

Проект направлен на создание и исследование нового вида восприимчивых гидрогелей с повышенной механической прочностью на основе комбинации сетчатых структур двух типов (супрамолекулярной и полимерной) и неорганических наночастиц.

На первом году проекта работа была посвящена получению и исследованию двойных сеток из червеобразных мицелл поверхностно-активного вещества (ПАВ) и полимера, в которых полимерный компонент сшит наночастицами.

Для получения сетки из переплетенных мицеллярных цепей использовали смесь анионного ПАВ с длинным гидрофобным хвостом (олеата калия) и катионного ПАВ с более коротким хвостом (бромиды *n*-октилтриметиламмония (ОТАБ)) при большом избытке анионного ПАВ, что обеспечило формирование сильно заряженных червеобразных мицелл в отсутствие низкомолекулярной соли. В качестве полимера использовали незаряженный гидрофильный полимер - поливиниловый спирт (ПВС), не взаимодействующий с мицеллами, но способный образовывать собственную сетку, переплетающуюся с мицеллярной. Сшивание полимерных цепей друг с другом проводили при помощи наночастиц, поверхность которых модифицирована с введением групп бороновой кислоты, имеющих сродство к макромолекулам ПВС, поскольку эти группы реагируют с 1,2-диольными группами полимера (в щелочной среде). Такие наночастицы способны связывать одновременно несколько полимерных цепей между собой, делая сшивки мультифункциональными.

Разработана методика химической модификации поверхности наночастиц диоксида кремния разных размеров (10 и 38 нм) с введением групп бороновой кислоты. Методика состоит из двух стадий: на первой стадии проводится реакция поверхностных силанольных Si-OH-групп наночастиц с 3-глицидоксипропил-триметоксисиланом (ГОПС), приводящая к введению эпоксидных групп на поверхность наночастиц, на второй стадии эпоксидные группы реагируют с 3-аминофенилбороновой кислотой (АФБК), приводя к появлению на поверхности наночастиц групп бороновой кислоты. Для определения степени модификации было использовано 3 независимых метода: ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия и элементный анализ. Показано, что на первой стадии происходит замещение 80% силанольных групп на поверхности наночастиц на эпоксидные группы. После второй стадии на поверхность одной частицы вводится от 37 (для «малых» частиц с радиусом 10 нм) до 80 (для «больших» частиц с радиусом 38 нм) фенилбороновых групп. Распределение наночастиц диоксида кремния по размерам до и после реакции модификации было определено методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и светорассеяния. Показано, что модификация слабо влияет на средний радиус частиц, что представляется разумным, учитывая небольшой размер молекул модификатора.

Изучено фазовое поведение в системе ПВС/наночастицы (в отсутствие мицелл ПАВ). Показано, что в исследованной области концентраций компонентов не наблюдается фазового расслоения в системе ПВС/наночастицы независимо от размера использованных наночастиц. Наночастицы не выпадают в осадок, по крайней мере, в течение нескольких недель, что связано с их взаимодействием с полимерными цепями и включением в сетчатую структуру полимерного геля.

Исследование структуры сеток ПВС, проведенное методом малоуглового рассеяния нейтронов с использованием вариации контраста, позволило определить закономерности влияния концентрации и размера наночастиц на структуру сеток. Показано, что кривые рассеяния хорошо аппроксимируются моделью Орнштейна-Цернике, описывающей рассеяние от полимерной сетки. Как в отсутствие, так и в присутствии наночастиц в области промежуточных векторов рассеяния наблюдается зависимость $I(Q)$, характерная для полимерных цепей в конформации клубка в хорошем растворителе. В области малых векторов рассеяния из модели Орнштейна-Цернике определены значения корреляционной длины, и показано, что она уменьшается при увеличении концентрации наночастиц как «большого», так и «малого» размера, что указывает на более плотное сшивание сетки. При 10 вес.% «малых» наночастиц корреляционная длина составляет порядка 15 нм. Это близко к

расстоянию между соседними наночастицами, что свидетельствует о том, что все наночастицы участвуют в сшивании сетки.

