

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗНОГО ТИПА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДНО-ГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛОВЫХ ЗАГУСТИТЕЛЕЙ

М.С. Румянцев^{1,2}, М.В. Савинова^{1,2}, О.А. Казанцев^{1,2}, А.И. Кващенко²

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород

² Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
г. Нижний Новгород

Методом радикальной осадительной полимеризации синтезированы слабосшитые загустители на основе акриловой кислоты. Изучено влияние добавки низкомолекулярных ПАВ разного типа на реологию растворов синтезированных полимеров в смеси пропиленгликоль–вода. Установлено, что растворы пропиленгликоль–вода с добавками гидрофобно-модифицированной полиакриловой кислоты и ПАВ неионогенного типа обладают реологическими характеристиками, позволяющими разрабатывать на их основе противообледенительные жидкости II–IV типов.

Ключевые слова: акриловая кислота, алкил(мет)акрилаты, радикальная полимеризация, слабосшитые полимеры, загустители, вода, пропиленгликоль, поверхностно-активные вещества, противообледенительные жидкости.

Введение

Обледенение воздушных судов в зимнее время является серьезной проблемой, требующей принятия специальных мер для обеспечения безопасности полетов. В гражданской авиации для борьбы с наземным обледенением авиационной техники чаще всего применяют противообледенительные жидкости (ПОЖ). ПОЖ представляют собой смеси гликолей, воды и различных добавок, необходимых для улучшения эксплуатационных свойств жидкости. ПОЖ должна характеризоваться высокой вязкостью в условиях применения, чтобы удержаться на поверхности самолета при его стоянке (при отсутствии деформационных нагрузок). Для повышения вязкости в состав ПОЖ II–IV типов вводят полимерные загустители. Вместе с тем, при взлете воздушного судна вязкость жидкости должна резко уменьшаться для облегчения ее удаления с поверхности фюзеляжа. Поэтому введенный полимерный загуститель должен также придавать ПОЖ ярко выраженный псевдопластичный характер течения. Согласно литературным данным [1, 2], для загущения противообледенительных жидкостей применяются сополимеры (мет)акриловой кислоты и ее алкиловых эфиров. Ранее нами было показано [3, 4], что слабосшитые гомополимеры АК являются перспективными для применения в составах ПОЖ II–IV типов. Одним из основных способов синтеза (со)полимеров АК с гидрофобными мономерами является осадительная радикальная полимеризация в среде гидрофобных органических растворителей [5].

Важными компонентами ПОЖ II–IV типов, наряду с полимерными загустителями, являются низкомолекулярные ПАВ, снижающие поверхностное натяжение жидкости и увеличивающие ее смачивающую способность [6]. Введение ПАВ необходимо для равномерного распределения ПОЖ по поверхности самолета при ее нанесении. В работе [7] было исследовано поведение ПАВ в смесях пропиленгликоль–вода, являющихся основой многих ПОЖ II–IV типов. Ионогенные полимеры (полиэлектролиты), к которым относится полиакриловая кислота и ее производные, содержащие в составе гидрофобные фрагменты, можно отнести к высокомолекулярным ПАВ, поэтому для них должны быть характерны многие особенности, присущие классическим низкомолекулярным ПАВ. К ним относится, в частности, агрегация по типу мицелл в водно-органических средах. Смешивание двух типов ПАВ (высокомолекулярного и низкомолекулярно-

го) может привести к изменению конформации макромолекул в растворе и, как следствие, к изменению реологического профиля исследуемых систем.

Целью данной работы было изучение влияния добавок различных ПАВ на реологию растворов синтезированных слабосшитых полимеров АК в системе пропиленгликоль (ПГ) – вода.

Экспериментальная часть

В работе использовались акриловая кислота (АК) производства «СИБУР-нефтехим» (ТУ 2431-044-52470175-2012), бутилакрилат (БА), лаурилметакрилат (ЛМА) лаурилтриметиламмоний хлорид (ЛТМАХ) фирмы «Aldrich», диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3) производства ФГУП НИИ полимеров им. В.А. Каргина (ТУ 2226-426-00208947-2005), синтанолы АЛМ-2 (ТУ 2483-005-71150986-2012), АЛМ-10 (ТУ 2483-003-71150986-2012) производства ООО «НОРКЕМ». АК и БА перед применением перегоняли при пониженном давлении в присутствии ингибитора полимеризации. Остальные вещества использовали без предварительной очистки.

