

DOI 10.47649/vau.2020.v58.i3.21

УДК 544.77.052.12

МРНТИ 31.15.37

Ж.Б.Оспанова¹, Н.Әбеу¹, Б.Тасенова¹

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби
г. Алматы, Республика Казахстан
zhanospan@mail.ru, zhanar.ospanova@kaznu.kz

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИАКРИЛАМИДА С НЕИОННЫМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Целью работы является изучение поверхностных свойств смесей полиакриламида (ПАА) с неионными поверхностно-активными веществами. В работе были получены кинетические кривые снижения поверхностного натяжения ПАА в области концентраций $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$ основно-моль/л. На основании равновесных значений поверхностного натяжения получены изотермы поверхностного натяжения водных растворов композиционных смесей на основе полиакриламида (ПАА) с поверхностно-активными веществами - неионным амфотерным N,N-диметилдодециламинN-оксидом (ДМДАО) и неионным кокоамидопропилбетаином (КАПБ). Показано, что композиции ПАВ с полимером в области низких концентраций обладают менее низким поверхностным натяжением, что связано с увеличением поверхностной активности композиций ПАВ - ПАА по сравнению с индивидуальными ПАВ. По изотермам поверхностного натяжения были определены критические концентрации мицеллообразования (ККМ) ПАВ и композиций ПАВ-ПАА. Установлено, что добавление полимера к ПАВ понижает ККМ на порядок для смеси ДМДАО – ПАА и более чем на два порядка для смеси КАПБ – ПАА, что также свидетельствует о повышении поверхностной активности смесей ПАВ-полимер. Использование композиций ПАА с ПАВ в качестве стабилизаторов пен и эмульсий открывает перспективу для разработки эффективных эмульгаторов и пенообразователей.

Ключевые слова: N,N-диметилдодециламин N-оксид, кокоамидопропилбетаин, полиакриламид, устойчивость, поверхностное натяжение

Введение

Взаимодействие полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами сопровождается значительными конформационными превращениями полиэлектролитных цепей. Изменения конформации полиэлектролитов, наблюдаемые при электростатическом связывании ими ПАВ, сопровождаются повышением их компактизации. Связывание же ПАВ с полиэлектролитами за счет гидрофобных взаимодействий приводит, наоборот, к разворачиванию макромолекулярного клубка и улучшению растворимости полиэлектролита.

Степень проявления этих эффектов зависит от многих факторов: природы (дифильности, типа функциональных групп) полиэлектролита и ПАВ, молекулярной массы ПЭ, относительной концентрации полиэлектролита и ПАВ в растворе, температуры, рН и др. Взаимодействия полиэлектролитов с ПАВ дают возможность управления конформацией макромолекул полиэлектролитов в водных растворах путем варьирования гидрофобности их полимерных цепей в зависимости от типа и количества добавленного ПАВ. Эти результаты представляют большой интерес для интерпретации коллоидно-химических процессов, протекающих на различных границах раздела фаз в присутствии смесей полиэлектролитов и ПАВ.

Поскольку основным фактором в стабилизации дисперсных систем является термодинамический фактор устойчивости представляет интерес изучение поверхностного натяжения водных растворов ПАВ, ПАА и их смесей для

выявления влияния взаимодействия ВМПАВ с мицеллообразующими ПАВ на свойства их адсорбционных слоев, с целью создания новых типов высокоэффективных стабилизаторов пен, эмульсий, флотореагентов, флокулянтов и структурообразователей минеральных дисперсий.

Объекты и методы исследования

В работе было проведено исследование коллоидно-химических свойств полимера ПАА (Mг 12 млн.) и его смесей с растворами неионных ПАВ - N,N-диметилдодециламин N-оксидом (ДМДАО) и кокоамидопропилбетаином (КАПБ) различной концентрации. Поверхностное натяжение водных растворов ЦПБ, СФ, ПАА и их смесей ЦПБ-ПАА и СФ-ПАА измерялось методом погруженной пластинки Вильгельми на приборе седиментометр-тензиометр СТ-СВ-2 с использованием алюминиевой пластинки размером $(24 \times 24) \times 10^{-3}$ м. Прибор создан на основе электронных весов и портативного компьютера. Измерение вязкости растворов полимера и его смесей с ПАВ проводилось в капиллярном вискозиметре Убеллоде с висязим уровнем (время истечения растворителя ~ 100-120 с.). Все опыты проводились при комнатной температуре $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Точность измерения приведенной $\eta_{\text{пр}}$ и характеристической $[\eta]$ вязкостей составляла $\pm 1\%$.

