

УДК 539.22; 539.3

## ВЯЗКОУПРУГИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОПЛАСТИН

В. С. Молчанов<sup>1</sup>, С. А. Швецов<sup>1,2</sup>, О. Е. Филиппова<sup>1</sup>

*Получены и исследованы вязкоупругие наноконпозиты на основе матрицы из полуразбавленных водных растворов переплетенных червеобразных (полимероподобных) мицелл катионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) и алюмосиликатных нанопластин глины монтмориллонита, эффективно действующих как сшиватель. Полученные материалы представляют собой новый тип самоорганизующейся наноконпозитной системы. Результаты изменения вязкоупругих свойств наноконпозитов при добавлении нанопластин глины хорошо описываются предложенной моделью взаимодействия, которая предполагает адсорбцию червеобразных мицелл торцевыми частями на слой ПАВ, сформированный на поверхности нанопластин.*

**Ключевые слова:** вязкоупругие наноконпозиты, червеобразные мицеллы поверхностно-активного вещества, алюмосиликатные нанопластины глины.

*Введение.* Червеобразные мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ), подобно полимерам, могут образовать сетку топологических зацеплений, которая придает растворам упругие свойства и высокую вязкость [1, 2]. В мицеллах молекулы связаны относительно слабыми взаимодействиями [3], поэтому как длина, так и форма мицелл зависят от многих факторов, включая температуру, концентрации соли и ПАВ и др. [4, 5]. Благодаря этому мицеллярные цепи ПАВ используют для создания адаптивных сетчатых структур [6]. Для модификации свойств сетчатых структур на основе

<sup>1</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991 Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2; e-mail: molchan@polly.phys.msu.ru.

<sup>2</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

полимеров успешно используются функциональные наночастицы [7–9]. В то же время нанокompозитные системы на основе червеобразных мицелл ПАВ стали исследоваться только в последние годы, и многие закономерности остаются неизученными [10, 11]. В литературе показано, что сферические наночастицы оксида кремния могут сшивать червеобразные мицеллы друг с другом за счет присоединения мицелл торцевыми частями к слою ПАВ на поверхности частиц [10–12]. Аналогичный эффект наблюдали и в случае более крупных субмикронных частиц. В обеих системах благодаря сшиванию частицы вызывают рост модуля сдвиговой деформации [13]. В то же время внедрение в мицеллярную матрицу пластинчатых наночастиц изучено не было. Можно полагать, что они также будут повышать вязкоупругие свойства системы, действуя в качестве сшивателя для мицеллярных цепей.

Червеобразные мицеллы ПАВ в последнее время находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности в качестве загустителей с управляемыми свойствами [10]. В частности, в нефтедобыче и косметике они часто используются совместно с коллоидными частицами, например, с нанопластинами глины. Одним из недостатков применяемых в нефтедобыче растворов ПАВ является их относительно невысокая вязкость, а добавление частиц является доступным и эффективным способом увеличения вязкости данных растворов. В связи с этим исследование новых нанокompозитных систем на основе червеобразных мицелл ПАВ и пластинчатых частиц глины является актуальным и имеет перспективы практического применения.

Целью данной работы является создание и исследование вязкоупругих нанокompозитных систем на основе мицелл ПАВ и нанопластин глины.

*Экспериментальная часть.* В качестве ПАВ в данном исследовании использовали катионное ПАВ эруцил-бис(гидроксиэтил)метиламмоний хлорид (ЭГАХ) компании Akzo Nobel после предварительной очистки от изопропанола. В качестве нанопластин глины были использованы природные частицы монтмориллонита K10 (ММТ) фирмы Aldrich. Частицы имеют структурную формулу  $((Ca,Na,...)(Mg,Al,Fe)_2[(SiAl_4)O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O)$ . Они представляют собой нанопластины, состоящие из трех слоев: двух тетраэдрных и одного октаэдрного [14]. Средний продольный размер нанопластин был оценен из данных просвечивающей электронной микроскопии, он составляет 110 нм. Площадь поверхности нанопластин в среднем составляет  $250 \text{ м}^2/\text{г}$ . Поверхность нанопластин заряжена отрицательно [14]. В водной среде нанопластины находятся в форме тактоидов (стопок), состоящих из 5–10 частиц. Плотность глины –  $1.9\text{--}2.1 \text{ г}/\text{см}^3$ . Для создания достаточно длинных червеобразных мицелл ПАВ

в водной среде был использован хлорид калия фирмы Aldrich. Вязкоупругие свойства измеряли при помощи реометра Anton Paar Physica MCR 301 с использованием измерительной ячейки конус-плоскость с диаметром 50 мм и углом  $1^\circ$ . Все эксперименты проводили при  $25^\circ\text{C}$ . Элементный анализ по углероду, водороду и азоту проводили при помощи Элементного Анализатора CHN Vario Micro Cube.

