

ЗАВИСИМОСТЬ НЕФТЕСОБИРАЮЩЕЙ И НЕФТЕДИСПЕРГИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПАВ ОТ ПРИРОДЫ ГОЛОВНОЙ ГРУППЫ ЕГО АЛКИЛЬНОГО ФРАГМЕНТА

© Ш. М. Насибова¹, Р. А. Рагимов^{1,2,3}, Г. А. Ахмедова^{1,*}, А. З. Абилова¹

¹ Институт нефтехимических процессов им. академика Ю. Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджана,

AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, д. 30

² Бакинский инженерный университет,
AZ 0101, г. Баку, ул. Гасана Алиева, д. 120

³ Университет Хазар,
AZ 1096, г. Баку, ул. Месхети, д. 41

* E-mail: ahmadovagulnara@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 августа 2023 г.

После доработки 29 декабря 2023 г.

Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

Проведен синтез ионно-жидкостных поверхностно-активных веществ (ИЖ-ПАВ) на основе 1-бромдодекана и этаноламинов (2-диметил- и 2-диэтиламиноэтанола) в эквимолярном соотношении для выявления зависимости между изменением строения алкильного фрагмента и их нефтесобирающими и диспергирующими свойствами. Поверхностную активность синтезированных веществ изучали тензиометрическим методом, а удельную электропроводность — кондуктометрическим. Описано влияние замены метильного фрагмента на этильный в составе головной группы на коллоидно-химические параметры ПАВ. В лабораторных условиях на примере тонкой нефтяной пленки на поверхности вод с различным уровнем минерализации определена относительная нефтесобирающая и нефтедиспергирующая способность этих веществ.

Ключевые слова: бромид додецилдиметилэтилоламмония; бромид додецилдиэтилэтилоламмония; поверхностная активность; удельная электропроводность; нефтесобирание; нефтедиспергирование
DOI: 10.31857/S0044461823110063; EDN: YOBRZU

Ионные жидкости (ИЖ) в последние годы произвели революцию в исследовательских центрах и химической промышленности. Такой интерес обусловлен многими ценными свойствами ИЖ, в том числе их низкой летучестью, хорошей растворимостью и каталитической активностью, пассивностью с точки зрения коррозии и малой токсичностью, очень хорошей электро- и теплопроводностью, термической стабильностью и др. [1–4]. Разнообразие свойств определяет перспективность применения ИЖ в са-

мых различных областях народного хозяйства и открывает путь к «зеленой химии» [5–13].

Большинство ИЖ по своей природе амфифильны, т. е. содержат гидрофильные и гидрофобные фрагменты. Это определяет их поверхностную активность и приводит к тому, что данные вещества обладают свойствами самоорганизации и агрегации как по отдельности, так и в растворе [14]. Проводимые исследования в основном сосредоточены на изучении процесса мицеллообразования ИЖ в растворах [15].

Были проведены многочисленные исследования с целью получения ПАВ ИЖ типа. Результаты предыдущих исследований показывают, что, вводя некоторые изменения в гидрофильную и гидрофобную группу молекул ПАВ, можно добиться улучшения их поверхностно-активных и прикладных свойств [16–20]. В работе [21] изотермы и термодинамические параметры адсорбции для водных растворов двух катионных ПАВ — додецилэтилдиметиламмонийбромида и бензилдиметилдодециламмонийбромида определяли по данным поверхностного натяжения. Из экспериментальных и расчетных данных следует, что различие в строении двух катионных ПАВ за счет замены метильного фрагмента, присоединенного к полярной группе, на арильный вызывает повышение значения экономичности (pC_{20}) и снижение эффективности адсорбции (Γ) на границе водный раствор–воздух, и что стандартную свободную энергию адсорбции можно предсказать по поверхностному натяжению ПАВ, предполагая, что арильная группа эквивалентна 3.5 метиленовой группы [21]. В работе [22] мицеллообразование додецилтриметил/этил/пропил/бутиламмония бромида ($C_{12}NM$, $C_{12}NE$, $C_{12}NP$ и $C_{12}NB$) исследовали путем измерения электропроводности при различных температурах. В исследованном интервале температур (15–45°C) критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) и степень ассоциации противоионов (β) уменьшались с увеличением размера головной полярной группы. Снижение ККМ с увеличением размера головной группы ПАВ объясняется увеличением длины алкильной цепи в головных группах, что приводит к увеличению гидрофобности, которая способствует агрегации молекул ПАВ.

