

УДК 541.64:532.135

## ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА КАТИОННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА И ЕГО СМЕСИ С ГИДРОФОБНО МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПОЛИАКРИЛАМИДОМ<sup>1</sup>

© 2005 г. Ю. А. Шашкина\*, О. Е. Филиппова\*, В. А. Смирнов\*,  
И. В. Благодатских\*\*, Н. А. Чурочкина\*\*, А. Р. Хохлов\*, \*\*

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Физический факультет 119992 Москва, Ленинские горы

\*\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 21.12.2004 г.

Принята в печать 16.05.2005 г.

Исследованы реологические свойства водных растворов кационного ПАВ хлорида эмуцил-бис-(гидроксиэтил)метиламмония и его смеси с гидрофобно модифицированным полиакриламидом в присутствии низкомолекулярной соли KCl и изопропанола. Определена критическая концентрация мицеллообразования ПАВ методом флуоресцентной спектроскопии. Обнаружено два участка на концентрационной зависимости вязкости полуразбавленных растворов ПАВ в двойных логарифмических координатах, характеризующиеся двумя разными наклонами (6.0 и 3.5). Показано, что больший наклон соответствует режиму коротких "неразрывающихся" цилиндрических мицелл ПАВ, для которых время жизни превышает время рептации, а меньший наклон отвечает режиму длинных "живущих" мицеллярных цепей ПАВ, многократно распадающихся в процессе рептации. Обнаружено, что добавление ассоциирующего полимера на основе полиакриламида к солевому раствору ПАВ приводит к возрастанию вязкости системы на 1–3 порядка, а также к повышению устойчивости системы к нагреванию.

### ВВЕДЕНИЕ

Амфи菲尔ные молекулы ПАВ в водной среде могут образовывать длинные гибкие цилиндрические мицеллы, которые способны переплетаться между собой с образованием физической сетки аналогично цепям в полуразбавленных растворах полимеров, придавая растворам ПАВ вязкоупругие свойства [1–5]. Однако в отличие от обычных полимерных цепей мицеллярные цепи ПАВ могут обратимо разрушаться и восстанавливаться, благодаря чему их называют "живущими" полимерами [5, 6].

Как и полимеры, ПАВ часто используют в качестве загустителей водных систем. В частности, ПАВ входят в состав жидкостей для гидроразрыва, применяемых в нефтедобывающей промыш-

ленности для создания и заполнения трещин в нефтеносном слое [7]. Технология гидроразрыва позволяет существенно повысить скорость добычи нефти из скважины. Жидкости для гидроразрыва представляют собой суспензию песка или керамических частиц в высоковязкой среде, обладающей высокой проницаемостью по отношению к нефти.

В последние годы для создания высоковязкой среды разработана смесь "Клиафрак", содержащая 75% кационного ПАВ хлорида эмуцил-бис-(гидроксиэтил)метиламмония (ЭГАХ) и 25% изопропанола [8]. Перспективность использования данной смеси связана с ее нетоксичностью (ЭГАХ выделяют из рапсового масла), а также со способностью физического геля на основе ЭГАХ легко разрушаться при контакте с углеводородом в результате перехода цилиндрических мицелл ПАВ в сферические. При этом образуется маловязкий раствор, который легко вымывается нефтью из упаковки керамических частиц [7].

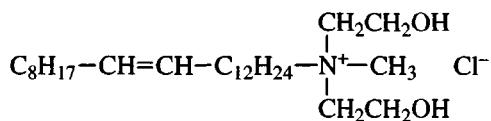
<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32865-а) и фонда CRDF (код проекта RP0-1301).

E-mail: shashkina@polly.phys.msu.ru (Шашкина Юлия Александровна).

Существенным недостатком физических гелей на основе ЭГАХ является то, что их реологические характеристики сильно ухудшаются при повышенных температурах (до 80°C), имеющих место в скважинах [9]. Можно ожидать, что добавление ассоциирующего полимера к ПАВ позволит получить физический гель, более устойчивый к высоким температурам, поскольку полимерные цепи в отличие от мицеллярных цепей ЭГАХ не разрушаются при нагревании до 80°C. Таким образом, цель настоящей работы – сравнительное исследование реологических свойств вязкоупругого ЭГАХ и его смеси с гидрофобно модифицированным полиакриламидом (ПАА).

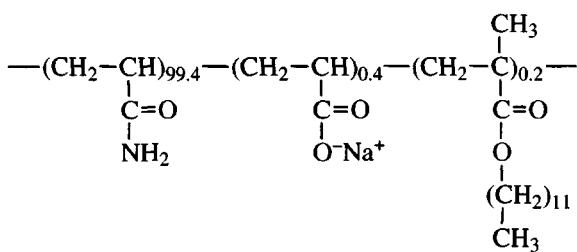
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Смесь “Клиафрак” фирмы “Schlumberger”, содержащую 75% ЭГАХ и 25% изопропанола, использовали без дополнительной очистки. Ниже представлено химическое строение ЭГАХ.



В качестве соли применяли хлорид калия фирмы “Helicon” (х.ч., >99.8%) без предварительной очистки.

Образец гидрофобно модифицированного ПАА формулы



синтезировали с помощью мицеллярной радикальной сополимеризации акриламида, *n*-доцептилметакрилата (0.2 мол. %) и акрилата натрия (0.4 мол. %) в водной среде по методике [10].

