

В.А. Мягченков, С.В. Чичканов, В.Е. Проскурина, С.В. Крутин  
Казанский государственный технологический университет, Казань  
mjagchenkov@mail.ru

## СИНЕРГИЗМ И АНТАГОНИЗМ ДЕЙСТВИЯ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА И ПАВ В СНИЖЕНИИ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ТУРБУЛЕНТНЫХ ВОДНЫХ ПОТОКОВ

В работе изучено влияние различных по химической природе ПАВ на эффективность ионогенных и неионогенных (со)полимеров акриламида в качестве агентов, снижающих гидравлическое сопротивление турбулентных водных потоков. Для целого ряда бинарных композиций полимер-ПАВ зафиксирован неаддитивный характер вклада компонентов в макроскопический процесс, что наиболее чётко фиксируется по проявлению эффектов синергизма и антагонизма. В самом общем виде проанализированы причины проявления эффектов синергизма и антагонизма. Отмечается, что правильный выбор компонентов и концентраций бинарных композиций полимер-ПАВ способствует оптимизации процессов скоростной транспортировки жидкостей по трубопроводам.

Для многих отраслей промышленности весьма актуальными остаются проблемы снижения энергозатрат и ускорения процессов скоростной транспортировки жидкостей по трубопроводам (Бокрис, 1982). Один из наиболее перспективных и оригинальных подходов к решению этих проблем связан с гашением турбулентности потока жидкости при введении в систему небольших добавок высокомолекулярных соединений природного и синтетического происхождения (эффект Томса). И хотя до настоящего времени многие вопросы, связанные с механизмом этого явления остаются дискуссионными, эффект Томса нашёл широкое практическое применение в самых различных областях промышленности: при быстрой транспортировке по трубопроводам нефти, нефтепродуктов, водных эмульсий и суспензий, для увеличения скоростных показателей быстро движущихся надводных и подводных объектов, в сельском хозяйстве и в медицине, при тушении пожаров и др. (Николаев, 1979; Абрамова, 1992).

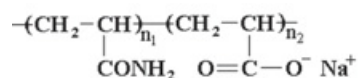
При практическом использовании эффекта Томса в промышленных процессах в подавляющем большинстве случаев дисперсионные среды (как водные, так и органические) представляют из себя сложные, многокомпонентные системы, в которых отдельные ингредиенты (помимо полимера) могут оказывать существенное влияние на результирующий макроскопический эффект. В связи со сказанным, не только научное, но и важное прикладное значение приобретают систематические исследования по выявлению таких активных ингредиентов в многокомпонентных системах и по проведению количественной оценки их роли в эффекте снижения гидравлического сопротивления турбулентных потоков жидкостей. Поверхностно-

активные вещества (ПАВ) оказывают существенное влияние на основные физико-химические показатели жидкостей и конформационное состояние макромолекул (Бектуров, 1998), и в этой связи естественно ожидать влияние этого компонента на величину эффекта Томса. И, действительно, на качественном и полуколичественном уровнях изучены различные аспекты влияния ПАВ на гидродинамические показатели жидких сред при их течении в турбулентном режиме (Bewersdorff, 1990; De Guzman, 1999).

В данной статье проанализировано влияние различных по химической природе ПАВ на эффективность действия (со)полимеров акриламида (АА) в качестве гасителей турбулентности водных потоков, при этом главный акцент сделан на установление условий возникновения в таких многокомпонентных системах эффектов синергизма и антагонизма. Особо следует отметить, что достаточно большой ассортимент ПАВ применяется сейчас почти на каждой стадии нефтедобычи – они нагнетаются в пласт для увеличения нефтеотдачи, применяются как смазочные добавки и стабилизаторы в буровых растворах, как деэмульгаторы для разделения нефтяных эмульсий, как ингибиторы коррозии, парафино- и солеотложений и др.

Анализируемые высокомолекулярные образцы (со)полимеров акриламида (А, К и Н) были получены гомогенной радикальной (со)полимеризацией при 50 °С, растворитель – вода, инициатор – персульфат калия ( $K_2S_2O_8$ ).

Образец А представлял из себя статистический сополимер АА с акрилатом натрия со средней молекулярной массой  $\bar{M} = 5,2 \cdot 10^6$  и с массовым содержанием ионогенных звеньев  $\beta = 17,4 \%$ , структурная формула его:



Образец К – статистический сополимер АА с гиллохлоридом диметиламиноэтилметакрилата с  $\bar{M} = 2,3 \cdot 10^6$  и  $\beta = 16,3 \%$  со структурной формулой:

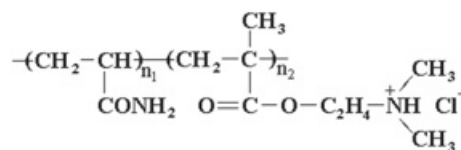
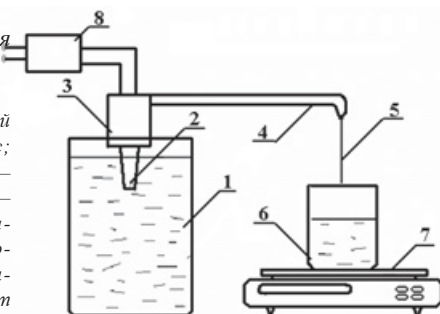
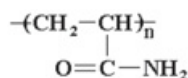


Рис. 1. Схема установки для изучения эффекта Томса.