*Результаты и обсуждение.* Для исследования влияния нанопластин на мицеллярную матрицу был приготовлен вязкоупругий раствор 0.6 вес.% катионного ПАВ ЭГАХ в присутствии 1 вес.% KCl. Образование вязкоупругих растворов переплетенных мицелл ЭГАХ в растворе KCl было ранее исследовано в литературе [3, 15]. Червеобразная структура мицелл была подтверждена методом малоуглового рассеяния нейтронов [15] и визуализирована при помощи криогенной просвечивающей электронной микроскопии [15].

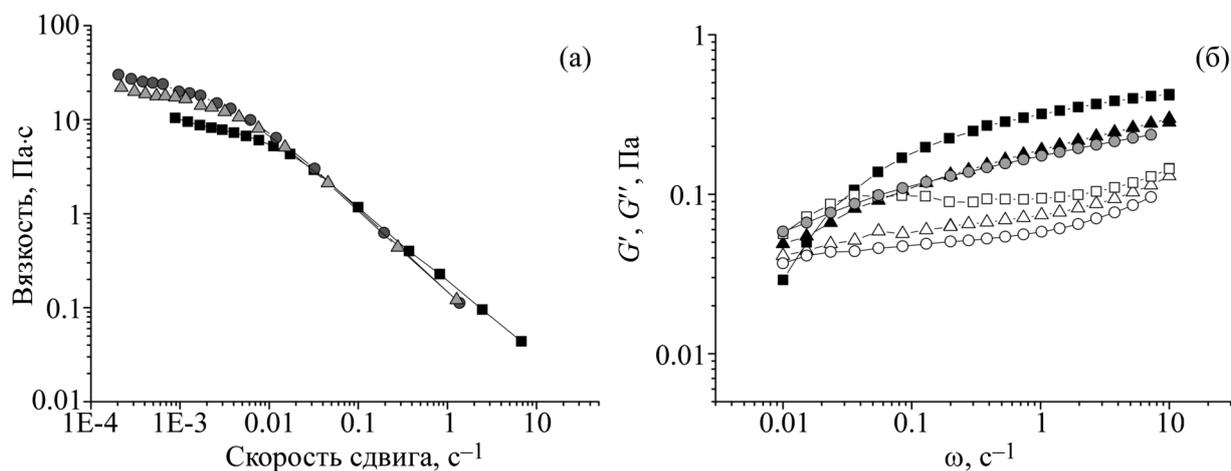


Рис. 1: Зависимость вязкости от скорости сдвига (а) и частотные зависимости модуля накоплений  $G'$  (закрашенные символы) и модуля потерь  $G''$  (пустые символы) (б) раствора 0.6 вес.% ПАВ ЭГАХ (квадраты) и соответствующих суспензий с 0.3 вес.% (треугольники) и 0.5 вес.% (круги) глины ММТ.

На рис. 1(а) представлена кривая течения 0.6 вес.%-го раствора ЭГАХ. Видно, что образец показывает характерное для полуразбавленных растворов червеобразных мицелл псевдопластическое поведение. При малых скоростях сдвига наблюдается плато максимальной ньютоновской вязкости, называемой вязкостью при нулевой скорости сдвига. При увеличении скорости сдвига вязкость падает из-за выстраивания червеобразных мицелл ПАВ вдоль направления течения. Вязкость раствора при нулевой скорости сдвига составляет 12 Па·с, что более чем на три порядка выше вязкости воды

( $\sim 0.001$  Па·с). На частотных зависимостях рис. 1(б) видно, что модуль накоплений  $G'$  выше модуля потерь  $G''$  в широком диапазоне частот, что указывает на образование сетчатой структуры внутри раствора [15], в которой зацепления мицелл действуют как упругие элементы. Модуль накоплений характеризует упругую часть деформации системы, а модуль потерь её неупругую часть при гармоническом механическом сдвиге. Но при низких частотах модуль накоплений падает и становится ниже модуля потерь потому, что зацепления распутываются. Обратная величина частоты точки пересечения  $G'$  и  $G''$  определяет максимальное время релаксации [3]. Оно составляет  $32 \pm 2$  с. Полученные реологические свойства раствора подтверждают образование сетки переплетенных червеобразных мицелл ПАВ.

