

KİMYA

УДК 547.566.1+547.462

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СООЛИГОМЕРОВ 4-МЕТИЛ-2-ПРОПЕНИЛФЕНОЛА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Н.В.АЗИМОВА, М.Р.БАЙРАМОВ, М.А.АГАЕВА,

О.Н.ДЖАВАДОВА, И.Г.МАМЕДОВ

*Бакинский Государственный Университет**bsu.nmrlab@mail.ru*

Проведена радикальная соолигомеризация 4-метил-2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом в массе. Изучено влияние различных факторов на свободно-радикальную соолигомеризацию и найдены оптимальные условия, обеспечивающие достаточно высокие выходы: температура 80°C, соотношение мономеров 1:1, продолжительность процесса 5 часов, количество инициатора 1%. Структуры синтезированных соолигомеров подтверждены методами ЯМР-спектроскопии. Синтезированные соолигомеры модифицированы алифатическими (диэтиламин) и циклическими аминами (морфолин, пиперидин), изучены противокоррозионные свойства этих соединений. Установлено, что наилучшие результаты проявляют соолигомеры модифицированные диэтиламином, так при концентрации 150 мг/л степень защиты составляет 94%.

Ключевые слова: пропенилфенол, малеиновый ангидрид, соолигомеризация, амины, коррозия

Ингибиторная защита металлов от коррозионного разрушения в агрессивных средах является одной из экономически и экологически обоснованных способов увеличения сроков их службы [1-3]. Поэтому, учитывая актуальность проблемы ингибирования коррозионных процессов с помощью специальных химических веществ, были изучены ингибирующие свойства некоторых азотсодержащих производных двойных соолигомеров алкенилфенолов с малеиновым ангидридом, выявлены закономерности влияния их структуры и состава на защитный эффект. Модифицированные аминами соолигомеры исследованы в качестве ингибиторов коррозии в водно-солевых системах.

Наличие в структурах соолигомеров алкенилфенолов с малеиновым ангидридом реакционноспособных фрагментов (ангидридного кольца, ОН-группы, ароматического кольца) могут служить основой для разработки водо- и маслорастворимых продуктов, могущих найти применение

в качестве ингибиторов коррозии, биоцидов и др.

Известно, что большинство применяемых в нефтяной промышленности ингибиторов, предназначенных для защиты трубопроводов системы сбора и транспортировки нефти и влажного сероводородсодержащего нефтяного газа, являются азотсодержащими ПАВ дифильной структуры [4, 5].

С целью синтеза новых водорастворимых производных двойных сополимеров алкенилфенолов с малеиновым ангидридом были исследованы их реакции с различными алифатическими и циклическими аминами.

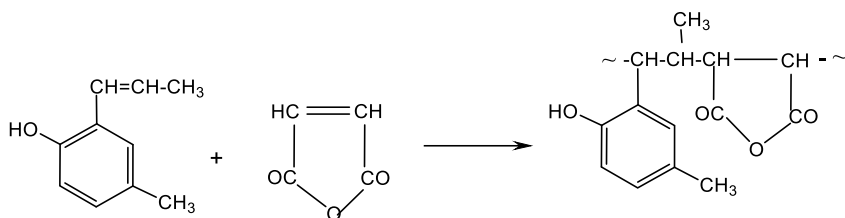
В данной статье авторами приводятся результаты исследований реакций сополимеризации 4-метил-2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом, а также химической модификации полученных сополимеров, их реакциями с алифатическими и циклическими аминами, изучение противокоррозионных свойств последних.

Экспериментальная часть: Двойные сополимеры 4-метил-2-пропенил фенола с малеиновым ангидридом были синтезированы по методике, разработанной авторами ранее [6, 7]. Реакция проводилась в массе в запаянных ампулах при температуре 80⁰С в присутствии низкотемпературного инициатора- динитрила азоизомасляной кислоты (ДИНИЗ), однако предварительно оба сомономера растворялись в растворителе (ацетоне) с последующей откачкой растворителя и создания условий вакуума.

Состав образца Сталь-3: (0.14-0.22% С, 0.05-0.17% Si, 0.4-0.65% Mn, 0.3% Ni, 0.3%, Cu, 0.3% Cr, 0.08% As, 0.05% S и 0,04% P, а остальная часть Fe). Образец зачищается наждачной бумагой со шлифом 1200, промывается бидистиллированной водой, ацетоном и высушивается. Размеры образца стали равны 2.39 см × 1.89 см × 0.37 см. Все измерения проводились на аналитических весах с точностью 0,0001 г.

