

Физический факультет

На правах рукописи

**Молчанов Вячеслав Сергеевич**

**РАСТВОРЫ С КОНТРОЛИРУЕМЫМИ ВЯЗКОУПРУГИМИ СВОЙСТВАМИ  
НА ОСНОВЕ ОЛЕАТА КАЛИЯ И МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА**

*02.00.06 - высокомолекулярные соединения*

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2008

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

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук  
**Филиппова Ольга Евгеньевна**

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук  
**Патлажан Станислав Абрамович**

кандидат физико-математических наук  
**Горделий Валентин Иванович**

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

Защита состоится 10 декабря 2008 года в 15<sup>30</sup> на заседании Диссертационного Совета Д.501.002.01 в Московском Государственном Университете по адресу: 119991, ГСП-2, Москва, Ленинские Горы, МГУ им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Южная физическая аудитория.

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

Автореферат разослан 8 ноября 2008 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д.501.002.01  
кандидат физико-математических наук

Т.В. Лаптинская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Поверхностно-активные вещества (ПАВ) привлекают к себе большое внимание благодаря их способности к мицеллообразованию. Амфифильные молекулы ПАВ могут образовывать мицеллы различной формы: сферической, цилиндрической и др. Особый интерес вызывают растворы ПАВ, в которых образуются длинные цилиндрические мицеллы (мицеллярные цепи). Такие мицеллы, достигающие в длину нескольких микрон, во многих отношениях напоминают полимерные цепи. В частности, при высоких концентрациях они образуют сетку топологических зацеплений, в результате чего раствор приобретает вязкоупругие свойства. Такие ПАВ, как и полимеры, используются в качестве загустителей.

Но в отличие от полимерных цепей, в мицеллах ПАВ молекулы связаны нековалентно, энергия их связи сравнима с энергией теплового движения молекул, поэтому мицеллы в растворе постоянно разрываются и рекомбинируют. Благодаря невысокой энергии связи молекул в мицелле, растворы ПАВ обладают исключительно высокой восприимчивостью к изменениям состава растворителя и внешних условий. Особенно сильно свойства растворов меняются при добавлении неполярных соединений, способных сольбилизоваться в гидрофобных ядрах мицелл. Это свойство применяется в нефтедобыче, где вязкоупругие растворы ПАВ используют как один из основных компонентов жидкостей для гидроразрыва пласта, служащих для создания и заполнения полостей в нефтеносном слое. Эти жидкости представляют собой суспензию частиц песка (проппанта) в высоковязком растворе, предотвращающем оседание частиц. Под воздействием нефти сетка цилиндрических мицелл ПАВ разрушается, и в упаковке проппанта образуются каналы, по которым нефть поступает к скважине. Таким образом, благодаря восприимчивости раствора ПАВ к углеводородам, такая система имеет существенно более высокую пропускающую способность по отношению к нефти по сравнению с земной породой, что позволяет значительно увеличить скорость выкачивания нефти.

В литературе широко описаны свойства вязкоупругих растворов на основе катионных ПАВ. Однако они имеют ряд недостатков. В частности, большинство из них являются токсичными. Нетоксичные катионные ПАВ, например, хлорид эруцилбис(гидроксиэтил)метиламмония, являются дорогостоящими и труднодоступными. В связи с этим актуальным представляется исследование

вязкоупругих растворов доступных и дешевых анионных ПАВ таких, как олеат калия, чему и посвящена первая часть диссертационной работы.

Свойства вязкоупругих растворов ПАВ могут быть модифицированы, если часть мицеллярных цепей заменить на полимерные. Исследование таких систем имеет важное фундаментальное значение, поскольку взаимодействие полимера и ПАВ в случае, когда последнее образует длинные цилиндрические мицеллы, практически не изучено. Исследование растворов, содержащих оба вида цепей, важно и с точки зрения практического применения в случае, когда восприимчивость вязкоупругих растворов ПАВ становится негативным фактором. В частности, при нагревании вязкость растворов ПАВ существенно падает, что ограничивает их применение в нефтедобыче, поскольку в земной породе температура может достигать 60-80<sup>0</sup>С. В полимере, в отличие от мицелл ПАВ, молекулы соединены прочными ковалентными связями, поэтому цепи устойчивы к нагреванию. Можно полагать, что вязкоупругие растворы, в которых часть субцепей образована цилиндрическими мицеллами ПАВ, другая часть – полимером, будут обладать как восприимчивостью к углеводородам (благодаря мицеллам ПАВ), так и высокими вязкостями при повышенной температуре (благодаря полимеру). Поэтому изучение смеси мицеллярных и полимерных цепей представляется актуальной задачей как в фундаментальном, так и в прикладном отношении.

**Целью работы** является исследование вязкоупругих свойств растворов анионного ПАВ олеата калия, а также растворов данного ПАВ с модифицированным полиакриламидом.

**Научная новизна работы** характеризуется следующими основными результатами:

- Впервые найдены условия, обеспечивающие высокие вязкости (до 500 000 Па·с) и модули упругости (до 70 Па) в растворах анионного ПАВ.
- Впервые для анионного ПАВ в полуразбавленных растворах экспериментально обнаружено существование двух реологических режимов, один из которых соответствует коротким «неразрывным» цепям, а другой – длинным «живущим» цепям, многократно разрывающимся и рекомбинирующим в процессе рептации.
- Впервые показано, что вязкоупругие растворы олеата калия восприимчивы к добавлению углеводородов.
- Впервые для вязкоупругих растворов анионного ПАВ показано, что цепи ассоциирующего полимера могут встраиваться в сетку зацеплений цилиндрических

мицелл, не нарушая при этом их формы, вследствие этого увеличиваются вязкость и упругость системы как при комнатной, так и при повышенной температурах.

- Впервые экспериментально обнаружено, что вязкоупругий раствор олеата калия и модифицированного полиакриламида, восприимчив к добавлению углеводорода.

**Практическая значимость.** Получены вязкоупругие растворы на основе доступного анионного ПАВ олеата калия. Они обладают высокой вязкостью и упругостью, что делает их перспективными для использования в качестве загустителей в косметике, красках. Получены вязкоупругие растворы олеата калия и модифицированного полиакриламида. Они сохраняют достаточно высокие вязкости при повышенных температурах и восприимчивы к углеводородам, что делает их перспективными для применения в нефтедобывающей отрасли в качестве загустителей жидкости для гидроразрыва пласта.

**Апробация работы.** Результаты работы были доложены на Международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005» (Москва, 2005), «Ломоносов-2006» (Москва, 2006), «Ломоносов-2007» (Москва, 2007), «Ломоносов-2008» (Москва, 2008), на конференции студентов и аспирантов Учебно-научного центра по химии и физике полимеров и тонких органических пленок (Солнечногорск, 2004), на Всемирном полимерном конгрессе Макро-2006 (Бразилия, 2006), на конференциях Международной группы по полимерным сеткам «Функциональные и биологические сетки: теория и эксперимент» (Англия, 2006), «Полимерные сетки: химия, физика, биология и применения» (Кипр, 2008), на четвертой Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва, 2007), на Санкт-Петербургских конференциях молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2007, 2008), на Европейском полимерном конгрессе (Словения, 2007), на совместном Тайваньско-Российском симпозиуме «Мягкие материалы: физика, химия и применения» (Тайвань, 2007), на шестом Международном симпозиуме «Молекулярный порядок и мобильность в полимерных системах» (Санкт-Петербург, 2008), на третьей Международной конференции по коллоидной химии и физико-механике, посвященной двухсотлетию открытия электрокинетических явлений Ф.Ф.Рейсом (Москва, 2008), на третьем Международном симпозиуме по молекулярным материалам МОЛМАТ 2008 «Химия, физика твердого тела, теория, нанотехнология. От молекулы к молекулярному

устройству» (Франция, 2008), на шестой Украинской открытой конференции молодых ученых «ВМС-2008» (Украина, 2008).