Исследовано влияние концентрации и размера модифицированных наночастиц на реологические свойства сеток ПВС. Показано, что наночастицы вызывают повышение вязкости на 2-3 порядка величины и появление выраженных вязкоупругих свойств. Например, в отсутствие наночастиц водные растворы ПВС представляют собой низковязкие жидкости (вязкость порядка 0.1 Па·с), а при добавлении 10 вес.% «малых» наночастиц вязкость возрастает до 100 Па·с, и появляются характерные для вязкоупругой жидкости частотные зависимости модуля накоплений G' и модуля потерь G'' с высокочастотным плато на зависимости G' от частоты, подтверждающим наличие сшитой сетки, а также с точкой пересечения между кривыми G' и G'' , показывающей характерное время обратимого разрыва сшивок. Наибольший эффект увеличения вязкости и модуля упругости достигается при концентрации наночастиц около 10 вес.%, которая соответствует примерно одной наночастице, приходящейся на две макромолекулы. Рост вязкости более значительный при использовании наночастиц меньшего размера, что связано с тем, что при фиксированной концентрации наночастиц (в вес.%) число частиц меньшего размера больше, что позволяет создавать большее количество сшивок в системе.

Исследована структура двойных сеток ПВС/ПАВ/наночастицы, в которых ПВС сшит модифицированными наночастицами, методом малоуглового рассеяния нейтронов. В экспериментах использовали метод вариации контраста, чтобы отдельно увидеть рассеяние либо от мицелл, либо от наночастиц. Исследование рассеяния от ПАВ показало, что наночастицы не оказывают заметного влияния ни на форму, ни на радиус мицелл. При этом плотность сетки зацеплений цилиндрических мицелл в системе ПВС/ПАВ/наночастицы несколько ниже, чем в системе с одиночными сшивками бораксом ПВС/ПАВ/боракс, что может быть связано с микрофазным разделением на области (домены), обогащенные ПАВ, и области, обогащенные полимером. При сшивании наночастицами домены полимера становятся плотнее, а мицеллярные домены – более разреженными, чем при сшивании бораксом. Исследование рассеяния от частиц в составе сетки, содержащей от 0,5 до 10 вес.% наночастиц диоксида кремния, показало, что кривые рассеяния хорошо описываются моделью невзаимодействующих сфер с радиусом, соответствующим радиусу наночастиц.

Исследована структура двойных сеток методом крио-просвечивающей электронной микроскопии. Обнаружено наличие в двойных сетках ПВС/ПАВ/наночастицы и ПВС/ПАВ/боракс микрофазно расслоенной структуры, в которой полимер и ПАВ сегрегированы друг от друга. Наночастицы при этом преимущественно локализуются в обогащенных полимером областях, что свидетельствует о сродстве поверхности наночастиц к ПВС. При повышении концентрации ПАВ в системе размер доменов, обогащенных полимером, уменьшается, а их границы становятся более четкими, указывая на усиление сегрегации между компонентами.

Исследовано фазовое поведение двойных сеток ПВС/ПАВ/наночастицы при разных концентрациях компонентов и проведено сравнение с системой ПВС/ПАВ/боракс. Показано, что системы ПВС/ПАВ/наночастицы имеют более широкую область фазовой совместимости, чем системы ПВС/ПАВ/боракс. Это объясняется тем, что молекулы боракса, прикрепленные к полимерным цепям, отрицательно заряжены и распределены по всей длине цепи. Мицеллы ПАВ также отрицательно заряжены вследствие избытка анионного ПАВ над катионным. Поэтому боракс усиливает отталкивание между компонентами и сужает область фазовой совместимости. При использовании наночастиц участки полимерной цепи между соседними сшивками остаются незаряженными, поэтому однофазная область оказывается более широкой.

Для полученных однофазных гомогенных сеток ПВС/ПАВ/наночастицы исследованы механические свойства при варьировании концентраций компонентов. Обнаружено, что двойные сетки показывают синергетическое увеличение механических свойств по сравнению с каждым из компонентов по отдельности.

Получена серия образцов гидрогелей на основе двойных сеток ПАВ/ПВС/наночастицы с разными концентрациями компонентов и разным размером наночастиц (10 и 38 нм).

Показано, что мультифункциональные сшивки наночастицами позволяют получить более прочные сетчатые структуры, чем одиночные сшивки бораксом. Определена оптимальная концентрация наночастиц для получения наиболее прочного геля. Она составляет 10 вес.%.

Таким образом, в 2019 году в рамках проекта получены двойные сетки ПАВ / ПВС, в которых полимерный компонент сшит наночастицами диоксида кремния. Показано, что их реологические свойства существенно выше, чем в аналогичной системе с одиночными сшивками бораксом. Разрабатываемые двойные сетчатые структуры представляют интерес для использования в качестве загустителей, восприимчивых ко внешним воздействиям, например, в нефтедобывающей промышленности.