1 – сосуд с исследуемой жидкостью; 2 – всасывающий патрубок; 3 – электронасос; 4 – нагнетательная линия; 5 – капилляр; 6 – приёмник; 7 – весы электронные (автоматические); 8 – источник постоянного тока (напряжением 12 В), питающийся от сети переменного тока 220 В.

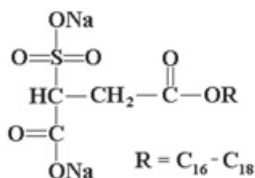


Образец Н – неионогенный полиакриламид ( $\beta = 0$ ) с  $M = 7,4 \cdot 10^6$  со структурной формулой:

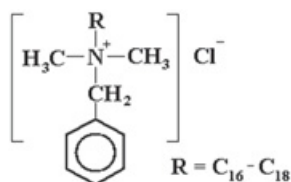


В работе были использованы следующие ПАВ:

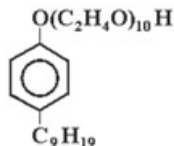
1) анионное (АПАВ) – динатрий лаурет-3 сульфосукцинат со структурной формулой:



2) катионное (КПАВ) – алкилдиметилбензиламмоний хлорид. Структурная формула его:



3) неионогенное (НПАВ) – изонилфенол оксиэтилированный (степень оксиэтилирования – 10) со структурной формулой:



Измерение вязкости водных растворов (со)полимеров АА в присутствии ПАВ (в ламинарном режиме) проведено на вискозиметре Убеллоде с диаметром капилляра  $5,5 \cdot 10^{-4}$  м. Поправка на кинетическую энергию течения жидкости была менее 1,5% и поэтому не учитывалась при подсчёте чисел вязкости  $\eta_{уд}/C$ .

Оптические измерения проведены на фотоколориметре ФЭКМ (анализируемая длина волны  $\lambda = 400$  нм, длина кювет  $\lambda = 30$  мм).

Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ  $\sigma$  подсчитывали по данным сталагмометрического метода. Обработку данных эксперимента осуществляли двумя способами: традиционным (по числу капель в фиксированном объёме жидкости) и модифицированным нами (по массе фиксированного числа капель). В модифицированном варианте сталагмометрического метода подсчёт величины  $\sigma$  проводили по формуле:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{q}{q_0} \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение растворителя (воды), а  $q_0$  и  $q$  – массы 10 капель соответственно воды и растворов ПАВ, которые отбирали при достижении жидкостью уровня середины шарика сталагмометра. Все растворы (с ПАВ и полимерами) готовили на дистиллированной воде, а растворы для оценки поверхностного натяжения ПАВ – на бидистилляте.

Один из наиболее доступных и надёжных методов изучения гидродинамических параметров турбулентного те-

Концентрация полимера, кг/м <sup>3</sup>	Масса прокаченной за 30 с. жидкости, г				Параметр Т
	1	2	3	среднее	
Катионный сополимер акриламида (К)					
0	58,8	59,3	59,1	59,1	0
0,005	62,1	62,2	62,1	62,1	0,0519
0,01	63,5	63,5	63,8	63,6	0,0767
0,05	74,9	74,4	74,7	74,7	0,2641
0,1	76,8	76,5	76,7	76,7	0,2980
Анионный сополимер акриламида (А)					
0	59,5	59,7	59,1	59,4	0
0,005	63,6	63,9	63,8	63,8	0,0755
0,01	65,1	64,8	64,8	64,9	0,0941
0,05	72,9	73,3	73,0	73,1	0,2312
0,1	76,6	77,0	76,8	76,8	0,2943

Табл. Данные параллельных опытов для подсчёта величины эффекта Томса Т для сополимеров А и К.

чения растворов полимеров основан на оценке эффективных скоростей прохождения жидкостей при постоянном давлении через капилляры (Escudier M., 1999, Seo Young Hyu, 1996). С учётом этого, изучение эффекта Томса осуществляли на установке, упрощённая схема которой приведена на рис. 1. В рабочую ёмкость 1 помещали исследуемую жидкость объёмом 1 л, и с помощью электронасоса прокачивали её через капилляр (диаметр его – 0,5 мм, длина – 38 мм) в течении фиксированного промежутка времени. Для исключения возможных осложнений, связанных с механической деструкцией макромолекул, процесс турбулентного течения водных растворов через капилляр осуществляли при сравнительно невысоких числах Рейнольдса (для воды  $Re = 5,2 \cdot 10^3$ ).