Результаты и их обсуждение

Известно, что свойства растворов полимеров определяются химическим строением макромолекул, чередованием их звеньев и природой боковых групп. Большое влияние на свойства растворов полимеров оказывают специфические взаимодействия полимерных цепей, а также взаимодействие последних с молекулами растворителя [1-3].

Полиакриламид (ПАА) – водорастворимый неионный полимер, обладающий практически ценными качествами, благодаря которым находит широкое применение в различных отраслях производства. В частности ПАА имеет флокулирующие и коагулирующие свойства, применяется для очистки сточных вод, для получения гелей медицинского назначения, косметологии, в производстве минеральных удобрений, в нефтяной промышленности для заводнения пластов и при нефтедобыче в буровых растворах, как регулятор водоотдачи и ингибитор реакции набухания глины [4-6].

Несмотря на вышеизложенное, в литературе отсутствуют сведения о коллоидно-химических свойствах водных растворов ПАА и влиянии на них ПАВ. В то же время, проведение систематического исследования такого рода стимулировало бы развитие новых направлений в его применении и способствовало бы более рациональному решению проблем интенсификации многих процессов. С другой стороны, ПАА является перспективным реагентом для синтеза новой группы экологически чистых высокомолекулярных поверхностно-активных веществ на его основе.

В связи с этим представлял интерес исследование коллоидно-химических свойств водных растворов ПАА, вязкости, поверхностного натяжения на границе жидкость-газ, и влияние на них ПАВ - N,N-диметилдодециламин N-оксида (ДМДАО) и кокоамидопропилбетаина (КАПБ) различной концентрации.

Известно [7] что добавка в растворы ионогенных ПАВ полиэтиленоксида или полиакриламида уменьшает значение их ККМ. По мнению авторов, это связано с адсорбцией молекул ПАВ своими гидрофобными группами а развернутой полимерной цепочке с образованием мицеллярных агрегатов, отличающихся по своим свойствам и структуре от мицелл, находящихся в

растворе. Это обуславливает синергетический эффект действия смеси ПАВ полимеров при использовании ее для снижения гидродинамического сопротивления воды и повышения устойчивости пен и эмульсий.

Основываясь на данных [8-10] о взаимодействии полимер-ПАВ, предполагали аналогичные явления обнаружить в исследуемых системах ПАА с ПАВ.

Хотя область применения полимеров широка, в литературе мало информации об их поверхностной активности, адсорбции на границе раздела фаз. Изучая особенности адсорбции ПАА, можно выявить новые области его применения, в том числе возможность контроля коллоидных химических процессов в дисперсных системах. В то же время получение новых композиций высокомолекулярных поверхностно-активных веществ с ПАВ на основе ПАА, представляет интерес для изучения поверхностной активности ПАА.

На рисунке 1 показаны кинетические кривые снижения поверхностного натяжения ПАА в области концентраций $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л. Как видно из рисунка, поверхностное натяжение уменьшается с увеличением концентрации полимеров. Кроме того, предельное значение поверхностного натяжения достигается быстрее при низких концентрациях, поскольку при увеличении количества полимера в растворе для адсорбции сегментов молекулы полимера на границе раздела раствор/воздух требуется больше времени.

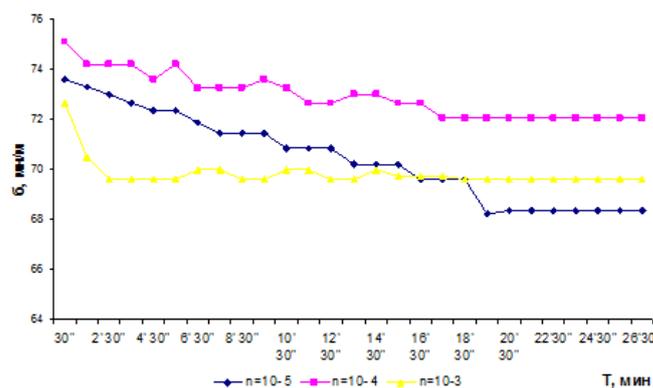


Рис. 1. Кинетические кривые снижения поверхностного натяжения водных растворов ПАА при 298К

