

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

Физический факультет

На правах рукописи



Шашкина Юлия Александровна

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ВЯЗКОУПРУГОЕ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО/АССОЦИИРУЮЩИЙ
ПОЛИМЕР И ЕЁ КОМПОНЕНТОВ**

Специальность 02.00.06 - высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2005

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Филиппова Ольга Евгеньевна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Готлиб Юлий Яковлевич

доктор химических наук,
Аржаков Максим Сергеевич

Ведущая организация: Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

Защита состоится 18 мая 2005 года в 17 часов на заседании Диссертационного Совета Д.501.002.01 в Московском государственном университете по адресу: 119992, ГСП-2, Москва, Ленинские Горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан 15 апреля 2005 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д.501.002.01
в Московском государственном университете
кандидат физико-математических наук



Т.В. Лаптинская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Амфифильные молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водной среде могут образовывать длинные, гибкие цилиндрические мицеллы, которые способны переплетаться между собой с образованием физической сетки зацеплений. Это придаёт растворам ПАВ вязкоупругие свойства, аналогичные тем, которые наблюдаются в полуразбавленных растворах полимеров. Такие ПАВ называют вязкоупругими.

Вязкоупругие ПАВ и ассоциирующие полимеры, благодаря их способности резко повышать вязкость водных растворов, находят широкое применение в качестве загустителей водных систем в различных областях: в косметике, в пищевой промышленности, в медицине, в производстве красок на водной основе и т.д. В частности, они входят в состав жидкостей для гидроразрыва пласта (ГРП), применяемых в нефтедобывающей промышленности для создания и заполнения трещин в нефтеносном слое, которые позволяют существенно увеличить площадь сбора нефти. Жидкости для ГРП состоят из взвеси песка или керамических частиц ("проппанта") в вязкой среде и характеризуются высокой пропускающей способностью по отношению к нефти по сравнению с земной породой. В настоящее время для создания вязкой среды используют либо вязкоупругие ПАВ, либо ассоциирующие полимеры. Однако каждый из этих веществ имеет как свои преимущества, так и недостатки. Ценным свойством физического геля, образованного ПАВ, является его способность легко разрушаться при контакте с нефтью. Благодаря этому в упаковке "проппанта" образуются каналы, по которым нефть поступает к добывающей скважине. Однако гель на основе ПАВ неустойчив к нагреванию, что ограничивает область его применения, поскольку температура в нефтеносном слое может быть достаточно высокой. В свою очередь физический гель, образованный ассоциирующим полимером, более устойчив к нагреванию, но он не разрушается при контакте с нефтью. Можно полагать, что смешение вязкоупругого ПАВ с ассоциирующим полимером позволит получить физический гель, сочетающий в себе способность разрушаться при контакте с нефтью и устойчивость к повышенным температурам.

Исследование системы вязкоупругое ПАВ/ассоциирующий полимер важно не только с практической, но и с фундаментальной точки зрения, поскольку данная

работа является одной из первых, в которой исследуется система ПАВ/полимер в условиях, когда ПАВ способно образовывать цилиндрические мицеллы.

Реологические свойства ассоциирующих полимеров, в отличие от вязкоупругих ПАВ и их смесей с ассоциирующим полимером, довольно широко исследованы. Показано, что в водной среде гидрофобные группы этих полимеров способны агрегировать друг с другом с образованием мицеллоподобных гидрофобных доменов, связывающих между собой разные полимерные цепи. Это приводит к резкому увеличению вязкости раствора и, в конечном счёте, к образованию физического геля. В то же время существует лишь ограниченное количество работ, посвященных исследованию гидрофобной ассоциации на молекулярном уровне. Такое исследование важно, поскольку реологические свойства ассоциирующих полимеров, а, следовательно, и эффективность их использования в качестве загустителей определяются числом и размером гидрофобных доменов. Поэтому изучение гидрофобной ассоциации на молекулярном уровне представляется актуальной задачей как с теоретической, так и с практической точек зрения.

Целью работы является исследование реологических свойств системы вязкоупругое ПАВ/ассоциирующий полимер и её компонентов. Работа состоит из трёх частей. Первая часть посвящена вязкоупругому ПАВ, вторая часть - системе вязкоупругое ПАВ/ассоциирующий полимер, третья часть - ассоциирующим полимерам.

Научная новизна результатов.

1. Впервые в полуразбавленных растворах ПАВ экспериментально обнаружено существование двух режимов, один из которых соответствует неразрывным мицеллярным цепям, а другой - "живущим" цепям, многократно разрывающимся в процессе рептации.
2. Впервые обнаружен синергетический эффект при смешении водных растворов ассоциирующего полимера и вязкоупругого ПАВ, выражающийся в том, что вязкость смешанной системы оказывается на несколько порядков выше вязкости каждого из компонентов смеси, взятых по отдельности.
3. Впервые исследовано влияние структуры полимера на реологические свойства системы вязкоупругое ПАВ/ассоциирующий полимер.

4. Разработан метод определения общего объёма гидрофобных доменов в системе, основанный на данных по предельной растворимости модельного гидрофобного вещества.
5. Впервые показано, что рост вязкости растворов ассоциирующего полимера при увеличении концентрации полимера сопровождается ростом числа гидрофобных доменов, но при этом средний размер доменов не меняется.

Практическая значимость. Получен физический гель на основе системы вязкоупругое ПАВ/ассоциирующий полимер, сочетающий в себе способность разрушаться при контакте с углеводородами и обладающий устойчивостью к нагреванию. Это делает систему ПАВ/полимер перспективной для применения в нефтедобывающей промышленности в составе жидкостей для гидроразрыва.

