

**ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ ИЗ РЯДА АМИНО- И АММОНИЕВЫХ
СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ α -ОЛЕФИНОВ
И ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ НОНИЛФЕНОЛОВ**

Фахретдинов П.С., Борисов Д.Н., Романов Г.В.,
Ходырев Ю.П., Галиакберов Р.М.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра РАН*

Зиятдинов А.Ш.

ОАО «Нижнекамскнефтехим»

На основе α -олефинов и оксиэтилированных нонилфенолов синтезированы серии новых N,N -диэтил- N -[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилэтил]аминов, а также N,N -диэтил- N -[изоалкилоксикарбонилметил]- N -[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонил-этил]аммониевых соединений с хлорид анионом или анионами органических кислот и проведено систематическое исследование их антикоррозионных свойств. Установлено, что среди синтезированных соединений имеются эффективные ингибиторы коррозии в углекислотных средах.

Ключевые слова: ингибиторы коррозии, углекислотная коррозия, четвертичные аммониевые соединения, α -олефины, оксиэтилированные нонилфенолы

ВВЕДЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Добыча, подготовка, транспортировка, хранение и переработка нефти сопровождается коррозией нефтепромыслового и нефтеперерабатывающего оборудования, вызванной высокой коррозионной активностью рабочих сред, содержащих высокоминерализованные пластовые воды, сероводород, углекислоту, кислород, кислые и основные продукты и т.д. В результате коррозионного разрушения оборудования нефтяная промышленность ежегодно несет огромные убытки [1].

Защита от коррозии может производиться разными способами, но самым эффективным, удобным и простым в применении является использование ингибиторов коррозии [2-3]. Известно, что амины, соли аминов, четвертичные аммониевые соединения (ЧАС) широко используются как ингибиторы коррозии нефтепромыслового оборудования в нефтяной промышленности [2]. При этом наиболее интересные результаты получены при использовании ЧАС. Работами многих

исследовательских групп и отдельных авторов установлено, что наличие в структуре ЧАС различных функциональных групп способствует повышению антикоррозионной активности. Так работами, проведенными в ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, показано, что введение в структуру ЧАС разрывов гидрофобности углеводородных радикалов полярными кислородсодержащими фрагментами позволяет конструировать и синтезировать соединения с более высокой ингибирующей эффективностью [4-7].

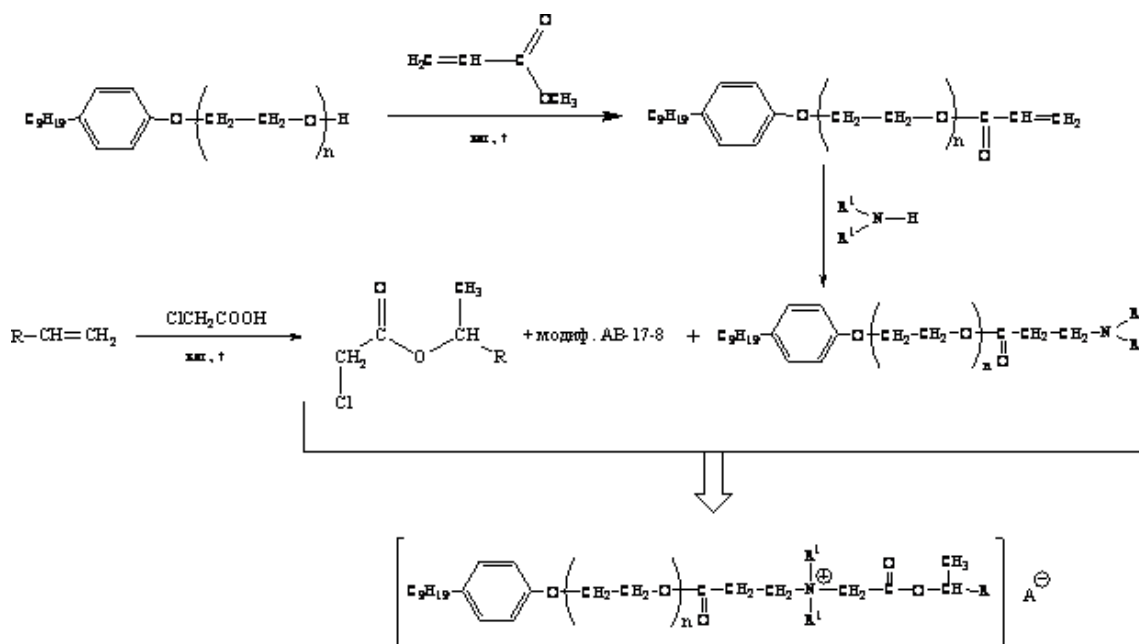
Следует отметить также, что имеются литературные данные о том, что в катионных поверхностно-активных веществах – ингибиторах коррозии - их коррозионные свойства определяются не только структурой дифильного катиона, но и в значительной степени также типом анионов [2, 8, 9].

В связи с вышеизложенным, задачей настоящей работы является разработка методов синтеза на основе нефтехимического сырья: оксиэтилированных нонилфенолов и α -олефинов - новых функциональнозамещенных аминов и четвертичных аммониевых соединений с разрывами гидрофобности углеводородных радикалов полярными кислородсодержащими (простыми эфирными, сложноэфирными и полиоксиэтильными доменами) и исследование их антикоррозионных свойств в минерализованных углекислотных водных средах.

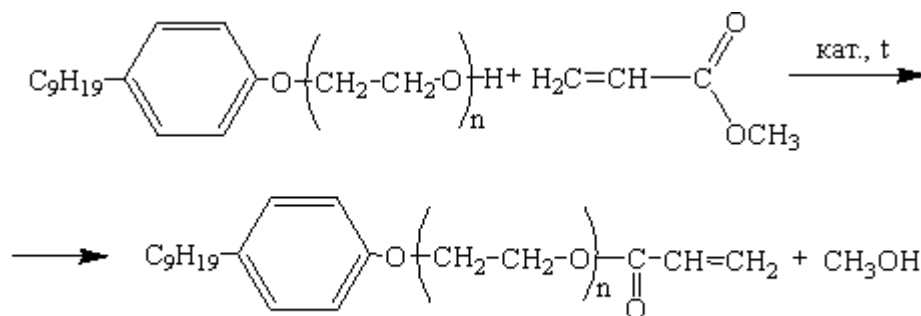
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В развитие указанных исследований для создания новых функциональнозамещенных аммониевых соединений, имеющих в составе кислородсодержащие фрагменты, разрывающие гидрофобность углеводородных радикалов, в настоящей работе реализована схема синтеза, отличающаяся от традиционной. Согласно ей в качестве источника полярных оксиэтильных группировок используют оксиэтилированные нонилфенолы (Неонолы АФ₉-п), являющиеся нонилфеноксиполиэтиленгликолями, выпускаемые ОАО «Нижне-камскнефтехим». Источником липофильных углеводородных звеньев служат α -олефины - также крупнотоннажный промышленный продукт, выпускаемый на этом предприятии.

