

УДК 541.64:532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИАНИОННАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА–МИКРОБАРИТ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

© 2021 г. Е. А. Литманович^{а,*}, В. В. Ефремов^а, А. А. Ефимова^а, С. Б. Зезин^а

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы, Россия

*e-mail: elitmanovich@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.06.2021 г.

После доработки 12.08.2021 г.

Принята к публикации 26.08.2021 г.

Методами вискозиметрии, ротационной реометрии, динамического светорассеяния и лазерного микроэлектрофореза исследованы водные дисперсии смесей низковязкой полианионной целлюлозы с микробаритом. Вследствие взаимодействия полимера с частицами микробарита происходит увеличение гидродинамического размера частиц и их электрофоретической подвижности, что свидетельствует об образовании полимер-коллоидных комплексов. В режиме полуразбавленных растворов полимера введение добавок микробарита сопровождается существенным ростом вязкости, при этом полученные композиции седиментационно устойчивы в течение двух суток. Частотные зависимости модуля упругости и модуля потерь показывают, что комплексообразование приводит к сильному структурированию системы.

DOI: 10.31857/S2308113921060164

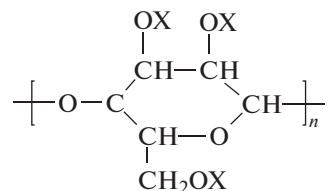
ВВЕДЕНИЕ

Полимер-коллоидные композитные материалы широко используют в лакокрасочной, фармацевтической и медицинской промышленности, а также для создания высокомолекулярных пластиков. В среде растворителя взаимодействие макромолекул с коллоидными частицами приводит к образованию полимер-коллоидных комплексов (ПКК). В водных и водно-солевых средах для формирования ПКК применяют водорастворимые неионогенные полимеры и полиэлектролиты, коллоидными компонентами служат золи металлов, углеродные нанотрубки, золи поликремниевой кислоты, мицеллы ПАВ, липосомы и другие [1–5].

В процессе образования ПКК полимерные цепи адсорбируются на поверхности частиц, при этом участки цепей, не связанные с поверхностью, стабилизируют частицы ПКК, повышая их агрегативную устойчивость. Вместе с тем, полимеры с достаточно большой длиной цепи могут служить очень действенными флокулянтами дисперсных частиц (это свойство широко применяется для очистки сточных вод и в процессах сгущения суспензий на горно-обогатительных предприятиях). Наиболее эффективными реагентами считаются полиэлектролиты, поскольку заряженные полимерные цепи способны связываться с поверхностью частиц не только за счет адсорб-

ции, но и посредством электростатических взаимодействий. Строение и свойства ПКК во многом определяются концентрационным режимом раствора полимера [6]. Если в разбавленных растворах комплекс представляет собой индивидуальные частицы характерного состава, то в полуразбавленном режиме частицы встраиваются в сетку зацеплений полимерных цепей, что приводит к резкому возрастанию вязкости системы. Реологические свойства композиций полимер-частица в полуразбавленном режиме можно легко и обратимо регулировать, изменяя концентрацию полимера и соотношение компонентов. Эта особенность обуславливает крупнотоннажное применение таких композиций для производства буровых растворов [7].

В частности, одним из полимерных компонентов буровых растворов является полианионная целлюлоза (ПАЦ) – натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы с высокой степенью замещения:



где X = H или $-\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$.

В промышленности используют ПАЦ двух марок: низковязкую ПАЦ – для понижения показателя фильтрации (уменьшения поступления воды в скважину из водоносных пластов) и высоковязкую ПАЦ – для регулирования вязкости. Коллоидные дисперсии, входящие в состав буровых растворов, подразделяют на структурообразователи и утяжелители. К структурообразователям относятся глины, например бентонит. В качестве утяжелителя обычно выступают мел или микробарит (МБ), роль которых заключается в увеличении удельной массы композиции, что способствует поступлению бурового раствора на глубину скважины при вскрытии продуктивных пластов.

В современное время рецептуры буровых растворов подбирают эмпирически, исходя из условий, характерных для различных месторождений. Поэтому разработка системного подхода к созданию композиций с требуемым комплексом свойств является актуальной и практически значимой задачей. Поскольку буровые растворы – это сложные многокомпонентные системы, то целесообразно решать проблему поэтапно, начиная с изучения взаимодействий между отдельными компонентами. Такие исследования весьма немногочисленны и проведены, в частности, для систем карбоксиметицеллюлоза–бентонит [7–10], карбопол 680–бентонит [11] и ксантан–бентонит–додецилсульфат натрия [12]. Взаимодействия же водорастворимых полимеров с МБ остаются неизученными, поскольку принято считать, что барит инертен по отношению к остальным компонентам [13, 14]. Однако, если учесть, что ПАЦ является полианионом, а коллоидные частицы в водной среде могут приобретать поверхностный заряд, можно предположить, что ПАЦ способна образовывать полимер-коллоидные комплексы с частицами МБ.

Цель настоящей работы – исследование возможности взаимодействия ПАЦ с водной дисперсией микробарита, а также влияния его добавок на реологические свойства полуразбавленных растворов ПАЦ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Низковязкую полианионную целлюлозу марки “Mech-PAC LV” со средневесовой молекулярной массой $M = 76$ производства “Sinotex Worldwide Ltd” и баритовый концентрат марки “УБК-3” производства Общества с ограниченной ответственностью “Богородский ГОК” использовали без дополнительной очистки. Децимольные HCl и NaOH получали из фиксаналов “Testal” (Германия).

Исходные водные растворы ПАЦ готовили растворением полимера в бидистиллированной воде при перемешивании на магнитной мешалке в течение 24 ч. Для производства композиций

смешивали навески ПАЦ и микробарита, добавляли рассчитанное количество воды и оставляли на сутки при интенсивном перемешивании. Состав композиций характеризовали соотношением массы МБ : ПАЦ.

Методы исследования

Термогравиметрический анализ выполняли на дериватографе марки “Q-1500D” фирмы “MOM” (Венгрия). Нагревание навески массой 200 мг в интервале температуры 25–1000°C осуществляли со скоростью 5 град/мин.

Для **потенциометрического титрования** использовали рН-метр “pH 211” производства “Hanna Instruments” (Германия) с комбинированным стеклянным электродом и термокомпенсацией. Прибор калибровали по стандартным буферным растворам с рН 7.01 и 4.01, погрешность измерения рН составляла ± 0.02 ед. Постоянное значение рН устанавливали обычно в течение 1–2 мин.

