

УДК 541.64:544.6.018.47-036.5:543.429.23

О. В. ШАХНО, Л. П. КРУЛЬ

ОСОБЕННОСТИ ДЕГРАДАЦИИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДОВ ПРИ ТЕПЛОВОМ СТАРЕНИИ

(Представлено академиком А. В. Бильдюкевичем)

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
shahno1990@mail.ru; krul@bsu.by*

Установлено, что при тепловом старении полиэлектrolитных гидрогелей на основе карбоксилированного и сульфонируемого полиакриламидов, сшитых ацетатом хрома (III), основной причиной их деградации является превращение межмолекулярного комплекса хром (III)–полимер во внутримолекулярный, а в минерализованной воде – высаживание полимерных солей. Разрушение гидрогеля происходит при достаточно высоком содержании карбоксилатных групп, образующихся в результате гидролиза амидных или замещенных амидных групп макромолекул. Методами спектроскопии ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H обнаружено, что гидролиз функциональных групп в гидрогеле, содержащем сульфогруппу, протекает медленнее, что приводит к его более высокой устойчивости к тепловому старению по сравнению с гидрогелем на основе карбоксилированного полиакриламида.

Ключевые слова: карбоксилированный полиакриламид, сульфонируемый полиакриламид, ацетат хрома(III), полиэлектrolитный гидрогель, тепловое старение, ЯМР.

A. V. SHAKHNO, L. P. KRUL

DEGRADATION PECULIARITIES OF POLYELECTROLYTE HYDROGELS BASED ON FUNCTIONALIZED POLYACRYLAMIDE DURING THERMAL AGING

*Belarusian State University, Minsk, Belarus
shahno1990@mail.ru; krul@bsu.by*

The transformation of the intermolecular complex of chromium (III)–polymer into the intramolecular one was revealed to be the main reason for degradation of polyelectrolyte hydrogels based on sulfonated and carboxylated polyacrylamides crosslinked by chromium (III) acetate during thermal aging, while the mineralized water addition caused polymer salts to precipitate. Hydrogel destruction occurred at a relatively high content of carboxylate groups formed due to the hydrolysis of amide or substituted amide groups. NMR ^{13}C and NMR ^1H spectroscopy showed that the hydrolysis of the functional groups in polyelectrolyte hydrogel containing a sulfo group proceeded slowly, thus resulting in a higher resistance to thermal aging as compared to that based on carboxylated polyacrylamide.

Keywords: carboxylated polyacrylamide, sulfonated polyacrylamide, chromium (III) acetate, polyelectrolyte hydrogel, thermal degradation, NMR.

Введение. Полиэлектrolитные гидрогели (ПЭГГ) представляют собой водно-полимерные системы на основе химически или физически сшитых макромолекул [1]. Благодаря способности удерживать до нескольких килограммов воды на 1 г сухого полимера они находят широкое применение в различных областях, в том числе в технологиях нефтедобычи при извлечении остаточной нефти из заводненных пластов [2; 3]. В последнем случае обычно используют ПЭГГ на основе функционализованного полиакриламида (ПАА), макромолекулы которого содержат карбоксилатные функциональные группы. Формирование ПЭГГ происходит непосредственно в нефтяных пластах. В его основе лежит получение металлополимерных межмакромолекулярных комплексов за счет взаимодействия карбоксилатных групп цепей функционализованного ПАА с катионами многовалентных металлов, чаще всего хрома (III) [4; 5]. Источником катионов хрома (III) обычно является ацетат хрома (III) (АХ), вводимый в раствор полимера непосредственно перед закачкой его в пласты. При формировании ПЭГГ на основе функционализован-

ного ПАА концентрацию полимера подбирают таким образом, чтобы обеспечить эффективное образование межмолекулярных комплексов. Повышение нефтеотдачи обусловлено тем, что вязкость образующегося ПЭГГ превышает вязкость нефти, вследствие чего закачиваемая вода вытесняет именно нефть.

