

## A Comparative Study of CO<sub>2</sub>-Responsive Worm-like Micelles Prepared by Macromolecules and Small Molecules

Sajad Avar and Abbas Rezaee Shirin-Abadi\*

Department of Polymer Chemistry and Materials, Faculty of Chemistry and Petroleum Sciences, Shahid Beheshti University, P.O. Box: 19839-4716, Tehran, Iran

Received: 11 February 2018, accepted: 6 August 2018

### ABSTRACT

**Hypothesis:** Worm-like micelles triggered by carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), as an abundant, inert, and green stimulus have recently attracted much interest. These materials have many potential applications, including heat transfer, rheological control, personal protection and enhanced oil recovery (EOR). An ideal CO<sub>2</sub>-responsive worm-like micelle reveals a reversible transition state (from sol to gel state and vice versa) in response to environmental changes. The most important feature of these systems during these transitions is that CO<sub>2</sub> does not accumulate in the system upon repeated cycles. Herein, we prepared two types of materials based on 3-(dimethylamino)-1-propylamine sodium dodecyl sulfate (DMAPA-SDS) as a small molecule, and poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate-*b*-polymethyl methacrylate)-SDS [(PDMAEMA-*b*-PMMA)-SDS] as a macromolecule to examine possible formation of CO<sub>2</sub>-responsive worm-like micelles.

**Methods:** Amine groups in the structure of DMAPA and PDMAEMA-*b*-PMMA can be protonated and ionized to quaternary ammonium salts by CO<sub>2</sub> bubbling and interact with SDS to possibly form a worm-like micelle through non-covalent electrostatic attraction. The viscosity and structural features of aqueous solutions were evaluated before and after being exposed to CO<sub>2</sub> by rheometry and <sup>1</sup>H NMR, respectively. The rheometry results showed shear thinning and gel-like behaviors at high shear rates and frequencies, respectively.

**Findings:** The results showed that for a DMAPA-SDS small molecule an ideal reversible CO<sub>2</sub>-responsive worm-like micelle was formed and a sol-to-gel transition was observed, whereas in using a macromolecule an irreversible agglomeration occurred. The absence of reversible sol-gel transitions and the presence of heavy agglomeration for the (PDMAEMA-*b*-PMMA)-SDS macromolecule was attributed to entanglements of its long polymer chains. Therefore, DMAPA-SDS as small molecule with its ideal CO<sub>2</sub>-responsive worm-like micelle has potential in different useful applications, particularly in EOR.

#### Keywords:

worm-like micelle,  
CO<sub>2</sub>-responsive,  
DMAPA,  
PDMAEMA,  
enhanced oil recovery

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [ab\\_rezaee@sbu.ac.ir](mailto:ab_rezaee@sbu.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Avar S. and Rezaee Shirin-Abadi A., A Comparative Study of CO<sub>2</sub>-Responsive Worm-like Micelles Prepared by Macromolecules and Small Molecules, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 265-274, 2018.

# مطالعه مقایسه‌ای میسل‌های کرم‌مانند پاسخگو به CO<sub>2</sub> تهیه شده با درشت‌مولکول‌ها و کوچک‌مولکول‌ها

سجاد آور، عباس رضایی شیرین آبادی\*

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
سال سی و یکم، شماره ۳،  
صفحه ۲۷۴-۲۶۵، ۱۳۹۷  
ISSN: 1016-3255  
Online ISSN: 2008-0883  
DOI: 10.22063/JIPST.2018.1586

تهران، دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده علوم شیمی و نفت، گروه پلیمر و شیمی مواد، صندوق پستی: ۴۷۱۶-۱۹۸۳۹

دریافت: ۱۳۹۶/۱۱/۲۲، پذیرش: ۱۳۹۷/۵/۱۵

## چکیده

به‌تازگی مطالعه میسل‌های کرم‌مانند (WLMs) پاسخگو به گاز کربن دی‌اکسید (CO<sub>2</sub>) به‌عنوان محرک فراوان، بی‌اثر و سبز توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این مواد کاربردهای متعددی در زمینه‌های مختلف از جمله انتقال گرما، کنترل رئولوژی، محصولات حفاظت شخصی و ازدیاد برداشت نفت (EOR) دارند. سامانه ایده‌آل میسل کرم‌مانند پاسخگو به CO<sub>2</sub> انتقالی برگشت‌پذیر بین حالت سل به ژل را نسبت به تغییرات محیط نشان می‌دهد. مهم‌ترین ویژگی سامانه‌های مزبور این است که هنگام چرخه‌های مکرر این انتقالات، CO<sub>2</sub> تجمع پیدا نمی‌کند. در این مقاله، دو نوع متفاوت از مواد بر پایه ۳-(دی‌متیل آمینو)-۱-پروپیل آمین (DMAPA) و سدیم دودسیل سولفات (SDS)، (DMAPA-SDS)، به‌عنوان سامانه کوچک‌مولکول و کopolymer قطعه‌ای پلی(۲-دی‌متیل آمینو) اتیل متاکریلات و پلی‌متیل متاکریلات و SDS، (PDMAEMA-*b*-PMMA)-SDS، به‌عنوان سامانه پلیمری به منظور امکان تشکیل میسل‌های کرم‌مانند پاسخگو به CO<sub>2</sub> بررسی شدند. گروه‌های آمین در ساختار DMAPA و PDMAEMA-*b*-PMMA این قابلیت را دارند که با حباب‌زنی CO<sub>2</sub> پروتون‌دار شده و به نمک‌های آمونیوم چهارتایی تبدیل شوند و با SDS از راه جاذبه الکتروستاتیک غیرکووالانسی برای تشکیل احتمالی میسل‌های کرم‌مانند برهم‌کنش داشته باشند. گرانیوی و ویژگی‌های ساختاری محلول‌های آبی این سامانه‌ها پیش و پس از قرارگرفتن در معرض CO<sub>2</sub> با رئومتری و <sup>1</sup>H NMR ارزیابی شد. نتایج به‌دست آمده از رئومتری رفتار رقیق‌شدن برشی و ژل‌مانند را به ترتیب در سرعت‌های برش و بسامدهای زیاد نشان داد. همچنین نتایج نشان داد، در سامانه کوچک‌مولکول DMAPA-SDS، میسل کرم‌مانند پاسخگو به CO<sub>2</sub> به شکل ایده‌آل با مشاهده انتقالات برگشت‌پذیر سل-ژل تشکیل می‌شود در حالی که در سامانه پلیمری (PDMAEMA-*b*-PMMA)-SDS کلوخه‌شدگی برگشت‌ناپذیر مشاهده شد. نبود انتقالات برگشت‌پذیر سل-ژل و کلوخه‌شدگی زیاد به گره‌خوردگی زنجیرهای بلند پلیمری نسبت داده شد.