Рентгеноструктурный анализ проводили с помощью дифрактометра “URD-6” (Германия) с применением монохроматического излучения $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Межплоскостные расстояния рассчитывали по уравнению Брэгга–Вульфа:

$$D = \lambda / 2 \sin \theta$$

Средний размер областей когерентного рассеяния определяли по формуле Шерера:

$$d = K\lambda / \beta \cos \theta$$

Здесь θ – угол рассеяния, K – постоянная Шерера, β – ширина рефлекса на полувысоте.

Динамическое светорассеяние. Средний гидродинамический диаметр (размер) рассеивающих частиц определяли методом динамического рассеяния света на приборе “Brookhaven 90 Plus” (“Brookhaven Instruments Company”, США) при фиксированном угле 90° в терморегулируемой ячейке. Величины гидродинамических радиусов рассчитывали по уравнению Стокса в приближении сферических частиц.

Лазерный микроэлектрофорез. Электрофоретическую подвижность и ζ -потенциал частиц в суспензиях определяли с помощью анализатора “Brookhaven Zeta Plus” (“Brookhaven Instruments Company”, США) в термостатируемой ячейке по стандартной методике, предложенной производителем.

Капиллярная вискозиметрия. Измерения относительной вязкости растворов $\eta_{\text{отн}}$ осуществляли в капиллярных вискозиметрах Уббелодде с подвешенным мениском (время истечения растворителя 18.9 с и 74.5 с при 25°C). Для исследования полуразбавленных растворов использовали вискозиметр с меньшим временем истечения, для разбавленных – с большим. Переходную область

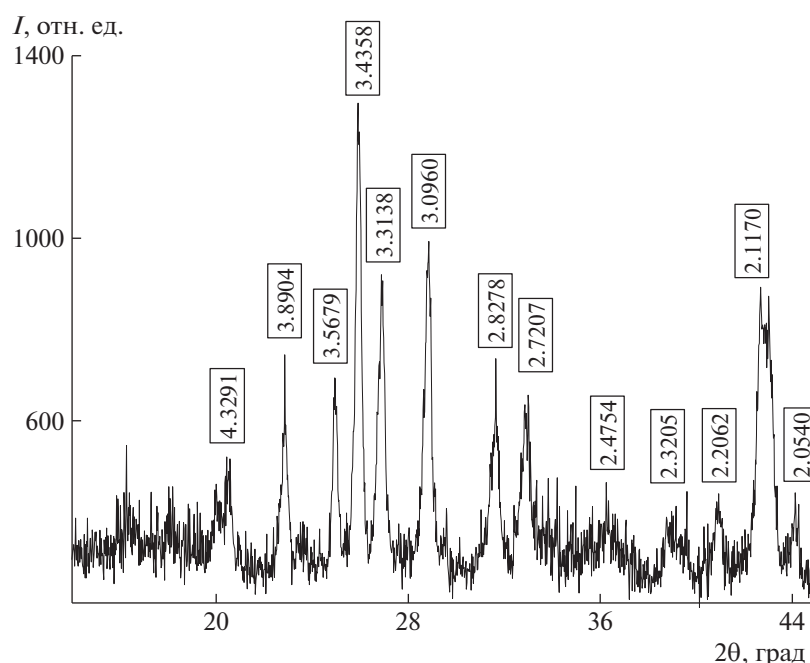


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца МБ.

концентрации измеряли в обоих вискозиметрах для проверки сходимости результатов. Перед измерением образцы термостатировали в течение 15 мин, температуру в ячейке поддерживали с точностью $\pm 0.2^\circ\text{C}$. Приведенную вязкость $\eta_{\text{пр}}$ рассчитывали по формуле

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{отн}} - 1}{C},$$

где C – концентрация раствора, г/дл.

Ротационная вискозиметрия. Измерения динамической вязкости проводили на ротационном вискозиметре “Rheotest 2.1” (Германия) с рабочим узлом типа “цилиндр–цилиндр” в режиме постоянных значений скорости сдвига. Перед измерением все образцы термостатировали в течение 15 мин, температуру в термостатирующей ячейке поддерживали с точностью $\pm 0.2^\circ\text{C}$.

Ротационная реометрия. Частотные зависимости модуля упругости и модуля потерь измеряли с использованием ротационного реометра “RheoStress 600” в ячейке плоскость–плоскость с диаметром плоскостей 35 мм и зазором 0.1 мм при 25°C . Измерение напряжения сдвига проводили в частотном диапазоне 0.01–100 Гц при постоянной амплитуде деформации 0.002 мм. Расчет модулей выполняли в программе “Rheo Win Data Manager”.

Характеристика исходных веществ

Образец микробарита характеризовали методом РСА (рис. 1). Обработка результатов показывала,

что образец состоит из сульфата бария со средним размером кристаллитов 48 ± 7 нм.

Для определения содержания воды образец ПАЦ исследовали методом ТГА (рис. 2). Содержание сорбированной воды, рассчитанное по потере массы в интервале температуры $100\text{--}150^\circ\text{C}$, составило $14 \pm 1\%$.

Одной из важнейших характеристик карбоксиметилцеллюлозы является степень замещения: отношение числа карбоксиметильных групп к числу мономерных звеньев. Теоретически степень замещения может изменяться от 0 до 3. Степень замещения ПАЦ устанавливали методом потенциометрического титрования. Предварительно к раствору ПАЦ добавляли избыток соляной кислоты для перевода натриевой соли в кислотную форму. Эксперимент проводили в смеси вода : ацетон = 1 : 1 (по объему) для наилучшего разделения скачков титрования (рис. 3). На кривой титрования рис. 3 видно, что первый скачок отвечает нейтрализации избыточной HCl, второй – нейтрализации карбоксильных групп ПАЦ. Степень замещения (C_3) рассчитывали по формуле

$$C_3 = \frac{0.062 V_{\text{NaOH}}}{m - 0.008 V_{\text{NaOH}}}$$

Здесь V_{NaOH} – объем щелочи, соответствующий разности между скачками (ΔV); m – масса навески ПАЦ за вычетом связанной воды.

Рассчитанная степень замещения оказалась равной 1.09 ± 0.04 . Известно, что водорастворимые производные целлюлозы образуют молеку-

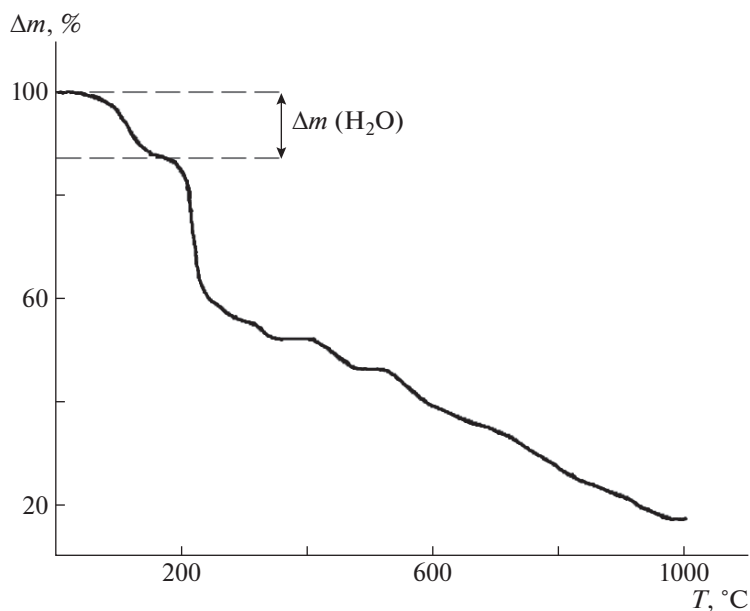


Рис. 2. Результаты ТГА для ПАЦ.

