

УДК 541.64:532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И ГЕЛЕЙ СОВМЕСТНЫХ СИСТЕМ ГИДРОФОБНО-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИАКРИЛАМИДЫ-НОВЫЕ ВЯЗКОУПРУГИЕ КАТИОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА¹

© 2007 г. Л. З. Роговина, В. Г. Васильев, В. Н. Матвеенко,
Н. А. Чурочкина, Т. А Пряхина, А. Р. Хохлов

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

Исследованы реологические свойства (вязкость и динамический модуль упругости) растворов и гелей совместных систем гидрофобно-модифицированных полимеров, содержащих и не содержащих заряженные группы в основной цепи, и вновь синтезированных вязкоупругих кационных ПАВ с разным количеством групп ОН в молекуле и длинных неполярных насыщенных и *транс*-мононенасыщенных радикалов. Показано, что максимум вязкости растворов комплексов полимер–ПАВ соответствует весьма низкой концентрации ПАВ. Рассмотрены области существования гомогенных и гетерогенных совместных растворов и гелей. Обнаружено и обсуждено возрастание вязкости совместных растворов с повышением температуры. Показаны синергизм действия полимеров и ПАВ, а также более эффективная роль ПАВ для незаряженных полимеров. Обсуждены роль числа групп ОН и длины неполярного радикала в молекуле ПАВ, а также различие свойств систем, содержащих ПАВ с насыщенными и ненасыщенными радикалами.

ВВЕДЕНИЕ

Образованию и свойствам комплексов полимеров (как заряженных, так и незаряженных) с низкомолекулярными анионными и катионными ПАВ посвящена обширная литература [1–27]. Большинство исследований в этой области относится к комплексам полиэлектролитов с противоположно заряженными ПАВ. В качестве примера приведем работы [1–5]. В то же время внимание исследователей все в большей степени привлекают совместные системы гидрофобно-модифицированных полимеров (главным образом полиакриламидов [11–15] и эфиров целлюлозы [16–23]) как с катионными, так и с анионными ПАВ, содержащими 12–16 атомов углерода в неполярном радикале. Подавляющее большинство авторов приходит к выводу, что в таких системах комплексы образуются путем гидрофобной ассоциации, т.е. формирования совместных мицелл объединением неполярных групп полимера и ПАВ.

Гидрофобно-модифицированные полиакриламиды (ПАА), изученные в настоящей работе, имеют гидрофильную основную цепь и небольшое число звеньев с боковыми неполярными группами. Они отличаются гидрофобностью (числом атомов С в боковых гидрофобных группах и количеством этих групп) и заряженностью, т.е. отсутствием или наличием заряженных звеньев, а именно акрилата натрия (АН) в основной цепи. Вследствие межмолекулярных связей между гидрофобными группами этих полимеров в их водных и водно-солевых растворах образуются домены или мицеллы, что приводит к резкому увеличению вязкости при весьма низких концентрациях полимера в растворе, вплоть до возникновения физических гелей [28, 29].

В последние десятилетия также показано [30–39], что в определенных условиях в водном растворе происходит резкий рост обычных сферических мицелл ионных ПАВ с образованием гигантских цилиндрических или червеобразных мицелл, как это схематически показано на рис. 1. Согласно теории, такой переход связан с коэффициентом упаковки молекул ПАВ [33]. Переходу способствует увеличение концентрации ПАВ, нали-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32127а).

E-mail: rogovina@ineos.ac.ru (Роговина Лидия Захаровна).



Рис. 1. Переход от сферической к цилиндрической мицелле.

чие и повышение концентрации электролита (соли), а также увеличение длины неполярного радикала (хвоста) молекулы ПАВ. Цилиндрические мицеллы могут проявлять значительную гибкость и образовывать в растворе сетку зацеплений, аналогично тому, как это происходит в растворах полимеров. В литературе проводится аналогия поведения таких мицелл и полиэлектролитов в водных растворах [34]. В отличие от полимеров, данная сетка является "живой", т.е. способна к разрушению и восстановлению в процессе механического воздействия [35]. Наличие сетки приводит к возникновению вязкоупругости растворов, поэтому такие ПАВ называют вязкоупругими.

В настоящей работе получены совместные системы изученных ранее гидрофобно-модифицированных ПАА различного строения [29] с недавно синтезированными на Химическом факультете МГУ катионными ПАВ, содержащими длинные насыщенные и *транс*-мононенасыщенные неполярные радикалы – $C_{22}H_{45}$, $C_{18}H_{37}$ и $C_{18}H_{35}$ и различное число групп OH в головке молекулы: 0, 1 и 2 [40]. Наличие таких групп в молекуле делает ее гидрофильно-липофильный баланс более гидрофильным и экранирует ее заряды от взаимодействия с зарядами макромолекул. Свойства растворов одного из подобных ПАВ, содержащего две группы OH и *цис*-мононенасыщенный радикал $C_{22}H_{43}$, в воде с разным количеством солей с противоионами различной природы (салицилата и хлорида натрия) описаны в работе [36].

