

УДК 547.233.4: 541.64:544.72

## ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИАММОНИЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ФРАГМЕНТАМИ – ГИДРОФИЛИЗАТОРЫ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Фахретдинов П.С., Фосс Л.Е., Маргулис Б.Я., Романов Г.В.  
*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
Казанского научного центра РАН, г. Казань  
e-mail: fakhretd@iopc.ru*

**Аннотация.** На основе оксиэтилированной алкилфенолформальдегидной смолы синтезированы новые функциональнозамещенные полиаммониевые соединения, содержащие полярные разрывы гидрофобности углеводородных радикалов кислородсодержащими фрагментами. Установлено, что при введении их в эпоксидный полимер в количестве 0,3-2 %, полученные вещества проявляют свойства гидрофилизаторов поверхности. Оценена эффективность гидрофилизирующего действия исследуемых веществ методом отмыва нефтяной пленки различного компонентного состава с модифицированного покрытия, а также определена способность снижать осаждение из нефти асфальто-смолисто-парафиновых веществ.

**Ключевые слова:** четвертичные полиаммониевые соединения, модификация, гидрофилизаторы, эпоксидные полимеры, отмыв нефтяной пленки

В процессе добычи, подготовки и транспортировки нефти нефтепромысловое оборудование и трубопроводы испытывают сильное воздействие коррозионно-активных агентов, особенно в водных средах: сероводорода, углекислоты, кислорода, кислых веществ разной природы и др. Это вызывает его преждевременный износ и разрушение. Для борьбы с коррозией нефтяного оборудования используют различные методы: химические, электрохимические, пассивацию металла, а также футерирование поверхности различными коррозионно-стойкими материалами [1-3]. Наиболее перспективным способом защиты поверхности нефтепромыслового оборудования от коррозии является применение защитных полимерных покрытий [4, 5]. Следует отметить, что подавляющее число таких покрытий являются в той или иной степени гидрофобными. В результате при добыче, подготовке и транспортировке нефти происходит интенсивное осаждение асфальто-смолисто-парафиновых веществ (АСПВ) на поверхность таких покрытий. Это приводит к увеличению затрат на удаление выпавших АСПВ, ремонт нефтепромыслового оборудования и обуславливает снижение объемов добываемой нефти.

Указанную проблему частично или полностью можно решить, используя полимерные защитные материалы, обладающие высокой полярностью (гидрофильностью) поверхности, и соответственно низкой адгезией к парафину [6, 7]. В настоящее время наибольший интерес представляют материалы на основе эпоксидных полимеров, преимуществом которых является возможность широкого

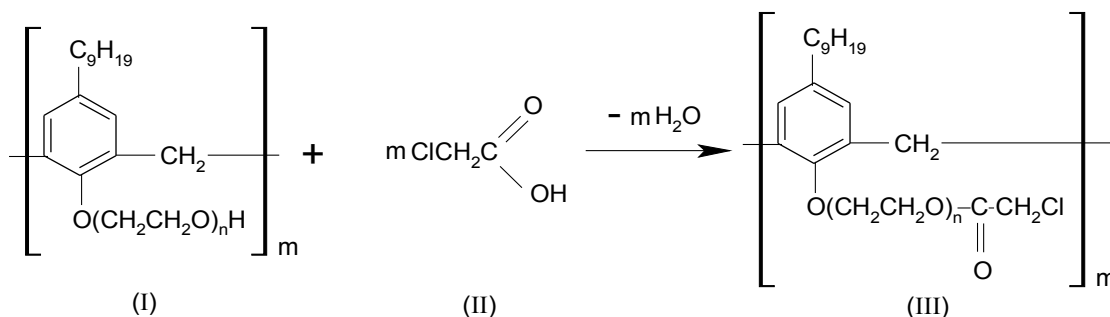
регулирования их эксплуатационных свойств [8, 9]. Обзор научно-технической литературы показал, что для гидрофилизации полимеров применяются различные методы [10 - 12]. Однако недостатками этих способов является то, что образующиеся модифицированные покрытия обладают недостаточно высокой полярностью и смачиваемостью поверхности полимера, недолговечностью образующегося гидрофильного слоя.

