

## СТРУКТУРА В ВОДНОЙ СРЕДЕ ИНГИБИТОРА ЭМ-12, КОМПОНЕНТЫ КОТОРОГО НЕ ОБРАЗУЮТ С НЕЙ ИСТИННЫХ РАСТВОРОВ

В.И. Вигдорович<sup>1</sup>, Е.Д. Таныгина<sup>2</sup>, А.Ю. Таныгин<sup>1</sup>, А.И. Федотова<sup>3</sup>

*Кафедра «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ» (1); vits21@mail.ru;  
кафедра аналитической и неорганической химии,  
ГОУ ВПО «ТГУ им. Г.Р. Державина» (2);  
ОАО «НИИХимполимер», г. Тамбов (3)*

*Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым*

**Ключевые слова и фразы:** адсорбция; амиды; водный раствор; водородная связь; деструкция; имидазолины; ингибитор; межмолекулярное взаимодействие; мицеллы.

**Аннотация:** Показано, что компоненты ингибитора ЭМ-12 (имидазолины, амиды) образуют в хлоридном водном растворе (рН = 2...5) мицеллы, устойчивые во времени. Высказано предположение, что при адсорбции на металлической поверхности они частично или полностью разрушаются с образованием адсорбированного слоя ингибитора.

---

### Введение

Ингибиторы сероводородной, углекислотной и атмосферной коррозии, как правило, представлены органическими соединениями, плохо или практически нерастворимыми в водных средах. В частности, такими являются композиции на основе имидазолинов и амидов, *бис*-имидазолинов и диамидов [1–3]. Вместе с тем, подобные продукты характеризуются высокой защитной эффективностью, достигающей 95 % [1] и более, и близким к единице коэффициентом распределения Нернста между водным раствором NaCl (50 г/л) и *n*-гептаном. Подобное утверждение следует из экспериментальных данных, полученных для ингибиторов серии ЭМ посредством оценки аминных чисел (табл. 1). Состав ингибиторов приведен в [2].

Исследователями постулировалось, что наличие высокой защитной эффективности таких соединений обусловлено их переходом в водные растворы с образованием эмульсий типа масло в воде, что было экспериментально показано в работе [4] посредством использования жирорастворимых красителей. Однако, во-первых, это нуждается в подтверждении каким-либо независимым методом, а, во-вторых, важно выяснить, каковы размеры частиц дисперсной фазы в прямых эмульсиях или мицеллярных системах, типов рассмотренных в статье [5].

Исследование проведено методом динамического рассеяния света (фотонной корреляционной спектроскопии) с использованием коррелятора Photocor-FC.

Прибор предназначен для измерения временных корреляционных функций (рис. 1).

Таблица 1

**Коэффициенты распределения Нернста ингибиторов серии ЭМ  
в системе «водный раствор NaCl – *n*-гептан»**

| Исходная величина pH<br>водного раствора | Ингибитор |       |       |       |
|--|-----------|-------|-------|-------|
|  | ЭМ-12     | ЭМ-13 | ЭМ-14 | ЭМ-20 |
| Без подкисления                          | 1,25      | 1,22  | 0,79  | 2,27  |
| 2,0*                                     | 1,40      | 1,36  | 1,20  | 1,49  |
| 4,0*                                     | 1,25      | 1,16  | 1,49  | 1,49  |
| 6,0*                                     | 1,31      | 1,31  | 0,80  | 1,31  |

\* Подкисление HCl.