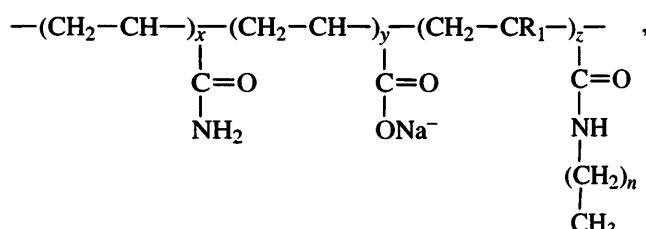
Образование комплексов в таких совместных системах должно происходить главным образом путем формирования совместных гидрофобных мицелл. Но возможно также и взаимодействие заряженных групп обоих компонентов, если они имеются в макромолекуле.

Цель настоящей работы состояла в оценке взаимодействия между гидрофобно-модифицированными полиакриламидаами и вязкоупругими ПАВ в исследованных системах на основании из-

мерения их реологических свойств (вязкости и динамического модуля упругости растворов и гелей) при изменении химического строения как полимеров, так и ПАВ.

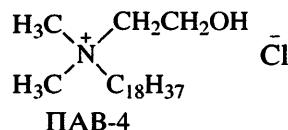
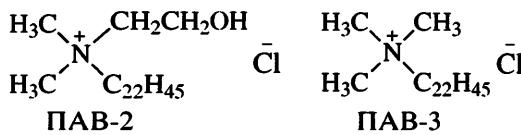
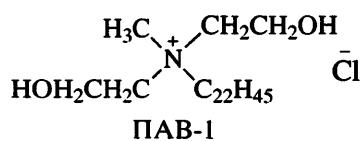
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бинарные гидрофобно-модифицированные ПАА, имеющие 0.5 мол. % гидрофобных боковых групп, содержащих 9 (0.5 C9) или 12 (0.5 C12) атомов С, и тройные полимеры, содержащие наряду с такими группами 2.5 мол. % акрилата натрия в основной цепи (0.5 C9/2.5 АН или 0.5 C12/2.5 АН)

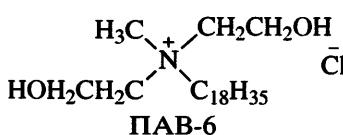
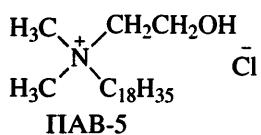


где $x = 0.97$, $y = 2.5$, $z = 0.5$ мол. %; $n = 8$ и 11, получали методом мицеллярной полимеризации, как описано в работе [29].

Ниже показано химическое строение ПАВ с насыщенными радикалами



и ПАВ с *транс*-мононенасыщенными радикалами



Мерой взаимодействия полимеров и ПАВ, а также образования комплексов между ними являются вязкость растворов и динамический модуль упругости G' гелей совместных систем.

Водные растворы полимеров и ПАВ, содержащие 3 мас. % KCl, готовили отдельно перемешиванием в аппарате с мешалкой в течение 6 ч при комнатной температуре. После последующей выдержки растворов в течение 1 суток при комнатной температуре их сливали, затем перемешивали 6 ч и выдерживали в течение 1 суток при комнатной температуре.

Далее определяли концентрацию обоих компонентов и температуру, при которых происходит переход от мутной к прозрачной системе (как результат коллоидной или истинной растворимости ПАВ, а также совместности или несовместимости полимера и ПАВ). Кроме того, устанавливали концентрацию компонентов, соответствующую переходу между раствором и гелем.

Для ПАВ-4 с неполярным радикалом $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, который образует гомогенные прозрачные совместные растворы во всей области концентраций полимера и ПАВ, измеряли зависимость удельной вязкости раствора полимера 0.5 С9 концентрации 0.5 мас. % от концентрации ПАВ на вискозиметре Уббелоде при 25°C. Раствор полимера готовили перемешиванием в течение 6 ч с последующей выдержкой в течение 1 суток при комнатной температуре. Раствор ПАВ максимальной концентрации 1 мас. % в 0.5%-ном растворе полимера готовили таким же образом. Растворы с более низкой концентрацией ПАВ получали последовательным разбавлением путем слияния раствора полимера с все меньшим объемом совместного раствора полимера той же концентрации, как описано в работе [15].

Вязкость более концентрированных, а также гетерогенных растворов (при использовании ПАВ с более длинными неполярными радикалами) разной концентрации полимера и ПАВ изменя-

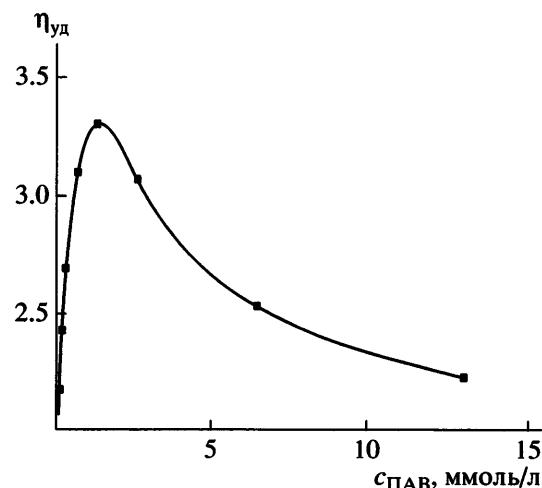


Рис. 2. Зависимость удельной вязкости 0.5%-ных растворов полимера 0.5 С9 от концентрации ПАВ-4.