ММ полученного полимера определяли с помощью ГПХ в смешанном растворителе, содержащем 70 об. % 0.1 М раствора  $\text{NaNO}_3$  в воде и 30 об. % ацетонитрила, используя в качестве стандарта сульфированный полистирол. Она составляла  $8 \times 10^5$ .

Концентрацию перекрывания полимерных клубков  $c^*$  гидрофобно модифицированного ПАА оценивали по формуле  $c^* \approx 1/[\eta]$ , где  $[\eta] = 9.33 \times 10^{-3} M^{0.75}$  [11]. Показано, что величина  $c^* = 0.4$  мас. %.

В качестве флуоресцентного зонда применяли пирен, дважды перекристаллизованный путем осаждения из этанола в воду. Растворителем для ПАВ и смеси ПАВ–полимер служила деионизованная вода, полученная очисткой дистиллированной воды на установке Milli-Q фирмы “Millipore Waters”, для флуоресцентного зонда – дважды перегнанный ректифицированный этанол фирмы “Aldrich” (США).

Для определения критической концентрации мицеллообразования ПАВ в воде готовили серию водных растворов ЭГАХ ( $c = 3.46 \times 10^{-5}$ –0.36 мас. %) путем разбавления исходного водного раствора ПАВ с концентрацией 4 мас. %. Концентрацию ПАВ рассчитывали с учетом содержания изопропанола. К 3 мл каждого водного раствора ПАВ добавляли 0.01 мл раствора пирена в этаноле с концентрацией  $2.4 \times 10^{-4}$  моль/л. Таким образом, концентрация пирена в водных растворах ПАВ была постоянной и составляла  $8.0 \times 10^{-7}$  моль/л. Затем образцы оставляли на 3 суток при 20°C до проведения измерений. Аналогичным способом готовили водные растворы ПАВ в присутствии 3 мас. % KCl.

Для исследования реологических свойств готовили серию водных растворов ПАВ ( $c = 0.02$ –3 мас. %) и его смеси с ассоциирующим полимером путем смешения исходных водных растворов ПАВ, полимера и соли с известными концентрациями. Концентрация полимера была постоянной (0.5 мас. %), а концентрация ПАВ изменялась. Образцы энергично встряхивали в течение 1 мин до исчезновения неоднородностей и затем выдерживали 2 дня (в случае образцов ПАВ) и 7 дней (в случае смесей ПАВ–полимер) при комнатной температуре.

Реологические измерения выполняли на ротационном реометре “Haake Rheostress RS 150L” (Германия) с помощью измерительной ячейки конус–плоскость (диаметр 35 мм, угол конуса 2°). Все образцы термостатировали в течение 15 мин перед проведением измерений.

Для характеристики вязкости образцов использовали ньютоновскую вязкость при малых скоростях сдвига  $\eta_0$ . При больших концентрациях образцов  $\eta_0$  оценивали по значению модуля комплексной вязкости  $|\eta^*|$  на плато графика зависимости  $|\eta^*|$  от частоты приложенного напряжения  $f$  при  $f \rightarrow 0$ . Время релаксации  $\tau$  вычисляли по формуле  $\tau = 2\pi/f$ , где  $f$  – частота пересечения частотных зависимостей упругой  $G'$  и вязкой  $G''$  составляющих комплексного динамического модуля упругости  $G^*$ .

Флуоресцентные спектральные исследования образцов, содержащих пирен в качестве зонда, проводили на спектрофлуориметре “Hitachi MPF-4” (Япония) при 20°C. Длина волны возбуждения составляла 338 нм. Спектральная ширина щелей монохроматоров в канале возбуждения 4 нм, а в канале регистрации – 1.5 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Определение критической концентрации мицеллообразования*

Критическую концентрацию мицеллообразования ЭГАХ в водном растворе определяли методом флуоресцентного зонда. Известно, что отношение интенсивностей первой (372 нм) и третьей (384 нм) полос  $I_1/I_3$  (так называемый “параметр полярности”) в спектре флуоресценции пирена чрезвычайно чувствительно к диэлектрической проницаемости среды в микроокружении зонда [12]. Например, в полярной среде (в воде)  $I_1/I_3 = 2$ , а в неполярной среде (в гексане) – 0.6. Если в полярной среде присутствуют мицеллы ПАВ, то пирен, являясь сильно гидрофобным веществом, солюбилизируется в них; “параметр полярности” уменьшается с 2 (вода) до 1.2–1.4.

На рис. 1 приведены зависимости параметра полярности пирена  $I_1/I_3$  от концентрации водных растворов ЭГАХ в отсутствие (кривая 1) и в присутствии (кривая 2) низкомолекулярной соли KCl. Видно, что при низких концентрациях ЭГАХ параметр полярности пирена не меняется, оставаясь равным 2.05. Это указывает на то, что молекулы пирена в основном окружены водой. Затем в некотором диапазоне концентраций ПАВ параметр полярности пирена падает с 2.05 до 1.4, что свидетельствует об образовании мицелл ПАВ, солюбилизирующих пирен.

