

УДК 544.77(051 + 032.1) + 544.773.43

ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В РАСТВОРАХ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ЖИРНЫХ СПИРТОВ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ

© 2024 г. А. Р. Гатауллин^{1, *}, В. А. Абрамов¹, С. А. Богданова¹,
В. В. Сальников², Ю. Ф. Зуев², Ю. Г. Галяметдинов¹

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015 Россия

² Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ КазНЦ РАН,
ул. Лобачевского, 2/31, Казань, 420111 Россия

*e-mail: zulfat.azari@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.11.2023 г.

После доработки 29.01.2024 г.

Принята к публикации 30.01.2024 г.

Проведено систематическое исследование влияния неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) — оксиэтилированных высших жирных спиртов с варьируемой степенью оксиэтилирования на процесс ультразвукового диспергирования углеродных нанотрубок в водных растворах и на коллоидно-химические свойства полученных дисперсий — оптическую плотность, размер и электрокинетический потенциал частиц коллоидных систем. Установлена нелинейная зависимость характеристик дисперсий от степени оксиэтилирования, связанная со структурными изменениями в молекулах НПАВ. Определены наиболее эффективные степень оксиэтилирования и концентрация НПАВ в растворе, обладающие наибольшим дезагрегирующим и стабилизирующим действием при получении дисперсий углеродных нанотрубок (УНТ). Выявлено влияние степени оксиэтилирования оксиэтилированных высших жирных спиртов на электрокинетические свойства дисперсий УНТ. Показана возможность использования дисперсий углеродных нанотрубок для модифицирования реологических и электрических свойств гелевых систем на основе редкосшитой полиакриловой кислоты. Исследовано влияние НПАВ и УНТ на вязкость, предел текучести, коэффициент консистенции, механическую стабильность, время релаксации и энергию активации вязкого течения полимерных гелей. Показано, что введение нанотрубок приводит к увеличению электропроводимости гелей. Ультраструктура пленочных образцов гелей исследована методом просвечивающей электронной микроскопии.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, поверхностно-активные вещества, ультразвуковая обработка, дисперсии, полимерные гели, реологические свойства, электропроводимость гелей

DOI: 10.31857/S0023291224040022 EDN: CARVXU

ВВЕДЕНИЕ

Гелевые системы на основе редкосшитого полимера акриловой кислоты (карбомера) находят применение в медицине, фармацевтике и в косметике для доставки лекарственных средств и биологически активных веществ (БАВ) трансдермально. Использование электрофореза может позволить регулировать скорость высвобождения терапевтических агентов из объема геля изменением приложенного напряжения. Ограничением этого метода является то, что гели характеризуются плохой

электропроводимостью. Электропроводимость можно увеличить введением в объем геля проводящих электричество частиц (золота [1, 2], серебра [3], оксида железа [4], сажи [5, 6], графита [7, 8] и т.п.). Перспективно использовать для этих целей углеродные нанотрубки (УНТ) — углеродный наноматериал, обладающий химической инертностью и высокими значениями электропроводимости, а также оказывающий влияние на структуру гелевых систем [9]. Вместе с тем требуемое для модифицирования свойств количество УНТ в композиции может находиться в пределах 0.001–0.1 мас. %, что

связано с высоким аспектным отношением нанотрубок и их способностью образовывать непрерывные сетчатые структуры в объеме гелей, что объясняет низкие значения порога перколяции в этих гелевых системах [10].

Благодаря высокой удельной поверхности углеродные нанотрубки способны адсорбировать и удерживать значительные количества лекарственных средств в объеме геля [11]. Подача напряжения через гелевые системы или пленки приводит к десорбции и высвобождению молекул лекарственного средства с поверхности УНТ на поверхность кожи, и дальнейшему его проникновению в организм через роговой слой [12]. В работе [13] электропроводящие свойства УНТ использованы при получении проводящих пленок, содержащих лекарственное средство, работающих без повреждения кожного покрова при напряжении 1.1 В. Также известно, что изменение приложенного напряжения приводит к изменению степени ионизации функциональных групп карбомеров в объеме геля, что может быть использовано для контроля высвобождения терапевтического агента [14, 15].

Использование УНТ для создания новых материалов медицинского назначения требует проведения токсикологических исследований для оценки безопасности данных наночастиц для здоровья человека. В работе [16] установлено, что сами по себе углеродные нанотрубки не проникают через кожу человека, однако это возможно в результате функционализации и ионофореза.

Данные о воздействии УНТ на кожу достаточно противоречивы, о чем свидетельствует недавняя обзорная статья [17], в которой в том числе сообщается о меньшей токсичности *in vitro* для многослойных УНТ в отличие от однослойных и отмечается, что токсичность возникает при высокой степени карбоксилизации [18]. Отсутствие раздражающего эффекта для МУНТ *in vitro*, в том числе на кератиноциты, отмечено в работах [19, 20]. Результаты работы [21] показывают, что дисперсии УНТ, полученные ультразвуковым методом в биосовместимых средах, не оказывают токсического воздействия на кожу. Немногочисленные работы *in vivo* свидетельствуют об отсутствии токсического воздействия многослойных УНТ (МУНТ) на эпидермис.

В гелевых системах дисперсии УНТ не имеют прямого контакта с кожей, а встроены в структуру геля. О гелевых системах на основе биополимеров

с добавками УНТ сообщается в некоторых работах [22, 23], в том числе и наших авторов [9]. Показано, что МУНТ, диспергированные в присутствии высокомолекулярных неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) – блоксополимеров оксидов этилена и пропилена (Pluronic) – не оказывают повреждающего действия на клеточную структуру коллагеновых волокон и морфологию гелей на их основе [22]. Аналогичный вывод сделан в работе [23], где получены гелевые биоматериалы с повышенной электропроводимостью на основе коллагена с добавкой функционализированных МУНТ.

Токсичность углеродного наноматериала определяется в основном присутствием металлического катализатора (особенно железа), остающегося в углеродном материале после синтеза, способного вызвать раздражение кожи [24], поэтому углеродные нанотрубки, используемые для медицинских и фармакологических целей, должны обладать высокой степенью чистоты.

Углеродные нанотрубки могут быть введены в гель в виде водных дисперсий. Вместе с тем образующиеся при синтезе нанотрубки находятся в высокоагрегированном состоянии, что не позволяет получать стабильные дисперсии УНТ в водных и органических средах, в том числе и полимерной природы, препятствует их равномерному распределению в объеме геля [25–27]. Одним из способов дезагрегации нанотрубок в жидких средах является нековалентная адсорбционная модификация поверхности УНТ анионными, катионными и неионогенными поверхностно-активными веществами (ПАВ), сопровождаемая ультразвуковым (УЗ) воздействием. УЗ-обработка способствует отщеплению нанотрубок друг от друга, при этом молекулы ПАВ проникают в промежутки между трубками и препятствуют их повторной агрегации [28, 29].

Ранее в работах [30, 31] нами было исследовано влияние оксиэтилированных изонилфенолов (ОЭ НФ) на процесс получения дисперсий фуллерена C_{60} и углеродных нанотрубок ультразвуковой обработкой в водных растворах. Полученные результаты указывали на существенное влияние количества оксиэтиленовых групп в молекуле неионогенного ПАВ на комплекс коллоидно-химических свойств водных дисперсий углеродных наночастиц. Вместе с тем используемые при диспергировании УНТ и получении гелевых систем поверхностно-активные вещества должны быть безопасны для человека. Для этих целей могут

быть использованы дерматологически мягкие оксиэтилированные высшие жирные спирты (ОЭ ВЖС), которые находят применение в косметике и фармации. Известно, что неионогенные поверхностно-активные вещества эффективно увеличивают проницаемость кожи [32]. В исследованиях, выполненных в работах [33, 34], показана эффективность НПАВ – полиоксиэтилированных сорбитанов (Tween) в качестве усилителей проницаемости при диффузии через кожу крыс антибиотиков и аскорбиновой кислоты. Активным энхансером при проникновении через модельную липидную биомембрану в сравнении с Tween 80 показал себя монолаурат сахарозы [35].

