае может увеличиваться на три порядка (рис. 5а).

Из рис. 5а видно, что кривая зависимости модуля накоплений от индукции магнитного поля для магнитовосприимчивого мицеллярного геля повторяет кривую намагниченности используемых частиц магнетита, что отражает высокую подвижность сетки мицелл, которая не препятствует перераспределению частиц в системе с образованием цепочечных структур, обеспечивающих высокие значения модуля упругости. Увеличение модуля накоплений начинается уже при очень низкой напряженности магнитного поля – 0.007 Тл (переход из зоны I в зону II) и достигает трех порядков при выходе на плато намагниченности частиц в зоне III (0.15 Тл).

Как известно, магнитореологические жидкости применяются в демпферах, амортизаторах с регулируемой жесткостью, магнитной дефектоскопии [64]. Преимущество магнитных жидкостей на основе червеобразных мицелл по сравнению, например, с полимерными жидкостями состоит в том, что благодаря способности мицелл обратимо разрываться и перестраиваться они обеспечивают высокую подвижность частиц при воздействии поля и, как следствие, высокую чувствительность к полю.

#### *Нанокмозиты с пирозлектрическими частицами*

Добавление пирозлектрических частиц титаната бария  $BaTiO_3$  позволяет изменить закономерности влияния температуры на реологические свойства растворов червеобразных мицелл. Это продемонстрировано на примере мицелл анионного ПАВ на основе метилового эфира жирной кислоты с заряженными группами сульфоната натрия (МЭС), полученных в присутствии NaCl [57]. Показано, что без наночастиц вязкость растворов червеобразных мицелл падает при нагревании за счет уменьшения средней длины мицелл и ускорения диффузии. Но в присутствии частиц по мере нагревания вязкость системы, наоборот, возрастает, что авторы объясняют усилением электростатического взаимодействия мицелл с пирозлектрическими частицами, когда последние приобретают заряд (рис. 5б).

#### *Нанокмозиты с рН-чувствительными нанотрубками*

Получены нанокмозитные сетки червеобразных мицелл катионного поверхностно-активного вещества ЭГАХ, содержащие противоположно заряженные нанотрубки глины галлуазита [61]. Добавление всего 0.2 об. % нанотрубок увеличивает вязкость в 30 раз, при этом на частотных зависимостях модуль накоплений становится выше модуля потерь при всех исследованных частотах.

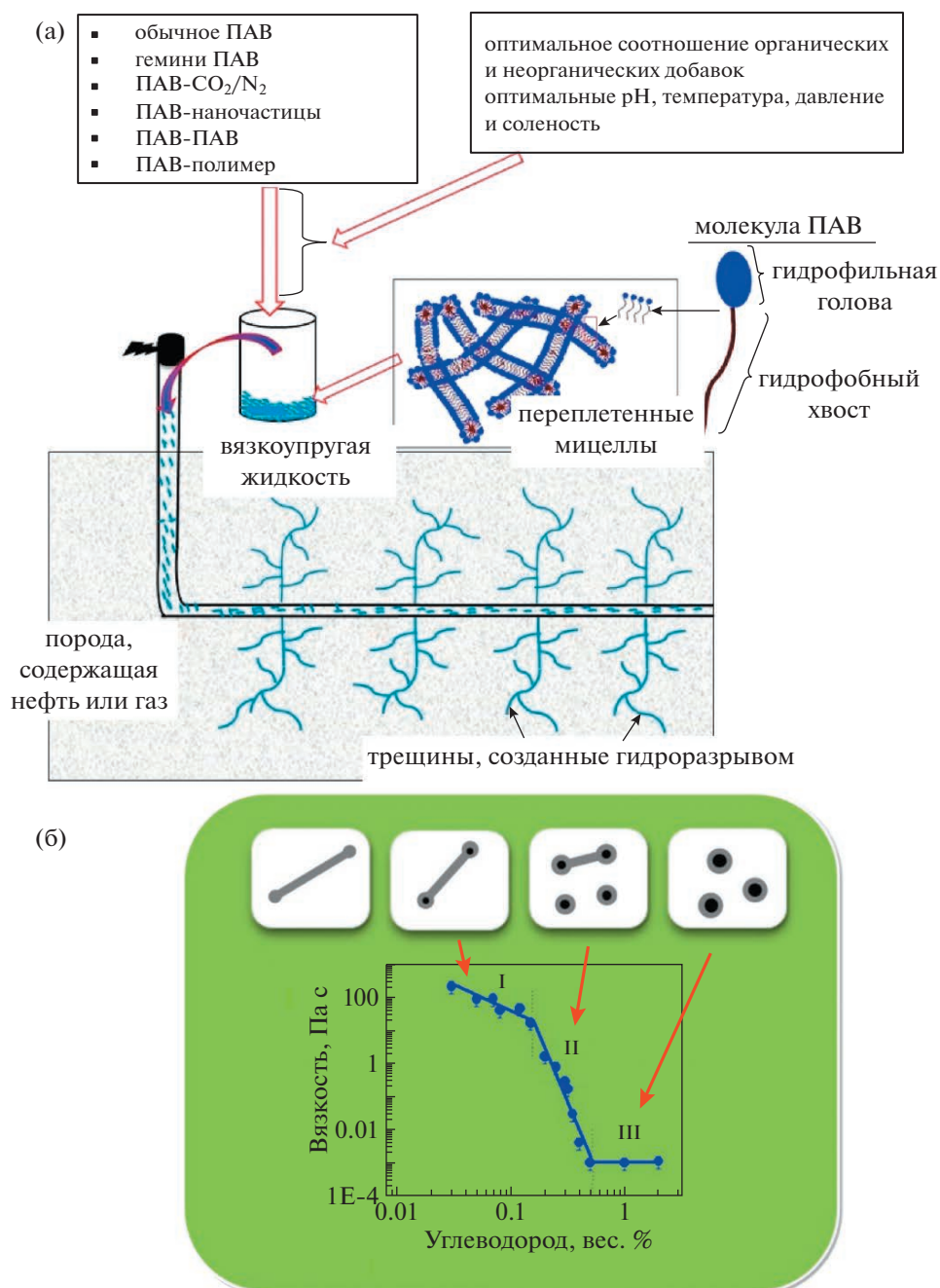
Обнаружено, что эффект нанотрубок сильно зависит от рН: при уменьшении рН от 9 до 4 вязкость падает до значений вязкости, характерных для раствора ПАВ без нанотрубок. Наблюдаемую рН-восприимчивость (рис. 5в) объясняют тем, что при высоких рН нанотрубки имеют большой отрицательный заряд, способствующий их сильному взаимодействию с противоположно заряженными червеобразными мицеллами (рис. 5г), а при рН 4 заряд нанотрубок становится близким к нейтральному, что ограничивает их связывание с мицеллами (рис. 5д).

