



# CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 544.7: 543.54: 544.72

[http://dx.doi.org/10.15328/chemb\\_2014\\_446-52](http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_446-52)

Омарова К.И., Адильбекова А.О.\* , Жайлаубаева Ш.,  
Ибрагимова Г., Каракулова А.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби,  
г. Алматы, Казахстан

\*E-mail: Akbota.Adilbekova@kaznu.kz

## **Поверхностно-активные свойства композиционных систем на основе синтетических полиэлектролитов и неионных ПАВ в условиях засоленности среды**

Для интенсификации процессов пропитки пористых систем, вытеснения одних жидкостей другими, в частности при вторичной добыче нефти, представляют интерес поликомплексы на основе синтетических полиэлектролитов и неионных ПАВ. В работе изучена поверхностная активность на границах раздела вода/воздух, вода/масло растворов композиционных систем на основе полиэтиленимина (ПЭИ) и блоксополимера оксидов этилена и пропилена, ПЭИ и оксиэтилированного изооктилфенола (ОП-10) в чистой и минерализованной воде. Засоленность водной среды повышает, в сравнении с чистой водой, на 2-4 мДж/м<sup>2</sup> поверхностное натяжение водных растворов исследованных ПАВ и их композиционных смесей с ПЭИ. Минерализация воды слабо повышает величину поверхностного натяжения (1-4 мДж/м<sup>2</sup>) воды. Закономерность изменения поверхностного натяжения с увеличением относительной концентрации ОП-10, блоксополимера оксидов этилена и пропилена в смеси аналогична таковой в чистой воде. Установлено смачивающее действие солевых растворов блоксополимера и ПЭИ на нефтяные подложки, сформированные на поверхности стеклянной пластинки.

**Ключевые слова:** поверхностная активность; композиционные системы; поверхностно-активные вещества; полиэтиленимин; блоксополимер оксидов этилена и пропилена; засоленность среды.

Omarova K.I., Adilbekova A.O., Zhailaubeva Sh., Ibragimova G., Karakulova A.

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

## **Surface-active properties of composite systems based on synthetic polyelectrolytes and non-ionic surfactants in saline medium**

For intensification of the imbibition process of porous systems and for displacing liquids by other liquids, particularly in secondary oil production, the polycomplexes based on synthetic polyelectrolytes and non-ionic surfactants are of interest. The surface activity of solutions of composite systems based on polyethyleneimine (PEI) and ethoxylated isoocetylphenol (OP-10), PEI and ethylene and propylene oxide block copolymer in pure and mineralized water at the water/air, water/oil interfaces have been studied. In comparison with pure water, a medium salinity causes the increase of solutions surface tension of the surfactants and their mixtures with PEI by 2-4 mJ/m<sup>2</sup>. The surface tension value increases weakly (by 1-4 mJ/m<sup>2</sup>) under the mineralization of water. At increased relative concentration of OP-10, ethylene and propylene oxide block copolymer, patterns of surface tension change are similar to those ones in pure

water. The wetting action of salt solutions of PEI and block copolymer on the oil substrate formed on the glass plate surface was established.

**Key words:** surface activity; composite systems; surfactants; polyethyleneimine; ethylene and propylene oxide block copolymer; medium salinity.

Омарова Қ.И., Адильбекова А.О., Жайлаубаева Ш., Ибрагимова Г., Қарақұлова А.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

### **Тұзды орта жағдайында синтетикалық полиэлектролиттер және ионсыз БАЗ-дар негізіндегі композициялық жүйелердің беттік-активті қасиеттері**