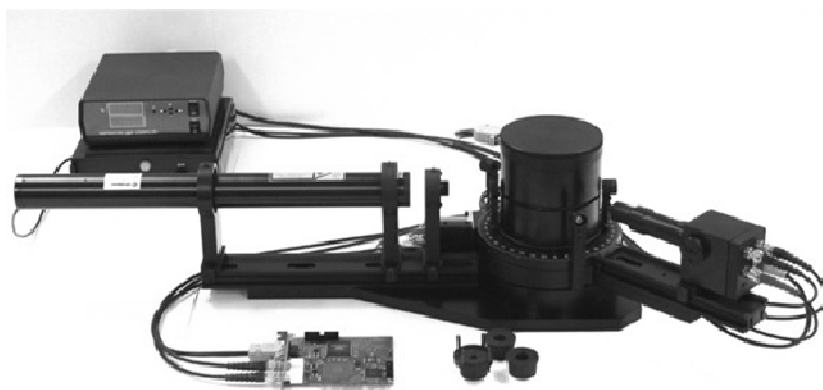


Рис. 1. Общий вид коррелятора Photocor-FC

Кросскорреляционная функция  $F_{12}$  двух сигналов  $I_1(t)$  и  $I_2(t)$  (например, интенсивности рассеяния света) описывает связь (подобие) двух сигналов во временной области и определяется следующим образом:

$$F_{12}(\tau) = \langle I_1(t) I_2(t + \tau) \rangle,$$

где  $\tau$  – время задержки. Угловые скобки означают усреднение по времени  $t$ .

Функция автокорреляции  $F_{11}$  описывает корреляцию между сигналом  $I_1(t)$  и задержанной версией этого же сигнала  $I_1(t + \tau)$ :

$$F_{11}(\tau) = \langle I_1(t) I_1(t + \tau) \rangle.$$

В соответствии с определением корреляционной функции алгоритм работы коррелятора включает в себя выполнение следующих операций:

- задержка сигнала  $I_1(t)$  на время  $\tau$ ;
- умножение сигнала  $I_1(t)$  на задержанную версию  $I_1(t + \tau)$ ;
- интегрирование произведения  $I_1(t) I_1(t + \tau)$ .

### Теория метода

При прохождении лазерного луча через исследуемую жидкость, содержащую взвешенные дисперсные частицы, часть света рассеивается на флуктуациях концентрации числа частиц, которые участвуют в броуновском движении, описываемом уравнением диффузии Эйнштейна–Стокса.

Из решения этого уравнения получается выражение, связывающее полуширину спектра рассеянного света  $\Gamma$  (или характерное время релаксации флуктуаций  $T_c$ ) с коэффициентом диффузии  $D$ ,

$$\Gamma = 1/T_c = Dq^2,$$

где  $q$  – модуль волнового вектора флуктуаций, на которых рассеивается свет.

Коэффициент диффузии  $D$  связан с гидродинамическим радиусом частиц  $R$  уравнением Эйнштейна–Стокса

$$D = kT/(6\pi\eta R),$$

где  $k$  – константа Больцмана;  $T$  – абсолютная температура, К;  $\eta$  – динамическая вязкость растворителя.

Нормированная автокорреляционная функция поля рассеянного света имеет вид

$$g_1(\tau) = \exp(-\Gamma\tau).$$

Нормированная автокорреляционная функция интенсивности светорассеяния (измеряемая величина) связана с автокорреляционной функцией поля уравнением Зигерта

$$g_2(\tau) = 1 + g_1^2(\tau) = 1 + \exp(-2\Gamma\tau),$$

где  $\tau$  имеет иное определение как характерное время релаксации флуктуации. Оно пропорционально размеру частиц.

Для полидисперсных систем (смесь частиц с различными размерами) автокорреляционную функцию рассеянного света можно записать в виде

$$g_1(\tau) = \int F(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma.$$

В приборе Photocor-FC рассеянный свет принимается фотоприемником (рис. 2). Сигнал с выхода фотоприемника обрабатывается цифровым коррелятором. Из полученной автокорреляционной функции компьютер вычисляет распределение дисперсных частиц по размерам или их средний параметр.