Известно, что наиболее гидрофильными поверхностями обладают твердые вещества с ионной или сильнополярной структурой [13, 14]. Ранее показано [14], что для создания полярных покрытий в качестве гидрофилизаторов эпоксидных полимеров, могут быть использованы кислородсодержащие катионные поверхностно-активные вещества из ряда четвертичных аммониевых соединений. Наличие в их структуре полярных аммонийных центров, а также сложноэфирных, полиоксиэтильных групп, разрывающих гидрофобность углеводородных радикалов, способствует гидрофилизации поверхности полимера.

В продолжение развития работ, посвященных гидрофилизации поверхности полимеров, целью данной работы является синтез новых полиаммониевых соединений и исследование их в качестве гидрофилизаторов эпоксидных полимеров.

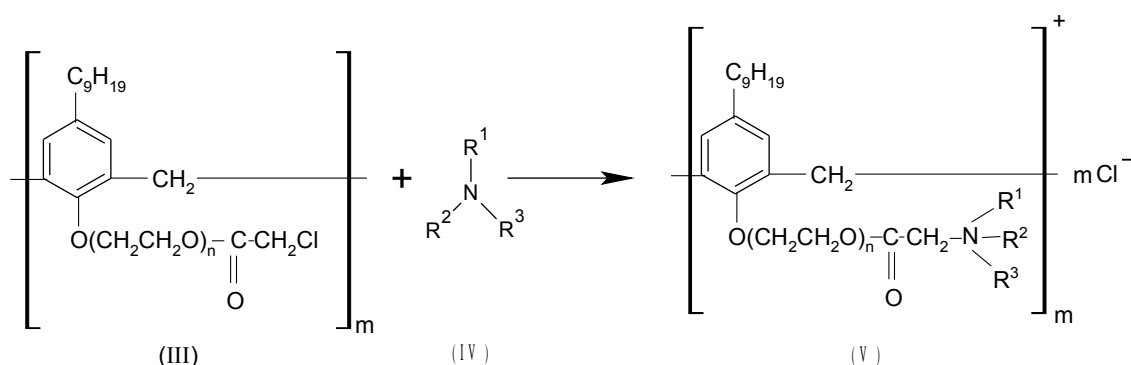
### 1. Синтез полиаммониевых соединений

Для синтеза полиаммониевых соединений в качестве исходного сырья выбраны промышленные оксиэтилированные продукты конденсации алкилфенольной смолы с формальдегидом со средней степенью оксиэтилирования  $n$ , равной 5 и средним числом звеньев  $m$ , равным 12 (I). Для получения галоидного алкила (III) оксиэтилированные алкилфенолформальдегидные продукты (I) вводили в реакцию этерификации с монохлоруксусной кислотой (II) в условиях кислотного гетерогенного катализа  $H^+$ -формой катионообменной смолы КУ-2-8. Реакцию вели при эквивалентном соотношении реагентов в смеси Нефрас Ар-120/200 - толуол в пропорции 0,4:1 при температуре 115-125 °С с азеотропным удалением образующейся реакционной воды:



В результате реакции этерификации образуются поли[нонилфеноксиполи(этиленокси)хлора-зцетаты] (III), являющиеся функциональнозамещенными галоидными алкилами с подвижным атомом хлора, способным к нуклеофильному

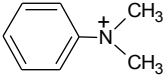

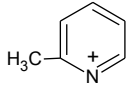
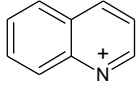
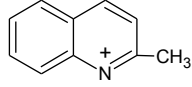
замещению. Они легко вступают во взаимодействие с аминами алифатического и ароматического ряда (IV), образуя соответствующие функци-ональнозамещенные четвертичные полиаммониевые соединения (V). Взаимодействие проводили при эквивалентном соотношении реагентов в органическом растворителе при температуре 60-70 °С в течение 8-10 часов. Контроль полноты превращения исходных реагентов в аммониевые соединения осуществляли по количеству образующегося хлорид-иона, который определяется потенциометрическим титрованием раствором  $\text{AgNO}_3$ , а также по исчезновению в ИК-спектрах полученных веществ полосы поглощения органического хлора  $\nu_{\text{C-Cl}} = 541\text{-}510 \text{ см}^{-1}$ .



По завершению реакции растворитель удаляли в вакууме. Полученные вещества представляют собой вязкие жидкости темно-коричневого цвета. Некоторые их физико-химические характеристики представлены в табл. 1.

