

УДК 661.719.2:665.12:621.892

Г.С. Поп, **О.І. Сафронов**, **Ю.С. Бодачівський**, **Л.В. Железний**

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ЕКОБЕЗПЕЧНИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ОЛІЙНО-ФОСФАТИДНІЙ ОСНОВІ

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, м. Київ

Хімічною трансформацією олій і фосфатидів синтезовано низку поверхнево-активних алкілоламідів, склад і структура яких встановлені спектральними і колоїдно-хімічними методами. Доведено, що розчини синтезованих речовин в нафтовій оліві характеризуються покращеними адгезійними і антикорозійними властивостями, відповідають підвищеним еколого-економічним вимогам сьогодення та можуть використовуватися для створення композицій консерваційних олив, пластичних мастил, захисних технологічних систем для сільськогосподарської техніки, магістральних трубопроводів, нафтопромислового і нафтопереробного обладнання, в хімічній, нафтохімічній та нафтогазовидобувній галузях. Вуглеводневі розчини продуктів конденсації оксиетильованим етилендіаміном ріпакової олії та фосфатидного концентрату від її очищення володіють емульгувальними та стабілізуючими властивостями в технологічних інвертних системах, призначених для інтенсифікації видобутку корисних копалин і капітального ремонту нафтових і газових свердловин. Найбільш сприятливий за сировинними ресурсами і технологічною ефективністю продукт трансформації фосфатидів виявився здатним покращувати трибологічні, антиокислювальні та захисні властивості різних класів мастильних матеріалів. Його рекомендовано в якості активного додатку до різних типів олив, а також до антифрикційних мастил, призначених для змащування підшипників кочення, ковзання та інших вузлів тертя промислового обладнання, що експлуатуються в широкому температурному інтервалі в умовах високих навантажень та агресивних середовищ.

Ключові слова: олії, фосфатиди, синтез, поверхнево-активні речовини, мастильні матеріали.

Вступ

Україна є одним з найбільших виробників–експортерів металів і металовиробів. Втрати їх від корозії складають мільярди тон і в промислово розвинених країнах сягають 4% національного доходу. У 30–70% випадків передчасно руйнуються металоконструкції, виходять з ладу обладнання, комунікації і транспортні засоби, що часто супроводжується техногенними аваріями і катастрофами. В цьому сенсі занепокоєння викликає техніка і знаряддя сільськогосподарського призначення, переважна частина яких використовується сезонно або періодично (комбайни, сівалки, лемеші, культиватори та інші змінні агрегати). В разі простоювання і неправильного зберігання амортизація їх не тільки не припиняється, а й прискорюється внаслідок дії атмосферного повітря, води та наявних в них

газів – кисню, оксидів карбону, нітрогену і сульфору, різних електролітів, сірководню, хлороводню, карбонатної та інших кислот і лугів і посилення мікробіологічних процесів.

Не менш важлива проблема боротьби з корозією є і в хімічній, нафтохімічній та нафтогазовидобувній галузях. Тут строки слугування резервуарів і обладнання та зв'язані з ними екологічні негаразди залежать, перш за все, від агресивності технологічних систем і пластових флюїдів. Наприклад, на свердловинах з підвищеним вмістом у вуглеводневій продукції вуглекислоти і сірководню та водо-нафтового фактора корозійний вплив різко підвищується. Вода і розчинені в ній корозійно-активні гази спричиняють утворення на металі оксидів і глибоких уражень. Саме локальні корозійні ураження найбільш небезпечні в роботі нафтопромисло-

вого і нафтопереробного обладнання.

Для захисту металів від корозії широко використовують поверхнево-активні речовини (ПАР) – алкіл-, арил- і алкілоламіни, алкіл- і арилсульфонати, алкіларилсульфаміди, алкеніл-сукциніміди і алкенілангідриди, алкілфеноли, алкілсаліцилати, алкілнітросполуки, дисульфід молібдену тощо [1,2]. Це доволі токсичні й екологічно небезпечні речовини із захисною здатністю, що суттєво поступається зарубіжним аналогам [3]. Процес одержання ефективних оливорозчинних інгібіторів корозії (ОІК), їх хімічний склад і будова є власністю фірм і не розголошується. Тому синтез і встановлення властивостей ОІК на основі відновлювальної вітчизняної сировини з характеристиками, що відповідають підвищеним еколого-економічним вимогам є актуальним, практично важливим і нагальним завданням сьогодення.

Експериментальна частина

Вихідні матеріали та їх характеристика

В роботі використано ріпакову олію (РО), за ДСТУ 46.072:2003 – в'язка рідина жовтуватого кольору з кислотним числом – 1,2 мг КОН/г, вмістом води – 0,20%, густиною – 910 кг/м³, динамічною в'язкістю – 89 мм²/с за 20⁰С, температурою спалаху – 330⁰С і температурою застигання – мінус 8⁰С та фосфатидний концентрат (ФК) від очищення ріпакової олії виробництва Запорізького масложирового комбінату, за ДСТУ 4526:2006 – коричнева мастилоподібна маса із суміші фосфатидів – 55,4%, олії – 42,6%, етеронерозчинних речовин – 1,4% та залишкової вологості – 0,6%.