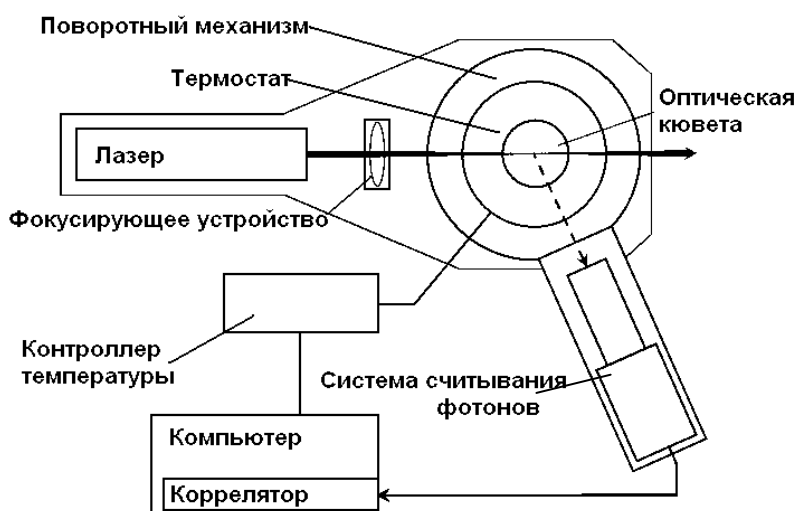
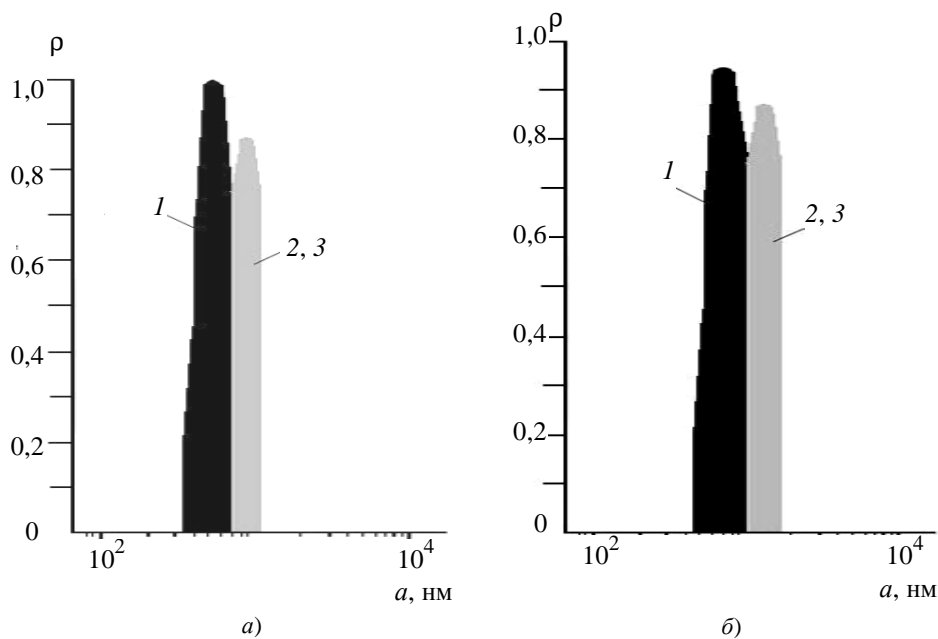


Рис. 2. Схема спектрометра динамического рассеяния света Photocor-FC





**Рис. 3. Гистограмма фракций мицеллярных образований в подкисленном водном хлоридном растворе в присутствии 200 мг/л ингибирующей композиции ЭМ-12:**  
*a* – рН = 2, комнатная температура; продолжительность выдержки раствора после введения ингибитора, ч: 1 – в начальный момент; 2 – 1 ч; 3 – 5 ч.;  $\rho$  – относительное количество частиц, условные единицы; *б* – рН = 5.