Кеуекті жүйелерді сіңіру процестерін жеделту, бір сұйықтықтарды екіншісімен ығыстыру үшін, әсіресе, мұнайды екіншілік өндіруде полиэлектролиттер мен БАЗ негізіндегі композициялық жүйелер қызығушылық туғыздырады. Жұмыста таза және минералданған судағы полиэтиленминин (ПЭИ) және этилен мен пропилен блоксополимерлері, ПЭИ және оксиэтиленген изооктилфенол (ОП-10) композициялық жүйелердің ерітінділерінің су/ауа, су/май шекараларында беттік активтілігі зерттелді. Тұзды орта таза сумен салыстырғанда зерттелген БАЗ-дар және олардың ПЭИ-мен композициялық жүйелерінің сулы ерітінділерінің беттік керілуін 2-4 мДж/м<sup>2</sup> төмендетеді. Судың минералдануы су беттік керілу шамасын (1-4 мДж/м<sup>2</sup>) аз арттырады. Қоспада ОП-10, этилен мен пропилен блоксополимерлерінің салыстырмалы концентрациясы артқан сайын беттік керілу өзгеруінің заңдылықтары таза судағыға ұқсас. Шыны бетіне жағылған мұнай табақшаларына блоксополимер және ПЭИ тұзды ерітінділерінің жұғу қабілеті анықталды.

**Түйін сөздер:** беттік активтілік; композициялық жүйелер; беттік-активті заттар; полиэтиленмин; этилен мен пропилен блоксополимері; тұзды орта.

## **Введение**

Несомненный интерес для интенсификации процессов пропитки пористых систем, вытеснения одних жидкостей другими, в частности при вторичной добыче нефти, представляют поликомплексы на основе синтетических полиэлектролитов и неионных ПАВ. Указанные поликомплексы проявляют высокую поверхностную активность на различных границах раздела фаз, оказывают сильное гидрофилизующее действие на предельно гидрофобные поверхности (тефлон, парафин) [1, 2]. Растворы поликомплексов неионных ПАВ отличаются высокой вязкостью, резко возрастающей при высоких мольных соотношениях компонентов [3].

Наличие заряда и ее плотность вдоль макромолекулярной цепи у синтетических полиэлектролитов (СПЭ) определяет конформационное состояние макромолекул. С помощью ПАВ различной природы можно регулировать гидрофильно-липофильный баланс, электростатическую свободную энергию, конформационное состояние макромолекул СПЭ. Простое смешение водных растворов ПАВ и СПЭ в различных мольных соотношениях позволяет регулировать гидрофобность и гидрофильность композиций ПАВ и СПЭ и, соответственно, их поведение на различных границах раздела фаз.

Наличие больших водоемов с высокой концентрацией различных минеральных солей вблизи нефтяных месторождений (например, район Западного Казахстана) может осложнять технологию применения различных химических реагентов (ПАВ, полиэлектролиты, композиционные системы на основе смесей ПАВ, ПАВ и полимеров) при вторичной добыче нефти. При высокой засоленности пластовых вод возможно снижение поверхностно-активных свойств ПАВ (особенно ионных ПАВ), полиэлектролитов в результате контакта с минерализованной водой пласта и последующем взаимодействии с ионами кальция и магния.

Целью работы является изучение поверхностной активности растворов композиционных систем на основе полиэтиленмина (ПЭИ) и блоксополимера окиси этилена и окиси пропилена (L44), ПЭИ и оксиэтилированного алкилфенола (ОП-10) в чистой и минерализованной воде. Выбор объектов исследования обусловлен: 1) моющим действием ПЭИ на поверхности, загрязненной неполярными веществами; 2) деэмульгирующей способностью блоксополимера; 3) применение неионного ПАВ (ОП-10) дает возможность устранить отрицательное влияние минерализации пластовых вод и добиться низкой адсорбции на поверхности породы.

Коллоидно-химические свойства отобранных объектов интересны не только для формирования композиционных систем на их основе и использования для вытеснения неполярных жидкостей из капиллярно-пористых систем, пропитки пожароопасных порошковых материалов для понижения их возгораемости. Их свойства могут быть использованы при решении проблемы разрушения нефтяных эмульсий (деэмульсации – отслаивания воды) одной из значимых проблем нефтяной индустрии в мировом масштабе.

### Эксперимент

В качестве полиэлектролита был использован полиэтиленмин разветвленного строения с молекулярной массой 30000.

Неионное поверхностно-активное вещество – ОП-10, представляющее собой оксиэтилированный изооктилфенол с общей формулой  $C_8H_{17}C_6H_5O(CH_2CH_2O)_nH$  ( $n=10$ ).

В качестве неионного ПАВ также был использован блоксополимер на основе оксида этилена и оксида пропилена L44 с общей формулой  $RO[-CH_2-CH_2-O-]_n-[-CH_2-CH_2-CH_2-O-]_m-H$ .

Минерализованная вода приготовлена в соответствии с ГОСТ 29114-9 и имеет следующий состав: NaCl (23,5 г/дм<sup>3</sup>), MgCl<sub>2</sub> (5,0 г/дм<sup>3</sup>), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3,9 г/дм<sup>3</sup>), CaCl<sub>2</sub> (1,1 г/дм<sup>3</sup>), KCl (0,7 г/дм<sup>3</sup>), NaHCO<sub>3</sub> (0,2 г/дм<sup>3</sup>), KBr (0,1 г/дм<sup>3</sup>). В сумме концентрация солей составляет 3,45%. Согласно указанному ГОСТ, представленный состав является оптимальным для лабораторных исследований. Композиционные системы на основе ПЭИ и блоксополимера, ПЭИ и ОП-10 устойчивы – не образуют мути, осадков как в чистой (дистиллированной), так и минерализованной воде.

Измерение поверхностного натяжения растворов полиэлектролита и его смесей с ПАВ при заданной температуре проведено по модифицированному методу погруженной пластины Вилгельми (МПП). Этот метод основан на измерении величины силы втягивания вертикальной платиновой пластины в жидкость с помощью торсионных весов ВТ-500 с точностью  $\pm 10^{-6}$  кг.

### Результаты и обсуждение

Достаточно низкая величина молекулярной массы ПЭИ обеспечивает высокую растворимость в воде. ПЭИ слабо понижает (до 66 мДж/м<sup>2</sup>) поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) воды при от-

носительно высоких концентрациях раствора ( $>10^{-3}$  осново-моль/л). При растворении ПЭИ в воде иминная группа макромолекулярной цепи присоединяет ион водорода и образует макрокатион. Хорошая растворимость ПЭИ в воде обеспечивает скопление макромолекул в объеме раствора в результате ион-дипольного взаимодействия с молекулами воды. Короткий гидрофобный радикал затрудняет дифференциацию макромолекул по полярности (ориентация полярных групп в воду, неполярных в газовую фазу) и снижение поверхностного натяжения.

Для синтетических полиэлектролитов характерна невысокая поверхностная активность на границе раздела вода/воздух. Формирование адсорбционного слоя на границе раздела фаз и последующая дифференциация их групп по полярности в соответствии с правилом уравнивания полярностей Ребиндера определяется скоростью диффузии макромолекул к межфазной границе. В соответствии с молекулярной массой коэффициент диффузии макромолекул на 2-3 порядка ниже таковых для низкомолекулярных ПАВ и адсорбционный слой образуется в течение 24 и более часов.

В случае солевых растворов ПЭИ наблюдается незначительное повышение поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) (от 72,3 до 77,2 мДж/м<sup>2</sup>). Достаточно высокая растворимость ПЭИ повышает его концентрацию в объеме раствора и способствует выходу ионов солей на поверхность воды и повышению величины  $\sigma$  (рисунок 1, кривая 1), так как электролиты являются поверхностно-инактивными веществами по отношению к воде.

Блоксополимеры этиленоксида и пропиленоксида, так называемые плуроники, относятся к классу неионных ПАВ. Их растворимость в воде зависит от соотношения длины полиоксипропиленовой и полиоксиэтиленовой цепи. Полиоксипропиленовая цепь представляет гидрофобную, а полиоксиэтиленовая – гидрофильную части молекулы ПАВ. Гидрофильно-липофильный баланс блоксополимера можно регулировать соотношением групп пропиленоксида и этиленоксида в молекуле ПАВ. Блоксополимер показывает достаточно высокую поверхностную активность (снижение  $\sigma$  от 72,3 до 36 мДж/м<sup>2</sup>) на границе раздела солевой раствор/воздух. Невысокая молекулярная масса ( $\approx 2000-5000$ ) блоксополимера позволяет при адсорбции ориентироваться полярными группами в водную, а гидрофобной в газовую фазу и понижать поверхностное натяжение воды (рисунок 1, кривая 3).