Жирнокислотний склад їх, визначений хроматографічно за ГОСТ 30418-96 «Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава», у поєднанні з хімічним функціональним аналізом кислотних і естерних чисел, виявився для РО і ФК, відповідно, таким, мас.ч., %: пальмітинова C_{16:0} – 5,4 і 3,7, стеаринова C_{18:0} – 2,0 і 2,4, олеїнова C_{18:1} – 56,8 і 22,5, лінолева C_{18:2} – 24,1 і 26,1, ліноленова C_{18:3} – 9,8 і 4,8, ейкозенова C_{20:1} – 1,7 і 3,5, ерукова C_{22:1} – 0,2 і 3,7.

Вимірювання поверхневого натягу (σ) дифільних речовин виконували методом Вільгельмі – зважуванням платинової пластинки. Перед кожним новим виміром пластинку відмивали від адсорбованих ПАР спиртом. Побудову графіків здійснювали з урахуванням можливої адсорбції. Міцелоутворення РО і ФК у вуглеводневих розчинах вивчали методом діелектричної спектроскопії на автоматизованому приладі Frequency

Response Analyzer (Solarton 1260).

Синтез на основі ріпакової олії та фосфатидів ОІК

Для розширення асортименту вітчизняних інгібіторів корозії та підвищення корозійної стійкості виробів з чорних металів в жорстких умовах тривалого впливу сольового туману та водних середовищ з підвищеною мінералізацією чи кислотністю, ми запропонували використати продукти хімічної трансформації РО і ФК цієї олії [4,5].

Амідування вищих жирних кислот РО і ФК N,N'-біс(оксіетил)етилендіаміном (оксіетильований етилендіамін або ОЕД) виконували взаємодією розрахункових кількостей реагентів в атмосфері азоту за мольного співвідношення РО:ОЕД=1:(2,5÷3,0) чи ФК:ОЕД=1:(2,0÷2,2) за температури 110–185⁰С і постійного перемішування, за методикою [4]. Реакційну суміш витримували за цієї температури впродовж 4 год. Перебіг реакції визначали потенціометричним титруванням за зміною концентрації аміну і контролювали вимірюванням σ на межі дизельне паливо – вода. Встановлено, що симбатне зменшення амінного числа і σ з одночасним лінійним зростанням електростабільності емульсій вказує на перебіг основної реакції з утворенням поверхнево-активних алкілоламідів



Співвідношення вихідних реагентів, виходи, кислотні числа та деякі фізичні властивості синтезованих ПАР зведені у табл. 1, з якої видно, що і продукти конденсації олії, названі нами олеодін, і продукти трансформації ФК – фосфолідін, – однорідні мастилоподібні речовини з температурою текучості 47–53⁰С і кольором від коричневого до темно-коричневого зі специфічним запахом.

Основна маса продуктів добре розчинна у вуглеводнях і їх технічних сумішах і хлорорганічних розчинниках, частково диспергується у воді. При нагріванні гідрофільні складові – гліцерин та ацилгліцерини – дорозчиняються в основній масі ПАР. При охолодженні у розведених розчинах моноацилгліцерини виділяються у вигляді пухких білих пластівців, а за наявності невеликої кількості води надають системі крихкого желеподібного стану.

Методи досліджень

Консерваційні оливи одержували введенням розрахункової кількості олеодіну або фосфолідіну в попередньо підігріту до 60–70⁰С інду-

Таблиця 1

Умови синтезу, вихід та властивості одержаних ПАР

№ прикладу	Вихідні реагенти, моль			Назва продукту	Вихід та умови синтезу продукту			Властивості ПАР			
	РО	ФК	ОЕД		Вихід, мас. %	Температура, °С	Тривалість, год	Консистенція	Колір	К.ч., мг КОН/г	Густина, кг/м ³
1	1	–	2,5	Олеодін-2,5	94,4	110–125	4,0	Твердий	Коричневий	13,90	980
2	1	–	3,0	Олеодін-3,0	98,1	110–125	4,0	Твердий	Коричневий	7,66	973
3	–	1	2,0	Фосфолідін-2,0	78,6	165–185	4,0	Масило-подібний	Темно-коричневий	16,44	991
4	–	1	2,2	Фосфолідін-2,2	79,2	165–185	4,0	Масило-подібний	Темно-коричневий	5,30	984

стріальну оливу И-20А з в'язкістю 15–40 мм²/с (ГОСТ 20799-88). Суміш перемішували при зазначеній температурі впродовж 1 год і одержували рідину коричневого кольору з кінематичною в'язкістю за 50°C 26–45 мм²/с. При розчиненні олеодіну (для усунення каламуті) додавали 5–7% олеїнової кислоти (ГОСТ 7580-91). Ступінь розбавлення визначали конкретними умовами застосування захисних композицій, зокрема, агресивністю середовища та тривалістю терміну захисту.