## واژه‌های کلیدی

میسل کرم‌مانند،  
پاسخگو به CO<sub>2</sub>،  
DMAPA،  
PDMAEMA،  
ازدیاد برداشت نفت

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

ab\_rezaee@sbu.ac.ir

## مقدمه

روش‌های مختلفی برای افزایش تولید نفت استفاده می‌شوند که به روش‌های ازدیاد برداشت نفت خام (enhanced oil recovery) با اختصار EOR معروف هستند. این روش‌ها شامل تزریق امتزاجی- غیرامتزاجی گاز، روش‌های گرمایی، شیمیایی یا نوین مانند روش‌های میکروبی هستند. انتخاب روش مناسب ازدیاد برداشت نفت خام به متغیرهای زیادی از جمله شرایط دوره عمر مخزن، نوع نفت خام درون مخزن، نوع سنگ مخزن و در دسترس بودن سیال تزریقی بستگی دارد. استفاده از مواد شیمیایی در فرایندهای EOR از روش‌های متداول است. در این روش، موادی از جمله پلیمرها، مواد سطح‌فعال، حلال‌ها و ترکیبات مختلف شیمیایی به منظور تزریق به درون چاه برای کاهش کشش سطحی دو فاز، ایجاد نسبت پویایی مناسب و بهبود تحرک‌پذیری نفت خام در مخازن استفاده می‌شوند [۴-۱]. از مواردی که اخیراً توجه زیادی را به خود جلب کرده و قابلیت بالقوه‌ای برای استفاده در EOR دارند، میسل‌های کرم‌مانند (WLMs) پاسخگو به محرک‌های طبیعی هستند که خواص رئولوژی تنظیم‌شدنی نشان می‌دهند. میسل کرم‌مانند، ساختار میله‌ای شکل دارد که به وسیله انباشته شدن با تجمع مولکول‌های ماده سطح‌فعال تشکیل می‌شود. در بیش از غلظت بحرانی، میسل‌های کرم‌مانند ممکن است، درون شبکه دارای خواص گرانش و کشسانی گره بخورند. میسل‌های کرم‌مانند گرانش‌کشان تشکیل شده به وسیله ترکیبات با وزن مولکولی نسبتاً کم، گرانش درخور ملاحظه‌ای دارند که به‌طور بالقوه در زمینه‌های صنعتی مانند ازدیاد برداشت نفت کاربرد دارند [۵]. چند روش و محرک برای تولید میسل‌های کرم‌مانند تغییرپذیر وجود دارند، بدین معنی که میسل‌های کرم‌مانند با گرانش زیاد در مخلوط‌های آبی می‌توانند با افزودن یا حذف محرک روشن یا خاموش شوند. تا به امروز، محرک‌های کرم‌مانند تغییرپذیر نور، تغییرات pH یا واکنش‌های اکسایش کاهش یافته‌اند. این محرک‌های خارجی دارای معایبی چون استفاده از بخش‌های سمی و گران، دشواری ذاتی تابش نور درون مخلوط غیرشفاف، تجمع واکنشگرها یا محصولات جانبی ناشی از استفاده از اسیدها، بازها، اکسندرها یا کاهنده‌ها به‌عنوان محرک هستند و باعث آلودگی محصول و تولید پسماند می‌شوند. در مقابل، CO<sub>2</sub> به‌عنوان محرک نسبتاً ارزان، به‌آسانی حذف می‌شود و هیچ گونه تجمع و آلودگی پسماند ندارد. افزون بر این، به دلیل ایجاد نشدن رسوب و تجمع، هیچ محدودیتی وجود ندارد، در زمینه تعداد چرخه‌های روشن و خاموش شدن که با به‌کارگیری این ماده می‌تواند ایجاد شود [۹-۶]. به دلیل اهمیت زیاد و مزیت‌های عمده WLMs پاسخگو به CO<sub>2</sub>، کارهای زیادی انجام شده و به‌شدت در

حال افزایش است.

گروه Zhang [۱۰] WLM تغییرپذیر با CO<sub>2</sub> بر پایه سدیم دودسیل سولفات (SDS) و N', N', N', N'-ترامتیل-۳،۱-پروپان‌دی‌آمین (TMPDA) را در نسبت مولی ۱:۲ گزارش کردند. وقتی CO<sub>2</sub> درون محلول آبی این واکنشگرها تزریق شد، مولکول‌های TMPDA گونه‌های آمونیومی نوع چهارم تشکیل شده با دو مولکول SDS بر اثر برهم‌کنش الکتروستاتیک تشکیل پل دادند و مشابه ماده سطح‌فعال شبه gemini رفتار کردند و WLM‌های کرم‌مانند تشکیل دادند. در کار دیگری، Cunningham و همکاران [۱۱] مخلوط آبی دارای ۲-دی‌متیل آمینواتانول (DMAE) و سدیم استئارات (C18SNa) پاسخگو به CO<sub>2</sub> تهیه کردند. با وجود CO<sub>2</sub>، DMAE پروتون‌دار شده و به افزایش گرانشی در دمای ۶۰°C منجر شد. برای برگشت‌پذیر بودن این فرایند و تعیین گرانشی از N<sub>2</sub> به‌عنوان گاز غیراسیدی برای خارج کردن CO<sub>2</sub> از محیط واکنش استفاده شد که پس از گذشت ۵ min گرانشی کاهش یافت و برابر با گرانشی آب شد. همچنین Wang و همکاران [۱۲] نیز سامانه ماده سطح‌فعال شبه gemini تغییرپذیر به‌وسیله N<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> متشکل از N', N', N', N'-ترامتیل-۶،۱-هگزادی‌آمین (TMHDA) و سدیم اولئات (NaOA) طراحی کردند که در اثر برهم‌کنش الکتروستاتیک گروه‌های آمونیومی نوع چهارم TMHDA با NaOA با اعمال گاز CO<sub>2</sub> ماده سطح‌فعال شبه gemini می‌تواند به حالت WLM تبدیل شده و باعث افزایش شدید مقدار گرانشی شود.

در این کار، دو نوع سامانه متفاوت بر پایه ۳- (دی‌متیل آمینو)-۱-پروپیل آمین (DMAEA) و سدیم دودسیل سولفات (SDS)، (DMAEA-SDS) به‌عنوان سامانه کوچک‌مولکول و کوپلیمر قطعه‌ای پلی (۲- (دی‌متیل آمینو) اتیل متاکریلات و پلی‌متیل متاکریلات و SDS، SDS-(PDMAEMA-*b*-PMMA) به‌عنوان سامانه پلیمری با قابلیت تشکیل میسل‌های کرم‌مانند پاسخگو به CO<sub>2</sub> بررسی شدند. نسبت‌های مولی مختلف مواد سطح‌فعال SDS به DMAEA و PDMAEMA-*b*-PMMA ارزیابی شدند. مقدار گرانشی و خواص ساختاری محلول‌های آبی به‌دست آمده پیش و پس از تزریق گاز CO<sub>2</sub> به‌ترتیب با استفاده از آزمون‌های رئولوژی و <sup>1</sup>H-NMR نشان داد، محلول آبی DMAEA-SDS می‌تواند به‌طور برگشت‌پذیر بین حالت سیال گرانش‌کشان با گرانشی کم (سل) و سیال گرانش‌کشان با گرانشی زیاد (ژل) با تزریق متناوب CO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub> تغییر کند. در سامانه پلیمری SDS-(PDMAEMA-*b*-PMMA) کلوخگی برگشت‌ناپذیر مشاهده شد. فقدان انتقالات برگشت‌پذیر سل-ژل و کلوخگی زیاد را می‌توان به گره‌خوردگی زنجیرهای بلند پلیمری مرتبط دانست.