Важно отметить, что при встраивании нанотрубок в сетку мицелл на кривой зависимости вязкости от скорости сдвига появляются два плато и две области падения вязкости со скоростью сдвига (рис. 5в); это можно объяснить тем, что при воздействии сдвиговой деформации сначала в направлении течения выстраиваются нанотрубки, а затем уже червеобразные мицеллы. В результате при больших скоростях сдвига вязкость нанокмозитных сеток может в 10 раз превосходить вязкость раствора мицелл без нанотрубок [61]. Данный результат делает червеобразные сетки с нанотрубками перспективными для применения в качестве основы для жидкостей для гидроразрыва пласта в нефтедобыче, так как для такого применения важны высокие значения вязкостей при скоростях сдвига  $10-500 \text{ с}^{-1}$  [65]. Ниже мы подробно обсудим особенности использования восприимчивых растворов червеобразных мицелл в различных областях, в том числе, нефтедобыче.

## ПРИМЕНЕНИЕ СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ

### *Применение в нефтедобыче*

Вязкоупругие растворы ПАВ в настоящее время широко используются в технологиях по увеличению эффективности добычи нефти: гравийной набивке [66], бурении [67], кислотной обработке [68]. Восприимчивые к углеводородам растворы червеобразных мицелл ПАВ применяются в нефтедобыче как основа для жидкостей для гидроразрыва пласта [69] (рис. 6а). Данная технология применяется для улучшения продуктивности нефтеносного пласта, т.е. для увеличения площади сбора и для извлечения нефти из труднодоступных участков пласта. Она основана на создании в пласте трещины в несколько сотен метров, которую заполняют проппантом (песком, металлическими или керамическими шариками), что позволяет увеличить проницаемость пласта при течении нефти. Жидкость для гидроразрыва должна быть недорогой, на первом этапе создания трещины она должна обладать достаточно



**Рис. 6. а** – Схематическое изображение применения вязкоупругих растворов червеобразных мицелл ПАВ для гидроразрыва пласта в нефтедобывающей промышленности. Публикуется с согласия *Kang W., Mushi S.J., Yang H., Wang P., Hou X.* // *J. Pet. Sci. Eng.* 2020. V. 190. P. 107107. © 2020 Elsevier B.V. **б** – Максимальная ньютоновская вязкость для растворов червеобразных мицелл ПАВ (3 мас. % олеата калия, 6 мас. % соли KCl, при pH = 12.3) в зависимости от количества добавленного *n*-додекана и схематическое изображение изменения структуры мицелл в результате сольубилизации *n*-додекана, приводящей к падению вязкости. Публикуется с согласия *Shibaev A.V., Tamm M.V., Molchanov V.S., Rogachev A.V., Kuklin A.I., Dormidontova E.E., Philippova O.E.* // *Langmuir.* 2014. V. 30, № 13. P. 3705. © 2014 American Chemical Society.

высокой вязкостью для переноса проппанта, сохранять необходимые свойства при высокой температуре и сдвиговой деформации. На втором этапе после создания трещины и заполнения ее проппантом, жидкость должна сильно уменьшать

свою вязкость при контакте с нефтью, чтобы не мешать течению нефти к скважине. Ранее для создания таких жидкостей использовали полимеры, для разрушения которых на втором этапе служили брейкеры (дополнительные реагенты для раз-

рушения полимерных цепей), что увеличивало стоимость и усложняло технологию. В конце прошлого века было впервые предложено вместо растворов полимеров применять растворы червеобразных мицелл ПАВ как более эффективную основу для жидкостей для гидроразрыва пласта [70]. В качестве основного преимущества растворов червеобразных мицелл выделяют восприимчивость их вязкоупругих свойств к углеводородам, обеспечивающую высокую проницаемость создаваемой с их помощью среды по отношению к нефти на втором этапе. К другим преимуществам растворов червеобразных мицелл относят низкое сопротивление давлению, их способность нести большое количество проппанта [71], а также простоту приготовления [72] на первом технологическом этапе. Восприимчивость к нефти реализуется через способность червеобразных мицелл солиubilизировать углеводороды в гидрофобном ядре, что приводит к превращению мицелл в капли микродмульсии, стабилизированные ПАВ. В результате сетка мицелл разрушается, и раствор теряет вязкоупругие свойства [73–75] (рис. 6б).