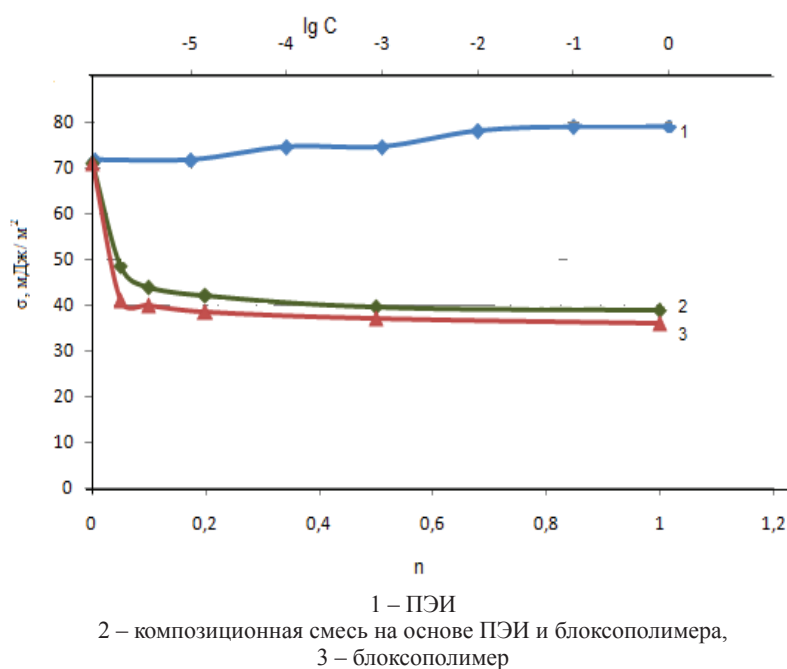


Рисунок 1 – Изотермы поверхностного натяжения солевых растворов

Композиционные смеси также проявляют достаточно высокую поверхностную активность в солевых растворах. Основной вклад в понижение поверхностного натяжения вносит ПАВ. Сравнение изотерм смачивания солевых растворов и изотерм водных растворов показывает их совпадение в пределах погрешности опыта.

Неионное ПАВ ОП-10 известен как наиболее активный среди классических низкомолекулярных ПАВ и его поверхностная активность детально изучена и изотермы поверхностного натяжения представлены в известных справочниках [5]. ОП-10 технический продукт и величина поверхностного натяжения зависит от степени очистки. В наших экспериментах при концентрациях выше  $10^{-4}$  моль/л ОП-10 снижает поверхностное натяжение воды до 33-34 мДж/м<sup>2</sup>. Присутствие минеральных солей не оказывает влияния на поверхностную активность ОП-10.

Для ПЭИ заметные конформационные изменения проявляются при достаточно высоких концентрациях порядка 1% и выше. Скорость агрегации растет, а критическая концентрация конформационного перехода уменьшается с увеличением молекулярной массы. В нашем эксперименте использован разветвленный ПЭИ с  $M_n \approx 3 \cdot 10^4$  и концентрация его раствора много меньше 1% (0,01 осново-моль/л,  $\approx 0,043\%$ ), поэтому возможность ассоциации макромолекул ПЭИ минимальна. Развернутое состояние

макромолекулы ПЭИ обеспечивает большое число водородных связей с молекулами ОП-10 вдоль макромолекулярной цепи и гидрофобизацию макромолекул. Поэтому при мольных соотношениях ОП-10 и ПЭИ в пределах  $n=0,05-0,2$  наблюдается снижение поверхностного натяжения до 26 мДж/м<sup>2</sup> (рисунок 2, кривая 1).

В солевых растворах влияние минерализации воды проявляется в слабом повышении величины  $\sigma$  (на 4-6 мДж/м<sup>2</sup>) (рисунок 2, кривая 2) и существенных изменений ( $\sigma$ ) не наблюдается по сравнению с водными растворами.

Особый интерес представляет область высоких  $n$  ( $n \gg 2$ ), когда концентрация ОП-10 превышает ККМ и когда в смеси количество мицеллярной фазы преобладает. При таких условиях термодинамически более выгодным становится образование комплексов между СПЭ и мицеллами ПАВ. Происходит как бы “обвешивание” макромолекулярной цепи мицеллами ПАВ и формирование сильно гидрофилизированного ассоциата [6]. Концентрация молекул ОП-10 в этой области относительной концентрации ПАВ в смеси остается постоянной и соответственно поверхностное натяжение также не изменяется с повышением количества ПАВ в смеси.