Образцы гомополимера АК и сополимеров АК с БА и ЛМА получали методом осадительной полимеризации в среде этилацетата при суммарной концентрации мономеров 13 % масс. 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). Полученные растворы нейтрализовали концентрированным водным раствором едкого натра до значений рН 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.

Обсуждение результатов

Для проведения исследований были синтезированы 3 образца полиакриловых загустителей – слабосшитый гомополимер АК (ПАК) и сополимеры поли(АК-со-БА) и поли(АК-со-ЛМА), содержащие, наряду со звеньями АК, соответственно 5 и 0,5 мольн. % звеньев БА и ЛМА (см. таблицу).

Условия синтеза и характеристики растворов полимерных загустителей на основе акриловой кислоты

№	Загуститель	Сшиватель (% мол. от $\Sigma[M]_0$)	Концентрация загустителя, % масс.	ПАВ (% масс.)	Динамическая вязкость*, мПа·с	Индекс СУВ
1	Слабосшитая ПАК	ТГМ-3 (0,30)	0,9	-	6700	2,2
				АЛМ-2 (0,2)	1100	1,3
				АЛМ-10 (0,2)	1800	1,5
2	Поли(АК-со-БА)	ТГМ-3 (0,30)	0,9	-	4000	1,8
				АЛМ-2 (0,3)	5700	2,2
				АЛМ-10 (0,3)	4600	2,0
3	Поли(АК-со-ЛМА)	ТГМ-3 (0,20)	0,9	-	7700	2,2
				АЛМ-2 (0,3)	28900	2,9
				АЛМ-10 (0,3)	15300	2,4

* Условия определения: скорость сдвига 0,1 с⁻¹, рН=7,7–8,0; 20 °С.

Как отмечалось выше, ПОЖ II–IV типов должны обладать псевдопластичностью – способностью уменьшать вязкость при увеличении сдвиговой нагрузки. На рис. 1 представлены зависимости напряжения сдвига (τ) и динамической вязкости (η) от скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) для растворов ПГ-вода с добавками синтезированных загустителей.

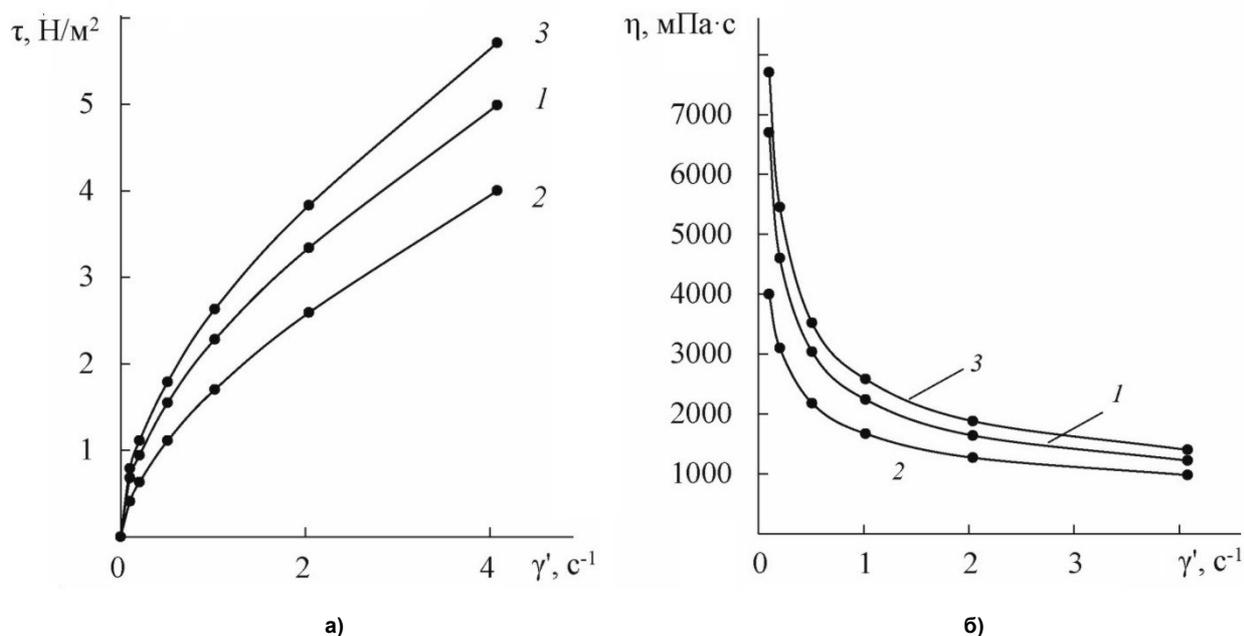


Рис. 1. Зависимость напряжения сдвига (τ) (а) и динамической вязкости (η) (б) от скорости сдвига (γ') для растворов различных синтезированных загустителей (0,9 % масс.) при температуре 20 °С. Загустители: ПАК (1), поли(АК-со-БА) (2), поли(АК-со-ЛМА) (3)

Как видно из рис. 1, для растворов всех синтезированных полимеров характерен неньютоновский (псевдопластичный) характер течения, что отражено в нелинейном характере зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига (рис. 1, а) и резком снижении динамической вязкости под действием деформационной нагрузки (рис. 1, б). Результаты измерения индекса СУВ показали, что в отсутствие добавок ПАВ самые высокие значения индекса характерны для образцов ПАК и сополимера поли(АК-со-ЛМА), равные 2,2. При этом для раствора образца поли(АК-со-БА) характерна самая низкая загущающая способность по сравнению с растворами других загустителей, о чем свидетельствуют значения динамической вязкости, представленные в таблице. Так, при температуре 20 °С вязкость раствора поли(АК-со-БА) составила 4000 мПа·с, в то время как для поли(АК-со-ЛМА) – 7700 мПа·с.

Далее было изучение влияния добавок различных ПАВ на реологию растворов синтезированных загустителей. В качестве неионогенных ПАВ использовались оксиэтилированные жирные спирты с разной степенью оксиэтилирования (n) – синтанолы АЛМ-2 ($n=2$) и АЛМ-10 ($n=10$). Из табл. 1 видно, что добавка неионогенных ПАВ снижает вязкость и степень псевдопластичности растворов синтезированного образца гомополимера АК. Так, при введении в систему добавки синтанола АЛМ-10 индекс СУВ снижается с 2,2 до 1,5. В то же время, при добавлении неионогенных ПАВ в исследованном диапазоне концентраций вязкость растворов сополимеров АК, содержащих гидрофобные фрагменты (БА, ЛМА), увеличивается (рис. 2). Анализ зависимостей изменения вязкости полимерных растворов при изменении температуры показал, что добавление ПАВ к раствору сополимера поли(АК-со-БА) (рис. 3, а) приводит к снижению вязкости при охлаждении. С другой стороны (рис. 3, б), для сополимера АК с более

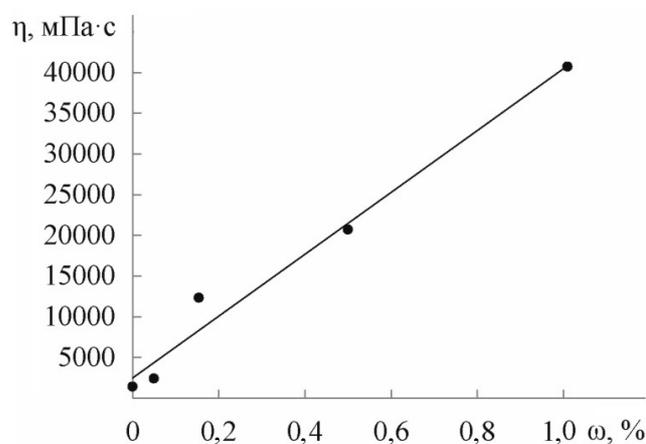


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости (η) раствора, содержащего 0,45 % масс. поли(АК-со-ЛМА), от массовой доли АЛМ-2 (ω) в смеси при $\gamma' = 0,1$ с⁻¹ и температуре -20 °С

