

УДК 541.64:547.458.82

ДИНАМИКА КООРДИНАЦИОННЫХ СЕТОК В СИСТЕМЕ НАТРИЙКАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЗА–СОЛЬ Cr^{3+}

© 1998 г. В. В. Медведева*, Л. И. Мясникова*, Ю. Д. Семчиков*, Л. З. Роговина**

*Научно-исследовательский институт химии
при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 02.07.97 г.

Принята в печать 10.11.97 г.

Изучен процесс гелеобразования в системе натрийкарбоксиметилцеллюза–соль Cr^{3+} . Определены критические концентрации гелеобразования. Построены изотермические диаграммы состояния, отражающие развитие синерезиса в гелях во времени. Выявлены зависимости модуля упругости гелей от времени. Проведен их кинетический анализ, основанный на обнаруженной пропорциональности между значениями модуля упругости и концентрации Cr^{3+} . Показано, что в изученной системе сшивание может рассматриваться как реакция первого порядка по концентрации Cr^{3+} . Определена эффективная константа скорости реакции связывания полимер–ион ($k = 0.025 \text{ ч}^{-1}$).

Гели, образующиеся в результате химического взаимодействия функциональных групп макромолекул полимеров с ионами многовалентных металлов, находят применение в нефтедобывающей промышленности для ограничения водопритоков к нефтеносным слоям. Такие гели формируются в растворах полимеров за счет возникновения координационной трехмерной сетки. К их преимуществам относятся малые концентрации комплексообразователя и полимерного компонента, в качестве которого могут использоваться полиакриламид [1, 2], биополимеры [3–5], простые эфиры целлюлозы [6, 7], а также возможность регулирования времени гелеобразования.

Динамика старения координационной сетки, т.е. динамика изменения свойств гелей во времени, относится к малоизученной, но важной в практическом и теоретическом отношении области, поскольку именно она определяет целесообразность использования данных композиций в конкретной ситуации. Она же является одним из критериев термодинамической устойчивости гелей. Ранее эта проблема затронута в работе [7], где один из показателей устойчивости системы оксиэтилцеллюлоза–соль Cr^{3+} (время до наступления синерезиса) предложено отражать контурными диаграммами.

В настоящей работе этот метод развивается применительно к системе натрийкарбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ)–соль Cr^{3+} . Кроме того,

здесь впервые изучена динамика изменения физико-механических свойств указанной системы во времени.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали Na-КМЦ марок 85/600 (образец 1) и 85/800 (образец 2). Характеристики образцов даны в таблице.

Сшивющим агентом служила соль трехвалентного хрома – хромокалиевые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с добавкой 0.2 мас. % гидроокиси калия. Концентрационные границы гелеобразования и начало синерезиса фиксировали визуально, как в работе [7]. Вязкостные свойства растворов Na-КМЦ исследовали на ротационном вискозиметре “Реотест 1”. Модуль упругости гелей определяли методом пенетрации с использованием сферического индентора, имевшего радиус R от 2 до 7 мм в зависимости от упругости геля.

Характеристики образцов Na-КМЦ

Образец	Степень полимеризации	Степень замещения, %	Содержание основного вещества, мас. %
1	588	81.1	49.2
2	800	81.0	49.6

В соответствии с теорией Герца [8] модуль упругости G задается соотношением

$$G = \frac{3F}{16h^{3/2}R^{1/2}},$$

где F – сила, действующая на сферический индентор, h – глубина погружения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрационные границы золь–гель–перехода, а также границы фазового перехода гомогенный гель–гетерогенная система (синерезис) представлены на рис. 1–3 в виде изотермических диаграмм состояний в координатах концентрация Na-KMЦ–концентрация соли Cr^{3+} . Как видно, диаграммы разбиваются на несколько областей, соответствующих растворам (I), гелям (II) и гетерогенным системам (III). С помощью диаграмм определены критические концентрации гелеобразования – минимальные концентрации полимера и комплексообразователя, при которых может происходить формирование объемной сетки.