**Публикации.** По результатам работы опубликовано 2 статьи и 19 тезисов докладов.

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

**Структура работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы и содержит страниц текста, включая рисунков и таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

**В первой главе** проведён анализ литературных данных по теме диссертации.

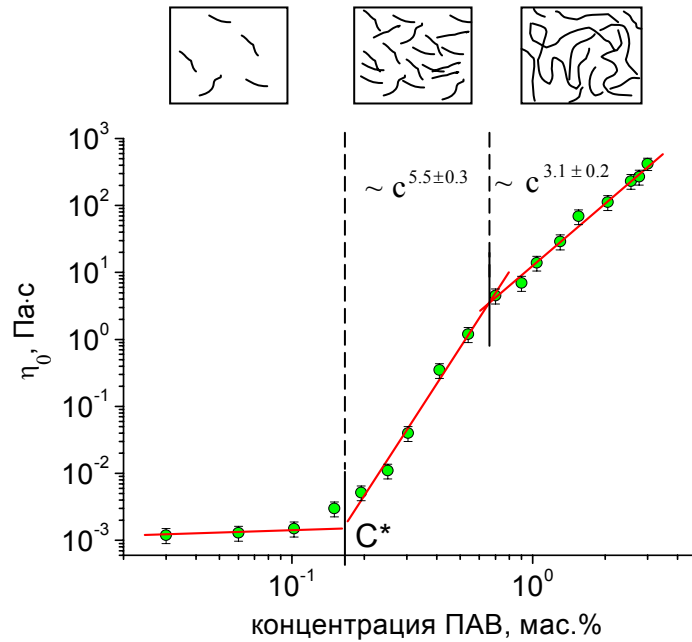
**Во второй главе** описаны методика приготовления образцов и физические методы, используемые в работе.

**В третьей главе** представлены оригинальные результаты экспериментальных исследований по теме диссертации. Она состоит из двух частей. Первая посвящена растворам ПАВ, вторая – растворам ПАВ с полимером. Краткое содержание третьей главы представлено ниже.

### I. Вязкоупругие растворы олеата калия

Целью **первой части** данной работы было исследование вязкоупругих свойств водных растворов анионного ПАВ олеата калия  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}^- \text{K}^+$ .

**Влияние концентрации ПАВ.** На рис.1 представлена зависимость вязкости растворов олеата калия от концентрации ПАВ. Видно, что при низких концентрациях ПАВ ( $C < 0.15$  мас.%) вязкость растворов близка к вязкости воды. Начиная с концентрации  $C^* = 0.15$  мас.%, происходит резкое увеличение вязкости, связанное с переходом раствора из разбавленного в полуразбавленный режим, в котором мицеллы начинают перекрываться друг с другом, образуя сетку зацеплений.



**Рис.1.** Зависимость вязкости  $\eta_0$  растворов олеата калия от концентрации ПАВ при  $20^\circ\text{C}$ . Растворитель: водный раствор KCl концентрации 6 мас.%.

В сетке движение мицеллярных цепей происходит путем рептации, т.е. проползания отдельной цепи вдоль эффективной трубки, образованной зацеплениями соседних цепей. В полуразбавленном режиме можно выделить две области с разными степенными зависимостями вязкости от концентрации ПАВ.

В первой области ( $C = 0.15 \div 0.7$  мас.%) вязкость растет с концентрацией ПАВ согласно выражению:  $\eta_0 \sim C^{5.5 \pm 0.3}$ . Во второй области ( $C = 0.7 \div 3$  мас.%) вязкость растет медленнее и описывается другой степенной функцией:  $\eta_0 \sim C^{3.3 \pm 0.2}$ . В литературе до сих пор в подавляющем числе работ наблюдали только одну зависимость с показателем степени, близким к 3.5. Такая зависимость характерна для растворов, содержащих мицеллярные цепи, многократно разрывающиеся за время рептации. В режиме быстроразрывающихся мицелл релаксационные процессы усредняются и приобретают одно характерное время релаксации  $t_{\text{рел}}$ . Такие мицеллярные цепи называют «живущими».

В данной работе наряду с областью «живущих» цепей наблюдается также область с зависимостью  $\eta_0 \sim C^{5.5 \pm 0.3}$ . Показатель степени в данной области близок к величине 5.25, теоретически предсказанной для мицелл, которые не успевают разорваться за время рептации. Такие мицеллярные цепи называют «неразрывными». Таким образом, данная работа является первой, где на концентрационной

зависимости вязкости растворов анионного ПАВ можно выделить не только область «живущих» цепей, но и область «неразрывных» цепей, не успевающих разорваться в процессе рептации.

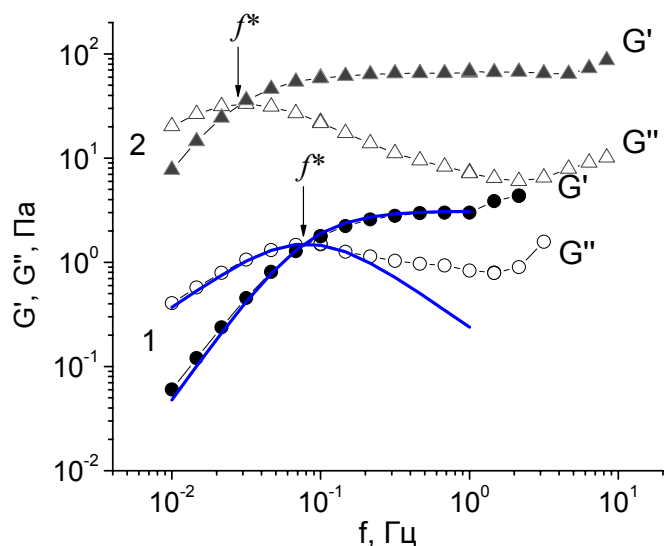
Переход от области «неразрывных» к области «живущих» цепей наблюдается при увеличении концентрации ПАВ. По-видимому, это связано с тем, что с ростом концентрации увеличивается средняя длина мицеллярных цепей. Можно предположить, что при малых концентрациях ПАВ мицеллы достаточно короткие, число зацеплений невелико, следовательно, длина трубки, в которой мицеллы рептируют, небольшая, и время рептации  $\tau_{репт}$  мало. В то же время вероятность разрыва мицеллы одинакова вдоль всей ее длины, следовательно, короткая мицелла разрывается редко, и время ее жизни  $\tau_{ж}$  велико. Поэтому короткие цепи не успевают разорваться за время рептации ( $\tau_{ж} \gg \tau_{репт}$ ). По мере увеличения длины мицелл происходит переход в область «живущих» цепей. Чем длиннее мицеллы, тем длиннее эффективные трубки, в которых они движутся, следовательно, больше время рептации  $\tau_{репт}$ . С другой стороны, длинные мицеллы рвутся чаще, и время их жизни  $\tau_{ж}$  короче. Следовательно, такие длинные цепи многократно разрываются и рекомбинируют за время рептации ( $\tau_{ж} \ll \tau_{репт}$ ). Таким образом, в полуразбавленных растворах по мере увеличения количества олеата калия наблюдаются два режима мицеллярных цепей: «неразрывные» и «живущие».

Из рис.1 видно, что полуразбавленные растворы олеата калия имеют высокую вязкость, достигающую 500 Па·с, что в 500 000 раз превосходит вязкость воды. Такие растворы обладают не только высокой вязкостью, но и упругостью. На рис.2 представлены зависимости модуля накоплений  $G'$  и модуля потерь  $G''$  от частоты воздействия на образец для растворов «живущих» цепей. Видно, что при малых частотах (т.е. при больших временах воздействия) модуль потерь  $G''$  выше модуля накоплений  $G'$ , т.е. в образце преобладает вязкое течение, а при больших частотах воздействия, наоборот, преобладает упругий отклик.

Частотные зависимости модулей  $G'$  и  $G''$  хорошо аппроксимируются теоретическими кривыми, полученными для простой модели Максвелла, описывающей вязкоупругую жидкость с одним временем релаксации. Согласно модели Максвелла, модуль упругости  $G_0$  раствора определяется значением модуля накоплений на плато, а время релаксации можно вычислить по частоте  $f^*$ , при которой модуль накоплений равен модулю потерь:  $t_{рел} = (2\pi f^*)^{-1}$ . Из рис.2 видно, что при увеличении концентрации ПАВ время релаксации растет, т.е. в растворах



замедляются релаксационные процессы. Модуль упругости также возрастает, что указывает на то, что увеличивается количество зацеплений в системе. Для растворов концентрации 3 мас.% величина модуля упругости достигает 70 Па.

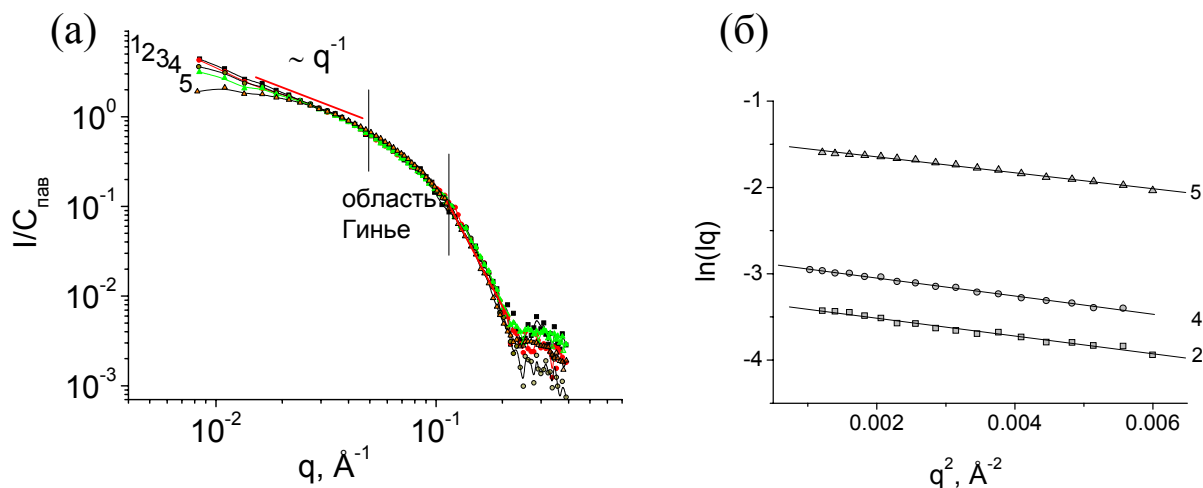


**Рис.2.** Частотные зависимости модуля накоплений  $G'$  и модуля потерь  $G''$  для водных растворов олеата калия концентраций 1 (1) и 3 мас.% (2) при  $20^{\circ}\text{C}$ . Сплошными линиями представлены теоретические зависимости, полученные для простой модели Максвелла, описывающей вязкоупругую жидкость с одним временем релаксации. Растворитель: водный раствор KCl концентрации 6 мас.%.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) была изучена форма мицелл в полуразбавленных растворах олеата калия. На рис.3а представлены приведенные интенсивности рассеяния в зависимости от вектора рассеяния для полуразбавленных растворов ПАВ разной концентрации. Видно, что в широкой области векторов рассеяния  $q$  интенсивности совпадают. При низких значениях вектора  $q$  можно выделить асимптотическую зависимость  $I \sim q^{-1}$ , которая указывает на цилиндрическую форму мицелл в растворах. Небольшое отклонение от асимптотики наблюдали только для раствора большой концентрации (3 мас.%), что можно объяснить влиянием межмицеллярных взаимодействий, уменьшающих интенсивность именно в области низких  $q$ . При высоких значениях вектора  $q$  кривые рассеяния полностью совпадают друг с другом, что указывает на то, что локальная форма мицелл не зависит от концентрации ПАВ.

В области Гинье для цилиндрических мицелл кривые рассеяния должны спрямляться в координатах  $\ln(Iq)$  от  $q^2$ . Из рис.3б видно, что в указанных координатах

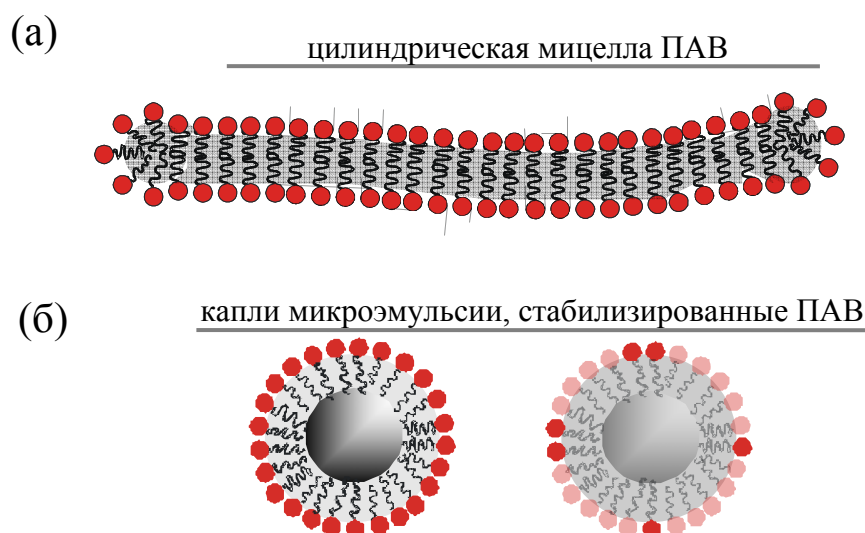
получены прямые для растворов олеата калия разных концентраций, что еще раз подтверждает тот факт, что мицеллы ПАВ имеют цилиндрическую форму. Из наклона прямых был определен поперечный диаметр цилиндрических мицелл. Он составил  $40 \pm 2 \text{ \AA}$ , что близко длине двух молекул олеата калия ( $39 \text{ \AA}$ ). Этот результат согласуется с геометрией цилиндрической мицеллы, поперечное сечение которой представляет собой окружность, образованную молекулами ПАВ (рис.4а).



**Рис.3. (а)** Приведенные кривые рассеяния для растворов олеата калия разных концентраций: 1 – 0.5 мас.%, 2 – 0.6 мас.%, 3 – 0.7 мас.%, 4 – 2 мас.%, 5 – 3 мас.% при  $20^{\circ}\text{C}$ . **(б)** Кривые рассеяния в области Гинье, построенные в координатах  $\ln(Iq)$  от  $q^2$  для растворов олеата калия разных концентраций: 2 – 0.6 мас.%, 4 – 2 мас.%, 5 – 3 мас.%. Растворитель: раствор KCl концентрации 6 мас.% в дейтерированной воде.

Из анализа кривых рассеяния была определена персистентная длина мицелл олеата калия. Она составляет  $140 \pm 6 \text{ \AA}$ . По отношению персистентной длины к поперечному диаметру цепи можно сделать вывод о ее гибкости. Для исследуемой системы это отношение равно 3.5. Отсюда можно сделать вывод о том, что мицеллярные цепи олеата калия являются полугибкими. Из реологических данных для растворов «живущих» цепей была оценена контурная длина мицелл. Показано, что она растет с концентрацией ПАВ, достигая двух микрометров.