Обобщенная схема синтеза имеет следующий вид:



Для осуществления намеченного цикла превращений на первом этапе нонилфеноксиполиэтиленгликоли вводили во взаимодействие с метилакрилатом в условиях кислотного гетерогенного катализа и в присутствии ингибитора полимеризации – гидрохинона. Это обеспечивает протекание реакции алкоголиза метилового эфира акриловой кислоты спиртами, аналогично работе [10]:



n - средняя степень оксиэтилирования, равная 6 (1), 9 (2), 10 (3), 12 (4)

Синтез проводили при мольных соотношениях нонилфеноксиполиэтиленгликоль:метилакрилат = 1:1,2. В отличие от работы [10] в качестве спиртовой компоненты мы использовали вместо алифатических спиртов нонилфеноксиполиэтиленгликоли, а вместо гомогенного катализатора (серной кислоты, *n*-толуолсульфокислоты или алкоголятов алюминия) взяли гетерогенный сильно-кислотный катализатор - Н⁺-форму катионообменной смолы КУ-2-8 (10 % от веса метилакрилата). Преимущество гетерогенного катализатора заключается в том, что он легко отделяется от реакционной смеси простым фильтрованием и после

регенерации может быть использован повторно. Взаимодействие осуществляли с удалением образовавшегося метанола при 60-80 °С в течение 10-15 часов. Выход новых нонилфеноксиполи(этиленокси)акрилатов составляет 97-98 %. Параметры реакций и физико-химические характеристики полученных продуктов приведены в табл. 1. В ИК-спектрах синтезированных 4-нонилфеноксиполи(этиленокси)акрилатов присутствуют полосы поглощения в областях: $\nu_{(C=O)}=1740-1750 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{(C-O_{\text{ацикл}})}=1115-1140 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{(C-O_{\text{ацикл}})}=1240-1260 \text{ см}^{-1}$.

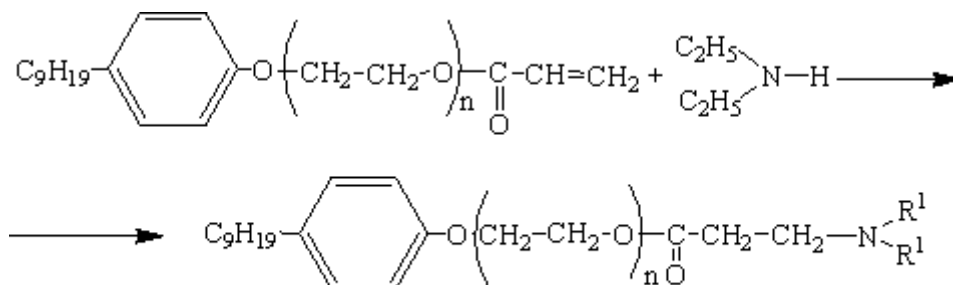
Таблица 1

Синтез 4-нонилфеноксиполи(этиленокси)акрилатов **1-4**
и их физико-химические характеристики

№ веществ	n*	Количество 4-нонилфеноксиполиэтиленгликоля, г / моль.	Количество метилового эфира акриловой кислоты, г / моль	Выход, г / % от теор.	n _D ²⁰	Элементный анализ	
						Найдено, %	Вычислено, %
						С	Н
1	6	93,60 / 0,19	19,62 / 0,22	99,98 / 97,8	1,476 5	<u>66,80</u> 66,91	<u>9,13</u> 9,29
2	9	85,00 / 0,14	13,42 / 0,15	89,70 / 97,7	1,481 0	<u>63,98</u> 64,48	<u>9,03</u> 9,25
3	10	107,9 / 0,16	16,83 / 0,19	112,07 / 98,1	1,487 0	<u>63,46</u> 63,87	<u>9,11</u> 9,24
4	12	90 / 0,12	12,40 / 0,14	93,65 / 97,3	1,483 0	<u>62,57</u> 62,84	<u>8,97</u> 9,23

n* – средняя степень оксиэтилирования

На следующем этапе нонилфеноксиполи(этиленокси)акрилаты (**1-4**) путем присоединения вторичных алифатических низкомолекулярных аминов по активированной двойной C=C связи превращали в третичные амины, аналогично работам [11-12]:



n - средняя степень оксиэтилирования, равная 6 (**5**), 9 (**6**), 10 (**7**), 12 (**8**).

Взаимодействие осуществляли в среде полярного растворителя (изопропанол) при 30-40 °С. Общее время реакции составляет 10-24 часов. Выход неизвестных ранее N,N-диэтил-N-[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилэтил]аминов (**5-8**) составляет 82-85 %.

Параметры реакций и физико-химические характеристики полученных продуктов приведены в табл. 2. В ИК-спектрах синтезированных N,N-диэтил-N-[нонилфеноксиполи-(этиленокси)карбонилэтил]аминов присутствуют полосы поглощения в областях: $\nu_{(C=O)}=1740-1750 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{(C-O_{\text{ацикл}})}=1115-1140 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{(C-O_{\text{ацет}})}=1240-1260 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{(C-N)}=550-560 \text{ см}^{-1}$.

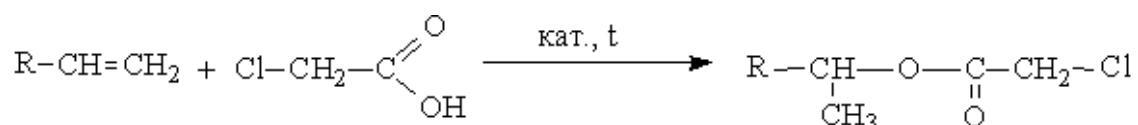
Таблица 2

Синтез N,N-диалкил-N-[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилэтил]-аминов **5-8** и их физико-химические характеристики

