

В. С. Молчанов, Т. Н. Муругова, Т. С. Струкова,
Ю. С. Ковалев, И. А. Макаров

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОЛИМЕРА НА СВОЙСТВА СОВМЕСТНЫХ СЕТОК С ЦИЛИНДРИЧЕСКИМИ МИЦЕЛЛАМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

Ключевые слова: гидрофобно-модифицированный полимер, цилиндрические мицеллы поверхностно-активного вещества вязкоупругие свойства.

Исследованы реологические свойства совместных растворов цилиндрических мицелл анионного поверхностно-активного вещества олеата калия и гидрофобно модифицированного полиакриламида при концентрациях полимера ниже концентрации перекрывания клубков полимера и в пять раз выше неё. Показано, что добавление данного полимера в сетку цилиндрических мицелл приводит к увеличению вязкости и упругости системы на порядки при всех исследованных концентрациях. Данный эффект объясняют образованием совместной сетки мицеллярных и полимерных цепей за счет проникновения гидрофобных боковых частей полимера в мицеллы олеата калия. Несмотря на то, что концентрация олеата калия была более, чем на порядок выше точки перехода в полуразбавленные растворы, мы не наблюдали насыщения эффекта добавления модифицированного полимера.

Keywords: hydrophobically modified polymer, cylindrical micelles of surfactant, viscoelastic properties.

Rheological properties of mixed solutions of cylindrical micelles of anionic surfactant and hydrophobically modified polyacrylamide at polymer concentrations below overlap concentration of coils and above this concentration in five times. It was shown that addition of the polymer into network of cylindrical micelles leads to increase viscosity and elasticity of the system by several orders of magnitude at all studied concentrations. This effect has been explained common network of surfactant and polymer chains as a result of penetration of hydrophobic parts of polymer into micelles. It was observed, that even at high concentrations of polymer and surfactant sufficiently above overlap concentration, the effect of polymer chains was till great.

Введение

Полуразбавленные растворы длинных цилиндрических мицелл (мицеллярных цепей) поверхностно-активного вещества (ПАВ) представляют собой новый тип высоковосприимчивых «умных» систем, нашедших широкое применение в нефтедобыче [1]. Подобно полимерным цепям в растворе, они могут формировать физическую сетку, которая придает системе вязкоупругие свойства. Но в отличие от полимерных цепей, мицеллярная структура сформирована слабыми нековалентными взаимодействиями, способными к реорганизации в результате внешних воздействий или при изменении состава растворителя, что делает её высоковосприимчивой [2-4]. Благодаря такому преимуществу в некоторых областях применения полуразбавленные растворы ПАВ заменили соответствующие растворы полимеров. Для объединения полезных свойств двух типов цепей была поставлена задача создания совместных растворов. При добавлении полимерных цепей в раствор цилиндрических мицелл ПАВ в литературе наблюдали резкое увеличение вязкоупругих свойств на несколько порядков при концентрациях обоих типов цепей близких концентрации перехода в полуразбавленную область [5-8]. Отмечено, что система совместной сетки обладает как восприимчивыми свойствами за счет ПАВ, так и высокими вязкоупругими свойствами за счет цепей полимера [5,6]. Но при увеличении концентрации ПАВ или полимера эффект ослабевает [5-7]. В нашей работе исследована система вязкоупругого раствора цилиндрических мицелл олеата калия при

высокой концентрации в 30 раз превышающей точку перехода в полуразбавленный режим как функция количества добавленного гидрофобно модифицированного полиакриламида. В предыдущих статьях нами был изучен эффект добавления данного и близкого ему по строению полимера при концентрациях ниже точки перекрывания цепей [6,8]. Было показано, что при увеличении количества гидрофобных групп в полимере от 0.8 мол.% до 1.5 мол.% существенно возросли вязкость и упругость раствора. В данной работе мы исследуем влияние модифицированного полиакриламида с 1.5 мол.% гидрофобных групп при увеличении его концентрации до значений превышающих в пять раз точку перехода в полуразбавленный режим.

Экспериментальная часть

Материалы. Олеат калия (40%-ный водный раствор) фирмы Aldrich и хлорид калия фирмы Helicon использовали без предварительной очистки.

Полимер ГМ ПАА был синтезирован свободно-радикальной мицеллярной сополимеризацией акриламида (83.5 мол.%), акрилата натрия (15 мол.%) и н-додецилакриламида (1.5 мол.%) в водной среде. Молекулярная масса полимера ГМ ПАА, определенная методом гелепроникающей хроматографии в растворителе (70 об.% 0.1М NaNO₃ и 30 об.% ацетонитрила), подавляющем самоассоциацию макромолекул, составила $1.17 \cdot 10^6$ г/моль, что соответствует степени полимеризации 15800. Учитывая, что длина одного мономерного звена 2.5 Å, контурная длина цепи полимера составляет около 4 мкм.