Апробация работы. Результаты работы были доложены на 2-ом Международном симпозиуме «Восприимчивые и реакционноспособные полимеры в негомогенных системах, в расплавах и на межфазных границах» (Дрезден, Германия, 2003), на 4-м Международном симпозиуме «Молекулярный порядок и подвижность в полимерных системах» (Санкт-Петербург, 2002), на Международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2001» (Москва, 2001), «Ломоносов-2002» (Москва, 2002), «Ломоносов-2003» (Москва, 2003), на 3-ей Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2004» (Москва, 2004), на X Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Казань, 2003), на 2-ом Всероссийском Каргинском симпозиуме (Черноголовка, 2000), на конференциях студентов и аспирантов Учебно-научного центра по химии и физике полимеров и тонких органических пленок (Санкт-Петербург, 2000; Пушкино, 2001; Дубна, 2002; Тверь, 2003; Солнечногорск, 2004), на Всемирном полимерном конгрессе «Макро-2002» (Пекин, Китай, 2002), на Российско-Германской конференции «Процессы самоорганизации в сложных макромолекулярных системах в растворах и на поверхности» (Москва, 2001).

Публикации. По результатам работы опубликовано 3 статьи и 16 тезисов докладов.

Личный вклад диссертанта. Экспериментальные данные, приведённые в диссертационной работе, получены автором лично или при его непосредственном участии.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, трёх глав, выводов и списка литературы и содержит 144 страниц текста, включая 84 рисунков, 6 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследований, отражены её научная новизна и практическая значимость.

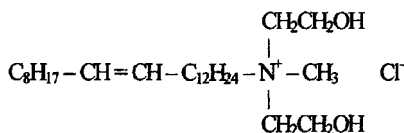
В первой главе проведён анализ литературных данных по теме диссертации.

Во второй главе описаны методика приготовления образцов и физические методы, используемые в работе.

В третьей главе представлены оригинальные результаты экспериментальных исследований по теме диссертации. Она состоит из трёх частей, краткое содержание которых представлено ниже.

I. Вязкоупругое ПАВ

Целью **первой части** данной работы было исследование реологических свойств водных растворов вязкоупругого ПАВ эруцил бис(гидроксиэтил)метил-аммоний хлорида (ЭГАХ). Молекула этого ПАВ состоит из положительно заряженной гидрофильной части и гидрофобной части, содержащей 22 атома углерода:



Влияние концентрации ПАВ. На рис.1 представлена концентрационная зависимость вязкости водных растворов ПАВ. Видно, что в области низких концентраций ($c < 0,09$ вес.%) вязкость водных растворов ПАВ близка к вязкости воды. Начиная с концентрации $c^* = 0,09$ вес.%, вязкость начинает резко возрастать.

Резкий рост вязкости связан с перекрыванием цилиндрических мицелл ПАВ, т.е. с переходом раствора ПАВ из разбавленного в полуразбавленный режим.

Из рис.1 видно, что в области полуразбавленных растворов ПАВ при 20°C (кривая 1) можно выделить два участка, характеризующиеся разными зависимостями вязкости η_0 от концентрации ПАВ. На участке I (при $c=0,09-0,4$ вес.%) $\eta_0 \sim c^{5,6}$. На участке II (при $c>0,4$ вес.%) $\eta_0 \sim c^{3,6}$. До сих пор экспериментально наблюдали только зависимость $\eta_0 \sim c^{3,6}$. Она характерна для растворов ПАВ, содержащих длинные цилиндрические мицеллы, которые за характерное время рептации τ_{pen} многократно разрушаются и восстанавливаются (т.е. время жизни $\tau_{ж}$ таких мицелл намного короче, чем время рептации: $\tau_{ж} \ll \tau_{pen}$). В литературе такой случай описывается как случай "живущих полимеров".

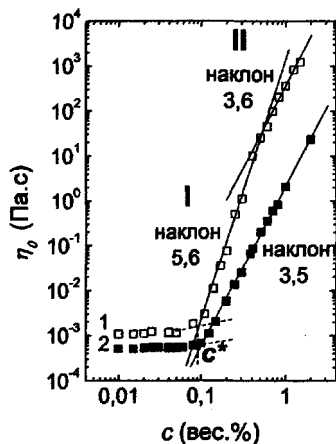


Рис.1. Зависимость вязкости η_0 от концентрации водных растворов ЭГАХ при двух температурах: 20°C (1) и 60°C (2). Растворитель: 3вес. %-ный раствор KCl в воде.

Данная работа является одной из первых, в которой наряду с зависимостью $\eta_0 \sim c^{3,6}$ наблюдается также зависимость $\eta_0 \sim c^{5,6}$. Показатель степени в последней зависимости близок к величине 5,7, теоретически предсказанной для системы неразрывных полимерных цепей. В растворе ПАВ мицеллярные цепи можно рассматривать как неразрывные в том случае, если они не разрушаются за

характерное время рептации τ_{pen} (т.е. если время рептации τ_{pen} намного меньше времени жизни мицеллы $\tau_{ж}$: $\tau_{pen} \ll \tau_{ж}$). В литературе такой случай описывается как случай "мёртвых полимеров". Можно полагать, что неразрывность мицелл, наблюдаемая в области относительно низких концентраций ПАВ, объясняется тем, что при этих условиях мицеллы ещё короткие, а чем меньше длина цепи, тем меньше вероятность её разрыва. Таким образом, настоящая работа является одной из первых, в которой обнаружен переход из режима неразрывных мицеллярных цепей в режим "живущих" мицеллярных цепей при увеличении концентрации ПАВ.