№ веществ.	n*	Количество нонилфеноксиполи(этиленокси)акрилата, г / моль.	Количество амина, г / моль	Выход, г / % от теор.	n _D ²⁰	Элементный анализ		
						Найдено, %		
						Вычислено, %		
						С	Н	Н
5	6	4,62 / 8,59·10 ⁻³	0,86 / 11,45·10 ⁻³	4,32 / 82,3	1,4869	<u>66,54</u> 66,78	<u>9,82</u> 9,98	<u>2,45</u> 2,29
6	9	5,55 / 8,28·10 ⁻³	0,79 / 10,77·10 ⁻³	5,17 / 84,0	1,4720	<u>64,35</u> 64,60	<u>9,56</u> 9,83	<u>2,03</u> 1,88
7	10	7 / 9,80·10 ⁻³	0,93 / 12,75·10 ⁻³	6,59 / 85,4	1,4743	<u>63,89</u> 64,04	<u>10,02</u> 9,78	<u>1,97</u> 1,78
8	12	10,75 / 13,40·10 ⁻³	1,27 / 17,42·10 ⁻³	9,76 / 83,2	1,4755	<u>62,87</u> 63,09	<u>9,56</u> 9,71	<u>1,83</u> 1,60

n* – средняя степень оксиэтилирования

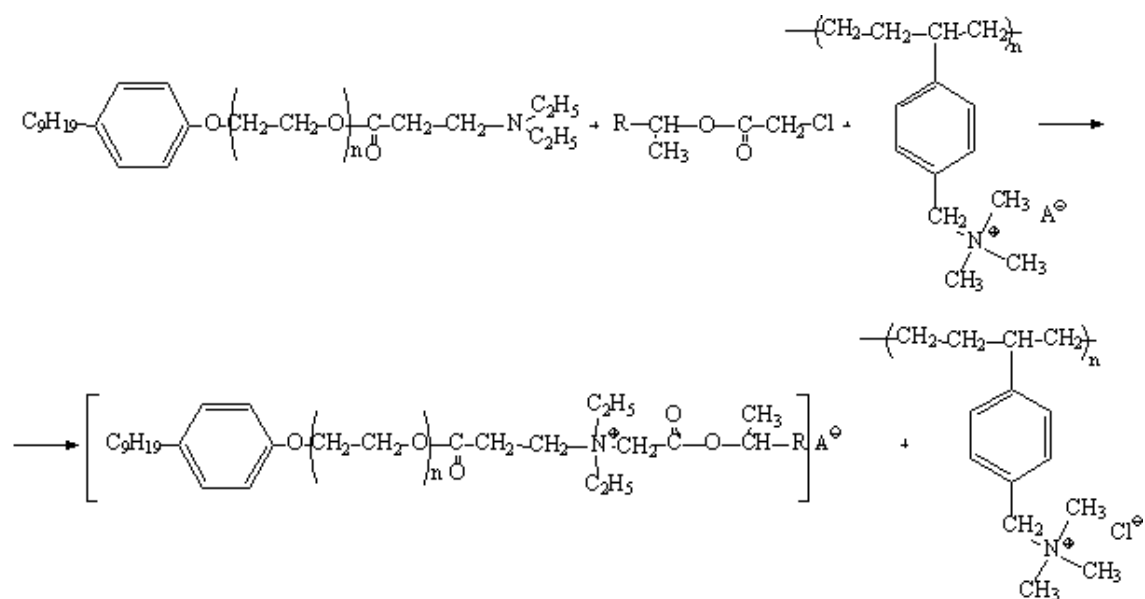
Синтез изоалкилмонохлорацетатов, используемых далее в качестве функциональнозамещенных галоидных алкилов проводят аналогично работам [13-15] по следующей схеме:



R=C₆H₁₃ (**9**), C₈H₁₇ (**10**), алкил фракции C₁₀-C₁₂ (**11**), алкил фракции C₁₄-C₁₆ (**12**).

Полученные вещества по своим характеристикам соответствуют литературным данным [13].

Неизвестные ранее 2-гидроксипропионаты функциональноразмещенных аммониевых соединений, содержащие разрывы гидрофобности углеводородных радикалов полярными кислородсодержащими (простыми эфирными, сложноэфирными, полиоксиэтильными) группами и фрагментами, получают кватернированием синтезированных ранее N,N -диэтил- N -[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилэтил]аминов (**5-8**) функциональноразмещенными галоидными алкилами (**9-12**) по способу, описанному в работах [15-17]. По этому способу, кроме амина и галоидного алкила в качестве третьего реагента использовали анионообменную смолу АВ-17-8, переведенную в 2-гидроксипропионат. Синтез N,N -диэтил- N -[алкоксикарбонилметил]- N -[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилэтил]аммоний 2-гидроксипропионатов описывается следующей схемой:



$R = C_6H_{13}$ (**13**), C_8H_{17} (**14**), алкил фракции $C_{10}-C_{12}$ (**15**), $C_{12}H_{25}$ (**16**), алкил фракции $C_{14}-C_{16}$ (**17**);

n - средняя степень оксигетилирования, равная 6 (**13-17**);

$A = HOC_2H_4COO$ (**13-17**).

Реакцию проводили в изопропиловом спирте при 70-75 °С в течение 15 часов при молярном соотношении реагентов изоалкилмонохлорацетат:амин:модифицированный анионит = 1:1:4.

Протекание процесса кватернирования контролировали по изменению содержания аминов, превращающихся в аммониевые соединения, путем потенциометрического титрования спиртовым раствором соляной кислоты. Превращение исходного изоалкилмонохлорацетата в аммониевые соединения контролировали

по исчезновению в ИК-спектрах полученных веществ полосы колебаний $\nu_{(C-Cl)}=510-540 \text{ см}^{-1}$. После окончания реакции растворитель удаляли в вакууме. Конверсия в четвертичные аммониевые соединения по амину составляет 96-98 %. Параметры реакций и физико-химические характеристики полученных продуктов приведены в табл. 3. В ИК-спектрах синтезированных веществ присутствуют полосы поглощения в областях: $\nu_{(C=O)}=1740-1750 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{(C-O_{\text{ацикл}})}=1115-1140 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{(C-O_{\text{ацет}})}=1240-1260 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{(C-N)}=550-560 \text{ см}^{-1}$.

Наличие в синтезированных нами третичных аминах и четвертичных аммониевых соединениях гидрофильных кислородсодержащих группировок, гидрофобных алкильных цепей, их сочетание и чередование позволяет предположить, что эти соединения проявляют эффективность в качестве ингибиторов коррозии. В связи с этим проведено исследование ингибирующих свойств N,N-диэтил-N-[алкоксикарбонилметил]-N-[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилэтил]аммоний 2-гидроксипропаноатов с различной степенью оксиэтилирования, N,N-диэтил-N-[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилэтил]аминов с разной длиной полярного полиоксиэтильного фрагмента при углекислотной коррозии железа.