Приготовление образцов. Реологические исследования проводили с водными растворами олеата калия 3 вес.% и его смеси с ГМ ПАА концентраций от 0.25 вес.% до 1.5 вес.% в присутствии 6 вес.% соли KCl. Для приготовления растворов использовали деионизированную дистиллированную воду, полученную на установке Milli-Q фирмы Millipore Waters (США). Растворы ПАВ и ПАВ/полимер готовили путем смешивания соответствующих водных растворов ПАВ, полимера и соли. Все образцы перемешивали на магнитной мешалке в течение суток при комнатной температуре до достижения однородности.

Метод исследования. Реологические исследования проводили на ротационном реометре Rheostress 150L фирмы Haake (Германия) с использованием измерительной ячейки конус-плоскость (радиус конуса 17.5 мм, угол среза конуса 2°). С помощью термостата Haake DC30 температуру образцов поддерживали равной 20°C с точностью $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$.

Измерения в статическом режиме воздействия на образец проводили в диапазоне касательных напряжений от 0.1 до 10 Па. Вязкость растворов η определяли как коэффициент пропорциональности между приложенным напряжением σ и скоростью сдвига образца. В области малых значений скорости сдвига вязкость выходила на плато (не зависела от напряжения). Это значение максимальной ньютоновской вязкости раствора η_0 (вязкость при нулевой скорости сдвига), характеризующее свойства невозмущенной структуры. Далее эту величину мы называем вязкостью раствора.

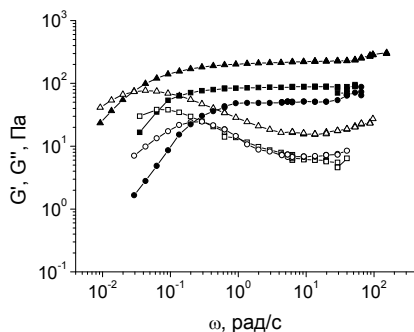


Рис. 1 - Зависимость модуля накоплений (закрашенные) и модуля потерь (пустые) растворов 3 вес.% олеата калия от частоты приложенного напряжения в отсутствие (круги) и в присутствии 0.25 вес.% (квадраты) и 1 вес.% ГМ ПАА (треугольники) при 20°C . Растворитель: 6 вес.% KCl в воде

Измерения в осцилляционном (динамическом) режиме воздействия на образец при колебаниях напряжения с низкой амплитудой и заданной частотой проводили при частотах 0.001-100 рад/с. Осцилляционный режим позволил получить значения упругой G' (модуль накоплений) и вязкой G'' (модуль потерь) составляющих комплексного модуля упругости $G^* = G' + iG''$ в зависимости от частоты приложенного напряжения. В осцилляционном режиме значения амплитуды напряжения выбирали так, чтобы обеспечить

проведение экспериментов в линейной вязкоупругой области, где динамические модули накоплений и потерь не зависят от амплитуды приложенного напряжения.

Результаты и обсуждение

Рассмотрим сначала реологические свойства раствора 3 вес.% ПАВ в отсутствие полимера. Отметим, что во всех экспериментах концентрация соли KCl была фиксирована и составляла 6 вес. %. Такое количество соли обеспечивало условия для образования в растворе длинных цилиндрических мицелл [6]. Из рис. 1 видно, что раствор показывает гелеподобное поведение, т.к. модуль накоплений превышает модуль потерь в широком диапазоне времен воздействия на образец. Модуль накоплений выходит на плато, т.е. раствор характеризуется модулем упругости 50 Па (рис.2). Такие динамические характеристики указывают на образование в растворе сетки сильно переплетенных цилиндрических мицелл ПАВ. Вязкость раствора ПАВ превышает вязкость воды более чем на 5 порядков (рис.3).

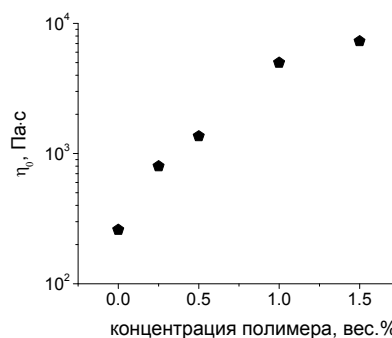


Рис. 2 - Зависимость вязкости растворов 3 вес.% олеата калия от концентрации добавленного ГМ ПАА при 20°C . Растворитель: 6 вес.% KCl в воде

Добавление небольшой концентрации полимера 0.25 вес.% ниже точки перекрывания цепей приводит к увеличению диапазона времен воздействия, где раствор проявляет упругий отклик (рис.1). Модуль упругости и вязкость существенно растут (рис.2 и рис.3). Эти эффекты объясняются образованием общей сетки полимерных цепей и цилиндрических мицелл ПАВ, образованием новых зацеплений за счет топологического переплетения цепей и проникновения гидрофобных частей полимера в цилиндрические мицеллы ПАВ [5,6,8]. Другими словами цепи полимера «сшивают» несколько цилиндрических мицелл в сетке, поскольку концентрация полимерных цепей ниже точки перекрывания цепей, и они вероятнее взаимодействуют с мицеллами ПАВ, а не друг с другом. В результате плотность сетки в системе и количество эластически активных зацеплений возрастает, замедляются релаксационные процессы, вязкость увеличивается. Отметим, что ПАВ и полимерные цепи имеют отрицательный заряд. Но, благодаря высокой концентрации соли KCl 6 вес.% данное отталкивание, по-видимому, частично

экранировано образующимися ионами в результате их перераспределения в растворе вблизи заряженных цепей. С другой стороны такое сильное увеличение вязкоупругих свойств раствора по сравнению с другими аналогичными системами в литературе может быть объяснено именно одноименно заряженными цепями в растворе. Если предположить, что отрицательный заряд полимерной цепи приводит к тому, что полимерная цепь цепляется боковой гидрофобной частью за мицеллу, а основная цепь располагается в растворе, тогда это обосновывает модель встраивания полимерной цепи именно как «моста» между соседними мицеллами, а не «обвивания» одной полимерной цепью одной мицеллы ПАВ, как это происходит в системах при большой доле гидрофобно модифицированных звеньев в цепи полимера.

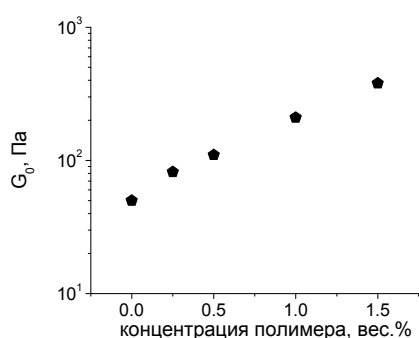


Рис. 3 - Зависимость модуля упругости растворов 3 вес.% олеата калия от концентрации добавленного ГМ ПАА при 20 °С. Растворитель: 6 вес.% КСl в воде

При постепенном добавлении полимера до 1.5 вес.% модули накоплений и потерь растут и пересекаются только при более долгих временах воздействия (рис.1). На концентрационных зависимостях вязкости и модуля упругости растворов видно, что при переходе в область полуразбавленных растворов полимера, где происходит увеличение доли взаимодействия

полимер-полимер по сравнению с взаимодействием полимер – мицелла ПАВ, основные реологические характеристики вязкоупругих растворов увеличиваются на порядки. Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение доли полимера и сшивок, образованных гидрофобными доменами соседних полимерных цепей приводит к возрастанию вязкоупругих свойств раствора даже при высокой концентрации ПАВ 3 вес.%, используемой в работе. Увеличению вязкоупругости раствора на порядки способствовала относительно большая доля гидрофобных звеньев в цепи полимера. Для того, чтобы каждое гидрофобное звено, которыми полимер цепляется за мицеллы, участвовало в образовании совместной сетки, необходима высокая плотность цепей в растворе, что было обеспечено высокой концентрацией ПАВ.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение №8821.

Литература

1. C. Bivins, C. Boney, C. Fredd, J. Lassek, P. Sullivan, J. Engels, E.O. Fielder, T. Gorham, T. Judd, A.E. Sanchez-Mogollon, L. Tabor, A.V. Munoz, D. Willberg, *Oilfield Rev.*, **17**, 34-42 (2005).
2. L.I. Magid, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4064-4074 (1998).
3. Курашов Д.А., Башкирцева Н.Ю., Дияров И.Н., Вестник Казанского технологического университета, **4**, 260-267 (2009).
4. Курашов Д.А., Башкирцева Н.Ю., Дияров И.Н., Вестник Казанского технологического университета, **6**, 385-390 (2009).
5. J.A. Shashkina, O.E. Philippova, Y.D. Zaroslov, A.R. Khokhlov, T.A. Pryakhina, I.V. Blagodatskikh, *Langmuir*, **21**, 1524-1530 (2005).
6. V.S. Molchanov, O.E. Philippova, A.R. Khokhlov, Yu.A. Kovalev, A.I. Kuklin, *Langmuir*, **23**, 105-111 (2007).
7. I. Couillet, T. Hughes, G. Maitland, F. Candau, *Macromolecules*, **38**, 5271-5282 (2005).
8. В.А. Плетнева, В.С. Молчанов, О.Е. Филиппова, *Коллоидный журнал*, **72**, 707-713 (2010).

© В. С. Молчанов - к.ф.-м.н., МГУ им. Ломоносова, molchan@polly.phys.msu.ru; Т. Н. Муругова - к.б.н., Объединенный институт ядерных исследований (г. Дубна), murugova@jinr.ru; Т. С. Струкова - Объединенный институт ядерных исследований (г. Дубна), strukova@nr.jinr.ru; Ю. С. Ковалев - Объединенный институт ядерных исследований (г. Дубна), humbalumumba@gmail.com; И. А. Макаров - Санкт-Петербургский государственный университет, makarovivan@inbox.ru.