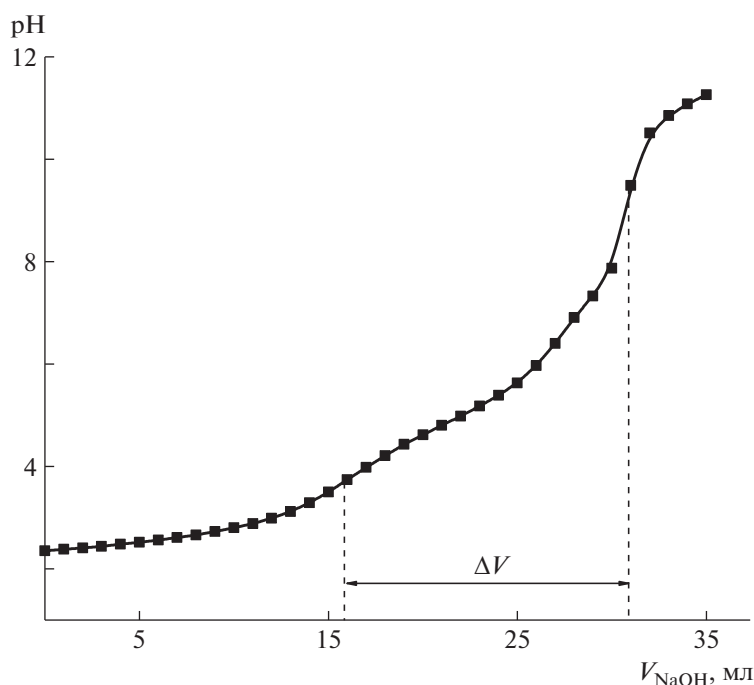


Рис. 3. Кривая потенциметрического титрования ПАЦ в смеси ацетон–вода. Навеска ПАЦ 0.4 г; $[\text{NaOH}] = 1$ моль/л. Здесь и на рис. 4–11 при $T = 25^\circ\text{C}$.

лярно-дисперсные растворы только при степени замещения ≥ 1 . Кроме того, при таких ее высоких значениях модифицированные звенья равномерно распределены по цепи, и растворы не проявляют тиксотропии свойств [15–17]. Таким образом, использованный в работе образец ПАЦ способен образовывать истинные водные растворы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрационные режимы растворов ПАЦ

Поскольку строение и свойства ПЭК определяются концентрационным режимом раствора полимера [6, 18], необходимо было определить границы концентрационных режимов для вод-

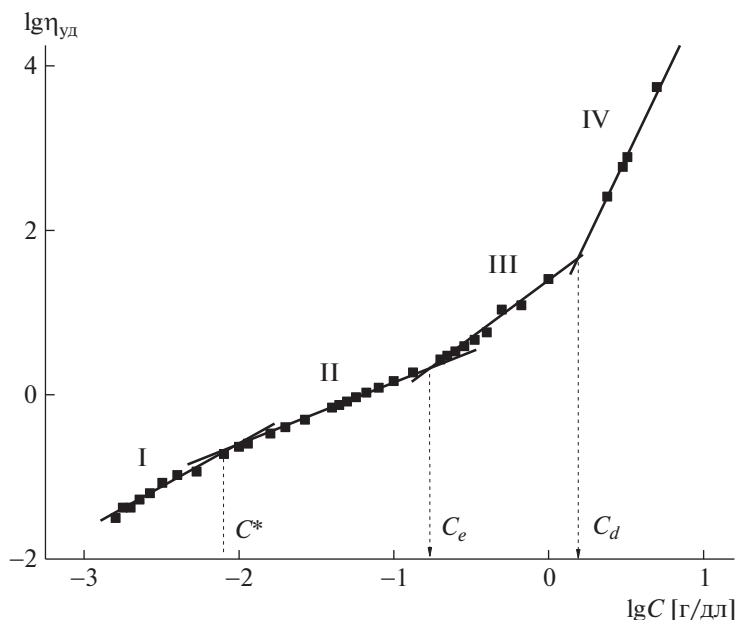


Рис. 4. Зависимость логарифма удельной вязкости от логарифма концентрации для растворов ПАЦ. Пояснения в тексте.

ных растворов ПАЦ. Одним из наиболее распространенных методов, позволяющих сделать это экспериментально, является метод капиллярной вискозиметрии. Скейлинговые соотношения, описывающие зависимость вязкости от концентрации для бессолевых водных растворов полиэлектролитов в различных концентрационных режимах, хорошо обоснованы теоретически [19–21] и проверены экспериментально для широкого круга полиэлектролитов, в частности для водорастворимых производных целлюлозы [22–25].

На рис. 4 представлена зависимость удельной вязкости от концентрации ПАЦ в логарифмических координатах. Эта зависимость аппроксимируется четырьмя линейными участками, соответствующими различным концентрационным режимам раствора. Участок I с наклоном 1.0 характерен для разбавленных бессолевых растворов полиэлектролита ($C < C^*$; теоретическое скейлинговое соотношение $\eta \propto C^1$). Участок II с наклоном 0.8 отвечает режиму полуразбавленных растворов без зацеплений ($C^* < C < C_e$). Теоретическая зависимость вязкости от концентрации для данного режима $\eta \propto C^{0.5}$, экспериментально определенные показатели степени по литературным данным лежат в интервале 0.5–0.9 [22, 23, 25]. Участок III с наклоном 1.5 соответствует полуразбавленному зацепленному режиму ($C_e < C < C_d$; теоретические зависимости $\eta \propto C^{1.5}$ [20, 21] или $\eta \propto C^{1.7}$ [19]). Наконец, участок IV с наклоном 3.75 можно сопоставить области концентрации, в которой электростатические взаимодействия полностью

экранированы ($C > C_d$; теоретическое скейлинговое соотношение, как и для неионогенных полимеров, $\eta \propto C^{15/4}$ [20, 21]).