Испытания синтезированных соединений в качестве ингибиторов углекислотной коррозии железа в нейтральной среде (pH=5.8) при температуре 40 °С и скорости пропускания углекислого газа 80 мл/мин проводились электрохимическими методами. При проведении экспериментов использовалась модельная минерализованная синтетическая среда, базирующаяся на стандарте ASTM D1141-90 состава, г/л: NaCl 24,5; KCl 0,66; NaHCO₃ 0,2; MgCl₂ 5,2; CaCl₂ 1,16; Na₂SO₄ 4,09.

После ввода электродов в ячейку измерялось линейное поляризационное сопротивление (ЛПС) с периодичностью 0,5 часа. В конце эксперимента через 16 часов после ввода ингибитора снимались потенциодинамические поляризационные кривые в диапазоне -200 ÷ +250 мВ относительно коррозионного потенциала со скоростью 0,3 мВ/сек.

Таблица 3

Синтез N,N-диэтил-N-[алкилоксикарбонилметил]-N-[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилэтил]аммоний 2-гидроксипропаноатов **13-17** и их физико-химические характеристики

№ соединения	R	n*	A [⊖]	Количество амина, г / моль.	Количество ацетата, г / моль	Масса анионита, г	Масса продукта, г / конверсия по амину, % от теор.	n _D ⁷⁰	Элементный анализ		
									Найдено, % Вычислено, %		
									C	H	N
13	C ₆ H ₁₃	6	HOС ₂ H ₄ COO	10,06 / 16,47·10 ⁻³	3,4 / 16,47·10 ⁻³	24	14,1 / 98,3	1,4467	<u>64,92</u> 64,75	<u>9,65</u> 9,76	<u>1,67</u> 1,61
14	C ₈ H ₁₇	6	HOС ₂ H ₄ COO	7,48 / 12,24·10 ⁻³	2,87 / 12,24·10 ⁻³	18	10,58 / 96,2	1,4592	<u>65,19</u> 65,41	<u>10,03</u> 9,90	<u>1,70</u> 1,56
15	алкил C ₁₀ -C ₁₂	6	HOС ₂ H ₄ COO	10,23 / 16,57·10 ⁻³	4,63 / 16,57·10 ⁻³	24,5	15,19 / 96,4	1,4521	<u>66,14</u> 66,31	<u>10,00</u> 10,10	<u>1,55</u> 1,49
16	C ₁₂ H ₂₅	6	HOС ₂ H ₄ COO	6,63 / 10,84·10 ⁻³	3,15 / 10,84·10 ⁻³	16	10,09 / 97,4	1,4404	<u>66,37</u> 66,60	<u>10,07</u> 10,16	<u>1,55</u> 1,47
17	алкил C ₁₄ -C ₁₆	6	HOС ₂ H ₄ COO	5,4 / 8,84·10 ⁻³	2,94 / 8,84·10 ⁻³	13	8,64 / 98,0	1,4485	<u>67,24</u> 67,40	<u>10,17</u> 10,33	<u>1,51</u> 1,40

n* – средняя степень оксиэтилирования

Ингибитор вводился в раствор при достижении стабильного значения ЛПС (обычно через 1-2 часа после ввода электродов). Величины поляризационных сопротивлений пересчитывались в значения скоростей коррозии с использованием выражения Стерна-Гири [18]:

$$J(t) = \frac{b_A b_C}{2.3(b_A + b_C) R_p(t)}$$

где b_a и b_c – коэффициенты Тафеля, полученные графически из потенциодинамических кривых; R_p – поляризационное сопротивление, t – время после ввода ингибитора.

Сравнение тестируемых соединений проводилось по защитному эффекту:

$$z(t) = 100 * \{ [J_{кор}(0) - J_{инг}(t)] / J_{кор}(0) \}$$

и по коэффициенту ингибирования:

$$\gamma(t) = J_{кор}(0) / J_{инг}(t),$$

где $J_{кор}(0)$ и $J_{инг}(t)$ – токи коррозии в растворе без ингибитора и через время t после его ввода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по защитному эффекту, потенциалам и токам коррозии, наклонам Тафелевских участков поляризационных кривых после введения в раствор веществ, исследуемых в качестве ингибиторов коррозии, их структура приведены в табл. 4-5.

Адсорбция соединений на поверхности железа приводит не только к снижению скоростей и окислительных и восстановительных реакций, но и влияет на лимитирующие стадии реакций, что проявляется в значительном изменении наклонов кривых, особенно в области анодной поляризации. Существенное уменьшение плотности тока, как при анодной, так и при катодной поляризации, относительно кривой, полученной в растворе без ингибитора, указывает на эффективное ингибирование реакции коррозии железа. При введении исследуемых веществ, сильное смещение потенциала коррозии в сторону положительных потенциалов, достигающее в некоторых случаях 130 мВ, указывает на преобладающее ингибирование реакции окисления, то есть эти соединения можно отнести к ингибиторам анодного типа. Потенциодинамические кривые, приведен-

ные на рис. 1, показывают, что десорбция молекул ингибиторов **16** и **17** с поверхности железного электрода не наблюдается ни при анодной, ни при катодной поляризации в широкой области потенциалов (± 250 мВ относительно потенциала коррозии). В то время как для веществ **5**, **6**, **7** и **13** в анодной области происходит десорбция молекул с поверхности металла (рис.2). Наиболее эффективные ингибиторы (**6-8**, **17**) начинают действовать практически немедленно после ввода в раствор. Рост поляризационного сопротивления прекращается через 6 часов при наличии в растворе соединения **15** и через 16 часов для **5** и **6**, для соединений **13**, **14** и **16** он заканчивается через 19 часов после ввода, а для соединений **7**, **8** и **17** он продолжается и через 22 часа после ввода.

На рис. 3-4 показана динамика изменения скоростей коррозии. Скорость коррозии железного электрода через 16 часов после ввода в раствор синтезированных соединений снижается в 100-400 раз (защитный эффект в ряде случаев достигает 98,6 — 99,7%) (рис. 3-4).

Исследованные амины и функциональнозамещенные четвертичные аммониевые соединения проявляют антикоррозионную активность в минерализованных водных углекислотных средах. При этом следует отметить вещества **7**, **8**, **16**, **17**, проявляющие 94,6-99,6 %-ный защитный эффект при дозировке 50 мг/л, и особо – вещество **16**, которое при дозировке 10 мг/л обеспечивает 93-94 %-ный защитный эффект.