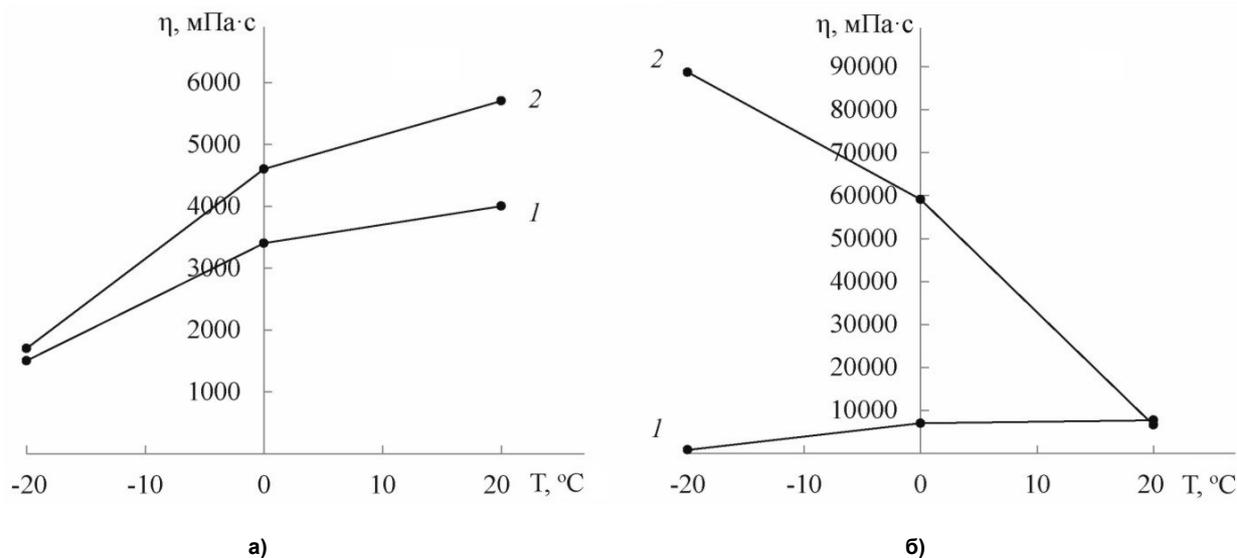


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости (η) от температуры (T) для водных растворов, содержащих 0,9 % масс. поли(АК-со-БА) (а) и 0,45 % масс. поли(АК-со-ЛМА) (б) при $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ с}^{-1}$. 1 – без ПАВ, 2 – с добавкой 0,2 % масс. АЛМ-2

гидрофобным мономером (ЛМА) наблюдается значительный рост вязкости в области отрицательных температур. Так, в присутствии АЛМ-10 вязкость раствора поли(АК-со-ЛМА) при $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет 75 400 мПа·с, в то время как при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ – 15 300 мПа·с. Наблюдаемый эффект резкого повышения вязкости можно объяснить формированием мицеллы смешанного типа с участием низкомолекулярного ПАВ и гидрофобного фрагмента сополимера (рис. 4). В результате образуются объемные гидрофильные функциональные группы, что приводит к разворачиванию макромолекулы в растворе и, как следствие, к росту вязкости растворов.

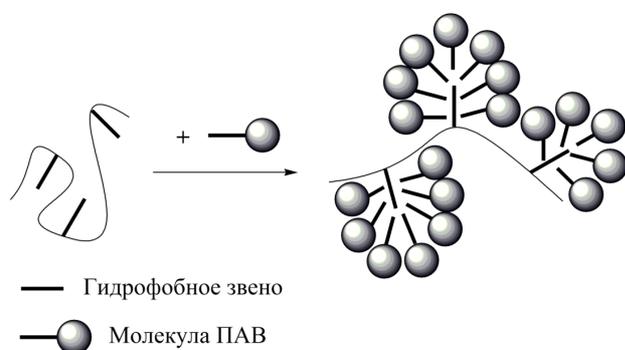


Рис. 4. Схема взаимодействия молекул ПАВ с фрагментом полимерной цепи загустителя, содержащим гидрофобные звенья

Реологический профиль раствора поли(АК-со-ЛМА) при добавлении АЛМ-2 соответствует требованиям, предъявляемым к ПОЖ IV типа, согласно которым вязкость при отрицательных температурах должна быть достаточно высокой для обеспечения более длительного защитного действия смеси. Для таких систем важно, чтобы вязкость при охлаждении до $0 \text{ }^\circ\text{C}$ резко повышалась, а дальнейший рост проходил более сглаженно. Согласно полученным данным, добавление неионогенных ПАВ к растворам сополимеров АК приводит к усилению эффекта псевдопластичности, причем более выраженным эффектом обладают растворы, содержащие АЛМ-2. Так, при введении в раствор поли(АК-со-ЛМА) 0,3 % масс. АЛМ-2 индекс СУВ возрастает с 2,2 до 2,9, тогда как добавка такого же количества АЛМ-10 увеличивает степень псевдопластичности всего до 2,4. Аналогичная зависимость прослеживается для раствора сополимера поли(АК-со-БА) – при добавлении АЛМ-2 индекс СУВ возрастает до 2,2, а при АЛМ-10 – до 2,0.