Таким образом, регулируя мольное соотношение компонентов СПЭ и ПАВ можно получить поликомплексы различной природы, что расширяет возможности их использования для модификации

свойств различных границ раздела фаз. Применение поликомплексов на основе полиэлектролитов и неионных ПАВ основано на совмещении важных свойств индивидуальных компонентов. Для по-

лиэлектролитов – высокая вязкость их растворов и практически необратимая (если таковая есть) их адсорбция на твердой поверхности. В случае неионных ПАВ – высокая поверхностная активность.

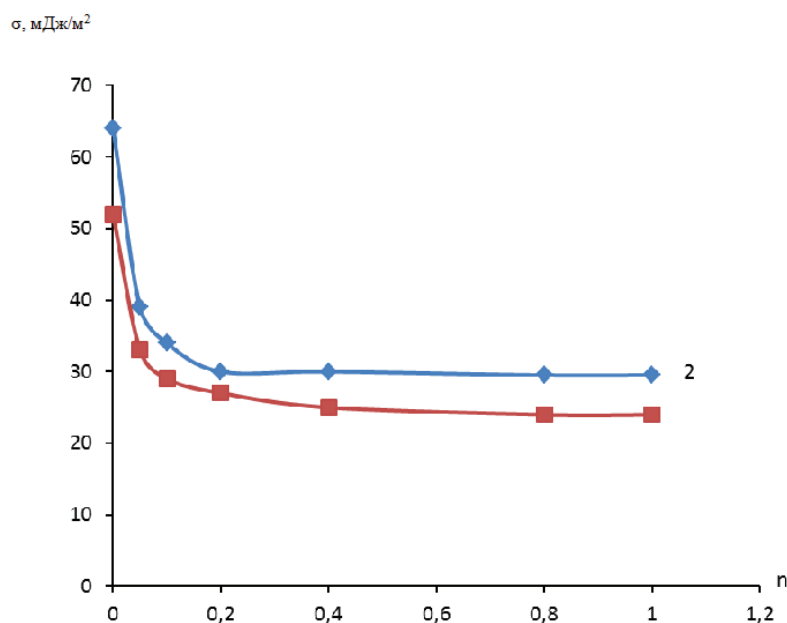


Рисунок 2 – Изотерма поверхностного натяжения водных (1) и солевых (2) растворов композиционных систем на основе ОП-10 и ПЭИ

В процессах вытеснения остаточной нефти из пластов с использованием химических реагентов, эффективность последних определяется не только вязкостью вытесняющей жидкости. Важным является поведение ПАВ, синтетических полиэлектролитов на межфазной границе твердое тело/жидкость.

Изучено смачивающее действие солевых растворов блоксополимера и ПЭИ на нефтяные подложки, сформированные на поверхности стеклянной пластинки. Наблюдается растекание капли растворов смеси и понижение угла смачивания с ростом относительной концентрации блоксополимера, вплоть до полного растекания при высоких значениях  $n > 2$ , что связано с низкой величиной поверхностного натяжения растворов.

Растекание и водных и солевых растворов по поверхности нефтяного слоя, по-видимому, будет способствовать продвижению вытесняющей жидкости, в частности композиционных смесей СПЭ-ПАВ, в порах пласта и вытеснению нефти.

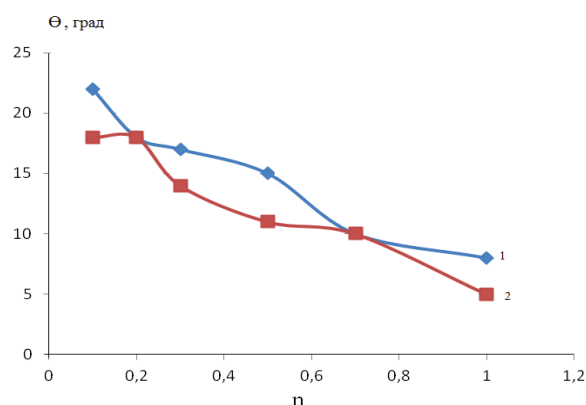
В процессах вытеснения неполярных жидкостей из капиллярно-пористых систем опре-

