

УДК 541.64:547.458.82

ВЛИЯНИЕ рН СРЕДЫ НА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ НАТРИЙКАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЗА–СОЛЬ Cr³⁺

© 2001 г. В. В. Медведева*, Ю. Д. Семчиков**

*Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета
им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

**Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 18.09.2000 г.
Принята в печать 23.11.2000 г.

Получены изотермические диаграммы состояний системы натрийкарбоксиметилцеллюзат–соль Cr³⁺ при 4 < pH < 12.6. Гелеобразование наблюдалось при pH > 3, минимальная концентрация полимера, необходимая для гелеобразования, проходит через минимум с ростом pH, сшивателя – прогрессивно возрастает, что связано с гидролизом соли Cr³⁺ и последующей конденсацией его продуктов, а также с ионизацией макромолекул полимера. Упругие свойства гелей и скорость реакции связывания полимер–ион от pH среды не зависят.

ВВЕДЕНИЕ

Координационно спищие гели представляют большой интерес как в практическом, так и в теоретическом отношении. Первое связано с их использованием в нефтегазодобывающей отрасли промышленности [1–3], второе – с особенностями формирования сетки в растворе полимера. Большое значение при этом имеют условия, в которых протекает реакция связывания макромолекул полимера ионами металлов. Ранее нами было показано [4], что хлориды щелочных металлов замедляют гелеобразование в системе натрийкарбоксиметилцеллюзата (Na-КМЦ)–соль Cr³⁺ и вместе с этим приводят к формированию более высокомодульных гелей. Одним из важных факторов, который может оказывать влияние на образование координационной сетки в растворе полимера, является pH реакционной среды, поскольку при определенных значениях pH могут протекать процессы гидролиза как макромолекул полимера, так и солей металла. Исходя из этого, цель настоящей работы заключалась в изучении влияния pH на гелеобразование и свойства гелей образующихся в системе Na-КМЦ–соль Cr³⁺.

E-mail: polymer@ichem.unn.runnet.ru (Медведева Виктория Вячеславовна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали Na-КМЦ марки 85/800 со следующими характеристиками: степень полимеризации 800, степень замещения 81.0%, содержание основного вещества 49.6 мас. %.

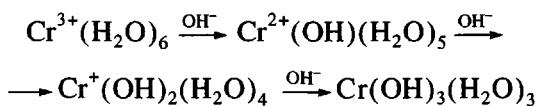
Спивающим агентом служила соль трехвалентного хрома – хромокалиевые квасцы KCr(SO₄)₂ · 12H₂O. pH раствора Na-КМЦ регулировали добавкой 0.01–0.1 мас. % H₂SO₄ и 0.1–0.5 мас. % KOH. Концентрационные границы гелеобразования и начало синерезиса фиксировали визуально, как в работе [5]. Количество растворителя, отделившегося от геля в процессе синерезиса, оценивали весовым методом. Модуль упругости гелей определяли методом пенетрации с использованием сферического индентора, как описано в работе [6], а также на приборе Шведова.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

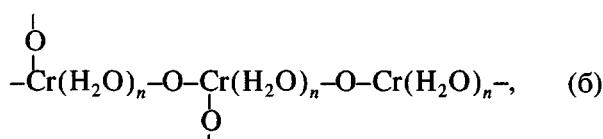
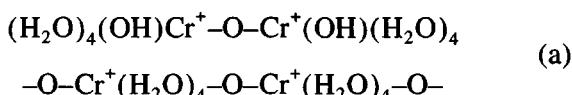
Начальные значения pH задавали добавлением определенных количеств H₂SO₄ или KOH к раствору Na-КМЦ. Затем вводили хромовые квасцы, вызывающие структурирование растворов. Гелеобразование наблюдалось при pH > 3. Из изотермических диаграмм состояний, приведенных на рис. 1

видно, что концентрационные границы переходов раствор–гель и фазового разделения системы определяются начальным значением рН среды, при котором происходит сшивание полимера ионами металла. Наибольшее влияние рН заключается в смещении концентрационных границ по оси абсцисс в сторону большего содержания сшивателя, т.е. с увеличением рН повышается концентрация соли хрома, необходимая при гелеобразовании. Из рис. 2 видно, что критическая концентрация соли Cr^{3+} резко возрастает при значениях рН > 12. Другой эффект рН состоит в том, что при средних его значениях заметно снижается минимальная концентрация полимера, необходимая для гелеобразования, т.е. соответствующая зависимость носит экстремальный характер. Такая же зависимость получена при исследовании оптической плотности 1%-ных растворов Na-КМЦ при различных рН среды (рис. 2, кривая 3). Это означает, что критическая концентрация полимера определяется как его ММ [6], так и конформацией макромолекул в растворе.

Описанный выше эффект увеличения концентрации сшивателя с ростом рН находит естественное объяснение, исходя из существующих представлений о влиянии рН на состояние многозарядных гидратированных катионов в растворе. Известно, что в кислой среде ионы Cr^{3+} , как и другие многозарядные гидратированные катионы, например Fe^{3+} и Al^{3+} , существуют в виде аквакомплекса, который с увеличением основности среды претерпевает гидролиз



Параллельно с гидролизом происходит конденсация образующихся гидроксидов с образованием линейных ди- и олигомеров (а) и коллоидных частиц трехмерных полимеров (б):



где $0 \leq n \leq 3$.

Таким образом, повышение концентрации соли Cr^{3+} , необходимой для гелеобразования, с возрастанием рН среды связано с конденсацией продуктов гидролиза. В результате каждая сшивка

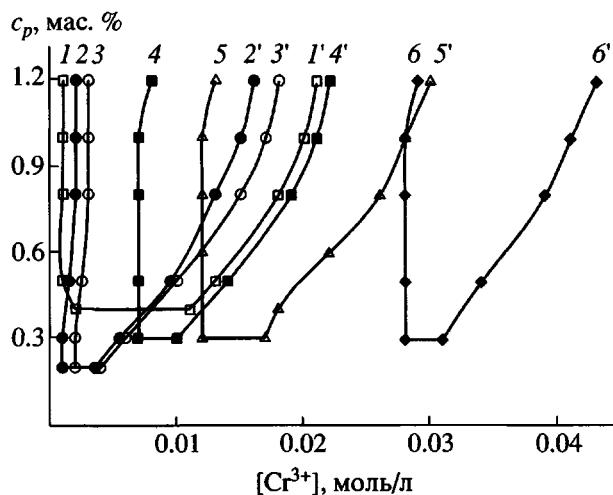


Рис. 1. Влияние рН среды на концентрационные границы гелеобразования в системе Na-КМЦ–соль Cr^{3+} : рН 4.0 (1, 1'), 6.7 (2, 2'), 9.3 (3, 3'), 12.0 (4, 4'), 12.3 (5, 5') и 12.6 (6, 6'). 1–6 – переходы раствор–гель, 1'–6' – фазовое разделение системы (мгновенный синерезис).

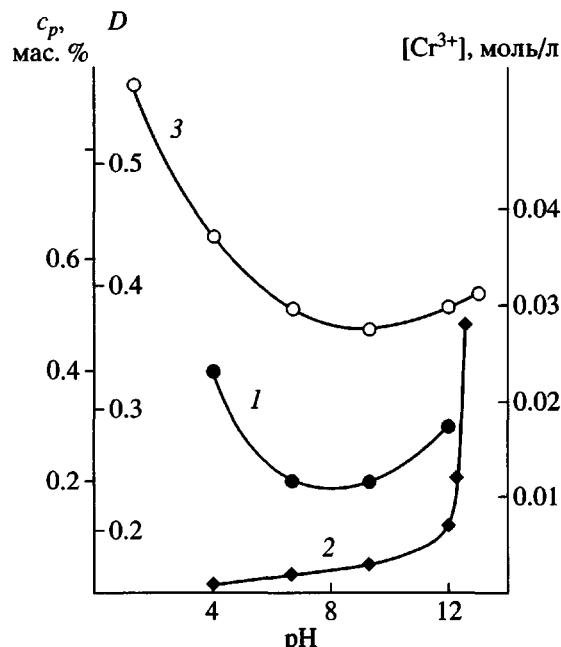


Рис. 2. Зависимость от рН среды минимальной концентрации полимера (1) и сшивателя (2), необходимых для гелеобразования, а также оптической плотности (D) 1%-ных растворов Na-КМЦ (3).

содержит не один, а несколько атомов хрома, что увеличивает расход последних при образовании сетки одинаковой плотности. Согласно рис. 2, последнее особенно ярко выражено в случаях, когда гелеобразование происходит при рН > 12. В этих условиях ионы хрома гидролизуются с образова-

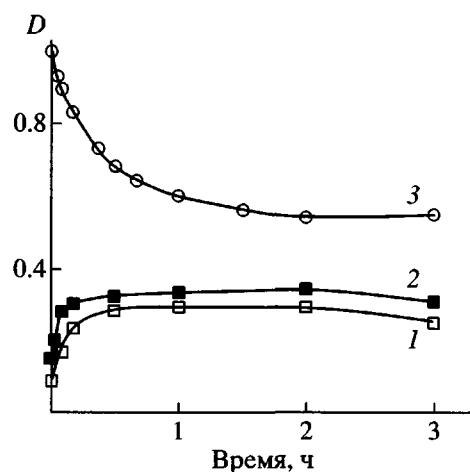


Рис. 3. Изменение оптической плотности в процессе формирования 1%-ных гелей Na-КМЦ. pH 6.7 (1), 9.3 (2) и 12.3 (3); $[Cr^{3+}] = 0.01$ (1, 2) и 0.02 моль/л (3).

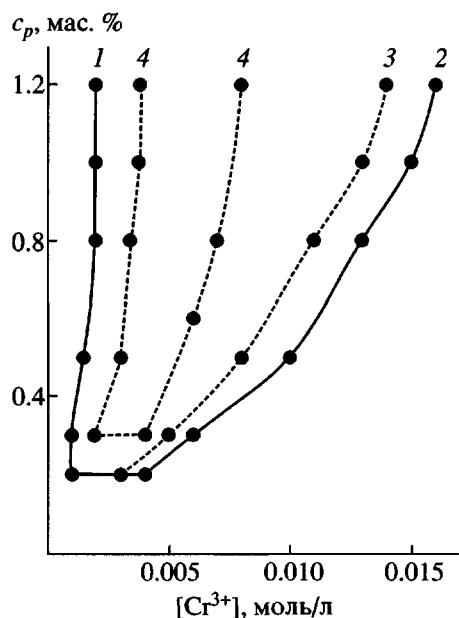


Рис. 4. Изотермическая диаграмма состояний системы Na-КМЦ-соль Cr^{3+} при pH 6.7. 1 – переход раствор-гель, 2 – фазовое разделение системы (мгновенный синерезис), 3, 4 – время скрытого синерезиса $t_s = 1$ (3) и 100 сут (4).

нием коллоидной формы $Cr(H_2O)_3(OH)_3$, которая не растворима в воде, но также частично может участвовать в гелеобразовании. В работе [7] показано, что при комплексообразовании с сильными органическими лигандами коллоидная форма хрома на 80% переходит в раствор за 2 суток. В настоящей работе нами проведены исследования мутности системы Na-КМЦ-соль Cr^{3+} в процессе гелеобразования при различном исходном

значении pH. Результаты представлены на рис. 3. При pH 12.3 в момент слияния растворов полимера и сшивателя ионы хрома переходят в коллоидную форму (максимум мутности). Далее в течение 0.5–1 ч образуется гель синего цвета – оптическая плотность системы уменьшается почти в 2 раза. Мы полагаем, что коллоидные частицы трехмерного продукта конденсации $Cr(H_2O)_3(OH)_3$ частично разрушаются в результате обменной реакции с карбоксилатной группой Na-КМЦ с образованием сшивок между макромолекулами последней.

В кислой и слабо щелочной средах в процессе гелеобразования мутность системы наоборот увеличивается в 1.5–2 раза (рис. 3, кривые 1, 2). По-видимому, комплексообразование полимеров с ионами металла приводит к возникновению микрогетерогенности в системе, что в дальнейшем способствует синерезису. Вероятно, этот процесс имеет место и в предыдущем случае, но его влияние на оптическую плотность перекрывается эффектом разрушения коллоидных частиц трехмерного продукта конденсации $Cr(H_2O)_3(OH)_3$.

В практическом отношении, по-видимому, более важен второй из выявленных эффектов влияния pH на гелеобразование в системе Na-КМЦ-соль Cr^{3+} , каковым является уменьшение в 1.5–2 раза минимальной концентрации полимера, необходимой для гелеобразования при $6 < pH < 9$. Ясно, что именно этот компонент определяет экономическую эффективность использования тех или иных гелеобразующих композиций в нефтегазодобывающей промышленности. Мы полагаем, что причина такого явления связана с увеличением длины сшивки и размера клубков. Первое является одним из результатов гидролиза: при указанных значениях pH сшивка осуществляется олигомерами – продуктами конденсации гидролизованных ионов хрома. Второе связано с разбуханием и вытягиванием клубков макромолекул Na-КМЦ в результате ионизации (она максимальна в указанной области pH [8]). Последнее также приводит к разрушению ассоциатов макромолекул из-за их электростатического отталкивания, о чем свидетельствует понижение оптической плотности раствора Na-КМЦ при увеличении pH с 2 до 9 (рис. 2).