Випробування ефективності синтезованих ПАР і консерваційних олив виконували у приладі з автоматичним підтриманням сталої температури та рівня вологості, що відповідав вимогам ГОСТ 9.308-85. Після оброблення сталевих пластинок (Ст.10), зануренням у оливу И-20А чи відповідні розчини ПАР, їх витримували у камері з підвищеною відносною вологістю (95–100%) (ГОСТ 9.054-78, метод 1) за температури 80°C, або у камері сольового туману (ГОСТ 9.054-78, метод 3), чи пластинок зі сталі 08КП в електроліті до появи перших ознак корозії (год) (ГОСТ 9.054-78, метод 4), а також пластинок із Ст.3 у насичених розчинах сірководню ([H₂S] – 400 мг/дм³) (ГОСТ 9.054-78, метод 2) чи вуглекислоти ([CO₂] – 1200 мг/дм³).

Адгезію оливи И-20А та розчинів у ній ПАР оцінювали на спеціально сконструйованому приладі [6], що ґрунтується на руйнуванні зв'язків між металом і оливою чи розчином ПАР (масилом) під дією відцентрової сили. Фігурні сталеві пластини з нанесеним спеціальним шаблоном фіксованим шаром ПАР-інгібітору встановлювали разом із захисними щитами у гнізда робочого диску, поміщали в термостатовану камеру, задавали необхідну температуру, швидкість

обертання диска і тривалість експерименту. Після випробувань пластини зважували. За різницею маси визначали залишкову кількість мастила і товщину шару. Величину відцентрової сили, що дорівнює силі адгезійного зчеплення, розраховували за формулою $F = mR\omega^2$.

Результати досліджень та їх обговорення

Наявність у молекулах фосфоліпідів об'ємної гідрофільної частини, утвореної полярними залишками фосфорної кислоти і амінів, сприяє їх диспергуванню у воді, тоді як гідрофобні аліфатичні ланцюги вищих карбонових кислот надають їм спорідненості до органічних розчинників. Поєднання об'ємних біполярних фрагментів в одній молекулі приводить до концентрації фосфатидів на межі поділу фаз і самоорганізації їх у рідиннокристалічні мезофази в об'ємі розчинів [7].

Дослідження з розчинів ФК на межі поділу з повітрям продемонстрували, як і очікувалося, зниження з зі збільшенням концентрації ПАР. Область концентрації, за якої досягається гранична адсорбція ліпідів ($\Gamma_{\infty} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/м²), відповідає критичній концентрації міцелоутворення (ККМ). Розрахована за формулою $S_0 = 1/(\Gamma_{\infty} \cdot N_A)$ (де N_A – число Авогадро) площа, що припадає на одну молекулу ФК, склала $S_0 = 1,0 \cdot 10^{-19}$ м².

Після досягнення Γ_{∞} процес ущільнення молекул фосфатидів уповільнюється, на що вказує зниження діелектричної проникності адсорбційного шару. Водночас посилюється асоціація молекул і за $C_{\text{ФК}} > 6,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, внаслідок самоорганізації і гідратації, молекули фосфатидів трансформуються у більш складні структури, зокрема, з утворенням ламелярної мезофази L_{α} .

На відміну від структурованих водних роз-

чинів, у вуглеводнях молекули фосфатидів знаходяться у вигляді істинних розчинів чи асоціатів різних форм та розмірів з полярним ядром, в якому ліофільні групи розміщуються у центрі молекул фосфатидів. За цих умов визначальний вплив на поверхневу активність фосфатидів відіграє вологість та присутність інших гідрофільних домішок, які беруть участь у внутрішньомолекулярній, міжмолекулярній і міжміцелярній сольобілізації. Вода і домішки проникають у ядро міцели та його оболонку, змінюючи форму, характер та енергію зв'язків всередині і між міцелами, через утворення з ними водневих зв'язків. Яскравим свідченням цьому є зміна міжфазового натягу на межі поділу олія/вода. Так, у неочищеної олії за температури 40°C становить 15,5 мН/м, гідратованої – 21,0 мН/м, нейтралізованої лугом – 26,5 мН/м, а за максимального вилучення супутніх речовин шляхом ретельного очищення і дезодорації – 34,5 мН/м. Саме через наявність у складі ФК майже 43% залишкової олії молекули фосфатидів у складі адсорбційно-сольватного шару не здатні утворювати щільний шар на поверхні розділу фаз і знаходяться здебільшого під кутом чи горизонтально, тобто, ФК на поверхні металу утворює рідинно-розтягнену плівку, яка не тільки не захищає її від дії вологи, а й певною мірою сприяє її сорбції. Інтенсивність смуги 1608 cm^{-1} в ІЧ-спектрі, яка відповідає за зв'язування води, в присутності ФК дуже слабка і не змінюється при її додатковому введенні в систему, тобто вода залишається не зв'язаною і, коалесцюючи, відділяється у вигляді окремих острівців. Отже, гідрофобні молекули фосфатидів і тригліцеридів з поверхневим натягом на межі поділу з повітрям 35 мН/м не зв'язують і навіть не екранують глобули води. Утворюючи міцні внутрішньомолекулярні зв'язки вони слабо взаємодіють з поверхнею металів і не захищають її від корозії. Пластини зі сталі, оброблені розчинами ФК в оліві, вже через 1 год вкриваються плямами іржі, а мідні пластини стають червоно-коричневими, що є бракувальною ознакою, згідно з ГОСТ 9.080.

