

УДК 574.34/.42

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛОВЫХ ЗАГУСТИТЕЛЕЙ

^{1,2}Савинова М.В., ¹Панина Е.А., ²Квашенников А.И., ²Рябова Т.А., ¹Логутов В.И.¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, e-mail: mash91@mail.ru;²Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
Нижний Новгород

В настоящее время для борьбы с наземным обледенением воздушных судов используются противообледенительные жидкости (ПОЖ), одним из обязательных компонентов которых являются ингибиторы коррозии. В состав некоторых ПОЖ (II–IV типа) входят также полиакриловые загустители, улучшающие эксплуатационные характеристики жидкости. В данной работе методом радикальной осадительной сополимеризации синтезирован слабосшитый полимерный загуститель на основе акриловой кислоты. Изучено влияние добавок различных ингибиторов коррозии на реологические характеристики растворов полученного загустителя в гомогенных смесях пропиленгликоль-вода и глицерин-вода, представляющих собой модели ПОЖ II–IV типов. Выявлено, что использование неорганической соли в качестве ингибитора коррозии приводит к резкому снижению вязкости исследованных систем, что свидетельствует о ее непригодности для применения в составах ПОЖ II–IV типов, содержащих полиакриловые загустители.

Ключевые слова: противообледенительная жидкость, полиакриловый загуститель, пропиленгликоль, глицерин, ингибиторы коррозии

INFLUENCE OF CORROSION INHIBITORS ON RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF WATER/ORGANIC SOLUTIONS OF POLYACRYLIC THICKENERS

^{1,2}Savinova M.V., ¹Panina E.A., ²Kvashennikov A.I., ²Ryabova T.A., ¹Logutov V.I.¹Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhni Novgorod, e-mail: mash91@mail.ru;²Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alexeev, Nizhni Novgorod

Anti-icing fluids (AIF) have wide application in the aviation industry for aircraft de-icing and prevention of ice build-up. The primary forms of AIF consist of glycols or glycerol as the freezing point depressant, water, and different additives such as thickeners (AIF of II–IV types), corrosion inhibitors, surfactants etc. In this study lightly cross-linked polymer thickener on the basis of acrylic acid has been synthesized with the use of radical precipitation copolymerization. The influence of addition of corrosion inhibitors of different types on rheological characteristics of water/propylene glycol and water/glycerol solutions of synthesized thickener was studied. It was found that the additive of inorganic salts leads to an abrupt decrease in viscosity of the systems studied, indicating its unsuitability for use in the compositions of the AIF types II–IV containing polyacrylic thickeners.

Keywords: anti-icing fluid, polyacrylic thickeners, propylene glycol, glycerol, corrosion inhibitors

При эксплуатации воздушных судов в зимних условиях неизбежно образование на их поверхностях снежно-ледяных отложений, которые ухудшают аэродинамические характеристики судна, приводя к серьезным проблемам. В настоящее время для удаления таких отложений и предотвращения повторного наземного обледенения поверхности самолетов применяют противообледенительные жидкости (ПОЖ), которые представляют собой смеси гликолей или глицерина, воды и различных добавок, улучшающих эксплуатационные свойства жидкости.

ПОЖ I типа используются для кратковременной защиты воздушных судов от обледенения. ПОЖ II–IV типов обладают более длительным защитным эффектом,

поскольку содержат в своем составе полимерные загустители, которые придают жидкости псевдопластичный характер течения, т.е. способность снижать вязкость при увеличении сдвиговой нагрузки. Это свойство необходимо для быстрого удаления ПОЖ при взлете самолетов.

Чаще всего в качестве загустителей для ПОЖ применяются слабосшитые сополимеры (мет)акриловой кислоты и ее алкиловых эфиров [1, 2, 5, 6]. Поскольку ПОЖ наносят на металлические поверхности воздушного судна (фюзеляж), то другим их обязательным компонентом являются ингибиторы коррозии. Наиболее часто в составах ПОЖ в качестве ингибиторов коррозии применяют фосфаты щелочных металлов [2, 4], а также бензотриазол или его аналоги [1, 3].

Считается, что добавка ингибиторов коррозии существенно не влияет на физические особенности водно-гликолевых растворов, поскольку процент их содержания в системах обычно невелик (0,1–1,0% мас.). Однако введение ингибиторов коррозии в систему, содержащую полиакриловые загустители, может оказать влияние на реологические характеристики полученных растворов.