Охрана окружающей среды — одна из самых важных проблем современного мира. Такая глобальная проблема, как очищение поверхности водоемов от загрязнений нефтяного происхождения в результате интенсивного развития нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, нефтехимической отрасли, увеличения объемов перевозок нефти и нефтепродуктов по водным магистралям, может стать причиной нарушения экологического баланса [23–25]. Удаление толстых нефтяных пленок проводится механическим способом, локализацию же очень тонкой (толщина менее 1 мм) нефтяной пленки осуществить механическим способом не удастся. В этом случае эффективными оказываются физико-химические средства. Среди таких средств особое место занимают реагенты, обладающие нефтесобирающими и нефтедиспергирующими свойствами [26, 27]. Из вышеописанного можно заключить, что исследования по синтезу ИЖ-ПАВ, обладающих эффективными нефтесобирающими

и нефтедиспергирующими свойствами, важными с точки зрения поддержания экологического баланса в гидросфере, представляют определенный научный и практический интерес.

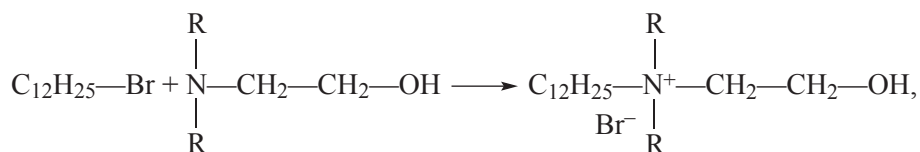
Цель работы — получение и исследование новых ИЖ-ПАВ на основе 1-бромдодекана и этаноламинов, изучение их поверхностно-активных, а также прикладных свойств.

Экспериментальная часть

2-Диметиламиноэтанол (ДМАЭ) и 2-диэтиламиноэтанол (ДЭАЭ) — реактивные продукты фирмы Merck с чистотой >98%, 1-бромдодекан (БДД) — реактивный продукт фирмы Sigma-Aldrich с чистотой >98%. Спектры 1H и ^{13}C ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance II + 300 (UltraShield™ Magnet) при рабочей частоте 300.18 и 75.46 МГц с использованием D_2O в качестве растворителя. ИК-спектры регистрировали на модельном FTIR спектрометре Spectrum BX с использованием дисков KBr. Поверхностное натяжение полученных продуктов определяли на тензиометре Du Nouy KSV Sigma 702 на границе вода–воздух методом отрыва кольца, удельную электрическую проводимость (κ) измеряли с помощью кондуктометра АНИОН 4100. Величина κ использованной дистиллированной воды составляет 3–4 мкСм·см⁻¹. Исследования методом динамического рассеяния света (ДРС) были проведены при ККМ каждого ПАВ. Сканирование проводили при 25°C с помощью анализатора размера частиц HORIBA LB-550, оснащенного лазерным диодом 650 нм, способным генерировать световой пучок мощностью 5 мВт. Сканировали частицы размером диаметра от 1 до 6000 нм.

Лабораторные исследования нефтесобирающей и нефтедиспергирующей эффективности каждого ПАВ изучали в трех чашках Петри, в которые наливали соответственно морскую (вода Каспийского моря), пресную и дистиллированную воду в количестве 40–45 мл. В тестах для образования нефтяной пленки использовалась нефть с месторождения Пираллахы (Абшеронский полуостров, Азербайджан). Нефть (плотность $\rho^{20} = 924.4$ кг·м⁻³, кинематическая вязкость $\nu^{30} = 105$ сСт) в чашки вносили из расчета 2.5 об% от общего количества воды, а испытуемый ПАВ — в количестве 0.02 г. При введении 5%-ных (по массе) водных растворов испытуемых ПАВ разлитая тонкая (толщина ~0.17 мм) пленочная нефть мгновенно локализуется и собирается в пятно. Об активности ПАВ судили по изменению размера нефтяного пятна на поверхности воды под действием раствора ПАВ. Нефтесобирающую эффектив-

ность оценивали кратностью собирания K , которая рассчитывалась как отношение исходной площади поверхности разлитой нефтяной пленки к площади поверхности нефти, локализованной под действием ПАВ. Активность ПАВ при диспергировании пленочной нефти характеризовали степенью очистки водной поверхности K_D (%). Продолжительность удерживания собранной нефтяной пленки — τ .