деляющую роль играет форма границы раздела (мениск) водный раствор химического реагента (вытесняющая жидкость) / неполярная (вытесняемая) жидкость. В зависимости от природы капилляра движущей силой вытеснения может быть капиллярное давление (случай гидрофильных капилляров – стекло). При движении жидкости возникают силы сопротивления, определяемые инерцией и вязкостью. Капиллярное давление зависит от поверхностного натяжения на межфазной границе. В основном стенки пор пласта гидрофобизированы в результате адсорбции поверхностно-активных компонентов нефти.

При вытеснении неполярной жидкости из гидрофобной капиллярной системы для начала вытеснения необходимо преодолеть капиллярное противодавление. Применение ПАВ снижает капиллярное противодавление и полнота вытеснения неполярной жидкости значительно выше за счет проникновения молекул ПАВ между гидрофобной поверхностью капилляра и неполярной жидкостью, в частности нефтью, что снижает адгезию. Отсюда, контролирующей стадией вытеснения является поверхностная



диффузия молекул ПАВ по гидрофобной поверхности под пленкой нефти. При этом снижается угол смачивания поверхности гидрофобного капилляра (пор нефтеносного пласта) с течением времени. Такие изменения угла смачивания связаны с адсорбцией ПАВ на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей и



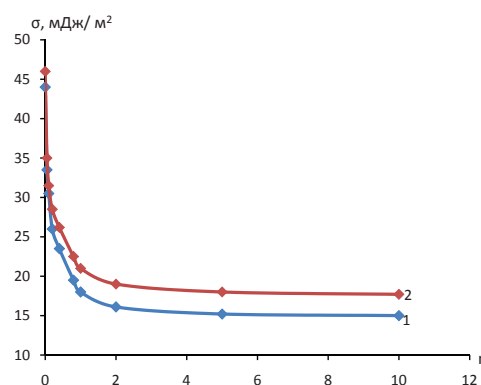
**Рисунок 3** – Изотерма смачивания водных (1) и солевых (2) растворов смеси блоксополимера и ПЭИ

Изотермы поверхностного натяжения водных и солевых растворов композиционных смесей на основе ОП-10 и ПЭИ, а также блоксополимер и ПЭИ на границах раздела вода/масло представлены на рисунках 3 и 4 соответственно.

Поликомплексы неионных ПАВ, сформированные при малых относительных концентрациях ( $n < 1$ ) ПАВ в смеси гидрофобизированы и представляют собой дифильную макромолекулу, которая, в соответствии с принципом независимости поверхностного действия Ленгмюра, при адсорбции на межфазной границе будет ориентирована полярной группой в водную фазу, а неполярный радикал – в неполярную фазу. В результате такой дифференциации по полярности поверхностное натяжение уменьшается до  $16 \text{ мДж/м}^2$  (рисунок 4, кривая 1). Минерализация воды слабо повышает величину поверхностного натяжения ( $1-4 \text{ мДж/м}^2$ , рисунок 4, кривая 2). Закономерность изменения  $\sigma$  с увеличением относительной концентрации ОП-10 в смеси аналогична таковой раствору в чистой воде (рисунок 2, кривая 1).

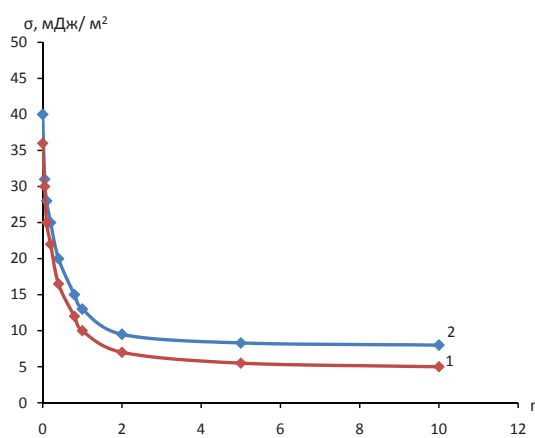
Для смеси блоксополимер – ПЭИ наблюдается большая поверхностная активность – понижение поверхностного натяжения чистых водных растворов до  $5 \text{ мДж/м}^2$  (рисунок 4, кри-

уменьшением поверхностного натяжения на границе раздела нефть-адсорбционный слой ПАВ-поверхность капилляра. Таким образом, определяющая роль в процессах пропитки и вытеснения поверхностного натяжения на межфазной границе водный раствор-неполярная жидкость (в общем случае называемая маслом) несомненна.