Влияние добавки ПАВ катионного типа на реологию загущенных растворов было изучено на примере лаурилтриметиламмоний хлорида (ЛТМАХ). На рис. 5 изображены зависимости динамической вязкости от скорости сдвига для раствора ПГ-вода с 0,45 % масс. поли(АК-со-ЛМА) без ПАВ и содержащего добавку ЛТМАХ.

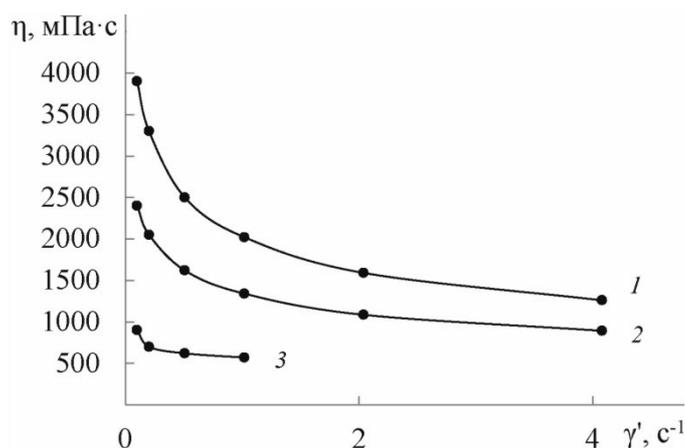


Рис. 5. Зависимость динамической вязкости (η) от скорости сдвига (γ') для растворов, содержащих 0,45 % масс. поли(АК-со-ЛМА) при температуре 0 °С. 1 – без ПАВ, 2 – 0,05 % масс. ЛТМАХ, 3 – 0,15 % масс. ЛТМАХ

Полученные данные показали, что, в отличие от неионогенных ПАВ, использование ЛТМАХ приводит к уменьшению вязкости растворов всех синтезированных загустителей при его добавлении. Это свидетельствует о нецелесообразности использования катионных ПАВ в составах ПОЖ II-IV типов, содержащих полиакриловые загустители.

Заключение

Показано, что для растворов синтезированных слабосшитых полимерных загустителей на основе акриловой кислоты в смеси ПГ-вода характерна выраженная псевдопластичность. Установлено влияние добавок ПАВ на реологические свойства растворов синтезированных (со)полимеров АК. Среди неионогенных ПАВ наиболее эффективным оказался синтанол АЛМ-2, который, в отличие от аналога с большей степенью оксиэтилирования (АЛМ-10), приводит к более выраженному загущению растворов и возрастанию степени его псевдопластичности, особенно в области отрицательных температур. В отличие от неионогенных ПАВ, использование ПАВ катионного типа (ЛТМАХ) приводит к уменьшению вязкости и степени псевдопластичности растворов слабосшитой гидрофобно-модифицированной полиакриловой кислоты, что делает их непригодными для применения в ПОЖ II-IV типов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (договор No 02.G25.31.0119) в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (проект RFMEFI59414X0005).

Литература

1. Patent US 5461100. Aircraft anti-icing fluids / Richard D. Jenkins, David R. Bassett, Richard H. Lightfoot, Mehmet Y. Boluk. – 24.10.1995.
2. Poly(acrylic acid)–poly(vinyl pyrrolidone)-thickened Water/glycol De-icing Fluids / Y. Wang, N.E. Hudson, R.A. Pethrick, C.J. Schaschke // Cold Reg. Sci. Technol. – 2014. – V. 101. – P. 24–30. DOI: 10.1016/j.coldregions.2014.01.006
3. Сравнение низкотемпературных загущающих свойств водорастворимых (мет)акриловых полимеров в водно-гликолевых смесях / М.С. Румянцев, М.В. Савинова, О.А. Казанцев // Химическая промышленность сегодня. – 2016. – № 2. – С. 43-49.
4. Синтез полиакриловых загустителей методом осадительной радикальной полимеризации / О.А. Казанцев, М.С. Румянцев, М.В. Савинова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2015. – Т. 7. – № 4. – С. 52–58. DOI: 10.14529/chem150407
5. Controlled/“living” Radical Precipitation Polymerization: a Versatile Polymerization Technique for Advanced Functional Polymers / Zhang H. // Eur. Polym. J. – 2013. – V. 49. – P. 579-600.

6. Patent US 8562854 B2. Compositions for deicing/anti-icing / Satya P. Chauhan, Melissa S. Ro-shon, William D. Samuels. – 22.10.2013.