Концентрационная зависимость приведенной вязкости (рис. 5) позволяет более наглядно определить значения концентрации переходов между разбавленным и полуразбавленным режимами. Максимум этой зависимости соответствует концентрации кроссовера C^* , минимум — концентрации образования зацеплений C_e [19].

Значения концентрации переходов определены методом вискозиметрии. Границы концентрационных режимов для водных бессолевых растворов ПАЦ составили для $C^* = 0.006 \pm 0.002$, для $C_e = 0.2 \pm 0.1$, $C_d = 1.7 \pm 0.7$ (г/дл).

Согласно литературным данным [26, 27], структурирование композиций на основе полиэлектролитных комплексов происходит в полуразбавленном зацепленном режиме ($C > C_e$), в то время как при $C < C_e$ образующиеся комплексы представляют собой изолированные частицы. Поэтому для исследования взаимодействия ПАЦ с МБ была выбрана концентрация ПАЦ 0.1 мас. %, а реологические и вязкоупругие свойства композиций были изучены при концентрации полимера 5 мас. %.

Динамическое светорассеяние и лазерный микрорелексфорез

На рис. 6 представлены результаты динамического светорассеяния для раствора ПАЦ концен-

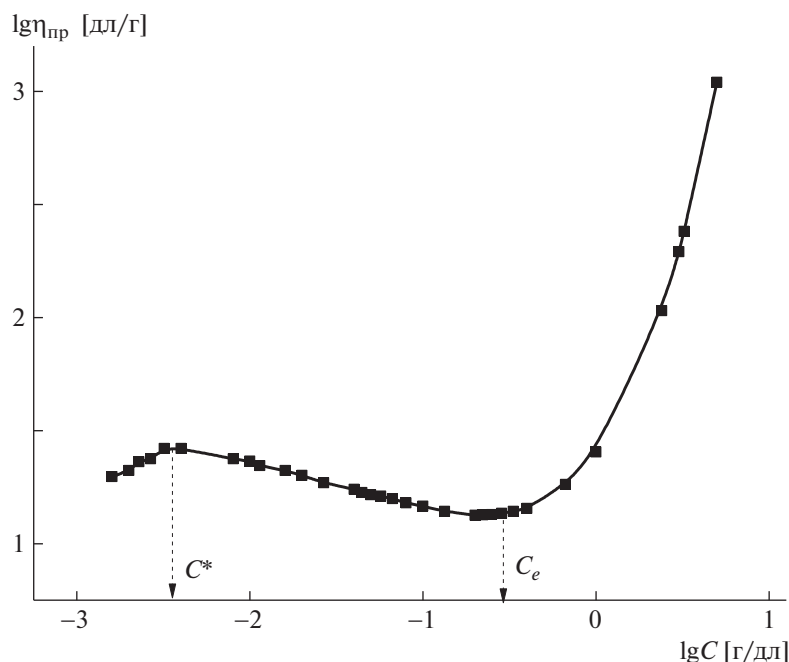


Рис. 5. Зависимость логарифма приведенной вязкости от логарифма концентрации для растворов ПАЦ.

трации 0.1% (а), дисперсии МБ концентрации 0.1% (б) и композиции ПАЦ–МБ, содержащей 0.1 мас. % МБ (в).

Средний гидродинамический диаметр клубков ПАЦ составляет 195 нм. Размер частиц МБ в водной дисперсии (111 нм) оказался вдвое больше размера кристаллитов, определенного методом РСА. Вероятно, это объясняется сольватацией частиц. Возможно также, что коллоидные частицы МБ представляют собой поликристаллические образования. В композиции ПАЦ–МБ исходных частиц не наблюдается, средний гидродинамический диаметр (236 нм) существенно превышает размеры отдельных компонентов. Полученные данные свидетельствуют о том, что в водной среде происходит взаимодействие между цепями полимера и коллоидными частицами с образованием полимер-коллоидных комплексов ПАЦ–МБ. Интенсивность рассеяния раствора ПАЦ (2.2×10^4 фотоотчета в секунду) на порядок ниже интенсивности рассеяния дисперсии МБ (2.99×10^5). Средняя интенсивность рассеяния композиции (3.39×10^5) незначительно превыша-

ет интенсивность рассеяния дисперсии МБ с той же концентрацией коллоидных частиц. Это означает, что в присутствии полимера агрегации МБ не происходит, и ПКК представляет собой частицу МБ, связанную с одной или несколькими цепями ПАЦ.

Поскольку связывание полиэлектролитов с частицами может происходить как за счет адсорбции полимера на поверхности частиц, так и за счет электростатических взаимодействий, композиция ПАЦ–МБ и ее компоненты были исследованы методом лазерного микроэлектрофореза (табл. 1).

Отрицательное значение ζ -потенциала МБ означает, что в водной среде частицы приобретают небольшой отрицательный заряд. Поскольку в качестве растворителя была использована бидистиллированная вода, логично предположить, что возникновение заряда обусловлено преимущественной адсорбцией гидроксил-ионов на поверхности частицы МБ. Значение рН водной дисперсии МБ – 6.3 не противоречит такому предположению. ПАЦ является полианионом, степень связывания противоионов натрия составляет ~40% [28], поэтому очевидно, что полимерные цепи также заряжены отрицательно. Важно отметить, что для композиции ПАЦ–МБ значения как электрофоретической подвижности (ЭФП), так и ζ -потенциала оказались по модулю выше, чем аналогичные параметры для исходных компонентов. Такой же эффект наблюдали авторы работы [24] для системы карбоксиметилцеллюло-

Таблица 1. Результаты лазерного микроэлектрофореза

Образец	ЭФП, (мкм/с)/(В/см)	ζ , мВ
ПАЦ	-2.98 ± 0.23	–
МБ	-1.39 ± 0.05	-17.78 ± 0.64
ПАЦ–МБ	-3.82 ± 0.25	-42.30 ± 3.17

за-золь $\text{AgI}^{(-)}$, также содержащей одноименно заряженные макромолекулы и коллоидные частицы. Одноименные заряды ПАЦ и МБ исключают возможность электростатического притяжения между полимерной цепью и частицей. Однако, если учесть, что полиэлектролиты за счет цепного строения эффективно конкурируют с низкомолекулярными ионами [1], то можно предположить, что карбоксилатные группы ПАЦ вытесняют адсорбированные гидроксил-ионы и занимают их место на поверхности частицы, связываясь с ионами Ba^{2+} , входящими в кристаллическую решетку МБ. При этом несвязанные с поверхностью участки цепи стабилизируют образующуюся частицу ПКК, придавая ей дополнительный отрицательный заряд. Стабилизирующее действие полимерных цепей было обнаружено ранее, в частности, для композитов на основе комплекса карбоксиметилцеллюлозы с наночастицами оксида железа [29]. О стабилизации частиц МБ в присутствии ПАЦ свидетельствует тот факт, что композиции ПАЦ–МБ в разбавленном режиме седиментационно устойчивы в течение как минимум нескольких часов, несмотря на высокую (4.2 г/см^3) плотность МБ.