Из рис.1 видно, что вязкость водных растворов ЭГАХ при 20°C (кривая 1) может достигать очень высоких значений: 10^3 Па·с. Такие системы представляют собой физический гель, для которого во всём исследованном диапазоне частот упругая составляющая комплексного модуля упругости G' превышает вязкую составляющую G'' (рис.2).

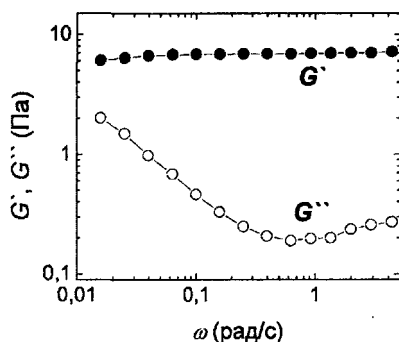


Рис.2. Зависимости упругой G' и вязкой G'' составляющих комплексного модуля упругости от частоты приложенного напряжения для водного раствора ЭГАХ концентрации 1,8 вес. % при 20°C. Растворитель: 3 вес. %-ный раствор KCl в воде.

Влияние температуры. При нагревании от 20°C до 60°C вязкость водных растворов ЭГАХ падает на 1-2 порядка (рис.1). Поскольку $\eta_0 = G'_0 \tau$, то для выяснения причин уменьшения вязкости η_0 рассмотрим влияние температуры на модуль упругости на плато G'_0 и на время релаксации τ .

Из рис.3 следует, что при увеличении температуры величина модуля упругости на плато G_0 сохраняет своё постоянное значение. Это указывает на то, что при нагревании число зацеплений, а, следовательно, и длина фрагментов мицеллярных цепей между соседними зацеплениями / не меняются. Однако, как видно из рис.3, нагревание приводит к увеличению частоты ω_1 , соответствующей точке пересечения упругой G' и вязкой G'' составляющих комплексного модуля упругости, что свидетельствует об уменьшении времени релаксации ($\tau=1/\omega_1$). Таким образом, падение вязкости водного раствора ЭГАХ при нагревании от 20°C до 60°C связано с уменьшением времени релаксации τ ($\eta_0=G_0\tau$). Причиной этого может быть уменьшение средней длины мицеллярных цепей в результате их частичного разрушения при повышении температуры. Среднюю контурную длину L мицелл можно оценить по формуле $G''_{\min}/G'_0 \approx l/\bar{L}$, используя величину $G''_{\min}$, соответствующую минимальному значению вязкой составляющей комплексного модуля упругости (рис.3). Из рис.3 видно, что значение $G''_{\min}$ увеличивается при нагревании, в то время как G_0 (а, следовательно, и l) не меняются. Это указывает на уменьшение средней контурной длины мицелл ПАВ при повышении температуры. Таким образом, падение вязкости водных растворов ЭГАХ при нагревании связано с уменьшением длины мицелл ПАВ.

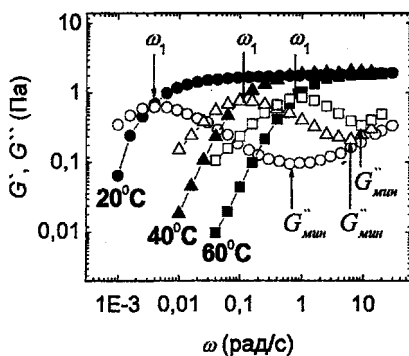


Рис.3. Зависимости упругой G' (●, ▲, ■) и вязкой G'' (○, △, □) составляющих комплексного модуля упругости от частоты приложенного напряжения ω для водного раствора ЭГАХ концентрации 1 вес.% при разных температурах: 20°C (●, ○), 40°C (▲, △), 60°C (■, □). Растворитель: 3 вес.%-ный раствор КС1 в воде.

Интересно отметить, что при 60° участок кривой концентрационной зависимости вязкости, соответствующий "неразрывным" цепям (с наклоном, равным 5,6), исчезает (рис.1, кривая 2). Это может быть связано с ускорением динамических процессов разрушения и восстановления мицеллярных цепей при повышенной температуре.

Влияние углеводорода. На рис.4 представлены концентрационные зависимости вязкости водных растворов ПАВ до (кривая 1) и после (кривая 2) контакта с н-гептаном. Видно, что добавление углеводорода приводит к уменьшению вязкости на 5-6 порядков. Если до контакта ПАВ с н-гептаном исследуемая система представляла собой физический гель, то после контакта она превращается в раствор с вязкостью порядка вязкости воды. Такое падение вязкости может быть связано с переходом цилиндрических мицелл ПАВ в сферические мицеллы, что вызвано проникновением углеводорода в гидрофобные ядра мицелл. Аналогичные результаты получены при контакте водных растворов ЭГАХ с другим углеводородом - н-деканом.

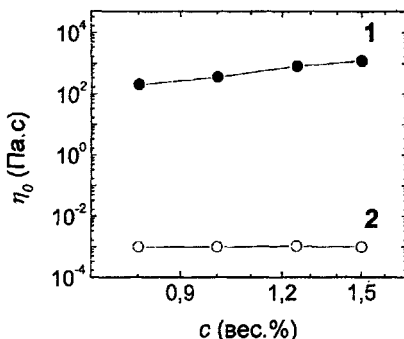


Рис.4. Зависимости вязкости η_0 от концентрации водных растворов ЭГАХ до (1) и после (2) контакта с н-гептаном при 20°С. Растворитель: 3 вес. %-ный раствор KCl в воде.

Таким образом, физический гель, образованный ЭГАХ, легко разрушается при контакте с углеводородами.