где $\text{R} = \text{CH}_3$ (додecilдиметилэтилоламмонийбромид, $\text{C}_{12}\text{DMЭАБ}$); $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ (додecilдиэтилэтилоламмонийбромид, $\text{C}_{12}\text{DЭАБ}$).

Четвертичная аммониевая соль — $\text{C}_{12}\text{DMЭАБ}$ — твердое вещество молочного цвета с температурой плавления 74.8°C . Полученная соль очень хорошо растворяется в ацетоне, этиловом спирте, этилацетате, а в воде при встряхивании сильно пенится.

Синтезированные соли идентифицированы методами ИК-, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

В ИК-спектре $\text{C}_{12}\text{DMЭАБ}$ (рис. 1) наблюдаются следующие полосы поглощения, ν , cm^{-1} : 3338 и 3240 ν (ОН), 2950, 2914 и 2849 ν (С—Н), 1490, 1469 и 1376 δ (С—Н), 1085 ν (С—N), 1059 ν (С—O), 719 δ (CH_2) $_n$.

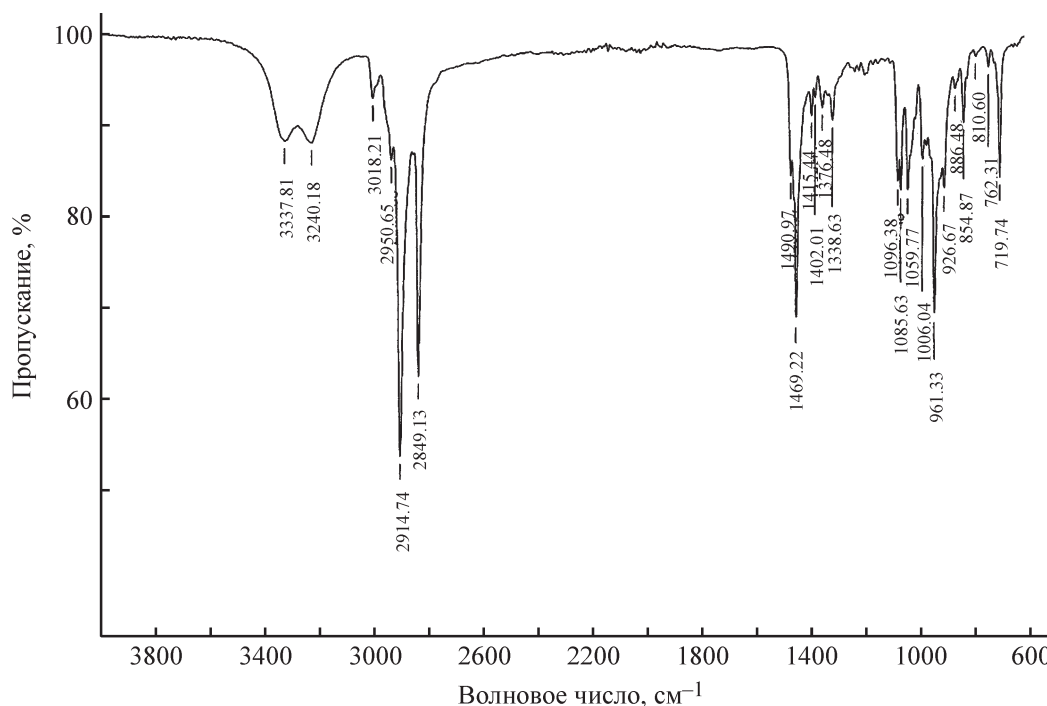


Рис. 1. ИК-спектр $\text{C}_{12}\text{DMЭАБ}$.