## تجربی

## مواد

۳- (دی‌متیل آمینو)-۱- پروپیل آمین (DMAPA) (۹۹٪)، متیل متاکریلات (MMA)، ۲- (دی‌متیل آمینو) اتیل متاکریلات (DMAEMA) و ماده سطح فعال سدیم دودسیل سولفات (SDS) (۹۸٪) از شرکت Sigma-Aldrich خریداری و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند. آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (Across, AIBN) برای حذف ناخالصی‌ها و افزایش خلوص در متانول حل شد و برای تشکیل مجدد بلورها در دمای ۰°C قرار گرفت. عامل RAFT با نام ۴-سیانو-۴- (دودسیل سولفانیل تیوکربونیل) سولفانیل پنتانویک اسید مطابق با مراجع سنتز و استفاده شد [۱۳]. حلال‌های دی‌اکسان و هگزان نرمال با خلوص زیاد از شرکت Merck خریداری شدند. گازهای کربن دی‌اکسید (CO<sub>2</sub>) و نیتروژن (N<sub>2</sub>) با خلوص بیش از ۹۹/۹۹٪ از شرکت رهام خریداری و استفاده شدند.

## دستگاه‌ها و روش‌ها

## FTIR آزمون

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه به کمک دستگاه Shimadzu FTIR-4300 مدل IFS48 ساخت شرکت Bruker آلمان برای شناسایی گروه‌های عاملی در ساختار شیمیایی کوپلیمر قطعه‌ای سنتز شده انجام شد.

آزمون <sup>1</sup>H NMR

برای شناسایی کوپلیمر به دست آمده، طیف‌سنج رزونانس مغناطیسی هسته مدل AVANCE 300 ساخت شرکت Bruker آلمان به کار گرفته شد. برای شناسایی کوپلیمر قطعه‌ای سنتز شده از حلال کلروفرم دوتریم‌دار برای انحلال نمونه‌ها استفاده شد. همچنین، از این آزمون برای ارزیابی تغییر ساختار سامانه‌های بررسی شده پس از حباب‌زنی با CO<sub>2</sub> استفاده شد. نمونه‌های CO<sub>2</sub>-DMAPA و CO<sub>2</sub>-(PDMAEMA-*b*-PMMA) برای انجام آزمون <sup>1</sup>H NMR به شکل زیر آماده شدند: مقدار مشخصی از هر نمونه در آب دوتریم‌دار حل شد. سپس، تحت جریان گاز CO<sub>2</sub> به مدت ۱۰ min در دمای محیط با سرعت جریان ثابت ۰/۱ L/min زیر فشار ۰/۱ MPa قرار گرفت.

## آزمون سواتکاری ژل تراوایی (GPC)

برای اندازه‌گیری وزن و توزیع وزن مولکولی نمونه‌های پلیمری سنتز

شده دستگاه GPC مدل GPCAgilent 1100 ساخت شرکت Agilent آمریکا به کار گرفته شد. برای این آزمون از حلال تتراهیدروفوران (THF) در دمای ۳۰°C استفاده شد. نمونه پلیمر در حلال THF با غلظت تقریبی ۵ mg/mL حل و مقدار معینی (۱۰۰-۴۰۰ μL) از محلول پلیمری با سرنگ به درون ستون‌های GPC تزریق شد.

## آزمون رئولوژی

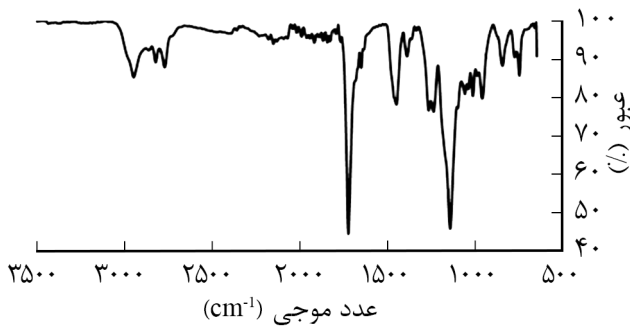
آزمون رئولوژی با استفاده از رئومتر با صفحه‌های موازی و مخروط Anton Paar, Physica مدل MCR502 ساخت آلمان در دمای محیط انجام شد. قطر صفحه‌های موازی رئومتر ۵۰ mm و فاصله بین آن‌ها ۳ mm انتخاب شد. آزمون رویش بسامد در محدوده ۰/۱ s<sup>-1</sup> تا ۱۰۰ s<sup>-1</sup> در کرنش ثابت ۰/۲٪ و آزمون برش ساده در محدوده ۱۰<sup>-۲</sup> s<sup>-1</sup> تا ۱۰<sup>+۳</sup> s<sup>-1</sup> در دمای محیط انجام شد.

## اندازه‌گیری pH

pH محلول آبی DMAPA-SDS با تزریق CO<sub>2</sub> در دمای محیط با دستگاه pHسنج مدل PHS-550 ساخت چین کالیبره شده با محلول‌های بافر استاندارد، اندازه‌گیری شد. سرعت جریان گاز CO<sub>2</sub> در ۰/۱ L/min ثابت شد. تغییرات pH آب خالص با تزریق CO<sub>2</sub> در دمای محیط بر حسب زمان به عنوان مرجع اندازه‌گیری شد.