В последние годы появляется все больше публикаций, в которых отмечают преимущества использования в жидкостях для гидроразрыва пласта нанокompозитных сеток червеобразных мицелл [56, 60, 65, 66, 76–78]. Отмечается, что наночастицы способствуют увеличению вязкости растворов при высоких температурах и высоких скоростях сдвига, улучшают способность раствора нести проппант и уменьшают проникновение ПАВ из раствора в окружающую породу.

Недавно было предложено использовать в качестве основы для жидкостей для гидроразрыва пласта  $\text{CO}_2$ -восприимчивые нанокompозитные сетки на основе ПАВ N-[-3-(диметиламино)пропил]олеаида, гидротропной соли толуолсульфоната натрия и наночастиц оксида кремния [79]. В этой системе аминогруппы ПАВ обеспечивают восприимчивость к  $\text{CO}_2$ , а внедренные в сетку частицы служат для увеличения устойчивости к высоким температурам и повышают способность нести проппант.

#### *Применение в качестве противотурбулентных присадок*

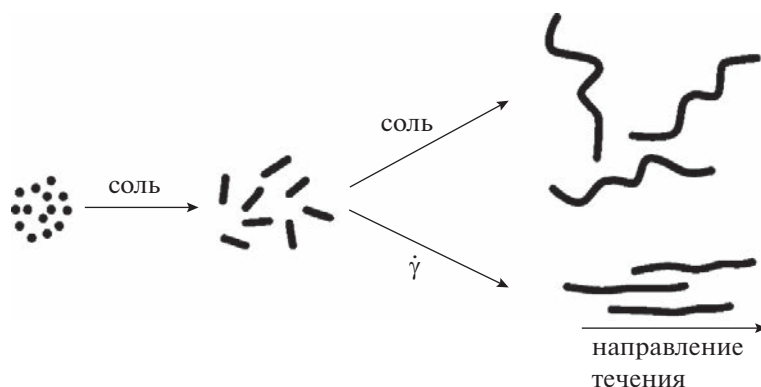
Противотурбулентные присадки используются для увеличения скорости потока при транспортировке жидкостей по трубопроводам, а также при выкачивании нефти из скважин. В качестве противотурбулентных присадок наиболее эффективны полимеры и ПАВ [80, 81]. Начиная с 1950-х годов, научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы по турбулентным присадкам, снижающим сопротивление, были

сосредоточены на полимерах с высокой молярной массой [80]. Они в настоящее время широко используются в трубопроводном транспорте углеводородных жидкостей, таких как сырая нефть. Однако полимерные добавки, снижающие сопротивление течению, необратимо разрушаются при сдвиге, например при прохождении через насосы, что сокращает возможности их применения. С начала 90-х годов акцент в исследованиях по снижению сопротивления сместился на добавки червеобразных мицелл ПАВ [81–83] из-за способности мицелл полностью восстанавливать структуру после механического разрушения или изменения температуры, что позволяет использовать их в системах рециркуляции, таких как системы централизованного теплоснабжения и охлаждения.

Измерения растворов червеобразных мицелл ПАВ методом малоуглового рассеяния нейтронов показали, что при течении мицеллы ориентируются параллельно направлению потока [84]. В результате этого колебания скорости, перпендикулярные потоку (нормальные к стенке), значительно уменьшаются по сравнению с колебаниями скорости чистого растворителя при той же скорости потока, в то время как колебания осевой скорости остаются большими. Усредненное по времени произведение этих двух флуктуаций скорости в любой точке турбулентного потока называется напряжением Рейнольдса. Оно представляет собой основной компонент локального напряжения в турбулентной области вдали от стенки. Пониженное напряжение Рейнольдса в совокупности с более низким градиентом скорости в пристеночной области приводит к значительному уменьшению сопротивления. Более того, в условиях вытягивания мицелл вдоль направления течения они объединяются в более длинные цепи, что усиливает их действие как противотурбулентных добавок [85] (рис. 7).

В последние годы вышли публикации, показывающие, что противотурбулентные свойства червеобразных мицелл можно усилить за счет добавления наночастиц. Обнаружено, что в нанокompозитной системе, содержащей червеобразные мицеллы, образованные ЦТАБ и салицилатом натрия, и многостенные углеродные нанотрубки [86], успешно сочетаются противотурбулентные свойства обоих компонентов, которые выстраиваются вдоль направления течения. Более того, за счет нанотрубок усиливается способность системы проводить тепло.

В недавней публикации [87] было показано, что добавление магнитных наночастиц размером 20 нм в растворы червеобразных мицелл делает мицеллы более устойчивыми к нагреванию и снижает необходимое для прокачивания жидкости давление. По всей видимости, наночастицы



**Рис. 7.** Схематическое изображение изменения формы и длины мицелл ПАВ при добавлении соли и/или при течении (при сдвиговой деформации). Публикуется с разрешения *Takeda M., Kusano T., Matsunaga T., Endo H., Shibayama M., Shikata T.* // *Langmuir*. 2011. V. 27. № 5. P. 1731. © 2011 American Chemical Society.

усиливают противотурбулентные свойства мицелл за счет связывания мицелл в более длинные агрегаты [87].