Для оценки величины эффекта Томса удобной количественной характеристикой служил безразмерный параметр Т:

$$T = \frac{(v - v_0)}{v_0} \quad (2)$$

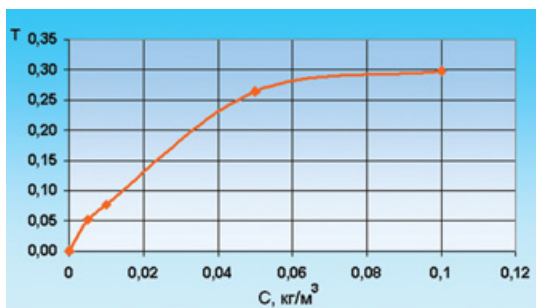
здесь  $v$  и  $v_0$  – средние скорости прошедших через капилляр соответственно водных растворов полимеров, ПАВ, их бинарных смесей и растворителя – воды.

Предварительными экспериментами было установлено, что наиболее целесообразно расчёт параметра Т проводить для фиксированного времени экспозиции  $t_0 = 30$  с. В этом случае формула (2) примет вид:

$$T = \frac{(m - m_0)}{m_0} \quad (3)$$

где  $m$  и  $m_0$  – массы соответственно растворов и растворителя, прошедших через капилляр за время  $t_0 = 30$  с. Быстрый и надёжный контроль за текущими значениями  $m$  и  $m_0$  осуществляли на автоматических одноплечных весах фирмы “A&D” (Япония). Для повышения надёжности оценки параметра Т, значения  $m$  и  $m_0$  подсчитывали как среднее значение для трёх параллельных опытов. Таблица 1 на примере ионогенных сополимеров АА иллюстрирует хорошую сходимость результатов параллельных опытов.

При анализе сложных, многокомпонентных систем использование относительного, безразмерного параметра Т вместо  $v$  и  $m$  имеет определённые преимущества. Это связано с тем, что в выражениях (2) и (3) для Т в качестве своеобразного “внутреннего стандарта сравнения” входят параметры  $v_0$  и  $m_0$ . Использование этих параметров



(наряду с  $\nu$  и  $m$ ) способствует снижению роли сложных, нестационарных процессов течения на переходном участке нагнетательная линия (4) – капилляр (5) (Рис. 1) и, помимо этого, не требует введения в качестве рабочей характеристики системы параметров, учитывающих дефектность (“шероховатость”) внутренней поверхности капилляра. Благодаря этому, параметр  $T$  по сравнению с такими параметрами как  $\nu$ ,  $m$  или эффективная вязкость, является более универсальной и более объективной характеристикой изменения гидродинамического сопротивления турбулентных потоков жидкостей при введении в них добавок полимеров или других активных ингредиентов.

На рис. 2 в качестве примера приведена концентрационная зависимость параметра  $T$  для сополимера К. Для изученной концентрационной области с увеличением  $C$  происходит закономерное увеличение параметра  $T$ . При углублённом анализе зависимости  $T = f(C)$  важно провести оценку влияния на эффект Томса не только суммарной концентрации полимера  $C$ , но и вынести суждение об эффективности действия каждой новой дозы полимера. Для получения такой информации необходимо оперировать приведённым эффектом Томса  $\gamma = T/C$ , который является количественной характеристикой эффективности действия единичной дозы полимера в качестве гасителя турбулентности потока жидкости. Как видно из рис. 3, для изученных (со)полимеров АА параметр  $\gamma$  зависит от химической природы полимерной добавки и её концентрации, при этом с увеличением  $C$  происходит уменьшение  $\gamma$ . Это означает, что с каждой новой дозой вводимого полимера снижается эффективность его в качестве гасителя турбулентности потока жидкости.

Такой характер зависимости  $\gamma = f(C)$  может быть понят с учётом двух обстоятельств. Известно, что наиболее интенсивное гашение возникающих волн турбулентности в потоках водных растворов полимеров наблюдается в непосредственной близости от стенок капилляра – на рас-

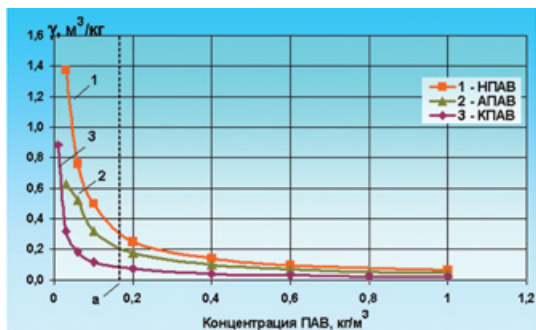


Рис. 4. Зависимость параметра  $\gamma$  от концентрации ПАВ: НПАВ (1), АПАВ (2) и КПАВ (3).