II. Система ПАВ/полимер

Целью **второй части** данной работы было исследование реологических свойств системы вязкоупругое ПАВ/ассоциирующий полимер. В качестве ассоциирующего полимера был использован гидрофобно модифицированный полиакриламид (ГМ ПАА) (рис.5). В дальнейшем мы будем обозначать ГМ ПАА с помощью аббревиатуры. Например, 0,2-С12 обозначает ГМ ПАА, содержащий 0,2 мол.% гидрофобных звеньев с боковыми н-додецильными группами С12.

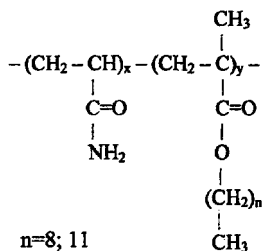


Рис. 5. Химическое строение ассоциирующих полимеров на основе ГМ ПАА, использованных в данной работе.

Показано, что смешение ПАВ с немодифицированным ПАА приводит к расслоению системы на две фазы. Гомогенной (нерасслоенной) системы удалось добиться при использовании ГМ ПАА, содержащего боковые н-алкильные группы, имеющие сродство к молекулам ПАВ. При этом чем длиннее гидрофобные группы полимера, тем больше область фазовой совместимости системы вязкоупругое ПАВ/ассоциирующий полимер. Это указывает на то, что гидрофобные группы полимера участвуют во взаимодействии с молекулами ПАВ. Для дальнейших исследований были выбраны образцы ГМ ПАА с н-додецильными гидрофобными группами, обладающие широкой областью совместимости с ПАВ.

Влияние концентрации ПАВ. На рис.6 представлена концентрационная зависимость вязкости водных растворов ПАВ в присутствии 0,5 вес.% полимера 0,2-С12 (кривая 1) при 60°C. Для сравнения на этом же рисунке показаны аналогичные зависимости для чистого ПАВ (кривая 2) и чистого полимера (кривая 3). Видно, что добавление полимера вызывает два эффекта. Во-первых, резкий рост вязкости начинается при меньшей концентрации ПАВ. Во-вторых, вязкость системы ПАВ/полимер может оказаться на 3-4 порядка выше вязкости чистого

ПАВ и чистого полимера, взятых по отдельности при тех же концентрациях (рис.6).

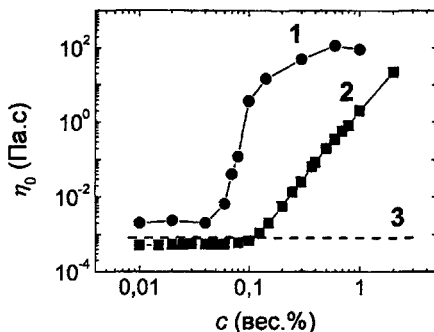


Рис.6. Зависимости вязкости η_0 от концентрации водных растворов ЭГАХ в присутствии (1) и отсутствия (2) 0,5 вес. % полимера ГМПАА 0,2-С12 при 60°C. Пунктирная прямая (3) обозначает вязкость водного раствора полимера концентрации 0,5 вес. %. Растворитель: 3 вес. %-ный раствор КС1 в воде.

Рис.7 показывает, что значения модуля упругости G' , модуля потерь G'' и времени релаксации τ в системе ПАВ/полимер выше, чем у чистого ПАВ. Таким образом, более высокие величины вязкости в системе ПАВ/полимер объясняются как большим количеством зацеплений, так и большим временем релаксации.

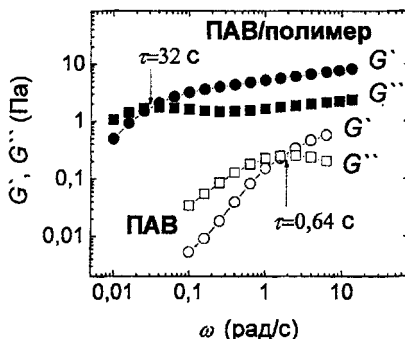


Рис.7. Зависимости упругой G' и вязкой G'' составляющих комплексного модуля упругости от частоты приложенного напряжения для 0,6 вес. % водных растворов ЭГАХ в отсутствие и в присутствии 0,5 вес. % полимера ГМПАА 0,2-С12 при 60°C. Растворитель: 3 вес. %-ный раствор КС1 в воде.

Полученные результаты можно объяснить формированием физической сетки, в которой одна часть субцепей образована полимерными цепями, а другая - цилиндрическими мицеллами ПАВ. При этом в местах сшивок гидрофобные боковые группы полимера встраиваются в мицеллы ПАВ (рис.8).

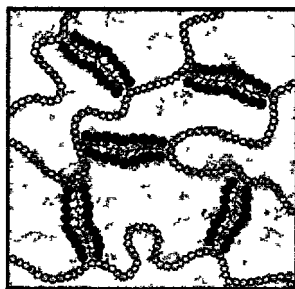


Рис.8. Схематическое изображение физической сетки, образованной мицеллярными и полимерными цепями: В местах сшивок гидрофобные боковые группы полимера встраиваются в цилиндрические мицеллы ПАВ.

Влияние содержания гидрофобных звеньев в полимере. Так как гидрофобные боковые группы полимера ответственны за взаимодействие с ПАВ, интересно исследовать, как влияет содержание гидрофобных звеньев на реологические свойства системы ПАВ/полимер. Для этого были использованы статистические полимеры ГМ ПАА с одинаковой молекулярной массой (800000 г/моль), но с разным содержанием гидрофобных групп C12: 0,1 и 0,2 мол.%.

Из рис.9 и 10 видно, что в случае полимера с большим содержанием гидрофобных групп (0,2 мол.%) система обладает более высокими значениями вязкости η_0 , модуля упругости G_0 и времени релаксации τ . Это можно объяснить образованием большего количества сшивок в физическом геле ПАВ/полимер в случае полимера, имеющего больше гидрофобных групп, взаимодействующих с ПАВ.