По равновесным значениям поверхностного натяжения построены изотермы водных растворов ПАА, ПАВ и их смесей (рис.2, 3). Из рисунков видно, что гидрофобизация ПАА введением алкильных радикалов приводит к росту поверхностной активности на границе раствор/воздух и равновесные значения поверхностного натяжения бинарных смесей ПАВ-ПАА проходят ниже аналогичных изотерм отдельных компонентов. Для смеси ДМДАО – ПАА (рис.2) заметно снижение поверхностного натяжения практически для всех концентраций. Еще больше этот эффект наблюдается для смесей КАПБ-ПАА (рис.3), снижение поверхностного натяжения ниже 40 мН/м достигается в области низких концентраций ПАВ в смеси с полимером. Видно, что ассоциаты КАПБ – ПАА обладают высокой поверхностной активностью и способны снижать поверхностное натяжение воды при очень низких концентрациях, снижая ККМ ПАВ на несколько порядков. В рассматриваемой ситуации концентрация ККМ может соответствовать "критической концентрации ассоциации" (ККА),

указывающей на ассоциацию макромолекул в присутствии ПАВ поверхностно-активными сегментами [11]. По всей вероятности, заполнение поверхностного слоя может совпадать с процессами ассоциации или структурообразования в объеме раствора, напоминающими мицеллообразование в растворах ПАВ.

По изотермам поверхностного натяжения были определены ККМ, кмоль/м³: ДМДАО 5×10^{-3} , ДМДАО – ПАА 5×10^{-4} , КАПБ $1,7 \times 10^{-3}$, КАПБ – ПАА 5×10^{-5} . Как видно из этих данных добавление полимера к поверхностно-активным веществам приводит к понижению их ККМ, что свидетельствует о повышении поверхностной активности смесей ПАВ-полимер.

По результатам этих исследований видно, что ассоциаты ПАВ-ПАА обладают высокой поверхностной активностью и способны снижать поверхностное натяжение воды при очень низких концентрациях.

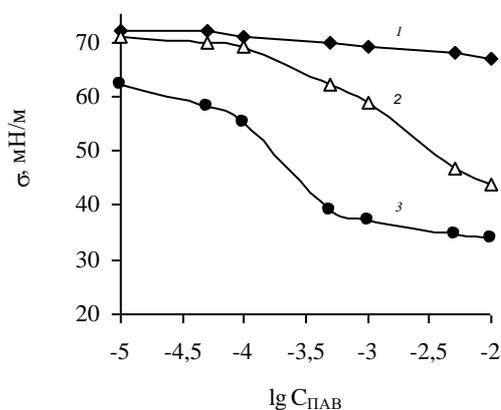


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения при 298 К: ПАА (1); ДМДАО (2); смеси ДМДАО – ПАА (3); в смесях $C_{ПАА} = 1 \times 10^{-3}$ осново-кмоль/м³

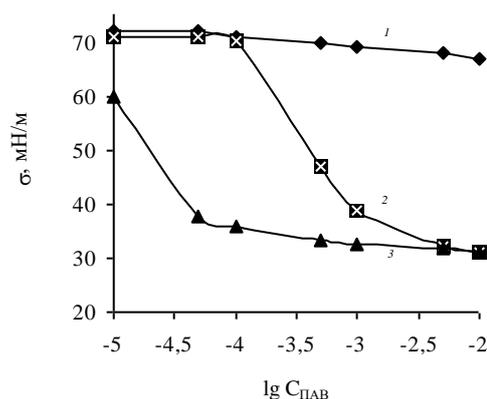


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения при 298 К: ПАА (1); КАПБ (2); смеси КАПБ – ПАА (3); в смесях $C_{ПАА} = 1 \times 10^{-3}$ осново-кмоль/м³

Выводы

Получены экспериментальные результаты поверхностного натяжения двух водных систем ДМДАО – ПАА и КАПБ – ПАА. Данные поверхностного натяжения этих систем показывают, что смеси ПАВ-ПВС обладают способностью

эффективно снижать поверхностное натяжение в присутствии предельно малых концентраций ПАВ в интервале $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м³.