Спроби композиційного усунення наведених недоліків шляхом введення функціональних присадок не дали бажаних результатів. Підвищення поверхневої активності формуванням змішаних адсорбційних шарів ПАР з високою сольобілізаційною ємністю щодо води вдалося досягти лише хімічною трансформацією ліпідів оксиетильованим етилендіаміном.

Наведені нами у табл. 1 амідоаміни кислот РО (олеодін) і ФК (фосфолідін) являють собою

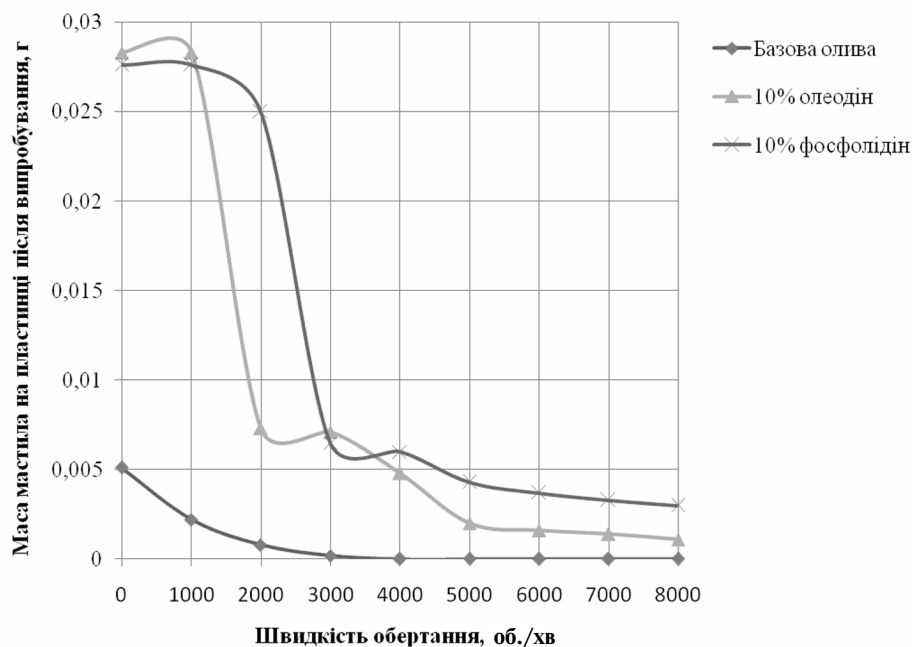
складну суміш амідоамінів, естерів і гліцерину [4,5]. Маючи у своєму складі довгі вуглеводневі ланцюги (R) вони розчиняються у олівному середовищі, а завдяки гідрофільним ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, $\text{C}(\text{O})\text{N}$, OPOH , HO)-групам, концентруючись на міжфазовій поверхні, забезпечують взаємодію, а відтак, і захист металевих поверхонь від корозії. Активна основа синтезованих ПАР, поруч з високою водовідштовхуючою і сольобілізуючою здатністю, характеризується, як видно з рисунка, підвищеною адгезією до сталених поверхонь, що дозволяє досягти захисту від корозії вже за невеликої концентрації інгібітору.

Через відсутність у базової оливи внутрішнього структурного каркаса майже повне (залишкова маса оливи складає менше 1 мг) відривання її від металеві пластина за методом [6] відбувається вже за величини відцентрової сили $4,95 \cdot 10^{-4}$ Н (крива 1). Водночас за введення в оливу олеодіну чи фосфолідіну (криві 2 і 3) маса адгезійно зв'язаної оливи на пластині складає 2–5 мг навіть за підвищення відцентрової сили на два порядки. Це вказує на формування на сталеній поверхні захисного шару, в якому молекули ПАР (олеодіну, фосфолідіну) своїми полярними групами зв'язуються з металом, просочують іржу і припиняють під нею корозійний процес. Витісняючи залишкову вологу з поверхні металу, гідрофобні вуглеводневі ланцюги створюють захисний бар'єр як для дифузії іонів заліза від поверхні металу, так і для проникнення кородуючого агента і води до його поверхні.

Яскравим підтвердженням справедливості цих міркувань є їх захисні характеристики в жорстких умовах з підвищеною вологістю, мінералізацією чи кислотністю середовища, які наведені в табл. 2.

Як видно з наведених результатів, всі розроблені розчини ПАР в оліві И-20А є, власне, консерваційними оливами, оскільки в досліджуваному інтервалі концентрацій вони забезпечують високу адгезію і витримують випробування на корозію сталі різних марок в порівняно жорстких умовах випробувань.