Разработка технологии получения гелевых систем с углеродными нанотрубками и ОЭ ВЖС, отвечающих требуемым реологическим и электрическим свойствам, может способствовать контролируемому введению лекарственных средств трансдермально в организм человека с использованием коротких по длительности периодов электростимуляции. Такие гелевые системы могут внести свой вклад в персонализированное лечение хронических заболеваний, для которых требуется соблюдение режима и дозировки лекарственных средств [36–38].

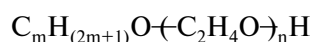
Целью работы было изучение условий получения устойчивых дисперсий УНТ с регулируемым комплексом коллоидно-химических свойств в водных растворах ОЭ ВЖС для модифицирования и исследования гелей на основе редкосшитой полиакриловой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы многослойные углеродные нанотрубки марки “Таунит” (ООО “НаноТехЦентр”, г. Тамбов), полученные методом газофазного химического осаждения (CVD) в процессе каталитического пиролиза углеводородов. Для очистки углеродного наноматериала от металлов-катализаторов УНТ обрабатывают 30%-ным водным раствором азотной кислоты при УЗ-обработке, что приводит к получению трубчатых углеродных структур с содержанием примесей не более 1.5% (никеля 0.7%, аморфного углерода 0.3–0.5% и др.) [39].

Неионогенные ПАВ – оксиэтилированные высшие жирные спирты (ОЭ ВЖС) с варьируемой степенью оксиэтилирования $n = 3, 7, 8, 10$, получены и очищены в ЦЛО ПАО “Казаньоргсинтез”.

Методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе Waters GPC-200 установлено, что молекулярно-массовое распределение ОЭ ВЖС обладает низкой полидисперсностью 1.05–1.10. Поверхностное натяжение растворов и критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) ОЭ ВЖС определены на тензиометре К6 KRUSS методом отрыва кольца Дю–Нуи при температуре 25°C. Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) по Дэвису и полученные значения ККМ ОЭ ВЖС представлены в табл. 1.



ОЭ ВЖС $m = 12-14, n = 3-10$

Таблица 1. Гидрофильно-липофильный баланс и критическая концентрация мицеллообразования оксиэтилированных высших жирных спиртов

ОЭ ВЖС	ГЛБ по Дэвису	ККМ·10 ⁵ , моль·л ⁻¹
$n=10$	6.2	12.5
$n=8$	5.6	10.0
$n=7$	5.2	9.3
$n=3$	3.9	4.0

Дисперсии углеродных нанотрубок в воде и водных растворах НПАВ получены ультразвуковой обработкой в ванне УХ2100 в течение 20 мин при 42 кГц и мощности 50 Вт при концентрациях ОЭ ВЖС от $1.2 \cdot 10^{-4}$ до $20.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Исходная концентрация нанотрубок в дисперсии составляла 0.1 мас. %.

В работах [40, 41] показано, что данные параметры УЗ-обработки не вызывают появления дефектов на углеродных нанотрубках. Перед УЗ-обработкой УНТ выдерживались в водном растворе НПАВ в течение суток для достижения адсорбционного равновесия.

Содержание углеродных нанотрубок в объеме дисперсий и устойчивость коллоидных систем оценивались методом абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре PerkinElmer Lambda 35 в УФ- и видимых областях спектра. Максимум поглощения УНТ “Таунит” соответствует 253 нм, что согласуется с литературными данными поглощения нанотрубок, полученных методом CVD [42]. Содержание нанотрубок определялось при длине волны 500 нм, нашедшей широкое применение при оценке концентрации УНТ в объеме дисперсий [43]. Относительная погрешность измерений не превышала 3%.

Методами динамического и электрофоретического рассеяния света (ДРС и ЭРС соответственно) на анализаторе частиц Malvern Zetasizer Nano ZS определены средний гидродинамический диаметр (СГД) и электрокинетический потенциал частиц. Измерения средней электрофоретической подвижности частиц дисперсий проводили при температуре 25°C и pH = 6.0 в капиллярной U-образной кювете (DTS1060) с интегрированными позолоченными электродами методом лазерного доплеровского электрофореза в диапазоне значений градиента внешнего электрического поля 6–15 В/см. Средний электрокинетический потенциал частиц УНТ по их электрофоретической подвижности был рассчитан программным обеспечением прибора по уравнению Гельмгольца–Смолуховского. Источником лазерного излучения служил He-Ne лазер мощностью 4 мВт и длиной волны 633 нм. Угол рассеяния света составлял 173°. Относительная погрешность 3–5 измерений коэффициентов диффузии и электрофоретической подвижности не превышала 5%.

Коллоидно-химические свойства полученных дисперсий УНТ оценивались через 1 сутки после УЗ-обработки и неоднократно отслеживались в течение 30 суток при температуре 25°C.

Гелевые системы получены с помощью геолообразователя на основе нейтрализованной редкосшитой полиакриловой кислоты марки “Carbomer PNC-400” (0.4 мас. %). Дисперсии УНТ были использованы при получении гелей в качестве водной фазы. Перемешивание компонентов геля проведено на гомогенизаторе ПЭ-8100 при 150 об/мин в течение 60 мин. Для снижения скорости высыхания в гели добавлен глицерин (ч. д. а., не менее 99.3 мас. %) в количестве 5.0 мас. %.

Реологические свойства полученных гелевых композиций исследованы в режиме контролируемой скорости сдвига на ротационном вискозиметре “Rheotest RN 4.1” при 25°C.

Удельную электропроводимость гелей определили на кондуктометре МАРК-603.

Для исследования ультраструктуры пленочных образцов, гели с УНТ объемом 5 мкл помещены на медные сеточки диаметром 3 мм, покрытые формваровой пленкой, высушены в течение 24 ч при комнатной температуре и исследованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа

Hitachi HT7800 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 80 кэВ с разрешением 0.144 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние степени оксиэтилирования и концентрации ОЭ ВЖС на содержание нанотрубок и стабильность дисперсий УНТ

Метод абсорбционной спектроскопии широко используется при определении содержания углеродных нанотрубок в объеме жидкой фазы и исследовании процессов диспергирования и стабилизации УНТ поверхностно-активными веществами [44].

На рис. 1 приведена зависимость оптической плотности дисперсий УНТ (0.1 мас. %) от концентрации ОЭ ВЖС ($n = 3, 7, 8, 10$) через 1 сутки (рис. 1а) и 30 суток (рис. 1б) после УЗ-обработки. Из рисунков видно, что с увеличением концентрации ОЭ ВЖС оптическая плотность дисперсий увеличивается в 1.5–2 раза. Вместе с тем дисперсии, полученные с помощью ОЭ ВЖС $n = 3, 8, 10$, обладают близкими значениями оптической плотности при концентрациях $C_{\text{ПАВ}} = 4 \cdot 10^{-4} - 20 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, существенно превышающих ККМ. Следует отметить, что ОЭ ВЖС $n = 10$ показал себя наиболее эффективным неионогенным ПАВ в данном гомологическом ряду, т.к. коллоидная система является более седиментационно устойчивой при длительном хранении, и для достижения высоких значений содержания УНТ (через сутки $C_{\text{УНТ}} = 378$ мг/л; через 30 суток $C_{\text{УНТ}} = 282$ мг/л) в объеме дисперсии требуется меньшая концентрация НПАВ ($C_{\text{ПАВ}} = 6.3 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹). Это согласуется с результатами исследований [30, 31, 45], где НПАВ с более высокими значениями ГЛБ являются эффективными стабилизирующими агентами для углеродных наночастиц.