Полученные результаты хорошо согласуются с предположением о том, что в местах сшивок образующейся физической сетки гидрофобные группы полимера встраиваются в мицеллы ПАВ.

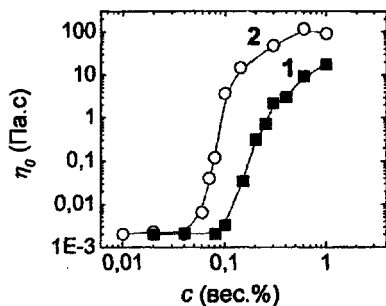


Рис.9. Зависимости вязкости η_0 двух систем ПАВ/полимер, различающихся содержанием гидрофобных групп в полимере: 0,1 мол. % (1) и 0,2 мол. % (2), от концентрации водных растворов ЭГАХ при 60°C. Концентрация полимера ГМ ПАА 0,2-С12: 0,5 вес. %. Растворитель: 3 вес. %-ный раствор КСl в воде.

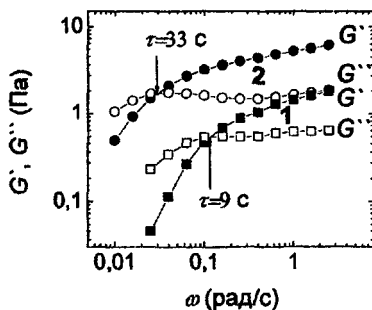


Рис.10. Зависимости упругой G' и вязкой G'' составляющих комплексного модуля упругости от частоты приложенного напряжения ω для двух систем ПАВ/полимер, различающихся содержанием гидрофобных групп в полимере: 0,1 мол. % (1) и 0,2 мол. % (2) при 60°C. Концентрация ЭГАХ: 0,6 вес. %; концентрация полимера ГМ ПАА 0,2-С12: 0,5 вес. %. Растворитель: 3 вес. %-ный раствор КСl в воде.

Влияние температуры. На рис.11 приведены концентрационные зависимости вязкости системы ПАВ/полимер при двух температурах: 20°C и 60°C. Видно, что при нагревании от 20°C до 60°C вязкость системы ПАВ/полимер падает. Однако, уменьшение вязкости менее значительное, чем для чистого ПАВ (рис.1). Даже при низких концентрациях ПАВ (0,1-0,3 вес.%) вязкость системы ПАВ/полимер при 60°C на 1-2 порядка выше вязкости чистого ПАВ при 20°C (ср. рис.1 и И). Очевидно, это связано с тем, что полимерные цепи, образованные прочными ковалентными связями, не разрушаются при нагревании до 60°C, подобно мицеллярным цепям. Таким образом, добавление к раствору ПАВ ассоциирующего полимера позволяет получить физический гель, более устойчивый к повышенным температурам.

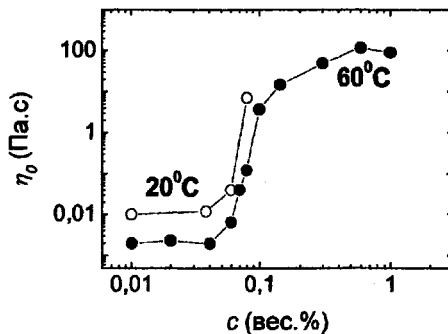


Рис. 11. Зависимости вязкости системы ПАВ/полимер, содержащей 0,5 вес. % полимера ГМПАА 0.2-С12, от концентрации водных растворов ЭГА при двух температурах: 20°C и 60°C. Растворитель: 3 вес. %-ный раствор КС1 в воде.

Влияние углеводорода. Показано, что система ПАВ/полимер так же чувствительна к углеводороду, как и водные растворы чистого **ПАВ**: добавление н-гептана приводит к уменьшению вязкости, по крайней мере, на 3 порядка. Это указывает на то, что часть субцепей физической сетки образована цилиндрическими мицеллами ПАВ, и их разрушение приводит к разрушению физического геля в целом. Необходимо отметить, что физические гели на основе чистого полимера ГМ ПАА не чувствительны к углеводородам.

Таким образом, добавление ассоциирующего полимера к **ПАВ** позволяет получить физический гель, более устойчивый к нагреванию, но при этом сохраняющий способность разрушаться при контакте с углеводородами, присущую ПАВ.

III. Ассоциирующие полимеры

Целью **третьей части** данной работы было исследование на молекулярном уровне гидрофобной ассоциации в растворах ассоциирующих полимеров на основе ГМ ПАА. В качестве характеристик гидрофобной ассоциации были определены: (1) доля гидрофобных групп, включённых в

гидрофобные домены, (2) концентрация доменов и (3) их агрегационное число (число гидрофобных групп в домене).

Влияние концентрации полимера. На рис. 13а представлена концентрационная зависимость вязкости водных растворов незаряженного ГМ ПАА при 20°C. Видно, что в области полуразбавленных растворов вязкость резко возрастает в интервале концентраций полимера от 0,8 до 1,3 вес.%. Полученный вид зависимости является типичным для многих ассоциирующих полимеров. Однако остаётся открытым вопрос, с чем связан резкий рост вязкости: (а) с увеличением размера гидрофобных доменов, связывающих различные полимерные цепи между собой или (б) с увеличением числа таких доменов. Чтобы ответить на этот вопрос, была определена концентрация гидрофобных доменов с помощью метода самотушения гидрофобного зонда пирена. Показано, что рост вязкости раствора незаряженного ГМ ПАА сопровождается (рис.13в) резким увеличением концентрации гидрофобных доменов. При этом предельная растворимость пирена, а следовательно, и общий объём гидрофобных доменов, способных сольбилизовать пирен, также возрастают (рис. 13б).