Співставлення захисних властивостей відомих антикорозійних присадок [8–10] (зразки 12–14) з синтезованими ПАР засвідчують (табл. 2), що вони суттєво поступаються. Якщо фосфолідіни (зразки 7–11) високо ефективні у всіх середовищах, то продукт конденсації борної кислоти і ріпакової олії з діетаноламіном (ДЕА) за мольного співвідношення реагентів, відповідно 1:1:3 [8] (зразок 12), придатний для захисту металів від корозії у водонафтових середовищах,



Залежність залишкової маси базової оливи И-20А та 10%-ових розчинів у ній олеодіну і фосфолідину на сталевій пластині від швидкості обертання робочого диска

Таблиця 2

Склад і антикорозійні властивості ПАР

№ зразка	Склад ПАР		Поява ознак корозії, год		Поверхня сталі уражена корозією через 30 діб, %		
	Назва ПАР чи співвідношення реагентів	Концентрація ПАР в оливі, мас. %	За підвищеної вологості (Ст.10, 80°C)	В електроліті (сталь 08КП)	В сольовому тумані (Ст.10)	Ст.3 у розчині 0,05 М НСІ [CO ₂] – 1,2 мг/дм ³	Ст.3 у розчині 0,05 М НСІ [H ₂ S] – 0,4 мг/дм ³
1	Олеодін-2,5	5	>720	298	20,0	13,1	1,2
2		7	> 20	310	15,2	9,6	1,1
3		15	>720	346	2,3	7,3	0,6
4		20	>720	355	0	0	0
5		25	>720	360	0	0	0
6	Олеодін-3,0	20	>720	350	1,8	0	0
7	Фосфолідин-2,0	10	>720	330	4,6	2,3	0,2
8		15	>720	356	2	0,4	0
9		20	>720	450	0	0	0
10		25	>720	460	0	0	0
11	Фосфолідин-2,2	20	>720	490	0	0	0
12	H ₃ BO ₃ :олія:ДЕА – 1:1:3	10	–	–	79,1	61,3	3,8
13	H ₃ BO ₃ :олія:МЕА – 1:1:4	20	–	–	60,4	68,8	4,2
14	Комплекс ВЖК РО з алкіддіаміном фракції С ₈₋₂₀	20	–	–	80,7	31,6	6,1
15	Жир катіонактивний Р-1	20	>720	300	8,3	13,1	1,2

які містять сірководень, але через нерозчинність активної основи в мінеральних оливах не є ефективним при захисті металів від атмосферної корозії та в сольовому тумані.

Аналогічний ОІК на базі моноетаноламіну (MEA) зі співвідношенням реагентів 1:1:4, розчинений у низькозастигаючій мінеральній оливі [9] (зразок 13), як і комплекс кислот фракції C_{8-20} РО з алкїлдіаміном [10] (зразок 14), також проявляють антикорозійні властивості у сірководневному середовищі, проте мають недостатні захисні властивості щодо металів в атмосфері з підвищеною вологістю, сольовому тумані, у водних розчинах електролітів і підкисленому хлоридною кислотою насиченому розчині CO_2 за порівняно високих концентрацій активної основи інгібітору – 10–20%.

Найбільш ефективним серед відомих ОІК виявився зразок 15, який за хімічною будовою є найближчим аналогом олеодіну [11]. Жир катіонактивний Р-1 (фірма «Барва», м. Івано-Франківськ) – суміш продуктів переамідування РО оксиетильованим кубовим залишком від виробництва етилендіаміну: ((N-2-гідроксиетил)-N-(5-гідрокси-3-азапентил)-амід кислот (олеїнової, лінолевої, ліноленової, ерукової, пальмітинової, стеаринової), (8-гідроксиетил-3,6-діоктиловий естер кислот (олеїнової, лінолевої, ліноленової, ерукової, пальмітинової, стеаринової), піперазину та гліцерину [12–14]. Разом з тим, він ефективний лише за концентрацій в оливі ≥ 20 мас. %.

З аналізу даних табл. 2 випливає, що розроблені нами ОІК є значно ефективнішими ніж відомі, а саме:

У сольовому тумані та вуглекислотному середовищі впродовж 30 діб площа поверхні пластинок зі Ст.10, захищених відомими інгібіторами корозії, прокородувало, відповідно 60–80% та 69–32%, тоді як з використанням розроблених інгібіторів корозія практично відсутня;

В камері сольового туману та в підкислених розчинах CO_2 і H_2S поверхня сталі, після нанесення розроблених ПАР з концентрацією олеодіну (фосфолідину) 20–25% (зразки 4–6, 9–11) залишаються чистими, а в концентраційному інтервалі 5–15% (зразки 1–3 та 7–8) ураження поверхні суттєво менше у порівнянні з відомими інгібіторами корозії (зразки 12–14);

Зменшення концентрації фосфолідину з 25% до 10% (порівн. зразки 7 та 11) для розробленого інгібітору при збереженні високих захисних властивостей, разом з використанням в якості

вихідної сировини його активної основи доступного і дешевого побічного продукту від очищення олій, суттєво покращує техніко-економічні показники його застосування.

Високі захисні властивості фосфолідину, на нашу думку, зв'язані з формуванням на поверхні металу щільних плівок за участю поверхнево-активних амідоамінів та їх хелатних комплексів з гліцеролфосфатидами, що складають основу цієї присадки. Ймовірно, комплекси сформовані таким чином, що корозійноактивні гідрофільні ОН-групи знаходяться у внутрішній дисперсній фазі й таким чином ізольовані від контакту з металевою поверхнею. За концентрації ОІК 20–25% (зразки 4, 9, 10) захисні властивості залишаються високими і подальше збільшення їх концентрації недоцільне.