Табл. 1. Физико-химические характеристики полиаммониевых соединений

Вещество	Аммонийный центр	ГЛБ ам. центра	$n_D^{70}$	ИК-спектры, $\text{см}^{-1}$			Элементный анализ, (найд./выч.)	
				$\nu_{\text{(C=O)}}$	$\nu_{\text{(C-O ацикл.)}}$	$\nu_{\text{(C-O ацетатн.)}}$	N, %	Cl, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Va	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+$	13,55	1,4995	1750	1101	1247	$\frac{2,15}{2,22}$	$\frac{5,68}{5,63}$
Vb	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$	15,45	1,4988	1753	1102	1247	$\frac{2,05}{2,16}$	$\frac{5,52}{5,49}$
Vc	$^+\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	19,25	1,4977	1753	1103	1246	$\frac{1,98}{2,06}$	$\frac{5,18}{5,23}$
Vd	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$	8,80	1,4848	1748	1110	1249	$\frac{1,77}{1,62}$	$\frac{4,18}{4,12}$
Ve	$(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{-C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$	9,73	1,4879	1748	1109	1249	$\frac{1,98}{1,85}$	$\frac{4,76}{4,69}$
Vf	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$	6,90	1,4860	1747	1109	1248	$\frac{1,61}{1,69}$	$\frac{4,24}{4,30}$

Вещество	Аммонийный центр	ГЛБ ам. центра	$n_D^{70}$	ИК-спектры, см <sup>-1</sup>			Элементный анализ, (найд./выч.)	
				$\nu_{(C=O)}$	$\nu_{(C-O)}$ ацикл.)	$\nu_{(C-O)}$ ацетатн.)	N, %	Cl, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Vg	$(C_{10}H_{21})_2N^+CH_3$	6,43	1,4773	1478	1109	1249	$\frac{1,62}{1,66}$	$\frac{4,15}{4,22}$
Vh	$(C_{12}H_{25})_2N^+CH_3$	4,53	1,4791	1747	1110	1249	$\frac{1,60}{1,56}$	$\frac{4,04}{3,96}$
Vi	$(C_7H_{15}-C_9H_{19})_3N^+$	5,00	1,4755	1749	1109	1248	$\frac{1,64}{1,59}$	$\frac{4,15}{4,02}$
Vj		12,60	1,5247	1749	1108	1246	$\frac{2,04}{2,15}$	$\frac{5,34}{5,46}$
Vk		14,03	1,5010	1749	1106	1247	$\frac{2,44}{2,30}$	$\frac{5,91}{5,84}$
VI		13,55	1,5003	1750	1108	1247	$\frac{2,28}{2,25}$	$\frac{5,86}{5,71}$
Vm		12,13	1,5251	1745	1100	1246	$\frac{2,15}{2,12}$	$\frac{5,51}{5,40}$
Vn		11,65	1,5263	1745	1102	1247	$\frac{2,13}{2,08}$	$\frac{5,33}{5,28}$

## 2. Гидрофилизирующие свойства синтезированных веществ

Соединения с алифатическими (Va-Vj) и с ароматическими (Vk-Vn) аммонийными центрами исследованы в качестве гидрофилизаторов эпоксидного полимера в концентрациях 0,3; 0,5; 1; 1,5 и 2 % масс. Для удобства введения полученных гидрофилизаторов в смолу ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) в качестве растворителя, использовали изопропиловый спирт (ГОСТ 9805-84). После смешивания с эпоксидной смолой растворитель удаляли в вакуумном эксикаторе. Испарение растворителя осуществляли до постоянной массы композиции. Затем добавляли 10 % отвердителя (полиэтиленполиамин (ТУ 2413-214-00203312-2002)) и полученную композицию наносили на металлические пластины Ст 3, размером 100×10×1 мм. Процесс отверждения проводили при температуре 20-23 °С в течении 14 суток.

Для оценки влияния состава нефти на эффективность гидрофилизирующего действия исследуемых веществ в лабораторных условиях проведены испытания по отмыву нефтяной пленки с модифицированной поверхности водой, согласно методике, описанной в работе [14]. Для исследования выбраны нефти различных типов, имеющие различный компонентный состав – парафинистая смолистая

(ПС) нефть на примере нефти Елабужского месторождения, парафинистая высокосмолистая (ПВС) – на примере нефти Нурлатского месторождения, и высокопарафинистая высокосмолистая (ВПВС) на примере нефти Булатовского месторождения. Состав и физико-химические свойства нефтей приведены в табл. 2. Контрольный образец представлял собой металлическую пластину с эпоксидным покрытием без модификатора. Подготовленные образцы погружали в стакан с исследуемой нефтью, выдерживали 30 мин. при температуре 18 - 23 °С, после чего их вынимали и давали стечь излишкам нефти. Затем испытуемые и контрольный образцы с налипшей нефтью опускали в стакан с водой и определяли площадь отмыва нефтяной пленки через определенные промежутки времени.