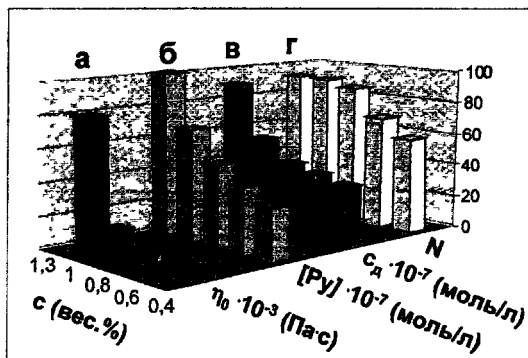


Рис. 13. Зависимости вязкости η_0 , предельной растворимости пирена $[Py]$, концентрации гидрофобных доменов c_d и их агрегационного числа N от концентрации водных растворов полимера ГМПАА 0,5-С9 при 20°C.

Зная общий объём и концентрацию гидрофобных доменов, рассчитали их агрегационное число N , т.е. среднее содержание гидрофобных групп в одном домене. Полученные данные представлены на рис. 13г. Видно, что с увеличением концентрации полимера среднее агрегационное число гидрофобных доменов N незначительно увеличивается и при концентрации полимера, равной 0,8 вес.%, выходит на постоянное значение, составляющее ~ 90 . Следовательно, агрегационное число гидрофобных доменов остаётся постоянным в интервале концентраций полимера от 0,8 вес.% до 1,3 вес.%, в котором наблюдается резкий рост вязкости (рис.13а,г). Таким образом, резкий рост вязкости растворов незаряженного ГМ ПАА при увеличении концентрации полимера объясняется ростом числа гидрофобных доменов, но при этом средний размер каждого домена не меняется. Это указывает на формирование в водных растворах незаряженного ассоциирующего полимера гидрофобных доменов оптимального размера.

Влияние доли гидрофобных групп. По аналогичной методике были определены агрегационные числа гидрофобных доменов в заряженных полимерах с разным содержанием гидрофобных групп. Полученные данные представлены в табл.1. Видно, что чем больше гидрофобных звеньев в цепи полимера, тем выше предельная растворимость пирена и тем выше концентрация гидрофобных доменов. При этом агрегационное число гидрофобных доменов остаётся постоянным независимо от содержания гидрофобных групп в полимере. Это указывает на то, что в растворах заряженного ГМ ПАА формируются домены оптимального размера, как и в случае незаряженного полимера.

Важно отметить, что для незаряженного полимера значение агрегационного числа существенно выше, чем для заряженного полимера. Можно полагать, что величина агрегационного числа определяется балансом двух противодействующих факторов. С одной стороны, гидрофобные домены растут, чтобы уменьшить контакт гидрофобных групп полимера с водой. С другой стороны, росту гидрофобных доменов препятствуют стерические ограничения, создаваемые полимерными цепями, окружающими домен, и

электростатическое отталкивание одноимённо заряженных звеньев полимера на поверхности домена. В незаряженном полимере последний вклад (т.е. электростатическое отталкивание) отсутствует, поэтому размер доменов больше.

Табл.1. Основные характеристики гидрофобной агрегации в водных растворах ГМПАА, содержащего 10 мол.% заряженных звеньев 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфокислоты и разное количество гидрофобных групп C9 при 20°C. Концентрация полимера 2 вес. %.

Полимер	Предельная растворимость пирена в системе, 10 ⁻⁶ моль/л	Концентрация гидрофобных доменов, 10 ⁻⁶ моль/л	Агрегационное число гидрофобных доменов
Растворитель: вода			
0,5-C9	4,4	6,5	59
1-C9	11,7	16,4	62
1,5-C9	26,8	40	58
Растворитель: 0,5 вес.% раствор NaCl в воде			
1-C9	17,5	15,4	99
1,5-C9	26,8	24,2	97

Как видно из табл.1, увеличения агрегационного числа гидрофобных доменов в заряженном полимере можно добиться, если добавить низкомолекулярную соль, что связано с экранированием электростатического отталкивания между одноимённо заряженными звеньями, а также с усилением гидрофобных взаимодействий в солевой среде.

Метод определения общего объёма гидрофобных доменов. Обычно не все гидрофобные группы полимера агрегируют между собой. Долю гидрофобных групп, включённых в домены, обычно определяют методом ЯМР.¹ Однако при малом содержании гидрофобных групп (0,5 мол.%) эта методика неприменима. Долю гидрофобных групп, включённых в домены, можно

¹ Petit-Agnely F., Iliopoulos I. *J. Phys. Chem.* **1999**, 103(21), 4803-4808.

определить, зная общий объём гидрофобных доменов. В связи с этим нами был разработан метод определения общего объёма гидрофобных доменов, основанный на данных по предельной растворимости пирена.

Известно, что гидрофобный зонд пирен имеет низкую растворимость в воде (7×10^{-7} моль/л).² Однако, если в водной среде присутствуют гидрофобные домены, растворимость пирена существенно повышается, что связано с солюбилизацией гидрофобных молекул пирена внутри гидрофобных доменов. Чем больше объём гидрофобных доменов в системе, тем выше растворимость пирена. Таким образом, из значения предельной растворимости пирена можно определить общий объём гидрофобных доменов в системе.