стояниях, не превышающих нескольких микрон (Muller-Monssen Н., 1987). Хотя время прохождения жидкости через капилляр мало (порядка  $10^{-3}$  с) и коэффициент диффузии макромолекул (со)полимеров АА ничтожен (поскольку  $M > 1 \cdot 10^6$ ), из этого вовсе не следует, что состав растворов в непосредственной близости от поверхности капилляра и в его средней части идентичен. Дело в том, что интенсивность массопереноса при турбулентном режиме течения жидкости может превышать аналогичный показатель для ламинарных потоков в тысячи и даже десятки тысяч раз. Изменению эффективной концентрации полимера вблизи поверхности капилляра способ-

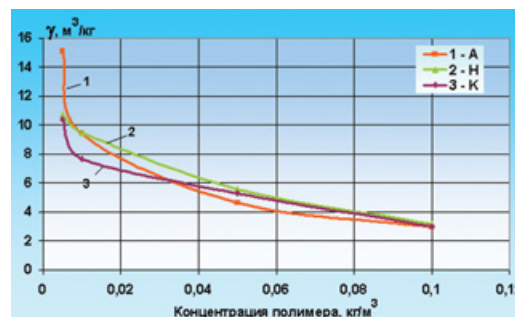


Рис. 3. Зависимость величины приведённого эффекта Томса  $\gamma$  от концентрации (со)полимеров А (1), Н (2) и К (3).

ствует и процесс адсорбции макромолекул на стенках капилляра (Липатов, 1984; Мягченков и Барань, 1998), при этом относительная концентрация макромолекул на локализованных дефектных элементах поверхности капилляра с увеличением  $C$  должна уменьшаться (Липатов и Сергеева, 1984). Отмеченные процессы (интенсивный массоперенос и локализованная адсорбция макромолекул на поверхности капилляра) по мере увеличения  $C$  должны способствовать снижению эффективности дополнительных доз полимерных добавок в качестве гасителей турбулентности потока жидкости, симбатно этому происходит изменение параметра  $\gamma$ . Снижение  $\gamma$  с ростом  $C$  может быть связано и с тем, что для изученных высокомолекулярных (со)полимеров АА уже для  $C > 1 \cdot 10^{-3} \%$  имеет место заметное увеличение ньютоновской вязкости растворов, а это, в свою очередь, должно способствовать снижению эффективной скорости течения растворов через нагнетательную линию и внутренние области капилляра.

Проанализируем влияние добавок (со)полимеров АА на величину эффекта Томса при переходе от воды к более сложной системе – водным растворам ПАВ. Прежде всего отметим, что сами ПАВ не являются инертными компонентами при турбулентном режиме течения воды. О справедливости данного утверждения свидетельствует хотя бы то, что скорости прохождения через капилляр растворов ПАВ превышают аналогичный показатель для воды, и с увеличением концентрации ПАВ это различие увеличивалось. Механизм действия ПАВ в качестве агентов, снижающих гидравлическое сопротивление жидкостей при течении их в турбулентном режиме, существенно отличен от механизма действия полимеров. При прохождении растворов ПАВ через капилляр происходит их “вспенивание”, и на поверхности капилляра создаётся тонкая (порядка нескольких десятков ангстрем) прослойка из молекул

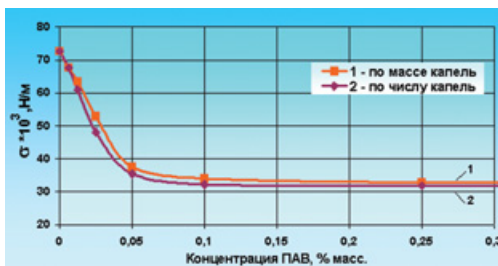


Рис. 5. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ по данным сталагмометрии: 1 – по массе капель, 2 – по числу капель.



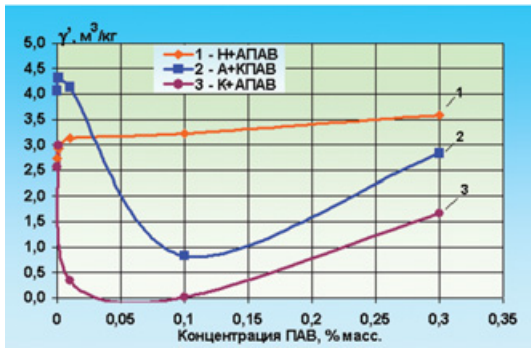


Рис. 6. Зависимость параметра  $\gamma'$  от концентрации ПАВ для бинарных смесей: H+АППАВ (1), A+КПАВ (2) и K+АППАВ (3).