Если принять в первом приближении размер молекул имидазолинов и амидов (с учетом длины углеводородного радикала  $C_{11}H_{23}$ ) порядка 1 нм, состав дисперсных частиц можно представить в виде объединения 700–1000 молекул (линейная цепочка).

**Растворы с исходным рН = 4.** В этом случае при введении ингибитора (смеси соединений основного характера) рН исходного раствора увеличивается на ~1, то есть рН смещается в менее кислую область. Экспериментально наблюдаемая гистограмма практически не отличается от таковой в более кислой среде (рис. 3, б). Вновь в начальный период существования системы наблюдается фракция дисперсных частиц с поперечником  $a = 200 \dots 600$  нм.

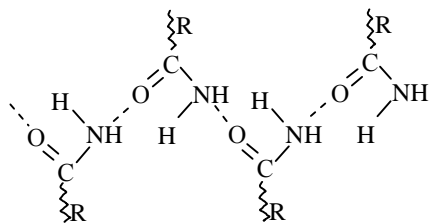
Увеличение времени от начала введения ингибитора в слабокислый хлоридный раствор сопровождается ростом агрегатов до размеров  $a = 600 \dots 1000$  нм.

Дальнейшая выдержка системы до 5 ч вообще не изменяет наблюдаемой картины (см. рис. 3,б).

Таким образом, изменение рН на  $\Delta pH = 3$  и выдержка до 5 ч никак не влияют на дисперсность системы, что указывает на ее кинетическую устойчивость. Ранее это было показано в [3, 4] при изучении влияния продолжительности эксперимента на ингибирующий эффект ЭМ-12.

Можно предположить, что дисперсные частицы представляют собой мицеллы с указанным выше числом агрегации молекул, входящих в состав ингибирующей композиции ЭМ-12. Ранее [5] была рассмотрена возможная структура таких мицелл на основе амидов (рис. 4).

Структура ассоциатов на базе имидазолинов или их совокупности с амидами более сложная, но, видимо, природа сил, ответственных за мицеллообразование, не изменяется.



**Рис. 4. Фрагмент мицелл на базе молекул амидов**  
(пунктир – водородные связи)

Они, вероятно, представлены водородными связями за счет электроотрицательных атомов кислорода и азота (амиды) или только вторых (имидазолины) и электроположительного водорода. Кроме того, существенную роль играет Ван-дер-Ваальсово (межмолекулярное) взаимодействие. Вместе с тем, и те, и другие связи – слабые, а сами мицеллы энергетически неустойчивы, что принципиально важно для проявления ингибирующих свойств ЭМ-12.

Дело в том, что не ясно, какие именно частицы обуславливают защитный эффект:

- 1) сами мицеллы, достигающие поверхности защищаемого металла и адсорбирующиеся на ней;
- 2) отдельные молекулы веществ, входящие в состав ингибирующей композиции.

Наиболее вероятен второй эффект. Он обусловлен тем, что под влиянием выделяющейся теплоты адсорбции первоначально адсорбирующихся мицелл происходит разрыв слабых межмолекулярных связей. Деструкция мицелл приводит к высвобождению молекул, которые, в свою очередь, адсорбируются на металлической поверхности, распределяясь по ней в результате латеральной диффузии.

Возможно, разрушение адсорбированных мицелл происходит не полностью. Это сопровождается отщеплением молекул, связи которых с агрегатом наиболее слабы (Ван-дер-Ваальсово взаимодействие). Тогда защитное действие обусловлено как адсорбированными мицеллами существенно меньших размеров, так и отдельными молекулами амидов и особенно имидазолинов. Возможно, его оказывают оба типа образований.

Таким образом, нерастворимые в воде органические вещества первоначально переходят в водную фазу в виде сравнительно грубодисперсных частиц, а затем полностью или частично адсорбируются на поверхности металла, выступая в роли эффективного ингибитора [3, 4].