سنتز کوپلیمر قطعه‌ای PDMAEMA-*b*-PMMA

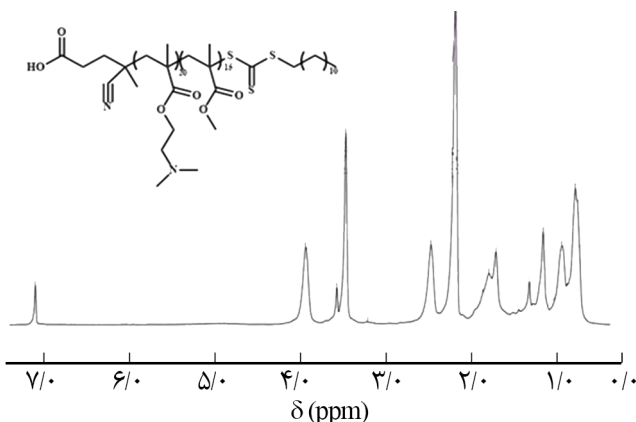
برای سنتز کوپلیمر قطعه‌ای PDMAEMA-*b*-PMMA، پلیمرشدن کنترل شده، روش انتقال به زنجیر افزایش-جدایشی برگشت‌پذیر (RAFT) در حلال دی‌اکسان به کار گرفته شد. واکنش در دو مرحله انجام شد. در مرحله اول، ابتدا قطعه اول یعنی DMAEMA و در مرحله دوم، قطعه دوم یعنی متیل متاکریلات ساخته شد. در بالن ۱۰۰ mL آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) (۱۰/۲۶۳۱ mg) و (۰/۱۲۵ mmol) و ۴-سیانو-۴-پنتانوات دودسیل تریتیوکربنات (CDTPA) به عنوان عامل RAFT (۴۰۳/۶۷ mg) (۱ mmol) در ۱۰ mL دی‌اکسان حل شد. سپس ۲-دی‌متیل آمینواتیل متاکریلات (DMAEMA) (۳/۷۰۵ mg) (۲۰ mmol) به آن اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۱ h زیر جو نیتروژن قرار گرفت. سپس، به مدت ۸ h در دمای ۸۰°C درون حمام روغن گرما داده شد. در این حین بالن دوم که دارای متیل متاکریلات (۱۵ mmol) (۵۰/۱۱ g) و AIBN (۱۰/۲۶۳۱ mg) (۰/۱۲۵ mmol) حل شده در ۷/۵ mL دی‌اکسان بود، پس از گذشت ۸ h از شروع واکنش، به بالن اول تزریق شد و پلیمرشدن به مدت ۸ h دیگر در دمای ۸۰°C ادامه یافت. پس از گذشت ۱۶ h برای اختتام



شکل ۱- طیف FTIR کوپلیمر قطعه‌ای PDMAEMA-*b*-PMMA سنتز شده با پلیمر شدن کنترل شده رادیکالی RAFT.

GPC گرفته شد. شکل ۱ طیف FTIR مربوط به کوپلیمر قطعه‌ای PDMAEMA-*b*-PMMA را نشان می‌دهد. ارتعاش کششی پیوند C=O در PDMAEMA و PMMA به شکل نوار جذبی با شدت زیاد به ترتیب در نواحی ۱۷۱۹ و ۱۷۲۸ cm<sup>-1</sup> مشخص می‌شود که به دلیل نزدیکی و هم‌پوشانی این دو پیک به شکل پیک پیچیده ظاهر شده است. پیک‌های موجود در نواحی ۱۳۰۰-۱۰۰۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O است و همان‌طور که انتظار می‌رود، این پیک‌ها پهن و قوی هستند. همچنین، پیک‌های مربوط به گروه‌های دی‌متیل آمینو در نواحی ۲۷۶۶ و ۲۸۲۰ cm<sup>-1</sup> دیده می‌شود.

برای شناسایی کامل‌تر و دقیق‌تر ساختار کوپلیمر قطعه‌ای سنتزی، از <sup>1</sup>H NMR استفاده شد. در هر مرحله از سنتز کوپلیمر، آزمون <sup>1</sup>H NMR گرفته شد. شکل ۲ طیف <sup>1</sup>H NMR مربوط به کوپلیمر قطعه‌ای PDMAEMA-*b*-MMA سنتز شده با روش پلیمر شدن RAFT را نشان می‌دهد. پیک مشاهده شده در جابه‌جایی شیمیایی ۰/۹۹ ppm مربوط به متیل‌های انتهایی است و پیک ظاهر شده در ۱/۶۸ ppm مشخص‌کننده هیدروژن‌های گروه دودسیل هستند. پیک f



شکل ۲- طیف <sup>1</sup>H NMR کوپلیمر قطعه‌ای PDMAEMA-*b*-MMA سنتز شده با پلیمر شدن RAFT (از حلال کلروفرم دوتریم‌دار استفاده شد).

واکنش پلیمر شدن، بالن محتوی مواد درون آب و یخ قرار گرفت تا پلیمر شدن متوقف شود. به پلیمر نهایی ۱۰۰ mL از هگزان سرد به‌عنوان ضدحلال اضافه شد. رسوب گرانرو زردرنگ به‌دست آمده به‌مدت یک شبانه‌روز درون گرم‌خانه خلاً قرار گرفت و در نهایت رسوب زردرنگ کاملاً خشک شده به حالت جامد شکننده به‌دست آمد.

## آماده‌سازی نمونه‌ها

### آماده‌سازی نمونه DMAPA-SDS

محلول آبی DMAPA-SDS با حل کردن ۵۰۰ mmol از SDS و ۲۵۰ mmol از DMAPA در ۱ L آب تقطیر شده به‌دست آمد. محلول واکنش برای چند دقیقه در دمای محیط به روش مکانیکی همزده شده و گرانروی اندازه‌گیری شد. گاز CO<sub>2</sub> درون محلول تهیه شده در دمای محیط با سرعت جریان ثابت ۰/۱ L/min به‌مدت ۱۵ min زیر فشار ۰/۱ MPa تزریق شد. محلول حاصل به حالت ژل درآمد و گرانروی ژل به‌دست آمده مجدداً اندازه‌گیری شد. در ادامه برای حذف مؤثر CO<sub>2</sub>، گاز N<sub>2</sub> درون محلول در دمای ۷۵°C به‌مدت ۴۵ min با همان سرعت جریان و فشار ثابت تزریق شد و محلول آب‌مانندی با گرانروی کم به‌دست آمد.

### آماده‌سازی نمونه (PDMAEMA-*b*-PMMA)-SDS

محلول آبی (PDMAEMA-*b*-PMMA)-SDS با حل کردن ۲۵۰ mmol از SDS و ۲۵۰ mmol از واحد تکراری DMAEMA نسبت به کوپلیمر قطعه‌ای PDMAEMA-*b*-PMMA در ۱ L آب تقطیر شده به‌دست آمد. محلول واکنش برای چند دقیقه در دمای محیط به روش مکانیکی همزده شده و گرانروی اندازه‌گیری شد. گاز CO<sub>2</sub> درون محلول تهیه شده در دمای محیط با سرعت جریان ثابت ۰/۱ L/min به‌مدت ۱۵ min زیر فشار ۰/۱ MPa تزریق شد و محلول حاصل به حالت کلوخه درآمد. پس از تزریق گاز CO<sub>2</sub>، برای بررسی برگشت‌پذیری نمونه مدنظر، گاز N<sub>2</sub> همراه با گرمادهی تزریق شد، ولی نمونه کلوخه‌شده به حالت اولیه برگشت‌پذیر نبود.