Ротационная вискозиметрия

Обнаруженное взаимодействие между ПАЦ и МБ позволило предположить, что введение добавок МБ в полуразбавленные растворы ПАЦ при $C > C_c$ должно повлиять на реологические свойства композиций. Результаты ротационной вискозиметрии для раствора ПАЦ концентрации 5 мас. % и композиций ПАЦ–МБ различного состава показаны на рис. 7 в координатах логарифм вязкости–логарифм напряжения сдвига. Все кривые течения имеют вид, характерный для аномально-вязких жидкостей: малым значениям напряжения сдвига соответствует область наибольшей ньютоновской вязкости, при более высоких значениях напряжения сдвига наблюдается структурная ветвь. Полученные данные показывают, что при концентрации полимера 5 мас. % как раствор ПАЦ, так и композиции ПАЦ–МБ являются структурированными системами, что вполне закономерно для полуразбавленного зацепленного режима.

Введение добавок МБ в раствор ПАЦ приводит к значительному возрастанию наибольшей ньютоновской вязкости (рис. 8). Это означает, что прочность сетки, образующейся в полуразбавленных растворах композиций, превышает прочность сетки зацеплений ПАЦ. Аналогичные результаты получены для комплексов полиэлектролитов с противоположно заряженными цепями [6, 27, 30], мицеллами ПАВ [18] и коллоидными частицами [24]. Структурирующий эффект

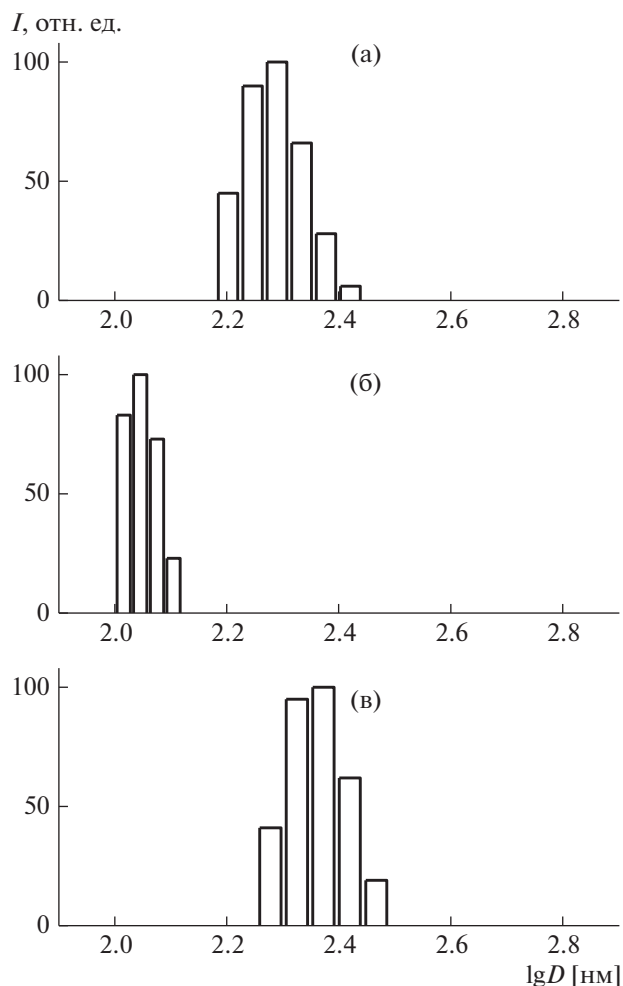


Рис. 6. Распределения по гидродинамическому диаметру для раствора ПАЦ (а), дисперсии МБ (б) и композиции ПАЦ–МБ (в). Угол рассеяния 90° .

объясняется формированием двойной сетки, узлами которой служат не только топологические зацепления полимерных цепей, но и частицы, связанные с различными макромолекулами.

Наблюдение за композициями ПАЦ–МБ в полуразбавленном режиме в течение длительного времени показало, что системы седиментационно устойчивы и визуально однородны в течение двух–трех суток, затем начинается медленное осаждение концентрированной фазы. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от времени для композиций различного состава (в системах с фазовым разделением измерялась вязкость супернатанта) приведена на рис. 9. Вязкость, а следовательно, и структура сетки, остаются постоянными в течение двух суток, затем вязкость композиций экспоненциально уменьшается.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что в композициях ПАЦ–МБ с течением

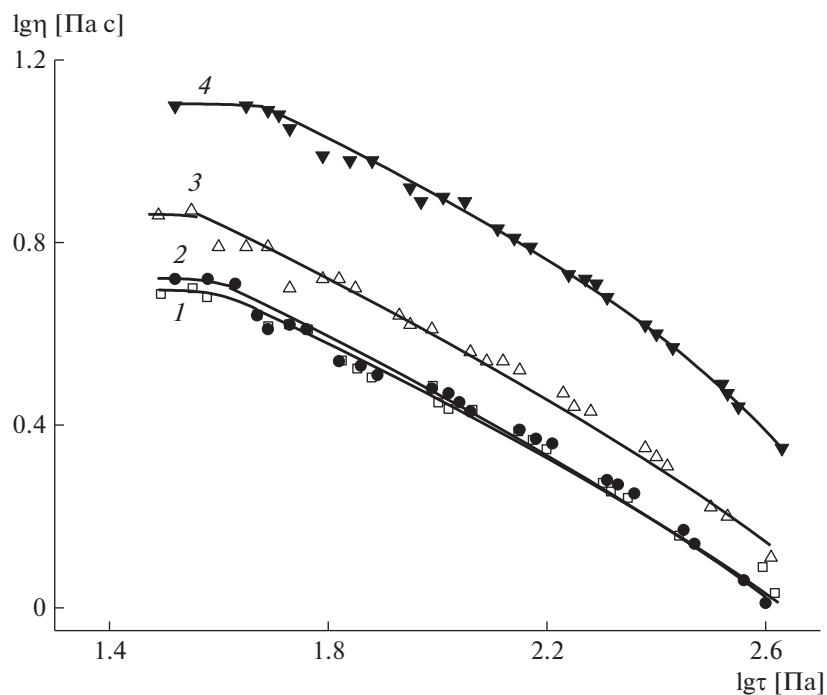


Рис. 7. Кривые течения раствора ПАЦ (1) и композиций ПАЦ–МБ, содержащих 0.1 (2), 1.0 (3) и 5.0 мас. % (4) МБ. [ПАЦ] = 5 мас. %.