#### *Список литературы*

1. Вигдорович, В.И. Присадки серии ЭМ как бактерициды и ингибиторы сероводородной коррозии стали / В.И. Вигдорович, А.И. Федотова, М.Н. Есина // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 3. – С. 35–41.
2. Ингибиторы сероводородной коррозии серии ЭМ. Ч. I. Методы синтеза / В.И. Вигдорович [и др.] // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 6. – С. 44–46.
3. Вигдорович, В.И. Ингибиторы сероводородной коррозии серии ЭМ. Ч. II. Защитная эффективность / В.И. Вигдорович, А.И. Федотова, К.О. Стрельникова // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 7. – С. 43–47.
4. Таныгина, Е.Д. Полифункциональные свойства производных полиэтиленполиамина и диметилгидразина как маслорастворимых ингибиторов коррозии металлов : дис. ... канд. хим. наук : 05.17.03 : защищена 30.06.2000 : утв. 12.10.2000 / Таныгина Елена Дмитриевна. – Тамбов, 2000. – 182 с.
5. Вигдорович, В.И. Эффективность амидов высших карбоновых кислот в качестве загустителя масел и маслорастворимой антикоррозионной присадки / В.И. Вигдорович, Н.В. Сафронова, Н.В. Шель // Защита металлов. – 1996. – Т. 32, № 1. – С. 56–60.

## EM-12 Inhibitor Structure in Water Environment without Forming True Solutions

V.I. Vigdorovich<sup>1</sup>, E.D. Tanygina<sup>2</sup>, A.Yu. Tanygin<sup>1</sup>, A.I. Fedotova<sup>3</sup>

*Department "Chemistry", TSTU (1); vits21@mail.ru;  
Department of Analytical and Non-Organic Chemistry,  
Tambov State University named after G.R. Derzhavin (2);  
Research Institute "Khimpolimer" (3)*

**Key words and phrases:** adsorption; amide; destruction; hydrogen link; imidazoline; inhibitor; intermolecular relationship; micellae; water solution.

**Abstract:** It is shown that components of EM-12 inhibitor (imidazolines, amides) form stable micelles in chloride aqueous solution (pH = 2...5). It is supposed that micelles crumble partially or totally on metal surface and form the absorber layer of inhibitor.

---

### Struktur im Wassermedium des EM-12 Inhibitors, dessen Komponente die echten Lösungen mit ihm nicht bilden

**Zusammenfassung:** Es ist gezeigt, daß die Komponente des EM-12 Inhibitors (Imidazoline, Amide) in der Chloridwasserlösung (pH = 2...5) die in der Zeit dauerhaften Mizellen bilden. Es ist die Vermutung geäußert, daß sie bei der Adsorbierung auf der Metalloberfläche teilweise oder völlig mit der Bildung der Adsorbierungsschicht des Inhibitors zerstört werden.

---

### Structure dans le milieu de l'eau de l'inhibiteur EM-12 dont les composants ne forment pas avec elle des solutions véritables

**Résumé:** Est montré que les composants de l'inhibiteur EM-12 (imidazolines, amides) forment dans une solution aqueuse chlorure (pH = 2...5) des micelles stables dans le temps. Est fait une supposition que lors de l'absorption sur une surface métallique ces micelles se détruisent complètement ou partiellement avec la formation d'une couche absorbante de l'inhibiteur.

---

**Авторы:** *Вигдорович Владимир Ильич* – доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РФ, руководитель секции «Химия наноматериалов» кафедры «Химия» ГОУ ВПО «ТГТУ»; *Таньгина Елена Дмитриевна* – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической и неорганической химии ГОУ ВПО «ТГУ им. Г.Р. Державина»; *Таньгин Алексей Юрьевич* – аспирант кафедры «Химия» ГОУ ВПО «ТГТУ»; *Федотова Алла Ивановна* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ОАО «НИИхимполимер», г. Тамбов.

**Рецензент:** *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химическая инженерия» ГОУ ВПО «ТГТУ».