

УДК 541.64:532.135.546.76

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ Cr^{3+} ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА НАТРИЯ

© 2001 г. В. Н. Кижняев, Т. Л. Петрова, А. И. Смирнов

Иркутский государственный университет
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Поступила в редакцию 24.04.2000 г.

Принята в печать 23.11.2000 г.

Исследованы реологические свойства разбавленных и умеренно концентрированных растворов натриевой соли поли-5-винилтетразола в присутствии высокого содержания низкомолекулярного электролита. Установлено, что при большой ионной силе водно-солевых растворов ($c_s > 2$ моль/л) характеристическая вязкость полимера не является линейной функцией $c_s^{-0.5}$. Переход от разбавленного к умеренно концентрированному раствору происходит при содержании полиэлектролита в 2 раза большей концентрации кроссовера, найденной по обратной характеристической вязкости полимера. Изучен процесс гелеобразования водно-солевых растворов тетразолсодержащего полимера под действием соли трехвалентного хрома. Минимальная концентрация полимера, при которой происходит формирование геля, совпадает с концентрационной границей образования флюктуационной сетки зацеплений в исходном водно-солевом растворе.

Гелеобразование водных растворов простых эфиров целлюлозы (ПЭЦ) [1–3] и полиакриламида (ПАА) [4–6] под действием солей трехвалентного хрома в настоящее время изучены достаточно хорошо. Такие гидрогели используют на практике в нефтедобывающей промышленности для ограничения водопритока к нефтеносным слоям [7] и в технологии получения водонаполненных взрывчатых композиций (акватолов) [8–10]. Гелеобразование полимерных растворов во втором случае протекает в среде с высокой концентрацией низкомолекулярного электролита, роль которого выполняет окислитель, как правило, нитрат аммония. Существует предельная концентрация полимера $c_{\text{гел}}$, при которой добавление солей хрома приводит к образованию гидрогеля. Эта концентрация связана с формированием в исходном растворе полимера флюктуационной сетки зацеплений и соответствует переходу к режиму умеренно концентрированных растворов (область кроссовера) [11]. Для водных растворов ПАА и его частично гидролизованных образцов, натриевой соли карбок-

симетилцеллюлозы (Na-КМЦ) [4, 12] значения $c_{\text{гел}}$ удовлетворительно совпадают с обратной характеристической вязкостью полимеров, т.е. с концентрацией кроссовера c^* .

Таким образом, факт формирования гидрогеля в присутствии ионов Cr^{3+} при концентрации полимера $c_{\text{гел}}$ может служить, наряду с реологическими исследованиями полимерных растворов, критерием перехода от режима разбавленного к режиму умеренно концентрированного раствора. Однако, как показано в работе [13], для растворов полиэлектролитов концентрация кроссовера может значительно превышать величину, оцениваемую по критерию Дебая $c^* = 1/[\eta]$. Вследствие электростатического отталкивания полионов формирование флюктуационной сетки зацеплений в растворах полиэлектролитов происходит при более высокой концентрации, чем для неионогенных полимеров аналогичной ММ. Значительное влияние на концентрацию кроссовера оказывает присутствие в растворе низкомолекулярных электролитов. Этот факт должен отразиться и на процессах гелеобразования в системах полиэлектролит–вода– Cr^{3+} .

E-mail: kizhnyaev@chem.isu.ru (Кижняев Валерий Николаевич).

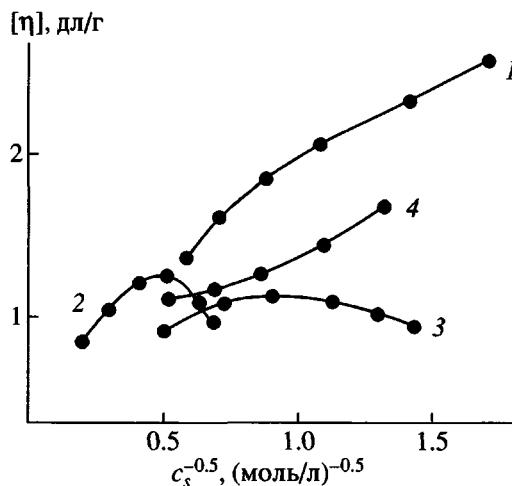


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости Na-ПВТ ($M_w = 6 \times 10^5$) от ионной силы растворов, создаваемой добавлением NH_4SCN (1), NH_4NO_3 (2), KBr (3) и NaNO_3 (4). $T = 293$ К.