Из рис. 1 видно, что увеличение степени полимеризации Na-KMЦ в 1.36 раза приводит к уменьшению критической концентрации гелеобразования с $c_{kp,1} = 0.5$ до $c_{kp,2} = 0.3$ мас. % и к снижению минимальной концентрации сшивющего агента с 0.014 до 0.012 моль/л. При этом экспериментальное отношение $c_{kp,1}/c_{kp,2}$ (1.67) близко к теоретическому (1.59), рассчитанному для клубкообразных макромолекул по соотношению

$$\frac{c_{kp,1}}{c_{kp,2}} = \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{3/2}$$

Здесь V_1 и V_2 – объемы клубков со степенями полимеризации p_1 и p_2 .

Подобные диаграммы описаны в литературе и для других систем полимер–ионы металла, например для систем пектин–соль Ca^{2+} [3] и поликариламид–соль Cr^{3+} [2]. Однако в нашей работе проведены дополнительные исследования, которые позволили охарактеризовать термодинамическую устойчивость гелей во времени. Так, визуальные наблюдения за сформированными гелями в течение 5–6 месяцев показали, что развитие синерезиса наблюдается не только в области III диаграммы, но и в большинстве композиций с более низкими концентрациями сшивющего агента, соответствующими областям II.

На рис. 2 и 3 приведены контурные линии (штриховые), которые соответствуют началу синерезиса при различных уменьшающихся концентрациях соли Cr^{3+} . Видно, что время до наступления синерезиса увеличивается с уменьшением

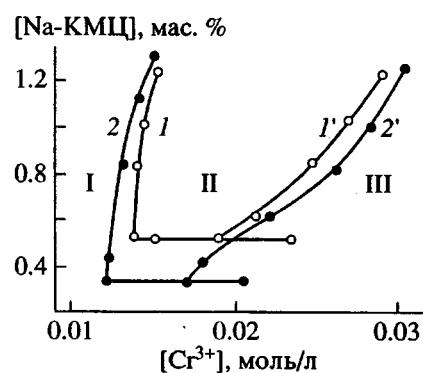


Рис. 1. Влияние степени полимеризации полимера на концентрационные границы гелеобразования системы Na-KMЦ–соль Cr^{3+} . I – растворы, II – гели, III – гетерогенные системы гель–растворитель. Степень полимеризации 588 (1, 1') и 800 (2, 2').

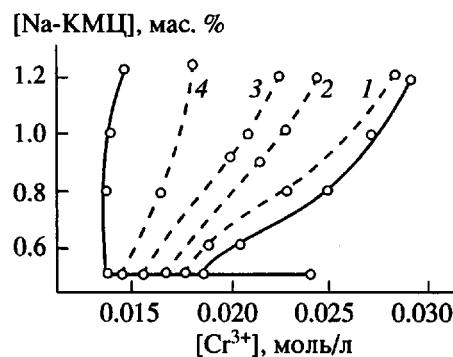


Рис. 2. Изотермическая диаграмма состояний системы Na-KMЦ (образец 1)–соль Cr^{3+} . Время наступления синерезиса 1 (1), 40 (2), 60 (3) и 100 суток (4). Пояснения в тексте.

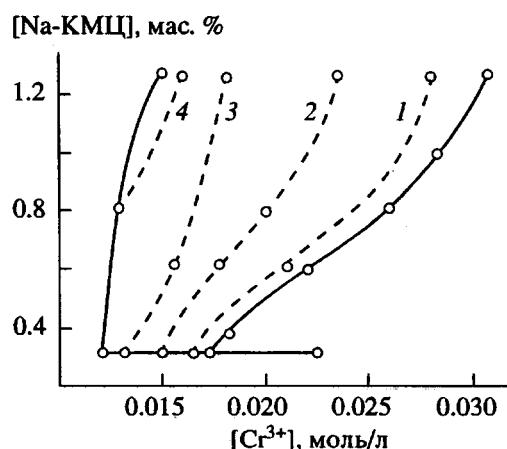


Рис. 3. Изотермическая диаграмма состояний системы Na-KMЦ (образец 2)–соль Cr^{3+} . Время наступления синерезиса 1 (1), 60 (2), 100 (3) и 140 суток (4). Пояснения в тексте.