Хімічною трансформацією фосфатидилгліцеридів оксиетильованим етилендіаміном вдалося суттєво підвищити і трибохімічні властивості синтезованих продуктів при підвищенні їх антиокислювальних і захисних властивостей. Найефективніший серед них фосфолідин суміщається з мінеральними матеріалами і за жорстких умов тертя відповідає сучасним вимогам до комплексних присадок. Це дало підстави рекомендувати фосфолідин до розроблення антифрикційних мастил, призначених для змащування вузлів тертя металургійного обладнання, що експлуатуються в інтервалі від мінус 30°C до 150°C в умовах високих навантажень та можливого впливу агресивних середовищ.

Перспективним є використання біоПАР-інгібіторів корозії і як емульгаторів-стабілізаторів дисперсних систем в процесі виробництва як засобів тимчасового захисту металічного обладнання від корозії, так і мастильно-холодильних рідин та інвертних емульсій і мікроемульсій для захисту обладнання і трубопроводів в нафтогазовій, нафтохімічній і хімічній промисловості, а також технологічних рідин для різноманітних процесів інтенсифікації і підвищення видобутку вуглеводневої сировини та капітального ремонту свердловин [13,14]. Це безпосередньо впливає з хімічної будови синтезованих речовин.

Висока адсорбційна здатність аміноамідів на міжфазовій поверхні забезпечує ефективне диспергування й подальшу стабілізацію крапель дисперсної фази, що чітко відображається у створених зворотних емульсійних композиціях з високою солюбілізаційною ємністю. Екранування крапель водної фази досягається вже за концентрації 0,3–0,5 (об. %), яка є вищою за ККМ₁,

проте ущільнення захисного шару навколо крапельок води і стабілізація емульсійної системи настає за вмісту ПАР 1–2 об.%. З підвищенням концентрації ПАР від 0,5 до 2,0%, за сталого співвідношення фаз вода/олія 60/40%, властивості емульсійних систем змінюються: в'язкість від 0,14 до 0,22 Па·с, статичне напруження зсуву в діапазоні 3,9–5,2 дПа, густина – 932–934 кг/м³, електростабільність – 115–350 В, а стійкість у часі від 10 діб до 6 міс. Отримані результати добре узгоджуються з мікроструктурою емульсій. З підвищенням вмісту ПАР зменшення диспергованих крапельок води від 25 мкм до 5 мкм, безперечно вказує на покращення структурних характеристик системи. Висока емульгуюча здатність (до 80 об.% H₂O) за концентрації аміноамідів 2%, на нашу думку, є результатом не стільки солюбілізації води у внутрішній частині міцели, скільки зв'язування її через систему водневих зв'язків у проміжному гідрофільно-ліпофільному шарі.

Стійкість мікроемульсійних систем забезпечується значно вищою концентрацією аміноамідів, які утворюють ліофільні системи й сприяють самочинному диспергуванню водної фази. Наприклад, як показано нами раніше [15], самовільна солюбілізація води (6–10 М/М ПАР) у трикомпонентній системі ПАР/гептан/вода перебігає за концентрації аміноамідів >12,42% (0,3 М), поступово зростаючи з підвищенням їх концентрації.

Висновки

1. Хімічною трансформацією олій і фосфатидів оксиетильованим етилендіаміном синтезовано низку поверхнево-активних речовин. Встановлено, що симбатне зменшення аміноного числа і поверхневого натягу на межі поділу з повітрям з одночасним лінійним зростанням електростабільності емульсій вказує на перебіг основної реакції з утворенням поверхнево-активних алкілоламідів, склад і структура яких доведені спектральними і колоїдно-хімічними методами.

2. Встановлено, що алкілоламіди своїми полярними групами зв'язуються з поверхнею металу, а гідрофобні вуглеводневі ланцюги, витісняючи залишкову вологу, створюють захисний бар'єр як для дифузії іонів заліза з поверхні металу, так і для проникнення кородуючого агента і води до його поверхні.

3. Доведено, що розчини олеодіну (фосфолідину) в індустріальній оливі И-20А мають покращені адгезійні й антикорозійні властивості,

відповідають підвищеним еколого-економічним вимогам зьогодення та можуть використовуватися для створення консерваційних оливок, захисних технологічних систем для сільськогосподарської техніки, магістральних трубопроводів, нафтопромислового і нафтопереробного обладнання в хімічній, нафтохімічній та нафтогазовидобувній галузях.

4. Встановлено, що вуглеводневі розчини олеодіну (фосфолідину) характеризуються емульгуювальними та стабілізуючими властивостями і можуть використовуватися для приготування технологічних інвертних систем для інтенсифікації видобутку вуглеводневої сировини і капітального ремонту свердловин.

5. Як найбільш сприятливий за сировинними ресурсами і технологічною ефективністю, фосфолідін рекомендовано в якості присадки до антифрикційних мастил, призначених для змащування підшипників кочення або ковзання, а також інших вузлів тертя промислового обладнання, що експлуатуються в умовах високих температур, навантажень та агресивних середовищ.