Способностью структурироваться путем образования межмакромолекулярных координационных связей с ионом Cr^{3+} обладают водно-солевые растворы натриевой соли поли-5-винилтетразола (Na-ПВТ) [12]. В условиях, моделирующих технологию формирования гелеобразных водонаполненных взрывчатых композиций, Na-ПВТ обладает рядом преимуществ перед штатными загущающими реагентами.

В настоящей работе представлены результаты исследования реологических свойств водно-солевых растворов Na-ПВТ и процесса гелеобразования при добавлении к ним сульфата Cr^{3+} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали образцы Na-ПВТ ($M_w = 8.4 \times 10^4$, 4.2×10^5 , 6×10^5), полученные обработкой исходного полимера гидроксида натрия до полной нейтрализации. ММ полимерных солей находили методом малогоуглового рассеяния света на лазерном фотометре ФСР (Россия), инкремент показателя преломления измеряли на лазерном дифференциальном рефрактометре КМХ-16 (Германия). Вязкость разбавленных растворов полимеров определяли на капиллярном вискозиметре Уббелоде. Реологические исследования растворов Na-ПВТ проводили с использованием ротационного вискозиметра "Реотест-1" с рабочим узлом цилиндр-цилиндр. В качестве сшивющего агента при гелеобразовании использовали сульфат Cr^{3+} , который вводили в

исходную систему в виде свежеприготовленного 5%-ного водного раствора. Концентрационные и временные параметры процесса гелеобразования оценивали визуально по достижению композицией момента потери текучести. Экспериментальные точки на пограничной кривой фазовой диаграммы системы полимер-вода-соль хрома отвечают минимальной концентрации сульфата Cr^{3+} , приводящей к образованию геля при добавлении его к водному раствору Na-ПВТ , заданной концентрации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичный полиэлектролит (Na-ПВТ) неограниченно совместим с водой [14], и в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов не высаливается из воды при добавлении солей щелочных металлов и аммония. Системы остаются однофазными вплоть до концентраций вводимых солей, соответствующих их насыщенным растворам. Однако при высокой концентрации низкомолекулярного электролита для водно-солевых растворов Na-ПВТ ($M_w = 6 \times 10^5$) не наблюдается линейной зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ от ионной силы раствора $c_s^{-0.5}$ (рис. 1), типичной для большинства полиэлектролитов в широком интервале c_s [15, 16]. Для растворов Na-ПВТ сложно выявить какую-либо закономерность в изменении $[\eta]$ в зависимости от природы добавляемого низкомолекулярного электролита. Не появляются на зависимости $[\eta] \sim f(c_s^{-0.5})$ и четко выраженные минимумы (в отличие от, например, ПАА [16]), характерные для систем, склонных к фазовому разделению при изменении ионной силы раствора.

В концентрированных растворах солей у полиэлектролита полностью подавлено электростатическое отталкивание макромолекулярных сегментов, и его поведение в растворе должно быть идентично неионогенным полимерам. При этих условиях для Na-ПВТ можно оценить значения концентраций кроссовера c^* , как величин, обратных $[\eta]$ при различном содержании низкомолекулярного электролита. Для системы Na-ПВТ -вода-радионид аммония значения c^* монотонно возрастают с увеличением концентрации низкомолекулярного электролита и повышением температуры раствора (рис. 2). Оба эти фактора способствуют компактизации полимерных клубков, тем самым повышая концентрацию полимера, при которой