Результаты исследования стабильности гелей, полученных при pH 6.7, представлены на рис. 4. Штриховые линии соответствуют разным временем визуально определяемого синерезиса, который мы обозначаем как t_s – время скрытого синерезиса. В работах [4, 6] такие же исследования проведены для гелей, полученных в щелочной среде. Было установлено, что подобласть устой-

чивых гелей – без синерезиса или с незначительным равновесным синерезисом (до 10% растворителя) примыкает к левой границе диаграммы состояний. Это означает, что при формировании геля в щелочной среде увеличение концентрации сшивателя приводит к последовательности таких состояний: отсутствие видимого синерезиса; минимальный равновесный синерезис, не сопровождающийся разрушением геля; значительный неравновесный синерезис, вызывающий разрушение геля как целого; фазовое разделение системы.

Если гелеобразование растворов Na-КМЦ происходит в изначально кислой среде, то эта последовательность нарушается. Область, примыкающая к левой границе диаграммы, становится областью заметного синерезиса. Однако этот синерезис качественно другой – гель разрушается и разжижается без видимого отделения растворителя. Приведенные факты указывают на то, что причина такого поведения заключается в уменьшении плотности сшивки со временем, тогда как синерезис, сопровождающийся выделением растворителя, связан с увеличением плотности сшивки со временем [4]. Это, по-видимому, обусловлено тем, что в первом случае вследствие гидролиза соли хрома и конденсации его продуктов количество атомов хрома в одной сшивке увеличивается, а ее плотность падает.

Максимальные количества отделившегося от геля растворителя при синерезисе в кислой (правая часть диаграмм состояний) и щелочной [4] среде отличаются мало. На рис. 5 приведена зависимость предельного относительного количества воды, выделившейся при синерезисе гелей, формирующихся при pH 6.7 (таблица), от концентрации сшивателя в координатах уравнения (1). Система Na-КМЦ–соль Cr³⁺ при pH 6.7.

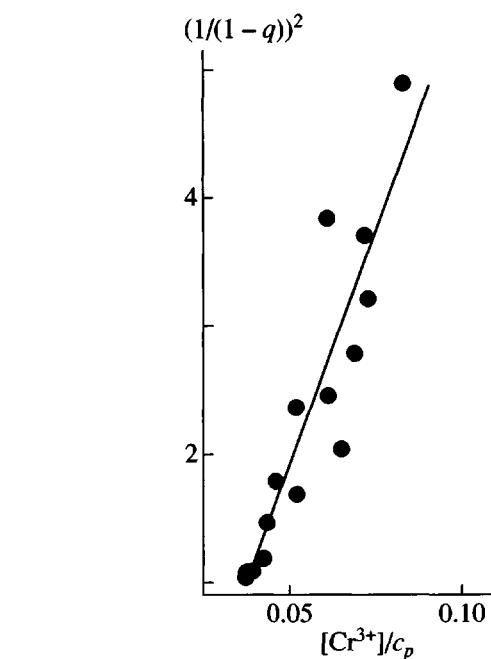


Рис. 5. Зависимость предельного относительного количества воды, выделившейся при синерезисе гелей, от концентрации сшивателя в координатах уравнения (1). Система Na-КМЦ–соль Cr³⁺ при pH 6.7.

симимальные, если равновесного достичь не удалось из-за разрушения геля вследствие интенсивного синерезиса. Полученные данные приведены на рис. 6.

Предельное относительное количество воды, выделившейся при синерезисе гелей Na-КМЦ–Cr³⁺ (pH 6.7)

Состав геля c _p , мас. %	Состав геля		q, мас. %
	[Cr ³⁺], моль/л		
0.4	0.005	31.0	
0.5	0.007	44.2	
0.5	0.008	55.1	
0.6	0.007	36.3	
0.6	0.008	40.4	
0.7	0.005	3.7	
0.8	0.006	4.0	
0.8	0.007	25.2	
0.8	0.011	48.0	
1.0	0.007	2.2	
1.0	0.008	7.8	
1.0	0.010	23.1	
1.2	0.010	17.4	
1.2	0.012	35.2	
1.2	0.014	49.0	

где q – относительное количество воды, выделившееся при синерезисе. Уравнение (1) получено, исходя из модели, учитывающей уменьшение размеров субклубков и увеличение их плотности при сшивании макромолекул полимера ионами металла [4]. Из рис. 5 следует, что экспериментальные результаты удовлетворительно описываются соотношением (1) также и при гелеобразовании в кислых средах.