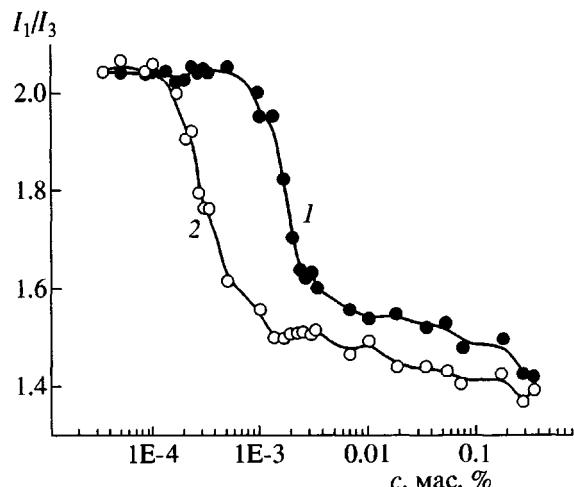


Рис. 1. Зависимость параметра полярности пирена  $I_1/I_3$  от концентрации водных растворов ЭГАХ в отсутствие (1) и в присутствии 3 мас. % KCl при 20°C (2).

Критическую концентрацию мицеллообразования ЭГАХ определяли как концентрацию, соответствующую точке перегиба зависимости параметра полярности пирена от его концентрации. Величина ККМ для ЭГАХ в бессолевом растворе (кривая 2) составляет  $17.2 \times 10^{-4}$  мас. %, а в солевом растворе (кривая 1) –  $3.8 \times 10^{-4}$  мас. %. Таким образом, в присутствии соли образование мицелл происходит при меньшей концентрации ПАВ. Подобное поведение характерно для всех ионогенных ПАВ и связано с тем, что соль экранирует электростатическое отталкивание заряженных групп молекул ПАВ и усиливает гидрофобные взаимодействия.

### *Реологические свойства растворов ПАВ*

**Влияние концентрации ПАВ.** На рис. 2 представлена концентрационная зависимость вязкости  $\eta_0$  водных растворов ЭГАХ в присутствии соли в двойных логарифмических координатах. Видно, что при  $c < c^*$  вязкость водных растворов ПАВ близка к вязкости воды. При  $c > c^*$  вязкость водных растворов ПАВ начинает резко возрастать. Это связывают [13, 14] с перекрыванием цилиндрических мицелл ПАВ, т.е. с переходом раствора ПАВ из разбавленного в полуразбавленный режим. Согласно данным, представленным на рис. 2, величина  $c^*$  составляет 0.1 мас. %.

В области полуразбавленных растворов можно выделить два участка I и II с разными наклона-

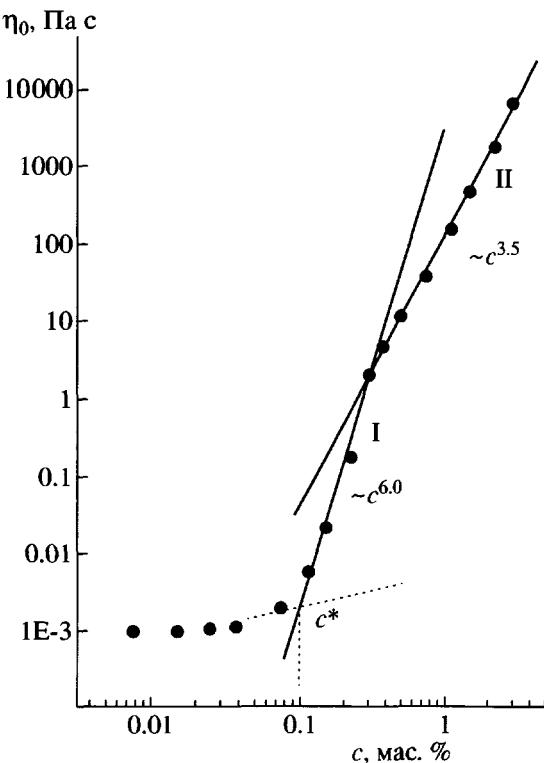


Рис. 2. Зависимость вязкости  $\eta_0$  от концентрации водных растворов ЭГАХ при 20°C. Растворитель 3 мас. % KCl в воде.