Таблица 4

Электрохимические параметры железного электрода после ввода в среду 50 мг/л N,N-диэтил-N-[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилэтил]аминов **5-8**

№ соединения	n	E _{кор.} , мВ	b _a , мВ	b _c , мВ	J(6), $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	z(6), %	R(16), Om/cm^2	J(16), $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	z(16), %	$\gamma(16)$
5	6	-671	95	340	193,0	-10,9	172	132,0	24,1	1,3
6	9	-660	109	233	78,0	55,4	732	44,1	74,6	3,9
7	10	-639	107	135	25,0	85,7	3617	7,2	95,9	24,2
8	12	-670	60	138	15,9	90,9	1960	9,3	94,6	18,7
Blank	—	-674	62	306	174,0	—	108	206,9	—	—

Таблица 5

Электрохимические параметры железного электрода после ввода в среду 50 мг/л N,N-диэтил-N-[изоалкилоксикарбонилметил]-N-[нонилфенокси-поли(этиленокси)карбонилэтил]аммоний 2-гидроксипропаноатов **13-17**

№ соединения	R	$E_{кор}$, мВ	b_a , мВ	b_c , мВ	$R(0)$, Ом/см ²	$J(6)$, μ А/см ²	$z(6)$, %	$R(16)$, Ом/см ²	$J(16)$, μ А/см ²	$z(16)$, %	$\gamma(16)$
13	C ₆ H ₁₃	-656	92	362	130	105,1	39,5	353	90,2	48,1	1,9
14	C ₈ H ₁₇	-668	90	120	130	97,1	44,1	288	77,5	55,4	2,2
15	алкил C ₁₀ -C ₁₂	-652	68	134	130	28,0	83,9	—	—	—	—
16	C ₁₂ H ₂₅	-630	110	124	112	13,8	92,1	3011	8,4	95,2	20,7
17	алкил C ₁₄ -C ₁₆	-563	78	130	139	0,9	99,5	31935	0,7	99,6	262,1
Blank	—	-674	62	306	129	174,0	—	108	206,9	—	—

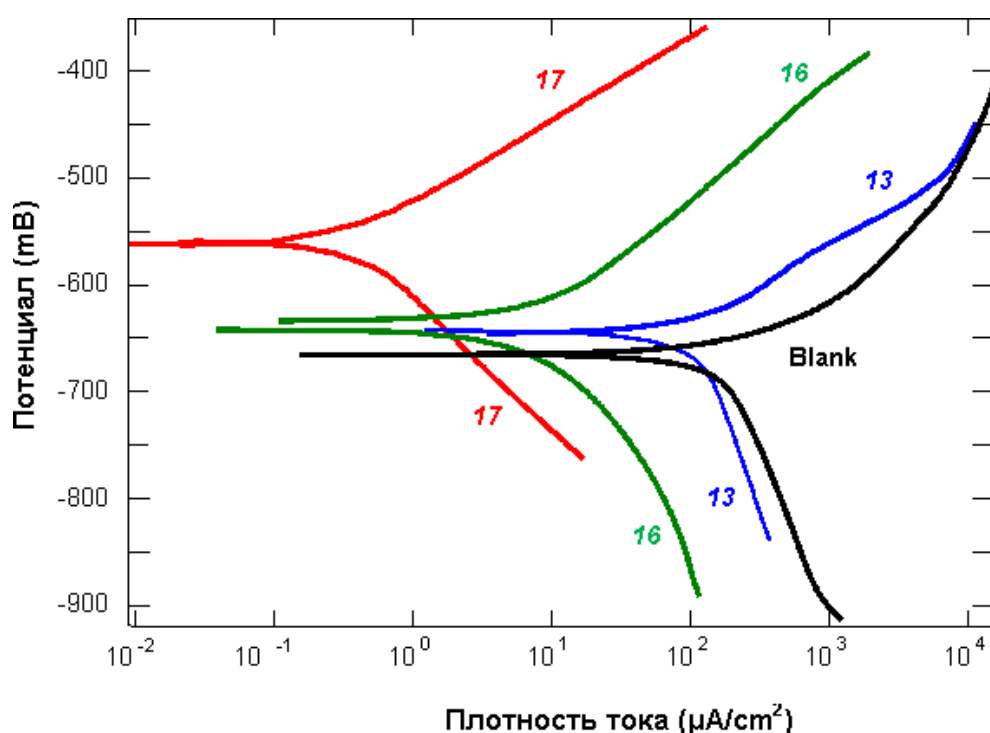


Рисунок 1. Потенциодинамические кривые железного электрода через 16 часов после ввода в среду соединений **13**, **16**, **17** при концентрации 50 мг/л

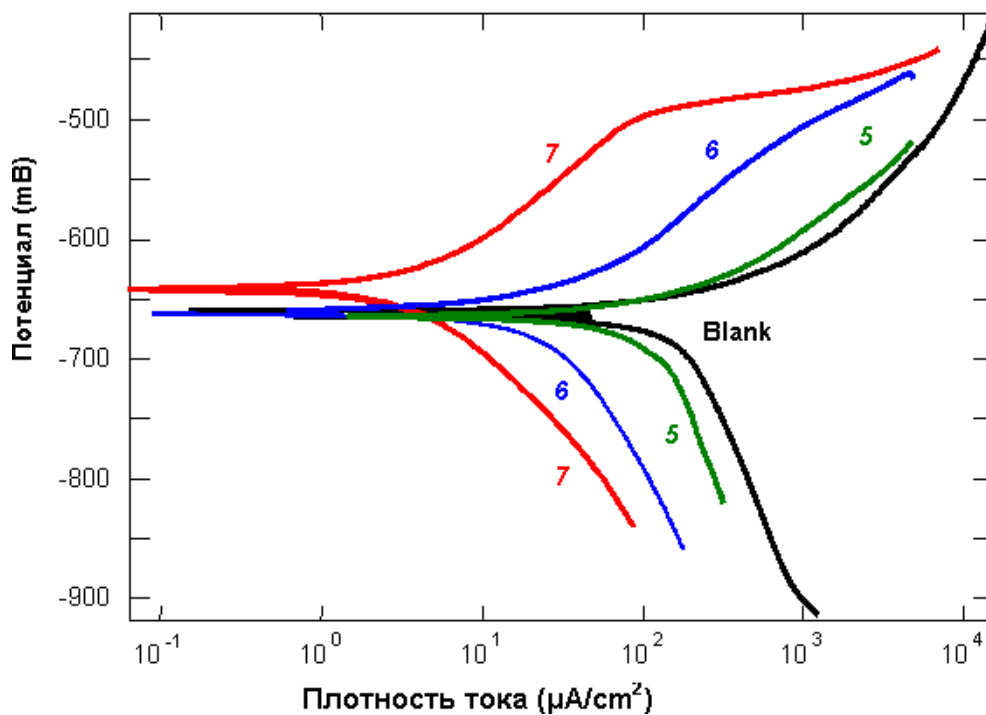


Рисунок 2. Потенциодинамические кривые железного электрода через 16 часов после ввода в среду соединений 5-7 при концентрации 50 мг/л