Обсуждение результатов: В условиях сополимеризации 4-метил-2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом, как и следовало ожидать, в основном образуются сополимерные соединения, высокомолекулярные не образуются, что можно объяснить ингибирующим влиянием фенольного гидроксила на рост цепей. Полученные данные подтверждают предварительно проведенные нами исследования реакций двойной сополимеризации, т.е. соотношение мономеров в исходной смеси не играет существенного влияния в образовании продуктов.

Схему реакции сополимеризации можно представить следующим образом:



Синтезированные соолигомеры представляют собой твердые вещества белого цвета, хорошо растворимые в кислородсодержащих растворителях (ацетоне, диоксане).

Была проведена серия опытов двойной соолигомеризации при температуре распада ДНИЗ-а (80°C) 4-метил-2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом, полученные данные приводятся в нижеследующей таблице 1:

Таблица 1

Зависимость влияния различных факторов на соолигомеризацию 4-метил-2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом

Количество инициатора	Продолжительность реакции, час	Соотношение мономеров	Выход соолигомера, %
1	0,5	1:1	24
1	0,5	1:2	21
1	0,5	1:3	22
1	0,5	2:1	23
1	0,5	3:1	19
1	1	1:1	36
1	1,5	1:1	45
1	3	1:1	66
1	3	1:2	57
1	3	1:3	58
1	3	2:1	62
1	3	3:1	60
1	5	1:1	80
1	5	1:2	78
1	5	1:3	77
1	5	2:1	74
1	5	3:1	75
1	7	1:1	80

Соотношение мономеров варировали в интервале 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, продолжительность реакции 0,5-7 часов при температуре соолигомеризации 80°C .

Как видно из результатов таблицы оптимальные условия реакции соолигомеризации: температура 80°C , соотношение мономеров 1:1, продолжительность процесса 5 часов, количество инициатора 1%.

Соолигомеры 4-метил-2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом

очищали осаждением их ацетоновых растворов в гептане, гексане. Далее осажденные сополимеры высушивали в вакуумном шкафу до постоянной массы.

Структура синтезированных сополимеров была подтверждена методами ЯМР-спектроскопии (рис 1).

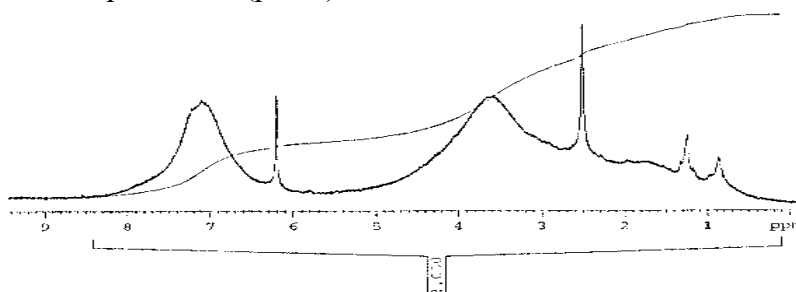
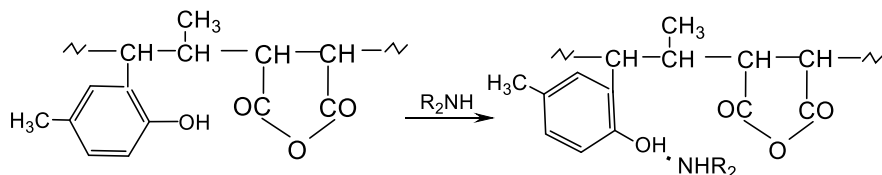


Рис. 1. ЯМР-спектр сополимеров МА с 4-метил-2-пропенилфенолом

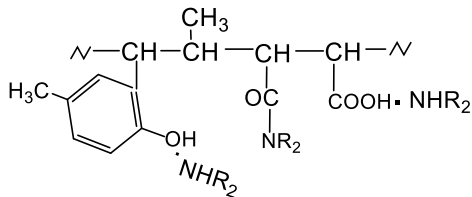
Данные ЯМР-спектроскопии сополимеров МА с 4-метил-2-пропенилфенолом ((ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 0.8-1.3 (CH_3), 1.8-2.2 (CH), 3.1-3.5 (CH), 6.5-8.1 (Ar)).