(или мицелл) ПАВ, молекул воды и воздушных микропузырьков. Такая подвижная, эластичная плёнка на границе “поверхность капилляра – дисперсионная среда” способствует снижению дефектности поверхности раздела фаз (её “шероховатости”). Это, в конечном итоге, приводит к уменьшению эффективной вязкости растворов ПАВ при течении жидкостей в турбулентном режиме. Из самых общих соображений следует ожидать более низких показателей по  $T$  и  $\gamma$  у растворов ПАВ по сравнению с полимерами. И, действительно, применив формулу (3) для подсчёта  $T$  мы установили, что значения  $T$  для концентраций ПАВ менее 0,3 % не превышали значений 0,03 для КПАВ и 0,07 для АПАВ и НПАВ. Несмотря на существенные различия в механизмах действия полимеров и ПАВ применение соотношений (2) и (3) для оценки параметров  $T$  и  $\gamma$  для ПАВ вполне целесообразно и оправдано с одним уточнением – говоря о них, не следует оперировать термином “эффект Томса”. Применительно к ПАВ и другим активным непolyмерным ингредиентам следует использовать более общие термины типа “количественные характеристики эффекта снижения гидравлического сопротивления турбулентных потоков жидкостей”.

По данным рис. 4 отметим влияние химической природы ПАВ на величину параметра  $\gamma$  – наиболее высокие показатели по  $\gamma$  у НПАВ, наиболее низкие – у КПАВ. Простое сопоставление значений параметров  $\gamma$  на рис. 3 и рис. 4 подтверждает ранее высказанное предположение о несравненно более высоких показателях в качестве гасителей турбулентности (со)полимеров А, К, Н по сравнению с ПАВ. Помимо сравнительно низких значений параметра  $\gamma$  для ПАВ следует обратить внимание и на сам характер зависимости  $\gamma=f(C_{ПАВ})$  (Рис. 4) – в области высоких значений концентраций ПАВ ( $C_{ПАВ} \geq a$ ) эта зависимость близка к линейной. Это означает, что в качестве агента, снижающего гидравлическое сопротивление потока жидкости, новые дозы ПАВ для  $C_{ПАВ} > a$  оказывают более слабое воздействие, чем в области низких концентраций. Представлялось интересным установить характер связи между величинами “ $a$ ” и критическими концентрациями мицеллообразования (ККМ) ПАВ. На рис. 5 в качестве примера приведены концентрационные зависимости поверхност-

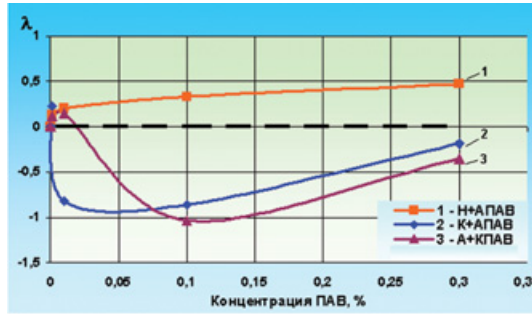


Рис. 7. Зависимость параметра  $\lambda_1$  от концентрации ПАВ для бинарных смесей: H+АППАВ (1), K+АППАВ (2) и A+КПАВ (3).

ного натяжения для АПАВ. Данные по  $\sigma$ , полученные двумя методами (по массе и по числу капель), хорошо сопоставимы между собой. Применив общепринятую методику обработки данных зависимости  $\sigma=f(C_{ПАВ})$ , получили следующие значения ККМ для НПАВ, АПАВ, КПАВ: 0,0072 %, 0,048 % и 0,066 %. Из совместного анализа данных рис. 4 и 5 можно отметить, что  $a >$  ККМ для всех ПАВ. Это означает, что наиболее резкое падение параметра  $\gamma$  характерно для области концентраций ПАВ ниже ККМ. Это в принципе согласуется с упомянутой концепцией о подвижной, эластичной плёнке, создаваемой ПАВ на границе раздела капилляр – раствор ПАВ.

Переходим к непосредственному анализу закономерностей турбулентного течения водных растворов (со)полимеров АА и ПАВ. По аналогии с бинарными смесями различных по природе водорастворимых (со)полимеров, для которых отмечено проявление эффектов синергизма и антагонизма (Мягченков, 2002), для определённых композиций (со)полимеров АА – ПАВ а priori следует ожидать нарушение принципа аддитивности вклада компонентов в результирующий эффект снижения гидравлического сопротивления турбулент-

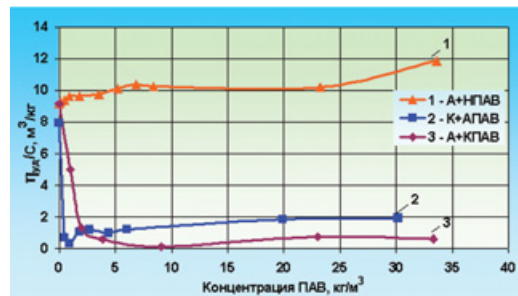


Рис. 8. Зависимость чисел вязкости растворов (со)полимеров от концентрации ПАВ для систем: A+HNPAAV (1), K+АППАВ (2) и A+КПАВ (3).