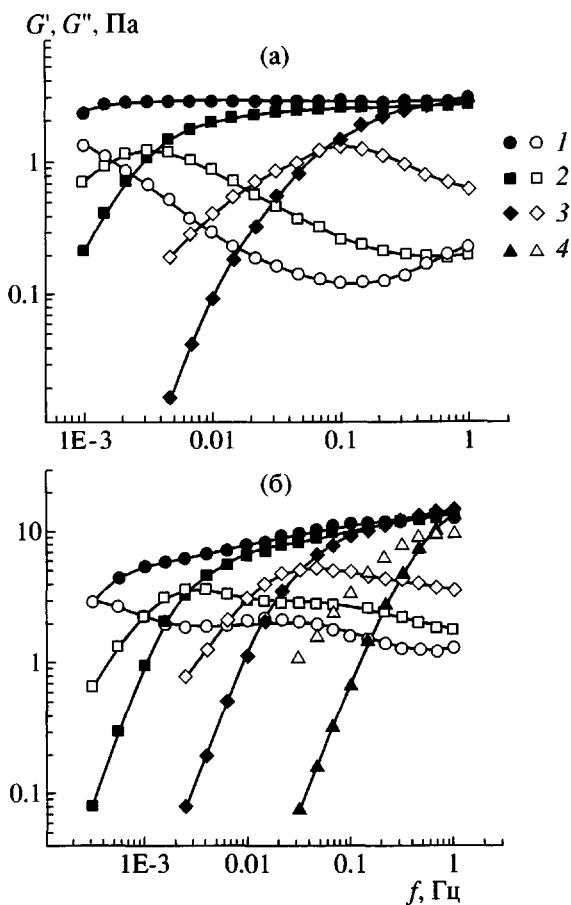
ми (рис. 2). На первом участке (в диапазоне концентраций ПАВ 0.1–0.3 мас. %) вязкость изменяется пропорционально концентрации ПАВ в степени 6.0. На втором участке, при концентрациях ПАВ выше 0.3 мас. %, вязкость изменяется пропорционально концентрации ПАВ в степени 3.5. Следует отметить, что до настоящего времени на концентрационных зависимостях вязкости полуразбавленных растворов ПАВ в двойных логарифмических координатах наблюдали лишь один участок с наклоном, равным 3.5. Он характерен для растворов ПАВ, содержащих длинные цилиндрические мицеллы, которые за характерное время рептации  $\tau_{\text{реп}}$  многократно обратимо разрушаются и восстанавливаются (т.е. время жизни этих мицелл  $\tau_x$  намного меньше, чем время рептации:  $\tau_x \ll \tau_{\text{реп}}$ ). В литературе такой случай описывается как случай “живущих” полимеров [6]. Динамика растворов “живущих” полимеров была детально теоретически изучена Cates с сотрудниками [5, 6].

В настоящей работе наряду с наклоном, равным 3.5, наблюдается также и наклон 6.0. Он близок к величине 5.7, теоретически предсказанной

для системы неразрывных цепей [15, 16]. В растворах ПАВ мицеллярные цепи можно рассматривать как неразрывные в том случае, если мицеллы за характерное время рептации  $\tau_{\text{реп}}$  не разрушаются (т.е. если время рептации намного меньше времени жизни мицеллы:  $\tau_{\text{реп}} \ll \tau_x$ ). В литературе такой случай описывается как случай “мертвых” полимеров [13]. Можно ожидать, что в области относительно низких концентраций ПАВ (0.1–0.3 мас. %) неразрывность мицелл ПАВ объясняется их небольшой длиной: чем меньше длина цепи, тем меньше вероятность ее разрыва. Таким образом, в полуразбавленных растворах ЭГАХ происходит переход из режима “мертвых” мицеллярных цепей в режим “живущих” мицеллярных цепей при увеличении концентрации ПАВ.

Наличие двух степенных зависимостей вязкости от концентрации ПАВ в области полуразбавленных растворов наблюдали в работе [16] для хлорида цетилtrimетиламмония в присутствии бензоата калия при 30°C. Однако полученные там значения показателей степеней существенно ниже (4.9 и 2.4), чем в настоящей работе. Таким образом, данная работа является одной из первых работ, в которых на концентрационной зависимости вязкости в области полуразбавленных растворов ПАВ обнаружили два разных наклона, хорошо согласующихся с теоретически предсказанными величинами.

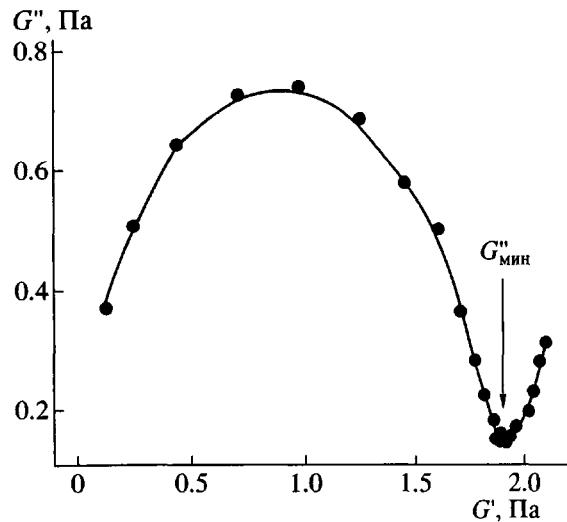
Как следует из данных, приведенных на рис. 2, вязкость водных растворов ЭГАХ может достигать очень высоких значений (до  $10^4$  Па с). При концентрациях ПАВ выше 0.3 мас. % такие системы представляют собой физический гель, для которого в широком диапазоне частот упругая составляющая комплексного модуля упругости  $G'$  превышает вязкую составляющую  $G''$  (рис. 3а). При этом в области малых частот ( $f < 0.2$  Гц) система хорошо описывается моделью Максвелла вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации, что видно из зависимости  $G''$  от  $G'$ , имеющей форму полукруга (рис. 4). В области больших частот ( $f > 0.2$  Гц) наблюдается отклонение от максвелловского поведения в точке  $G_{\min}'$ , и компоненты комплексного модуля упругости  $G'$  и  $G''$  начинают возрастать (рис. 4), что связано с проявлением релаксации отдельных мицеллярных цепей, описываемой моделью Рауза [17]. Таким об-



**Рис. 3.** Зависимость упругой  $G'$  (темные точки) и вязкой  $G''$  (светлые) составляющих комплексного модуля упругости от частоты  $f$  приложенного напряжения для водного раствора ЭГАХ (а) и его смеси с гидрофобно модифицированным ПАА (б). Растворитель 2 мас. % KCl в воде,  $[ЭГАХ] = 1.125$  мас. %, концентрация гидрофобно модифицированного ПАА 0.5 мас. %.  $T = 30$  (1), 45 (2), 60 (3) и  $80^\circ\text{C}$  (4).