ряли на ротационном вискозиметре "Реотест" в интервале скорости сдвига $D_r = 1.5-1312 \text{ с}^{-1}$.

Динамический модуль упругости определяли на ротационном вискозиметре "Haake 150" в режиме гармонических колебаний.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Об образовании комплексов полимер-ПАВ судят обычно по свойствам разбавленных растворов. Как видно на рис. 2, максимум удельной вязкости раствора полимера 0.5 С9 концентрации 0.5 мас. % и ПАВ-4 с длиной хвоста $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ соответствует концентрации ПАВ 2 ммол/л. Известно, что повышение вязкости раствора, отвечающее образованию комплекса, начинается при концентрации ПАВ, намного меньшей ККМ, вследствие более сильной агрегации ПАВ с гидрофобными группами полимера. Максимум вязкости соответствует наиболее полному связыванию ПАВ полимером; при дальнейшем возрастании концентрации ПАВ в растворе существуют свободные мицеллы ПАВ, которые разрушают комплекс. Согласно литературным данным [14, 15, 23], для гидрофобно-модифицированных ПАА и эфиров целлюлозы в случае ПАВ с длиной хвоста молекулы $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (додецилсульфат натрия) и $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ (цетилтриметиламмоний бромид) максимум вязкости раствора, т.е. максимум связывания ПАВ, находится вблизи концентрации ПАВ 8–10 ммол/л. Следовательно, увеличение длины неполярного радикала в молекуле ПАВ (до C_{18} и

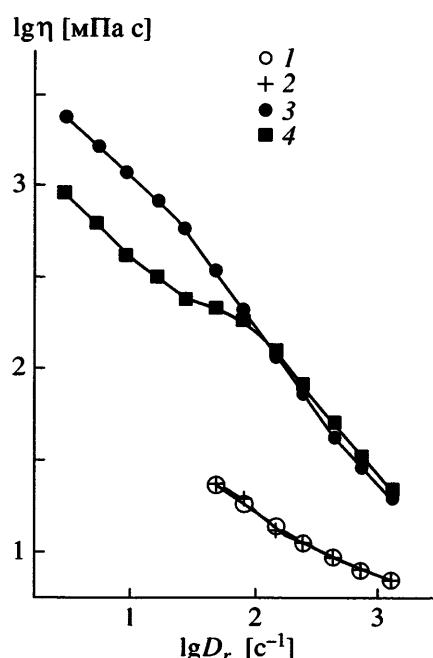


Рис. 3. Кривые течения (при $D_r = 2 \text{ с}^{-1}$) совместных растворов полимера 0.5 C9 концентрации 1 мас. % и ПАВ-1 концентрации 0.5 мас. % при 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 80°C (4).

C_{22} в нашем случае) приводит к достижению максимального связывания мицелл ПАВ гидрофобными группами гидрофобно-модифицированного ПАА при меньшей концентрации ПАВ.

Аналогичные измерения удельной вязкости не могли быть проведены с ПАВ, длина хвоста которых составляет $C_{22}H_{45}$, поскольку при его дальнейшем увеличении растворы при комнатной температуре находятся в коллоидном состоянии, и в водно-солевых средах образуются совместные гетерогенные (мутные) растворы и гели полимер-ПАВ. Прозрачные растворы образуются в случаях полимеров 0.5 C9 и 0.5 C9/2.5 АН лишь при очень низкой концентрации ПАВ-1 и ПАВ-2 (порядка 0.5 ммоль/л), а в случае более гидрофобного полимера 0.5 C12/2.5 АН при таких значениях концентрации образуются прозрачные физические гели.

Для совместных растворов полимера 0.5 C12 концентрации 1 мас. % и ПАВ-1 с длиной хвоста $C_{22}H_{45}$ концентрации 0.5 мас. % были получены кривые течения при разной температуре, пример которых приведен на рис. 3. Видно, что в области коллоидной растворимости ПАВ (20–40°C) вязкость η совместного раствора весьма низкая и

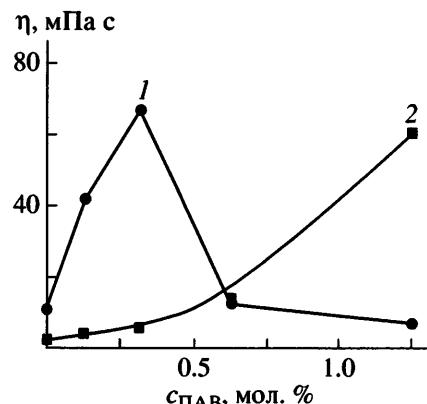


Рис. 4. Зависимость вязкости 1%-ного раствора полимера 0.5 C9 от концентрации ПАВ-1 при 20 (1) и 80°C (2).