На основе этого раствора ЭГАХ были получены стабильные суспензии, содержащие 0.3 вес.% и 0.5 вес.% нанопластин глины. На рис. 1 представлены кривые течения и частотные зависимости модулей накоплений и потерь при разном содержании глины. Видно, что при добавлении нанопластин вязкость возрастает, а модуль накоплений  $G'$  в области высоких частот становится меньше. При этом в области низких частот он возрастает, поэтому точка пересечения  $G'$  и  $G''$  смещается в сторону низких частот, что указывает на увеличение максимального времени релаксации в системе. Можно полагать, что наблюдаемое уменьшение модуля накоплений, несмотря на рост вязкости и времени релаксации, может быть связано с тем, что часть молекул ПАВ адсорбируется на противоположно заряженную глину, что эффективно уменьшает количество ПАВ, образующих червеобразные мицеллы.

Чтобы проверить это предположение, была изучена адсорбция ПАВ на нанопластинах глины. Для этого были приготовлены суспензии монтмориллонита при насыщении глины молекулами ПАВ, т.е. при концентрациях ПАВ выше емкости катионного обмена (105 м-экв./100 г [14]), который характеризует величину отрицательного заряда нанопластин. Полученные образцы центрифугировали, супернатант отделяли от осадка, а осадок промывали водой, высушивали и анализировали при помощи метода элементного анализа и просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2).

Так как в составе глины нет углерода, то по его количеству метод элементного анализа позволяет определить долю ПАВ в глине [16]. Обнаружено, что 1 г глины адсорбирует 0.3 г ЭГАХ. На изображении, полученном методом ПЭМ (рис. 2(а)), видно, что до насыщения ПАВ нанопластины находятся в форме тактоидов, состоящих из 5–10 нанопластин. На рис. 2(б) видно, что при адсорбции противоположно заряженного ПАВ происходит увеличение межплоскостного расстояния в тактоидах глины, а количество

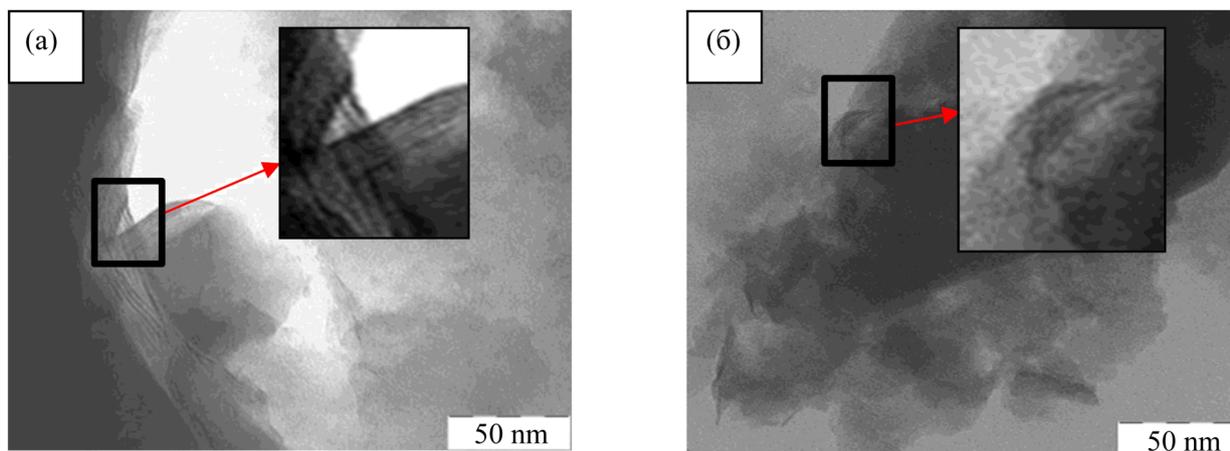


Рис. 2: Изображения нанопластин глины ММТ в отсутствие (а) и в присутствии противоположно заряженного ПАВ ЭГАХ (б), полученные методом просвечивающей электронной микроскопии.

пластин в тактоиде уменьшается. На изображениях видны агрегаты тактоидов, так как образцы наносили на подложку в виде суспензий и высушивали перед измерением. Результаты указывают на то, что ЭГАХ проникает в межплоскостное пространство и приводит к частичной эксфолиации глины [16]. Таким образом, при исходном содержании в суспензии 0.3 и 0.5 вес.% глины концентрация ПАВ, образующего червеобразные мицеллы, падает с 0.6 до 0.51 и 0.45 вес.%, соответственно, что может вызвать уменьшение модуля накоплений нанокомпозитных систем.