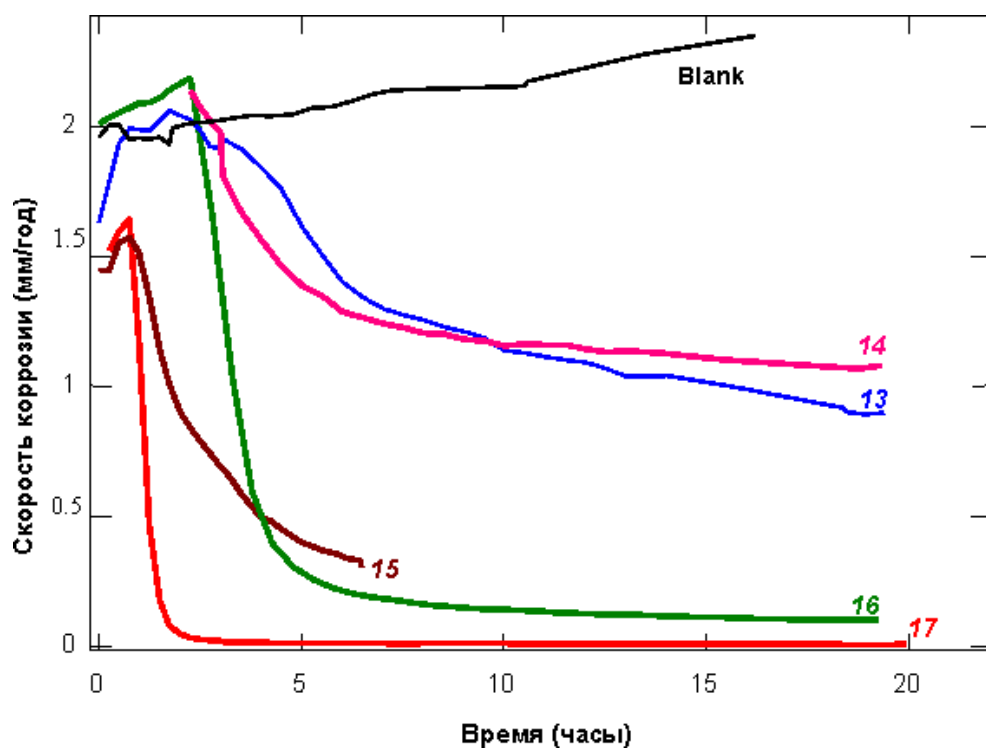


Рисунок 3. Динамика изменения скорости коррозии железного электрода после ввода в среду соединений 13-17 при концентрации 50 мг/л

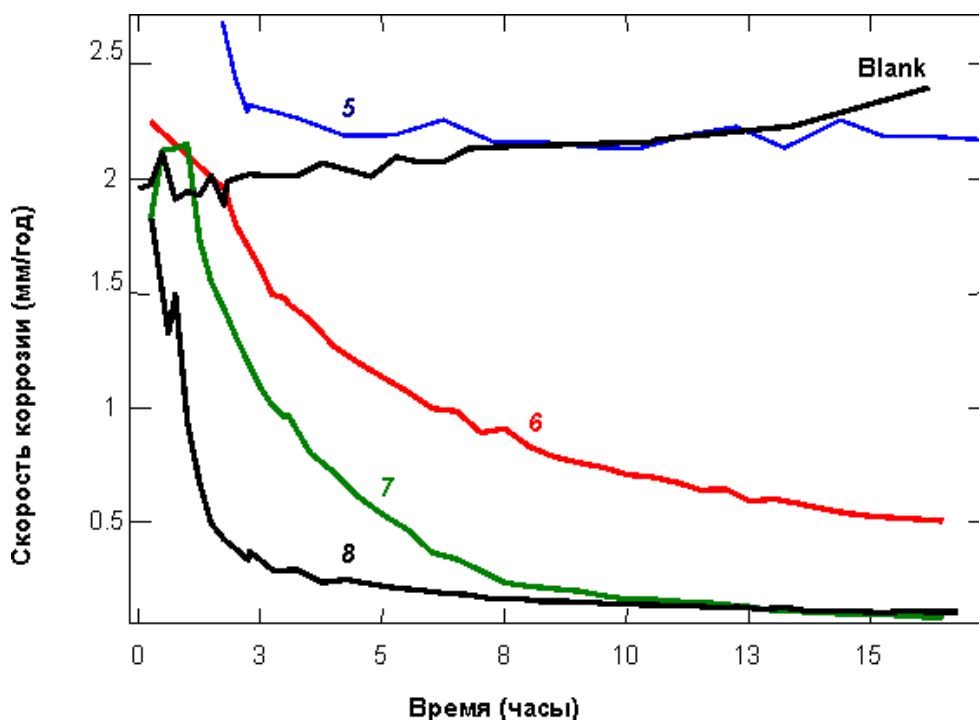


Рисунок 4. Динамика изменения скорости коррозии железного электрода после ввода в среду соединений 5-8 при концентрации 50 мг/л

Для объяснения полученных результатов по адсорбции и десорбции исследованных N,N -диалкил- N -[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилэтил]аминов 5-8 и N,N -диэтил- N -[алкилоксикарбонилэтил]- N -[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилэтил]аммоний 2-гидроксипропаноатов привлечена зависимость времени завершения их адсорбции на металлическом электроде от гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) этих веществ (рис. 5). Их ГЛБ мы рассчитывали по Дэвису с использованием соответствующих инкрементов групп атомов и функциональных групп аналогично работам [9, 19, 20].

Полученные результаты по адсорбции и десорбции синтезированных веществ, по-видимому, можно интерпретировать следующим образом.

Для N,N -диалкил- N -[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилэтил]аминов увеличение величины ГЛБ приводит к увеличению времени адсорбции на электроде. Причем, как видно из рис. 5, величина ГЛБ в диапазоне $12,0 \pm 0,1$ является критической, вызывающей значительное удлинение времени адсорбции (адсорбция продолжается после 22 часов выдерживания). Можно предположить, что

увеличение гидрофильности синтезированных функциональнозамещенных аминосоединений способствует тому, что в динамическом процессе адсорбция-десорбция большую роль начинает приобретать десорбция из-за облегченного перехода веществ с поверхности металла в водную фазу за счет повышения их растворимости в воде.