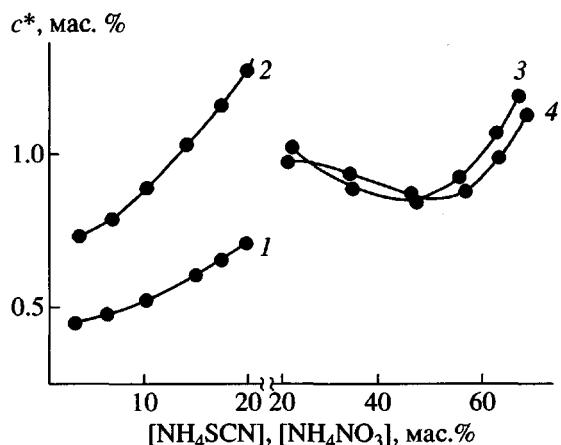


Рис. 2. Зависимость $c^* = 1/[\eta]$ для Na-ПВТ ($M_w = 6 \times 10^5$) от концентрации NH_4SCN (1, 2) и NH_4NO_3 (3, 4) в растворе. $T = 293$ (1, 3) и 313 К (2, 4).

весь объем раствора оказывается “заполненным” макромолекулами. Для системы Na-ПВТ–вода–нитрат аммония зависимость $c^* \sim f([\text{NH}_4\text{NO}_3])$ имеет более сложный характер и мало изменяется с повышением температуры раствора. Минимальное значение c^* приходится на содержание низкомолекулярного электролита в системе ~ 40 – 45 мас. %.

Были изучены реологические свойства водных растворов Na-ПВТ ($M_w = 4.2 \times 10^5$) в присутствии нитрата аммония. В интервале концентра-

ций NH_4NO_3 10–60 мас. % вязкость водно-солевых растворов Na-ПВТ практически не зависит от концентрации низкомолекулярного электролита и относительно невысока (рис. 3а). С повышением температуры вязкость растворов незначительно уменьшается. Рост концентрации Na-ПВТ приводит к увеличению вязкости системы. На зависимости $\lg \eta$ от $\lg c$ явно проявляются два участка с разным углом наклона прямых (рис. 3б). Такой характер зависимости $\eta(c)$ авторы [13] объясняют изменением механизма массопереноса: от трансляционного перемещения макромолекулярного клубка в целом при концентрациях полиэлектролита ниже точки перегиба к рептационному движению фрагментов макромолекулы при повышенной концентрации. Точку перегиба относили к нижней границе области кроссовера c^* . Используя данный подход для растворов Na-ПВТ, нашли концентрацию полимера, при которой в системе происходит формирование сетки зацеплений – $c^* = 2.5$ – 3.0 мас. %. Эта величина в ~ 2 раза превышает значение $c^* = 1/[\eta]$ для изученной системы, равное 1.4 мас. %. Таким образом, переход от разбавленного к умеренно концентрированному раствору для водно-солевых систем Na-ПВТ происходит при более высоких концентрациях полимера, чем c^* . Однако различие значений c^* , найденных разными методами, для системы Na-ПВТ–вода– NH_4NO_3 не столь велика, по сравнению с таковой для бессолевых водных растворов полиэлектролитов [13]. Вероятно, присутствие в системе низкомолекулярного

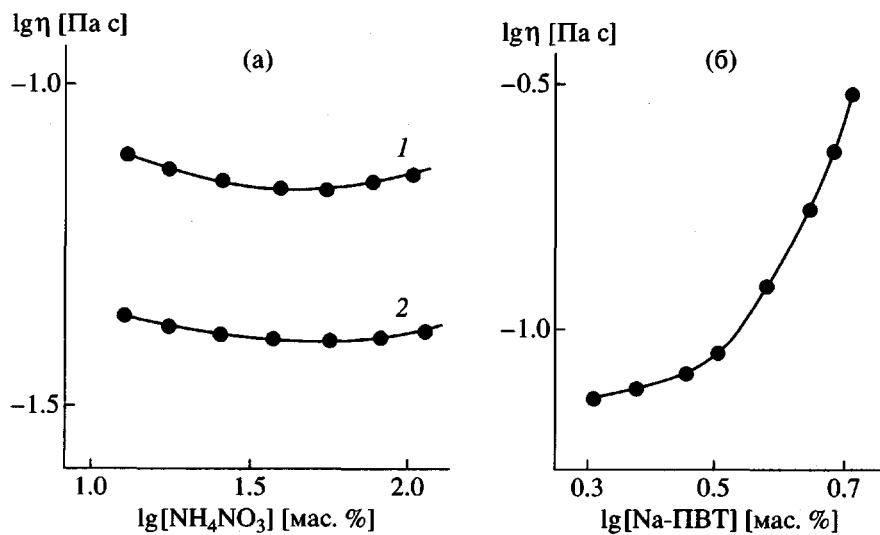


Рис. 3. Зависимость сдвиговой вязкости растворов Na-ПВТ ($M_w = 4.2 \times 10^5$) от концентрации NH_4NO_3 (а) и полимера (б).