## نتایج و بحث

### شناسایی کوپلیمر قطعه‌ای PDMAEMA-*b*-PMMA

پس از سنتز کوپلیمر قطعه‌ای PDMAEMA-*b*-PMMA با روش پلیمر شدن کنترل شده رادیکالی RAFT، برای بررسی و شناسایی ساختار و خواص آن، از پلیمر سنتزی آزمون‌های FTIR، <sup>1</sup>H NMR و

تزریق CO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub> تفاوت زیادی در مقدار گرانیوی مشاهده نمی‌شود. برای محلول آبی DMAPA با وجود گاز CO<sub>2</sub> و بدون آن گرانیوی مشابه با آب در حدود ۱/۱ mPa.S به دست آمد، همچنین، برای محلول آبی PDMAEMA-*b*-PMMA با تزریق و حذف گاز CO<sub>2</sub> به ترتیب مقدار گرانیوی ۱/۷ و ۱/۸ mPa.S حاصل شد (جدول ۱). گروه پژوهشی Cunningham [۱۱] نیز چنین رفتاری را برای ۲-(دی‌متیل آمینو) اتانول با تزریق CO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub> در نبود ماده سطح‌فعال مشاهده کردند.

در ادامه، نسبت‌های مولی مختلف از ماده سطح‌فعال SDS به محلول‌های آبی DMAPA و کوپلیمر قطعه‌ای PDMAEMA-*b*-PMMA افزوده شد. مقدار گرانیوی و ژل‌شدگی نمونه‌های حاصل در پاسخ به تزریق گاز CO<sub>2</sub> و سپس اعمال گاز N<sub>2</sub> و گرما بررسی شد.

محلول آبی DMAPA-SDS در نبود گاز CO<sub>2</sub> گرانیوی مشابه با آب نشان داد، اما با افزودن CO<sub>2</sub> در محلول آبی DMAPA-SDS، به دلیل پروتون‌دار شدن DMAPA در آب و ایجاد پل بین دو مولکول SDS با گونه‌های آمونیومی نوع چهارم DMAPA در اثر برهم‌کنش الکتروستاتیک غیرکووالانسی بین آن‌ها و تشکیل میسل‌های کرم‌مانند، افزایش گرانیوی در برش صفر مشاهده شد [۱۰]. مقدار گرانیوی محلول آبی DMAPA-SDS با تزریق گاز CO<sub>2</sub> به مقدار ۱۰۳۵ mPa.S رسید. پس از حذف کامل CO<sub>2</sub> با استفاده از گاز نیتروژن و اعمال گرما در دمای ۷۵°C، مشاهده شد، مقدار گرانیوی محلول آبی به حالت اولیه بازگشت (۱/۵ mPa.s) (جدول ۲). شکل ۴ تصاویر مربوط به محلول آبی DMAPA-SDS در نبود CO<sub>2</sub> و پس از تزریق CO<sub>2</sub> (فشار ۰/۱ MPa) را در دمای محیط نشان می‌دهد که مقدار ژل‌شدگی محلول آبی به خوبی در آن مشهود است.

در ادامه کار، پس از آماده‌سازی محلول آبی کوپلیمر قطعه‌ای SDS-(PDMAEMA-*b*-PMMA)، در نبود گاز CO<sub>2</sub>، گرانیوی مشابه آب نشان داد. اما، پس از اعمال گاز CO<sub>2</sub> درون محلول کلوخگی محلول مشاهده شد و جدایی فاز رخ داد. رفتار مشاهده شده را

جدول ۱- گرانیوی در برش صفر محلول‌های آبی DMAPA و PDMAEMA-*b*-PMMA تحت جریان CO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub> در دمای ۷۵°C.

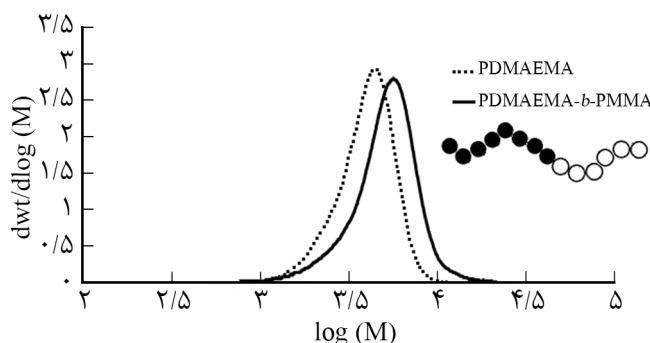
گرانیوی (mPa.s)		نمونه
تحت N <sub>2</sub>	تحت CO <sub>2</sub>	
۱/۱	۱/۱	DMAPA (۲۵۰ mM)
۱/۸	۱/۷	PDMAEMA- <i>b</i> -PMMA (۲۵۰ mM)

نشانه‌گر گروه اتیلن مجاور گوگرد است. پیک ظاهر شده در ۲/۳ ppm مربوط به پروتون‌های دی‌متیل (N-CH<sub>3</sub>) واحدهای تکرارشونده PDMAEMA هستند. همچنین، پیک جدید ظاهر شده در ناحیه ۳/۵۹ ppm مربوط به گروه‌های متوکسی PMMA است که تشکیل کوپلیمر قطعه‌ای مزبور را تأیید می‌کند.

برای بررسی زنده‌بودن و تشکیل کوپلیمر قطعه‌ای مزبور آزمون GPC گرفته شد. شکل ۳ نمودار GPC برای PDMAEMA (خط چین) و PDMAEMA-*b*-PMMA (خط پر) تهیه شده در دو مرحله را با استفاده از پلیمر شدن کنترل شده رادیکالی RAFT نشان می‌دهد. با توجه به نمودار GPC افزایش وزن مولکولی PDMAEMA-*b*-PMMA در مقابل DMAEMA قابل تشخیص است. چون در قطعه اول درصد تبدیل مونومر به پلیمر کامل نیست (۹۵٪)، قطعه دوم دارای مقادیری از DMAEMA است. هیچ اثر مشخصی از عامل RAFT در وزن مولکولی کم دیده نمی‌شود که این نتایج نشان می‌دهد، تمام عوامل RAFT با DMAEMA وارد واکنش شده‌اند. پس از تشکیل کوپلیمر قطعه‌ای با افزایش مونومر متیل متاکریلات (MMA)، انتقال وزن مولکولی کوپلیمر قطعه‌ای حاصل، PDMAEMA-*b*-PMMA به وزن‌های مولکولی بیشتر مؤید تشکیل کوپلیمر قطعه‌ای است. نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری وزن مولکولی برای PDMAEMA و PDMAEMA-*b*-PMMA به ترتیب ۳۶۶۳ و ۴۶۳۰ g/mol است که توافق بسیار خوبی با مقادیر پیش‌بینی شده دارد.