Синтезированные сополимеры обладают полифункциональными свойствами. С целью получения водорастворимых производных изучены реакции синтезированных сополимеров с алифатическими и циклическими аминами и выявлены основные маршруты образования конечных модифицированных сополимеров в зависимости от их соотношения и условий процесса. При температурах 0-5 $^{\circ}C$ и эквимольном соотношении сополимеров к взятому амину реакция протекает только по фенольному гидроксилу, а при их соотношении 1:(2-3) моль при 30-35 $^{\circ}C$ по фенольному гидроксилу и ангидриднему кольцу малеинового звена с образованием их производных, содержащих в структурах моноамидную группу и солевой фрагмент.

Было установлено, что при осуществлении реакций сополимеров с алифатическими аминами (например, с диэтиламином или диэтанолламином) при температуре 0-5 $^{\circ}C$ и их соотношении 1:1 моль реакция протекает по фенольному гидроксилу с образованием соответствующей соли.



Также установлено, что при осуществлении реакции сополимеров с алифатическим амином при температуре 35 $^{\circ}C$ и их соотношении 1:(2-3) моль происходит раскрытие ангидридного кольца и образование соли нижеследующей структуры:



Полученная соль соолигомера представляет собой порошкообразное вещество светло-желтого цвета, хорошо растворимое в воде. Образование соединения, содержащего солевой фрагмент, происходит за счет способности свободной электронной пары атома азота образовывать ковалентную связь с протоном ОН-группы.

Структуры полученных солей соолигомера были подтверждены данными ИК- и ЯМР-спектроскопии (рис. 2, 3).

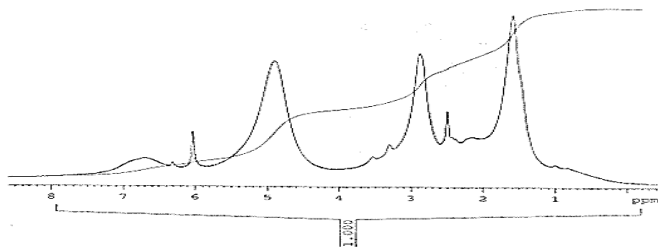


Рис. 2. ЯМР-спектры соли соолигомера 4-метил-2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом, модифицированных пиперидином:

^1H ЯМР-спектр (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 1.1-1.5 (CH_3), 1.5 -1.9 (CH и CH_2), 2-2.2 (CH_2), 2.8-3.2 (CH_2), 3.1-3.5 (CH), 6.6-7.3 (Ar).

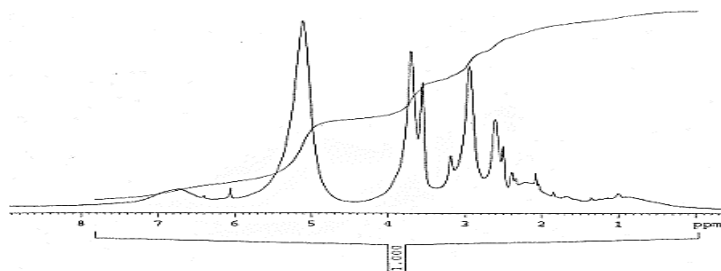


Рис. 3. ЯМР-спектр соолигомера 4-метил-2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом, модифицированных морфолином:

^1H ЯМР-спектр (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 0.8-1.4 (CH_3), 1.1 -1.5 (CH), 2-2.2 (CH_3 - группа), 2.7-3.1 (CH_2), 3.2-3.5 (CH), 3.5-4.1 (CH_2), 6.6-7.3 (Ar).

Параллельно были проведены испытания по изучению противокоррозионной стойкости соолигомеров 4-метил-2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом, модифицированных диэтиламином, пиперидином и морфолином. Полученные данные приводятся в таблице 2:

Таблица 2

**Результаты противокоррозионных испытаний соолигомеров
4-метил-2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом,
модифицированных аминами**

Испытанный образец	Концентрация, мг/л	3%-ный водный раствор NaCl		3%-ный водный раствор NaCl + октан (7:1)	
		Скорость коррозии, г/м ² час	Степень защиты, %	Скорость коррозии, г/м ² час	Степень защиты, %
Соолигомер, моди- фицированный диэтиламином	50	0,48	76	0,71	73
	100	0,3	85	0,50	81
	150	0,12	94	0,29	89
Соолигомер, модифи- цированный пипери- дином	50	0,66	67	0,95	64
	100	0,56	72	0,64	68
	150	0,3	85	0,53	80
Соолигомер, модифи- цированный морфолином	50	0,42	79	0,69	74
	100	0,28	86	0,50	81
	150	0,16	92	0,32	88
Без какой-либо до- бавки (контрольный)	-	2,0	-	2,65	-

Как видно из результатов испытаний, наилучшие результаты проявляют соолигомеры модифицированные диэтиламином, так при концентрации 150 мг/л степень защиты составляет 94%, а при переходе к циклическим аминами наилучший результат наблюдается у соолигомера модифицированного морфолином (степень защиты составляет 92%).