Список литературы

- 1 Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. - 528 с.
- 2 Шинода А., Накагава Г., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Физико-химические свойства. – М.: Мир, 1996. – С. 203.
- 3 Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972. 196 с.
- 4 Фазулзянов Р.Р., Елпидинский А.А., Гречухина А.А. Исследование деэмульгирующих и поверхностных свойств композиционных реагентов для нефтепромыслов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. – Т. 14, №10. – С. 169-172.
- 5 Арнольд К., Стюарт М. Справочник по оборудованию для комплексной подготовки нефти. Премиум Инжиниринг - 3 изд. - 2011. - С. 776.
- 6 Очилов А. А., Олимов Б. С. Деэмульгаторы для разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий // Вопросы науки и образования - 2016. -С. 144
- 7 Кучер Р.В., Сердюк А.И., Львов В.Г. Влияние добавок ПАВ на физико-химические свойства растворов полимеров, эффективно снижающих гидродинамическое сопротивление воды // V Всесоюз. конф. "ПАВ и сырье-для них: Тез. докл., Шебекино, 1979. -С. 33.
- 8 Мусабеков К.Б., Жубанов Б.А., Измайлова В.Н., Сумм Б.Д. Межфазные слои полиэлектролитов. Алма-Ата:Наука. 1987. 112С.
- 9 Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry. Edited by Krister Holmberg. John Wiley & Sons, Ltd., 2001.
- 10 Razavizadeh B.M., Mousavi-Khoshdel M., Gharibi H., Behjatmanesh-Ardakani R., Javadian S., Sohrabi B. Thermodynamic studies of mixed ionic/nonionic surfactant systems. // J. Colloid and Interface Sci. 2004. V.276. P. 197-207.
- 11 Rosen M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena. Third Edition. J. Wiley & Sons, Inc. New York, 2004.

ПОЛИАКРИЛАМИД – КОСПАСЫНЫҢ ИОНДЫҚ ЕМЕС БЕТКІ БЕЛСЕНДІ ЗАТТАРМЕН ЖАЛАҢ СОЗЫЛУЫ

Бұл жұмыстың мақсаты - полиакриламидтің (ПАА) иондық емес БАЗ-мен қоспаларының беттік қасиеттерін зерттеу. Бұл жұмыста $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$ негіз- моль/л концентрация шегінде ПАА беттік керілуінің төмендеуінің кинетикалық қисықтары алынды. Беттік керілудің тепе-теңдік мәндері негізінде полиакриламид (ПАА) беттік белсенді заттармен - иондық емес амфотерлі N,N - диметилдодециламин N-оксид (ДМДАО) және иондық емес кокоамидопропил бетаин (КАПБ) негізіндегі композициялық қоспалардың сулы ерітінділерінің беттік керілуінің изотермалары алынды. Төмен концентрациялар аймағында полимер - беттік-активті заттың композицияларының беткі керілуі төмен болатындығы көрсетілген, бұл жеке беттік-активті заттармен салыстырғанда беттік-белсенді заттың - ПАА композиттерінің беттік белсенділігінің жоғарылауымен байланысты. Беттік керілу изотермаларынан БАЗ мен БАЗ-композицияларының критикалық мицелла түзілу концентрациялары (КМТК) анықталды. Полимер - БАЗ КМТК шамалары ДМДАО – ПАА қоспасы үшін бір реттік шамаға төмендейді, КАПБ - ПАА қоспасы үшін екі реттік шамадан жоғары деңгейге төмендейді, бұл сонымен қатар беттік-активті зат - полимер қоспаларының беттік активтілігінің жоғарылағанын көрсетеді. Көбіктер мен эмульсиялар үшін тұрақтандырғыш ретінде беттік-активті заттармен ПАА композицияларын қолдану тиімді эмульгаторлар мен көбіктүзгіштерді дамытудың перспективаларын ашады.