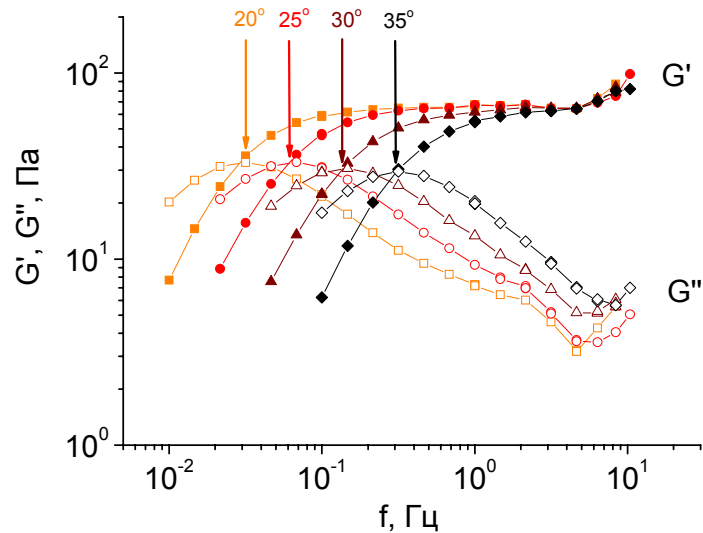
Таким образом, получены растворы олеата калия, обладающие высокими значениями вязкости и модуля упругости, что объясняется образованием сетки мицеллярных цепей, переплетающихся друг с другом.



**Рис.4.** Структура агрегатов в растворах олеата калия: (а) цилиндрическая мицелла ПАВ, (б) капли микроэмульсии, стабилизированные ПАВ.

**Влияние температуры.** Показано, что при нагревании от 20 до 35<sup>0</sup>С вязкость  $\eta_0$  полуразбавленных растворов олеата калия падает на 1-2 порядка. Поскольку для вязкоупругих растворов, описываемых простой моделью Максвелла, вязкость может быть представлена как произведение модуля упругости  $G_0$  и времени релаксации  $t_{рел}$ :  $\eta_0 = G_0 \cdot t_{рел}$ , представляет интерес рассмотреть, как меняется каждый из параметров ( $G_0$  и  $t_{рел}$ ) при повышении температуры. Из рис.5. видно, что при нагревании модуль упругости на плато  $G_0$  остается неизменным, а время релаксации  $t_{рел}$  уменьшается. Отсюда можно сделать заключение о том, что падение вязкости обусловлено ускорением релаксационных процессов в системе.

Зависимость вязкости  $\eta_0$  растворов олеата калия от температуры  $T$  имеет экспоненциальный вид, описываемый зависимостью Аррениуса:  $\eta_0 \sim \exp(E_a/RT)$ , где  $E_a$  – энергия активации вязкого течения,  $R$  – газовая постоянная. Из наклона линейной зависимости  $\ln \eta_0$  от обратной температуры  $1/T$  была определена величина энергии активации  $E_a$  вязкого течения. Она составила  $122 \pm 2$  кДж/моль, что соответствует  $\sim 50$  кТ. Сравнимые величины энергии активации (92-187 кДж/моль) были найдены в литературе для растворов мицеллярных цепей других ПАВ. Сопоставление с величинами энергии активации вязкого течения растворов полимеров показывает, что вязкость растворов полимеров не так сильно падает при нагревании, как вязкость мицеллярных растворов. Это можно объяснить тем, что полимерные цепи, образованные прочными ковалентными связями, не разрушаются

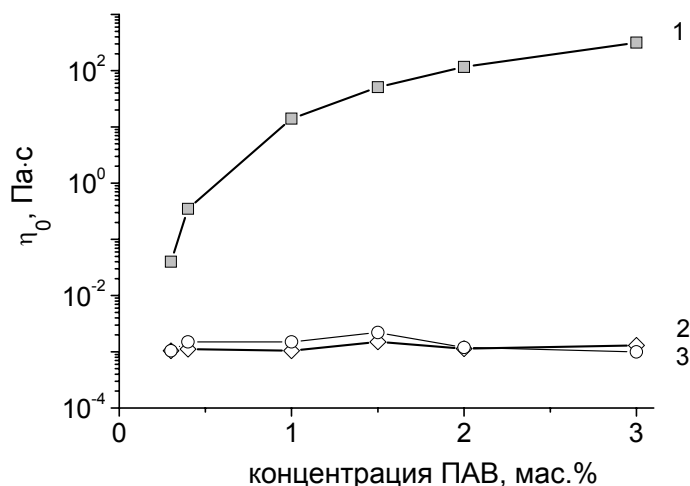


**Рис.5.** Температурная зависимость модуля накоплений  $G'$  и модуля потерь  $G''$  для раствора олеата калия концентрации 3 мас.%. Растворитель: водный раствор КСl концентрации 6 мас.%.

при повышении температуры в то время, как это происходит с более лабильными мицеллярными цепями. Действительно, из анализа реологических данных для растворов олеата калия было определено, что при нагревании от 20 до 35<sup>0</sup>С контурная длина мицелл становится в два раза короче.

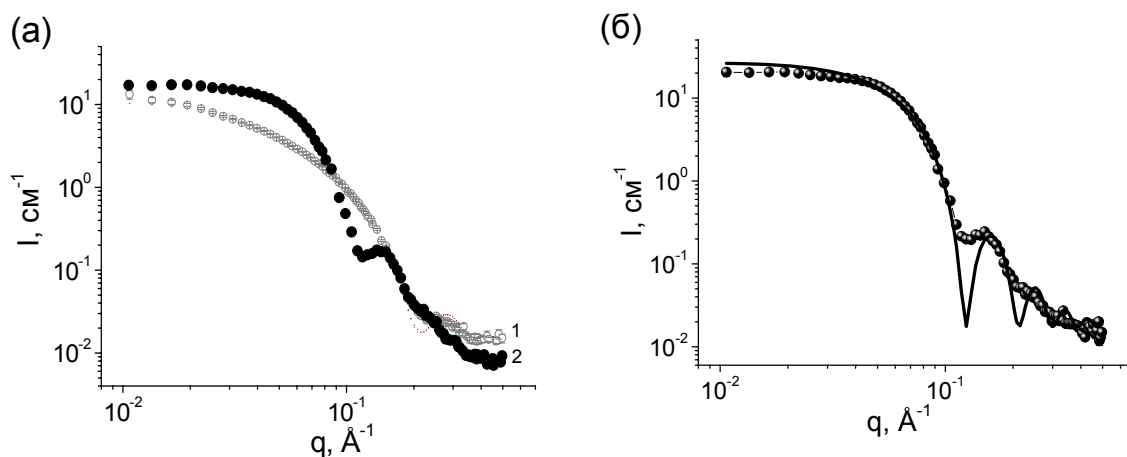
Таким образом, вязкость растворов олеата калия существенно падает при нагревании, поскольку уменьшается средняя длина мицеллярных цепей. Более того, если нагреть растворы ПАВ до более высоких температур (до 60 - 80<sup>0</sup>С), то мицеллы станут настолько короткими, что не будут образовывать сетку, и раствор потеряет упругие свойства.

**Влияние углеводорода.** Известно, что молекулы углеводорода способны сольбилизоваться в гидрофобных ядрах мицелл ПАВ, что может приводить к изменению формы мицелл. Влияние углеводорода на свойства растворов ПАВ изучали следующим образом: к 3 мл полуразбавленного раствора ПАВ добавляли 1-2 мл углеводорода и перемешивали. После установления равновесия в растворе образуются две фазы: в верхней фазе находится углеводород; в нижней фазе – водный раствор ПАВ, насыщенный углеводородом. Затем отбирали водную фазу и исследовали ее свойства. Показано, что добавление углеводорода в полуразбавленный раствор олеата калия приводит к падению вязкости на 4-5 порядков вне зависимости от типа углеводорода (н-додекан, н-гептан) (рис.6).



**Рис.6.** Концентрационные зависимости вязкости  $\eta_0$  растворов олеата калия до (1) и после добавления избытка *n*-додекана (2) и *n*-гептана (3) при 20<sup>0</sup>С. Растворитель: водный раствор КСl концентрации 6 мас.%.