Табл. 2. Физико-химические свойства и состав нефтей

Показатели	Нефть		
	парафинистая смолистая	парафинистая высокосмолистая	Высокопарафинистая высокосмолистая
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,902-0,907	0,928 - 0,936	0,943-0,950
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм <sup>2</sup> /сек	81,4-83,8	411,9 - 644,4	810,3-890,6
Содержание в нефти:			
парафинов, %	3,8-4,2	4,0-4,2	8,0-9,3
смоля, %	9,5-10,0	34,3-35,7	31,3-32,8
асфальтенов, %	2,9-3,9	7,3-7,5	7,2-9,0

Отмыв пленки с исследуемых образцов протекает за счет увеличения гидрофильности поверхности с учетом разницы плотностей нефти и воды. Пленка постепенно утончается, и при достижении некоторой критической толщины происходит разрыв ее сплошности и отмыв продолжается участками. Поверхность образцов с эпоксидным покрытием без модификатора обладает малой полярностью пленка нефти прочно удерживается на ней. Введение синтезированных полиаммониевых соединений способствует увеличению гидрофильности полученных поверхностей полимерных покрытий. В связи с этим, отмыв нефти водой происходит более интенсивно и с большей эффективностью (рис. 1 а, б).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о высокой активности исследуемых веществ в качестве гидрофилизаторов эпоксидного полимера. Установлено, что оптимальной для всех веществ концентрацией является 0,5 % масс.

Динамика отмыва пленки парафинистой смолистой нефти с исследуемых образцов приведен на рис. 2. Данные о влиянии структуры полиаммониевых соединений на площадь отмыва нефтяной пленки водой для различных типов нефтей представлены в табл. 3.

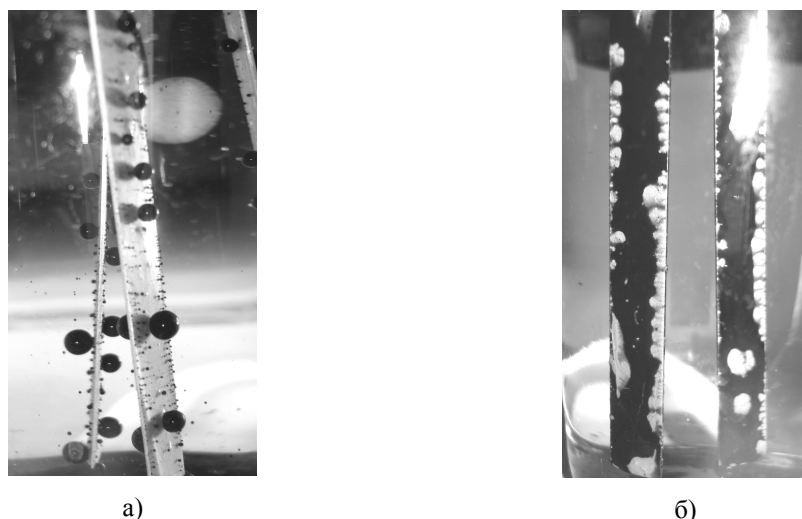


Рис. 1. Отмыв нефтяной пленки с поверхности:  
а) модифицированного образца, б) образца без модификатора