а: [Na-ПВТ] = 2 мас. %, $T = 293$ (1) и 313 К (2); б: $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 50$ мас. %, $T = 293$ К.

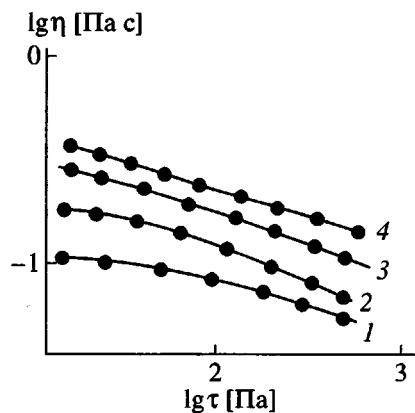


Рис. 4. Кривые течения растворов водно-солевых Na-ПВТ ($M_w = 4.2 \times 10^5$) при $[NH_4NO_3] = 50$ мас. % и $T = 293$ К в логарифмических координатах. [Na-ПВТ] = 2.0 (1), 3.0 (2), 4.0 (3) и 5.0 мас. % (4).

электролита подавляет влияние собственной ионной силы, создаваемой полионом, на конформацию макромолекулярного клубка при изменении концентрации полимера в растворе.

Кривые течения растворов с различной концентрацией Na-ПВТ и фиксированной концентрацией нитрата аммония характерны для неньютоновских жидкостей (рис. 4). Зависимость вязкости раствора Na-ПВТ от напряжения сдвига во многом подобна аналогичным кривым для натриевых солей других полимерных кислот – поликариловой, КМЦ [17]. В исследованном диапазоне концентраций Na-ПВТ и напряжений сдвига происходит разрушение узлов сетки зацеплений, образованной взаимопроникающими полимерными клубками. Однако небольшое снижение вязкости свидетельствует о слабой структурированности исходного водно-солевого раствора полимера. Высокая концентрация низкомолекулярного электролита (50 мас. %) обусловливает сильное сжатие макромолекулярных клубков Na-ПВТ, поэтому и низкую плотность узлов сетки зацеплений. Как следствие, энергия активации вязкого течения для исследуемой системы необычайно низка – 18 кДж/моль.

Формирование геля из водно-солевых растворов Na-ПВТ происходит при добавлении к ним сульфата хрома. Присутствие низкомолекулярного электролита (например, NH_4NO_3) является необходимым условием проявления процесса гелеобразования в системе Na-ПВТ–вода– Cr^{3+} . В бессолевых средах с концентрацией Na-ПВТ (с ММ в диапазоне 5×10^4 – 10×10^5) в интервале 2–5 мас. % образования геля в присутствии Cr^{3+} не

наблюдается. Это отличает данную систему от систем ПАА (ПЭЦ)– Cr^{3+} , для которых формирование гелей из растворов протекает как в отсутствие низкомолекулярного электролита, так и в водно-солевых средах. Особенность тетразолсодержащего полимера, вероятно, заключается в его ионогенной природе. В работе [13] отмечено существенное понижение концентрационной границы кроссовера c^* для растворов полиэлектролитов в присутствии низкомолекулярных электролитов. Образование флюктуационной сетки зацеплений в исходном растворе, как отмечено выше, является обязательным условием формирования геля в присутствии ионов Cr^{3+} . Поэтому возможно, что в бессолевом растворе Na-ПВТ границы кроссовера лежат выше диапазона изученных концентраций полимера (т.е. выше 5 мас. %). Сам факт образования геля и требуемая для этого минимальная концентрация низкомолекулярного электролита зависят от его природы. Так, минимальная концентрация нитрата аммония, при которой добавление сульфата хрома к водно-солевому раствору Na-ПВТ вызывает образование геля, равна ~20 мас. %, роданида аммония – ~5 мас. %. Формирование геля в присутствии KBr, $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$ в аналогичных условиях не происходит. В то же время формально для указанных солей, варьируя концентрацию полимера, можно выполнить условие $c[\eta] \geq 1$, отвечающее образованию флюктуационной сетки зацеплений. Однако присутствие этих солей в исследованных концентрациях (10–40 мас. %), вероятно, недостаточно для достижения реальной границы кроссовера в растворах Na-ПВТ.