Целью исследования было изучение влияния добавок ингибиторов коррозии разного строения на реологические свойства растворов синтезированного слабосшитого сополимера АК в системах пропиленгликоль (ПГ) – вода и глицерин – вода, представляющих собой модели ПОЖ II–IV типов.

Материалы и методы исследования

В работе использовались акриловая кислота (АК) производства «СИБУР-Нефтехим» (ТУ 2431-044-52470175-2012), лаурилметакрилат (ЛМА), диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3) производства ФГУП НИИ Полимеров им. В.А. Каргина (ТУ 2226-426-00208947-2005), бензотриазол (БТА) и толилтриазол (ТТА) фирмы «Aldrich», гидрофосфат натрия (ГФН) фирмы ООО «Неохим» (ГОСТ 4172-76), синтанол АЛМ-2 (ТУ 2483-005-71150986-2012) производства ООО «НОРКЕМ». АК перед применением перегоняли при пониженном давлении в присутствии ингибитора полимеризации. Остальные вещества использовали без предварительной очистки.

Образец сополимера АК с ЛМА получали методом осадительной полимеризации в среде этилацетата при суммарной концентрации мономеров 13% мас. в присутствии инициатора 2,2'-азобис-(2,4-диметилвалеронитрила) и сшивающего агента ТГМ-3 при температуре 70 °С и времени синтеза 2 ч. Выпавший в осадок полимер отфильтровывали и сушили при пониженном давлении и температуре 50–60 °С до постоянной массы.

Для проведения реологических экспериментов навески полимеров растворяли при температуре 70–80 °С и интенсивном перемешивании в смеси ПГ-вода (массовое соотношение ПГ/вода составляло 1:1) или глицерин-вода (массовое соотношение глицерин/вода составляло 3:2). Полученные растворы нейтрализовали концентрированным водным раствором едкого натра до значений pH 7–8. Динамическую вязкость растворов измеряли на приборе Brookfield DV2T, снабженном адаптером малой пробы и шпинделем № 31 по классификации Brookfield, при разной скорости сдвига и температурах +20, 0 и –20 °С. Индекс степени уменьшения вязкости (СУВ) определяли как отношение динамической вязкости раствора при скоростях сдвига 0,1 с⁻¹ и 0,5 с⁻¹.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 и в таблице представлены данные по зависимости динамической вязкости (η) от скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) для растворов ПГ-вода и глицерин-вода, содержащих слабосшитый сополимер АК (при доле звеньев

ЛМА 1,5 мольн.%) – поли(АК-со-ЛМА), а также 0,5% мас. ПАВ – синтанол АЛМ-2. При этом в качестве ингибиторов коррозии в ПОЖ вводились гидрофосфат натрия, бензотриазол и толилтриазол. Из представленных данных видно, что для указанных растворов характерен псевдопластичный характер течения – как в отсутствии, так и в присутствии ингибиторов коррозии. Это проявляется в резком снижении динамической вязкости под действием деформационной нагрузки.

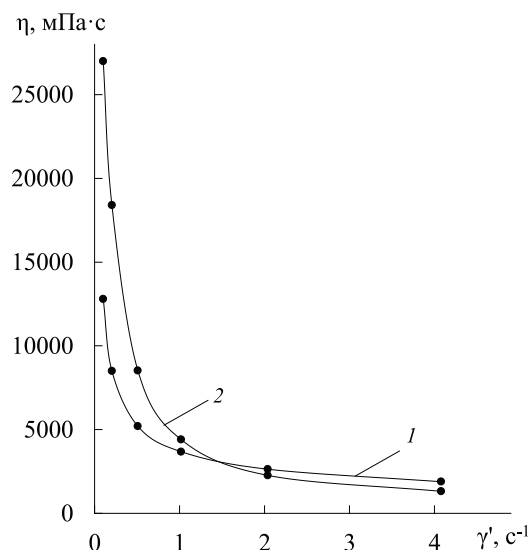


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости (η) от скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) при 20 °С. Концентрация загустителя (% мас.), концентрация АЛМ-2 (% мас.), растворитель: 1 – 0,45; 0,5; ПГ-вода; 2 – 0,25; 0,5; глицерин-вода

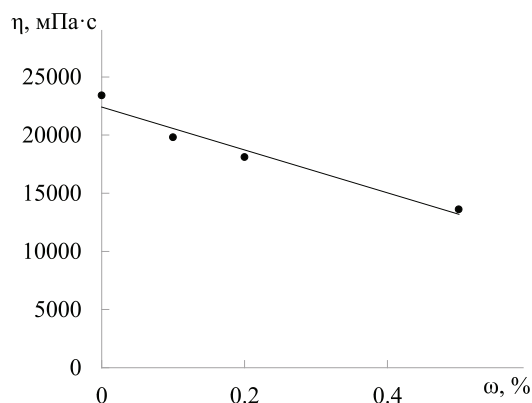


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости (η) водного раствора пропиленгликоля, содержащего 0,45% мас. загустителя и 0,5% мас. АЛМ-2, от массовой доли ТТА (ω) при $\dot{\gamma} = 0,1$ с⁻¹ и температуре –20 °С

Характеристики растворов полиакрилового загустителя в смесях ПГ-вода
и глицерин-вода, содержащих 0,5 % мас. АЛМ-2

№ п/п	Система	Концентрация загустителя, % мас.	Ингибитор коррозии (% масс.)	Динамическая вязкость*, мПа·с	Индекс СУВ
1	ПГ-вода	0,45	—	12800	2,5
2			ГФН (0,2)	2000	1,9
3			ТТА (0,2)	6900	2,2
4			БТА (0,2)	9500	2,4
5	Глицерин-вода	0,25	—	27000	3,2
6			ГФН (0,2)	900	1,5
7			ТТА (0,2)	2200	1,8
8			БТА (0,2)	6300	1,9

Примечание. * Условия определения: скорость сдвига $0,1 \text{ с}^{-1}$, pH 7,7-8,0; 20°C .

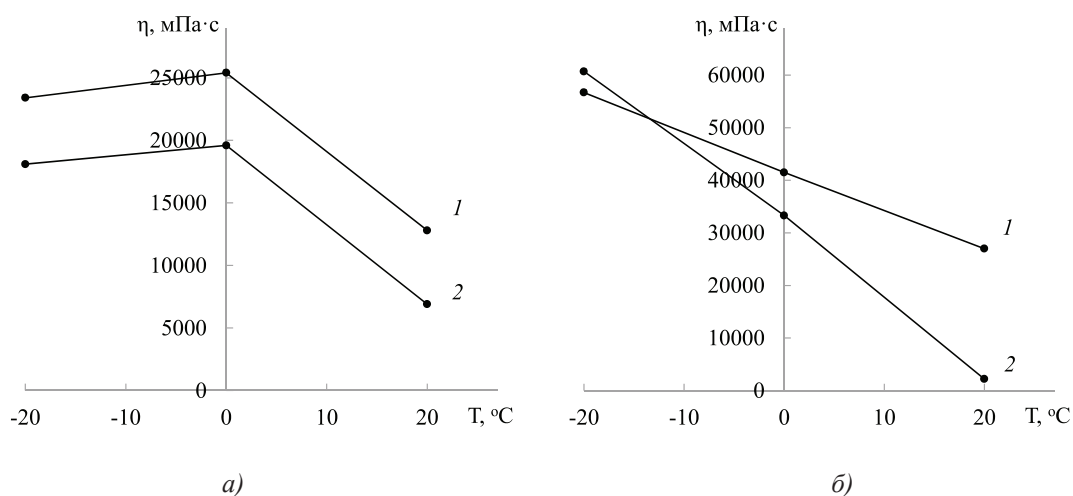


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости (η) от температуры (T) при $\gamma' = 0,1 \text{ с}^{-1}$ для систем ПГ-вода, содержащих 0,45 % мас. поли(АК-со-ЛМА) (а), и глицерин-вода, содержащих 0,25 % мас. поли(АК-со-ЛМА) (б). 1 – без ТТА, 2 – 0,2 % мас. ТТА