### بررسی گرانیوی نمونه‌های سنتز شده

برای بررسی اثر ماده سطح‌فعال در برهم‌کنش با نمونه‌های مدنظر و مقدار ژل‌شدگی، ابتدا مقدار گرانیوی محلول‌های آبی DMAPA و PDMAEMA-*b*-PMMA با غلظت مشخص ۲۵۰ mM در نبود ماده سطح‌فعال SDS تحت جریان CO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub> در دمای ۷۵°C اندازه‌گیری شد. نتایج به دست آمده نشان داد، در نبود ماده سطح‌فعال SDS با



شکل ۳- نمودار GPC برای PDMAEMA و PDMAEMA-*b*-PMMA تهیه شده در دو مرحله پلیمر شدن RAFT.

همچنین، در اثر اعمال گرما و گاز N<sub>2</sub> امکان پخش مجدد فراهم نشد (شکل ۵). برخلاف سامانه DMAPA-SDS که انتقالی ایده‌آل از حالت سل به ژل نشان می‌دهد، در سامانه (PDMAEMA-*b*-PMMA)-SDS به علت وجود زنجیرهای بلند پلیمری پس از حباب‌زنی با CO<sub>2</sub> گره‌خوردگی صورت می‌گیرد و در نهایت باعث مشاهده پدیده کلوخگی به حالت برگشت‌ناپذیر می‌شود.

ژلی معمولی پس از تزریق CO<sub>2</sub> درون سامانه شبه‌ماده سطح‌فعال SDS-DMAPA برای مشاهده بیشتر ساختار انبوهه و خواص سیال نمونه ژل، اندازه‌گیری‌های برش پایا و رئولوژی نوسانی دینامیک انجام شد. شکل ۶ رفتار رئولوژی محلول آبی

جدول ۲- گرانروی در برش صفر محلول‌های آبی DMAPA-SDS و (PDMAEMA-*b*-PMMA)-SDS تحت جریان CO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub> در دمای ۷۵°C.

گرانروی (mPa.s)		نمونه
تحت N <sub>2</sub>	تحت CO <sub>2</sub>	
۱/۵	۱۰۳۵	DMAPA-SDS
برگشت‌ناپذیر	کلوخگی	(PDMAEMA- <i>b</i> -PMMA)-SDS

می‌توان به برهم‌کنش الکتروستاتیک غیرکووالانسی بین گروه‌های آمینی نوع سوم پروتون‌دار شده DMAEMA و گونه‌های با بار منفی SDS نسبت داد که در اثر این برهم‌کنش پدیده کلوخه‌شدگی رخ می‌دهد.



(الف)



(الف)



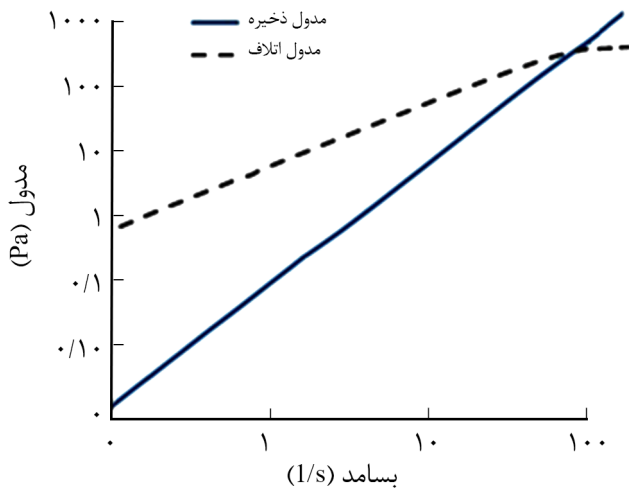
(ب)



(ب)

شکل ۵- تصاویر محلول آبی (PDMAEMA-*b*-PMMA)-SDS: (الف) در نبود CO<sub>2</sub> و (ب) پس از تزریق CO<sub>2</sub> (فشار ۰/۱ MPa) در دمای محیط.

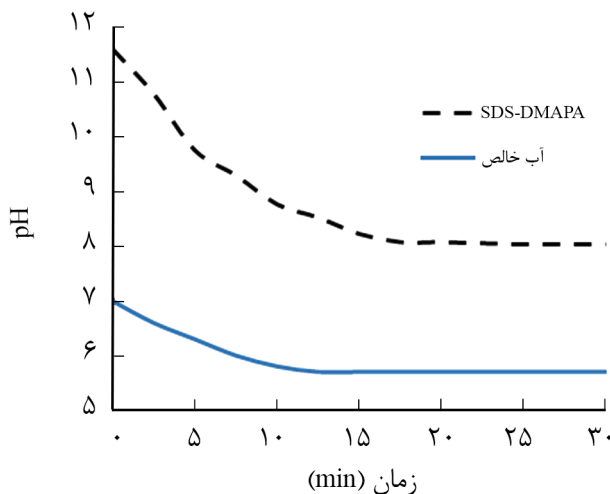
شکل ۴- تصاویر محلول آبی DMAPA-SDS: (الف) در نبود CO<sub>2</sub> و (ب) پس از تزریق CO<sub>2</sub> (فشار ۰/۱ MPa) در دمای محیط.



شکل ۷- تغییرات مدول‌های ذخیره و اتلاف محلول آبی SDS-DMAPA در مجاورت CO<sub>2</sub> بر حسب بسامد زاویه‌ای.

در نتیجه آن کاهش pH است. همچنین، کاهش pH آب خالص در اثر تزریق CO<sub>2</sub> نیز مؤید این مطلب است. با تزریق بیشتر CO<sub>2</sub> در زمان‌های بیشتر برای هر دو نمونه، مقدار pH ثابت ماند.

مقدار برگشت‌پذیری و تعداد چرخه‌های بازگشت‌پذیر محلول آبی DMAPA-SDS با وجود CO<sub>2</sub> و سپس تزریق N<sub>2</sub> و گرما نیز بررسی شد. شکل ۹ تغییرپذیری برگشت‌پذیر گرانی در برش صفر برای محلول آبی SDS-DMAPA به محض تزریق CO<sub>2</sub> و سپس تزریق N<sub>2</sub> و گرما را نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار مشاهده می‌شود، گرانی SDS-DMAPA می‌تواند به‌طور برگشت‌پذیر به‌صورت چرخه‌ای تغییر کند، وقتی CO<sub>2</sub> درون محلول تزریق یا حذف می‌شود.

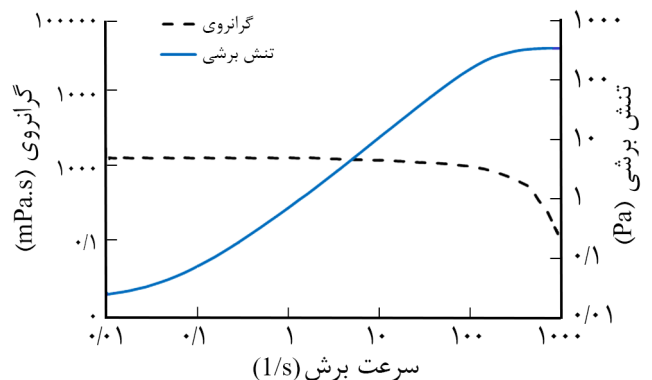


شکل ۸- تغییرات pH محلول آبی SDS-DMAPA به‌عنوان تابعی از زمان تزریق گاز CO<sub>2</sub>.