7. Поверхностно-активные вещества для снижения межфазного натяжения противообледенительной жидкости / О.Ю. Сладовская, Р.Р. Шарипов, Т.Р. Кадыров, Н.Ю. Башкирцева // Международный Научный Институт «Educatio». – 2015. – № 5 (12). – С. 91–96.

Румянцев Михаил Сергеевич – с.н.с. лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23; с.н.с. кафедры «Химическая технология», Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24. E-mail: rumih@mail2k.ru

Савинова Мария Владимировна – м.н.с. кафедры «Химическая технология», Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24; м.н.с. лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: mash91@mail.ru

Казанцев Олег Анатольевич – профессор кафедры «Химическая технология», Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24; с.н.с. лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: altalen@yandex.ru

Квашенников Александр Иванович – доцент, Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24. E-mail: alexandr_iv@front.ru

Поступила в редакцию 11 сентября 2016 г.

DOI: 10.14529/chem160402

INFLUENCE OF DIFFERENT SURFACTANTS ON RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF WATER-GLYCOL SOLUTIONS OF POLYACRYLIC THICKENERS

M.S. Rumyantsev^{1,2}, rumih@mail2k.ru

M.V. Savinova^{1,2}, mash91@mail.ru

O.A. Kazantsev^{1,2}, altalen@yandex.ru

A.I. Kvashennikov², alexandr_iv@front.ru

¹ Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

² Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alexeev, Nizhny Novgorod, Russian Federation

Lightly cross-linked polymer thickeners based on the acrylic acid were synthesized via radical polymerization precipitation technique. The influence of the added low-molecular surfactants of different types on rheology of water-propylene glycol solutions of the synthesized thickeners was studied. It was found that according to rheological characteristics one could design anti-icing fluids of the II-IV types based on the water-propylene glycol solutions containing hydrophobically modified polyacrylic acid and nonionic surfactants.

Keywords: acrylic acid, alkyl (meth)acrylates, radical polymerization, lightly cross-linked polymers, thickeners, water, propylene glycol, surfactants, anti-icing fluids.

References

1. Patent US 5461100 . Aircraft anti-icing fluids / Richard D. Jenkins, David R. Bassett, Richard H. Lightfoot, Mehmet Y. Boluk. – 24.10.1995.
2. Wang Y., Hudson N.E., Pethrick R.A., Schaschke C.J. Poly(acrylic acid)–poly(vinyl pyrrolidone)-thickened Water/glycol De-icing Fluids. *Cold Reg. Sci. Technol.*, 2014, vol. 101, pp. 24–30. DOI: 10.1016/j.coldregions.2014.01.006
3. Rumyantsev M.S., Savinova M.V., Kazantsev O.A. Comparison of the Low-temperature Thickening Properties of Water-soluble (Meth)acrylic Polymers in Water/glycol Solutions. *Chemical industry today [Himicheskaya promyshlennost' segodnya]*, 2016, no. 2, pp. 43–49.
4. Kazantsev O.A., Rumyantsev M.S., Savinova M.V., Khokhlova T.A., Danov S.M., Sadikov A.Yu. Synthesis of Polyacryl Thickeners by Radical Precipitation Polymerization. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2015, vol. 7, no. 4, pp. 52–58. DOI: 10.14529/chem150407
5. Zhang H. Controlled/“living” Radical Precipitation Polymerization: a Versatile Polymerization Technique for Advanced Functional Polymers. *Eur. Polym. J.*, 2013, vol. 49, pp. 579–600.
6. Patent US 8562854 B2. Compositions for deicing/anti-icing / Satya P. Chauhan, Melissa S. Ro-shon, William D. Samuels. – 22.10.2013.
7. Sladovskaya O.Yu., Sharipov R.R., Kadyrov T.R., Bashkirtseva N.Yu. Surfactants to Reduce Interfacial Tension Deicing Fluid. *International Institute of Science «Educatio» [Mezhdunarodnyj Nauchnyj Institut «Educatio»]*, 2015, no. 5 (12), pp. 91–96.

Received 11 September 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Влияние поверхностно-активных веществ разного типа на реологические характеристики водно-гликолевых растворов полиакриловых загустителей / М.С. Румянцев, М.В. Савинова, О.А. Казанцев, А.И. Квашенников // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 4. – С. 11–17. DOI: 10.14529/chem160402

FOR CITATION

Rumyantsev M.S., Savinova M.V., Kazantsev O.A., Kвашенников A.I. Influence of Different Surfactants on Rheological Characteristics of Water-Glycol Solutions of Polyacrylic Thickeners. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 4, pp. 11–17. DOI: 10.14529/chem160402