разом, величина  $G''_{\min}$  характеризует переход от модели Максвелла к динамике, описываемой моделью Рауда.

Для получения более детальной информации о структуре системы исследовано влияние концентрации ПАВ на величину модуля упругости на плато  $G_0$  и на время релаксации  $\tau$ . Показано, что величины  $G_0$  и  $\tau$  возрастают с повышением концентрации ПАВ в растворе в соответствии со степенными зависимостями  $G_0 \sim c^{2.34}$  и  $\tau \sim c^{1.1}$  (рис. 5а), что хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями Cates [5]. Наблюдаемое увеличение модуля упругости и времени релаксации можно связать с ростом количества топологических



**Рис. 4.** Зависимость вязкой составляющей комплексного модуля упругости  $G''$  от упругой составляющей  $G'$  для водного раствора ЭГАХ с концентрацией 1.125 мас. % при  $20^\circ\text{C}$ . Растворитель 3 мас. % KCl в воде.

ких зацеплений мицелл ПАВ при увеличении их длины.

**Влияние концентрации соли.** На рис. 6а представлена зависимость вязкости  $\eta_0$  водных растворов ЭГАХ от концентрации добавленной низкомолекулярной соли. Видно, что при повышении концентрации соли вязкость водных растворов ПАВ проходит через максимум. Такой вид зависимости является типичным для многих вязкоупругих ПАВ [15, 16, 18–20]. Согласно литературным данным [18, 20], первоначальное увеличение вязкости водных растворов ПАВ при добавлении соли связано с ростом длины цилиндрических мицелл ПАВ вследствие экранирования электростатического отталкивания заряженных групп ПАВ на поверхности мицелл солью. При определенной концентрации соли отталкивание заряженных групп ПАВ уменьшается настолько, что становится выгодным переход линейной мицеллы в разветвленную. Релаксация механического напряжения в такой системе осуществляется скольжением точек разветвлений вдоль мицеллярных цепей, требующим небольшой затраты энергии, в результате чего вязкость системы уменьшается. В водных растворах ЭГАХ падение вязкости начинается при концентрации соли 2.5 мас. %.

Подтверждение наличия разветвлений в мицеллах ПАВ можно получить из анализа концен-

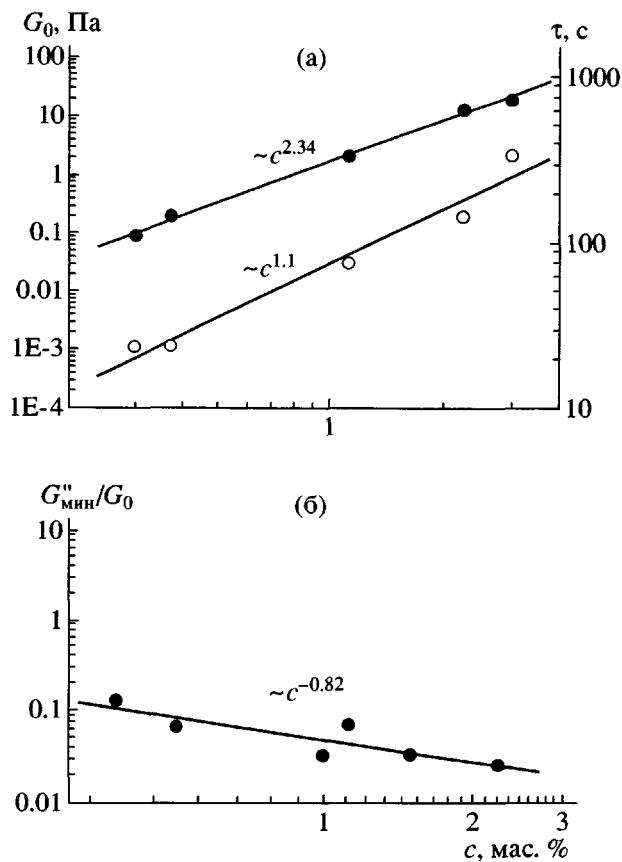


Рис. 5. Зависимость модуля упругости на плато  $G_0$ , времени релаксации  $\tau$  (а) и отношения  $G''_{\text{мин}}/G_0$  (б) от концентрации водных растворов ЭГАХ при 20°C. Растворитель 3 мас. % KCl в воде.