Наибольший практический интерес представляет система Na-ПВТ–вода– NH_4NO_3 – Cr^{3+} , диаграмма состояния которой в координатах [Na-ПВТ]–[сульфат Cr^{3+}] приведена на рис. 5а. Подобно системам ПЭЦ [2, 3] (ПАА [4])–соль Cr^{3+} , диаграмма изученной системы имеет две области. Область I относится к растворам, в которых концентрации “сшивющего” агента и полимера недостаточно для процесса гелеобразования. Для этой области характерно незначительное снижение вязкости системы по сравнению с исходным водно-солевым раствором Na-ПВТ (рис. 5б). Возможно, при соответствующих концентрациях полимера и сульфата Cr^{3+} в большей степени проявляется внутримакромолекулярное комплексообразование тетразольных циклов с ионами хрома, приводящее к “сшивке” полимерного клубка и уменьшению его размеров. Область II соответствует гелеобразному состоянию системы. Смешение компонентов при концентрациях, отвечающих этой области, приводит к резкому возрастанию вязкости системы по сравнению с исходным водно-солевым раствором.

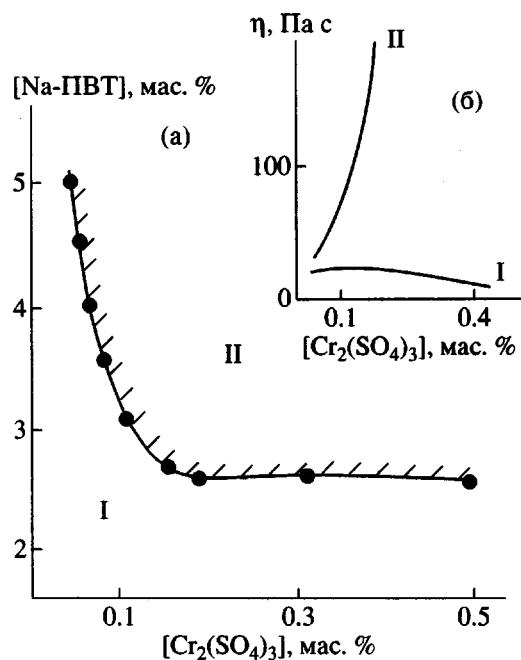


Рис. 5. Диаграмма состояния системы Na-ПВТ–вода– NH_4NO_3 – Cr^{3+} (а) и зависимость сдвиговой вязкости системы от концентрации сульфата хрома (б) при $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 50$ мас. %, $[\text{Na-ПВТ}] = 4.0$ мас. %, $M_w = 4.2 \times 10^5$, $T = 293$ К.

ром Na-ПВТ (рис. 5б) и заканчивается образованием геля. В данной области концентраций комплексообразование полимера с Cr^{3+} способствует формированию единой пространственной сетки. Найденная из диаграммы для образца Na-ПВТ ($M_w = 4.2 \times 10^5$) минимальная концентрация полимера $c_{\text{гел}}$, при которой происходит формирование геля при 293 К, равна ~ 2.5 – 2.7 мас. %. Это значение совпадает с концентрацией кроссовера c^* водно-солевого раствора Na-ПВТ, определенной из реологических исследований. Установленный факт еще раз подтверждает, что образованию геля при добавлении в систему соли хрома должно предшествовать формирование в исходном водно-солевом растворе полимера флюктуационной сетки зацеплений макромолекулярных клубков. А для полиэлектролитов концентрационная граница перехода к умеренно концентрированным растворам лежит выше концентраций c^* , найденных из значений обратных характеристических вязкостей. Этим объясняется различие значений экспериментальной $c_{\text{гел}}$ и расчетной $c^* = 1/[\eta]$, при которой, согласно скейлинговому подходу [11], должно наблюдаться гелеобразование в растворах Na-ПВТ.