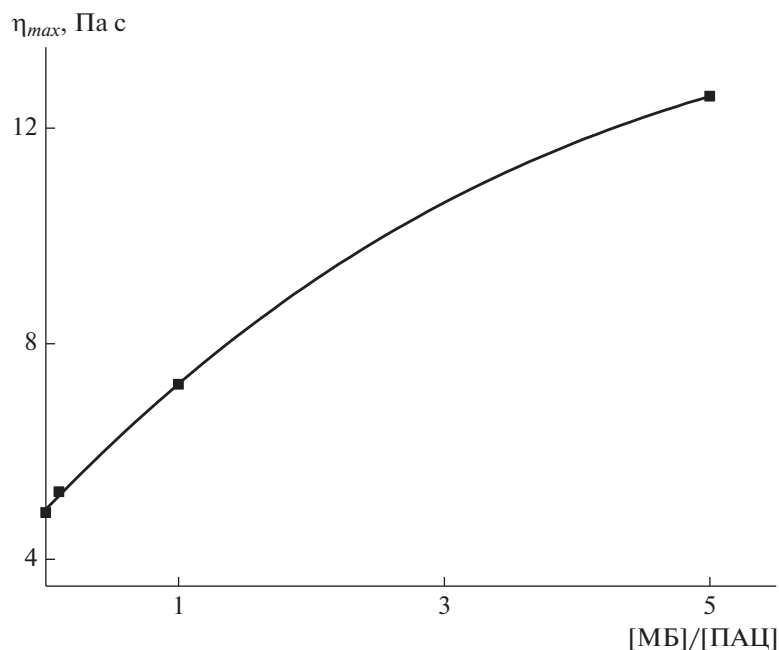


Рис. 8. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от состава композиций ПАЦ–МБ. [ПАЦ] = 5 мас. %.

времени происходит структурная перестройка, в процессе которой образуются седиментационно неустойчивые ПКК, выделяющиеся в концентрированную фазу. Об осаждении именно ПКК, а не несвязанного с полимером МБ, свидетельству-

ет тот факт, что в процессе фазового разделения вязкость супернатанта становится существенно меньше вязкости исходного раствора ПАЦ концентрации 5% (горизонтальная пунктирная линия на рис. 9). Так, например, на десятые сутки

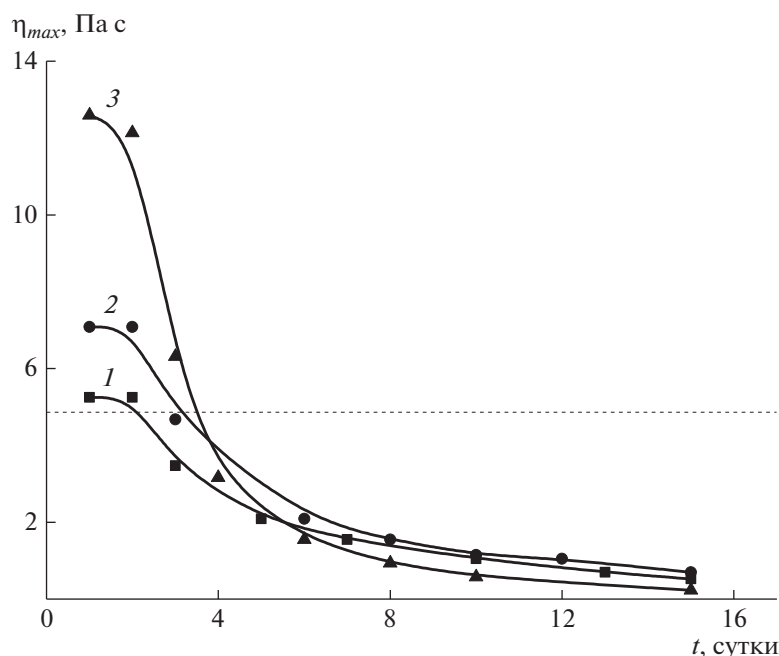


Рис. 9. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от времени для композиций ПАЦ–МБ, содержащих 0.1 (1), 1.0 (2) и 5.0 мас. % (3) МБ. [ПАЦ] = 5 мас. %.

вязкость супернатанта соответствует вязкости 3.0–3.5% раствора ПАЦ. Подобные перестройки хорошо известны для интерполимерных комплексов и комплексов полиэлектролит–ПАВ, в которых неоднократно прослеживалось диспропорционирование: неравномерное распределение комплексообразователя по полимерным цепям, как правило, сопровождающееся выделением осадка нерастворимого продукта [4, 31]. В полуразбавленном растворе механизм диффузии полимерных цепей рептационный, и для “раствупывания” сетки с высвобождением нерастворимого ПКК требуется достаточно длительное время.

Вязкоупругие свойства

Учитывая тот факт, что фазовое состояние и реологические характеристики композиций ПАК–МБ остаются стабильными в течение двух суток, изучение вязкоупругих свойств композиций было проведено спустя 24 ч после приготовления. Результаты для композиций, а также для раствора ПАЦ концентрации 5%, приведены на рис. 10.

Частотные зависимости модуля упругости G' и модуля потерь G'' раствора ПАЦ (рис. 10а) характерны для вязкоупругой жидкости: $G'' > G'$ почти во всем диапазоне исследованных частот, при высоких частотах G' выходит на плато, а G'' проходит через максимум. В области линейности логарифмических зависимостей $G' \propto \omega^{0.9}$, $G'' \propto \omega^{0.66}$. Показатели степени частотных зависимостей су-

щественно ниже, чем для гибкоцепных полимеров в полуразбавленном зацепленном режиме (2 и 1 для G' и G'' соответственно), что связано с жесткостью цепей ПАЦ и, как следствие, с повышенной прочностью сетки зацеплений. Аналогичное изменение частотных зависимостей модулей при $C \gg C_c$ было обнаружено в работе [24] для карбоксиметилцеллюлозы со степенью замещения 0.9.

Введение добавок МБ концентрации 0.1 и 1.0% (рис. 10б, 10в) приводит к значительному изменению модуля упругости: частотная зависимость еще больше ослабевает ($G' \propto \omega^{0.7}$), а в области низких частот появляется второе плато. Такие низкочастотные плато наблюдали ранее для полимерных систем с межцепными водородными связями [32] и для ПЭК [29, 33, 34]. Авторы связывают полученные результаты с образованием прочной структуры и появлением предела текучести. Для исследуемой в настоящей работе системы ПАЦ–МБ упрочнение структуры происходит вследствие встраивания частиц МБ в сетку зацеплений ПАЦ, при этом формируются дополнительные узлы сетки, стабилизированные взаимодействиями полимерных цепей с поверхностью частиц. Предположение о существовании предела текучести в композициях подтверждается очень узким диапазоном напряжения, в котором вязкость постоянна (см. рис. 7).