В пластовых условиях, т. е. при повышенных температурах и в присутствии катионов, обуславливающих жесткость природной воды, в ПЭГГ могут происходить различные процессы, приводящие к их разрушению и потере основного функционального свойства – способности обеспечивать низкую текучесть водного раствора. Прежде всего это процессы деградации ПЭГГ в результате термоокислительной деструкции макромолекул [6], роль которой особенно значительна при высоких пластовых температурах. Кроме того, при тепловом старении даже при относительно невысоких температурах в макромолекулах не исключен гидролиз амидных и замещенных амидных групп, сопровождающийся повышением содержания карбоксилатных групп. В результате накопления карбоксилатных групп в макромолекулах также может произойти деградация ПЭГГ. Причиной этого может быть превращение межмолекулярных комплексов во внутримолекулярные. Кроме того, если в воде присутствуют катионы металлов, обуславливающие ее жесткость, может происходить высаживание сшитого полимера [7]. Однако количественные данные относительно изменения содержания карбоксилатных групп в ПЭГГ на основе функционализированных ПАА при тепловом старении отсутствуют, что не позволяет выделить вклад механизмов разрушения гидрогеля, связанных с протеканием гидролиза. Ранее [4; 5] была показана возможность количественного определения содержания карбоксилатных групп в ПЭГГ на основе функционализированного ПАА с использованием метода спектроскопии ЯМР ^{13}C .

Цель работы – определение изменения содержания карбоксилатных групп в ПЭГГ на основе карбоксилированного и сульфонируемого ПАА (КПАА и СПАА соответственно), сшитых АХ, происходящего в результате теплового старения гидрогеля, и анализ причин, приводящих к потере его способности обеспечивать низкую текучесть систем полимер–вода.

Материалы и методы исследования. Объектами исследования были КПАА марки Alco-flood 254S производства фирмы BASF (Германия), СПАА марки AN-125 VLM производства фирмы SNF Floerger (Франция), а также ПЭГГ на их основе, сшитые АХ. Использованный КПАА является анионным водорастворимым биполимером акриламида с акрилатом натрия со средне-вязкостной молекулярной массой $\langle M_v \rangle$, равной $3,7 \cdot 10^5$ Да и содержанием карбоксилатных групп 3 мол. %. СПАА представляет собой анионный водорастворимый терполимер акриламида с акрилатом натрия и натриевой солью 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (NaAMПС) с $\langle M_v \rangle$, равной $2 \cdot 10^6$ Да, и содержит 3 мол. % карбоксилатных групп и 22 мол. % замещенных амидных групп (сульфогрупп). В работе использовали АХ производства ЗАО «Петрохим» (РФ) в виде 44 %-ного водного раствора.

Анализ химического состава ПЭГГ проводили методами спектроскопии ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H . Образцы для записи спектров готовили непосредственно в ампулах ЯМР диаметром 5 мм. Несшитые КПАА и СПАА использовали в виде 10 %-ных растворов в дейтерированной воде. При получении ПЭГГ к 10 %-ному раствору КПАА и СПАА в дейтерированной воде добавляли АХ в количестве, соответствующем отношению $\text{Cr}(\text{III}) : \text{COO}^-$, равному 1 : 3, при котором происходит связывание всех карбоксилатных групп в КПАА и СПАА [4; 5]. Смеси перемешивали до однородного состояния, и полученный раствор нагревали при 90 °С в течение времени, соответствующего началу гелеобразования (60 и 120 мин для КПАА и СПАА соответственно).

Тепловое старение исследуемых образцов проводили путем нагревания в запаянных ампулах при 90 °С в течение 45 суток.

Спектры ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H записывали на спектрометре Avance-500 Bruker с рабочей частотой на ядрах ^{13}C 125,8 МГц и 500 МГц на ядрах ^1H . При регистрации спектров ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H использовали следующие параметры: SI = 32k, RD = 0,5 с, AQT = 0,5 с, NS = 70000, Inverse gated. Для отнесения линий были записаны спектры с переносом поляризации (DEPT). Содержание функциональных групп в сополимерах определяли по интегральной интенсивности I линий, которые обусловлены химическим сдвигом (δ) атомов углерода, входящих в состав этих групп. Относительная ошибка определения их содержания не превышала 7 % с надежностью 0,95.

Значения $\langle Mv \rangle$ для КПАА и продукта его старения были определены при 20 °С в 3 масс. %-ном растворе NaCl с использованием констант Марка–Куна, взятых из работы [8].

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены фрагменты спектров ЯМР ^{13}C ПЭГГ на основе КПАА и СПАА, подвергнутых тепловому старению. Для сравнения на нем также приведены фрагменты спектров образцов исходных несшитых полимеров после старения. Приведенные спектры отличаются от спектров нестаренных образцов [4; 5] не только интенсивностью сигналов, относящихся к атомам углерода, но и появлением новых сигналов. Последнее наблюдается только в случае СПАА и ПЭГГ на его основе. Отнесение наблюдаемых сигналов (за исключением тех, которые характерны только для состаренных образцов СПАА и ПЭГГ на его основе) к тем или иным атомам углерода проведено как в работах [4; 5] и проиллюстрировано на рис. 1 обозначением соответствующих атомов углерода буквой С с цифровым индексом от 1 до 12. Сигналы при 180 и 25 м. д., обозначенные на рис. 1, б и 1, г как COO^- (AcO^-) и CH_3 , относятся к атомам углерода в АХ.

Видно, что линии в спектрах состаренных ПЭГГ на основе КПАА (рис. 1, б) и СПАА (рис. 1, г) при неизменности химического сдвига оказываются более широкими по сравнению с линиями в спектрах продуктов старения несшитых полимеров (рис. 1, а, в). Ранее уширение линий наблюдалось при формировании ПЭГГ из КПАА и СПАА [4; 5]. Следовательно, образовавшийся при формировании ПЭГГ комплекс Cr (III) с карбоксилатными группами полимера в результате старения при 90 °С в течение 45 дней сохраняется, об этом же свидетельствует отсутствие синерезиса при тепловом старении.

Для определения концентрации функциональных групп в КПАА и ПЭГГ на его основе использовали отношение интегральных интенсивностей линий $I_{183,9} / I_{180,9}$ и $I_{46,0} / I_{43,3}$, а в СПАА и соответствующих гидрогелях – отношение $I_{183,9} / I_{180,9} / I_{177,2}$.