ного потока водных растворов, особенно с учётом различия в механизмах действия полимеров и ПАВ. Нами были проанализированы реологические аспекты большого числа бинарных композиций на основе (со)полимеров АА и ПАВ при варьировании химической природы компонентов и их соотношения. Наиболее объективная и ёмкая оценка реологических закономерностей в таких многокомпонентных системах достигалась при анализе растворов с фиксированной концентрацией (со)полимеров АА ( $C = 0,01$  %) и с варьируемой концентрацией ПАВ в дисперсионной среде. При наличии в системе бинарных активных добавок ((со)полимеров АА и ПАВ) возникают определённые осложнения в подсчёте параметров  $T$  и  $\gamma$ , поскольку в качестве эталона сравнения следует использовать не значения  $m_0$ , а  $m'_0$ , где  $m'_0$  – масса прошедшей через капилляр жидкости с концентрацией ПАВ, идентичной для анализируемой бинарной смеси полимер-ПАВ. В этом случае выражения  $T$  и  $\gamma$  трансформируются в следующие:

$$T' = \frac{(\gamma m' - m'_0)}{m'} \quad (4)$$

$$\gamma' = \frac{(\gamma m' - m'_0)}{m'_0} \frac{1}{C} \quad (5)$$

Штрих в выражениях (4) и (5) означает, что оценка прошедших через капилляр масс жидкостей (растворов с полимером и без него) проводится в средах вода+ПАВ. Подразумевается, что при оценке  $\gamma'$  для различных концентраций ПАВ концентрация полимерного компонента остаётся постоянной (в нашем случае  $C = 0,01\%$ ). Наиболее интересные результаты этой серии экспериментов показаны на рис. 6. Видно, что эффективность полимерных добавок в существенной мере зависит от химической природы компонентов, и концентрации ПАВ –  $\gamma'$  с увеличением концентрации ПАВ может как увеличиваться (кривая 1), так и уменьшаться (кривые 2 и 3). Для более надёжной фиксации характера влияния ПАВ на “работу” (со)полимеров АА в качестве гасителей турбулентности потоков жидкости удобно оперировать относительным безразмерным параметром  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{\gamma'}{\gamma} - 1 \quad (6)$$

Положительные значения параметра  $\lambda$  в средах с ПАВ свидетельствуют об усилении эффективности полимерного компонента в качестве гасителя турбулентности потока жидкости при введении в систему ПАВ, а, следовательно, в этом случае компоненты бинарной смеси полимер-ПАВ “работают” как синергисты. Значения параметра  $\lambda < 0$  свидетельствуют об антагонистическом характере взаимодействия компонентов в бинарной смеси полимер-ПАВ, а случай  $\lambda = 0$  означает, что для анализируемой бинарной композиции выполняется принцип аддитивности вклада каждого компонента в результирующий эффект.

Как видно из рис. 7, для кривой 1  $\lambda > 0$ , а значит для системы Н+АПВ характерен слабовыраженный синергизм действия компонентов. В то же время для бинарных смесей К+АПВ и А+КПАВ (кривые 2 и 3)  $\lambda < 0$ , и, следовательно, для этих систем характерен отчётливо выраженный антагонизм действия компонентов.

Для объяснения неаддитивного ( $\lambda \neq 0$ ) характера вклада компонентов в бинарных смесях (со)полимеров АА с ПАВ в общем случае необходимо учитывать различные аспекты многофункционального влияния каждого компонента на результирующий эффект, а также особенности взаимодействия компонентов между собой как в непосредственной близости от стенок капилляра, так и во внутренних слоях жидкости. Постараемся на качественном уровне и в самом общем виде объяснить причины возникновения эффектов синергизма и антагонизма в анализируемых системах. Как уже отмечалось, ПАВ создаёт тонкую защитную плёнку на поверхности капилляра, а ионогенные ПАВ участвуют ещё и в формировании лабильного двойного электрического слоя (ДЭС) вблизи заряженной поверхности капилляра. Толщина ДЭС и величина электрокинетического потенциала зависят от химической природы ПАВ, концентрации, заряда и дефектности (“шероховатости”) внутренней поверхности капилляра и, в меньшей степени, от гидродинамических показателей турбулентного потока жидкости (в частности, числа Рейнольдса). Отмеченные факторы (защитная плёнка и ДЭС) при введении ПАВ способны оказать существенное влияние как на адсорбционную способность (со)полимеров АА (Липатов, 1984; Мягченков и Барань, 1998), так и на величины потенциальных энергий притяжения и отталкивания между макромолекулами (макроионами) и заряжен-

ной поверхностью капилляра. В общем случае молекулы (или мицеллы) ПАВ могут способствовать либо повышению доли адсорбированных макромолекул и концентрации их в пристеночной зоне капилляра, либо наоборот, приводить к снижению этих показателей. Нетрудно понять, что в первом случае ПАВ будут способствовать повышению эффективности полимерного компонента в качестве гасителя турбулентности потока жидкости (эффект синергизма), а во втором случае – способствовать снижению величины параметра  $\gamma'$  (эффект антагонизма).