Поскольку было установлено, что при длительном выдерживании композиций происходит перестройка структуры композиции, сопровож-

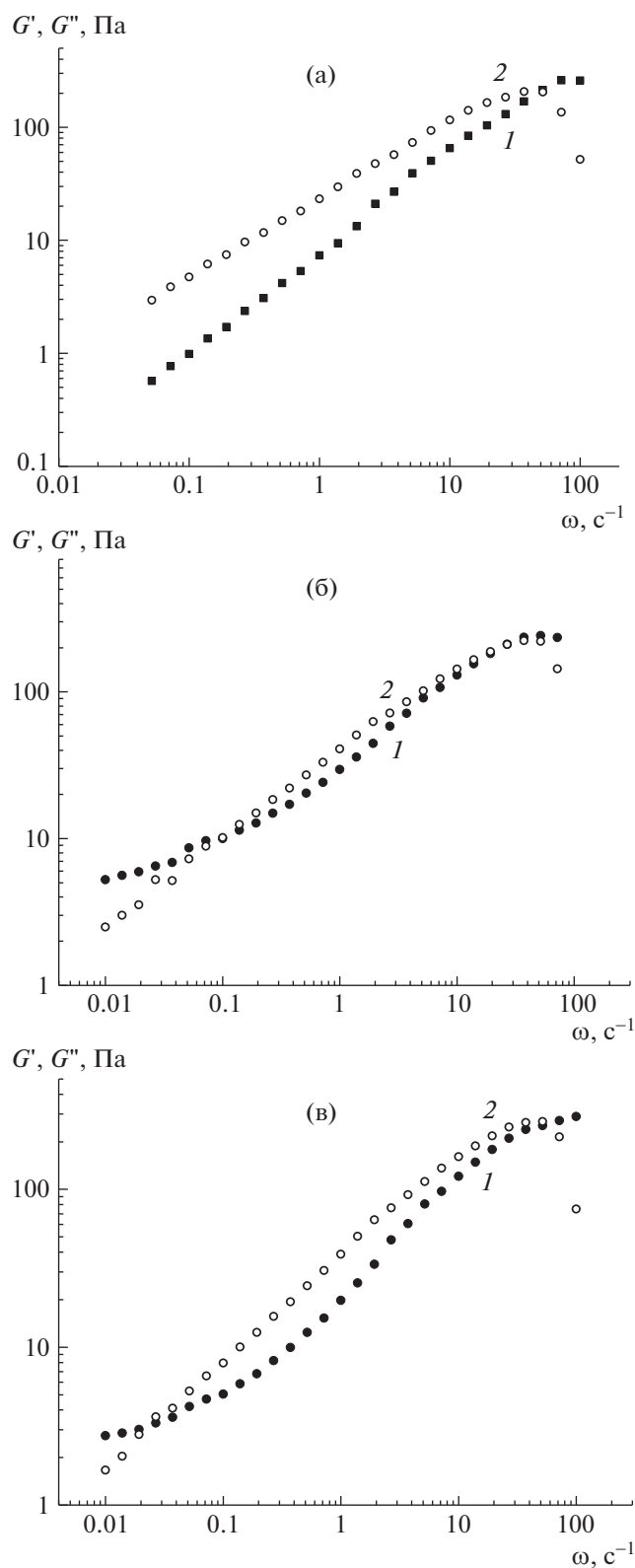


Рис. 10. Частотные зависимости модуля упругости (1) и модуля потерь (2) для раствора ПАЦ (а) и композиций ПАЦ–МБ, содержащих 0.1 (б) и 1.0 мас. % (в) МБ. [ПАЦ] = 5 мас. %.

дающаяся выделением ПКК в концентрированную фазу, важно было выяснить, как изменяется структура супернатанта в процессе фазового разделения. После трех суток выдержки вязкость композиции, содержащей 5 мас. % МБ, уменьшается вдвое по сравнению с вязкостью исходной композиции, а к десятым суткам уменьшается более чем в 20 раз и становится в 8 раз меньше вязкости 5% раствора ПАЦ (см. рис. 9). Такое падение вязкости связано с выделением части ПАЦ в концентрированную фазу и, соответственно, уменьшением концентрации полимера в супернатанте.

Исследование вязкоупругих свойств супернатанта на третьи и десятые сутки после приготовления показало (рис. 11), что частотная зависимость модуля потерь не претерпевает заметных изменений (кривые 2 и 4). В то же время, низкочастотное плато модуля упругости расширяется и сдвигается в область больших частот (кривые 1 и 3). Это означает, что супернатант содержит оба компонента, и со временем трехмерная структура композиции заметно упрочняется. Можно сделать вывод, что структурная перестройка приводит к максимально эффективному связыванию макромолекул ПАЦ с частицами МБ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при смешении низковязкой ПАЦ с МБ в водной среде имеет место взаимодействие между макромолекулами и коллоидными частицами с образованием полимер-коллоидных комплексов ПАЦ–МБ. В разбавленных растворах ПКК представляют собой изолированные объекты, состоящие из частицы МБ и адсорбированных на ее поверхности макромолекул ПАЦ. Участки заряженных цепей полиэлектролита, несвязанные с поверхностью МБ, придают частицам ПКК агрегативную и седиментационную устойчивость. В полуразбавленных растворах композиции ПАЦ–МБ – это высоковязкие, сильно структурированные системы. Структурирование происходит за счет формирования двойной сетки, узлами которой служат как топологические зацепления макромолекул ПАЦ, так и коллоидные частицы МБ, связывающие между собой различные цепи полимера. Полученные композиции седиментационно устойчивы и сохраняют свои реологические характеристики в течение двух суток, затем начинается структурная перестройка ПКК, сопровождающаяся выделением концентрированной фазы. Процесс фазового разделения занимает более двух недель, при этом не только концентрированная, но и разбавленная фаза содержат оба компонента смеси, а следовательно, представляют собой полимер-коллоидные комплексы ПАЦ–МБ. Результатом структурной перестройки является

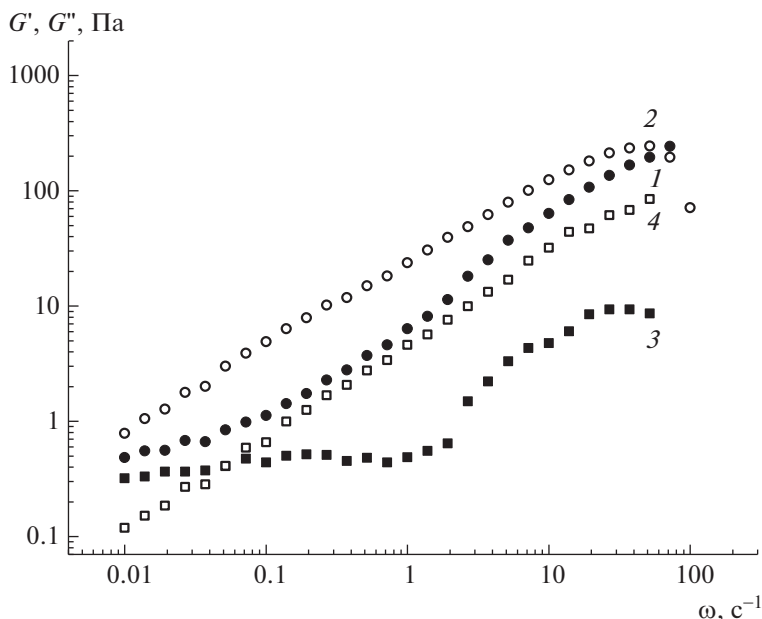


Рис. 11. Частотная зависимость модуля упругости (1, 3) и модуля потерь (2, 4) для композиции ПАЦ–МБ на третьи (1, 2) и десятые сутки (3, 4) после приготовления. [ПАЦ] и [МБ] = 5 мас. %.