#### *Применение в качестве микрореакторов или шаблонов для синтеза частиц*

Червеобразные мицеллы используются в качестве микрореакторов с контролируемым размером [88], а также в качестве шаблонов (template) для синтеза сферических или анизотропных частиц [89–91]. Поскольку ионы металлов часто выступают в роли противоионов для создания условий для образования червеобразных мицелл ионогенных ПАВ, их используют как центры роста наночастиц. Например, так были синтезированы дендритные частицы серебра при воздействии УФ-излучения на червеобразные мицеллы, образованные смесью анионного и цвиттер-ионного ПАВ ДСН/тетрадецилдиметиламмонийпропан сульфонат/ $\text{AgNO}_3$  [92]. Сферические наночастицы серебра были получены при добавлении  $\text{AgNO}_3$  в раствор червеобразных мицелл ЦТАХ, содержащих гидротропную соль салицилат натрия [90] (рис. 8а). Со временем в этой системе образуются наностержни (рис. 8б). Наностержни серебра были получены также при добавлении предварительно синтезированных наночастиц  $\text{AgCl}$  или  $\text{AgBr}$  к червеобразным мицеллам ЦТАХ (или ЦТАБ) и салицилата натрия [93]. Магнитные наностержни гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с узким распределением по размерам были синтезированы в растворе червеобразных мицелл ЦТАХ и салицилата натрия при добавлении  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{NH}_3$  [93].

В растворах червеобразных мицелл были получены сферические квантовые точки. Для этого использовали ионогенное ПАВ 1-гексадецил-3-октилимидазол бромид, содержащий прекурсор, необходимый для синтеза квантовых точек  $\text{CdS}$  [94]. В этой системе замедленная диффузия ми-

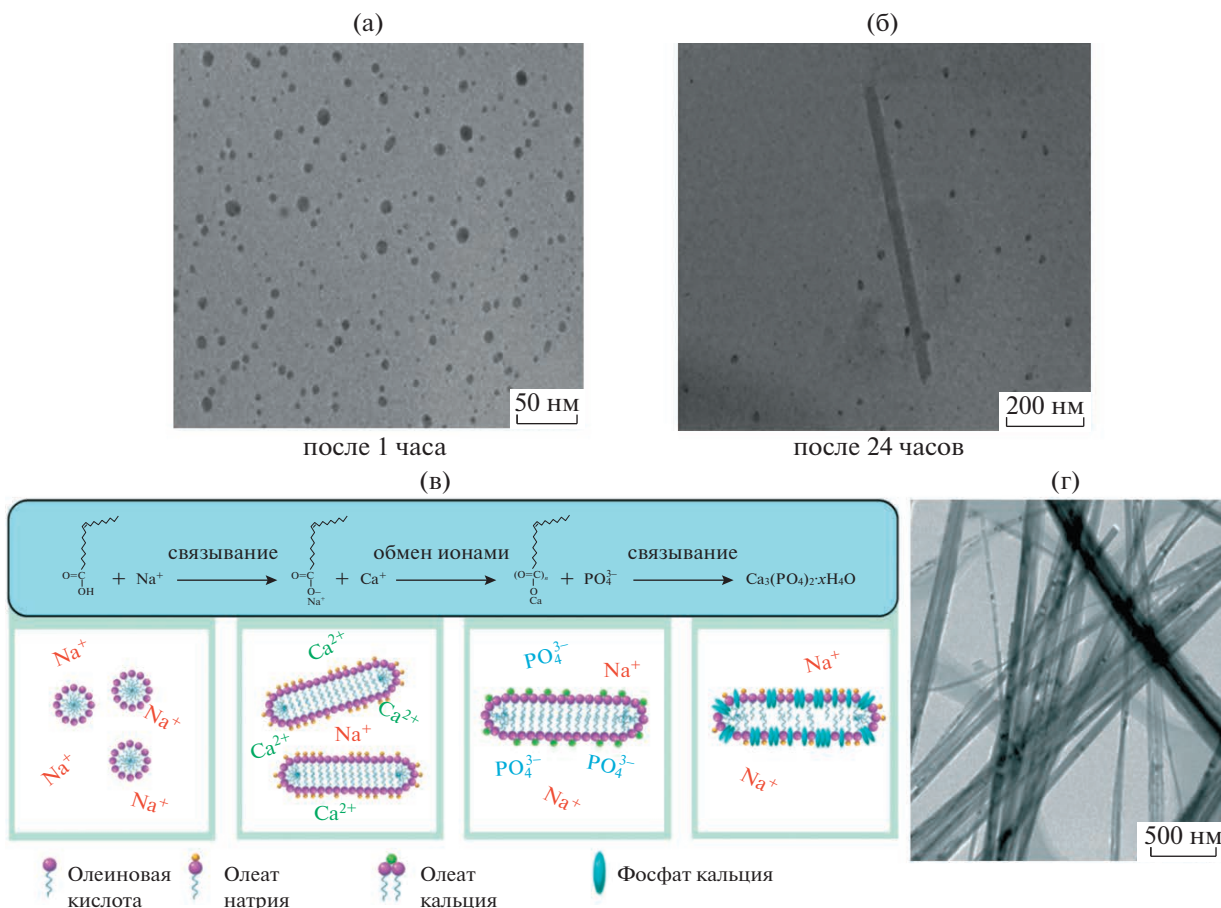
целл за счет формирования сетки топологических зацеплений препятствует сближению синтезированных частиц и их агрегации друг с другом.

Были синтезированы сверхдлинные стержнеобразные наночастицы гидроксиапатита при использовании в качестве мягкого шаблона червеобразных мицелл олеата натрия, на поверхности которых располагаются ионы кальция, вступающие в реакцию с фосфат-ионами  $\text{PO}_4^{3-}$  (рис. 8в) [91], в результате чего формируются прекурсоры, которые при гидролизе образуют наностержни гидроксиапатита (рис. 8г).