SDS-DMAPA را پس از تزریق CO<sub>2</sub> به‌عنوان تابعی از تغییرات گرانی بر حسب سرعت برش و تنش برشی نشان می‌دهد. در نبود CO<sub>2</sub>، گرانی در حدود ۱/۱ mPa.s باقی می‌ماند. پس از تزریق گاز CO<sub>2</sub>، نمودار گرانی به سمت بالا حرکت می‌کند و به دو بخش تقسیم می‌شود. ناحیه مسطح در حدود ۱۰۰۰ mPa.s در محدوده سرعت برش ۱۰<sup>-۲</sup> s<sup>-۱</sup> تا ۱۵۰ s<sup>-۱</sup> و بخش رقیق‌شدن برشی در سرعت برش زیاد (بین ۱۵۰ s<sup>-۱</sup> تا ۱۰۰۰ s<sup>-۱</sup>) مشاهده شد. چنین رفتار رقیق‌شدن برشی محلول‌های ماده سطح‌فعال معمولاً به دلیل وجود میسل‌های کرم‌مانند گره خورده تفسیر می‌شود [۱۲،۶].

شکل ۷ مدول‌های ذخیره (G') و اتلاف (G'') نوسانی دینامیک بر حسب بسامد زاویه‌ای محلول آبی SDS-DMAPA پس از تزریق CO<sub>2</sub> در محدوده بسامد زاویه‌ای ۰/۱ s<sup>-۱</sup> تا ۱۰۰ s<sup>-۱</sup> را نشان می‌دهد. نقطه تقاطع G' و G'' در مقدار بسامد زاویه‌ای خاص (۹۳ s<sup>-۱</sup>) مشاهده شد که معکوس آن به‌عنوان زمان آسایش سامانه در نظر گرفته می‌شود. در ناحیه با بسامد کم و زیر این نقطه تقاطع، G'' نمونه بزرگ‌تر از G' بوده که نشانگر رفتار مایع گرانیوست. افزون بر این، رفتار ژل‌مانند (G' < G'') توانست در ناحیه با بسامدهای زیاد مشاهده شود که معرف خواص رئولوژی معمولی میسل‌های کرم‌مانند است. چنین رفتار گرانیوکشسان محلول‌های ماده سطح‌فعال معمولاً به گره‌خوردگی کرم‌های بلند برای تشکیل شبکه‌ای گذرا نسبت داده می‌شود [۱۲].

شکل ۸ تغییرات pH آب خالص و محلول آبی SDS-DMAPA را بر حسب زمان با تزریق CO<sub>2</sub> در سرعت ثابت ۰/۱ L/min نشان می‌دهد. به‌وضوح مشخص شد، با تزریق CO<sub>2</sub> درون محلول آبی SDS-DMAPA، مقدار pH طی مدت ۱۰ min به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته و از ۱۱/۶ به ۸ رسیده است که نشانگر پروتون‌دار شدن گونه‌های آمین نوع اول و نوع سوم در ساختار DMAPA به‌وسیله کربنیک اسید و



شکل ۹- رفتار رئولوژی محلول آبی SDS-DMAPA با تغییرات گرانی بر حسب سرعت برش و تنش برشی.



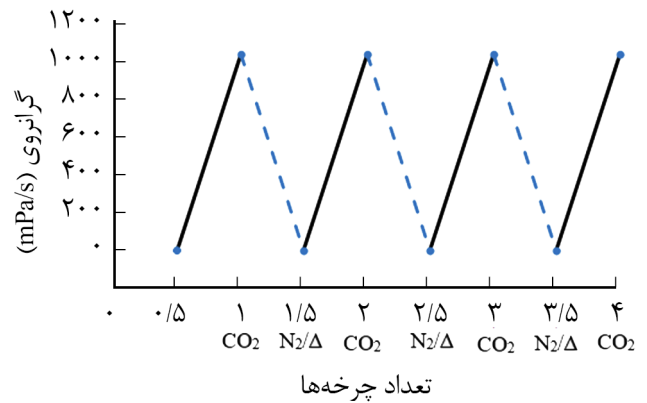
انحرافی به آسانی مشاهده شد (شکل ۹).

برای نشان دادن اثر CO<sub>2</sub> در ساختار مواد بررسی شده، طیف <sup>1</sup>H NMR مربوط به محلول آبی DMAPA-SDS با وجود CO<sub>2</sub> و بدون آن گرفته شد. شکل ۱۰-الف طیف <sup>1</sup>H NMR مربوط به محلول آبی DMAPA-SDS در نبود CO<sub>2</sub> را نشان می‌دهد. پیک مشاهده شده در جابه‌جایی شیمیایی ۲/۴۹ ppm مربوط به پروتون‌های متیلن در DMAPA (a)، پیک‌های ظاهر شده در ناحیه ۲/۰۵ و ۲/۲۱ ppm به ترتیب مربوط به پروتون‌های متیل متصل به آمین نوع سوم (c) و پروتون‌های متین متصل به این آمین (b) است. همچنین، پیک مربوط به هیدروژن‌های متین متصل به اکسیژن در SDS در ناحیه ۳/۸۷ ppm (d) مشخص شده است (شکل ۱۰-الف).

پس از تزریق گاز CO<sub>2</sub>، جابه‌جایی‌های شیمیایی همه پروتون‌های متصل به آمین‌های نوع اول و نوع سوم در DMAPA به میدان‌های پایین‌تر جابه‌جا شد. همان‌طور که در شکل ۱۰-ب دیده می‌شود، پروتون‌های a، b و c به ترتیب به نواحی ۲/۶۵، ۲/۹۱ و ۲/۹۷ ppm انتقال پیدا کردند (شکل ۱۰-ب) که نشانگر پروتون‌دار شدن همه آمین‌های موجود در ساختار DMAPA است [۱۰].