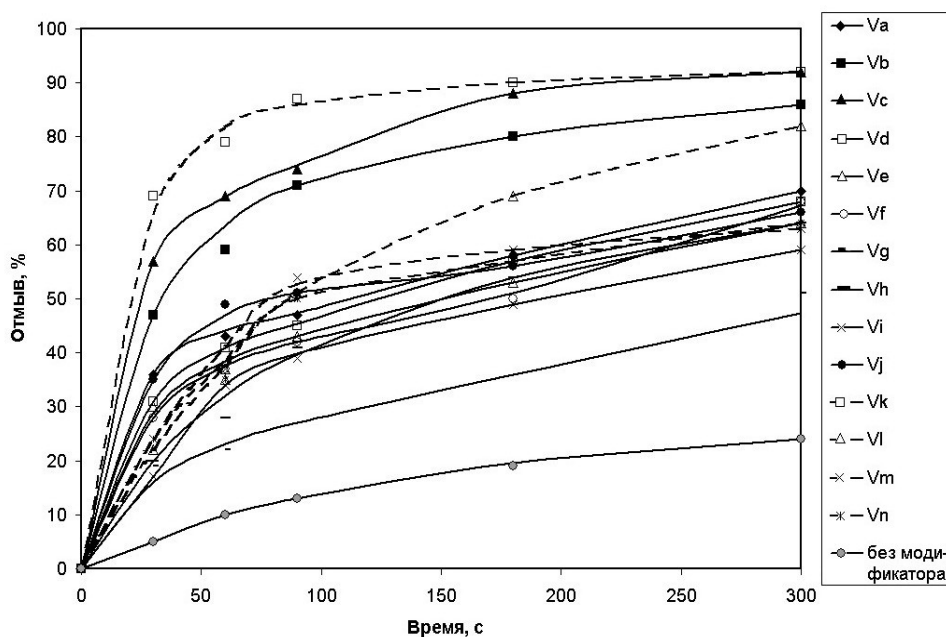


Рис. 2. Динамика отмыва нефтяной пленки с исследуемых образцов для парафинистой смолистой нефти

В ряду полиаммониевых соединений с ароматическими аммонийными центрами (Vk-Vn) (они показаны пунктирными линиями) наиболее эффективным является вещество Vk с пиридиниевым аммонийным центром, показавшее наилучший результат отмыва нефтяной пленки (от 75 до 90 % в зависимости от типа нефти) (рис. 1).

Среди полиаммониевых соединений с алифатическими аммонийными центрами (Va, Vd-Vj) как с короткими, так и длинными углеводородными радикала-

ми эффективность отмыва изменяется в интервале от 35 до 70 %. Однако при включении в гидрофобный углеводородный радикал при аммонийном центре полярного гетероатома (Vb, Vc) эффективность отмыва нефтяной пленки возрастает и находится на уровне 68 - 90 %. Контрольный образец (жирная сплошная линия) показывает самую минимальную результативность. Полученные зависимости можно объяснить, оценив гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) молекул вещества (в данной статье значения ГЛБ приведены для аммонийного центра), определяемый действием полярной и неполярной частей молекулы ПАВ.

Чем больше значение ГЛБ, тем более значителен вклад полярных групп. При анализе зависимости эффективности площади отмыва нефтяной пленки от ГЛБ аммонийного центра, видно, что с увеличением величины ГЛБ отмыв пленки происходит более эффективно (рис. 3 а, б). Установлено влияние компонентного состава нефти на динамику отмыва нефтяной пленки водой. Наиболее быстро и полно глобулирование и скатывание нефти происходит для парафинистой смолистой нефти, которая содержит меньше всего полярных смолисто-асфальтеновых компонентов.

Табл. 3. Площади отмыва (%) нефтяной пленки с исследуемого образца в зависимости от типа нефти

№	парафинистая высокосмолистая					высокопарафинистая высокосмолистая				
	время, с					время, с				
	30	60	90	180	300	30	60	90	180	300
Va	30	36	43	51	62	26	32	35	45	<b>54</b>
Vb	47	59	71	80	86	40	50	60	71	<b>81</b>
Vc	57	69	74	88	92	45	55	60	72	<b>80</b>
Vd	31	41	45	57	68	30	35	43	53	<b>64</b>
Ve	30	35	43	53	64	31	34	38	47	<b>55</b>
Vf	28	37	42	50	68	26	33	43	53	<b>61</b>
Vg	19	22	27	36	51	17	21	24	33	<b>47</b>
Vh	20	28	41	54	64	18	24	37	50	<b>56</b>
Vi	17	34	39	49	59	16	31	37	45	<b>53</b>
Vj	35	49	51	56	66	35	47	50	54	<b>62</b>
Vk	69	79	87	90	92	55	75	85	87	<b>90</b>
Vl	22	37	51	69	82	15	30	39	62	<b>76</b>
Vm	24	37	54	59	63	9	18	30	35	<b>42</b>
Vn	24	35	50	57	64	8	21	29	38	<b>45</b>
без модиф.	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>13</b>	<b>19</b>	<b>24</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>9</b>	<b>10</b>