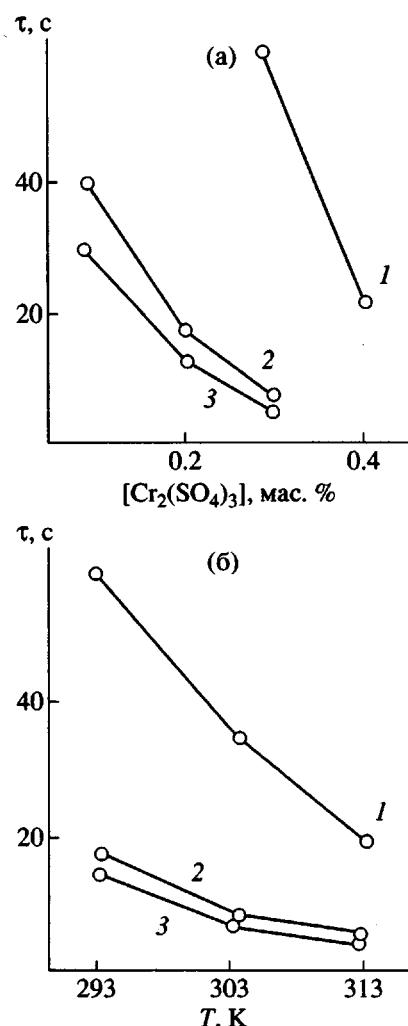


Рис. 6. Зависимость времени гелеобразования τ в системе Na-ПВТ–вода– NH_4NO_3 (50 мас. %)– Cr^{3+} для образцов полимера с $M_w = 8.4 \times 10^4$ (1), 4.2×10^5 (2) и 6×10^5 (3) от концентрации сульфата хрома при 293 К (а) и от температуры системы при $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3] = 0.2$ мас. % (б). [Na-ПВТ] = 5.0 (1) и 3.0 мас. % (2, 3).

Экспериментально наблюдаемое значение $c_{\text{гел}}$ определяется рядом факторов. Во-первых, ММ полимера: для образца Na-ПВТ с $M_w = 8.4 \times 10^4$ $c_{\text{гел}}$ составила ~ 5 мас. %, а для образца с $M_w = 6 \times 10^5$ $c_{\text{гел}} \sim 1.5$ – 1.7 мас. %. Во-вторых, играет роль число мономерных звеньев, склонных к комплексообразованию с ионами Cr^{3+} , в макромолекулярной цепи полиэлектролита. Замена 0.3 мол. долей ионизованных мономерных звеньев 5-винилтетразола на неионогенные звенья 2-метил-5-винилтетразола в цепи Na-ПВТ повышает значение $c_{\text{гел}}$ до 7 мас. %. В то же время $c^* = 1/[\eta]$ для сополимера равно 0.56 против 1.4 мас. % у Na-ПВТ. Таким образом, уменьшение числа центров

координации полимера с ионами Cr^{3+} понижает плотность образующейся пространственной сетки, обуславливающей гелеобразование. В-третьих, важную роль играет природа низкомолекулярного электролита, присутствующего в системе. Величина $c_{\text{гел}}$ для системы Na-ПВТ–вода–роданид аммония– Cr^{3+} в ~2–2.5 раза ниже, чем для систем с нитратом аммония, для одного и того же образца полимера.

Важной характеристикой с точки зрения практического использования изученных систем является время, за которое формируется гелеобразная композиция. На рис. 6 представлены зависимости времени гелеобразования в системе, моделирующую структурообразующую компоненту водонаполненных взрывчатых композиций – Na-ПВТ (3 мас. %)–вода (47 мас. %)– NH_4NO_3 (50 мас. %)–сульфат хрома, от ряда параметров. Все примеры характеризуются относительно быстрым процессом формирования геля. Ускорение гелеобразования отмечено при увеличении концентрации “считывающего” агента – $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и увеличении ММ полимера. Повышение температуры до определенного предела также приводит к ускорению процесса. Но при $T > 318$ К добавление солей хрома к растворам Na-ПВТ не вызывает образования геля. Это отличает Na-ПВТ от жесткоцепного полиэлектролита Na-КМЦ, для растворов которого наблюдается тенденция ускорения формирования геля с повышением температуры вплоть до 353 К. В случае тетразолсодержащего гибкоцепного полиэлектролита повышение температуры в большей степени понижает эффективность узлов сетки зацеплений, вероятно, повышая, тем самым, величину $c_{\text{гел}}$.