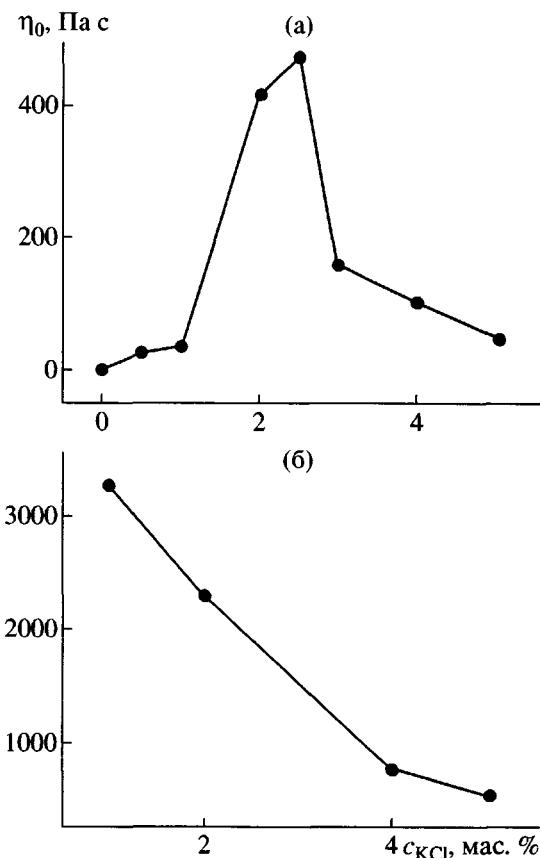


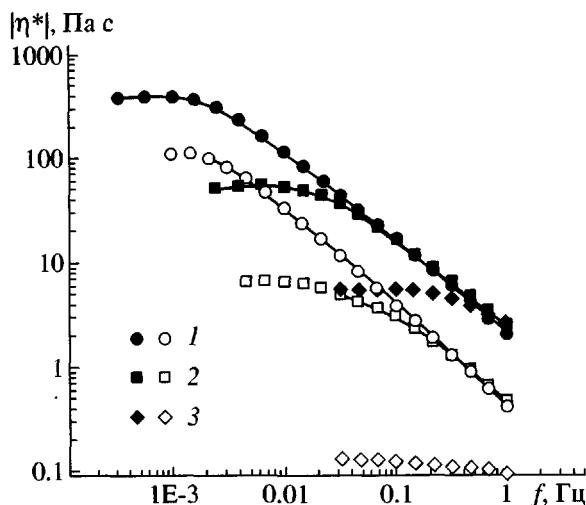
Рис. 6. Зависимость вязкости  $\eta_0$  водных растворов ЭГАХ в отсутствие (а) и в присутствии (б) гидрофобно модифицированного ПАА от концентрации соли KCl при 20°C. [ЭГАХ] = 1.125 мас. %; концентрация гидрофобно модифицированного ПАА 0.5 мас. %.

трационной зависимости величины  $G''_{\text{мин}}/G_0$ , где  $G''_{\text{мин}}$  – минимальное значение вязкой составляющей комплексного модуля упругости (рис. 4). В области полуразбавленных растворов для линейных мицелл характерна зависимость  $(G''_{\text{мин}}/G_0) \sim c^{-7/4}$  [3], а для разветвленных мицелл – зависимость  $(G''_{\text{мин}}/G_0) \sim c^{-3/4}$  [20, 21]. При концентрации соли 3 мас. %, при которой наблюдается падение вязкости системы ПАВ (рис. 6а), экспериментальные данные следуют зависимости  $(G''_{\text{мин}}/G_0) \sim c^{-0.8}$  (рис. 5б). Таким образом, полученный результат свидетельствует о наличии разветвленных мицелл в растворе ПАВ при концентрации соли 3 мас. %. Прямое экспериментальное подтверждение формирования разветвленных мицелл ПАВ при избытке соли получено в работе [22]

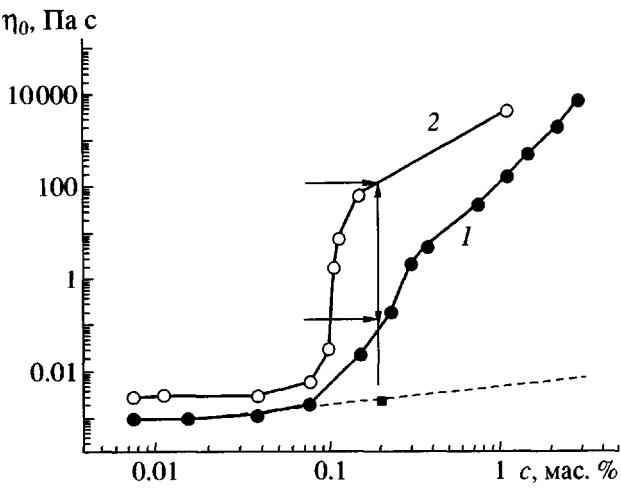
для водных растворов ЭГАХ с концентрацией 4.5 мас. % методом просвечивающей микроскопии.

**Влияние температуры.** На рис. 7 приведены частотные зависимости комплексной вязкости водных растворов ЭГАХ при разных температурах. Видно, что по мере возрастания температуры с 20 до 80°C вязкость водных растворов ЭГАХ падает на 1–2 порядка. Для выяснения причин уменьшения вязкости рассмотрим влияние температуры на модуль упругости на плато и на время релаксации (так как  $\eta = G_0\tau$ ).

Из рис. 3а видно, что при повышении температуры модуль упругости на плато  $G_0$  сохраняет постоянное значение. Это указывает на то, что при нагревании число зацеплений, а, следовательно, и длина фрагментов цепей между соседними зацеплениями  $l$  не меняется. Однако, как видно из



**Рис. 7.** Зависимость комплексной вязкости  $|\eta^*|$  от частоты  $f$  приложенного напряжения для водных растворов ЭГАХ в отсутствие (светлые точки) и в присутствии (темные) гидрофобно модифицированного ПАА при 45 (1), 60 (2) и 80°C (3). Растворитель 2 мас. % KCl в воде; [ЭГАХ] = 1.125 мас. %, концентрация гидрофобно модифицированного ПАА 0.5 мас. %.