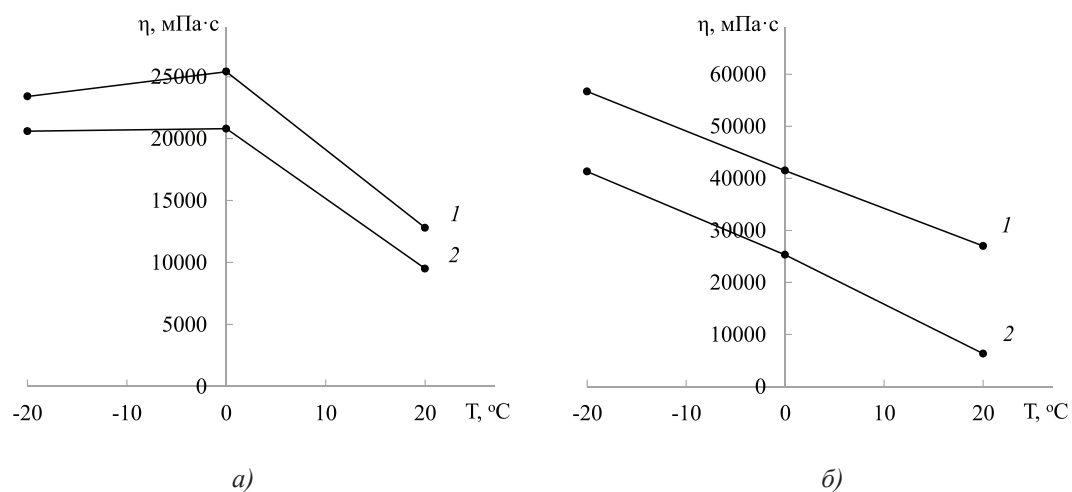


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости (η) от температуры (T) при $\gamma' = 0,1 \text{ с}^{-1}$ для систем ПГ-вода, содержащих 0,45 % мас. поли(АК-со-ЛМА) (а), и глицерин-вода, содержащих 0,25 % мас. поли(АК-со-ЛМА) (б). 1 – без БТА, 2 – 0,2 % мас. БТА

Выяснилось, однако, что введение 0,2 % мас. гидрофосфата натрия в модельные растворы ПОЖ на основе ПГ и глицерина приводит к резкому снижению вязкости исследуемых систем, а дальнейшее увеличение доли ингибитора коррозии сопровождается выделением из растворов полимерного загустителя. Наблюдаемое явление можно объяснить «эффектом высаливания», когда в результате добавления в водно-органические растворы более сильного электролита происходит вытеснение из растворов более слабых электролитов, к которым относится полиакриловая кислота, а также сополимеры АК. Полученные данные свидетельствуют о непригодности указанного ингибитора коррозии для применения в составах ПОЖ II–IV типов.

В меньшей степени вязкость снижалась в присутствии толилтриазола и бензотриазола, поэтому в дальнейших экспериментах исследовалось влияние этих ингибиторов коррозии на реологию водно-органических растворов синтезированного загустителя.

При введении толилтриазола в диапазоне концентраций 0,1–0,5 % мас. вязкость загущенных водных растворов ПГ и глицерина уменьшается (рис. 2). Водные растворы ПГ пропорционально снижают вязкость при увеличении содержания толилтриазола (рис. 3, а). Так, увеличение доли ингибитора коррозии с 0,1 до 0,5 % мас. приводит к уменьшению динамической вязкости с 9000 до 4200 мПа·с при 20 °С, с 21600 до 13500 мПа·с при 0 °С и с 19800 до 15100 мПа·с при –20 °С. Наблюдаемое равномерное снижение вязкости во всем температурном диапазоне приводит к сохранению реологического профиля системы, который соответствует требованиям, предъявляемым к ПОЖ II–IV типов. Для таких жидкостей необходимо, чтобы вязкость при охлаждении до 0 °С резко повышалась для обеспечения длительного защитного действия жидкости, а при дальнейшем понижении температуры изменялась незначительно. Анализ зависимостей изменения вязкости загущенного водного раствора глицерина (рис. 3, б) при изменении температуры показал, что при добавлении ТТА при температурах 0 и 20 °С наблюдается уменьшение вязкости системы, в то время как при –20 °С вязкость увеличивается. Таким образом, реологический профиль загущенного водного раствора глицерина при добавлении ТТА изменяется, что усложняет разработку ПОЖ II–IV типов на его основе.

Кроме того, из таблицы видно, что добавка толилтриазола снижает степень псевдопластичности исследуемых растворов, причем в системе глицерин-вода наблюдается значительное уменьшение индекса СУВ. Так, при введении в данный раствор 0,2 % мас. ТТА индекс СУВ снижается с 3,2 до 1,8, в то время как для раствора на основе ПГ-вода, содержащего такое же количество ТТА – с 2,5 до 2,2.

На рис. 4 изображены зависимости вязкости от температуры для водных растворов ПГ (рис. 4, а) и глицерина (рис. 4, б) с добавлением 0,2 % мас. бензотриазола.