практически одинакова (ниже вязкости 1%-ного раствора самого полимера), а с повышением температуры до 60°C вязкость совместной системы возрастает на два порядка. При 60 и 80°C система совершенно прозрачна, что, по-видимому, соответствует переходу через температуру Крафта² для этого ПАВ. Таким образом, в отличие от обычной температурной зависимости вязкости растворов как полимеров, так и ПАВ, для совместных систем гидрофобно-модифицированный ПАА-вязкоупругие ПАВ характерно увеличение вязкости с повышением температуры (в результате перехода от коллоидной к истинной растворимости ПАВ с ростом температуры), что может иметь важное практическое значение.

На рис. 4 видно, что концентрационная зависимость вязкости достаточно концентрированного раствора при 20°C имеет четко выраженный максимум при концентрации ПАВ-1 1.5 ммол/л, т.е. характер зависимости аналогичен концентрационной зависимости удельной вязкости. В прозрачных (истинных) растворах при 80°C максимум отсутствует и вязкость монотонно растет с концентрацией ПАВ. Из сопоставления рис. 2 и 4 видно, что с увеличением длины хвоста молекулы ПАВ от 18 до 22 атомов С концентрация ПАВ, соответствующая максимуму вязкости раствора при 20°C, практически одна и та же.

² Точка Крафта – тройная точка на фазовой диаграмме ПАВ–вода, соответствующая переходу ПАВ от коллоидной к истинной растворимости [41].

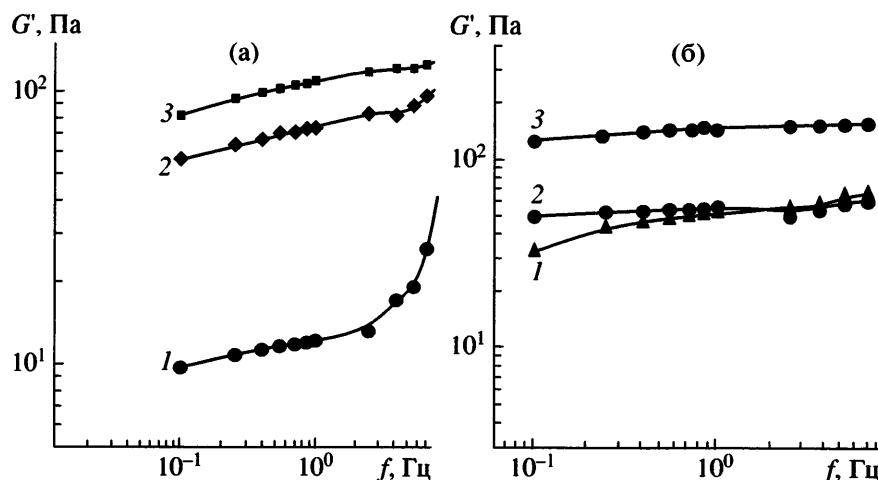


Рис. 5. Частотная зависимость G' совместных систем полимер 0.5 С9 (1%)–ПАВ с различным количеством групп ОН при концентрации ПАВ 1.5 (а) и 0.5 мас. % (б). а : 1 – полимер в отсутствие ПАВ, 2 – ПАВ-3, 3 – ПАВ-2; б : 1 – ПАВ-3, 2 – ПАВ-1, 3 – ПАВ-2.

реализуется полностью. Отсутствие максимума означает, что при 80°C совместные мицеллы не образуются.

При дальнейшем повышении концентрации ПАВ (при неизменной концентрации полимера) наблюдается переход совместных систем от растворов к гелям, которые характеризуются наличием плато на частотной зависимости динамического модуля упругости G' . Эти зависимости приведены ниже.

Рассмотрим зависимость свойств совместных гелей от количества групп OH в молекуле ПАВ. Растворы всех изученных ПАВ при комнатной температуре находятся в области коллоидной растворимости и потому дают мутные растворы как сами по себе, так и в совместных системах. Однако при концентрации полимера 0.5 С9, равной 1 мас. %, и концентрации ПАВ-2 (одна группа OH) и ПАВ-3 (ни одной группы OH), равной 1.5 мас. %, образуются мутные, но однородные гели, модуль упругости G' которых существенно больше, чем G' самого полимера. Как видно на рис. 5а, для ПАВ-2 G' геля больше, чем для ПАВ-3. В то же время система, содержащая то же количество ПАВ-1 (две группы OH), подвергается фазовому расслоению, и совместный гель в указанных условиях не образуется.