наиболее эффективное связывание цепей ПАЦ с частицами МБ.

Обнаруженные эффекты позволяют по-новому оценить роли низковязкой ПАЦ и МБ в качестве компонентов буровых растворов. Вопреки традиционным представлениям, МБ нельзя назвать инертным наполнителем, и его роль не ограничивается увеличением плотности композиций. Низковязкая ПАЦ, в свою очередь, служит не только как понижающая фильтрацию. Взаимодействие ПАЦ и МБ значительно улучшает реологические характеристики системы, придает композиции дополнительную прочность, значительно увеличивает агрегативную и седиментационную устойчивость.

Авторы работы выражают благодарность А.И. Долинному и Ю.Г. Богдановой за ценные советы и консультации.

Работа выполнена в рамках проекта «Современные проблемы химии и физикохимии высокомолекулярных соединений (Госбюджет, № АААА-А21-121011990022-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Litmanovich O.E. // *Polymer Science C*. 2008. V. 50. № 1. P. 63.
2. Xie X.L., Zhou X.P., Mai Y.-W. // *Mater. Sci. Eng. R*. 2005. V. 49. P. 89.
3. Douce J., Boilot J.P., Bateau J., Scodellaro L., Jimenez A. // *Thin Solid Films*. 2004. V. 466. P. 114.
4. Kabanov V.A., Zezin A.B., Kasaikin V.A., Zakharova J.A., Litmanovich E.A., Ivleva E.M. // *Polym. Int.* 2003. V. 52. № 10. P. 1566.
5. Yaroslavov A.A., Sybachin A.V., Efimova A.A. // *Coll. Surf. A*. 2018. V. 558. P. 1.
6. Litmanovich E.A., Syaduk G.V., Lysenko E.A., Zezin A.B., Kabanov A.V., Kabanov V.A. // *Polymer Science A*. 2006. V. 48. № 9. P. 997.
7. Goncharuk V.V., Dubrovina L.V., Makarova E.V. // *J. Water Chem. Technol.* 2017. V. 39. P. 346.
8. Abu-Jdayil B., Ghannam M. // *Energy Sourc. A*. 2014. V. 36. P. 1037.
9. Dolz M., Jiménez J., Jesús Hernández, Delegido M., Casanovas J. // *J. Petroleum Sci. Eng.* 2007. V. 57. № 3–4. P. 294.
10. Goncharuk V.V., Dubrovina L.V., Makarova E.V. // *J. Water Chem. Technol.* 2017. V. 39. P. 257.
11. Kelessidis V.C., Poulakakis E., Chatzistamou V. // *Appl. Clay Sci.* 2011. V. 54. № 1. P. 63.
12. Benchabane A., Bekkour K. // *Rheol. Acta*. 2006. V. 45. P. 425.
13. Rongchao C., Ruihe W., Huilian C., Yuhuan Bu, Yuanfang Ch. // *Petrol. Sci.* 2007. V. 4. P. 49.
14. Srungavarapu M., Patidar K.K., Pathak A.K., Mandal A. // *Appl. Clay Sci.* 2018. V. 152. P. 211.
15. Kulicke W.M., Reinhardt U., Fuller G., Arendt O. // *Rheol. Acta*. 1999. V. 38. P. 26.
16. Hoogendam C.W., de Keizer A., Cohen Stuart M.A., Bijsterbosch B.H., Smit J.A.M., van Dijk J.A.P.P., van der Horst P.M., Batelaan J.G. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. P. 6297.
17. Elliot J.H., Ganz A.J. // *Rheol. Acta*. 1974. V. 13. P. 670.
18. Litmanovich E.A., Zakharchenko S.O., Stoichev G.V. // *J. Phys. Chem. B*. 2007. V. 111. № 29. P. 8567.

19. *Muthukumar M.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 7. P. 2619.
20. *Dobrynin A.V., Rubinstein M., Colby R.H.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 6. P. 1859.
21. *Dobrynin A.V., Rubinstein M.* // Progr. Polym. Sci. 2005. V. 30. № 11. P. 1049.
22. *Donnelly M.W., Hailemichael M., Liberatore M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2015. V. 132. № 11. P. 41616.
23. *Lopez C.G., Rogers S.E., Colby R.H., Graham P., Cabral J.T.* // J. Polym. Sci., Polym Phys. 2015. V. 53. № 7. P. 492.
24. *Chernova V.V., Valiev D.R., Bazunova M.V., Kulish E.I.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12. № 4. P. 701.
25. *Truzzolillo D., Bordi F., Cametti C., Sennato S.* // Phys. Rev. E. 2009. V. 79. (1 Pt 1):011804.
26. *Bu H., Kjøniksen A.-L., Knudsen K.D., Nyström B.* // Colloids. A. 2007. V. 293. P. 105.
27. *Litmanovich E.A., Kotova E.V., Efremov V.V.* // Coll. Polym. Sci. 2018. V. 297. № 11. P. 371.
28. *Ray D., De R., Das B.* // J. Chem. Thermodynamics. 2016. V. 101. P. 227.
29. *Spiridonov V.V., Panova I.G., Afanasov M.I., Zezin S.B., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A.* // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 1. P. 116.
30. *Litmanovich E.A., Efremov V.V.* // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 6. P. 743.
31. *Kabanov V.A.* // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. № 1. P. 3.
32. *Kulichikhin V.G., Ilyin S.O., Mironova M.V., Berkovich A.K., Nifant'ev I.E., Malkin A.Ya.* // Adv. Polym. Technol. 2018. V. 37. № 4. P. 1076.
33. *Marciel A.B., Srivastava S., Tirrell M.V.* // Soft Matter. 2018. V. 14. № 13. P. 2454.
34. *Tang S., Wang M., Olsen B.D.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. № 137. V. 11. P. 3946.