Добавление бензотриазола к смесям ПГ-вода, как и введение толилтриазола, приводит к равномерному снижению значений вязкости во всем температурном диапазоне, при этом реологический профиль не изменяется (рис. 4, а). Эта тенденция прослеживается и при добавлении бензотриазола к загущенным водным растворам глицерина. Для полученного водно-глицеринового раствора, в отличие от аналогичной смеси с толилтриазолом, характерно более резкое уменьшение вязкости в исследованном интервале температур с сохранением реологического профиля.

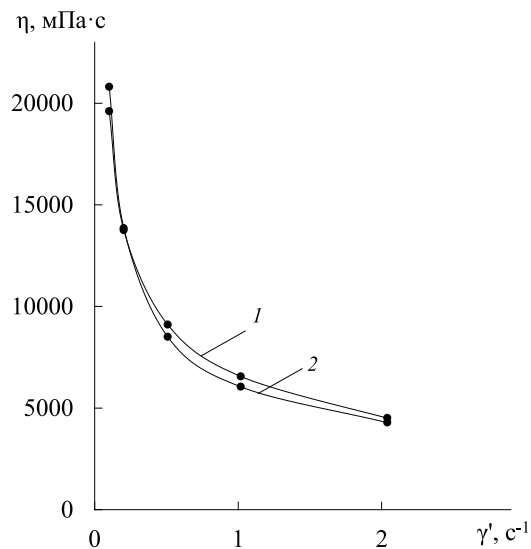


Рис. 5. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига для водных растворов ПГ, содержащих 0,45 % мас. поли(АК-со-ЛМА) и 0,5 % мас. АЛМ-2, с разными ингибиторами коррозии при температуре 0 °С. 1 – 0,2 % мас. ТТА, 2 – 0,2 % мас. БТА

Следует отметить, что добавление к исследуемым растворам бензотриазола приводит к уменьшению индекса СУВ в той

же степени, что и добавка толилтриазола (рис. 5). Так, для загущенного водного раствора глицерина в присутствии 0,2 % мас. БТА индекс СУВ при температуре 20 °С снижается с 3,2 до 1,9, а при добавлении такого же количества ТТА – с 3,2 до 1,8.

Выводы

Показано, что введение различных ингибиторов коррозии оказывает неодинаковое влияние на реологические свойства водно-органических систем, содержащих слабощитую гидрофобно-модифицированную полиакриловую кислоту и неионогенное ПАВ. Установлено, что использование гидрофосфата натрия в качестве ингибитора коррозии в загущенных водных растворах ПГ и глицерина приводит к резкому снижению их вязкости с последующим выделением полимера при увеличении концентрации соли. Введение бензотриазола и толилтриазола в меньшей мере влияет на вязкость загущенных растворов, причем в системе на основе глицерина наблюдается значительное снижение степени псевдопластичности растворов.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что добавка триазолов не приводит к качественному из-

менению температурных реологических профилей растворов на основе ПГ, что позволяет использовать данные ингибиторы для разработки рецептур ПОЖ II–IV типов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (договор № 02.G25.31.0119) в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского.

Список литературы

1. Пат. 2137797 Российская Федерация, МПК C09K3/18. Средство для устранения обледенения для самолетов / Клаус Пельманн; заявитель и патентообладатель Хехст АГ. – № 95105884/04; заявл. 12.04.1995; опубл. 20.09.99.
2. Пат. 2230091 Российская Федерация, МПК C09K3/18. Противообледенительная псевдопластичная жидкость / Симоненкова Р.В., Сачко С.Е., Ландышев В.В., Канищев С.П., Казачанский В.В., Белоглазов Б.А.; заявитель и патентообладатель ЗАО «АЭРОСС». – № 20030101703; заявл. 21.01.2003; опубл. 10.06.2004.
3. Patent № US 5718834 «Polymer-thickened deicing composition and anti-icing composition for aircraft» // Klaus Pollmann, Josef Kapfinger, appl. 16.10.1996, publ. 17.02.1998.
4. Patent № US 7875203 B2 «Deicing agent and/or anti-icing agent» // Matthias Seiler, Stefan Bernhardt, appl. 06.07.2007, publ. 25.01.2011.
5. Patent № US 8562854 B2 «Compositions for deicing/anti-icing» // Satya P. Chauhan, Melissa S. Roshon, William D. Samuels, appl. 17.02.2011, publ. 22.10.2013.
6. Poly(acrylic acid)–poly(vinyl pyrrolidone)-thickened water/glycol de-icing fluids / Wang Y., Hudson N.E., Pethrick R.A., Schaschke C.J. // Cold Reg. Sci. Technol. – 2014. – V. 101. – P. 24–30.