Полученные результаты показали, что формирование геля в системе полиэлектролит–вода– Cr^{3+} требует определенной степени структурообразования в исходном растворе. Но даже при высоких концентрациях низкомолекулярного электролита, подавляющего электростатическое отталкивание сегментов, образование флуктуационной сетки зацеплений в водно–солевых растворах гибкоцепного полиэлектролита происходит при концентрациях, превышающих значения $c^* = 1/[\eta]$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мясникова Л.И., Рябоконь Н.В., Емельянов Д.Н., Хин Н.Н., Прокофьев М.В. // Cellulose Chem. Technol. 1985. V. 19. № 2. P.119.
2. Медведева В.В., Мясникова Л.И., Семчиков Ю.Д., Роговина Л.З. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 6. С. 1040.
3. Медведева В.В., Мясникова Л.И., Семчиков Ю.Д., Роговина Л.З. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 3. С. 492.
4. Кабо В.Я., Румянцева Е.А., Масленников В.А., Цаплина Л.П. // Физико-химическое воздействие на нефтяные пластины с целью повышения нефтеотдачи. Тр. Гипровостокнефть. Куйбышев, 1987. С. 59.
5. Allain C., Salome L. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 4. P. 981.
6. Burrafato G., Carminati S., Bonccorsi F., Lockhart T.P. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 8. P. 2402.
7. Conway M.W., Almond W.A., Briscoe I.E., Harles I.E. // J. Petrol. Technology. 1983. № 2. P. 315.
8. Пат. 3202556 США. 1966 // РЖХим. 1967. 19Н544П.
9. Пат. 3235425 США. 1966 // РЖХим. 1967. 20Н574П.
10. Пат. 3445305 США. 1969 // РЖХим. 1970. 11Н1070П.
11. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
12. Кижняев В.Н., Петрова Т.Л., Гущин В.П., Смирнов А.И. // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. № 5. С. 507.
13. Орленева А.П., Королев Б.А., Литманович А.А., Захарова Ю.А., Касаикин В.А., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1179.
14. Кижняев В.Н., Горковенко О.П., Сафонов А.П., Адамова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 527.
15. Кленина О.В., Лебедева Л.Г. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2053.
16. Кабо В.Я., Ицкович Л.А., Будтов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2019.
17. Бельникович Н.Г., Будтова Т.В., Николаева О.В., Френкель С.Я. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 7. С. 1223.

Rheological Properties and Gel Formation of Aqueous Salt-Containing Solutions of Sodium Poly(5-vinyltetrazolate) in the Presence of Cr³⁺ Ions

V. N. Kizhnyaev, T. L. Petrova, and A. I. Smirnov

*Irkutsk State University,
ul. K. Marks 1, Irkutsk, 664003 Russia*

Abstract—The rheological properties of dilute and moderately concentrated solutions of sodium salt of poly(5-vinyltetrazole) were studied in the presence of a high content of a low-molecular-mass electrolyte. As was found, at high ionic strength of aqueous salt-containing solutions ($c_s > 2 \text{ mol/l}$), the intrinsic viscosity of polymer is not a linear function of $c_s^{-0.5}$. A transition from a dilute to moderately concentrated solution takes place when the concentration of polyelectrolyte is two times higher than the concentration of crossover as estimated from the reciprocal intrinsic viscosity of the polymer. The process of gel formation in aqueous salt-containing solutions of tetrazole-containing polymers in the presence of chromium (III) salts was studied. The minimum concentration of polymer at which gel formation takes place coincides with the concentration boundary of the formation of fluctuation entanglement network in the initial aqueous salt-containing solution.