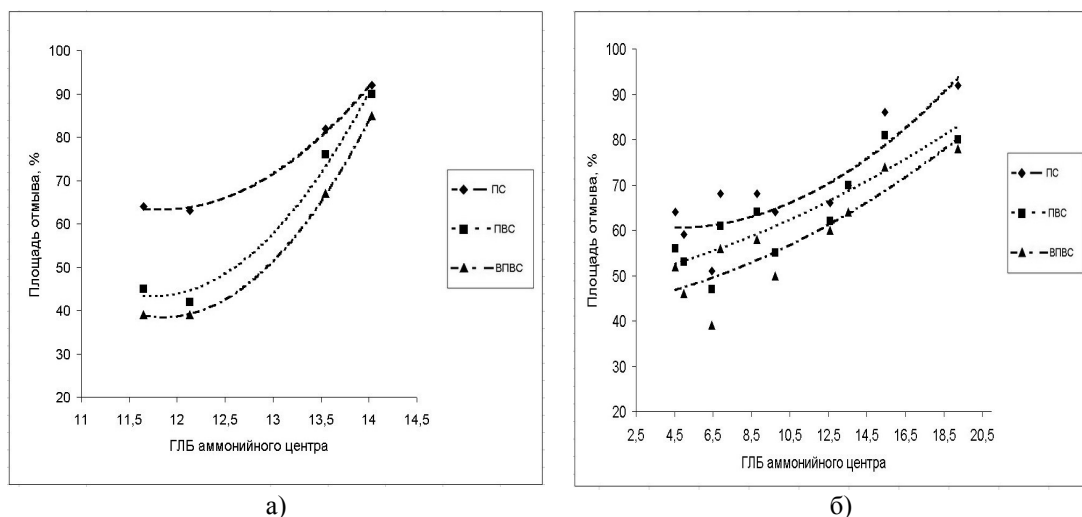


Рис. 3. Зависимости площади отмыва пленки из нефтей различного состава (за 300 с) от ГЛБ аммонийного центра полиаммониевых соединений для веществ с: а) ароматическим; б) алифатическим аммонийным центром

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что синтезированные полиаммониевые соединения при введении их в эпоксидный полимер обладают способностью гидрофилизировать его поверхность. Наиболее эффективными являются полиаммониевые соединения с высоким значением ГЛБ аммонийного центра. Эти вещества могут быть рекомендованы для создания гидрофильных эпоксидных покрытий нефтепромыслового оборудования, с целью предупреждения отложения асфальто-смолисто-парфиновых веществ.

### Литература

1. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: Физматлит, 2002. 336 с.
2. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 350 с.
3. Bardal E. Corrosion and protection. 11th Ed. London: Springer-Verlag, 2004. P.315.
4. Forsgren A. Corrosion control through organic coatings. Boca Raton: CRC Press, 2006. P. 154.
5. Khanna A.S. High-performance organic coatings. USA: CRC Press, 2008. P. 441.
6. Глущенко В.Н., Силин М.А., Пташко О.А., Денисова А.В. Нефтепромысловая химия: осложнение в системе пласт-скважина-УППН: учеб. Пособие. М.: Макс Пресс, 2008. 328 с.
7. Масютина Е.У. Внутренние полимерные покрытия труб нефтяного сортамента // Промышленная окраска. 2009. № 2. С. 32-34.

8. Pascault J-P., Willams R.J. Epoxy polymers: new materials and innovations. Weinheim: WILEY-VCH, 2010. P. 367.
9. Lutz J.T., Grossman Jr. R. Polymer modifiers and additives. N.Y.: Marcel Dekker, 2001. P. 510.
10. Такахаси Г. Пленки из полимеров. Л.: Химия, 1971. 98 с.
11. Гриневич В.И., Максимов А.И. Применение низкотемпературной плазмы в химии. М.: Наука, 1981. 135 с.
12. Олифиренко А.С., Novak I., Розова Е.Ю., Сапрыкина Н. Н., Митилинос А.Г., Ельяшевич Г.К. Гидрофилизация пористых полиэтиленовых пленок холодной плазмой разного типа // Высокомолекулярные соединения. 2009. №7. С. 1233-1242.
13. Цивилев Р.П. Поверхностные явления: метод. указания к самостоятельной работе студентов по коллоидной химии. Ухта: УГТУ, 2007. 29 с.
14. Пат. 2318800 РФ, МПК<sup>7</sup> C07C 217/50. Пента{[поли(этиленокси)карбо-нилметил]гетерилониевые}производные трифенолов и способ их получения, способ гидрофилизации эпоксидных полимеров, металлическое изделие, футерованное этим полимером и способ предотвращения осаждения из нефти асфальто-смолисто-парафиновых отложений. № 2006126306/04. заявл. 19.07.2006, опубл. 10.03.2008 // Бюл. 2008. № 7. С. 2.