Восприимчивость к углеводороду исключительно высокая: после добавления углеводорода гелеподобный раствор превращается в жидкий раствор с вязкостью порядка вязкости воды (рис.4а). Чтобы объяснить столь значительный эффект, изменение структуры растворов олеата калия было изучено методом МУРН. Показано, что добавление избытка углеводорода в полуразбавленный раствор ПАВ существенно изменяет форму кривой рассеяния (рис.7а).

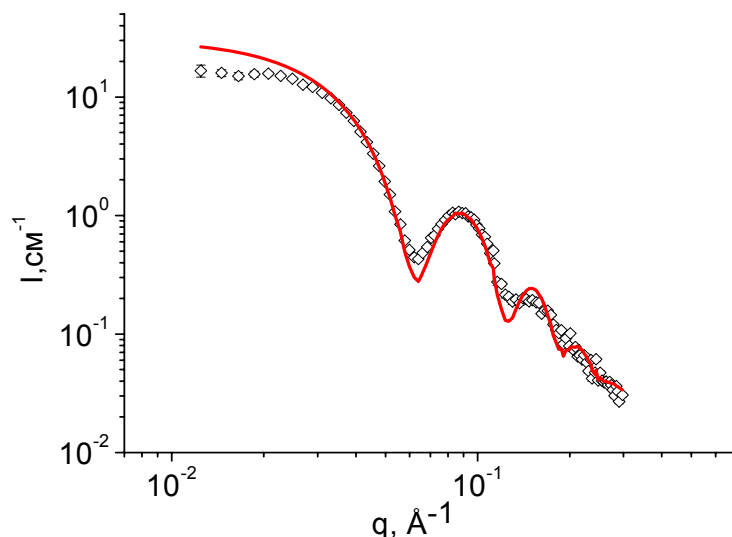


**Рис.7. (а)** Кривые рассеяния для растворов олеата калия концентрации 3 мас.% до (1) и после добавления избытка *n*-додекана (2). **(б)** Кривая рассеяния для раствора олеата калия концентрации 3 мас.% после добавления избытка *n*-додекана и ее аппроксимация форм-фактором шара с радиусом 41 Å. Растворитель: раствор КСl концентрации 6 мас.% в дейтерированной воде.

Если без углеводорода кривая рассеяния имеет форму, характерную для цилиндрических мицелл, то после добавления углеводорода экспериментальная зависимость хорошо описывается форм-фактором шара, причем радиус шара равен 41 Å (рис.7б), что вдвое превышает длину молекулы олеата калия.

Можно было предположить, что шарообразные объекты представляют собой капли углеводорода, окруженные молекулами олеата калия, т.е. капли микроэмульсии, стабилизированные ПАВ (рис.4б). Поскольку плотность рассеяния олеата калия близка к плотности рассеяния молекул углеводорода, то капля микроэмульсии рассеивает как однородный шар. Чтобы подтвердить наличие молекул углеводорода в центре шара, в качестве солюбилизата использовали дейтерированный углеводород. Плотность рассеяния дейтерированного углеводорода существенно отличается от молекул ПАВ, поэтому капля микроэмульсии должна рассеивать как сферический слой. Полученные результаты представлены на рис.8.

Видно, что кривая рассеяния хорошо аппроксимируется форм-фактором сферического слоя толщиной 18.5 Å. Толщина слоя близка к длине молекулы олеата калия (19.5 Å). Этот результат указывает на то, что капля углеводорода окружена слоем молекул ПАВ (рис.4б).



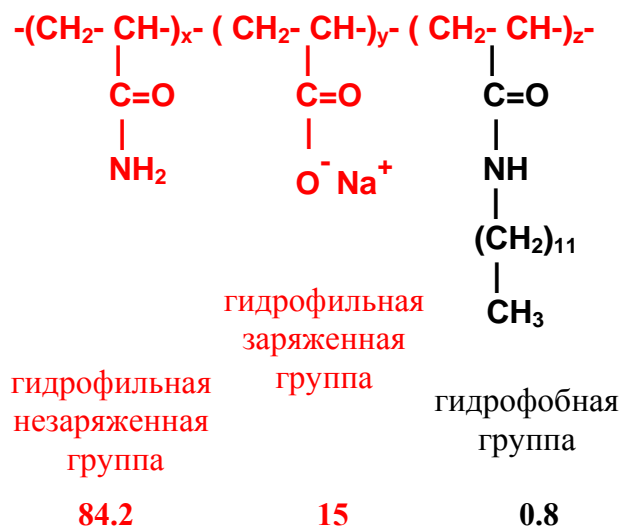
**Рис.8.** Кривая рассеяния для раствора олеата калия концентрации 3 мас.% после добавления избытка дейтерированного циклогексана при 20<sup>0</sup>С и ее аппроксимация форм-фактором сферического слоя с толщиной 18.5 Å. Растворитель: раствор KCl концентрации 6 мас.% в дейтерированной воде.

Таким образом, добавление углеводорода в полуразбавленный раствор олеата калия вызывает разрушение цилиндрических мицелл и образование капель микроэмульсии.

Итак, в первой части работы было показано, что молекулы олеата калия образуют мицеллярные цепи микронного размера, которые, переплетаясь, придают растворам вязкоупругие свойства. Нагревание растворов приводит к падению вязкости, одной из причин которого является уменьшение средней длины мицелл. Растворы олеата калия восприимчивы к добавлению углеводов. Солюбилизация углеводорода мицеллами ПАВ приводит к тому, что гелеподобный раствор теряет вязкоупругие свойства и становится ньютоновской жидкостью с вязкостью, близкой вязкости воды. Эффект вызван разрушением мицеллярных цепей и образованием капель микроэмульсии углеводорода в воде, стабилизированных ПАВ.

## II. Вязкоупругие растворы олеата калия и модифицированного полиакриламида

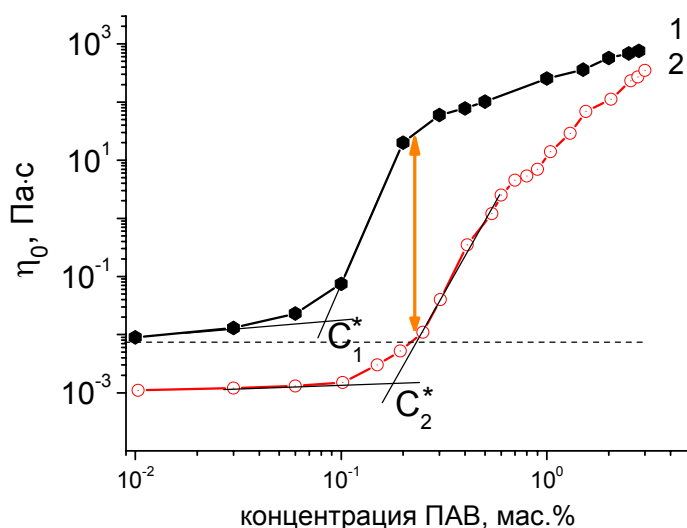
Целью **второй части** работы было исследование вязкоупругих свойств растворов олеата калия и гидрофобно модифицированного полиакриламида (ГМ ПАА). Химическая структура полимера представлена на рис.9. Видно, что полимер состоит из трех типов звеньев: незаряженных гидрофильных звеньев акриламида, заряженных гидрофильных звеньев акрилата натрия и небольшого числа (0.8 мол.%) гидрофобных звеньев н-додецилакриламида. Полимер растворим в воде, а, благодаря боковым гидрофобным н-алькильным звеньям, может взаимодействовать с мицеллами ПАВ.



**Рис.9.** Химическое строение ГМ ПАА. Цифрами отмечено содержание данного типа звеньев в мол. %.

**Влияние концентрации ПАВ.** При исследовании растворов ПАВ/полимер концентрация ГМ ПАА была фиксирована: 0.5 мас.%. Эта концентрация близка к концентрации перекрывания клубков полимера. На рис.10 представлены зависимости вязкости растворов олеата калия и растворов олеат калия/полимер от концентрации ПАВ. Видно, что добавление полимера приводит к уменьшению концентрации перехода к полуразбавленным растворам ( $C_1^* < C_2^*$ ). В то же время вязкости полуразбавленных растворов возрастают на 2-3 порядка по сравнению с растворами в отсутствие полимера.