Обсуждение результатов

Новые ИЖ-ПАВ получены взаимодействием ДМАЭ и ДЭАЭ с БДД в молярном соотношении реагентов, равном 1:1, при $80\text{--}100^\circ\text{C}$ и перемешивании. В первом случае реакция протекает в течение 1 ч, а во втором случае завершается через 2 ч. Уравнение реакции можно записать следующим образом:

^1H ЯМР-спектр $\text{C}_{12}\text{DMЭАБ}$ (рис. 2) (300.18 МГц , D_2O), δ , м. д.: 0.809 ($\text{CH}_2\text{—CH}_3$), 1.225 (CH_2 цепи), 1.726 ($\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N}^+$), 3.123 ($\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N}^+$), 3.361–3.377 ($\text{N}^+\text{—CH}_3$), 3.400–3.480 ($\text{N}^+\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$), 3.953–3.984 ($\text{N}^+\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$).

^{13}C ЯМР-спектр $\text{C}_{12}\text{DMЭАБ}$ (рис. 3), δ , м. д.: 13.91 (CH_3), 22.55–32.01 (CH_2 алкильной группы), 51.65 ($\text{N}^+\text{—CH}_3$), 55.44 ($\text{N}^+\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$), 65.12–65.19 ($\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N}^+$), ($\text{N}^+\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$).

Четвертичная аммониевая соль — $\text{C}_{12}\text{DЭАБ}$ — твердое вещество кофейно-молочного цвета с температурой плавления 63.7°C . Синтезированный продукт хорошо растворяется в воде, этиловом спирте, ацетоне и этилацетате. Водный раствор при встряхивании сильно пенится.

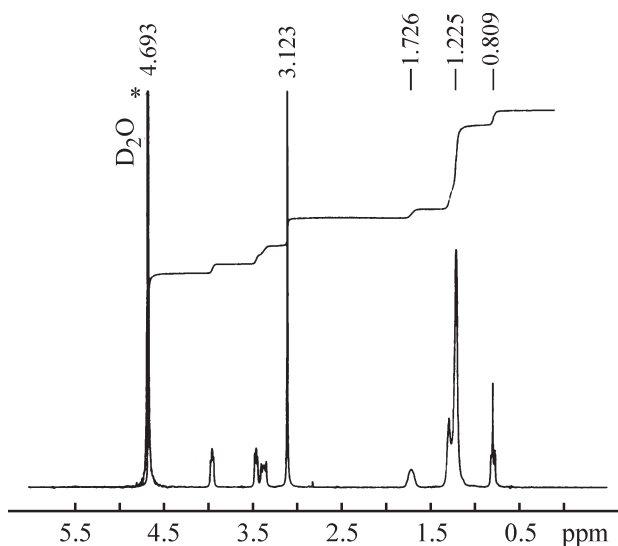


Рис. 2. ¹H ЯМР-спектр C₁₂ДМЭАБ.

В ИК-спектре C₁₂ДЭАБ (рис. 4) наблюдали следующие полосы поглощения, ν, см⁻¹: 3171 ν (ОН), 2988, 2953, 2916 и 2849 ν (С—Н), 1469 и 1360 δ (С—Н), 1154 ν (С—N), 1048 ν (С—O), 720 δ (СН₂)_x.

¹H ЯМР-спектр C₁₂ДЭАБ (рис. 5) (300.18 МГц, D₂O), δ, м. д.: 0.800 (СН₂—СН₃), 1.209–1.232 (СН₂ цепи), 1.622–1.651 (СН₂—СН₂—СН₂—N⁺), 3.054–3.079 (СН₂—СН₂—СН₂—N⁺), 3.201–3.256 (СН₃—СН₂—N⁺), 3.345–3.392 (N⁺—СН₂—СН₂—ОН), 3.895–3.926 (N⁺—СН₂—СН₂—ОН).

¹³C ЯМР-спектр C₁₂ДЭАБ (рис. 6), δ, м. д.: 7.22–8.32 (СН₃—СН₂—N⁺), 13.89 (СН₃—СН₂), 21.65–31.96 (СН₂ алкильной группы), 54.15 (СН₃—СН₂—N⁺), 54.97 (СН₂—СН₂—СН₂—N⁺), 58.26 (N⁺—СН₂—СН₂—ОН), 58.57 (N⁺—СН₂—СН₂—ОН).