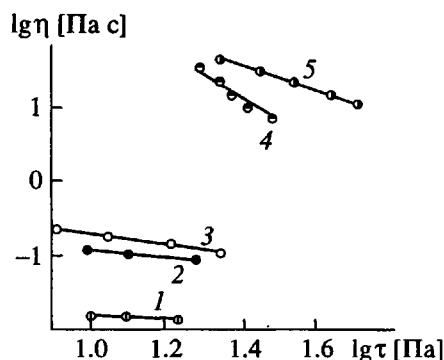


Рис. 4. Зависимость вязкости растворов Na-KMЦ (образец 2) от напряжения сдвига. Концентрация Na-KMЦ 0.5 (1), 1.0 (2, 3, 5) и 0.65 мас. % (4). Концентрация соли Cr^{3+} 0.010 (1, 2), 0.012 (3) и 0.013 моль/л (4, 5).

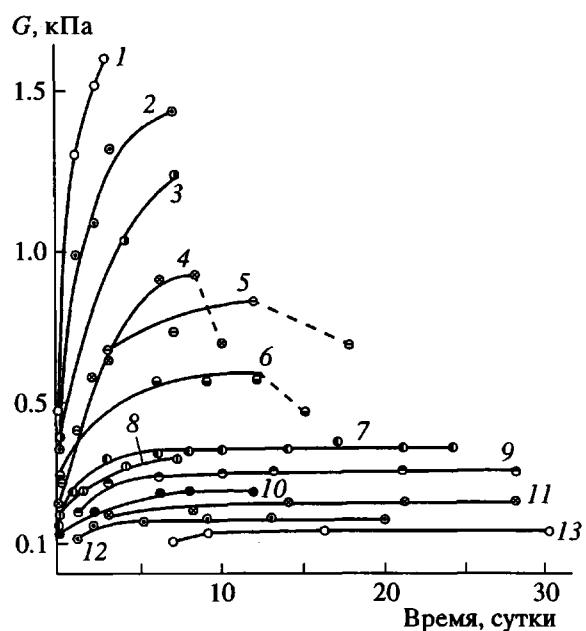


Рис. 5. Изменение модуля упругости в процессе формирования гелей Na-KMЦ (образец 1). Концентрация полимера 1.2 (1, 3, 6, 13), 1.0 (2, 5, 9, 11, 12), 0.8 (4, 7), 0.6 (8) и 0.5 мас. % (10). Концентрация соли Cr^{3+} 0.027 (1), 0.025 (2, 3), 0.021 (4-6), 0.019 (7, 9), 0.017 (8, 11) и 0.015 моль/л (10, 12, 13).

концентрации комплексообразователя (сшивателя). Объем выделяемого растворителя достигает 50 мас. % для композиций, относящихся к правой части диаграммы. С уменьшением концентрации сшивателя количество выделяемого растворителя существенно уменьшается, с трудом поддается измерению, но гель разрушается на отдельные куски. Сближение контурных линий с границей между областями I и II показывает, что изучае-

мые гели являются термодинамически неустойчивыми. При наименьшей использованной нами концентрации сшивателя (кривые 4) синерезис наступает почти через 140 суток, а до этого гели сохраняют свои упругие свойства. Можно предположить, что при большей концентрации полимера и минимально необходимой для гелеобразования в этом случае концентрации сивающего агента получаемые гели будут термодинамически устойчивыми.

Реологические исследования растворов и гелей позволили оценить интенсивность структурирования в системе Na-KMЦ-соль Cr^{3+} . На рис. 4 представлены зависимости вязкости η от напряжения сдвига τ для систем, состав которых отвечает областям растворов диаграммы (кривые 1-3) или точкам золь-гель-перехода (кривые 4, 5). Видно, что образование в растворе пространственной сетки координационных связей характеризуется скачкообразным ростом вязкости и усилением зависимости η от τ . Следует отметить, что данные гели, состав которых соответствует левой границе диаграммы, сохраняют определенную текучесть, исчезающую при небольшом удалении от границы. Системы, состав которых отвечает правой части диаграммы состояний, нетекучи. Так, кубик с ребром 0.5 см, вырезанный из такого геля, не деформируется под действием своего веса.