Чтобы учесть эффект адсорбции ПАВ наночастицами, для приготовления суспензий использовали глину, предварительно насыщенную ЭГАХ. Полученные реологические свойства стабильных вязкоупругих нанокомпозитов представлены на рис. 3. Из рис. 3(б) видно, что теперь при добавлении нанопластин глины модуль накоплений системы в области высоких частот практически не изменяется, в области низких частот растет, и при всех частотах выше модуля потерь. При этом вязкость системы (рис. 3(а)) растет более чем на порядок по сравнению с матрицей без нанопластин, и достигает 500 Па·с. По обратной величине скорости сдвига, соответствующей переходу от плато к падению значений на кривой течения (рис. 3(а)), можно оценить максимальное время релаксации системы. Видно, что при добавлении наночастиц время релаксации увеличивается более чем на порядок. Существенное возрастание значений реологических параметров указывает на связывание червеобразных мицелл и нанопластин в единую сетку. Согласно принятой в литературе модели взаимодействия [10, 11], которой мы придерживались

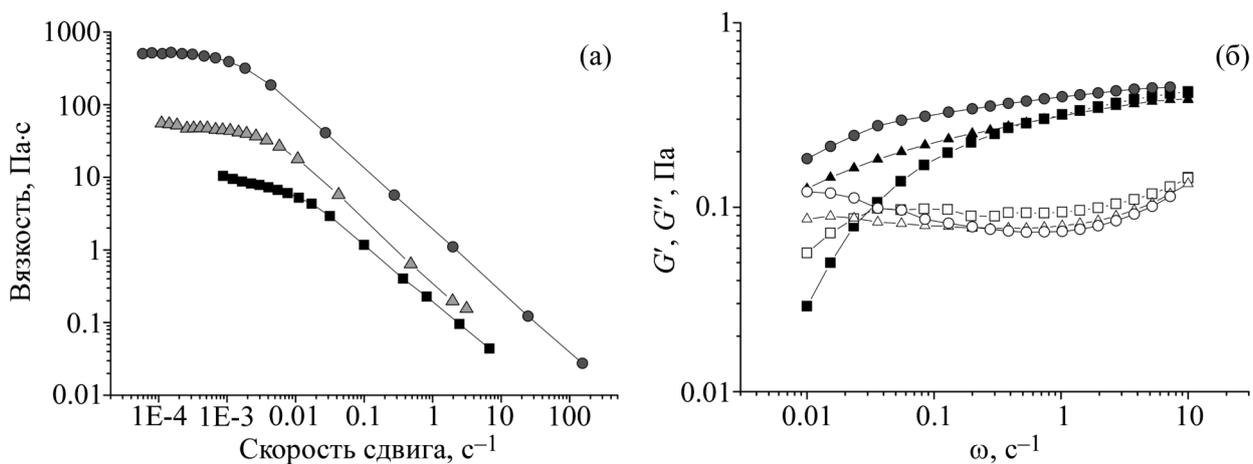


Рис. 3: Зависимость вязкости от скорости сдвига (а) и частотные зависимости модуля накоплений  $G'$  (закрашенные символы) и модуля потерь  $G''$  (пустые символы) (б) для 0.6 вес. %-го раствора ПАВ ЭГАХ (квадраты) и соответствующих суспензий с 0.3 вес. % (треугольники) и 0.5 вес. % (круги) глины ММТ, предварительно насыщенной ЭГАХ.

в наших предыдущих работах по данной теме [13, 17, 18], наночастицы могут действовать как сшивки в сетке мицелл, увеличивая вязкость и время релаксации. При этом вклад наночастиц в модуль накоплений не столь значительный, так как доля новых сшивок мала по сравнению с уже имеющимися в сетке. Модель образования сшивок в сетке предполагает присоединение червеобразных мицелл их торцевыми частями к слою ПАВ на поверхности нанопластин, так как именно торцевые части мицелл являются энергетически наименее выгодной формой упаковки молекул ПАВ в такой системе. Таким образом, уменьшается свободная энергия системы за счет уменьшения количества торцевых частей мицелл в сетке.