Такой результат влияния полимера на вязкоупругие растворы ПАВ нетривиален и выделяется из литературных данных. В литературе показано, что добавление полимеров полиэтиленгликоля (ПЭГ) и полипропиленгликоля (ППГ) в водный раствор олеата калия приводит к разрушению мицеллярной сетки. Аналогичный эффект наблюдали для катионного ПАВ салицилата цетилтриметиламмония при взаимодействии с полимерами поливинилметиловым эфиром и ППГ. Такое поведение объясняли следующим образом: когда полимер содержит гидрофобные группы в каждом звене, полимерная цепь адсорбируется на поверхности мицелл, уменьшая невыгодный контакт воды и гидрофобных групп ПАВ, что вызовет переход от цилиндрических мицелл к сферическим.



**Рис.10.** Зависимость вязкости  $\eta_0$  растворов олеата калия в присутствии ГМ ПАА концентрации 0.5 мас.% (1) и без него (2) от концентрации ПАВ. Штриховой линией отмечена вязкость  $\eta_0$  раствора ГМ ПАА концентрации 0.5 мас.%. Растворитель: водный раствор KCl концентрации 6 мас.%.

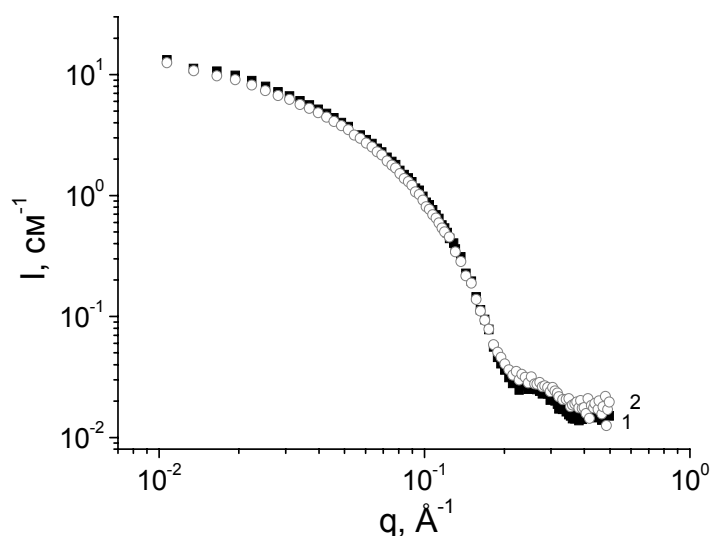


Полимер, использованный в данной работе, содержит лишь небольшое число гидрофобных звеньев, посредством которых он контактирует с мицеллами, гидрофильная же часть полимера будет располагаться в растворе, следовательно, можно было ожидать, что добавление такого полимера не будет разрушать цилиндрические мицеллы ПАВ.

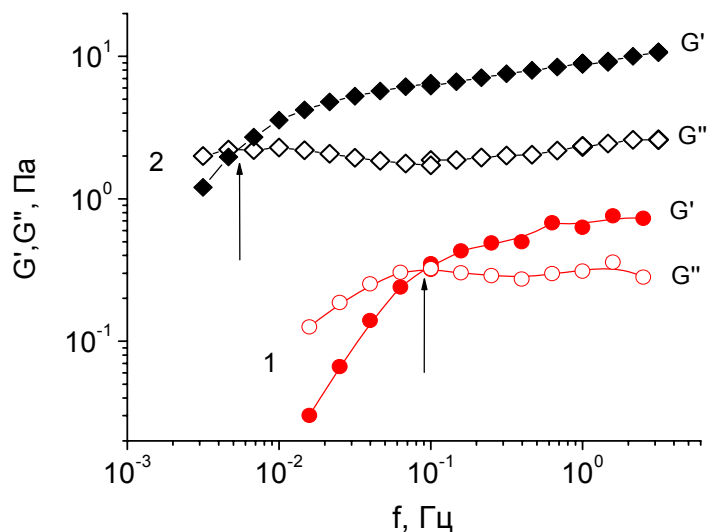
Методом МУРН было изучено влияние полимера на форму мицелл ПАВ. Показано, что ГМ ПАА не влияет на интенсивность рассеяния во всем диапазоне векторов  $q$  (рис.11), что свидетельствует о том, что форма мицеллярных цепей олеата калия остается неизменной.

Полимерные цепи увеличивают не только вязкость, но и упругий отклик растворов. На рис.12 представлен эффект полимера на частотные зависимости модуля накоплений  $G'$  и модуля потерь  $G''$ . Видно, что в результате добавления полимера модуль накоплений  $G'$  увеличивается более чем на порядок. В то же время увеличивается область гелеподобного состояния образца, в которой модуль накоплений  $G'$  выше модуля потерь  $G''$ , т.е. преобладает упругий отклик. Добавление полимера влияет также на характер релаксационных процессов в растворе.

Если раствор ПАВ в области «живущих» цепей имеет одно время релаксации, то раствор ПАВ/полимер уже характеризуется целым спектром времен релаксации,



**Рис.11.** Кривые рассеяния для раствора олеата калия концентрации 3 мас.% в отсутствие полимера (1) и в присутствии 0.5 мас.% ГМ ПАА (2) при 20<sup>0</sup>С. Растворитель: раствор KCl концентрации 6 мас.% в дейтерированной воде.



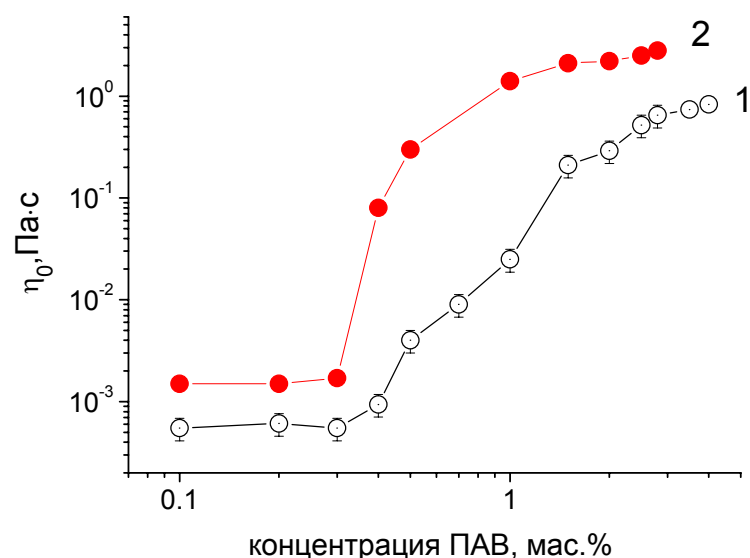
**Рис.12.** Частотные зависимости модуля накоплений  $G'$  и модуля потерь  $G''$  0.5 мас.%-ного раствора олеата калия до (1) и после (2) добавления 0.5 мас.% ГМ ПАА. Растворитель: водный раствор KCl концентрации 6 мас.%.

о чем свидетельствует существенное отклонение зависимости  $G''$  от  $G'$  от полуокружности.

Таким образом, добавление ГМ ПАА в растворы мицеллярных цепей олеата калия приводит к увеличению вязкого и упругого отклика на несколько порядков, поскольку цепи полимера встраиваются в сетку цилиндрических мицелл ПАВ, не нарушая их формы.

**Влияние температуры.** На рис.13 представлены вязкости растворов олеата калия в отсутствие и в присутствии ГМ ПАА при 60<sup>0</sup>С. Видно, что и при высокой температуре введение полимера позволяет увеличить вязкость растворов ПАВ. В области концентраций ПАВ 0.4÷1 мас.% эффект достигает двух порядков.