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

#### *Применение в косметике и бытовой химии*

Мицеллы ПАВ — основа для большинства продуктов бытовой химии, средств по уходу за телом и косметики. Благодаря амфифильному строению и самоорганизации, они эффективны для удаления загрязнений, таких как себум (кожное сало) и твердые частицы, но они также важны для вспенивания, повышения вязкости продукта, суспендирования активных веществ и растворения отдушек [95]. Помимо способности сольubilизировать различные вещества растворы червеобразных мицелл обеспечивают необходимые вязкоупругие свойства. На примере гидрофобного лекарственного средства ибупрофена было показано, что вязкоупругие свойства растворов определяют скорость выхода сольubilизированного вещества из мицелл [96]. Сетка зацеплений мицелл замедляет выход гидрофобного вещества. Изменяя рН, который стимулирует переход к



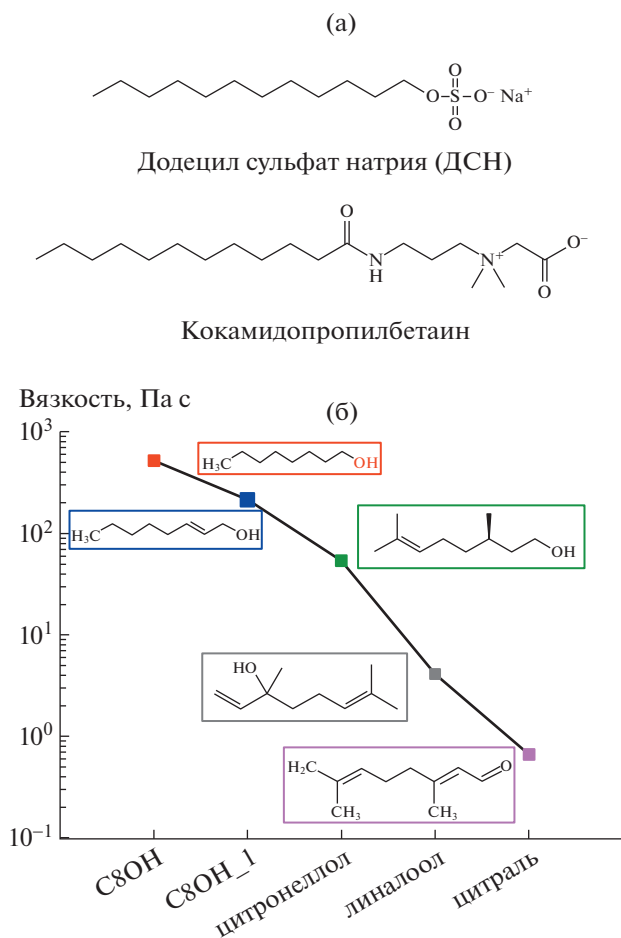
**Рис. 8.** Образование сферических наночастиц бромида серебра в растворе червеобразных мицелл ПАВ (50 ммоль/л ЦТАБ и 100 ммоль/л салицилата натрия) через 1 ч после начала синтеза (а) и стержнеобразных наночастиц через 24 ч после начала синтеза (б). Публикуется с согласия *Gupta V.K.N., Mehra A., Thakkar R.* // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2012. V. 393. P. 73. © 2012 Elsevier B.V. в – Схема образования стержнеобразных наночастиц гидроксиапатита в растворе червеобразных мицелл ПАВ с ионами кальция на поверхности, которые взаимодействуют с фосфат-ионами. г – Крио-ПЭМ изображение стержнеобразных частиц гидроксиапатита. Публикуется с согласия *Zhao J., Hu Q., Lei Y., Gao C., Zhang P., Zhou B., Zhang G., Song W., Lou X., Zhou X.* // *CrystEngComm.* 2021. V. 23a. № 32. P. 5498. © 2021 Royal Society of Chemistry.

сферическим мицеллам, можно увеличить скорость выхода солюбилизированного вещества.

Получение червеобразных мицелл в смеси цвиттер-ионного ПАВ кокоамидопропилбетаина и анионного ПАВ ДСН (рис. 9а) является типичным способом придания вязкоупругих свойств таким продуктам для личной гигиены, как мыло, шампуни и зубные пасты [97]. Отмечается, что образованию червеобразных мицелл способствует экранировка диполь-дипольного отталкивания за счет выгодного взаимодействия между заряженной группой анионного ПАВ и диполем цвиттер-ионного ПАВ [98].

Используемые на практике композиции являются многокомпонентными: они содержат до 30 различных веществ. В то же время [97, 99] небольшие добавки низкомолекулярных солей,

жирных спиртов или других амфифильных соединений могут сильно влиять на структуру мицелл и соответственно на их способность к солюбилизации и на реологические свойства системы (рис. 9б), поэтому развитие данной области применения червеобразных мицелл ПАВ должно быть тесно связано с фундаментальными исследованиями многокомпонентных растворов червеобразных мицелл. Так, недавние публикации [58, 59, 61], посвященные нанокompозитным сеткам червеобразных мицелл, в которых частицы глины встраиваются как многофункциональные физические сшивки и увеличивают на порядки вязкость и время релаксации системы, могут быть полезны для расширения использования червеобразных мицелл в косметических средствах, содержащих частицы глины [100].