Влияние ОЭ ВЖС на средний гидродинамический размер частиц дисперсий углеродных нанотрубок

Высокие значения оптической плотности дисперсий УНТ, свидетельствующие о большом содержании углеродного наноматериала в объеме дисперсии, не могут дать достоверной информации о размерах частиц в коллоидной системе. Средний гидродинамический размер частиц в дисперсиях УНТ определен методом динамического рассеяния света [46]. На рис. 2 приведены 3D-графики зависимости среднего гидродинамического диаметра (СГД) d_h частиц дисперсий УНТ от средней степени оксиэтилирования и концентрации ОЭ ВЖС

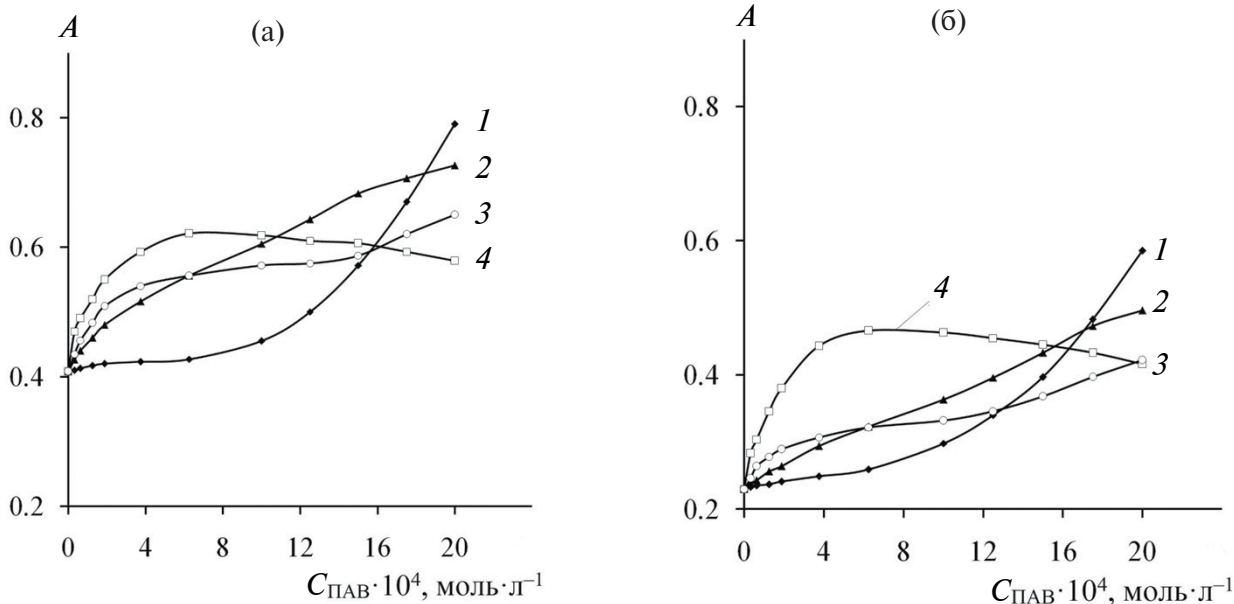


Рис. 1. Зависимость оптической плотности дисперсий УНТ (0.1% мас.) от концентрации ОЭ ВЖС в водных растворах через сутки (а) и через 30 суток (б) после УЗ-обработки: 1 – n = 7, 2 – n = 8, 3 – n = 3, 4 – n = 10.

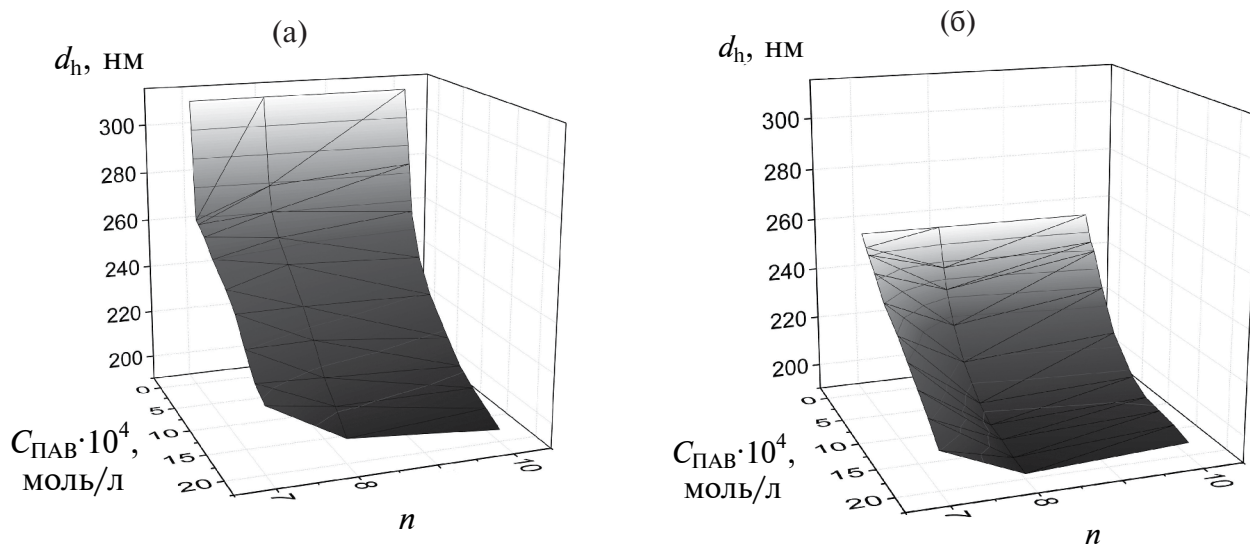


Рис. 2. Зависимость среднего гидродинамического диаметра частиц дисперсий УНТ (0.1% мас.) от степени окислирования и концентрации ОЭ ВЖС в водных растворах через 1 сутки (а) и через 30 суток (б) после УЗ-обработки.

в водных растворах через 1 сутки (рис. 2а) и через 30 суток (рис. 2б) после УЗ-обработки.

Из анализа рис. 2 следует, что применение неионогенных ПАВ при УЗ-обработке наноматериала приводит к уменьшению размера частиц дисперсной фазы. С увеличением концентрации НПАВ этот эффект возрастает. Установлено, что наиболее эффективным диспергирующим агентом в гомологическом ряду НПАВ является ОЭ ВЖС n = 10, позволивший снизить величину СГД частиц нанотрубок в 1.6 раза. Сопоставление данных

о содержании и размере частиц УНТ в объеме дисперсии с концентрацией ОЭ ВЖС указывает на эффективное диспергирующее действие НПАВ в том же диапазоне концентраций, способствующих получению стабильных однородных дисперсий нанотрубок. Уменьшение среднего размера частиц в объеме дисперсии через 30 суток связано, очевидно, с оседанием крупных агрегатов УНТ.

На рис. 3 приведены кривые распределения частиц по размерам в дисперсиях, полученных при ультразвуковой обработке УНТ в воде и в водных

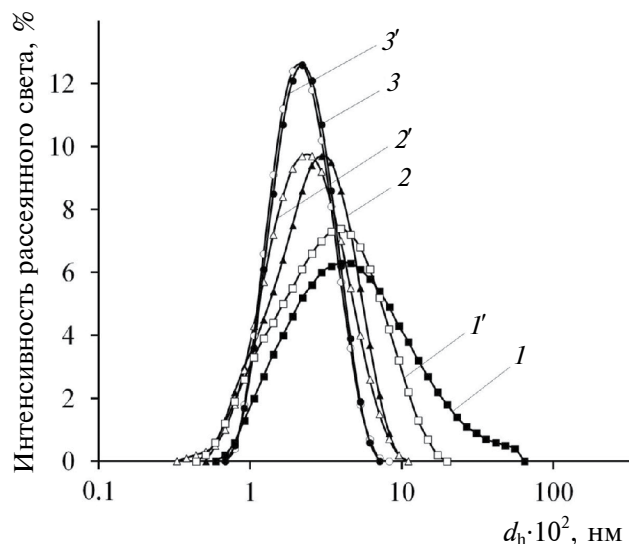


Рис. 3. Распределение частиц по размерам в дисперсиях, полученных при ультразвуковой обработке УНТ в воде (1, 1') и в водных растворах ОЭ ВЖС $n = 10$ (2, 2' – $6.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3, 3' – $20.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л) через 1 сутки (1, 2, 3) и через 30 суток (1', 2', 3').

растворах ОЭ ВЖС $n = 10$. Из анализа кривых, представленных на рисунке, очевидно, что увеличение концентрации ПАВ приводит к уменьшению полидисперсности системы. Следует отметить, что при хранении дисперсий в течение 30 суток происходит смещение пиков на кривых распределения в сторону меньших размеров, что может быть объяснено седиментацией более крупных частиц УНТ.