При уменьшении концентрации ПАВ-1 до 0.5 мас. % возникает гель также и в совместной системе полимера 0.5 С9 с ПАВ-1. Однако, как следует из рис. 5б, его G' существенно меньше,

чем в случае ПАВ-2. В то же время G' совместного геля с ПАВ-3 резко уменьшается. Таким образом, оптимальным для взаимодействия с незаряженным полимером является наличие одной группы OH в молекуле ПАВ.

Далее сравним свойства совместных гелей ПАВ-2 с полимерами, различающимися по заряженности и гидрофобности (длине боковой неполярной группы). Сопоставление модуля упругости G' гелей, образованных самими полимерами, приведенное на рис. 6, показывает, что для незаряженного полимера 0.5 С9 значение G' геля меньше, чем для заряженного полимера с таким же количеством неполярных боковых групп. В заряженном полимере содержится 2.5 мол. % групп АН, количество которых, как показано ранее [29], оптимально для достижения наибольшего G' гидрофобно-модифицированного ПАА. Однако из сравнения модуля упругости G' совместных гелей ПАВ-2 с указанными полимерами следует, что G' в случае незаряженного полимера, наоборот, больше, чем в случае заряженного. Этот факт подтверждает, что в совместных мицеллах, придающих большую жесткость гелю, превалирующую роль играют именно гидрофобные участки мицелл ПАВ и полимера.

На рис. 7 приведена зависимость G' от концентрации ПАВ для совместных гелей ПАВ-1 с заряженным полимером с более длинной боковой гидрофобной группой (С12 вместо С9). Сопоставление данных, приведенных на рис. 6 и 7,

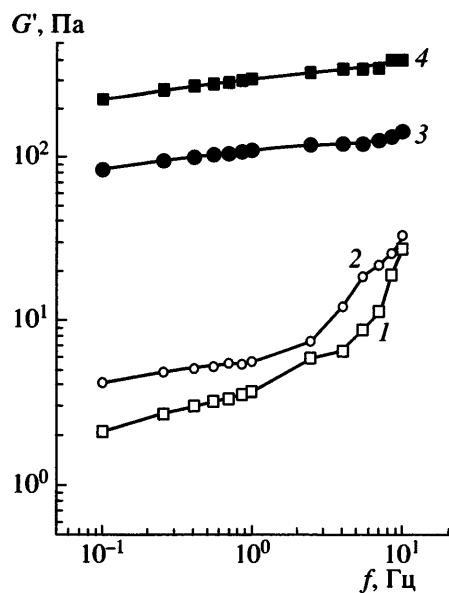


Рис. 6. Влияние заряженности полимера на частотную зависимость G' совместных гелей его с ПАВ: $G'(f)$ 1%-ного геля полимеров 0.5 C9 (1) и 0.5 C9/2.5AH (2) в отсутствие ПАВ и совместных гелей полимеров (1 мас. %) 0.5 C9/2.5 AH + 1.5 мас. % ПАВ-2 (3) и 0.5 C9 + 1.5 мас. % ПАВ-2 (4).

показывает, что при одной и той же концентрации ПАВ-1, равной 1.5 мас. %, увеличение гидрофобности полимера приводит к более высокому G' совместного геля.

Для зависимости $G'(f)$ совместных гелей полимера 0.5 C12/2.5AH от концентрации ПАВ характерно, что значительное повышение G' происходит уже при очень низкой концентрации ПАВ (0.01 мас. %). Существенно, что, в отличие от падения вязкости раствора после достижения максимального связывания ПАВ с дальнейшим увеличением концентрации ПАВ в растворе, рост G' геля продолжается во всей области концентраций, однако со значительно меньшей интенсивностью. Эта зависимость представляет большой интерес, и изменение ее характера при вариации химического строения полимера и ПАВ остается предметом последующего изучения.

Следует обратить особое внимание на синергизм действия гидрофобно-модифицированного ПАВ и исследованных ПАВ. На рис. 8 видно, что добавление к 1%-ному гелю полимера 1.5 мас. % ПАВ-2, который сам образует маловязкий раствор с низкими значениями G' и G'' (кривые 1 и 1'), приводит к большему значению G' совместного

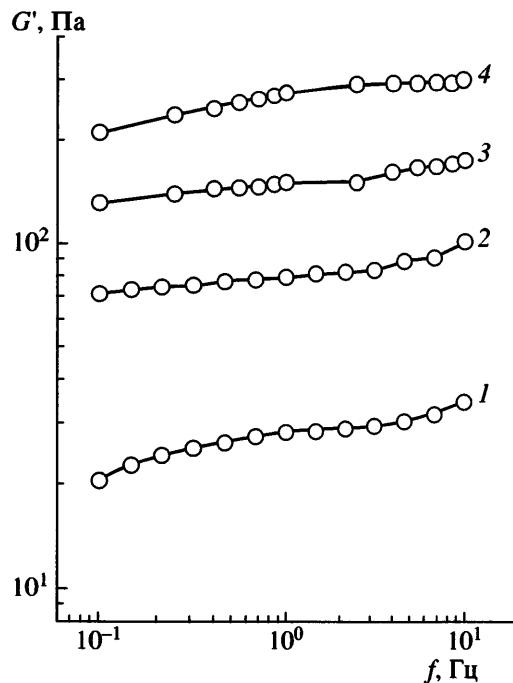


Рис. 7. Зависимость $G'(f)$ совместных гелей 0.5 C12/2.5 AH (1 мас. %)-ПАВ-2 от концентрации ПАВ-2, равной 0 (1), 0.01 (2), 0.5 (3) и 1.5 мас. % (4).