**Рисунок 4** – Поверхностное натяжение водных (1) и солевых (2) растворов композиционных систем на основе ПЭИ и ОП-10 на границе раздела со смесью углеводородов (толуол, циклогексан, гексан)

вая 1), что связано с большей подвижностью пропиленовых и этиленовых радикалов блоксополимера и соответственно большей дифференциации по полярности на межфазной границе. И в этом случае, минерализация воды не вызывает существенного изменения поверхностного натяжения (рисунок 5, кривая 2) по сравнению с раствором в чистой воде.



**Рисунок 5** – Поверхностное натяжение водных (1) и солевых (2) растворов композиционных систем на основе блоксополимера и ПЭИ на границе раздела со смесью углеводородов (толуол, циклогексан, гексан)

### Заключение

1. Изучена поверхностная активность растворов композиционных систем на основе полиэтиленimina (ПЭИ) и блоксополимера оксидов этилена и пропилена (L44), ПЭИ и ОП-10 в чистой и минерализованной воде на границах раздела вода/воздух, вода/масло, нефтяная подложка/воздух.

2. Минерализация воды слабо повышает величину поверхностного натяжения (1-4 мДж/м<sup>2</sup>) воды. Закономерность изменения  $\sigma$  с увеличением относительной концентрации ОП-10, L44 в смеси аналогична таковой в чистой воде.

3. Установлено смачивающее действие солевых растворов блоксополимера и ПЭИ на нефтяные подложки, сформированные на поверхности стеклянной пластинки. С ростом относительной концентрации (n) блоксополимера в смеси происходит растекание капли растворов и понижение угла смачивания, вплоть до полного растекания при высоких значениях  $n > 2$ .

*Работа выполнена в рамках проекта по теме: «Разработка композиционных систем на основе полиэлектролитов и ПАВ для вытеснения неполярных жидкостей из пористых систем», финансируемого МОН РК, № ГР 0112РК02588.*

### Список литературы

- 1 Омарова К.И., Мусабеков К.Б., Скачкова А.Л. Адсорбционные слои полиэлектролитных ассоциатов неионных ПАВ на твердых поверхностях // Коллоидный журнал. – 1989. – Т.51, №1. – С.167-172.
- 2 Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / 2-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 532 с.
- 3 Мусабеков К.Б., Пальмер В.Г., Юй Цун-Син Т.И., Ассоциация и солубилизация в системе слабоосновный полиэлектролит – неионное ПАВ // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1988. – Т.30, №8. – С.1679-1683.
- 4 Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / Пер. с англ. – СПб.: «Профессия», 2004. – 240 с.
- 5 Омарова К.И., Адильбекова А.О., Кабдуш А.Е., Ешпанова Ж.Т. Поликомплексы ПАВ в процессах вытеснения неполярных жидкостей из пористых систем и деэмульгирования обратных эмульсий // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, вып.10. – 1559-1564 с.

### References

- 1 Omarova KI, Musabekov KB, Skachkova AL (1989) Colloid J 51:167-172. (in Russian)
- 2 Holmberg K, Jonsson B, Kronberg B, Lindman B (2003) Surfactant and polymers in aqueous solutions. John Wiley & Sons, Ltd, England. ISBN 0-471-49883-1
- 3 Musabekov KB, Palmer VG, Yui TSTI (1988) Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A 30:1679-1683. (in Russian)
- 4 Lange KR (2004) Surfactants. A Practical Handbook. Profession, Saint Petersburg, Russia. (in Russian). ISBN 5-93913-068-2
- 5 Omarova KI, Adil'bekova AO, Kabdush A, Eshpanova Zh. (2013) Russian J Appl Chem+ 86:1515-1520. <http://dx.doi.org/10.1134/S107042721310008X>