Влияние ОЭ ВЖС на средний электрокинетический потенциал частиц дисперсий углеродных нанотрубок

Знание электрокинетического потенциала частиц УНТ в полярных жидких средах важно для понимания механизма взаимодействия нанотрубок с ПАВ, для прогнозирования коллоидной стабильности полученных систем и их последующего применения для модифицирования гелевых систем. Методом электрофоретического рассеяния света установлено, что в водных дисперсиях ζ -потенциал частиц УНТ отрицателен. Это может быть связано с наличием на поверхности нанотрубок карбоксильных групп, являющихся результатом стандартной кислотной обработки продуктов синтеза УНТ [47–49]. В работе [50] модифицированным методом Бозма в образце УНТ “Таунит” было определено содержание карбоксильных (0.26 ± 0.01 ммоль/г), гидроксильных (0.24 ± 0.07 ммоль/г) и лактонных (< 0.002 ммоль/г) функциональных групп.

На рис. 4 приведены в виде 3D-графиков результаты исследования влияния количества

оксиэтиленовых групп в молекуле ОЭ ВЖС и концентрации НПАВ в водных растворах на величину ζ -потенциала частиц дисперсий нанотрубок через 1 сутки (рис. 4а) и через 30 суток (рис. 4б) после УЗ-обработки.

Из анализа рис. 4 следует, что увеличение концентрации НПАВ приводит к снижению величины ζ -потенциала частиц. Это можно объяснить адсорбцией НПАВ на частицах нанотрубок и экранированием потенциалопределяющих ионов.

Различный характер изменения электрокинетического потенциала частиц УНТ в растворах НПАВ от степени оксиэтилирования ОЭ ВЖС обусловлен, вероятно, влиянием ГЛБ ПАВ на адсорбционные процессы. Вместе с тем следует отметить, что частицы УНТ в водных растворах неионогенных ПАВ не становятся нейтральными, что связано, очевидно, с неполным покрытием поверхности нанотрубок молекулами ПАВ. Аналогичные предположения, объясняющие частичное экранирование поверхностного заряда УНТ молекулами НПАВ, даны в работе [51], где значения ζ -потенциала частиц дисперсий нанотрубок в 1 мас. % водных растворах ПАВ составляют $\zeta = -18.4$ мВ для Плюроника Р-127 и $\zeta = -23.6$ мВ для Triton X-100.

Увеличение значений ζ -потенциала частиц нанотрубок в воде и водных растворах ПАВ с течением времени обусловлено, очевидно, фракционированием в процессе седиментации и конечным присутствием в системе наиболее стабильных частиц дисперсной фазы.

Сравнивая действие гомологов ОЭ ВЖС на значение электрокинетического потенциала частиц дисперсий УНТ, следует отметить, что ОЭ ВЖС $n = 10$ оказывает наименьшее влияние на величину дзета-потенциала, в то время как ОЭ ВЖС $n = 8$ с увеличением концентрации изменяет значение ζ -потенциала существенно. Подобный характер влияния степени оксиэтилирования на электрокинетический потенциал углеродных частиц был нами выявлен в работах [30, 31] при исследовании коллоидно-химических свойств дисперсий нанотрубок и фуллерена C_{60} , полученных с помощью ОЭ НФ. В работах [30, 31, 45] мы предположили, что с увеличением степени оксиэтилирования НПАВ при адсорбции на поверхности нанотрубок образуются полумицеллы меньшего размера, обеспечивая при этом меньший экранирующий эффект. Это позволяет объяснить ранее отмеченное воздействие НПАВ на стабилизацию частиц УНТ, которое

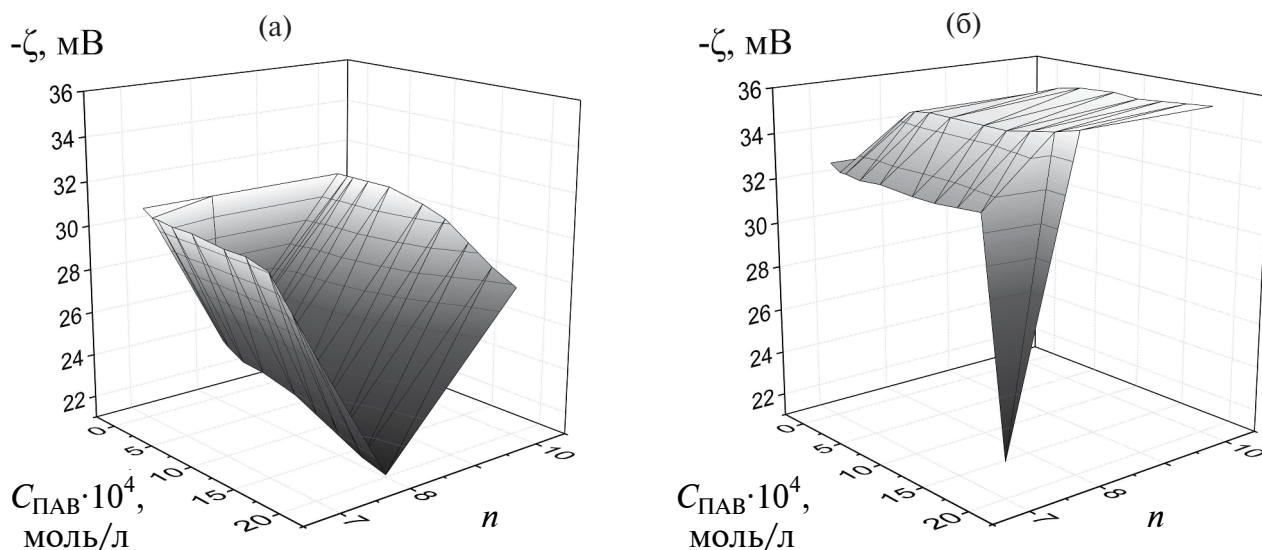


Рис. 4. Зависимость среднего электрокинетического потенциала частиц дисперсий УНТ (0.1% мас.) от степени окисэтирования и концентрации ОЭ ВЖС в водных растворах через 1 сутки (а) и через 30 суток (б) после УЗ-обработки.

максимально для ПАВ с более высокими значениями n , не блокирующих в такой степени действие электростатического фактора устойчивости.

Исследование реологических свойств и электропроводности гелевых систем, допированных углеродными нанотрубками

Реологические свойства гелевых систем определяют не только кинетику высвобождения БАВ и лекарственных средств, длительность действия и др., но также влияют и на их потребительские свойства: нанесение на кожу, адгезию, поглощаемость и способность выдавливаться из туб [52]. Исследование реологических свойств таких систем и возможность их направленного изменения позволит оптимизировать состав получаемых гелей. На рис. 5 представлены кривые течения (рис. 5а) и вязкости (рис. 5б) базового геля и геля с УНТ и ОЭ ВЖС $n = 10$. Пунктирными линиями на рис. 5а представлены изменения напряжения сдвига в период убывающих скоростей сдвига. “Восходящая” кривая характеризует снижение вязкости из-за разрушения гелевого каркаса, а “нисходящая” – вязкость исследуемой системы после разрушения, образуя вместе на рис. 5а так называемую “петлю гистерезиса”, характеризуемую площадью S , заключенной между этими кривыми. Из анализа рис. 5а, 5б следует, что полученные гели являются не-ньютоновскими жидкостями.

Для оценки влияния УНТ и ОЭ ВЖС $n = 10$ на структурно-механические характеристики гелей

полученные кривые течения (рис. 5а) аппроксимировали уравнением Гершеля–Балкли (1), которое является более точным для полученных гелевых систем по сравнению с другими моделями, описывающими реологическое поведение (модели Бингама, Кессона, Де Ки):

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n, \quad (1)$$

где τ – напряжение сдвига, Па; τ_0 – предел текучести, Па; K – коэффициент консистенции, Па·с; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, с^{-1} ; n – индекс течения геля.

В уравнении Гершеля–Балкли значения параметров K и n определяются методом наименьших квадратов, а значение предела текучести τ_0 определяется итерационно, при котором сумма квадратов отклонений принимает минимальное значение.

Для оценки степени разрушения структуры гелевой системы также определили величину механической стабильности M по уравнению (2):

$$M = \frac{\tau_{\text{ОД}}^{\text{II}}}{\tau_{\text{ОД}}^{\text{I}}}, \quad (2)$$

где $\tau_{\text{ОД}}^{\text{I}}$, $\tau_{\text{ОД}}^{\text{II}}$ – динамические пределы текучести, определяемые на прямолинейном участке кривой течения в условиях возрастания и убывания скорости сдвига соответственно.

Введение добавок в гелевую систему влияет на структурообразование и ее временные параметры, в частности на время релаксации. Время

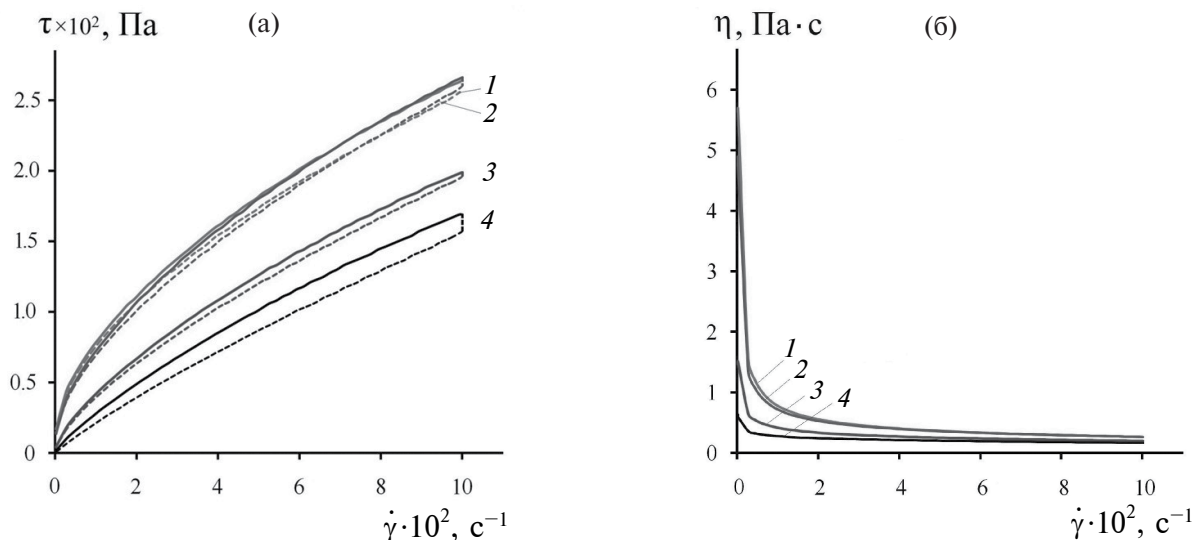


Рис. 5. Кривые течения (а) и вязкости (б) гелевых систем: 1 – базовый гель; 2 – гель с ОЭ ВЖС $n = 10$ ($6.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л); 3 – гель с УНТ (247 мг/л); 4 – гель с УНТ (378 мг/л) и ОЭ ВЖС $n = 10$ ($6.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

релаксации определили аппроксимацией экспериментальных данных зависимости вязкости от скорости сдвига по уравнению Гросса (3):

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\lambda \cdot \dot{\gamma})^m}, \quad (3)$$

где η_0 – наибольшая ньютоновская вязкость (при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$), η_{∞} – наименьшая ньютоновская вязкость (при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$), λ – время релаксации гелевой системы; m – эмпирическая константа.

Таким образом, применение уравнений (1–3) позволяет аппроксимировать полученные кривые течения с высоким значением коэффициента детерминации ($R^2 \rightarrow 1$) и свести воедино основные реологические параметры гелевых систем с добавками УНТ и ОЭ ВЖС, приведенные в табл. 2.

Из анализа кривых 1 и 2 на рис. 5а, 5б следует, что введение ОЭ ВЖС $n = 10$ незначительно снижает вязкость гелей, что практически не влияет на площадь петли гистерезиса S по сравнению с базовой композицией (табл. 2). УНТ приводит к заметному снижению вязкости и уменьшению S в 1.7 раза (рис. 5а, 5б), кривая 3; табл. 2). Очевидно, это связано с адсорбционным взаимодействием макромолекул карбомера с графеновой поверхностью и карбоксильными группами углеродных нанотрубок, что может затруднять формирование сетчатой структуры геля, снижая при этом степень набухания редкосшитой полиакриловой кислоты [53]. Со снижением площади петли гистерезиса происходит переход от тиксотропного к псевдопластическому поведению гелей, их хорошему нанесению и распределению по поверхности кожи, а также их технологичности при наполнении туб при фасовке.

Таблица 2. Реологические характеристики гелевых композиций

№ п/п	Гелевая система	Уравнение Гершеля-Балкли				Уравнение Гросса			M	S , Па·с ⁻¹
		τ_0 , Па	K , Па·с	n	R^2	λ , с	m	R^2		
1	Базовый гель	5.4	5.6	0.55	0.999	0.17	0.96	0.998	0.64	8286
2	Гель с ОЭ ВЖС $n = 10$ ($6.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л)	4.8	4.5	0.59	0.999	0.15	0.97	0.999	0.62	7118
3	Гель с УНТ (247 мг/л)	2.9	1.5	0.70	0.999	0.07	0.98	0.999	0.50	4821
4	Гель с УНТ (378 мг/л) и ОЭ ВЖС $n = 10$ ($6.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л)	2.3	0.7	0.80	0.999	0.04	0.95	0.997	0.31	12736

Результатом использования дисперсий УНТ, полученных УЗ-обработкой в водных растворах ПАВ при изготовлении гелевых систем, является наибольшее снижение вязкости и увеличение площади петли гистерезиса в 1.5 раза по сравнению с базовым гелем (рис. 5а, 5б, кривая 4; табл. 2). Увеличение площади петли гистерезиса связано, очевидно, с увеличением содержания нанотрубок в гелевой системе, что приводит к выраженному тиксотропному поведению при ее разрушении.

Предел текучести является важным параметром, характеризующим прочностные свойства полученных гелевых систем. Из анализа данных, представленных в табл. 2, следует, что использование УНТ (247 мг/л) при получении гелей приводит к более существенному снижению предела текучести τ_0 (в 1.9 раза) и времени релаксации λ (в 2.4 раза) по сравнению с базовой композицией, чем при использовании только НПАВ ($6.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Применение дисперсии с УНТ (378 мг/л) и ОЭ ВЖС $n = 10$ ($6.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л) при получении геля снижает предел текучести системы в 2.3 раза, а λ в 4.2 раза по сравнению с базовой композицией. Рассчитанные значения времени релаксации гелей с УНТ находятся в диапазоне значений 0.04–0.07 с (табл. 2), что является положительным моментом для практического использования данных гелей.

Увеличение содержания углеродных нанотрубок в геле приводит к снижению значений коэффициента консистенции K (табл. 2). Индекс течения n всех полученных гелевых композиций имеет значения меньше единицы, что указывает на их принадлежность к неньютоновским жидкостям псевдопластичного типа (табл. 2).

Значения механической стабильности M , рассчитанные нами по уравнению (2), характеризуют способность полученных гидрогелей восстанавливать структуру после приложенной нагрузки. Введение ОЭ ВЖС $n = 10$ и УНТ приводит к снижению механической устойчивости полученных гелей по сравнению с базовой композицией (табл. 2), что указывает на участие нанотрубок и ОЭ ВЖС в перераспределении энергии связи в гелевой матрице.

Исследование влияния температуры на реологические свойства позволило определить энергии активации вязкого течения E_A гелевых систем, рассчитанные по уравнению Аррениуса–Френкеля–Эйринга [54] и приведенные в табл. 3.

Таблица 3. Энергия активации вязкого течения гелевых систем

№ п/п	Гелевая система	E_A , кДж/моль
1	Базовый гель	19.5
2	Гель + УНТ (378 мг/л)	18.1

Энергия активации вязкого течения представляет собой энергию, которую необходимо затратить для перехода макромолекулы исследуемой гелевой системы через энергетический барьер, обусловленный взаимодействием соседних макромолекул. Из анализа данных табл. 3 следует, что введение УНТ в виде дисперсий, полученных с помощью ОЭ ВЖС $n = 10$, приводит к незначительному снижению E_A .

Увеличение проводимости гелей введением углеродных нанотрубок является важной задачей при разработке “умных” систем доставки лекарственных средств через кожу. Результаты кондуктометрического исследования полученных гелей представлены в табл. 4.

Таблица 4. Удельная электропроводимость гелевых систем

№ п/п	Гелевая система	χ , мкСм/см
1	Базовый гель	730
2	Гель + УНТ (378 мг/л)	1080
3	Гель + УНТ (378 мг/л) + ОЭ ВЖС $n = 10$ ($6.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л)	914

Анализ данных табл. 4 указывает на увеличение проводимости гелей при введении УНТ в 1.5 раза по сравнению с базовой композицией. При введении дисперсий, полученных с помощью ОЭ ВЖС $n = 10$, проводимость гелевой системы понизилась на 16%, что указывает на влияние НПАВ на проводимость УНТ в гелях. Очевидно, это связано с адсорбцией молекул неионогенных ПАВ на поверхности нанотрубок, затрудняющих туннельный механизм электрической проводимости, создающих барьер для переноса электронов [55].

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована ультраструктура пленочных образцов гелей с УНТ и ОЭ ВЖС $n = 10$. Микрофотографии гелевых систем, полученных с помощью дисперсий УНТ в воде и водном растворе ОЭ ВЖС $n = 10$, представлены на рис. 6. Из анализа рис. 6б следует, что в объеме геля в основном находятся индивидуальные нанотрубки с диаметром

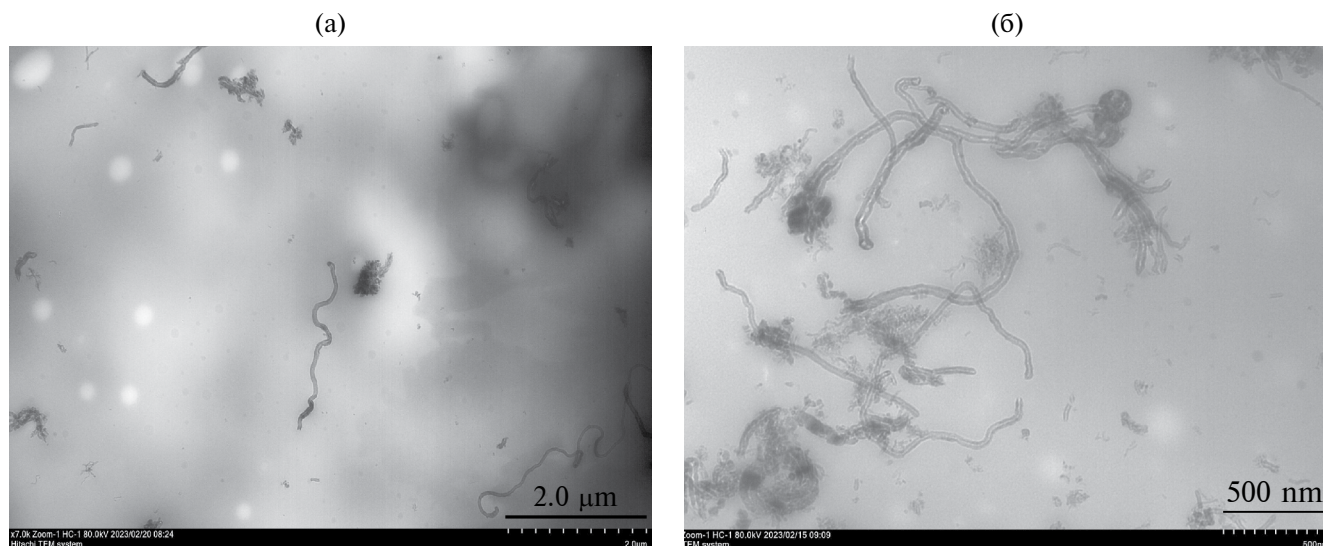


Рис. 6. Микрофотографии гелевых систем, полученных с помощью дисперсий УНТ в воде (а, масштаб 2 мкм) и водном растворе ОЭ ВЖС $n = 10$ (б, масштаб 500 нм).

20–40 нм. На микрофотографии, представленной на рис. 6б, можно увидеть элементы сетки из нанотрубок, что не наблюдается для системы, полученной с помощью дисперсии УНТ в воде в отсутствие НП АВ (рис. 6а), что связано с низким содержанием нанотрубок в объеме коллоидной системы. Очевидно, что наличие сетки из УНТ способствует увеличению электрической проводимости. Получение более развитой электропроводящей сетки возможно при увеличении количества углеродных нанотрубок до достижения порога перколяции, что стимулирует дальнейшие исследования наномодифицированных гелевых систем.

Результаты исследования указывают на возможность использования дисперсий УНТ, полученных УЗ-обработкой в водных растворах ОЭ ВЖС $n = 10$, в качестве эффективной добавки для модифицирования реологических и электрических характеристик полимерных гелевых систем на основе редкосшитой полиакриловой кислоты.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что наибольшими дезагрегирующим и стабилизирующим действиями при получении водных дисперсий углеродных нанотрубок ультразвуковой обработкой в водных растворах оксиэтилированных высших жирных спиртов обладает гомолог со степенью оксиэтилирования $n = 10$.

2. Выявлено влияние оксиэтилированных высших жирных спиртов на электрокинетические

свойства дисперсий углеродных нанотрубок. Установлено, что ОЭ ВЖС $n = 10$ оказывает наименьшее влияние на величину дзета-потенциала, обеспечивая при этом меньший экранирующий эффект. Это позволяет объяснить воздействие НП АВ на стабилизацию частиц УНТ, которое максимально для ПАВ с более высокими значениями n , не блокирующих в такой степени действие электростатического фактора устойчивости.

3. Установлено, что использование дисперсии углеродных нанотрубок ($C_{\text{УНТ}} = 378$ мг/л), полученной ультразвуковой обработкой в водном растворе оксиэтилированного высшего жирного спирта со средней степенью оксиэтилирования $n = 10$ ($C_{\text{ПАВ}} = 6.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л), приводит к снижению вязкости и предела текучести гелевой системы, увеличению площади петли гистерезиса в 1.5 раза, по сравнению с базовой композицией.

4. Показано, что введение углеродных нанотрубок в гели приводит к увеличению проводимости гелевой системы в 1.5 раза по сравнению с базовой композицией, что указывает на возможность использования данных гелей в процессах трансдермальной доставки активных компонентов методом электрофореза.

5. На микрофотографиях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, присутствуют элементы сетки из нанотрубок, что, очевидно, способствует увеличению электрической проводимости.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования “Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения”.