**Рис. 8.** Зависимость вязкости  $\eta_0$  от концентрации водного раствора ЭГАХ в отсутствие (1) и в присутствии гидрофобно модифицированного ПАА (2) при 20°C. Растворитель 3 мас. % KCl в воде; концентрация гидрофобно модифицированного ПАА 0.5 мас. %.

рис. 3а, нагревание приводит к увеличению частоты, соответствующей точке пересечения упругой  $G'$  и вязкой  $G''$  составляющих комплексного модуля упругости, что свидетельствует об уменьшении времени релаксации. Таким образом, падение вязкости водного раствора ЭГАХ при нагревании до 80°C связано с уменьшением времени релаксации  $\tau$ , т.е. с ускорением динамических процессов в системе. Аналогичное поведение вязкости при нагревании наблюдали в работах [14, 17] для других катионных ПАВ в присутствии соли.

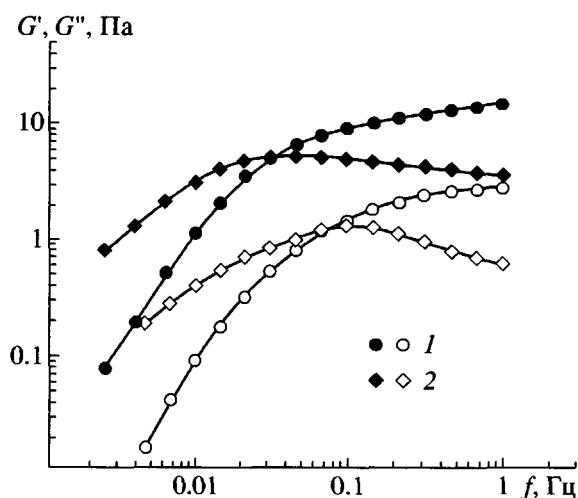
Из минимального значения вязкой составляющей комплексного модуля упругости  $G''_{\min}$  можно оценить среднюю контурную длину  $\bar{L}$  мицелл, используя формулу [23]  $\frac{G''_{\min}}{G_0} \approx \frac{l}{\bar{L}}$ . Из рис. 3а видно,

что значение  $G''_{\min}$  увеличивается при нагревании, в то время как  $G_0$  (а следовательно  $l$ ) не меняется. Это указывает на уменьшение средней контурной длины мицелл ПАВ при нагревании. Таким образом, падение вязкости водных растворов ЭГАХ при повышении температуры связано с уменьшением длины мицелл ПАВ.

#### Реологические свойства системы ПАВ–полимер

**Влияние полимера.** Смешение ПАВ с немодифицированным ПАА приводило к расслоению системы ПАВ–полимер на две фазы. Гомогенную (нерасслоенную) систему удалось получить при использовании гидрофобно модифицированного ПАА, содержащего боковые *n*-алкильные группы, имеющие средство к молекулам ПАВ.

На рис. 8 представлена концентрационная зависимость вязкости  $\eta_0$  водных растворов ЭГАХ в присутствии 0.5 мас. % гидрофобно модифицированного ПАА (кривая 2). Сравнение с аналогичной зависимостью, полученной в отсутствие полимера (рис. 8, кривая 1), показывает, что добавление ассоциирующего полимера вызывает более резкий рост вязкости системы при  $c > c^*$ . Например, при концентрации ПАВ, равной 0.2 мас. %, вязкость смеси ПАВ–полимер ( $\eta_0 = 112$  Па·с) более чем на 3 порядка превышает вязкость чистого ПАВ ( $\eta_0 = 0.08$  Па·с) и чистого полимера ( $\eta_0 = 0.002$  Па·с), взятых по отдельности при тех же концентрациях. Из рис. 9 видно, что значения модуля упругости на плато  $G_0$  и времени релаксации  $\tau$  в системе ПАВ–полимер выше, чем у чистого ПАВ. Таким образом, более высокие величины вязкости в системе ПАВ–полимер обусловлены как большим количеством зацепле-



**Рис. 9.** Зависимость упругой  $G'$  (1) и вязкой  $G''$  (2) составляющих комплексного модуля упругости от частоты приложенного напряжения  $f$  для водных растворов ЭГАХ в отсутствие (светлые точки) и в присутствии (темные) гидрофобно модифицированного ПАА при 60°C. Растворитель 2 мас. % KCl в воде; [ЭГАХ] = 1.125 мас. %, концентрация гидрофобно модифицированного ПАА 0.5 мас. %.

ний ( $G_0$  выше), так и большим временем релаксации. Полученный результат можно объяснить формированием физической сетки, в которой одна часть субцепей образована полимерными цепями, а другая – мицеллами ПАВ, при этом в местах сшивок гидрофобные боковые группы полимера встраиваются в цилиндрические мицеллы ПАВ.

**Влияние концентрации соли.** На рис. 6б представлена зависимость вязкости  $\eta_0$  растворов ПАВ–полимер от концентрации соли. Видно, что при добавлении соли вязкость смеси ПАВ–полимер падает, причем падение вязкости наблюдается даже в той области концентрации соли, в которой у чистого ПАВ вязкость растет. Поскольку падение вязкости связано с разветвлением мицелл ПАВ, полученные данные указывают на то, что полимер способствует разветвлению мицелл ПАВ, уменьшая отталкивание между одноименно заряженными группами на их поверхности. Следует отметить, что несмотря на значительное падение вязкости системы ПАВ–полимер в солевой среде, она остается в несколько раз больше, чем вязкость водных растворов ПАВ без полимера (рис. 6).