**Рис. 9.** а – Структура анионного ПАВ ДСН и цвиттер-ионного ПАВ кокаамидопропилбетаина, совместно используемых в средствах по уходу за телом в качестве загустителей. Публикуется с согласия *Yavrukova V.I., Radulova G.M., Danov K.D., Kralchevsky P.A., Xu H., Ung Y.W., Petkov J.T.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 275. P. 1. © 2020 Elsevier B.V. б – Максимальная ньютоновская вязкость для растворов 10 вес. % кокаамидопропил бетаина и лаурил эфир сульфата натрия (1 : 2) в зависимости от типа добавленного к ним вещества. Слева направо в добавленных веществах увеличивается количество двойных связей и степень разветвления молекулы. Публикуется с согласия *Mitrinova Z., Tcholakova S., Denkov N.* // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2018. V. 537. P. 173. © 2018 Elsevier B.V.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, червеобразные мицеллы ионогенных ПАВ могут служить удобной основой для создания стимул-восприимчивых растворов с управляемыми реологическими характеристиками. Это связано с тем, что формирование самих мицелл, а также сеток на их основе происходит за счет самосборки низкомолекулярных веществ, при этом форма и длина мицелл зависят от баланса гидрофобных и электростатических взаимодействий, которыми достаточно легко управ-

лять. Более того, изменение формы и длины мицелл, их разрыв или полное разрушение, вызывающие кардинальные изменения реологических свойств, являются полностью обратимыми процессами. Такие растворы нашли широкое применение в многообразных современных практических приложениях.

Дополнительные возможности управления реологическими характеристиками возникают в результате добавления к червеобразным мицеллам наночастиц различной природы, обладающих стимул-чувствительными свойствами. Анализ публикаций последних лет показывает, что фокус исследований смещается именно в сторону нанокompозитных мицеллярных сеток, где существует широкая область для разработки и развития мягких материалов с оригинальными свойствами за счет функциональных наноуполнителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-73-30013).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W.* // *Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* 1976. V. 72. P. 1525.
2. *Dreiss C.A.* // *Soft Matter.* 2007. V. 3. P. 956.
3. *Magid L.J.* // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 5647. № 97. P. 4064.
4. *Cates M.E., Candau S.J.* // *J. Phys., Condens. Matter.* 1990. V. 2. № 33. P. 6869.
5. *Kwiatkowski A.L., Molchanov V.S., Philippova O.E.* // *Polymer Science A.* 2019. V. 61. № 2. P. 215.
6. *Raghavan S.R., Kaler E.W.* // *Langmuir.* 2001. V. 17. P. 300.
7. *Zakharova L.Y., Vasilieva E.A., Mirgorodskaya A.B., Zakharov S.V., Pavlov R.V., Kashapova N.E., Gaynanova G.A.* // *J. Mol. Liq.* 2023. V. 370. P. 120923.
8. *Raghavan S.R., Fritz G., Kaler E.W.* // *Langmuir.* 2002. V. 18. № 10. P. 3797.
9. *Kumar R., Kalur G.C., Ziserman L., Danino D., Raghavan S.R.* // *Langmuir.* 2007. № 5. P. 12849.
10. *Molchanov V.S., Kuklin A.I., Orekhov A.S., Arkharova N.A., Philippova O.E.* // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 342. P. 116955.
11. *Rózańska S.* // *Colloids Surfaces A.* 2015. V. 482. P. 394.
12. *Koehler R.D., Raghavan S.R., Kaler E.W.* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 11035.
13. *Egelhaaf S.U., Müller M., Schurtenberger P.* // *Langmuir.* 1998. V. 14. № 16. P. 147.
14. *Sommer C., Pedersen J.S., Egelhaaf S.U., Cannavacciuolo L., Kohlbrecher J., Schurtenberger P.* // *Langmuir.* 2002. V. 18. № 17. P. 2495.
15. *Granek R., Cates M.E.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. № 6. P. 4758.
16. *Turner M.S., Marques C., Cates M.E.* // *Langmuir.* 1993. V. 9. № 3. P. 695.