ЛИТЕРАТУРА

1. Новайзер Ф.М., Абдалла М., Эль-Моссалями Е.Х. Использование N, N-ди(полиоксиэтилен)-4-додециланилина в качестве ингибитора коррозии стали в растворах соляной кислоты // Химия и техн. топлив и масел, 2011, №6, с. 29-34
2. Хайдарова Г.Р. Ингибиторы коррозии для защиты нефтепромыслового оборудования // Современные проблемы науки и образования, 2014, № 6
3. Салех С., Аль-Джуадид, Ингибирование коррозии углеродистой стали 1018 в кислой среде с помощью этоксилированных жирных спиртов // Химия и техн. топлив и масел, 2011, №1, с.44-48
4. Шейн А.Б., Денисова А.В. Выбор эффективных ингибиторов коррозии для процессов кислотных обработок скважин // Защита металлов, 2006, т. 42, №5, с. 39-42
5. Кулиева И.М. Получение водорастворимых полимеров на основе тройных сополимеров аллиловых эфиров с малеиновым ангидридом и стиролом // Вестник Бакинского университета, серия Естественные науки, 2004, №3, с. 45-50
6. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Азимова Н.В. Получение соолигомеров 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом и исследование продуктов их превращений с аминами в качестве ингибиторов коррозии стали // Прикладная химия, 2014, т. 87, вып. 4, с. 463-467
7. Фарзалиев В.М., Байрамов М.Р., Агаева М.А. Радикальная соолигомеризация 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом // Makromolekullar kimyasının fundamental və tətbiqi problemləri konfransı, 2013, s. 118

4-METİL-2-PROPENİLFENOLUN MALEİN ANHİDRİDİ İLƏ SOOLİQOMERLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

**N.V.ƏZİMOVA, M.R.BAYRAMOV, M.A.AĞAYEVA,
O.N.CAVADOVA, İ.Q.MƏMMƏDOV**

XÜLASƏ

4-Metil-2-propenilfenolun malein anhidridi ilə radikal sooliqomerləşməsi kütlədə həyata keçirilmişdir. Müxtəlif faktorların sərbəst-radikal sooliqomerləşmə prosesinə təsiri öyrənilərək optimal şərait tapılmışdır: temperatur- 80°C; monomerlərin nisbəti- 1:1; prosesin aparılma müddəti- 5 saat; inisiatorun miqdarı- 1%. Sintez olunan sooliqomerlərin quruluşu NMR metodu ilə öyrənilmişdir. Sintez olunan sooliqomerlərin alifatik və tsiklik aminlərlə modifikasiyası aparılmış, eləcə də bu birləşmələrin korroziyaya qarşı xassələri tədqiq edilmişdir. Ən yaxşı korroziya inhibitoru xassəsinə dietilaminlə modifikasiya edilmiş sooliqomerin malik olması müəyyənləşdirilmişdir (150mq/l qatılıqda korroziyadan mühafizə effekti 94%).

Açar sözlər: propenilfenol, malein anhidridi, sooliqomer, amin, korroziya

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF CO-OLIGOMERS OF 4-METHYL-2-PROPENYLPHENOL WITH THE MALEİN ANHYDRIDE

**N.V.AZIMOVA, M.R.BAYRAMOV, M.A.AGAYEVA,
O.N.JAVADOVA, I.G.MAMEDOV**

SUMMARY

Co-oligomerization of 4-methyl-2-propenylphenol with the maleic anhydride in mass was carried out. Influences of different factors to the free-radical co-oligomerization processes were studied and optimal condition was found: temperature- 80°C; ratio of monomers- 1:1; processes time- 5 hour; amount of inisiator- 1%. Structure of synthesized co-oligomers investigated by the NMR method. Modification of obtained co-oligomers with an aliphatic and cyclic amines was carried out and their anticorrosion properties were studied. The best corrosion inhibitor properties was demonstrated modified co-oligomers with the diethylamine (protection effect 94% at 150 mg/l concentration).

Keywords: propenylphenol, maleic anhydride, co-oligomer, amine, corrosion