**Влияние температуры.** На рис. 3б приведены частотные зависимости компонент комплексного модуля упругости для системы ПАВ–полимер. Видно, что при повышении температуры модуль упругости на плато сохраняет свое постоянное значение, а время релаксации становится меньше, как и в случае чистого ПАВ. Можно полагать, что одной из причин понижения времени релаксации является уменьшение длины мицелл ПАВ при нагревании.

Из сравнения частотных зависимостей комплексной вязкости (рис. 7) видно, что вязкость смеси ПАВ–полимер падает при нагревании не так значительно, как в случае ПАВ без полимера. Например, если при 45°C вязкость системы ПАВ–полимер была в 3 раза выше вязкости чистого ПАВ, то при 80°C эта разница достигает 2 порядков. Это связано, в частности, с тем, что полимерные цепи в отличие от мицеллярных цепей не распадаются при нагревании. Таким образом, добавление к раствору ПАВ ассоциирующего полимера позволяет получить физический гель, более устойчивый к высоким температурам.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rehage H., Hoffman H. // Mol. Phys. 1991. V. 74. № 5. P. 933.
2. Magid L.J. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102, № 21. P. 4064.
3. Cates M.A., Candau S.J. // J. Phys. Condens. Matter. 1990. V. 2. № 33. P. 6869.
4. Porte G., Appell J., Poggi Y. // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. № 23. P. 3105.
5. Imae T., Ikeda S. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90, № 21. P. 5216.
6. Cates M.E. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 9. P. 2289.
7. Cates M.E., Turner M.S. // Europhys. Lett. 1990. V. 11. P. 681.
8. Миллер М., Дисмюк К. // Рос. хим. журн. 2003. Т. 47, № 4. С. 78.
9. Chase B., Wells N., Territories N., Chmilowski W., Marcinek R., Mitchell C., Dang Y., Krauss D., Nelson E., Lantz T., Parham C., Plummer J. // Oilfield Rev. 1997. V. 9. № 3. P. 20.
10. Raghavan S.R., Kaler E.W. // Langmuir. 2001. V. 17. № 2. P. 300.

10. Shashkina Yu.A., Zaroslov Yu.D., Smirnov V.A., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Pryakhina T.A., Churochkina N.A. // Polymer. 2003. V. 44. № 8. P. 2289.
11. François J., Sarazin D., Schwarz T., Weill G. // Polymer. 1979. V. 20. № 8. P. 969.
12. Kalyanasundaram K., Thomas J.K. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 7. P. 2039.
13. Berret J.-F., Appell J., Porte G. // Langmuir. 1993. V. 9. № 11. P. 2851.
14. Kern F., Lequeux F., Zana R., Candau S.J. // Langmuir. 1994. V. 10. № 6. P. 1714.
15. Aït Ali A., Makhloufi R. // J. Rheol. 1997. V. 41. № 2. P. 307.
16. Aït Ali A., Makhloufi R. // Colloid Polym. Sci. 1999. V. 277. P. 270.
17. Fischer P., Rehage H. // Langmuir. 1997. V. 13. № 26. P. 7012.
18. Cappaere E., Cressely R. // Colloid Polym. Sci. 1997. V. 275. № 5. P. 407.
19. Hartmann V., Cressely R. // Rheol. Acta. 1998. V. 37. № 2. P. 115.
20. Khatory A., Lequeux F., Kern F., Candau S.J. // Langmuir. 1993. V. 9. № 6. P. 1456.
21. Lequeux F. // Europhys. Lett. 1992. V. 19. № 8. P. 675.
22. Croce V., Cosgrove T., Maitland G., Hughes T., Karlsson G. // Langmuir. 2003. V. 19. № 20. P. 8536.
23. Granek R., Cates M.E. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 6. P. 4758.

## Viscoelastic Properties of a Cationic Surfactant and Its Mixture with a Hydrophobically Modified Polyacrylamide

**Yu. A. Shashkhina\*, O. E. Filippova\*, V. A. Smirnov\*, I. V. Blagodatskikh\*\*,  
N. A. Churochkina\*\*, and A. R. Khokhlov\*, \*\***

\*Faculty of Physics, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

\*\*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—The rheological behavior of aqueous solutions of cationic surfactant erucyl bis(hydroxyethyl)methylammonium chloride and its mixture with the hydrophobically modified polyacrylamide in the presence of low-molecular-mass salt KCl was studied. The critical micelle concentration (cmc) of the surfactant was determined by fluorescence spectroscopy. Two regions having two different slopes (6.0 and 3.5) were observed on the viscosity versus concentration curves plotted for semidilute solutions of the surfactant in log–log coordinates. It was shown that the greatest slope corresponds to the regime of short unbreakable cylindrical surfactant micelles whose lifetime is longer than the time of reptation, while the smallest slope reflects the regime of long-lived micellar chains of the surfactant which repeatedly decompose in the course of reptation. It was demonstrated that the addition of an associating polymer based on polyacrylamide to the saline solution of the surfactant leads to an increase in viscosity of the system by a factor of 1–3 and improves its heat stability.