Реологической характеристикой, непосредственно связанной с плотностью координационной сетки, т.е. со степенью структурированности системы, является модуль упругости геля G . Для 30 композиций, охватывающих всю область составов, отвечающих существованию гелей (рис. 2, 3), была изучена динамика изменения модуля упругости гелей во времени. Наиболее характерные и воспроизводимые зависимости G от времени t приведены на рис. 5 и 6. Видно, что изученные гели условно можно разделить на высокомодульные ($G > 500$ Па) и низкомодульные ($G < 500$ Па), которым соответствуют правая и левая части диаграмм. Во всех случаях модуль упругости увеличивается в течение нескольких суток вследствие протекания процесса формирования сетки. Для низкомодульных гелей это возрастание оканчивается достижением равновесного значения G . В случае высокомодульных гелей рост модуля происходит более резко. Однако в данных системах быстро развивается синерезис. Это препятствует корректному измерению модуля упругости геля в области его максимальных значений и приводит к кажущемуся уменьшению G (или невозможности дальнейших измерений) из-за частичного (кривые 4-6 на рис. 5 и кривые 4, 5 на рис. 6) или полного (кривые 1-3 на рис. 5, 6) разрушения структуры геля. Разрушение структуры высокомодульных гелей имеет прогрессирующий харак-

тер из-за выделения большого количества растворителя. В связи с этим в дальнейшем анализе результатов для высокомодульных гелей использовались максимальные значения модуля упругости, определяемые экспериментально.

На рис. 7 представлены данные по зависимости модуля упругости от концентрации комплексообразователя для всех изученных систем. Экспериментальные точки группируются вокруг двух практически совпадающих прямых с одинаковым наклоном. Это указывает на то, что модуль упругости координационной сетки определяется в первую очередь концентрацией комплексообразователя.

Приведенные данные позволяют заключить, что динамика трехмерной координационной сетки в системе Na-КМЦ-соль Cr^{3+} определяется двумя процессами. Первый из них имеет кинетическую природу и состоит в увеличении общего числа сшивок со временем до достижения равновесной величины. При этом формируется сетчатая структура, имеющая равномерное распределение локальных концентраций координационных связей по объему геля и по длине цепей. Последнее возможно благодаря обратимости координационных сшивок и обусловлено энтропийным фактором. Второй процесс представляет собой старение системы вследствие перехода к термодинамически равновесному состоянию. Известно, что большей плотности сшивания соответствует меньшая степень набухания полимера. Поэтому при увеличении плотности координационной сетки во времени в обсуждаемых гелях все большая часть растворителя становится избыточной, что и приводит к прогрессирующему развитию синерезиса и к ухудшению физико-механических характеристик геля.

Пропорциональность модуля упругости геля концентрации сшивателя позволяет провести кинетический анализ полученных результатов, исходя из ряда предположений. Известно, что модуль трехмерной сетки пропорционален плотности сшивок n , следовательно, с учетом результатов рис. 7

$$G - n \sim [\text{Cr}^{3+}]_n, \quad (1)$$

где $[\text{Cr}^{3+}]_n$ – концентрация ионов хрома, образовавших сшивки.

Мы полагаем, что при смешении компонентов системы, а именно раствора квасцов с раствором полимера, быстро идут процессы диссоциации соли и адсорбции ионов Cr^{3+} на цепях полимера. Затем протекает более медленная реакция сшивания, заключающаяся в образовании второй координационной связи иона хрома, адсорбированного на одной цепи, с электронодонорной группой, преимущественно карбоксилат-ионом, другой цепи.