6. Розроблені технічні умови ТУ У 24.6-03563790-004:2016 "Присадка до нафтопродуктів Фосфолідін" і ТР 03563790-104:2016 "Тимчасовий технологічний регламент на виробництво присадки Фосфолідін", які схвалені і рекомендовані до використання в процесі дослідного виробництва композиційних мастильних матеріалів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шехтер Ю.Н., Крейн С.Э., Тетерина Л.Н. Маслорастворимые поверхностно-активные вещества. – М.: Химия, 1978. – 302 с.
2. Оливорозчинні інгібітори корозії та консерваційні оливи на їх основі / Процишин В.Т., Євтушенко В.В., Микитенко В.С., Жермаков О.М. // Нафтова і газова промисловість. – 2003. – № 3. – С.63-64.
3. Nehls E., Haberdar T. Additive systems for biodegradable greases: according to European Ecolabel // ELGI Eurogreases. – 2009. – No. 2. – P.11-18.
4. Поп Г.С., Біленька В.І. Синтез і властивості продуктів переамідування ріпакової олії дигідроксіетилендіаміном // Вопр. хімії и хім. технології. – 2012. – № 5. – С.64-68.
5. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Железний Л.В. Трансформація тригліцеридів і фосфатидів олій амінами: синтез, властивості, застосування // Катализ и нефтехимия. – 2012. – № 21. – С.104-109.

6. Мележик О.А., Венгер І.О., Железний Л.В. Вплив дисперсної фази та дисперсійного середовища на адгезійні властивості мастил // Проблеми хімотології: Матеріали IV Міжнародної наук.-технічної конф. – Одеса: Астропрінт. – 2012. – С.123-124.

7. Самоорганізація аміноамідів кислот ріпакової олії / Поп Г.С., Рациборська А.А., Біленька В.І. та ін. // Вопр. хімії та хім. технологи. – 2012. – № 5. – С.69-73.

8. Пат. №2207402 С1 RU, МПК С23F 11/14. Ингибитор коррозии металлов в водно-нефтесероводородсодержащих средах / Селезнев А.Г., Крянев Д.Ю., Лазарев В.А. и др. – Заявл. 16.01.2002. Оpubл. 27.06.2003.

9. Пат. № 2346082 С1 RU, МПК(2006) С 23F 11/14. Ингибитор коррозии металлов/ Гайдар С.М., Лазарев В.А. – Заявл.06.06.2007. Оpubл. 10.02.2009. Бюл. № 4.

10. Аббасов В.М., Самедов А.М., Гусейнова Н.М. Создание новых катионных ПАВ и исследование их в качестве бактерицидов-ингибиторов коррозии // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – 2001. – № 4 (7). – С.6–10.

11. Склад і будова продуктів трансамідування ріпакової олії оксигетильованим етилендіаміном / Поп Г.С., Біленька В.І., Броварець В.С., Железний Л.В. // Вісник Чернівецького нац. ун-ту. – 2012. – № 553. – С.55-60.

12. Романчук В.В., Топільницький П.І. Захисні властивості інгібіторів корозії у різних технологічних процесах // Хімія, технологія речовин та їх застосування. Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2011. – № 700.– С.469-473.

13. Романчук В.В., Топільницький П.І., Денисюк А.М. Захист обладнання ПАТ «Укртатнафта» від корозії // Нафтова і газова промисловість. – 2011. – № 2. – С.46-49.

14. Романчук В.В. Антикорозійний захист нафтозаводського обладнання нітроген- та оксигенвмісними інгібіторами: Автореф. дис...канд. тех. наук: 05.17.07 / Львівська політехніка. – Львів, 2013. – 21 с.

15. Поп Г.С., Біленька В.І., Бодачівська Л.Ю. Емульсії та мікроемульсії, стабілізовані олехімічними поверхнево-активними речовинами // Катализ и нефтехимия. – 2012. – № 21. – С.95-103.

Надійшла до редакції 04.11.2017

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ECO-FRIENDLY SURFACTANTS BASED ON VEGETABLE OILS AND PHOSPHATIDES

G.S. Pop, O.I. Safronov, I.S. Bodachivskyi, L.V. Zheleznyi
Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

A number of surface-active alkylolamides are synthesized by the chemical transformation of oils and phosphatides, the composition and structure of them were established by spectral and colloidal-chemical methods. It is shown that the solutions of synthesized substances in petroleum oil are characterized by improved adhesion and anticorrosive properties. These solutions meet the high ecological and economic current requirements and can be used to create the compositions of conservative oils, greases, protective technological systems in agricultural machinery, main pipelines, oilfield and oil refining equipment as well as in chemical, petrochemical, oil and gas producing industries. Hydrocarbon solutions of the products resulted from the condensation of ethoxylated ethylene diamine with rapeseed oil and phosphate concentrate formed in its purification show emulsifying and stabilizing properties in invert technological systems designed to intensify mining and overhaul of oil and gas wells. It is stated that the most acceptable product of phosphatides transformation (with respect to the availability of raw materials and technological efficiency) is able to improve the tribological, antioxidant and protective properties of various grades of lubricants. It is recommended as an active addition to various types of oils as well as to antifriction greases designed to lubricate rolling bearings, slides and other friction units of industrial equipment, which are operated in a wide temperature range under high load conditions and in aggressive environments.

Keywords: vegetable oil; phosphatide; synthesis; surface-active substance; lubricant.

