

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 гель-проникающей хроматографии в растворителе (70 об.% 0.1М NaNO<sub>3</sub> и 30 об.% ацетонитрила), подавляющем самоассоциацию макромолекул, составила  $1.17 \times 10^6$  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 20). С помощью термостата Haake DC30 температуру образцов поддерживали равной 20 °C с точностью  $\pm 0.30$ °C. Измерения в статическом режиме воздействия на образец проводили в диапазоне касательных напряжений от 0.1 до 10 Па. Вязкость растворов  $\eta$  определяли как коэффициент пропорциональности между приложенным напряжением  $s$  и скоростью сдвига образца. В области малых значений скорости сдвига вязкость выходила на плато (не зависела от напряжения). Это значение максимальной ньютоновской вязкости раствора  $\eta_0$  (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 200°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 0С. 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 в близи 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 0С. Растворитель: 6 вес.% KCl 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.