На рис.14 представлена зависимость оптической плотности полосы поглощения на длине волны 338 нм от концентрации добавленного пирена в водных растворах незаряженного полимера 0,5-С9. Видно, что при низких концентрациях пирена величина оптической плотности на длине волны 338 нм увеличивается прямо пропорционально концентрации пирена. Это позволяет предположить, что пирен полностью растворяется. Затем при некоторой концентрации пирена величина оптической плотности перестает меняться, что указывает на насыщение раствора ассоциирующего полимера пиреном: раствор полимера неспособен солюбилизировать добавленный пирен (весь вновь добавленный пирен выпадает в осадок и не вносит вклад в спектр поглощения раствора). Концентрация пирена, при которой происходит насыщение, называется предельной растворимостью пирена в системе.

Известно, что предельная растворимость пирена в гидрофобных ядрах мицелл ПАВ додецилсульфата натрия равна предельной растворимости пирена в углеводородах (в гексане и додекане) и составляет $7,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.² Полагая, что предельная растворимость пирена имеет такое же значение и в гидрофобных ядрах других мицеллоподобных агрегатов, можно по значению предельной растворимости пирена оценить общий объём гидрофобных доменов, способных солюбилизировать пирен, в растворе ассоциирующего полимера. Разделив эту

² Almgren M., Grieser F., Thomas J.K. *J. Amer. Chem. Soc.* **1979**, 101(2), 279-291.

величину на объём одной гидрофобной группы, нетрудно определить число гидрофобных групп, включённых в домены.

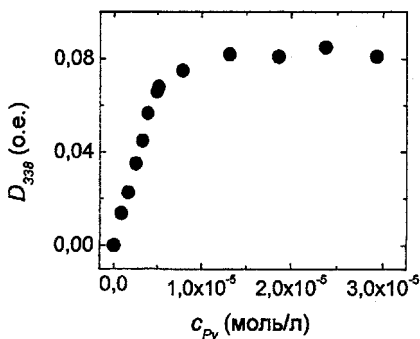


Рис.14. Зависимость оптической плотности полосы поглощения на длине волны 338 нм D_{338} от концентрации добавленного пирена C_{py} для 0,8 вес. %-ных водных растворов полимера ГМПАА 0.5-С9 при 20°C.

Таким образом, нами разработана методика определения общего объёма гидрофобных доменов, основанная на данных по предельной растворимости пирена, полученных с помощью УФ-спектроскопии. При высоком содержании гидрофобных групп эта методика даёт результаты, хорошо коррелирующие с данными, полученными методом ЯМР-спектроскопии.³ Однако, в отличие от метода ЯМР, разработанная методика применима и при таком низком содержании гидрофобных групп, как 0,5 мол. %.

ВЫВОДЫ

1. Впервые в полуразбавленных растворах ПАВ экспериментально обнаружено существование двух режимов, один из которых соответствует неразрывным мицеллярным цепям, а другой - "живущим" цепям, многократно разрывающимся в процессе рептации.

2. Показано, что вязкость системы ПАВ/полимер может быть на 3-4 порядка

³ Андреева А.С., Фоменков А.И., Исламов А.Х., Куклин А.И., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. *Высокомолек. соед. Сер. А*. 2005, 47(2), 338-347.

выше вязкости растворов ПАВ и полимера, взятых по отдельности при тех же концентрациях. Это объясняется формированием физической сетки, в которой одна часть субцепей образована полимерными цепями, а другая - цилиндрическими мицеллами ПАВ. При этом в местах сшивок гидрофобные боковые группы полимера встраиваются в мицеллы ПАВ.

3. Обнаружено, что вязкость и модуль упругости системы ПАВ/полимер выше в случае полимера с большим содержанием гидрофобных групп. Это объясняется увеличением количества сшивок в системе.

4. Показано, что добавление полимера к ПАВ позволяет получить физический гель, более устойчивый к нагреванию, но при этом сохраняющий способность разрушаться при контакте с углеводородами, присущую ПАВ. Это делает систему ПАВ/полимер перспективной для применения в нефтедобывающей промышленности в составе жидкостей для гидроразрыва.

5. Показано, что резкий рост вязкости растворов ассоциирующего полимера при увеличении концентрации полимера сопровождается ростом числа гидрофобных доменов, но при этом средний размер доменов не меняется.

6. Показано, что средний размер гидрофобных доменов в растворе заряженного ГМ ПАА меньше, чем в растворе незаряженного ГМ ПАА из-за электростатического отталкивания одноимённо заряженных звеньев полимера. Добавление низкомолекулярной соли к раствору заряженного полимера приводит к увеличению размера гидрофобных доменов, что связано с экранированием электростатического отталкивания одноимённо заряженных звеньев, а также с усилением гидрофобных взаимодействий в солевой среде.

7. Разработан метод определения общего объёма гидрофобных доменов в растворах ассоциирующих полимеров, основанный на данных по предельной растворимости модельного гидрофобного вещества.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Shashkina J.A., Philippova O.E., Zaroslov Yu.D., Khokhlov A.R., Pryakhina T.A., Blagodatskikh I.V. "Rheology of viscoelastic solution of cationic surfactant. Effect of added associating polymer". *Langmuir* 2005, v. 21, № 4, pp. 1524-1530.

2. Shashkina Yu.A., Zaroslov Yu.D., Smimov V.A., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Pryakhina T.A., Churochkina N.A. "Hydrophobic aggregation in aqueous solutions of hydrophobically modified polyacrylamide in the vicinity of overlap concentration". Polymer 2003, v. 44, № 8, pp. 2289-2293.

3. Шашкина Ю.А., Зарослов Ю.Д., Пряхина Т.А., Благодатских И.В., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. "Влияние pH при полимеризации на свойства слабозаряженного гидрофобно модифицированного полиакриламида". В сб. статей "Структура и динамика молекулярных систем". Под ред. Скирды В.Д., Васильева Г.И., Крутьевой М.А. и др. Казань: Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова - Ленина. 2003, вып. X, ч. 1, с. 202-205.