Диаметры агрегатов, образованных синтезированными ПАВ в водном растворе, исследовали методом динамического рассеяния света. На рис. 7 представлен график распределения по размерам агрегатов, образованных ИЖ-ПАВ в водной среде. Как видно, размеры агрегатов меняются по мере изменения структуры ПАВ. Средние значения гидродинамического диаметра агрегатов, образованных C₁₂ДМЭАБ при ККМ, равны 5 нм, а размеры агрегатов C₁₂ДЭАБ, образованных при ККМ, оказались равными 40 нм, т. е. в 8 раз больше.

Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) синтезированных ПАВ рассчитан методом Дэвиса [28] и приведен в табл. 1. Эти продукты очень хорошо растворяются в воде при 20°С при концентрациях даже выше концентрации мицеллообразования. В результате не было необходимости определять температуру Крафта для синтезированных ИЖ-ПАВ.

Изотермы поверхностного натяжения C₁₂ДМЭАБ и C₁₂ДЭАБ (рис. 8) имеют вид, типичный для мицеллообразующих ПАВ. В табл. 1 приведены значения ККМ этих ПАВ, определенные тензиометрическим и кондуктометрическим методами.

Максимальную адсорбцию водных растворов ПАВ на границе с воздухом Γ (моль·см⁻²) и минимальную площадь поперечного сечения полярной группы A_{мин} (нм²) рассчитывали по следующим формулам [29, 30]:

$$\Gamma_{\text{макс}} = -\frac{1}{nRT} \frac{d\gamma}{d \ln C},$$

$$A_{\text{мин}} = 10^{16}/N_A \Gamma_{\text{макс}},$$

где T — абсолютная температура; R — универсальная газовая постоянная; N_A — постоянная Авогадро;

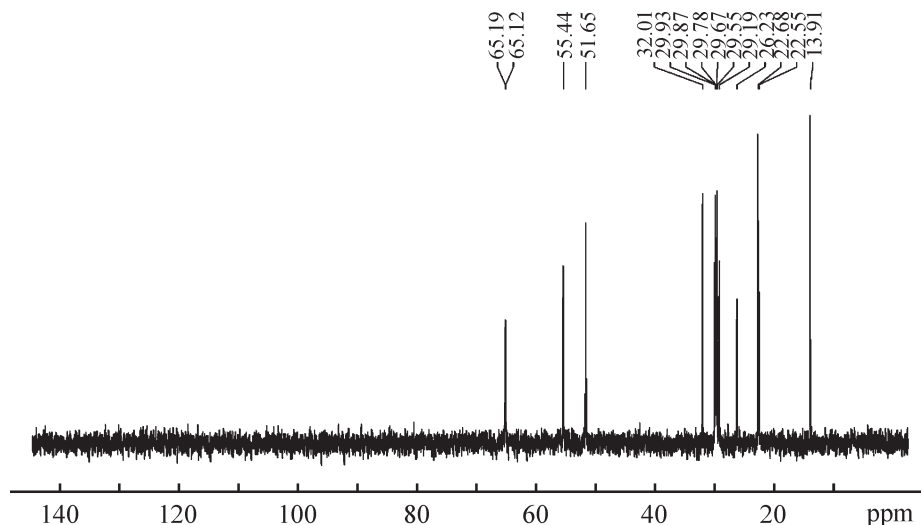


Рис. 3. ¹³C ЯМР-спектр C₁₂ДМЭАБ.