Кроме того, из анализа зависимости вязкости от температуры была определена энергия активации вязкого течения  $E_a$  раствора олеата калия концентрации 1 мас.%, содержащего 0.5 мас.% ГМ ПАА. Она составила 104 кДж/моль. Для раствора «чистого» олеата калия той же концентрации  $E_a$  составила 125 кДж/моль. Следовательно, добавление ГМ ПАА приводит к уменьшению энергии активации  $E_a$  вязкого течения, что указывает на то, что вязкость растворов, содержащих полимер, при нагревании падает медленнее. Это можно объяснить тем, что длина цепей полимера не изменяется при нагревании в отличие от длины мицелл ПАВ.



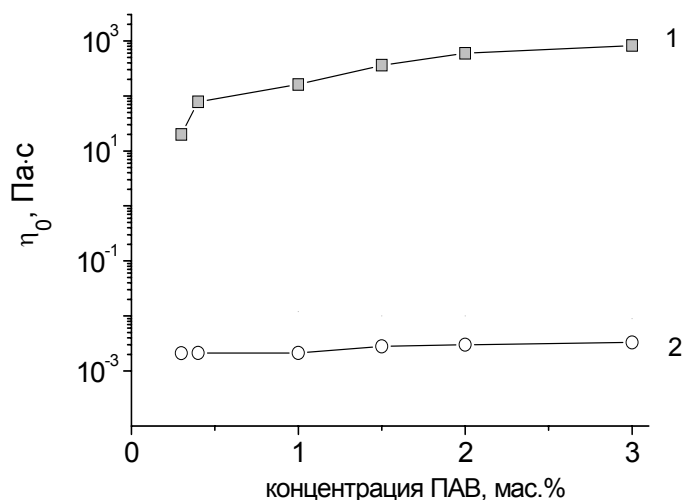
**Рис.13.** Зависимость вязкости  $\eta_0$  растворов олеата калия от концентрации ПАВ в отсутствие (1) и в присутствии 0.5 мас.% ГМ ПАА (2) при  $60^\circ\text{C}$ . Растворитель: водный раствор KCl концентрации 6 мас.%.

Изменение частотных зависимостей модуля накоплений  $G'$  и модуля потерь  $G''$  при нагревании для растворов ПАВ/полимер аналогично изменению для растворов ПАВ: уменьшается область гелеподобного состояния образца, в то время как модуль накоплений сохраняет постоянное значение в области высоких частот. В результате получаем, что модуль упругости для раствора ПАВ/полимер выше, чем для раствора ПАВ и при повышенных температурах.

Таким образом, сетка, в которой одна часть субцепей образована мицеллярными цепями ПАВ, а другая часть – цепями полимера, имеет более высокую вязкость и модуль упругости при повышенных температурах, чем сетка мицелл ПАВ. Следовательно, добавление ГМ ПАА в раствор олеата калия увеличивает диапазон температур, при которых растворы могут быть использованы как загустители.

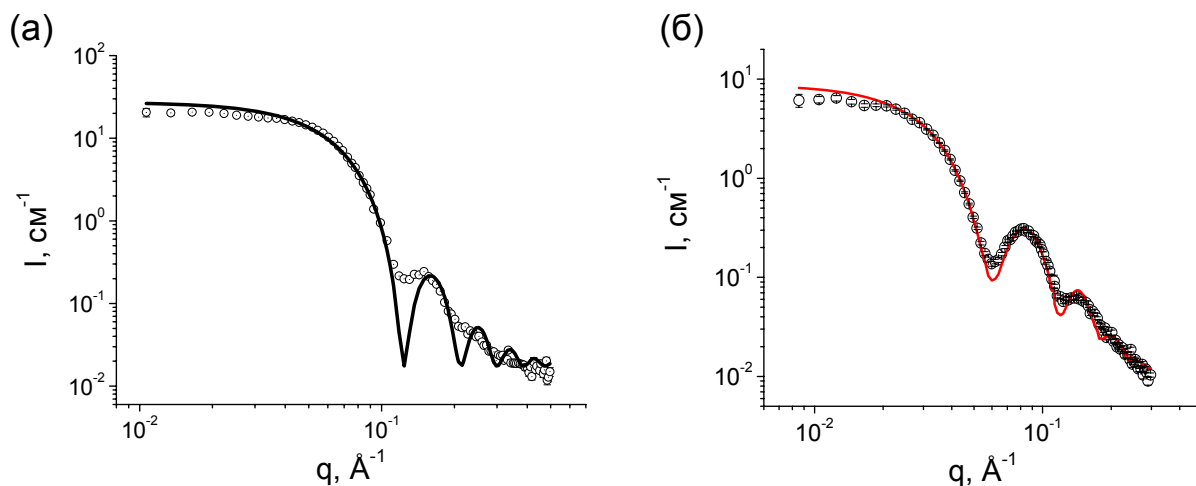
**Влияние углеводорода.** Представляло интерес выяснить, сохраняется ли восприимчивость вязкоупругих растворов олеата калия к углеводородам после добавления ГМ ПАА. Из рис.14 видно, что солюбилизация углеводорода в полуразбавленных растворах ПАВ/полимер приводит к падению вязкости на 5-6 порядков до значений близких к вязкости воды.

Было сделано предположение о том, что при добавлении углеводорода сетка зацеплений разрушается, поскольку разрушаются мицеллярные цепи ПАВ, солюбилизирующие углеводород.



**Рис.14.** Зависимость вязкости  $\eta_0$  растворов олеата калия, содержащих 0.5 мас.% ГМ ПАА до (1) и после добавления избытка *n*-додекана (2). Растворитель: водный раствор KCl концентрации 6 мас.%.

Методом МУРН было исследовано изменение формы мицелл олеата калия при добавлении углеводорода в раствор. Из рис.15а видно, что кривая рассеяния для раствора ПАВ/полимер, солюбилизировавшего углеводород, хорошо аппроксимируется форм-фактором шара. Его радиус, равный 39 Å, в два раза превосходит длину молекулы олеата калия (19.5 Å).



**Рис.15. (а)** Кривая рассеяния для раствора олеата калия концентрации 3 мас.%, содержащего 0.5 мас.% ГМ ПАА после добавления избытка *n*-додекана и ее аппроксимация форм-фактором шара с радиусом 39 Å. **(б)** Кривая рассеяния для раствора олеата калия концентрации 3 мас.%, содержащего 0.5 мас.% ГМ ПАА, после добавления избытка дейтерированного циклогексана и ее аппроксимация форм-фактором сферического слоя с толщиной 18 Å. Растворитель: раствор KCl концентрации 6 мас.% в дейтерированной воде.

По аналогии с растворами «чистого» олеата калия для исследования внутренней структуры шара в качестве солюбилизата использовали дейтерированный углеводород. Его плотность рассеяния существенно отлична от молекул ПАВ и на экспериментальной кривой получим рассеяние только от молекул ПАВ. Из рис.15б видно, что экспериментальная кривая для растворов ПАВ/полимер после добавления дейтерированного углеводорода хорошо аппроксимируется форм-фактором сферического слоя толщиной 18 Å. Толщина слоя близка к длине молекулы олеата калия (19.5 Å). Этот результат указывает на то, что капля углеводорода окружена слоем молекул ПАВ (рис.4б).

Таким образом, показано, что в полуразбавленных растворах олеата калия, содержащих ГМ ПАА, в результате солюбилизации углеводорода мицеллами ПАВ образуются капли микроэмульсии. Этот процесс сопровождается разрушением мицеллярных цепей ПАВ, а вследствие этого и всей сетки зацеплений мицелл ПАВ и цепей полимера. Следовательно, растворы олеата калия после добавления ГМ ПАА сохраняют восприимчивость к углеводородам.