**FUNCTIONALLY-SUBSTITUTED POLYAMMONIUM COMPOUNDS  
CONTAINING OXYGEN GROUPS – WATER WETTING AGENTS  
OF EPOXY POLYMERS**

P.S. Fakhretdinov, L.E. Foss, B.Ya. Margulis, G.V. Romanov

*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry  
of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia  
e-mail: fakhretd@iopc.ru*

**Abstract.** *On the basis of oxyethylic nonylphenol-formaldehyde resin the synthesis of new functionally substituted quaternary ammonium compounds containing polar groups in hydrophobic tails have been carried out. The water-wetting properties of compounds in epoxy polymer were found. By washing oil film from modified epoxy surfaces the efficiency of hydrophilisation ability and tendency to paraffin deposition of under study substances was evaluated.*

**Keywords:** *quaternary polyammonium compounds, modification, water-wetting agents, epoxy polymers, washing oil film*

**References**

1. Semenova I.V., Florianovich G.M., Khoroshilov A.V. Korroziya i zashchita ot korrozii. Corrosion and corrosion protection. Moscow: Fizmatlit, 2002. 336 p.
2. Rozenfel'd I.L. Ingibitory korrozii. (Corrosion Inhibitors). Moscow: Khimiya, 1977. 350 ps.
3. Bardal E. Corrosion and protection. 11th Ed. London: Springer-Verlag, 2004. P. 315.
4. Forsgren A. Corrosion control through organic coatings. Boca Raton: CRC Press, 2006. P. 154.
5. Khanna A.S. High-performance organic coatings. USA: CRC Press, 2008. P. 441.
6. Glushchenko V.N., Silin M.A., Ptashko O.A., Denisova A.V. Neftepromyslovaya khimiya: oslozhenie v sisteme plast-skvazhina-UPPN: ucheb. Posobie (Oil-field chemistry: a complication the system "reservoir-well-UPPN": Textbook). Moscow: Maks Press, 2008. 328 p.
7. Masyutina E.U. Vnutrennie polimernye pokrytiya trub neftyanogo sortamenta (Internal polymer coating for pipes of petroleum assortment), *Promyshlennaya ok-raska*, 2009, Issue 2, pp. 32-34.
8. Pascault J-P., Willams R.J. Epoxy polymers: new materials and innovations. Weinheim: WILEY-VCH, 2010. P. 367.
9. Lutz J.T., Grossman Jr. R. Polymer modifiers and additives. N.Y.: Marcel Dekker, 2001. P. 510.
10. Takakhasi G. Plenki iz polimerov (Polymer films). Leningrad: Khimiya, 1971. 98 p.

11. Grinevich V.I., Maksimov A.I. *Primenenie nizkotemperaturnoi plazmy v khimii* (Application of low-temperature plasma in chemistry). Moscow: Nauka, 1981. 135 p.
12. Olifirenko A.S., Novak I., Rozova E.Yu., Saprykina N. N., Mitilineos A.G., El'yashevich G.K. *Gidrofilizatsiya poristykh polietilenovykh plenok kholodnoi plazmoi raznogo tipa* (Hydrophilization the porous polyethylene films with use different types of cold plasma), *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, 2009, Issue 7, pp. 1233-1242.
13. Tsivilev R.P. *Poverkhnostnye yavleniya: metod. ukazaniya k samostoyatel'noi rabote studentov po kolloidnoi khimii* (Surface effects: guidelines for self-study on colloid chemistry). Ukhta: UGTU, 2007. 29 p.
14. Patent 2318800 of Russian Federation. Penta- {[poly-(ethyleneoxy)carbonyl-methyl]-heterylonium}-derivatives of triphenols and method for their preparing, method for hydrophilization of epoxy polymers, metallic article fettled by this polymer and method for prevention of precipitation of asphalt-resinous-paraffin deposits from petroleum. Publ. 10.03.2008.