Работа выполнена при поддержке гранта Благотворительного фонда Владимира Потанина (договор № ПЮФП25-0009/24 от 17.01.2024).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuo T.-R., Hovhannisyan V.A., Chao Y.-C., Chao S.-L., Chiang S.-J., Lin S.-J., Dong C.-Y., Chen C.-C. Multiple release kinetics of targeted drug from gold nanopore embedded polyelectrolyte conjugates induced by near-infrared laser irradiation // *Journal of the American Chemical Society*. 2010. V. 132. № 40. P. 14163–14171. <https://doi.org/10.1021/ja105360z>
2. Hosoyama K., Ahumada M., McTiernan C.D., Davis D.R., Variola F., Ruel M., Liang W., Suuronen E.J., Alarcon E.I. Nanoengineered electroconductive collagen-based cardiac patch for infarcted myocardium repair // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. № 51. P. 44668–44677. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b18844>
3. Cai J., Zhang X., Liu W., Huang J., Qiu X. Synthesis of highly conductive hydrogel with high strength and super toughness // *Polymer*. 2020. V. 202. P. 122643. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122643>
4. Zare E.N., Abdollahi T., Motahari A. Effect of functionalization of iron oxide nanoparticles on the physical properties of poly (aniline-co-pyrrole) based nanocomposites: Experimental and theoretical studies // *Arabian Journal of Chemistry*. 2020. V. 13. № 1. P. 2331–2339. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2018.04.016>
5. Ичкиитидзе Л.П., Подгаецкий В.М. Электропроводный биосовместимый композиционный наноматериал с углеродными нанотрубками // *Медицинская техника*. 2011. № 6. С. 25–28.
6. Dusenberg B., Tischer F., Seidel A. M., Kopp S. P., Schmidt J., Roth S., Buck A. Production and analysis of electrically conductive polymer–carbon-black composites for powder based additive manufacturing // *Procedia CIRP*. 2022. V. 111. P. 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2022.08.107>
7. Boruah M., Phukon P., Saikia B.J., Dolui S.K. Electrical actuation of electroresponsive hydrogels based on poly (acrylamide-co-acrylic acid) / graphite suitable for biomedical applications // *Polymer composites*. 2014. V. 35. № 1. P. 27–36. <https://doi.org/10.1002/pc.22630>
8. Khan S.A., Lazoglu I. Development of additively manufacturable and electrically conductive graphite–polymer composites // *Progress in Additive Manufacturing*. 2020. V. 5. № 2. P. 153–162. <https://doi.org/10.1007/s40964-019-00102-95>
9. Gubaidullin A.T., Makarova A.O., Derkach S.R., Voron'ko N.G., Kadyrov A.I., Ziganshina S.A., Salnikov V.V., Zueva O.S., Zuev Yu.F. Modulation of molecular structure and mechanical properties of k-carrageenan–gelatin hydrogel with multi-walled carbon nanotubes // *Polymers*. 2022. V. 14. № 12. P. 2346. <https://doi.org/10.3390/polym14122346>
10. Кондрашов С.В., Грачев В.П., Акатенков Р.В., Алексашин В.М., Деев И.С., Аношкин И.В., Раков Э.Г., Иржак В.И. Модифицирование эпоксидных полимеров малыми добавками многослойных углеродных нанотрубок // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2014. Т. 56. № 3. С. 316–322. <https://doi.org/10.7868/S2308112014030079>
11. Li R., Bao Z., Wang P., Deng Y., Fan J., Zhu X., Xia X., Song Y., Yao H., Li D. Gelatin-functionalized carbon nanotubes loaded with cisplatin for anti-cancer therapy // *Polymers*. 2023. V. 15. № 16. P. 3333. <https://doi.org/10.3390/polym15163333>
12. Kuche K., Maheshwari R., Tambe V., Mak K.-K., Jogi H., Raval N., Pichika M.R., Tekade R.K. Carbon nanotubes (CNTs) based advanced dermal therapeutics: current trends and future potential // *Nanoscale*. 2018. V. 10. № 19. P. 8911–8937. <https://doi.org/10.1039/C8NR01383G>
13. Wong B.S., Yoong S.L., Jagusiak A., Panczyk T., Ho H.K., Ang W.H., Pastorin G. Carbon nanotubes for delivery of small molecule drugs // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2013. V. 65. № 15. P. 1964–2015. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2013.08.005>
14. Yun J., Im J.S., Lee Y.-S., Kim H.-I. Electro-responsive transdermal drug delivery behavior of PVA/PAA/MWCNT nanofibers // *European Polymer Journal*. 2011. V. 47. № 10. P. 1893–1902. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.07.024>
15. Madedo L.F., Curcio M., Iemma F., Nicoletta F.P., Hampel S., Cirillo G. Release of bioactive molecules from graphene oxide–alginate hybrid hydrogels: Effect of crosslinking method // *C*. 2023. V. 9. № 1. P. 8. <https://doi.org/10.3390/c9010008>
16. Zeng L., Gowda B.H.J., Ahmed M.G., Abourehab M.A.S., Chen Z.S., Zhang C., Li J., Kesharwani

- P. Advancements in nanoparticle-based treatment approaches for skin cancer therapy // *Molecular Cancer*. 2023. V. 22. P. 10. <https://doi.org/10.1186/s12943-022-01708-4>
17. Dalla Colletta A., Pelin M., Sosa S., Fusco L., Prato M., Tubaro A. Carbon-based nanomaterials and skin: An overview // *Carbon*. 2022. V. 196. P. 683–698. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.05.036>
18. Palmer B.C., Phelan-Dickenson S.J., DeLouise L.A. Multi-walled carbon nanotube oxidation dependent keratinocyte cytotoxicity and skin inflammation // *Particle and fibre toxicology*. 2019. V. 16. № 1. P. 1–15. <https://doi.org/10.1186/s12989-018-0285-x>
19. Park Y.H., Jeong S.H., Lee E.Y., Lee S.H., Choi B.H., Kim M.K., Son S.W. Assessment of dermal irritation potential of MWCNT // *Toxicology and environmental health sciences*. 2010. V. 2. P. 115–118. <https://doi.org/10.1007/BF03216492>
20. Kim S.H., Lee D.H., Lee J.H., Yang J.Y., Shin H.S., Lee J., Jung K., Jeong J., Oh J.H., Lee J.K. Evaluation of the skin sensitization potential of carbon nanotubes using alternative in vitro and in vivo assays // *Toxics*. 2020. V. 8. № 4. P. 122. <https://doi.org/10.3390/toxics8040122>
21. Vankoningsloo S., Piret J.P., Saout C., Noel F., Mejia J., Zouboulis C.C., Delhalle J., Lucas S., Toussaint O. Cytotoxicity of multi-walled carbon nanotubes in three skin cellular models: Effects of sonication, dispersive agents and corneous layer of reconstructed epidermis // *Nanotoxicology*. 2010. V. 4. № 1. P. 84–97. <https://doi.org/10.3109/17435390903428869>
22. MacDonald R.A., Voge C.M., Kariolis M., Stegemann J.P. Carbon nanotubes increase the electrical conductivity of fibroblast-seeded collagen hydrogels // *Acta Biomaterialia*. 2008. V. 4. № 6. P. 1583–1592. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2008.07.005>
23. Voge C.M., Johns J., Raghavan M., Morris M.D., Stegemann J.P. Wrapping and dispersion of multiwalled carbon nanotubes improves electrical conductivity of protein-nanotube composite biomaterials // *J. Biomed. Mater. Res. Part A*. 2013. V. 101. № 1. P. 231–238. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34310>
24. Pikula K., Chaika V., Zakharenko A., Markina Z., Vedyagin A., Kuznetsov V., Gusev A., Park S., Golokhvast K. Comparison of the level and mechanisms of toxicity of carbon nanotubes, carbon nanofibers, and silicon nanotubes in bioassay with four marine microalgae // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 3. P. 485. <https://doi.org/10.3390/nano10030485>
25. Бадамишина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием // *Успехи химии*. 2010. Т. 79. № 11. С. 1027–1064.
26. Гигиберия В.А., Арьев И.А., Лебовка Н.И. Устойчивость суспензий многослойных углеродных нанотрубок в органических растворителях в присутствии Triton X-165 // *Коллоидный журнал*. 2012. Т. 74. № 6. С. 696–701.
27. Li F., Liu L., Yang Z., Li S. Dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous solution // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2021. V. 95. P. 1009–1016. <https://doi.org/10.1134/S0036024421050125>
28. Li H., Qiu Y. Dispersion, sedimentation and aggregation of multi-walled carbon nanotubes as affected by single and binary mixed surfactants // *Royal Society Open Science*. 2019. V. 6. № 7. P. 190241. <https://doi.org/10.1098/rsos.190241>
29. Abreu B., Rocha J., Fernandes R.M., Regev O., Furo I., Marques E.F. Gemini surfactants as efficient dispersants of multiwalled carbon nanotubes: Interplay of molecular parameters on nanotube dispersibility and debundling // *Journal of colloid and interface science*. 2019. V. 547. P. 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.03.082>
30. Гатауллин А.Р., Богданова С.А., Рахматуллина А.П., Галяметдинов Ю.Г. Диспергирование углеродных нанотрубок в растворах оксиэтилированных изононилфенолов // *Журнал прикладной химии*. 2017. Т. 90. № 11. С. 1489–1497.
31. Гатауллин А.Р., Богданова С.А., Галяметдинов Ю.Г. Диспергирование фуллерена C₆₀ в организованных средах // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2019. Т. 19. № 1. С. 6–13.
32. Задьмова Н.М. Коллоидно-химические аспекты трансдермальной доставки лекарств (обзор) // *Коллоидный журнал*. 2013. Т. 75. № 5. С. 543–556. <https://doi.org/10.7868/S0023291213050194>
33. Sheeba F.R., Giles D., Shivakumar Swamy S.K., Menaka T. Study on permeation enhancement of Sparfloxacin from certain selected ointment bases // *Der. Pharmacia Letter*. 2012. V. 4. P. 1115–1118.
34. Akhtar N., Rehman M.U., Khan H.M.S., Rasool F., Saeed T., Murtaza G. Penetration enhancing effect of polysorbate 20 and 80 on the in vitro percutaneous absorption of L-ascorbic acid // *Tropical J. Pharm. Res*. 2011. V. 10. № 3. P. 281. <https://doi.org/10.4314/tjpr.v10i3.1>
35. Strati F., Neubert R., Opalka L., Kerth A., Brezesinski G. Non-ionic surfactants as innovative skin penetration enhancers: Insight in the mechanism of interaction with simple 2D stratum corneum model system // *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2021. V. 157. P. 105620. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2020.105620>
36. Deng Z., Yu R., Guo B. Stimuli-responsive conductive hydrogels: Design, properties, and applications // *Materials Chemistry Frontiers*. 2021. V. 5. № 5. P. 2092–2123. <https://doi.org/10.1039/d0qm00868k>
37. Servant A., Methven L., Williams R.P., Kostarelos K. Electroresponsive polymer-carbon nanotube hydrogel hybrids for pulsatile drug delivery in vivo // *Advanced Healthcare Materials*. 2013. V. 2. № 6. P. 806–811. <https://doi.org/10.1002/adhm.201200193>
38. Adorinni S., Rozhin P., Marchesan S. Smart hydrogels meet carbon nanomaterials for new