геля, чем повышение концентрации полимера в геле в 2 раза в отсутствие ПАВ.

Выше упоминалось, что образованию цилиндрических мицелл ПАВ способствует повышение концентрации соли в водном растворе. Это влияние интересно проследить при сопоставлении совместных систем гидрофобно-модифицирован-

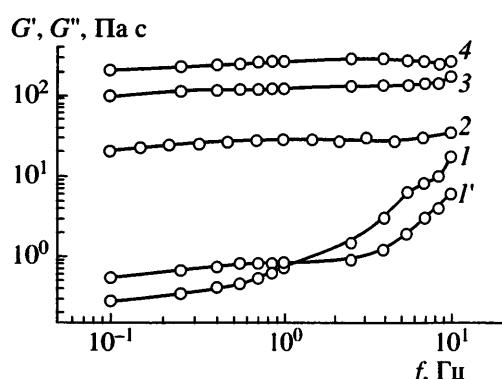


Рис. 8. Синергизм действия полимера и ПАВ в системе 0.5 C12/2.5 AH-ПАВ-2: $G'(f)$ (1) и $G''(f)$ (1') 1.5%-ного раствора ПАВ-2 в отсутствие полимера, $G'(f)$ 1% геля полимера в отсутствие ПАВ (2), $G'(f)$ 2% геля полимера в отсутствие ПАВ (3), G' совместного геля 1% полимера + 1.5% ПАВ-2 (4).

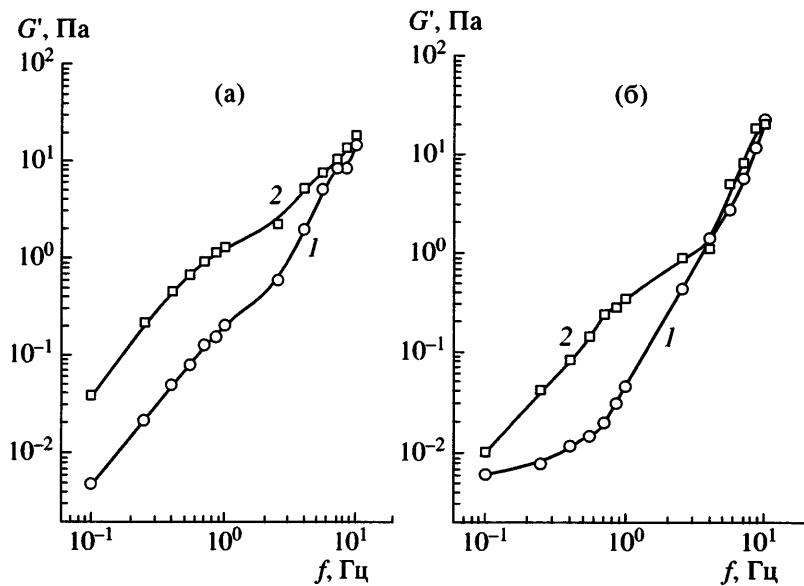


Рис. 9. Частотные зависимости G' совместных растворов полимеров 0.5 C9 (а) и 0.5 C9/2.5 АН (б) и ПАВ-5 (1), ПАВ-6 (2) с транс-мононенасыщенными радикалами.

ного ПАА с ПАВ, содержащими насыщенные и транс-мононенасыщенные радикалы. Как следует из рис. 9, в случае мононенасыщенных радикалов для совместных систем полимер (0.5 C9 и 0.5 C12/2.5 АН)-ПАВ, содержащих 1 мас. % полимера и 1.5 мас. % ПАВ, в 3%-ном растворе KCl в воде отсутствует плато высокой эластичности, а их G' на порядки меньше, чем для систем с насыщенными радикалами, т.е. они являются типичными растворами. Эти системы во всей изученной области концентраций прозрачны. Отличие их от систем с насыщенными радикалами состоит в том, что для ПАВ с ненасыщенными радикалами G' совместных систем больше, если в головке ПАВ содержится две, а не одна группа ОН.

Можно полагать, что указанные различия являются следствием большей гибкости молекулы ПАВ при введении двойной связи в неполярный радикал. Для перехода мицелл из таких молекул в цилиндрическую форму могут быть необходимы более жесткие условия, в частности возрастающее количество соли в растворе. И действительно, на рис. 10 видно, что вязкость растворов как самих этих ПАВ, так и особенно совместных их систем с заряженным полимером резко (в последнем случае на пять порядков) возрастает при увеличении содержания KCl в растворе с 3 до 30 мас. %. При этом происходит переход раствора в гель.