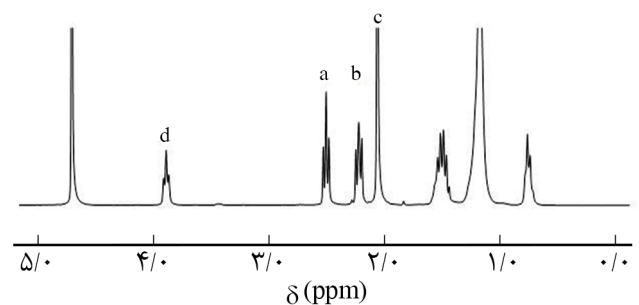
## نتیجه‌گیری

در این پژوهش، دو سامانه متفاوت پاسخگو به N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> بر پایه DMAPA و کوپلیمر قطعه‌ای PDMAEMA-*b*-PMMA با وجود SDS در نسبت‌های مولی مختلف ماده سطح‌فعال به DMAPA و PDMAEMA-*b*-PMMA با امکان تشکیل میسل‌های گرم‌مانند بررسی شدند. گروه‌های آمینی موجود در ساختار کوپلیمر قطعه‌ای و کوچک‌مولکول DMAPA می‌توانند با تشکیل نمک‌های آمونیوم چهارتایی به وسیله CO<sub>2</sub> پروتون‌دار شوند و با ایجاد پل به وسیله مولکول‌های SDS از راه برهم‌کنش الکتروستاتیک غیرکوالانسی باعث افزایش احتمالی در گرانیوی شوند. خواص گرانیو کشسان و تغییرات ساختاری محلول‌های آبی هر دو سامانه با تزریق CO<sub>2</sub> و حذف آن با N<sub>2</sub> و گرما مقایسه شد. طی فرایند تزریق CO<sub>2</sub>، سامانه DMAPA-SDS از حالت سل به ژل تغییر حالت پیدا کرد و مقدار گرانیوی از ۱/۵ mPa.s به بیش از ۱۰۰۰ mPa.s رسید و پس از اعمال گرما و گاز N<sub>2</sub> به حالت اولیه برگشت. این چرخه حداقل چهار مرتبه به‌طور برگشت‌پذیر انجام شد، در حالی که در سامانه (PDMAEMA-*b*-PMMA)-SDS پس از اعمال گاز CO<sub>2</sub>، فرایند کلوخگی و درون سامانه جدایی فاز رخ داد. از این عملکرد می‌توان به‌عنوان قابلیت بالقوه برای جداسازی و

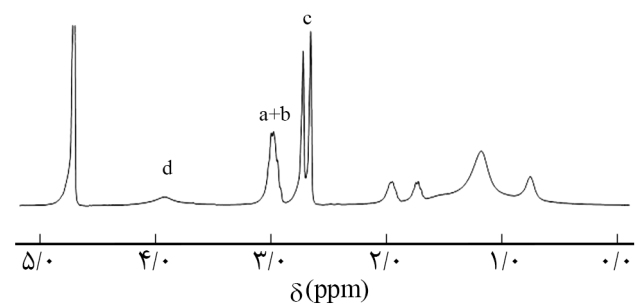


شکل ۹- تغییر برگشت‌پذیر گرانیوی در برش صفر برای محلول آبی DMAPA-SDS به محض تزریق CO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub> (خطوط توپر نشانگر تزریق CO<sub>2</sub> و خط‌چین معرف تزریق N<sub>2</sub> و اعمال گرماست).

پیش از تزریق CO<sub>2</sub>، مقدار گرانیوی صفر محلول نزدیک گرانیوی آب است و پس از اعمال گاز CO<sub>2</sub> مقدار گرانیوی به بیش از ۱۰۰۰ mPa.s رسید که نزدیک به سه توان بیش از گرانیوی محلول بدون CO<sub>2</sub> است. وقتی که گاز CO<sub>2</sub> با نیتروژن جایگزین می‌شود، گرانیوی به حالت اولیه برمی‌گردد. چنین تغییراتی حدود ۴ مرتبه بدون هیچ



(الف)



(ب)

شکل ۱۰- مقایسه طیف <sup>1</sup>H NMR مربوط به محلول آبی DMAPA-SDS: (الف) در مجاورت CO<sub>2</sub> و (ب) در مجاورت CO<sub>2</sub> (حلال استفاده شده D<sub>2</sub>O بود).

پروتون‌دار شدن گروه آمینی نوع اول و سوم در آمین است. به‌طور کلی نتایج نشان داد، سامانه DMAPA-SDS به‌طور ایده‌آل قابلیت تشکیل میسل‌های کرم‌مانند پاسخگو به CO<sub>2</sub> به حالت برگشت پذیر با افزایش بسیار زیاد گرانی را داشته که قابلیت بالقوه‌ای را در کاربردهای مختلف، به‌ویژه در ازدیاد برداشت نفت، دارد.

### قدردانی

از حمایت مالی مرکز مطالعات و همکاری‌های بین‌المللی برای انجام این پژوهش تشکر و قدردانی می‌شود.

### مراجع

1. Thomas S., Enhanced Oil Recovery-An Overview, *Oil Gas Sci. Technol.*, **63**, 9-19, 2008.
2. Muggeridge A., Cockin A., Webb K., Frampton H., Collins I., and Moulds T., Recovery Rates, Enhanced Oil Recovery and Technological Limits, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **372**, 2006, 2013.
3. Sabhapondit A., Borthakur A., and Haque I., Characterization of Acrylamide Polymers for Enhanced Oil Recovery, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1869-1878, 2003.
4. Taylor K.C. and Nasr-El-Din H., Water-Soluble Hydrophobically Associating Polymers for Improved Oil Recovery: A Literature Review, *J. Pet. Sci. Eng.*, **19**, 265-280, 1998.
5. Yang J., Viscoelastic Wormlike Micelles and Their Applications, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **7**, 276-281, 2002.
6. Chu Z., Dreiss C.A., and Feng Y., Smart Wormlike Micelles, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 7174-8204, 2013.
7. Zhang Y., Feng Y., Wang J., He S., Guo Z., and Chu Z., CO<sub>2</sub>-Switchable Wormlike Micelles, *Chem. Commun.*, **49**, 4902-4908, 2013.
8. Zhang Q., Lei L., and Zhu S., Gas-Responsive Polymers, *ACS Macro Lett.*, **6**, 515-522, 2017.
9. Darabi A., Jessop P.G., and Cunningham M.F., CO<sub>2</sub>-Responsive Polymeric Materials: Synthesis, Self-Assembly, and Functional Applications, *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 4391-4436, 2016.
10. Zhang Y., Feng Y., Wang Y., and Li X., CO<sub>2</sub>-Switchable Viscoelastic Fluids Based on a Pseudogemini Surfactant, *Langmuir*, **29**, 4187-4192, 2013.
11. Su X., Cunningham M.F., and Jessop P.G., Switchable Viscosity Triggered by CO<sub>2</sub> Using Smart Worm-Like Micelles, *Chem. Commun.*, **49**, 2655-2658, 2013.
12. Wang J., Huang Z., Zheng C., and Lu H., CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Switchable Viscoelastic Fluids Based on a Pseudogemini Surfactant System, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **38**, 1705-1710, 2017.
13. Moad G., Chong Y.K., Postma A., Rizzardo E., and Thang S.H., Advances in RAFT Polymerization: The Synthesis of Polymers with Defined End-Groups, *Polymer*, **46**, 8458-8468, 2005.