- frontiers in medicine // *Biomedicines*. 2021. V. 9. № 5. P. 570.
<https://doi.org/10.3390/biomedicines9050570>
39. Ткачев А.Г., Мищенко С.В., Негров В.Л., Меметов Н.Р., Пасько А.А., Блинов С.В., Турлаков Д.А. Промышленное производство углеродного наноструктурного материала “Таунит” // *Наноиндустрия*. 2007. № 2. С. 24–27.
 40. Shvartzman-Cohen R., Levi-Kalisman Y., Nativ-Roth E., Yerushalmi-Rozen R. Generic approach for dispersing single-walled carbon nanotubes: The strength of a weak interaction // *Langmuir*. 2004. V. 20. № 15. P. 6085–6088.
<https://doi.org/10.1021/la049344j>
 41. Bandyopadhyaya R., Nativ-Roth E., Regev O., Yerushalmi-Rozen R. Stabilization of individual carbon nanotubes in aqueous solutions // *Nano Letters*. 2002. V. 2. № 1. P. 25–28.
<https://doi.org/10.1021/nl010065f>
 42. de Almeida Carisio P., dos Santos Mendonca Y.G., Soares C.F.T., Reales O.A.M., de Moraes Rego Fairbairn E., Filho R.D.T. Dispersion of carbon nanotubes with different types of superplasticizer as a dispersing agent for self-sensing cementitious materials // *Appl. Sci*. 2021. V. 11. № 18. P. 8452.
<https://doi.org/10.3390/app11188452>
 43. Predtechenskiy M.R., Khasin A.A., Bezrodny A.E., Bobrenok O.F., Dubov D.Y., Muradyan V.E., Saik V.O., Smirnov S.N. New perspectives in SWCNT applications: Tuball SWCNTs. Part 1 Tuball by itself – all you need to know about it // *Carbon Trends*. 2022. V. 8. P. 100175.
<https://doi.org/10.1016/j.cartre.2022.100175>
 44. Youssry M., Al-Ruwaidhi M., Zakeri M. Physical functionalization of multi-walled carbon nanotubes for enhanced dispersibility in aqueous medium // *Emergent Materials*. 2020. V. 3. P. 25–32.
<https://doi.org/10.1007/s42247-020-00076-3>
 45. Gataullin A.R., Bogdanova S.A., Galyametdinov Yu.G. Adsorption of ethoxylated isononylphenols on carbon nanotubes from aqueous solutions // *ChemChemTech*. 2021. V. 64. № 3. P. 46–51.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216403.6192>
 46. Zaman A.C., Kaya F., Kaya C. A study on optimum surfactant to multiwalled carbon nanotube ratio in alcoholic stable suspensions via UV-Vis absorption spectroscopy and zeta potential analysis // *Ceramics international*. 2020. V. 46. № 18. P. 29120–29129.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.085>
 47. Ткачев А.Г., Мележик А.В., Дьячкова Т.П., Блохин А.Н., Буракова Е.А., Пасько Т.В. Углеродные наноматериалы серии “Таунит”: производство и применение // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2013. Т. 56. № 4. С. 55–59.
 48. Захарычев Е.А., Кабина М.А., Разов Е.Н., Семьичева Л.Л. Исследование устойчивости водных суспензий функционализированных углеродных нанотрубок // *Коллоидный журнал*. 2016. Т. 78. № 5. С. 556–561.
<https://doi.org/10.7868/S0023291216050244>
 49. Барань Ш., Картель Н., Месарош Р. Электрокинетический потенциал многослойных углеродных нанотрубок в водных растворах электролитов и ПАВ // *Коллоидный журнал*. 2014. Т. 76. № 5. С. 555–559.
<https://doi.org/10.7868/S0023291214050024>
 50. Петренко Д.Б. Модифицированный метод Бозма для определения гидроксильных групп в углеродных нанотрубках // *Вестник Московского государственного областного университета*. 2012. № 1. С. 157–160.
 51. White B., Banerjee S., O'Brien S., Turro N.J., Herman I.P. Zeta-potential measurements of surfactant-wrapped individual single-walled carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. № 37. P. 13684–13690.
<https://doi.org/10.1021/jp070853e>
 52. Selivanova N.M., Galeeva A.I., Galyametdinov Yu.G. Chitosan/lactic acid systems: Liquid crystalline behavior, rheological properties, and riboflavin release in vitro // *Int. J. Mol. Sci*. 2022. V. 23. № 21. P. 13207.
<https://doi.org/10.3390/ijms232113207>
 53. Haider X.S., Park S.-Y., Saeed K., Farmer B.L. Swelling and electroresponsive characteristics of gelatin immobilized onto multi-walled carbon nanotubes // *Sensors and Actuators B*. 2007. V. 124. № 2. P. 517–528.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.01.024>
 54. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
 55. Лебовка Н.И., Лисунова М.А., Бойко Ю.П., Мележик А.В. Исследование перколяционного поведения электрической проводимости и вязкости в водных суспензиях многослойных углеродных нанотрубок // *Коллоидные системы и новейшие технологии*. 2007. Т. 5. № 1. С. 165–175.

OBTAINING CARBON NANOTUBES DISPERSIONS IN SOLUTIONS OF ETHOXYLATED FATTY ALCOHOLS FOR MODIFYING GEL SYSTEMS

© 2024 г. A. R. Gataullin, V. A. Abramov, S. A. Bogdanova, V. V. Salnikov,
Yu. F. Zuev, Yu. G. Galyametdinov

A systematic study of the effect of nonionic surfactants – ethoxylated higher fatty alcohols with a variable degree of ethoxylation on the process of ultrasonic dispersion of carbon nanotubes in aqueous solutions and on the colloidal-chemical properties of the resulting dispersions during long-term storage – optical density, size and electrokinetic potential of the particles of colloidal systems was carried out. A non-linear dependence of the characteristics of dispersions on the ethoxylation degree associated with structural changes in the molecules of nonionic surfactants was revealed. The most effective ethoxylation degree and the concentration of nonionic surfactants in solution, which have the highest disaggregating and stabilizing effects in the preparation of carbon nanotube (CNT) dispersions, have been determined. The effect ethoxylation degree of ethoxylated higher fatty alcohols on the electrokinetic properties of CNT dispersions has been revealed. The possibility of using carbon nanotube dispersions for modifying the rheological and electrical properties of gel systems based on lightly crosslinked polyacrylic acid is shown. The effect of nonionic surfactants and CNTs on viscosity, shear yield point, consistency index, mechanical stability, relaxation time, and viscous flow activation energy of polymer gels has been studied. It is shown that the introduction of nanotubes leads to an increase in the electrical conductivity of the gels. The ultrastructure of gel samples was studied by transmission electron microscopy.

Keywords: carbon nanotubes, surfactants, ultrasonication, dispersion, polymer gels, rheological properties, electrical conductivity of gels