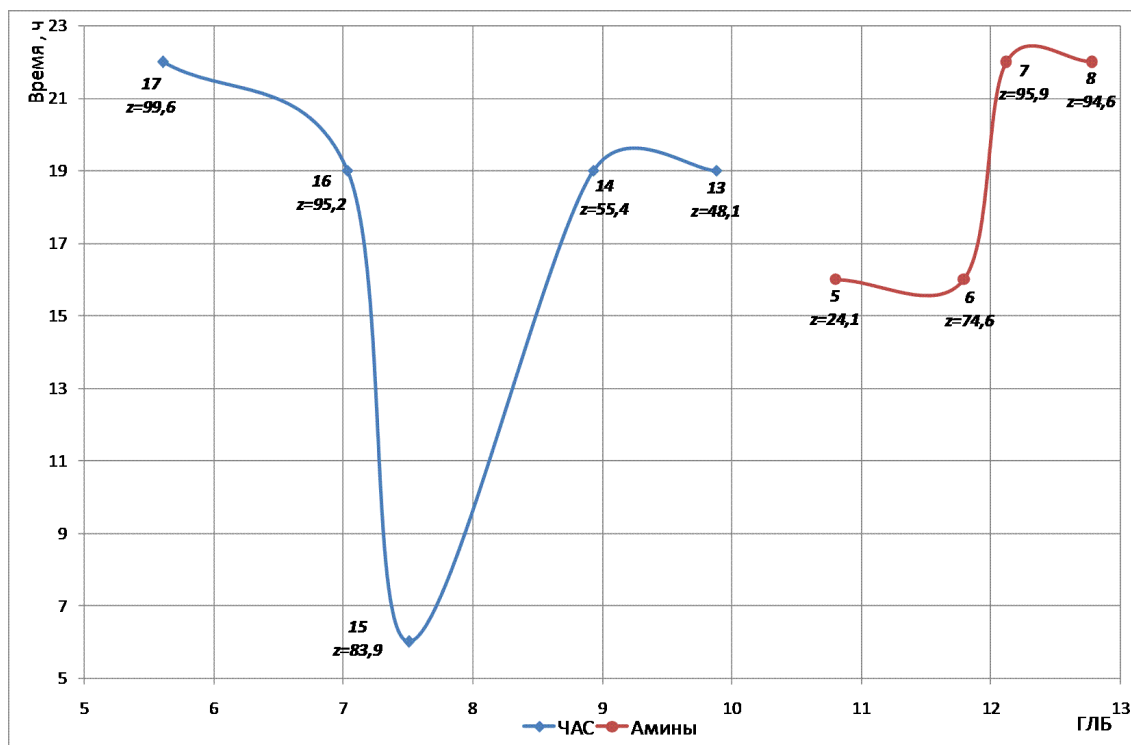


Рисунок 5. Зависимость времени завершения адсорбции веществ на электроде от ГЛБ

Зависимость защитного эффекта указанных соединений от ГЛБ симбатна зависимости времени адсорбции от ГЛБ, т.е. с увеличением значений ГЛБ защитный эффект также возрастает (рис. 6).

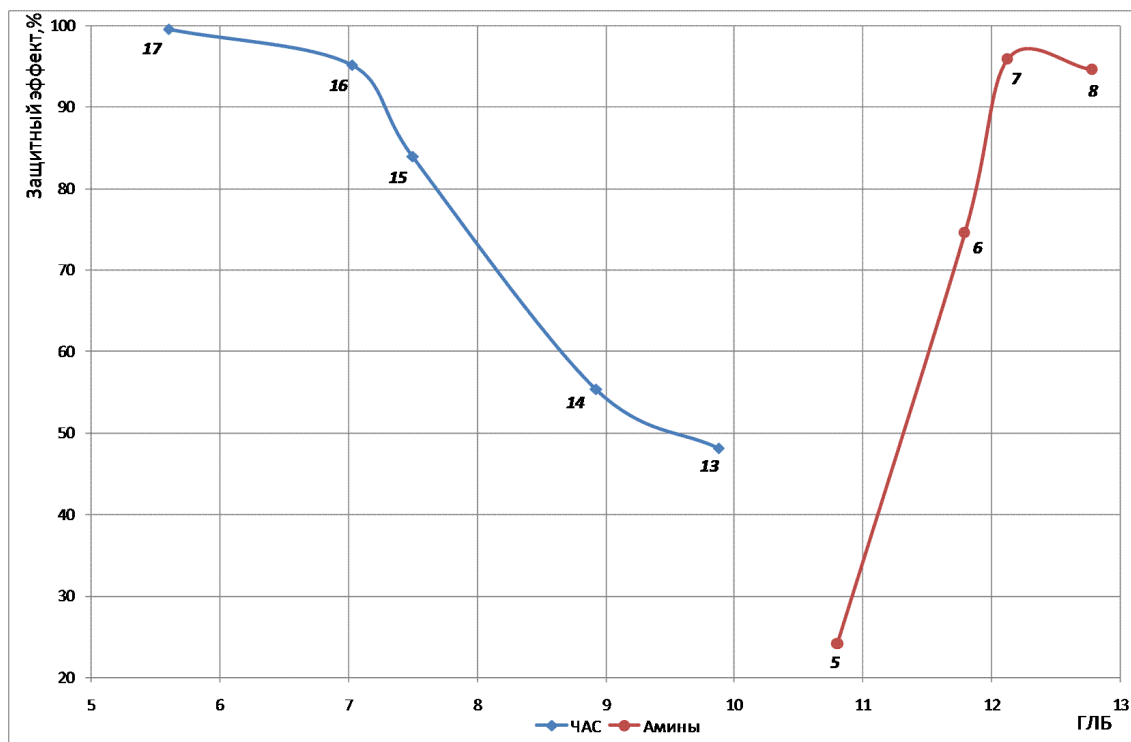


Рисунок 6. Зависимость защитного эффекта веществ от ГЛБ

Для функциональнозамещенных четвертичных аммониевых соединений из ряда N,N-диэтил-N-[алкилоксикарбонилэтил]-N-[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонил-этил]аммоний 2-гидроксипропаноатов зависимость времени адсорбции на металлическом электроде от ГЛБ имеет другой асимбатный характер (рис. 5). Увеличение значений ГЛБ приводит к снижению времени адсорбции этих веществ с экстремумом (падение времени адсорбции вещества **15** до 6 часов) при интервале значений ГЛБ $\approx 7,5-8,0$. Тенденция к асимбатному поведению адсорбции от значений ГЛБ может быть объяснена следующим образом. В этом ряду аммониевых соединений основные составные фрагменты структуры являются одинаковыми, а изменяется только количество атомов углерода в алкоксильных радикалах, и уменьшение их длины приводит к снижению значений ГЛБ. В свою очередь уменьшение гидрофобной составляющей при Ван-дер-Ваальсовском взаимодействии молекул этих соединений с адсорбционной поверхностью металла приводит к более быстрому прекращению процесса адсорбции. В свою очередь, следствием этого является также тенденция снижения защитного эффекта при увеличении значений ГЛБ (рис. 6).