Далее в работе были проведены исследования модуля упругости образующихся гелей при разных начальных значениях pH среды. Во всех случаях были получены зависимости модуля упругости от времени в процессе формирования гелей, определены его равновесные значения или мак-

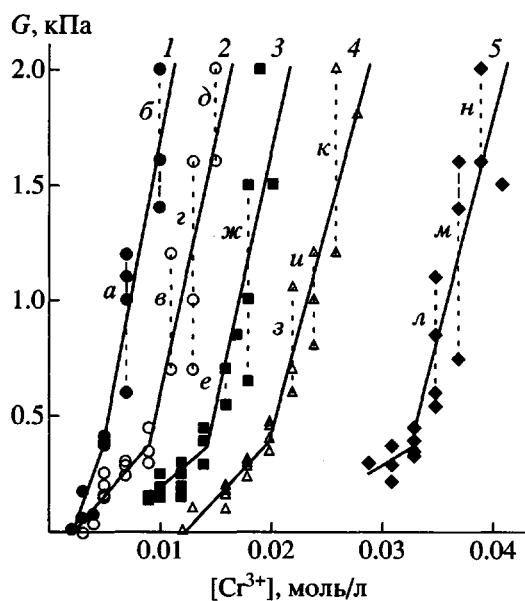


Рис. 6. Зависимость модуля упругости гелей от концентрации соли Cr^{3+} . pH 6.7 (1), 9.3 (2), 12.0 (3), 12.3 (4) и 12.6 (5). Концентрация Na-KMЦ (снизу вверх): 0.6, 1.2, 0.8, 1.0 (a); 0.8, 1.0, 1.2 (b, g, ж); 1.0, 1.2 (в, д, к, н); 0.8, 1.0 (e); 1.2, 1.0, 0.8 (з); 0.8, 1.2, 1.0 (u); 0.6, 1.2, 1.0, 1.8 (а) и 1.0, 1.2, 0.8 мас. % (м).

Точки, расположенные на вертикальных линиях, отвечают разным концентрациям полимера. Из рис. 6 видно, что при переходе от низкомодульных ($G < 500$ Па) к высокомодульным ($G > 500$ Па) гелям изменяется темп роста модуля упругости с увеличением концентрации сшивателя (излом на зависимостях G — $[\text{Cr}^{3+}]$). Из рис. 6 может быть сде-

лан качественный вывод о том, что в области высокомодульных гелей угловые коэффициенты этих зависимостей различаются мало. Это означает, что упругие свойства образующихся гелей не зависят от того, в какой среде протекает реакция связывания полимер–ион металла. При этом динамика упругих свойств системы в процессе гелеобразования в кислой и щелочной среде практически одинакова. В соответствии с подходом, развитым в работе [6], это означает, что эффективная константа скорости реакции сшивания Na-KMЦ солью Cr^{3+} мало зависит от pH среды. Так, в настоящей работе при pH 6.7 получили $k_{\text{eff}} = 0.024 \text{ ч}^{-1}$, ранее при pH 12.3 $k_{\text{eff}} = 0.025 \text{ ч}^{-1}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ely J.W., Schubarth S.K., Wolters B.C., Kromer J.C. // Oil and Gas J. 1992. V. 90. № 23. P. 66.
2. Швецов И., Бакаев Г., Кабо В., Перенов В., Соляков Ю. // Нефт. хоз-во. 1994. № 4. С. 37.
3. Sydausk R.D., Moore P.E. // Oil and Gas J. 1991. V. 90. № 3. P. 40.
4. Медведева В.В., Мясникова Л.И., Семчиков Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 5. С. 840.
5. Медведева В.В., Мясникова Л.И., Семчиков Ю.Д., Роговина Л.З. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 6. С. 1040.
6. Медведева В.В., Мясникова Л.И., Семчиков Ю.Д., Роговина Л.З. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 3. С. 492.
7. Burrafato G., Carminati S., Bonaccorsi F., Lockhart T.P. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 8. P. 2402.
8. Целлюлоза и ее производные // Под ред. Байклза Н., Сегала Л. М.: Мир, 1974.

Effect of the pH on Gelation in the Sodium Carboxymethyl Cellulose– Cr^+ Salt System

V. V. Medvedeva* and Yu. D. Semchikov**

*Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

**Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

Abstract—Isothermal phase diagrams for the sodium carboxymethylcellulose (SCMC)— Cr^+ salt system at $4 < \text{pH} < 12.6$ were obtained. The gelation was observed at pH > 3, with the minimum concentration of the polymer required for gelation passing through a minimum with increasing pH. As the crosslinking agent concentration increases, the minimum concentration of the polymer required for gelation also gradually increases, which can be explained by the hydrolysis of the Cr^{3+} salt followed by the condensation of the products and by the ionization of the polymer macromolecules. The elastic properties of the gels and the rate of polymer–ion complexation were found to be pH-independent.