В то же время, как видно из рис. 11, модуль упругости G' совместной системы того же полимера с ПАВ-2, содержащим насыщенный радикал, остается неизменным при увеличении концентрации KCl в растворе от 3 до 10 мас %. Причина этого может состоять в том, что в случае насыщенных радикалов мицеллы ПАВ переходят в цилиндрическую форму уже при весьма низкой концентрации соли в растворе.

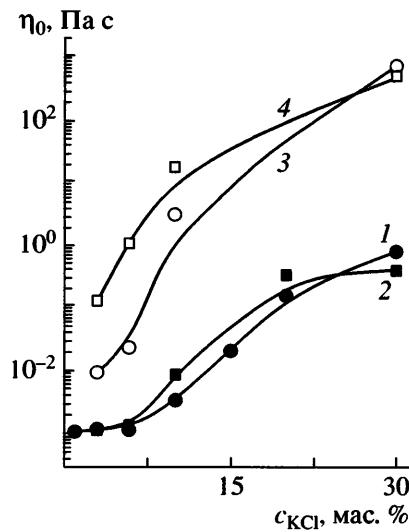


Рис. 10. Влияние концентрации соли на вязкость растворов ПАВ-5 (1), ПАВ-6 (2) и совместных растворов полимера 0.5 C12/2.5 АН с ПАВ-5 (3), ПАВ-6 (4).

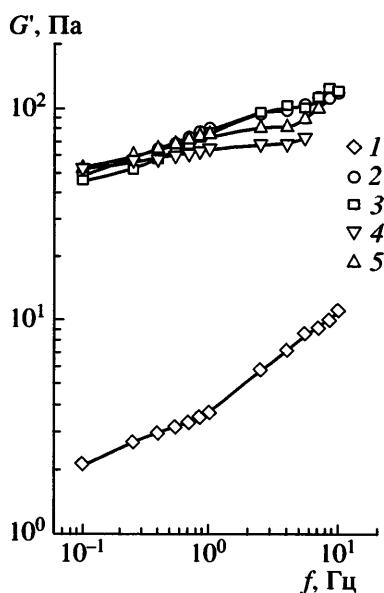


Рис. 11. Влияние концентрации соли на частотную зависимость G' совместных гелей полимера 0.5 С12/2.5АН с ПАВ-2: 1 – в отсутствие ПАВ при $[KCl] = 3, 2-5$ – совместные гели при $[KCl] = 3$ (2), 4 (3), 6 (4) и 10 (5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерение реологических свойств (вязкости и динамического модуля упругости) растворов и гелей совместных систем гидрофобно-модифицированных ПАА и новых поверхностно-активных веществ с различным количеством групп OH в молекуле и длинным неполярным радикалом позволило установить ряд закономерностей, присущих этим системам. Максимум вязкости растворов, соответствующий максимальному связыванию ПАВ полимером,мещен в область более низких концентраций ПАВ (1.5–2.0 ммоль/л) по сравнению с известными в литературе системами, что может быть результатом более длинного хвоста молекулы ПАВ. Этот факт подтверждает превалирующую роль образования совместных мицелл гидрофобными участками ПАВ и полимера. Переход от коллоидной к истинной растворимости ПАВ с повышением температуры приводит к возрастанию вязкости растворов совместных систем с повышением температуры. Для изученных систем характерен синергизм действия полимера и ПАВ. Для незаряженного полимера наибольший динамический модуль упругости геля характерен для систем с ПАВ, содержащим одну группу OH в молекуле. Для этого ПАВ

величина G' совместного геля больше в случае незаряженного, чем заряженного полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goddard E.D. // Coll. Surf. 1986. V. 19. Pt. 2. № 2–3. P. 301.
2. Ибрагимова З.Х., Касаин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1640.
3. Касаин В.А., Литманович А.Д., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. РАН. 1999. Т. 367. № 3. С. 359.
4. Khun P.S., Levin Y., Barbosa M.C. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 298. № 1–3. P. 51.
5. Thuneman A. // Progr. Polym. Sci. 2002. V. 27. № 8. P. 1473.
6. Goddard E.D. // Coll. Surf. 1986. V. 19. Pt. 1. № 2–3. P. 255.
7. Li Y., Dubin P.L. // Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 1994. Ch. 23. P. 320.
8. Okuzaki H., Osada Y. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 2. P. 502.
9. Brackman J.C., Engberts J.B.F.N. // J. Colloid Interface Sci. 1989. V. 132. № 1. P. 250.
10. Brackman J.C., Engberts J.B.F.N. // Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 1994. Ch. 24. P. 337.
11. Bigg S.S., Selb J., Candau F. // Langmuir. 1992. V. 8. № 3. P. 838.
12. Magny B., Illiopoulos I., Zana R., Audebert R. // Langmuir. 1994. V. 10. № 9. P. 3180.
13. Koppervud H.M., Hansen F.K., Nystrom B. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 11. P. 2385.
14. Jimenez-Regalado E., Selb J., Candau F. // Langmuir. 2000. V. 16. № 6. P. 8611.
15. Relogio P., Martinho J.M.G., Farinha J.P.S. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 26. P. 10799.
16. Kjoniksen A.L., Nystrom B., Lindman B. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 6. P. 1852.
17. Kjoniksen A.L., Knudsen D., Nystrom B. // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. № 9. P. 1954.
18. Lindmann B., Wennerstrom H. // Topics Current. Chem. 1980. V. 87. № 1. P. 1.
19. Lindman B., Carlsson A., Karlstrom G., Malmsten M. // Adv. Colloid. Interface Sci. 1990. V. 32. № 2–3. P. 183.
20. Piculell L., Lindmann B. // Adv. Colloid. Interface Sci. 1992. V. 41. P. 149.