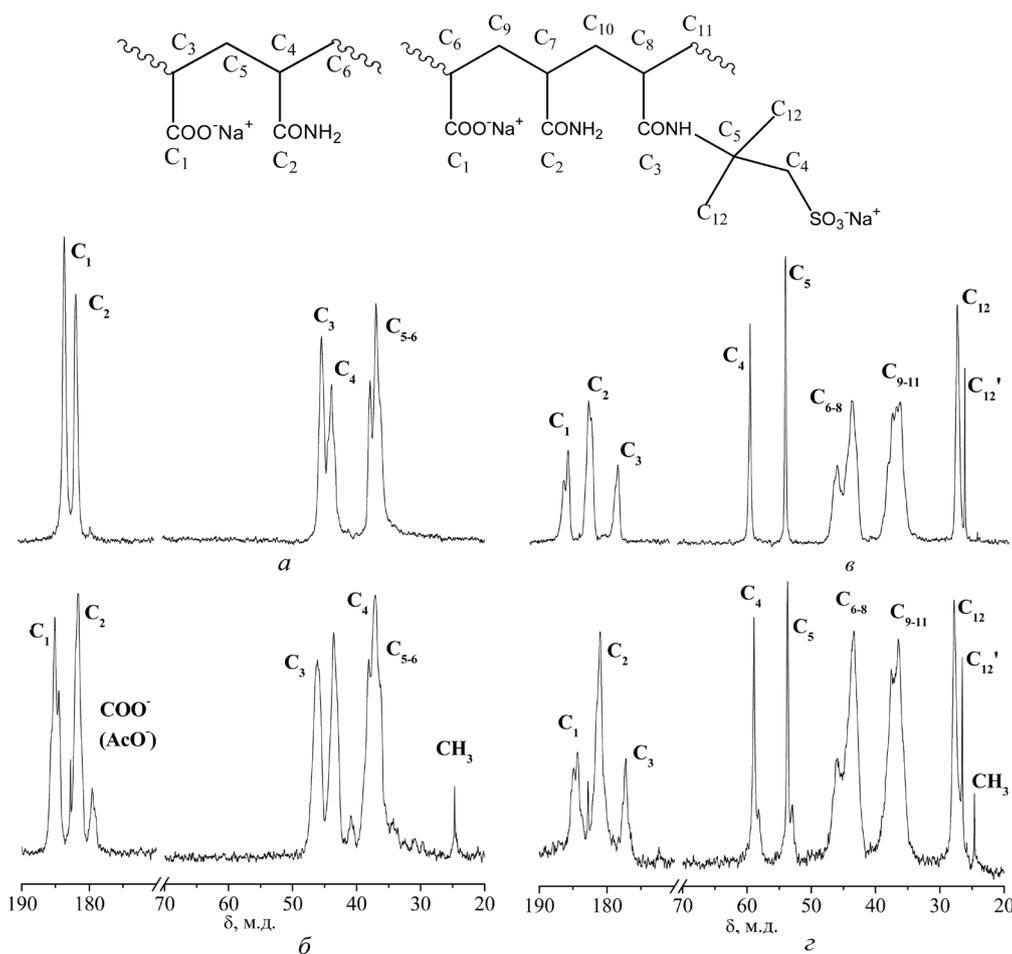


Рис. 1. Фрагменты спектра ЯМР ^{13}C продуктов старения 10 %-ных растворов КПАА (а), ПЭГГ на основе КПАА (б), СПАА (в), ПЭГГ на основе СПАА (г)

Из данных, приведенных в таблице, следует, что в продукте старения ПЭГГ на основе КПАА содержание карбоксилатных групп составляет 47 мол. %, что значительно выше, чем в нестаренном ПЭГГ. Связанными с Сг (III) остается только 3 мол. % карбоксилатных групп. Возрастание концентрации карбоксилатных групп в макромолекулах является следствием произошедшего гидролиза амидных групп. Отметим, что содержание карбоксилатных групп в несшитом состаренном КПАА (52 мол. %) несколько выше по сравнению с состаренным ПЭГГ. Вероятной причиной, обуславливающей более низкое содержание карбоксилатных групп в случае ПЭГГ на основе КПАА по сравнению с несшитым КПАА, является более низкая конформационная подвижность цепей в случае сшитого полимера.

Изменение химического состава функционализированных полиакриламидов в водных растворах и ПЭГГ на их основе при тепловом старении

Содержание функциональной группы, мол. %	КПАА		ПЭГГ на основе КПАА		СПАА		ПЭГГ на основе СПАА	
	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения
COO ⁻	3	52	3	47	3	32	3	32
CONH ₂	97	48	97	53	75	49	75	49
CONHR	–	–	–	–	22	19	22	19

Содержание карбоксилатных групп в продукте старения ПЭГГ на основе СПАА составляет 32 мол. %, что, во-первых, значительно ниже, чем в продукте старения ПЭГГ на основе КПАА, и, во-вторых, не отличается от содержания карбоксилатных групп в продукте старения несшитого (таблица). Основная часть карбоксилатных групп в ПЭГГ также остается не связанными с Сг (III). Возрастание концентрации карбоксилатных групп в СПАА и ПЭГГ на его основе по сравнению с нестаренными образцами является следствием произошедшего гидролиза не только амидных групп, но и замещенных амидных групп, присутствующих в макромолекулах СПАА. Содержание карбоксилатных групп в ПЭГГ на основе СПАА возросло меньше чем в полтора раза по сравнению с гидрогелем на основе КПАА из-за наличия объемных замещенных амидных групп.

Отметим, что на рис. 1, в и з, на которых представлены фрагменты спектра ЯМР ¹³C продукта старения СПАА и ПЭГГ на основе, четко наблюдается линия и в более слабом поле, чем в поле, соответствующем линии C₁₂, которая отсутствует в спектре нестаренного СПАА. Принадлежит она атому C'₁₂ продукта гидролиза замещенной амидной группы. Отсутствие линий C'₄ и C'₅ в спектрах связано с наложением их на линии C₄ и C₅ соответственно. Количество замещенных амидных групп, которые подверглись гидролизу, составляет примерно 14 %.

ЯМР ¹H спектры КПАА, СПАА и ПЭГГ на их основе, записанные до и после теплового старения (рис. 2, рис. 3), позволили не только подтвердить результаты, полученные методом спектроскопии ЯМР ¹³C, но и получить дополнительную информацию о гидролизе замещенных амидных групп при старении. Кроме того, они дали возможность обнаружить снижение молекулярной массы цепей в ПЭГГ на основе СПАА. Наблюдаемые сигналы относятся к различным атомам водорода присутствующих в основной цепи и функциональных группах макромолекул и обозначены буквами а–е (рис. 2, рис. 3) с цифровыми индексами от 1 до 3. Химические сдвиги всех линий хорошо соотносятся со значениями δ, приведенными в [9]. Сигнал при 1,6 м. д. принадлежит к СН₃ группе ацетата натрия, а пик при 4,6 м. д. – атомам водорода дейтерированной воды (с₂) [10]. Появление пика НОД объясняется протонным обменом между D₂O и подвижными протонами полимера.

Спектры ЯМР ¹H нестаренных и состаренных ПЭГГ на основе КПАА и СПАА отличаются от соответствующих спектров несшитых полимеров. Во-первых, в спектре появляется новая мало интенсивная линия, относящаяся к СН₃ группе ацетата натрия. Во-вторых, отмечается уширение всех линий, что, как и уширение линий в спектрах ЯМР ¹³C при переходе от несшитого полимера к ПЭГГ, объясняется образованием комплекса Сг (III) с карбоксилатными группами полимера. ЯМР ¹H спектры состаренных КПАА и СПАА (рис. 2, в, рис. 3, в), а также ПЭГГ на основе КПАА и СПАА (рис. 2, з, рис. 3, з) отличаются от спектров нестаренных КПАА, СПАА

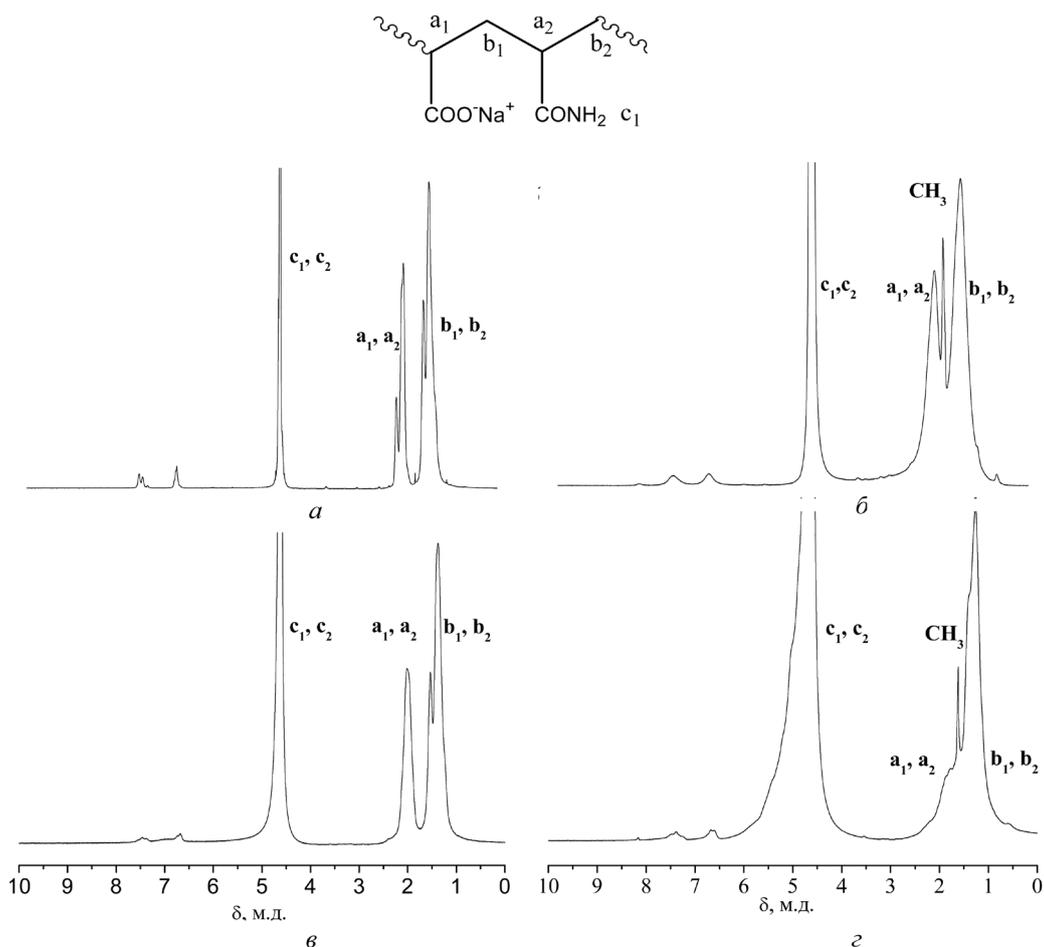


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H 10 %-ных растворов КПАА (а, в) и ПЭГГ на основе КПАА (б, г) до (а, б) и после (в, г) старения

и гидрогелей увеличившейся интенсивностью сигнала атома водорода a_1 СН группы акрилатного звена, что свидетельствует об увеличении содержания карбоксилатных групп при тепловом старении. Следовательно, возрастание содержания карбоксилатных групп при тепловом старении КПАА и ПЭГГ на его основе проявляется не только в спектрах ЯМР ^{13}C (рис. 1, таблица), но и в спектрах ЯМР ^1H . Уширение линий при переходе от нестаренных образцов к состаренным является результатом изменения электронного окружения атомов водорода, которое может происходить не только вследствие комплексообразования, но и в результате расширения молекулярно-массового распределения, которое обычно протекает параллельно со снижением усредненной длины цепи. Поскольку при старении КПАА средневязкостная молекулярная масса действительно уменьшилась почти в полтора раза (с $3,7 \cdot 10^5$ до $2,6 \cdot 10^5$ г/моль), можно с большой долей уверенности утверждать, что наблюдаемое уширение линий является результатом расширения молекулярно-массового распределения цепей полимера при тепловом старении. Кроме того, ^1H спектры ПЭГГ на основе СПАА и СПАА после старения отличаются от соответствующих спектров нестаренных образцов наличием новых линий d' и e' , которые накладываются на сигналы атомов водорода d и e , относящихся к продукту гидролиза замещенной амидной группы. Можно отметить, что сигнал e' по сравнению с другими сигналами имеет чрезвычайно малую ширину, что доказывает низкомолекулярную природу образующегося продукта, которым является натриевая соль 2-амино-2-метилпропансульфокислоты.

Таким образом, установлено, что при тепловом старении ПЭГГ на основе КПАА и СПАА, даже в относительно мягких условиях (45 суток в дистиллированной воде при 90°C), когда разрушения гидрогеля не происходит, а деструкция цепей незначительна, в макромолекулах функционализированного ПАА накапливаются карбоксилатные группы. Известно, что скорость фор-

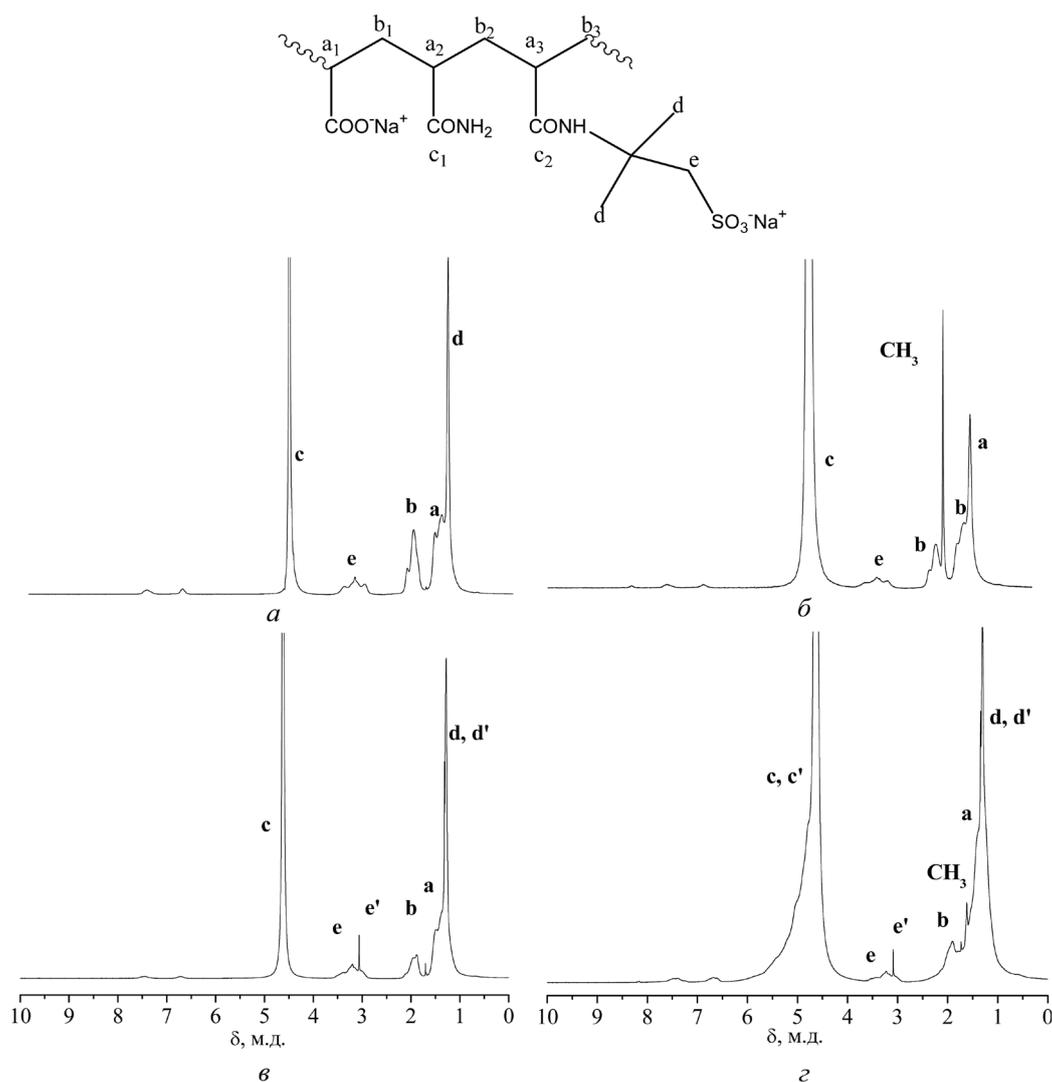


Рис. 3. Спектр ЯМР ¹H 10 %-ных растворов СПАА (а, в) и ПЭГГ на основе СПАА до (а, б) и после (в, г) старения

мирования комплексных соединений хрома (III) с карбоксилатными группами пропорциональна концентрации карбоксилатных групп в степени 0,8 [11]. Процессы формирования комплексов, также их превращения из межмолекулярных во внутримолекулярные являются равновесными, при этом внутримолекулярный комплекс термодинамически более выгоден. Однако для превращения межмолекулярного комплекса во внутримолекулярный необходима не только высокая концентрация карбоксилатных групп, но и время, достаточное для протекания этого процесса при данной температуре. Разрушение ПЭГГ, исследованных в настоящей работе, могло бы быть достигнуто при увеличении температуры и/или продолжительности теплового старения.

Установленный в настоящей работе механизм разрушения ПЭГГ, связанный с переходом межмолекулярных комплексов во внутримолекулярные, позволяет объяснить, почему в практике нефтедобычи при выборе химической природы ПЭГГ для повышения нефтеотдачи при высоких пластовых температурах предпочтение отдается ПЭГГ на основе СПАА. Очевидно, что это обусловлено тем, что процесс накопления карбоксилатных групп, протекающий в нем при тепловом старении и приводящий к деградации гидрогеля вследствие превращения межмолекулярного комплекса во внутримолекулярный, идет медленнее. Причиной этого является то, что в ПЭГГ на основе СПАА в основном гидролизует амидная группа, а замещенная амидная группа подвергается гидролизу лишь в незначительной степени.

ПЭГГ на основе функционализированных ПАА, повышающие нефтеотдачу, эксплуатируются при температурах до 140 °С. В таких жестких условиях возрастает роль процессов термоокисли-

тельной деструкции, приводящих к разрыву цепей. Молекулярная масса функционализованного ПАА при этом убывает по экспоненте [12]. Обычно процессы термоокисления в пластовых условиях связывают с присутствием растворенного в воде кислорода [6; 13]. Вклад термоокислительной деструкции в процесс разрушения ПЭГГ увеличивается и при снижении концентрации полимера в растворе, что обусловлено снижением концентрации узлов сетки.

В нефтяных пластах присутствует не дистиллированная, а минерализованная вода с высоким содержанием солей кальция и магния [14]. При этом наиболее значительным может оказаться вклад механизма разрушения ПЭГГ, связанного с высаждением в виде полимерной соли продуктов их старения. ПЭГГ на основе СПАА из-за наличия сульфогрупп будет высаждаться при более высоких концентрациях солей кальция и магния, чем ПЭГГ на основе КПАА. Вклад этого механизма также будет возрастать при увеличении концентрации полимера в растворе.

Заключение. Установлено, что деградация полиэлектролитных гидрогелей на основе функционализованного полиакриламида, сшитых ацетатом хрома (III), которые используются в нефтедобыче для повышения нефтеотдачи пластов, происходит как вследствие термоокислительной деструкции, приводящей к разрыву цепей, так и в результате других процессов, вызванных превращением функциональных групп макромолекул в карбоксилатные при гидролизе.

Показана возможность использования метода ЯМР ^{13}C для определения изменения содержания карбоксилатных групп при старении полиэлектролитных гидрогелей на основе карбоксилированного и сульфонируемого полиакриламида.

Доказано, что накопление карбоксилатных групп, происходящее в полиэлектролитных гидрогелях на основе сульфонируемого полиакриламида при тепловом старении и приводящее к их деградации вследствие превращения межмолекулярного комплекса во внутримолекулярный, вследствие низкой скорости гидролиза замещенной амидной группы протекает медленнее, чем в гидрогелях на основе карбоксилированного полиакриламида. В минерализованной воде с высоким содержанием солей кальция и магния существенное значение приобретают процессы разрушения полиэлектролитных гидрогелей, связанные с высаждением продуктов их старения в виде полимерной соли.

Авторы выражают искреннюю благодарность кандидату химических наук доценту Е. Д. Скаковскому и кандидату химических наук Л. Ю. Тычинской за регистрацию спектров и за ценные замечания при обсуждении результатов.

Список использованной литературы

1. Куренков, В. Ф. Водорастворимые полимеры акриламида / В. Ф. Куренков // Соросовский образовательный журн. – 1997. – № 5. – С. 48–53.
2. Lockhart, T. P. New chemistry for the placement of chromium(III)/polymer gels in high-temperature reservoirs / T. P. Lockhart, P. Albonico // SPE Prod. Facil. – 1994. – Vol. 9, N 4. – P. 273–279.
3. Lockhart, T. P. Chemical properties of chromium / polyacrylamide gels / T. P. Lockhart // SPE Adv. Tech. Ser. – 1994. – Vol. 2, N 2. – P. 199–205.
4. Исследование механизма взаимодействия карбоксилированного полиакриламида с ацетатом хрома (III) методом спектроскопии ЯМР ^{13}C / Л. П. Круль [и др.] // Жур. общ. хим. – 2013. – Т. 83, № 11. – С. 1829–1834.
5. Шахно, О. В. Состав макромолекулярных металлокомплексов в полиэлектролитных гидрогелях на основе функционализированных полиакриламидов, сшитых ацетатом хрома (III) / О. В. Шахно, Е. В. Гринюк, Л. П. Круль // Докл. НАН Беларуси. – 2013. – Т. 57, № 3. – С. 63–69.
6. Owen, A. T. The preparation and ageing of acrylamide/acrylate copolymer flocculant solutions / A. T. Owen, P. D. Fawell, J. D. Swift // Int. J. Miner. Process. – 2007. – Vol. 84, N 1. – P. 3–14.
7. Кабо, В. Я. Осаждение гидролизированных полиакриламидов солями щелочноземельных металлов / В. Я. Кабо, В. П. Городнев // ВМС. – 1977. – Т. 19, № 5. – С. 1278–1282.
8. Klein, J. Molecular weight determination of poly (acrylamide) and poly (acrylamide-co-sodium acrylate) / J. Klein, K. D. Conrad // Makromol. Chem. – 1978. – Vol. 179, N 6. – P. 1635–1638.
9. Mahdavian, A. R. Kinetic study of radical polymerization. III. Solution polymerization of acrylamide by $^1\text{H-NMR}$ / A. R. Mahdavian, M. Abdollahi, H. R. Bijanzadeh // J. Appl. Polym. Sci. – 2004. – Vol. 93, N 5. – P. 2007–2013.
10. Gottlieb, H. E. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities / H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman // J. Org. Chem. – 1997. – Vol. 62, N 21. – P. 7512–7515.
11. Montanari, L. Kinetics and mechanism of the reaction of hydrated chromium (III) with partially hydrolyzed polyacrylamide / L. Montanari, R. Scotti, T. P. Lockhart // Macromolecules. – 1994. – Vol. 27, N 12. – P. 3341–3348.
12. Низкотемпературная деструкция сополимеров акриламида с акрилатом натрия в водных растворах под влиянием свободных радикалов / В. Ф. Куренков [и др.] // Химия и компьютерное моделирование: Бутлеровские сообщения. – 2004. – Т. 5, № 3. – С. 42–44.
13. Kevin, J. Thesis (Ph. D.) / J. Kevin. – Polytechnic. Huddersfield, 1989.
14. Сыркин, А. М. Химия воды / А. М. Сыркин, Н. Е. Максимова, Л. Г. Сергеева. – Уфа: УГНТУ, 2007.

Поступило в редакцию 12.10.2015