*Заключение.* Таким образом, получен новый тип самоорганизующихся нанокомпозитных систем – вязкоупругие нанокомпозиты на основе матрицы из переплетенных червеобразных мицелл катионного ПАВ и алюмосиликатных нанопластин природной глины монтмориллонита, действующих как сшиватель. Показано, что добавление нанопластин глины уменьшает модуль накоплений системы в области высоких частот, так как часть катионного ПАВ адсорбируется на поверхности и в межплоскостном пространстве тактоидов противоположно заряженной глины. В то же время добавление глины, предварительно насыщенной ПАВ, не изменяет модуль упругости системы в области высоких частот, но увеличивает вязкость и время релаксации более чем на

порядок. Полученные эффекты хорошо описываются предложенной моделью взаимодействия, которая предполагает адсорбцию червеобразных мицелл торцевыми частями на слой ПАВ на поверхности нанопластин.

Таким образом, получен новый способ модификации вязкоупругих растворов червеобразных мицелл ПАВ путем введения алюмосиликатных нанопластин глины, эффективно действующих как сшиватель.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 17-13-01535).

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] L. J. Magid, *J. Phys. Chem. B* **102**(21), 4064 (1998); doi: 10.1021/jp9730961.
- [2] А. Л. Квятковский, В. С. Молчанов, О. Е. Филиппова, *Высокомолек. соед. А* **61**, 180 (2019); doi: 10.1134/S0965545X19020081.
- [3] О. Е. Philippova, L. A. Chtcheglova, N. S. Karybiants, A. R. Khokhlov, *Polym. Gels Netw.* **6**(5), 409 (1998); doi: 10.1002/(SICI)1521-3935(19990901)200:9<2152::AID-MACP2152>3.0.CO;2-M.
- [4] Ю. А. Шашкина, О. Е. Филиппова, В. А. Смирнов и др., *Высокомолек. соед. А* **47**(11), 2013 (2005); doi: 10.1021/la0482756.
- [5] В. С. Молчанов, О. Е. Филиппова, *Колл. ж.* **71**(2), 249 (2009); doi: 10.1007/s10595-005-0139-8.
- [6] P. Wang, T. Zhu, X. Hou, et al., *J. Mol. Liquids* **286**, 110935 (2019); doi: 10.1016/j.molliq.2019.110935.
- [7] К. Naraguchi, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **11**, 47 (2007); doi: 10.1016/j.cossms.2008.05.001.
- [8] Е. А. Сагитова, К. А. Прохоров, Г. Ю. Николаева и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН*, № 9, 3 (2005).
- [9] С. И. Алексеева, И. В. Викторова, М. А. Фроня и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **39**(12), 38 (2011); doi: 10.3103/S1068335611120050.
- [10] О. Е. Philippova, V. S. Molchanov, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **43**, 52 (2019); doi:10.1016/j.cocis.2019.02.009.
- [11] О. Е. Philippova, in: *Wormlike micelles: Advances in systems, characterization and applications*, Ed. by C. A. Dreiss, Y. Feng (Royal Society of Chemistry, London, 2017), Vol. 6, p. 103; doi:10.1039/9781782629788.
- [12] M. E. Helgeson, T. K. Hodgdon, E. W. Kaler, et al., *Langmuir* **26**(11), 8049 (2010); doi: 10.1021/la100026d.

- [13] V. A. Pletneva, V. S. Molchanov, O. E. Philippova, *Langmuir* **31**(1), 110 (2015); doi: 10.1021/la504399e.
- [14] E. Tombacz, M. Szekeres, *Appl. Clay Sci.* **34**(1), 105 (2006); doi: 10.1016/j.clay.2006.05.009.
- [15] A. L. Kwiatkowski, V. S. Molchanov, A. S. Orekhov, et al., *J. Phys. Chem. B* **120**(49), 12547 (2016); doi: 10.1021/acs.jpcc.6b09817.
- [16] F. Kooli, *Langmuir* **25**(2), 724 (2009); doi: 10.1021/la802533y.
- [17] V. S. Molchanov, I. A. Klepikov, I. V. Razumovskaya, O. E. Philippova, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* **9**(3), 335 (2018); doi: 10.17586/2220-8054-2018-9-3-335-341.
- [18] V. S. Molchanov, M. A. Efremova, T. Y. Kiseleva, O. E. Philippova, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* **10**(1), 76 (2019); doi: 10.17586/2220-8054-2019-10-1-76-85.

Поступила в редакцию 3 декабря 2019 г.

После доработки 31 декабря 2019 г.

Принята к публикации 3 февраля 2020 г.