Обращает на себя внимание экстремум на графике зависимости времени адсорбции ЧАС при интервале значений ГЛБ $\approx 7,5-8,0$. Мы полагаем, что в данном случае нужно иметь в виду следующее. При адсорбции органических соединений пространственная ориентация молекул может быть различной (например, перпендикулярной поверхности металла, плоскопараллельной и т.д.), что определяется соотношением гидрофобных и гидрофильных частей молекулы, а также количеством и характером адсорбционных центров. Для обсуждаемых аммониевых соединений повышение величины ГЛБ из-за снижения гидрофобной составляющей (длины углеводородного радикала) приводит к снижению времени адсорбции при соответствующей пространственной ориентации молекул соединений. При некотором значении ГЛБ, когда вклад гидрофильных составляющих достигает критической величины, по-видимому, происходит изменение пространственной ориентации молекул. Дальнейшее увеличение величины ГЛБ при новом расположении молекул ингибитора приводит к постепенному росту времени адсорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтезированные на основе α -олефинов и оксиэтилированных фенолов новые N,N-диэтил-N-[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилэтил]амины N,N-диэтил-N-[изоалкилоксикарбонилметил]-N-[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонил-этил]аммониевые соединения проявляют свойства ингибиторов коррозии железа в водных минерализованных углекислотных средах. N,N-Диэтил-N-[нонилфеноксиполи-(этиленокси)карбонил-этил]амины со степенью оксиэтилирования, равной 10 (7) и 12 (8), а также N,N-диэтил-N-[алкилоксикарбонилметил]-N-[нонилфеноксиполи(этиленокси)-карбонилэтил]аммоний 2-гидроксипропаноаты (17,18), обеспечивающие высокую эффективность ингибирования, могут быть рекомендованы в качестве активной основы композиционных ингибиторов коррозии для защиты нефтепромыслового оборудования в нефтяной промышленности.

ВЫВОДЫ

1. Предложены методы синтеза функциональнозамещенных аминов и четвертичных аммониевых соединений с разрывами гидрофобности углеводородных радикалов полярными кислородсодержащими (сложноэфирными и полиоксипропиловыми) фрагментами на основе нефтехимического сырья – α -олефинов и оксипропилованных нонилфенолов.
2. Установлено, что синтезированные вещества проявляют высокую эффективность в минерализованных углекислотных водных средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Академии наук Республики Татарстан: грант 07-7.6.2/2006 (ФП).

ЛИТЕРАТУРА

1. Саакиян Л.С., Ефремов А.П. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии. - М. : Недра, 1982. 227с.
2. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. - М.: Химия, 1977. 352с.
3. Рахманкулов Д.Л. Ингибиторы коррозии. основы теории и практики применения. Уфа: Гос. изд-во науч.-техн. лит-ры «Реактив», 1997. Том 1. 296 с.
4. Фахретдинов П.С. Функциональнозамещенные N-[поли(алкиленокси)карбонилметил]аммониевые соединения. Синтез, свойства и применение в нефтяной промышленности: дис. канд. хим. наук: 02.00.13. –Казань, 1997. – 290с.
5. Патент 1531416 РФ, МКП⁷ C07C 87/30. Способ получения ингибиторов коррозии углеродистых сталей в минерализованных сероводородсодержащих водных средах, проявляющих фунгистатическое, бактериостатическое и дезинфицирующее действие / Фахретдинов П.С [и др.] ; заявл. 04.01.1988; опубл. 10.04.1995, Бюл. 1995/10. – 6 с.
6. Угрюмов О.В., Ившин О.В., Фахретдинов П.С. Ингибиторы коррозии металлов ряда N-[изонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]аммоний хлоридов. I. Ингибирование коррозии стали в солянокислых водных средах // Защита металлов. – 2001. – Т. 37. - № 4. – С. 380-385.
7. Фахретдинов П.С., Романов Г.В., Угрюмова В.С. [и др.]. Четвертичные аммониевые соединения с разрывами гидрофобности в длинноцепочечных

радикалах // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тез. докл. – Казань : изд-во ООО «Центр опер. печати», 2003. – Т2. – С. 345.

8. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. - М. : Металлургия, 1986. 175с.

9. Поверхностно-активные вещества: Справочник. / Под ред. А.А.Абрамзона, Г.М.Гае-вого. - Л. : Химия, 1979. -376 с.

10. Rehberg C.E., Fisher C.H. Preparation and properties of the n-alkyl acrylates // J. Amer. Chem. Soc. – 1944. – Vol.66. – P. 1203-1207.

11. Черонис И.Д. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. Пер. с англ. - М.: Химия, 1973. 576с.

12. Фахретдинов П.С., Борисов Д.Н., Романов Г.В. Новые регуляторы реологических свойств высокосмолистой нефти // Нефтегазовое дело [Электронный ресурс]. http://www.ogbus.ru/authors/Fahretdinov/Fahretdinov_1.pdf . Режим доступа -свободный, проверено 16.04.08, 2008. - 10 с.

13. Cova D.R. Esterification of olefins by carboxylic acid // I&EC process design and development. – 1968. – Vol. 7. - No. 2. – P. 301-302.

14. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. - Л. : Химия, 1988. - 350 с.

15. Борисов Д.Н., Фахретдинов П.С., Романов Г.В. Синтез аммониевых соединений на основе децена-1 и их влияние на вязкость высокопарафинистой нефти // Нефтегазовое дело [Электронный ресурс]. Режим доступа — свободный. http://www.ogbus.ru/authors/Borisov/Borisov_1.pdf - проверено 16.04.08, 2007. - 10с.

16. Macpherson L.B. Recovery of Lecithin from the Lecithin – Cadmium Chloride Complex // Nature. – 1954. – Vol. 173. – No. 4416. – P. 1195-1196.

17. Rosenthal A.F. A Synthetic Inhibitor of Venom Lecithinase A // J. of Biol. Chem. – 1960. – Vol. 235. – No. 8. – P. 2202-2206.

18. Stern M. A theoretical analysis of the shape oa polarization curves // J. Electrochem. Soc. – 1957. – Vol. 104. - No. 4. – P. 56-63.

19. GriffinW.C. Classification of surface-active agents by HLB // J. of the Soc. of Cosmetic Chemists. – 1949. - No. 1. – P. 311.

20. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии, 2-е изд., М. : Изд. центр «Академия», 2007, 240с.