Негізгі сөздер: N,N – диметилдодециламин N-оксиді, кокоамидопропил бетаин, полиакриламид, тұрақтылық, беттік керілу

SURFACE TENSION OF MIXTURES OF POLYACRYLAMIDE WITH NON-IONIC SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES

The aim of this work is to study the surface properties of mixtures of polyacrylamide (PAA) with nonionic surfactants. In this work, kinetic curves of a decrease in the surface tension of PAA were obtained in the concentration range of $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$ base mol/l, and on the basis of the equilibrium values of surface tension, isotherms of the surface tension of aqueous solutions of composite mixtures

based on polyacrylamide (PAA) were obtained with surfactants - nonionic amphoteric N, N – dimethyldodecylamine N-oxide (DMDAO) and nonionic cocoamidopropyl betaine (CAPB). It has been shown that compositions of surfactant with a polymer in the region of low concentrations have a lower surface tension, which is associated with an increase in the surface activity of surfactant - PAA composites in comparison with individual surfactants. The surface tension isotherms were used to determine the critical micelle concentration (CMC) of the surfactant and surfactant-PAA compositions. It was found that the addition of a polymer to a surfactant lowers the CMC by an order of magnitude for the DMDAO - PAA mixture and by more than two orders of magnitude for the CAPB - PAA mixture, which also indicates an increase in the surface activity of the surfactant - polymer mixtures. The use of PAA compositions with surfactants as stabilizers for foams and emulsions opens up prospects for the development of effective emulsifiers and foaming agents.

Keywords: N,N – dimethyldodecylamine N-oxide, cocoamidopropyl betaine, polyacrylamide, stability, surface tension

References

- 1 Holmberg K., Jjonsson B., Kronberg B., Lindman B. Poverhnostno-aktivnye veshhestva i polimery v vodnyh rastvorah. – M.: BINOM. Laboratorija znaniy, 2009. - 528 s. (in Russian)
- 2 Shinoda A., Nakagava G., Tamamusi B., Isemura T. Kolloidnye poverhnostno-aktivnye veshhestva. Fiziko-himicheskie svoystva.- M.:Mir, 1996.-S. 203. (in Russian)
- 3 Lipatov Ju.S., Sergeeva L.M. Adsorbicija polimerov. Kiev: Naukova dumka, 1972.196 s. (in Russian)
- 4 Fazulzjanov R.R., Elpidinskij A.A., Grechuhina A.A. Issledovanie dejemul'girujushhih i poverhnostnyh svoystv kompozicionnyh reagentov dlja neftepromyslov // Vestnik Kazan. tehnol. un-ta. – 2011. – T. 14, №10. – S. 169-172. (in Russian)
- 5 Arnol'd K., Stjuart M. Spravochnik po oborudovaniju dlja kompleksnoj podgotovki nefi. Premium Inzhiniring - 3 izd. - 2011. - S. 776. (in Russian)
- 6 Ochilov A. A., Olimov B. S. Dejemul'gatory dlja razrusheniya ustojchivyh vodoneftjanyh jemul'sij // Voprosy nauki i obrazovanija - 2016. -S. 144 (in Russian)
- 7 Kucher R.V., Serdjuk A.I., L'vov V.G. Vlijanie dobavok PAV na fiziko-himicheskie svoystva rastvorov polimerov, jeffektivno snizhajushhih gidrodinamicheskoe soprotivlenie vody // V Vsesojuz. konf. "PAV i syr'e-dlja nih: Tez. dokl., Shebekino, 1979. -S. 33. (in Russian)
- 8 Musabekov K.B., Zhubanov B.A., Izmajlova V.N., Summ B.D. Mezhfaznye sloi polijeletrolitov. Alma-Ata:Nauka. 1987. 112S. (in Russian)
- 9 Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry. Edited by Krister Holmberg. John Wiley & Sons, Ltd., 2001.
- 10 Razavizadeh B.M., Mousavi-Khoshdel M., Gharibi H., Behjatmanesh-Ardakani R., Javadian S., Sohrabi B. Thermodynamic studies of mixed ionic/nonionic surfactant systems. // J. Colloid and Interface Sci. 2004. V.276. P. 197-207.
- 11 Rosen M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena. Third Edition. J. Wiley & Sons, Inc. New York, 2004.

Information about authors:

Zhanar Ospanova, acting professor, candidate of chemical sciences, Kazakh National University. Al-Farabi, 050040, 71 Al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan, e-mail: zhanar.ospanova@kaznu.kz

Nurgeldy Abeu, PhD doctoral student, Kazakh National University. Al-Farabi, 050040, 71 Al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan, e-mail: nurgeldi-abeu@mail.ru

Bekzada Tasenova, 2nd year master's student Kazakh National university. Al-Farabi, 050040, 71 Al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan