

В. В. Осипова, Г. И. Идрисова, Ю. Г. Галяметдинов

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ САМООРГАНИЗУЮЩЕЙСЯ ЛИОТРОПНОЙ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ $C_{12}EO_4$

*Ключевые слова:* лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК), ламеллярная мезофаза, поверхностно-активное вещество (ПАВ).

*Изучены реологические характеристики бинарной системы  $C_{12}EO_4/H_2O$  в области существования ламеллярной мезофазы и в ближайших концентрационных областях. Установлено влияние концентрации ПАВ на реологические свойства мицеллярных систем, выявлен характер течения систем, содержащих ламеллярные мезофазы.*

*Keywords:* lyotropic liquid crystals (LLC), lamellate mesophase, surfactant.

*The rheological characteristics of  $C_{12}EO_4/H_2O$  binary system in existence lamellar mesophase and in nearby areas of concentration were studied. The influence of surfactant concentration on rheological properties of micellar systems were established, the behavior of the flow of system containing lamellar mesophases was detected.*

### Введение

Повышенный интерес к организованным в наномасштабе материалам наблюдается как в фундаментальных, так и в прикладных исследованиях, обусловленных новыми технологическими применениями. Одним из актуальных путей создания высокоорганизованных структур являются процессы самоорганизации наномасштабных строительных блоков, состоящих из коллоидных частиц [1]. В этом плане особый интерес представляют лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК).

ЛЖК благодаря сочетанию уникальных свойств и относительной дешевизне процесса их создания находят разностороннее применение в различных областях современной науки: молекулярной электронике [2], нанокатализе [3], фармацевтике [4-5], служат моделями для изучения биологических процессов [5].

Использование ЛЖК в технических устройствах различных типов требует разработки технологий их создания, обуславливающих их определенную молекулярную и пространственную организацию. При этом особое значение имеет комплексное исследование процесса самоорганизации на всех ступенях от мономолекулярного раствора до высокоорганизованных жидкокристаллических систем. Данная работа посвящена изучению реологических характеристик бинарной системы  $C_{12}EO_4/H_2O$  в области существования ламеллярной мезофазы и в ближайших концентрационных областях.

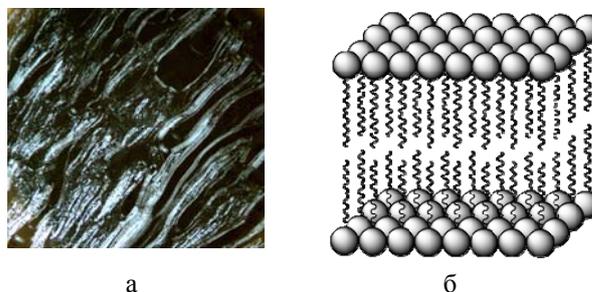
Из литературных данных известно [6], что вискозиметрический метод является одним из основных для определения структурных перестроек в объеме мицеллярного раствора, предшественника полиморфных мезофаз, так как вязкость напрямую зависит от внутреннего строения системы.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись системы на основе монододецилового эфира тетраэтиленгликоля  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_4H$  ( $C_{12}EO_4$ )

(«Aldrich»), являющегося мицеллообразующим в водной среде неионогенным поверхностно-активным веществом (ПАВ).

Методом поляризационной оптической микроскопии была изучена бинарная система  $C_{12}EO_4/H_2O$ . При наложении поляризованного света на тонкий слой образца, наблюдалась текстура характерная для ламеллярной мезофазы (рис. 1), что позволило охарактеризовать наблюдаемую организацию мицелл в мезофазе как ламеллярную (рис. 1. б). Температуры фазовых переходов и области существования мезофазы представлены на фазовой диаграмме (рис. 2).



**Рис. 1 - Ламеллярная текстура (а) и надмолекулярная организация мицелл (б) в ламеллярной мезофазе**

Формирование лиотропной мезофазы происходит в диапазоне концентраций от 20 до 90 %мас. ПАВ. От 30 до 70 %мас. наблюдается неизменность интервала существования мезофазы –  $\Delta T=60^\circ C$ . При достижении высоких концентраций ПАВ (более 90 %мас.) наблюдается область твердого состояния (S), с низкой температурой перехода в изотропную жидкость (I) ( $t$  от  $5,7$  до  $9,8^\circ C$ ). Для индивидуального ПАВ фазовый переход твердое состояние- жидкость происходит при  $t=7^\circ C$ .

Для изучения характера течения концентрированных мицеллярных растворов были проведены вискозиметрические исследования на программируемом вискозиметре Брукфильда DV-II+PRO (оснащенного программой Rheocalc 32). Образцы деформировали в широком диапазоне

скоростей сдвига от 0,1 до 750  $\text{c}^{-1}$ . Кривые течения регистрировали в условиях как роста, так и снижения деформационных нагрузок. Исследования проводились в диапазоне существования ламеллярной мезофазы, определенной ПОМ  $\text{C}_{12}\text{EO}_4/\text{H}_2\text{O}$  20-80 %мас. ПАВ, и в ближайших концентрационных областях.

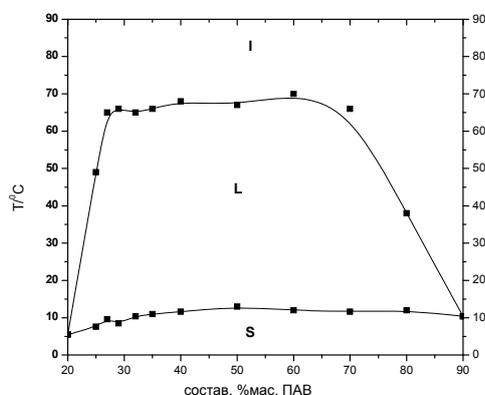


Рис. 2 - Фазовая диаграмма бинарной системы  $\text{C}_{12}\text{EO}_4/\text{H}_2\text{O}$

### Результаты и обсуждение

Кривые течения концентрированных мицеллярных растворов  $\text{C}_{12}\text{EO}_4$  приведены на рисунке 3. Область I содержит мицеллярные агрегаты и характеризуется ньютоновским поведением, область II имеет неньютоновский характер течения, связанный с образованием ламеллярной мезофазы.

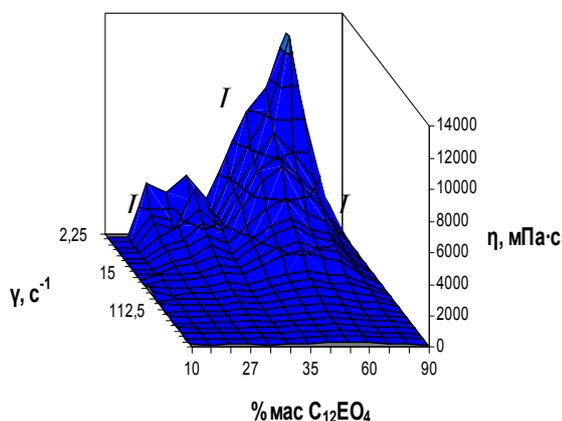


Рис. 3 - Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига системы  $\text{C}_{12}\text{EO}_4/\text{H}_2\text{O}$ , при различных концентрациях  $\text{C}_{12}\text{EO}_4$  (25°C)

Увеличение концентрации ПАВ приводит к повышению эффективной вязкости. В неньютоновской области (II) с увеличением скорости сдвига эффективная вязкость уменьшается, что обусловлено постепенным нарушением структуры водного окружения мицеллярных агрегатов вследствие разрушения пространственной сетки водородных связей, приводящее к уменьшению межмолекулярного и

межмицеллярного взаимодействия. Кроме того, происходит деформация и взаимная ориентация ламелл под действием сдвиговых нагрузок вдоль направления движения. При увеличении скорости сдвига ( $\dot{\gamma}=75 \text{ c}^{-1}$  и выше) достигается ориентация мицелл во всем объеме и переход к постоянному значению  $\eta$ , появляется ньютоновская зона, где вязкость не зависит от скорости сдвига. Согласно литературным данным [1,6] появление неньютоновской зоны при увеличении скорости сдвига связано с процессами роста и разрушения агрегатов (образования и разрушения контактов), разрывом контактов, перегруппировкой молекул в агрегатах и даже их разрушением до отдельных молекул.

Единой теории, объясняющей неньютоновское течение концентрированных мицеллярных систем, пока не существует. В работе [154] показано, что увеличение концентрации ПАВ приводит к изменению реологических свойств, что связано с формированием более упорядоченной структуры углеводородными цепями молекул ПАВ в ламеллярных мицеллах по-сравнению со сферическими. Экспериментальные исследования, представленные в работе Русанова [7], показали, что вязкость систем, содержащих анизометричные агрегаты, повышается прямо пропорционально увеличению размера слоя.

### Заключение

Таким образом, установлен неньютоновский характер течения систем, содержащих ламеллярные мезофазы. Реологические исследования подтвердили концентрационный диапазон существования ламеллярной мезофазы, полученный методом ПОМ и позволили определить системы, обладающие ламеллярным мезоморфизмом с наименьшим значением вязкости, что необходимо для дальнейших исследований.

*Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку грант РФФИ №11-08-12090-офи-м-2011.*

### Литература

1. К. Шинода, Т. Никагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура, Коллоидные поверхностно-активные вещества. Мир, М., 1966. 319 с.;
2. R. H. Neilson, "Book Review of Inorganic and Organometallic Macromolecules: Design and Application", J. Am. Chem. Soc., 130, 27, 8872–8872 (2008);
3. M. Bonizzoni, E. V. Anslyn, "Combinatorial Methods for Chemical and Biological Sensors", J. Am. Chem. Soc., 131, 40, 14597–14598 (2009) ;
4. P. Wentzell, "Microarrays: Preparation, Microfluidics, Detection Methods, and Biological Applications", J. Am. Chem. Soc., 131, 36, 13181–13182 (2009);
5. L. Shi, Xi. Wu, L. Lu, Xu. Yang, Xi. Wang "Molecular Mechanism for Formation of Polyaniline Lamella from a Lyotropic Liquid Crystal: An NMR Study", J. Phys. Chem. B, 113, 9, 2725-2733(2009);
6. D. Libster, P. B. Ishai, A. Aserin, G. Shoham, N. Garti, "From the Microscopic to the Mesoscopic Properties of

- Lyotropic Reverse Hexagonal Liquid Crystals”, *Langmuir*, 24, 5, 2118–2127 (2008);
7. А. И. Русанов, Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ, Химия, Санкт-Петербург, 1992, 280 с.
8. В.В. Осипова, Н.М. Селиванова, Д.Е. Дановский, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, 5, 30-35, (2007).
9. В.В. Осипова, Н.М. Селиванова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, 9, 876-878, (2010).

---

© **В. В. Осипова** – доц. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ; **Г. И. Идрисова** – студентка КНИТУ; **Ю. Г. Галяметдинов** – д-р хим. наук, проф., зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, yugal2002@mail.ru.