21. *Piculell L., Thuresson K., Ericsson O.* // *Faraday Discuss.* 1995. № 101. P. 307.
22. *Hormnirun P., Sirivat A., Jamieson A. J.* // *Polymer.* 2000. V. 41. № 6. P. 2127.
23. *Hoffman H., Kastner U., Donges R., Ehrler R.* // *Polym. Gels Networks.* 1996. V. 4. № 5–6. P. 509.
24. *Annable T., Buscall R., Ettelaie R., Shepherd P., Whittlestone D.* // *Langmuir.* 1994. V. 10. № 4. P. 1060.
25. *Norwood D.P., Minatti E., Reed W.F.* // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 9. P. 2957.
26. *Prasad M., Palepu R., Moulik S.P.* // *Colloid. Polym. Sci.* 2006. V. 284. № 8. P. 871.
27. *Bromberg L., Temchenko M., Colby R.H.* // *Langmuir.* 2000. V. 16. № 6. P. 2609.
28. *Volpert E., Selb J., Candau F.* // *Polymer.* 1998. V. 39. № 4. P. 1025.
29. *Роговина Л.З., Васильев В.Г., Чурочкина Н.А., Пряхина Т.А., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 644.
30. *Rehage H., Hoffmann H.* // *Mol. Phys.* 1991. V. 74. № 4. P. 933.
31. *Hoffmann H.* // *Am. Chem. Soc., Symp. Ser.* 1994. Ch. 1. P. 2.
32. *Hoffmann H., Hofmann S., Kastner U.* // *Am. Chem. Soc., Symp. Ser.* 1996. Ch. 14. P. 219.
33. *Nagarajan R.* // *Langmuir.* 2002. V. 18. № 1. P. 31.
34. *Magid L.J.* // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. № 10. P. 4064.
35. *Cates M.E.* // *Macromolecules.* 1987. V. 20. № 9. P. 2289.
36. *Raghavan S.R., Kaler E.W.* // *Langmuir.* 2001. V. 17. № 2. P. 300.
37. *Acharya D. P., Kunieda H.* // *Adv. Colloid. Interface Sci.* 2006. V. 123–126. P. 401.
38. *Berret J.F., Appell J., Porte G.* // *Langmuir.* 1993. V. 9. № 11. P. 2851.
39. *Hassan H.A., Candau S.J., Kern F., Manohar C.* // *Langmuir.* 1998. V. 14. № 21. P. 6025.
40. *Новоселова Н.В., Бобылева А.А., Сунцова Е.А., Матвеенко В.Н., Анисимов А.В., Теренин В.И.* // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Казань: Казанский гос. ун-т. 2004. Вып. 11. Ч. 1. Т. 1. С. 193.
41. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. Абрамзон А.А., Гаевой В.М. Л.: Химия, 1979.

Rheological Properties of Solutions and Gels of Combined Systems Hydrophobically Modified Polyacrylamides—New Viscoelastic Cationic Surfactants

**L. Z. Rogovina, V. G. Vasil'ev, V. N. Matveenko, N. A. Churochkina,
T. A. Pryakhina, and A. R. Khokhlov**

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

e-mail: rogovina@ineos.ac.ru

Abstract—The rheological properties (viscosity and dynamic elasticity modulus) of solutions and gels of combined systems composed of hydrophobically modified polymers containing main-chain charged groups or lacking these groups and of newly synthesized viscoelastic cationic surfactants with different amounts of OH groups and long nonpolar saturated and trans monounsaturated radicals have been studied. It has been shown that the maximum viscosity of solutions of polymer–surfactant complexes corresponds to the very low concentration of the surfactant. Regions where homogeneous and heterogeneous combined solutions and gels exist are considered. An increase in the viscosity of the combined solutions with temperature is discovered and discussed. The synergistic effect of polymers and surfactants is demonstrated, and a more efficient role of surfactants in the case of uncharged polymers is revealed. The roles of the number of OH groups and the length of the nonpolar radical in a surfactant molecule and a difference in the properties of systems containing surfactants with saturated and unsaturated radicals are considered.