REFERENCES

1. Shekhter Yu.N., Krein S.E., Teterina L.N., Maslorastvorimye poverkhnostno-aktivnye veshchestva [Oil-soluble surfactants]. Khimiya, Moscow, 1978. 302 p. (in Russian).
2. Protsyshyn V.T., Yevtushenko V.V., Mykytenko V.S., Zhermakov O.M. Olyvorozchynni ingibitory korozii ta konservatsiini olyvy na i'kh osnovi [Oil-soluble corrosion inhibitors and preservative oils based on them]. *Naftova i Gazova Promyslovist'*, 2003. vol. 3, pp. 63-64. (in Ukrainian).
3. Nehls E., Haberder T. Additive systems for biodegradable greases: according to European Ecolabel. *ELGI Eurogreases*, 2009, no. 2, pp. 11-18.
4. Pop G.S., Bilen'ka V.I. Syntez i vlastyvoli produktiv pereamiduvann'ya ripakovoii olii dygidroksietyletylendiaminom [Synthesis and properties of the products of rapeseed oil reamidation by dihydroxyethyl ethylene diamine]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2012, no. 6, pp. 64-68. (in Ukrainian).
5. Pop G.S., Bodachivska L.Yu., Zheleznyi L.V. Transformatsiya tryglitserydiv i fosfatydiv olii aminamy: syntez, vlastyvoli, zastosuvannya [Transformation of triglycerides and phosphatids of oils by amines: synthesis, properties and application]. *Catalysis and Petrochemistry*, 2012, vol. 21, pp. 104-109. (in Ukrainian).

6. Melezhyk O.A., Venger I.O., Zheleznyi L.V., Vplyv dyspersnoi fazy ta dyspersiinogo seredovishcha na adgeziini vlastyvoli mastyl [Effect of disperse phase and dispersion medium on adhesion properties of greases]. *Proceedings of the VI International Scientific and Technical Conference «Problems of Chemotology»*. Ukraine, Rybache (Crimea), 2012, pp. 123-124. (in Ukrainian).

7. Pop G.S., Ratsybors'ka A.A., Bilen'ka V.I., Bodachivska L.Yu. Samoorganizatsiya aminoamidiv kyslot ripakovoii olii [Self-organization of amino acids of rapeseed oil]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2012, no. 5, pp. 69-73. (in Ukrainian).

8. Seleznev A.G., Kryanev D.Yu., Lazarev V.A., *Ingibitor korrozii metallov v vodno-nefteserovodorodsoderzhashchikh sredakh* [Corrosion inhibitor of metals in water-oil-hydrogen sulfide-containing media]. Patent RU, no. 2207402 C1, 2003. (in Russian).

9. Gaidar S.M., Lazarev V.A., *Ingibitor korrozii metallov* [Corrosion inhibitor of metals]. Patent RU, no. 2207402 C1, 2009. (in Russian).

10. Abbasov V.M., Samedov A.M., Guseinova N.M. Sozdanie novykh kationnykh PAV i issledovanie ikh v kachestve bakteritsidov-ingibitorov korrozii [Creation of new cationic surfactants and their investigation as bactericides-inhibitors of corrosion]. *Protsessy Neftekhimii i Neftepererabotki*, 2001, vol. 4, no. 7, pp. 6-10. (in Russian).

11. Pop G.S., Bilen'ka V.I., Brovarets' V.S., Zheleznyi L.V. Sklad i budova produktiv transamiduvann'ya ripakovoii olii oksyetyl'ovanym etylendiaminom [Composition and structure of transamidation products of rapeseed oil by oxyethylated ethylene diamine]. *Visnyk Chernivets'kogo Natsional'nogo Universytetu*, 2012, vol. 553, pp. 55-60. (in Ukrainian).

12. Romanchuk V.V., Topil'nyts'kyi P.I. Zakhysni vlastyvoli ingibitoriv korozii u riznykh tekhnologichnykh protsesakh [Protective properties of corrosion inhibitors in various technological processes]. *Khimiya, Tekhnologiya Rechovyn ta ikh Zastosuvann'ya. Visnyk NU «L'vivs'ka Politekhnik»*, 2011, vol. 700, pp. 469-473. (in Ukrainian).

13. Romanchuk V.V., Topil'nyts'kyi P.I., Denysyuk A.M. Zakhyst obladnannya PAT «Ukratnafta» vid korozii [Protection of equipment of «Ukratnafta» corporation against corrosion]. *Naftova i Gazova Promyslovis't'*, 2011, vol. 2, pp. 46-49. (in Ukrainian).

14. Romanchuk V.V., *Antykoroziiyni zakhyst naftozavods'kogo obladnann'ya nitrogen- ta oksygenvmisnymi ingibitoramy* [Anticorrosive protection of refinery equipment with nitrogen and oxygen-containing inhibitors]: thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences, Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2013. (in Ukrainian).

15. Pop G.S., Bodachivska L.Yu., Zheleznyi L.V. Emul'siyyi ta mikroemul'siyyi, stabilizovani oleokhimichnymi poverkhnevo-aktyvnymi rehovynamy [Emulsions and microemulsions stabilized by oleochemical surfactants]. *Catalysis and Petrochemistry*, 2012, vol. 21, pp. 104-109. (in Ukrainian).