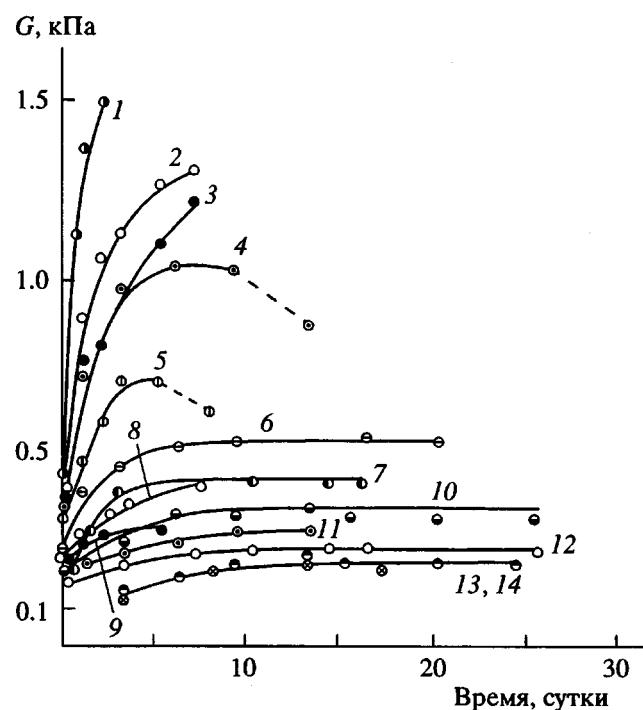


Рис. 6. Изменение модуля упругости в процессе формирования гелей Na-КМЦ (образец 2). Концентрация полимера 1.2 (1, 2, 4, 6, 10, 14), 1.0 (3, 5, 7, 12), 0.8 (8, 11) и 0.6 мас. % (9, 13). Концентрация соли Cr^{3+} 0.028 (1), 0.026 (2), 0.024 (3, 4), 0.022 (5, 6), 0.020 (7, 8, 10), 0.018 (9, 12, 14) и 0.016 моль/л (13).

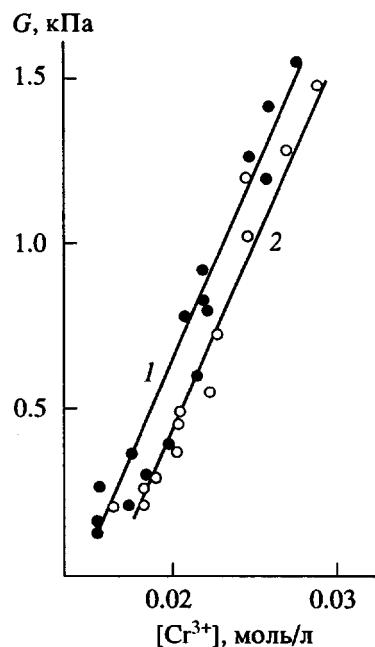


Рис. 7. Влияние концентрации комплексообразователя на модуль упругости гелей Na-КМЦ. Степень полимеризации Na-КМЦ 588 (1) и 800 (2).

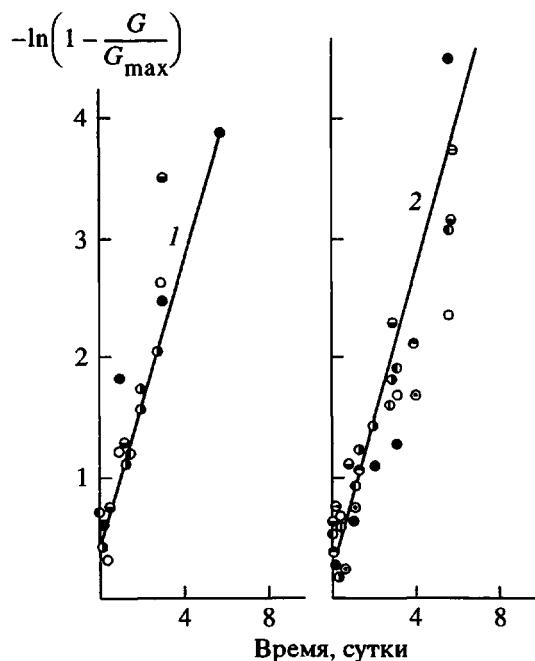


Рис. 8. Зависимость модуля упругости гелей от времени в координатах уравнения (2). Степень полимеризации Na-KMЦ 800 (1) и 588 (2).