Итак, во второй части работы показано, что цепи модифицированного полиакриламида встраиваются в сетку мицеллярных цепей олеата калия, не нарушая их формы, и повышают вязкость и упругость растворов. Такие растворы восприимчивы к углеводородам и обладают высокими вязкостями даже при повышенной температуре.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что вязкость водных растворов олеата калия может достигать 500 Па·с, что в 500 000 раз превосходит вязкость воды. Высокая вязкость обусловлена образованием сетки зацеплений цилиндрических мицелл микронной длины.
2. Впервые для анионного ПАВ в полуразбавленных растворах экспериментально обнаружено существование двух реологических режимов, один из которых соответствует коротким «неразрывным» цепям, а другой – длинным «живущим» цепям, многократно разрывающимся и рекомбинирующим в процессе рептации.
3. Впервые показано, что добавление углеводорода вызывает уменьшение вязкости полуразбавленных растворов олеата калия на 5 порядков в результате разрушения цилиндрических мицелл и образования капель микроэмульсии углеводорода в воде, стабилизированных ПАВ.
4. Впервые для вязкоупругих растворов анионного ПАВ обнаружено, что добавление небольшого количества ассоциирующего полимера приводит к увеличению вязкости и модуля упругости системы на порядки, как при комнатной, так и при повышенной температуре, не нарушая при этом формы цилиндрических мицелл ПАВ. Это происходит в результате образования единой сетки зацеплений мицелл ПАВ и цепей полимера.
5. Впервые экспериментально обнаружено, что добавление углеводорода в полуразбавленный раствор олеата калия, содержащий модифицированный полиакриламид, уменьшает вязкость на 5 порядков. Это происходит в результате разрушения цилиндрических мицелл ПАВ, а вследствие этого и всей сетки зацеплений в системе.

### Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Молчанов В.С., Шашкина Ю.А., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. «Вязкоупругие свойства водных растворов анионного поверхностно-активного вещества – олеата калия». Коллоидный журнал, 2005, т.67, №5, с.668-671.
2. Molchanov V.S., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Kovalev Y.S., Kuklin A.I. «Self-assembled networks highly responsive to hydrocarbons». Langmuir, 2007, v.23, №1, pp.105-111.
3. Молчанов В.С. «Вязкоупругие свойства анионного ПАВ в солевых растворах». Тезисы конференции студентов и аспирантов в рамках УНЦ, г. Солнечногорск, 16-17 сентября 2004, с.44.
4. Молчанов В.С. «Вязкоупругие свойства водных растворов анионного ПАВ – олеата калия». Тезисы XII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2005», Москва, 13-16 апреля 2005, т.2, с.68.
5. Молчанов В.С. «Восприимчивые физические гели гидрофобно модифицированного полиакриламида с вязкоупругим ПАВ». Тезисы Малого Полимерного конгресса, Москва, 29 ноября - 1 декабря 2005, с.108.
6. Молчанов В.С. «Восприимчивые полимерные системы на основе ассоциирующего полимера и вязкоупругого поверхностно-активного вещества». Тезисы XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2006», Москва, 12-15 апреля 2006, т.2, с.132.
7. Philippova O.E., Shashkina J.A., Molchanov V.S., Khokhlov A.R. «Polymer-induced enhancement of rheological properties of aqueous solutions of viscoelastic surfactants». Abstracts of World Polymer Congress Macro 2006, Rio de Janeiro, Brazil, July 16-21, 2006, p.179.
8. Philippova O.E., Molchanov V.S., Shashkina J.A., Khokhlov A.R. «Responsive physical gels of hydrophobically associating polymer». Abstracts of Polymer Networks Group conference «Functional and biological gels and networks: theory and experiment», Sheffield, UK, September 3-7, 2006, M5.

9. Молчанов В.С., Филиппова О.Е., Ковалев Ю.С., Куклин А.И., Хохлов А.Р. «Изменение формы мицелл в растворах олеата калия и его комплексов с гидрофобно модифицированным полиакриламидом при добавлении н-алканов». Тезисы четвертой Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку», Москва, 29 января - 2 февраля 2007, т.3, с.179.
10. Филиппова О.Е., Молчанов В.С., Шашкина Ю.А., Хохлов А.Р. «Самособирающиеся сетки на основе ассоциирующих полимеров и вязкоупругих поверхностно-активных веществ». Тезисы четвертой Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку», Москва, 29 января - 2 февраля 2007, т.3, с.109.
11. Молчанов В.С., Филиппова О.Е., Ковалев Ю.С., Куклин А.И., Хохлов А.Р. «Переход цилиндр-сфера в мицеллах олеата калия и в их комплексах с ассоциирующим полимером при добавлении н-алканов». Тезисы XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2007», секция «Химия», Москва, 11-14 апреля 2007, с.149.
12. Молчанов В.С., Филиппова О.Е., Ковалев Ю.С., Куклин А.И., Хохлов А.Р. «Исследование восприимчивости растворов олеата калия и его комплекса с ассоциирующим полимером к добавлению н-алканов». Тезисы третьей Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 17-19 апреля 2007, с.225.
13. Philippova O.E., Molchanov V.S., Shashkina J.A., Khokhlov A.R. «Self-assembled networks formed by micellar and polymer chains». Abstracts of European Polymer Congress 2007, Ljubljana, Slovenia, July 1-6, 2007, p.117.
14. Philippova O.E., Molchanov V.S., Shashkina J.A., Khokhlov A.R. «Smart polymeric systems designed for industrial application». Abstract of Taiwan-Russia Joint Symposium “Soft materials: physics, chemistry and applications”, Chutung, Hsin-Chu, Taiwan, November 12-13, 2007, pp.95-97.
15. Молчанов В.С., Ковалев Ю.С., Куклин А.И., Филиппова О.Е. «Влияние концентрации ПАВ и добавок углеводорода на структуру мицелл олеата калия». Тезисы XV Международной конференции студентов, аспирантов и



молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2008», секция «Химия», Москва, 8-11 апреля 2008, с.165.

16. Молчанов В.С., Шibaев А.В., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. ««Живущие» мицеллярные цепи в растворах анионного поверхностно-активного вещества – олеата калия». Тезисы четвертой Санкт-Петербургской конференции молодых учёных с международным участием «Современные проблемы полимерной науки», Санкт-Петербург, 15-17 апреля 2008, с.26.
17. Молчанов В.С., Ковалев Ю.С., Куклин А.И., Филиппова О.Е. «Изменение формы мицелл олеата калия в растворах ПАВ/полимер». Тезисы шестого Международного симпозиума «Молекулярный порядок и мобильность в полимерных системах», Санкт-Петербург, 2-6 июня 2008, с.259.
18. Молчанов В.С., Шibaев А.В., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. «Реологические исследования червеобразных мицелл анионного ПАВ – олеата калия». Тезисы третьей Международной конференции по коллоидной химии и физико-механике, посвященной двухсотлетию открытия электрокинетических явлений Ф.Ф.Рейсом, Москва, 24-28 июня 2008, с.48.
19. Molchanov V.S., Philippova O.E. «Polymer-surfactant networks highly responsive to hydrocarbons». Abstracts of 19<sup>th</sup> Polymer Network Group Meeting PNG2008 “Polymer networks: chemistry, physics, biology and applications”, Larnaca, Cyprus, June 22-26, 2008, p.159.
20. Philippova O., Molchanov V., Barabanova A., Grinberg V., Grinberg N., Khokhlov A.R. «Responsive gels and their applications». Abstracts of 3<sup>rd</sup> International Symposium on Molecular Materials MOLMAT 2008 “Chemistry, solid state physics, theory, nanotechnology. From molecule to molecular device”, Toulouse, France, July 8-11, 2008, p.116.
21. Molchanov V.S., Kovalev Yu.S., Kuklin A.I., Philippova O.E. «The responsive networks based on polymer-surfactant complex». Abstracts of VI Open Ukrainian Conference of Young Scientists of Polymer Science «VMS-2008», Kyiv, Ukraine, September 30 - October 3, 2008, p.58.

**ООП Физ. ф-та МГУ.**