Ещё одна причина появления сильной зависимости параметров  $T'$  и  $\gamma'$  от природы и концентрации ПАВ связана с влиянием этого компонента на конформационное состояние макромолекул (со)полимеров АА, которое проявляется в наибольшей степени для ионогенных полимеров и ПАВ. Введение ПАВ в растворы ионогенных водорастворимых (со)полимеров может приводить к существенному изменению средне-квадратичных размеров макромолекулярных клубков  $(\bar{R}^2)^{0,5}$ , а значит и величины параметра  $\gamma'$ , поскольку между  $\gamma'$  и  $(\bar{R}^2)^{0,5}$  существует симбатная зависимость (Мягченков, 2003). Об изменениях  $(\bar{R}^2)^{0,5}$  в многокомпонентных системах удобно судить по данным вискозиметрического анализа, т. к. между числами вязкости  $\eta_{уд}/C$  и  $(\bar{R}^2)^{0,5}$  имеет место прямая зависимость.

По данным рис. 8 можно сделать вывод о наличии сильных взаимодействий между макроионами сополимеров АА и ионогенными ПАВ, поскольку для зависимости  $\eta_{уд}/C = f(C_{ПАВ})$  характерен глубокий минимум. Наблюдаемое в эксперименте очень резкое уменьшение чисел вязкости в области концентраций ПАВ  $\leq 0,05\%$  связано не только с уменьшением размеров макромолекулярных клубков в результате селективных взаимодействий типа анион А-катион КПАВ или катион К-анион АПАВ (Тенфорд, 1965), но и с образованием плотных ассоциатов глобулярной структуры, состоящих из макромолекул с иммобилизованными молекулами или мицеллами ПАВ. Наблюдаемое визуально резкое помутнение растворов ионогенных сополимеров АА в присутствии небольших доз ПАВ подтверждает образование в системе компактных глобулярных структур. Ещё одним доказательством этого могут служить очень низкие значения вязкостей этих бинарных систем, приближающихся по величине к значениям вязкостей коллоидных систем, подчиняющихся соотношению Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0 + (1 + 2,5\varphi) \quad (7)$$

где  $\eta_0$  и  $\eta$  – вязкости соответственно дисперсионной среды и дисперсных систем, а  $\varphi$  – объёмная доля дисперсной фазы (в нашем случае – глобул).

Для дополнительного подтверждения наличия глобулярных образований в бинарных системах ионогенные сополимеры АА-ПАВ были проведены оптические измерения на приборе ФЭКМ.

Как видно из рис. 9 для концентрационных зависимостей (по ПАВ) оптических плотностей растворов ионогенных сополимеров АА с  $C = 0,1 \text{ кг/м}^3$  характерно наличие отчётливо выраженного максимума вблизи концентрации ПАВ  $\sim 0,07\%$ . Резкое возрастание оптической плотности на начальных участках кривых 1 и 3 рис. 9 свидетельствует об образовании в системе глобулярных структур,



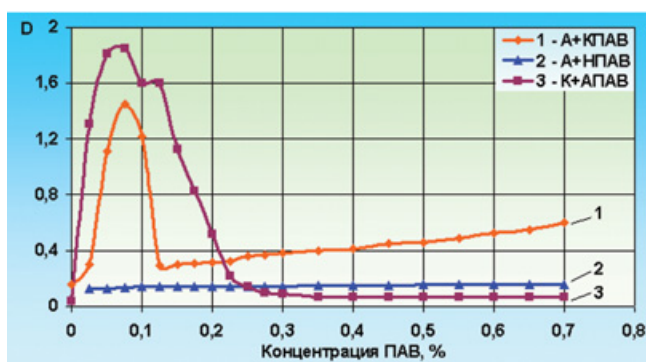


Рис. 9. Зависимость оптической плотности  $D$  от концентрации ПАВ для бинарных смесей: А+КПАВ (1), А+НПАВ (2) и К+АПАВ (3) (концентрация полимеров – 0,1 кг/м<sup>3</sup>).

состоящих из достаточно большого числа сильно сжатых ( $(\bar{M}^2)^{0,5}$  малы) макромолекулярных клубков с иммобилизованными во внутренних областях молекулами ПАВ. Наличие качественной корреляции между нисходящими ветвями кривых на рис. 9 и восходящими ветвями кривых на рис. 3 и 8 в области высоких концентраций ПАВ свидетельствуют о том, что после достижения определённых (критических) значений концентрации ПАВ происходит разрушение отдельных глобулярных структур, сопровождающееся частичным выбросом ПАВ в дисперсионную среду (Билалов и др., 2002).