4. Шашкина Ю.А. "Реологические свойства вязко упругого ПАВ и его смеси с ассоциирующим полимером". Тезисы VIII конференции студентов и аспирантов Учебно-научного центра по химии и физике полимеров и тонких органических пленок. Солнечногорск, 16-17 сентября 2004, с. 85.

5. Шашкина Ю.А., Филиппова О.Е., Чурочкина Н.А., Хохлов А.Р. "Влияние ассоциирующего полимера на реологические свойства вязкоупругого ПАВ". Тезисы 3 Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры -2004". Москва, 27 января -1 февраля 2004, т. 1, с. 418.

6. Шашкина Ю.А. "Влияние соли на реологические свойства вязкоупругого ПАВ". Тезисы докладов конференции студентов и аспирантов Учебно-научного центра по химии и физике полимеров и тонких органических пленок. Тверь, 28-30 мая 2003, с. 64.

7. Шашкина Ю.А., Зарослов Ю.Д., Смирнов В.А., Филиппова О.Е., Пряхина Т.А., Благодатских И.В., Хохлов А.Р. "Влияние pH на гидрофобные свойства слабо заряженного ассоциирующего полимера на основе полиакриламида". Тезисы X Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем". Казань, 30 июня - 4 июля 2003, с. 330.

8. Shashkina J.A., Zaroslov Yu.D., Smirnov V.A., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Pryakhina T.A. "Investigation of hydrophobic association in aqueous solutions of hydrophobically modified polyacrylamide near the overlap concentration". Abstracts of 2nd International Symposium on "Reactive Polymers in Inhomogeneous

Systems, in Melts and at Interfaces". Dresden, Germany, September 28 - October 1, 2003, S3/15.

9. Шашкина Ю.А., Зарослов Ю.Д. "Влияние способа введения ионогенного мономера на гидрофобную агрегацию ассоциирующего полимера на основе полиакриламида". Тезисы докладов Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2003". Москва, 16 апреля 2003, с. 222.

10. Rogovina L.Z., Vasiliev V.G., Zaruslov Yu.D., Smirnov V.A., Shashkina Yu.A., Churochkina N.A., Priakhina T.A., Blagodatskikh I.V., Philippova O.E., Khokhlov A.R. "Physical gel formation in solutions of hydrophobically modified polyelectrolytes". Abstracts of IUPAC World Polymer Congress 2002 "Macro-2002", Beijing, China, July 7-12, 2002, part 1, p. 355.

11. Shashkina Yu.A., Zaruslov Yu.D., Philippova O.E., Smirnov V.A., Priakhina T.A., Churochkina N.A., Khokhlov A.R. "Effect of the type of monomer on hydrophobic properties of hydrophobically associating polyelectrolytes". Abstracts of 4th International Symposium "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems". St. Petersburg, June 3-7, 2002, p. 230.

12. Zaruslov Yu.D., Shashkina Yu.A., Smirnov V.A., Priakhina T.A., Churochkina N.A., Philippova O.E., Khokhlov A.R. "Size of hydrophobic domains in aqueous solutions and physical gels of hydrophobically modified polyacrylamide". Abstracts of 4th International Symposium "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems". St. Petersburg, June 3-7, 2002, p. 150.

13. Зарослов Ю.Д., Шашкина Ю.А. "Гидрофобная ассоциация в физических гелях на основе гидрофобно модифицированного полиакриламида, содержащего ионогенные звенья разного типа". Тезисы докладов конференции студентов и аспирантов Учебно-научного центра по химии и физике полимеров и тонких органических пленок. Дубна, 1-3 апреля 2002, с. 31.

14. Шашкина Ю.А., Зарослов Ю.Д. "Особенности гидрофобной агрегации ассоциирующего полимера на основе полиакриламида в отсутствие и в присутствии низкомолекулярной соли". Тезисы докладов конференции

студентов и аспирантов Учебно-научного центра по химии и физике полимеров и тонких органических пленок. Дубна, 1-3 апреля 2002, с. 83.

15. Шашкина Ю.А., Зарослов Ю.Д. "Влияние соли на размер гидрофобных доменов в физических гелях гидрофобно модифицированного полиакриламида". Тезисы докладов Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2002". Москва, 10 апреля 2002, с. 171.

16. Шашкина Ю.А., Зарослов Ю.Д. "Влияние концентрации полимера на гидрофобную агрегацию ассоциирующего полимера". Тезисы докладов Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2001". Москва, 11 апреля 2001, с. 180.

17. Шашкина Ю.А., Зарослов Ю.Д. "Влияние степени заряженности ассоциирующего полимера на его гидрофобную агрегацию". Тезисы докладов конференции студентов и аспирантов Учебно-научного центра по химии и физике полимеров и тонких органических пленок. Пушкино, 13-14 июня 2001, с. 77.

18. Rogovina L.Z., Vasiliev V.G., Zарoslov Yu.D., Smirnov V.A., Shashkina Yu.A., Churochkina N.A., Priakhina T.A., Philippova O.E. Khokhlov A.R. "Physical gel formation in solutions of hydrophobically modified polyelectrolytes". Abstracts of Russian-German Conference "Self-Assembly Processes in Complex Macromolecular Systems in Solutions and at Interfaces". Moscow, October 1-6, 2001, p. 20.

19. Шашкина Ю.А. "Влияние соли на гидрофобную агрегацию ассоциирующего сополимера на основе полиакриламида". Тезисы докладов конференции студентов и аспирантов Учебно-научного центра по химии и физике полимеров и тонких органических пленок. Санкт-Петербург, 18-20 октября 2000, с. 99.

02.00



22 АПР 2005