Возможно, что данный процесс происходит параллельно с частичным гидролизом иона хрома, результатом которого является образование иона Cr^{2+}OH , также способного к координационному взаимодействию. Большой избыток одного из реагентов (электронодонорных групп Na-KMЦ) позволяет рассматривать бимолекулярную реакцию сшивания как реакцию первого порядка по концентрации Cr^{3+} . Тогда с учетом соотношения (1) имеем

$$\begin{aligned} \ln \frac{[\text{Cr}^{3+}]_t}{[\text{Cr}^{3+}]_0} &= \ln \frac{[\text{Cr}^{3+}]_0 - [\text{Cr}^{3+}]_t}{[\text{Cr}^{3+}]_0} = \\ &= \ln \left(1 - \frac{G_t}{G_{\max}}\right) = -kt, \end{aligned} \quad (2)$$

где $[\text{Cr}^{3+}]_0$ и $[\text{Cr}^{3+}]_t$ – исходная и текущая концентрации ионов хрома, G_t и G_{\max} – текущее и максимальное значения модуля геля, k – эффективная константа скорости реакции связывания полимер–ион.

Экспериментальная проверка полученного уравнения для высокомодульных гелей затруднена, поскольку для них в большинстве случаев максимальные значения модуля упругости недостижимы вследствие развития синерезиса. Однако для гелей, составы которых являются промежуточными между таковыми для низкомодульных и наиболее высокомодульных гелей, величины G_{\max} мо-

гут быть определены. Результаты для ряда таких композиций представлены на рис. 8. Видно, что уравнение (2) удовлетворительно описывает экспериментальные результаты. Найденные по уравнению (2) и данным рис. 8 величины эффективной константы скорости реакции связывания полимер–ион для двух образцов Na-KMЦ близки, среднее значение k составляет 0.025 ч^{-1} . Соответствующее время созревания высокомодульного геля – время, в течение которого G достигает 90% от максимально возможного значения G_{\max} – составляет 92 ч (4 суток). Расчеты по уравнению (2) при $k = 0.025 \text{ ч}^{-1}$ показывают также, что для наиболее высокомодульных гелей величины модуля упругости, достигаемые до начала старения, составляют 70–85% от G_{\max} .

В заключение следует отметить, что старение координационно сшитых гелей необходимо учитывать при их практическом применении, например в нефтяных скважинах. Эффективность использования таких гелей для ограничения водопритоков и создания фильтрационных экранов может снижаться в результате образования трещин и отслоений от стенок канала, вызванных синерезисом. При этом на стабильность геля могут оказывать влияние некоторые модифицирующие добавки, которые обеспечивают его оптимальную работу в скважине.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Burrafato G., Carminati S., Bonccorsi F., Lockhart T.P. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 8. P. 2402.
- Allain C., Salome L. // Biological and Synthetic Polymers Networks. Els. Appl. Sci. 1988. P. 291.
- Durand D., Bertrand C., Clark A.H., Lips A. // Int. J. Biol. Macromol. 1990. V. 12. № 2. P. 14.
- Braudo E.E., Soshinsky A.A., Yuryev V.P., Tolstoguzov V.B. // Carbohydr. Polym. 1992. V. 18. P. 165.
- Braudo E.E. // Food Hydrocolloids. 1991. V. 5. № 1/2. P. 75.
- Мясникова Л.И., Рябоконь Н.В., Емельянов Д.Н., Хин Н.Н., Прокофьева М.В. // Cellulose Chem. Technol. 1985. Т. 19. № 2. С. 119.
- Медведева В.В., Мясникова Л.И., Семчиков Ю.Д., Роговина Л.З. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 6. С. 1040.
- Нильсон Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.

Kinetics of Coordination Networks in the Sodium Carboxymethyl Cellulose–Cr³⁺ Salt System

V. V. Medvedeva*, L. I. Myasnikova*, Yu. D. Semchikov*, and L. Z. Rogovina**

* Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

** Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—The gelation in the sodium carboxymethyl cellulose–Cr³⁺ salt system was studied. The critical concentrations of gelation were determined. The isothermal phase diagrams reflecting the time evolution of syneresis in gels were constructed. The time dependence of elasticity moduli of the gels was measured. The kinetic study showed that the elastic modulus is proportional to the Cr³⁺ concentration. The cross-linking in this system was shown to be of the first order with respect to Cr³⁺. The efficient rate constant of polymer–ion binding k was found to be 0.025 h⁻¹.