Естественно, что проанализированные нами закономерности в эффекте Томса при введении бинарных композиций полимер-ПАВ существенно сложнее аналогичных показателей для систем в отсутствие ПАВ (Кулик, 1992; Bewersdorff, 1993; Virk, 1975) и поэтому требуют более углубленных исследований по оценке механизма явления.

### Литература

Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А. и др. *Полиакриламид*. М. Химия. 1992.  
 Бектуров Е.А., Сулейменов И.Э. *Полимерные гидрогели*. Алматы: Гылым. 1998.  
 Билалов А.В., Бабаев А.А. и др. Конформационные превращения ионогенных (катионных и анионных) сополимеров акриламида в присутствии анионного ПАВ. Всеросс. симпозиум «ХИФПИ-02». *Химия: фундаментальные и прикладные исследования, образование*. Хабаровск: Дальнаука, 2002. т. 1. 78-80.  
 Бокрис Д.М. *Химия окружающей среды*. М.: Химия. 1982.  
 Кулик В.М. Динамика эффекта Томса при течении растворов полиэтиленоксида в трубе. *Инженерно-физический журнал*. 62, № 2. 1992. 228-234.  
 Липатов Ю.С. *Коллоидная химия полимеров*. Киев. Наукова думка. 1984.

### Виталий Алексеевич Мягченков

д.х.н., профессор кафедры физической и коллоидной химии, Заслуженный деятель науки Татарстана. Основная область научных интересов: химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, коллоидная химия, вопросы экологии водного бассейна. Автор более 300 научных публикаций, 5 монографий, 20 обзоров.



Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. *Адсорбция полимеров*. Киев. Наукова думка. 1984.  
 Мягченков В.А., Барань Ш. (Баран А.А.) и др. *Полиакриламидные флокулянты*. Казань. КГТУ. 1998.  
 Мягченков В.А., Крупин С.В., Чичканов С.В. Влияние природы и концентрации водорастворимых сополимеров и их смесей на величину эффекта Томса. *Нефтяное хозяйство*. № 12. 2002. 118-119.  
 Мягченков В.А., Чичканов С.В., Крупин С.В., Проскурина В.Е. Влияние ионной силы и pH на эффективность катионных сополимеров акриламида в качестве агентов снижения турбулентности водных растворов. *Химия и технология воды*. 2003. (в печати).  
 Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. *Водорастворимые полимеры*. Л. Химия. 1979.  
 Тенфорд Ч. *Физическая химия полимеров*. М. Химия. 1965.  
 Bewersdorff H.-W. Drag reduction in surfactant solutions. *Progr. Colloid. and Polym. Sci.* N 81. 1990. 248-249.  
 Bewersdorff H.-W., Triel H. *Appl. Sci. Res.*, v. 50, N 3-4. 1993. 347-368.  
 De Guzman Manuel R., Saeki Takashi, Usui Hiromoto, Nishimura Tatsuo Surfactant drag reduction in internally-grooved rough tubes. *J. Chem. Eng. Jap.*, vol. 32, N4. 1999. 402-408.  
 Escudier M. P., Presti F. and Smith S. Drag reduction in turbulent pipe flow of polymers. *J. Non-Newton Fluid Mech.*, vol. 81, N3. 1999. 197-213.  
 Muller-Monsen H., Zobl H. *J. Reol.* Vol. 31, N4. 1987. 323-326.  
 Seo Young Hyo, Park O Ok, Chun Miung – Suk. The behavior of velocity enhancement in microcapillary flows of flexible water-soluble polymers. *J. Chem. Eng. Jap.*, vol. 29, N4. 1996. 611-619.  
 Virk P. S. *AIChE J.*, vol. 21, N 4, 1975. 625-656.



### Сергей Викторович Чичканов

аспирант кафедры физической и коллоидной химии (КГТУ). Область научных интересов: нефтедобыча, проблемы снижения гидравлического сопротивления турбулентных потоков жидкостей, физико-химия водорастворимых полимеров. Автор 10 печатных работ.

### Виктория Евгеньевна Проскурина

к.х.н., ассистент кафедры физической и коллоидной химии (КГТУ). Область научных интересов: исследование процессов седиментации и флокуляции в многокомпонентных системах, проблемные вопросы экологии водного бассейна. Автор 37 печатных работ.



### Станислав Васильевич Крупин

д.т.н., профессор кафедры ФКХ, чл.-корр. Российской академии естественных наук (2000). Область научных интересов: коллоидная и мембранная химия; разработка технологических решений в целях повышения нефтеотдачи пласта. Автор более 150 научных трудов, 12 авторских свидетельств и патентов.