17. *Khatory A., Kern F., Lequeux F., Appell J., Porte G., Morie N., Ott A., Urbach W.* // *Langmuir*. 1993. V. 9. № 29. P. 933.
18. *Cates M.E., Fielding S.M.* // *Adv. Phys.* 2006. V. 55. № 7–8. P. 799.
19. *von Berlepsh H., Dautzenberg H., Rother G. and Jager J.* // *Langmuir*. 1996. V. 12. P. 3613.
20. *Grosberg A.Y., Khokhlov A.R., Onuchic J.N.* // *Phys. Today*. American Institute of Physics. 1995. V. 48. № 9. P. 92.
21. *Flood C., Dreiss C.A., Croce V., Cosgrove T., Karlsson G.G.* // *Langmuir*. 2005. V. 21. № 17. P. 7646.
22. *Croce V., Cosgrove T., Maitland G., Hughes T.* // *Langmuir*. 2003. V. 19. № 10. P. 8536.
23. *Rogers S.A., Calabrese M.A., Wagner N.J.* // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 19. № 6. P. 530.
24. *Watanabe H.* // *Prog. Polym. Sci.* 1999. V. 24. № 9. P. 1253.
25. *Ghosh S., Khatua D., Dey J.* // *Langmuir*. 2011. V. 27. № 9. P. 5184.
26. *Li L., Yang Y., Dong J., Li X.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 343. № 2. P. 504.
27. *Kalur G.C., Frounfelker B.D., Cipriano B.H., Norman A.I., Raghavan S.R.* // *Langmuir*. 2005. V. 21. № 24. P. 10998.
28. *Chu Z., Dreiss C.A., Feng Y.* // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 7174.
29. *Ezrahi S., Tuval E., Aserin A.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 130. № 2006. P. 77.
30. *Philippova O.E., Molchanov V.S.* // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 43. P. 52.
31. *Nettesheim F., Liberatore M.W., Hodgdon T.K., Wagner N.J., Kaler E.W., Vethamuthu M.* // *Langmuir*. 2008. V. 24. № 15. P. 7718.
32. *Helgeson M.E., Hodgdon T.K., Kaler E.W., Wagner N.J., Vethamuthu M., Ananthapadmanabhan K.P.* // *Langmuir*. 2010. V. 26. P. 8049.
33. *Pletneva V.A., Molchanov V.S., Philippova O.E.* // *Langmuir*. 2015. V. 31. № 1. P. 110.
34. *Liu L., Zheng C., Lu H.* // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2017. V. 38. P. 1824.
35. *Zhang Y., Han Y., Chu Z., He S., Zhang J., Feng Y.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2013. V. 394. P. 319.
36. *Maeda H., Yamamoto A., Souda M., Kawasaki H., Hos-sain K.S., Nemoto N., Almgren M.* // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. № 23. P. 5411.
37. *Lu H., Zheng C., Xue M., Huang Z.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. № 47. P. 32192.
38. *Verma G., Aswal V.K., Hassan P.* // *Soft Matter*. 2009. V. 5. № 15. P. 2919.
39. *Liu Z., Wang P., Pei S., Liu B., Sun X., Zhang J.* // *Col-loids Surf. A.* 2016. V. 506. P. 276.
40. *Ye S., Zhai Z., Shang S., Song Z.* // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 361. P. 119445.
41. *Liu Y., Jessop P.G., Cunningham M., Eckert C.A., Li-otta C.L.* // *Science*. 2006. V. 313. № 5789. P. 958.
42. *Zhang Y., Feng Y., Wang Y., Li X.* // *Langmuir*. 2013. V. 29. № 13. P. 4187.
43. *Lu Y., Sun D., Ralston J., Liu Q., Xu Z.* // *J. Colloid In-terface Sci.* 2019. V. 557. P. 185.
44. *Zhang Y., Yin H., Feng Y.* // *Green Mater.* 2014. V. 2. P. 95.
45. *Zhao M., He H., Dai C., Wu X., Zhang Y., Huang Y., Gu C.* // *J. Mol. Liq.* 2018. V. 268. P. 875.
46. *Bi Y., Wang T., Xiao J., Yu L.* // *Colloids Surfaces A.* 2023. V. 668. P. 131441.
47. *Hao L.-S., Yuan C., Zhong H.-L., Ling J.-W., Wang H.-X., Nan Y.-Q.* // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 364. P. 120010.
48. *Liu W., Wang Y., Tan Y., Ye Z., Chen Q., Shang Y.* // *RSC Adv.* 2022. V. 12. № 53. P. 34601.
49. *Wang G., Lin M., Xu Q., Jiang J., Zheng R., He Y.* // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2023. V. 44. P. 1.
50. *Zhang J., Xu Q., Jiang J.* // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2023. V. 44. № 9. P. 1750.
51. *Ly D., Liu Q., Wu H., Cheng Y., Wang C., Yin B., Wei X., Li J.* // *Soft Matter*. 2021. V. 17. № 40. P. 9210.
52. *Li J., Liu Q., Jin R., Yin B., Wei X., Lv D.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2022. V. 109. P. 173.
53. *Zhang J., Xu Q., Wang F., Jiang J.* // *Langmuir*. 2019. V. 35. № 47. P. 15242.
54. *Jiang J., Zhang D., Yin J., Cui Z.* // *Soft Matter*. 2017. V. 13. № 37. P. 6458.
55. *Helgeson M.E., Wagner N.J.* // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 135. P. 084901.
56. *Qin W., Yue L., Liang G., Jiang G., Yang J., Liu Y.* // *Chem. Eng. Res. Des.* 2017. V. 123. № 18. P. 14.
57. *Luo M., Jia Z., Sun H., Liao L., Wen Q.* // *Colloids Sur-faces A.* 2012. V. 395. P. 267.
58. *Molchanov V.S., Efremova M.A., Orekhov A.S., Arkharova N.A., Rogachev A.V., Philippova O.E.* // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 314. P. 113684.
59. *Molchanov V.S., Kuklin A.I., Orekhov A.S., Arkharo-va N.A., Khudoleeva E.S., Philippova O.E.* // *Polymer Science C.* 2021. V. 63. № 2. P. 170.
60. *Zhao M., Liu S., Wu Y., Yan R., Li Y., Guo X.* // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 346. P. 118236.
61. *Shishkhanova K.B., Molchanov V.S., Baranov A.N., Kharitonova E.P., Orekhov A.S., Arkharova N.A., Philippova O.E.* // *J. Mol. Liq.* 2023. V. 370. P. 121032.
62. *Molchanov V.S., Pletneva V.A., Klepikov I.A., Razu-movskaya I.V., Philippova O.E.* // *RSC Adv.* 2018. V. 8. № 21. P. 11589.
63. *Molchanov V.S., Klepikov I.A., Razumovskaya I.V., Philippova O.E.* // *Nanosyst. Phys., Chem. Math.* 2018. V. 9. № 3. P. 335.
64. *Kumar J.S., Paul P.S., Raghunathan G., Alex D.G.* // *Int. J. Mech. Mater. Eng.* 2019. V. 14. № 1. P. 13.
65. *Raj K.A., Balikram A., Ojha K.* // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 345. P. 118241.
66. *Vaidya N., Lafitte V., Makarychev-Mikhailov S., Pan-ga M.K., Nwafor C., Gadiyar B.* // Paper presented at the SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, USA, February 2018.
67. *Shah S.N., Shanker N.H., Ogugbue C.C.* // *Am. Assoc. Drill. Eng. Fluids Conf. Exhib.* 2010. V. 10. P. 1.
68. *Al-Sadat W., Nasser M.S., Chang F., Nasr-El-Din H.A., Hussein I.A.* // *J. Pet. Sci. Eng.* 2014. V. 124. P. 341.
69. *Kang W., Mushi S.J., Yang H., Wang P., Hou X.* // *J. Pet. Sci. Eng.* 2020. V. 190. P. 107107.

70. *Samuel M., Card R.J., Nelson E.B., Brown J.E., Vinod P.S., Temple H.L., Qu Q., Fu D.K.* // SPE Drill & Compl. 1999. V. 14. № 04. P. 240.
71. *Silin M., Magadova L., Malkin D., Krisanova P., Borodin S., Filatov A.* // Energies. 2022. V. 15. № 8. P. 2827.
72. *Al-Muntasheri G.A.* // SPE Western North American and Rocky Mountain Joint Meeting, Denver, Colorado, April 2014.
73. *Shashkina J.A., Philippova O.E., Zaroslov Y.D., Khokhlov A.R., Pryakhina T.A., Blagodatskikh I.V.* // Langmuir. 2005. V. 21. № 4. P. 1524.
74. *Molchanov V.S., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Kovaliev Y.A., Kuklin A.I.* // Langmuir. 2007. V. 23. № 1. P. 105.
75. *Shibaev A.V., Tamm M.V., Molchanov V.S., Rogachev A.V., Kuklin A.I., Dormidontova E.E., Philippova O.E.* // Langmuir. 2014. V. 30. № 13. P. 3705.
76. *Gurluk M.R., Nasr-El-Din H.A., Crews J.B.* // 75th European Association of Geoscientists and Engineers Conference and Exhibition 2013 Incorporating SPE EUROPEC 2013: Changing Frontiers. 2013. P. SPE 164900.
77. *Zhang Y., Dai C., Qian Y., Fan X., Jiang J., Wu Y., Wu X., Huang Y., Zhao M.* // Colloids Surfaces A. 2018. V. 553. P. 244.
78. *Yang Y., Zhang H., Wang H., Zhang J., Guo Y., Wei B., Wen Y.* // J. Pet. Sci. Eng. 2022. V. 208. P. 109608.
79. *Liu S., Zhao M., Wu Y., Gao Z., Dai C., Liu P.* // Energy Fuels. 2022. V. 36. № 13. P. 7177.
80. *Lumley J.L.* // Annu. Rev. Fluid Mech. 1969. V. 1. № 1. P. 367.
81. *Rose G.D., Foster K.L.* // J. Nonnewton. Fluid Mech. 1989. V. 31. № 1. P. 59.
82. *Qi Y., Zakin J.L.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. № 25. P. 6326.
83. *Qi Y., Kesselman E., Hart D.J., Talmon Y., Mateo A., Zakin J.L.* // J. Colloid Interface Sci. 2011. V. 354. № 2. P. 691.
84. *Butler P.D., Magid L.J., Hamilton W.A., Hayter J.B., Hammouda B., Kreke P.J.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 2. P. 442.
85. *Takeda M., Kusano T., Matsunaga T., Endo H., Shibayama M., Shikata T.* // Langmuir. 2011. V. 27. № 5. P. 1731.
86. *Li F.C., Yang J.C., Zhou W.W., He Y.R., Huang Y.M., Jiang B.C.* // Thermochim. Acta. 2013. V. 556. P. 47.
87. *Luo M., Si X., Li M., Jia X., Yang Y., Zhan Y.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 885.
88. *García-Río L., Mejuto J.C., Pérez-Lorenzo M., Rodríguez-Álvarez A., Rodríguez-Dafonte P.* // Langmuir. 2005. V. 21. № 14. P. 6259.
89. *Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 9. P. 3893.
90. *Gupta V.K.N., Mehra A., Thaokar R.* // Colloids Surfaces A. 2012. V. 393. P. 73.
91. *Zhao J., Hu Q., Lei Y., Gao C., Zhang P., Zhou B., Zhang G., Song W., Lou X., Zhou X.* // CrystEngComm. 2021. V. 23. № 32. P. 5498.
92. *Qiao Y., Lin Y., Wang Y., Li Z., Huang J.* // Langmuir. 2011. V. 27. № 5. P. 1718.
93. *Chhatre A., Duttagupta S., Thaokar R., Mehra A.* // Langmuir. 2015. V. 31. № 38. P. 10524.
94. *Hu Y., Han J., Ge L., Guo R.* // Soft Matter. 2018. V. 14. № 5. P. 789.
95. *Cornwell P.A.* // Int. J. Cosmet. Sci. 2018. V. 40. № 1. P. 16.
96. *Lone M.S., Bhat P.A., Shah R.A., Chat O.A., Dar A.A.* // Chemistry Select. 2017. V. 2. № 3. P. 1144.
97. *Yavrukova V.I., Radulova G.M., Danov K.D., Kralchevsky P.A., Xu H., Ung Y.W., Petkov J.T.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 275. P. 1.
98. *Christov N.C., Denkov N.D., Kralchevsky P.A., Ananthapadmanabhan K.P., Lips A.* // Langmuir. 2004. V. 20. № 3. P. 565.
99. *Mitrinova Z., Tcholakova S., Denkov N.* // Colloids Surfaces A. 2018. V. 537. P. 173.
100. *López-Galindo A., Viseras C., Cerezo P.* // Appl. Clay Sci. 2007. V. 36. № 1. P. 51.