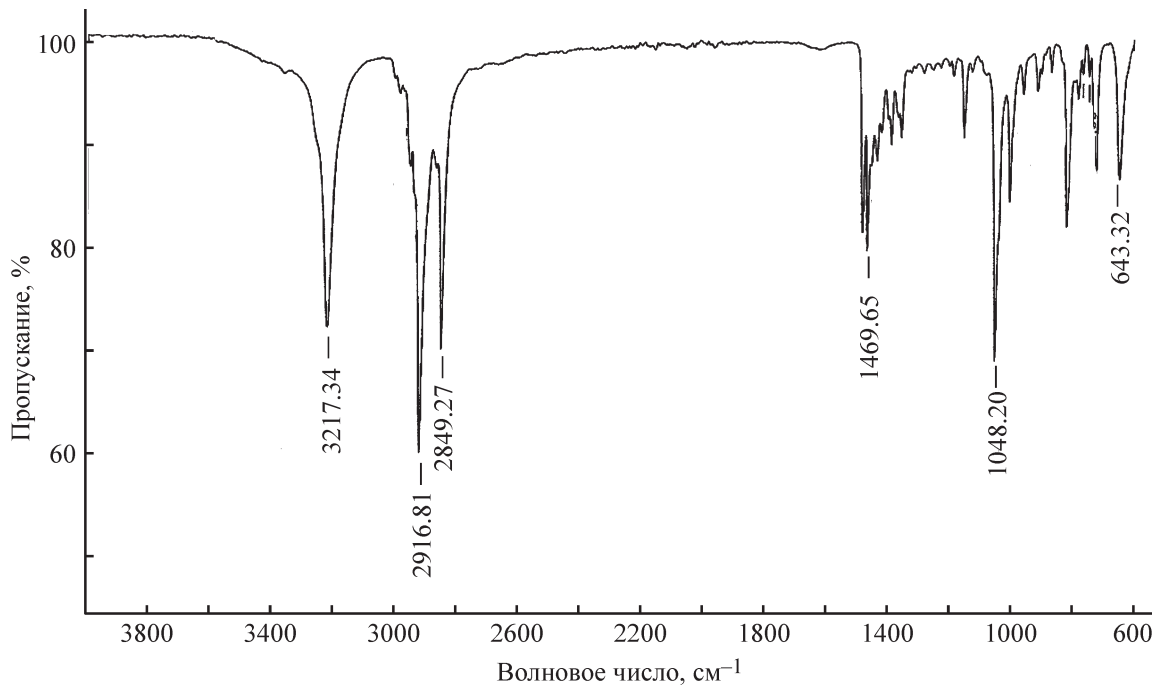


Рис. 4. ИК-спектр C₁₂ДЭЭАБ.

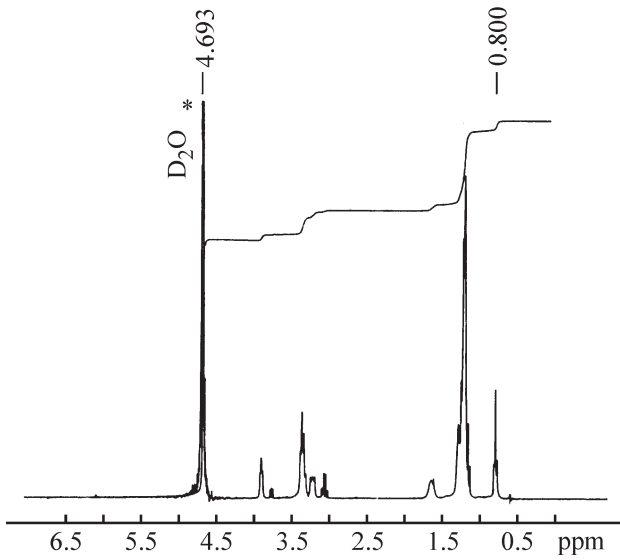


Рис. 5. ¹H ЯМР-спектр C₁₂ДЭЭАБ.

n — количество частиц, адсорбированных на границе раздела двух фаз (табл. 1).

Значение pC_{20} , определяющее экономичность применения ПАВ и характеризующее концентрацию, при которой поверхностное натяжение растворов ПАВ снижается на $20 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$, рассчитано по формуле [29, 30]

$$pC_{20} \equiv -\lg C_{(-\Delta\gamma = 20)}.$$

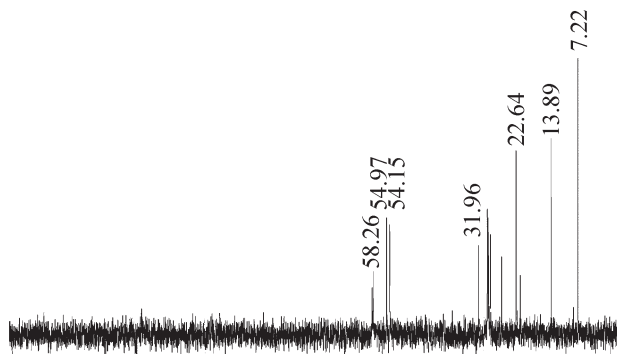


Рис. 6. ¹³C ЯМР-спектр C₁₂ДЭЭАБ.

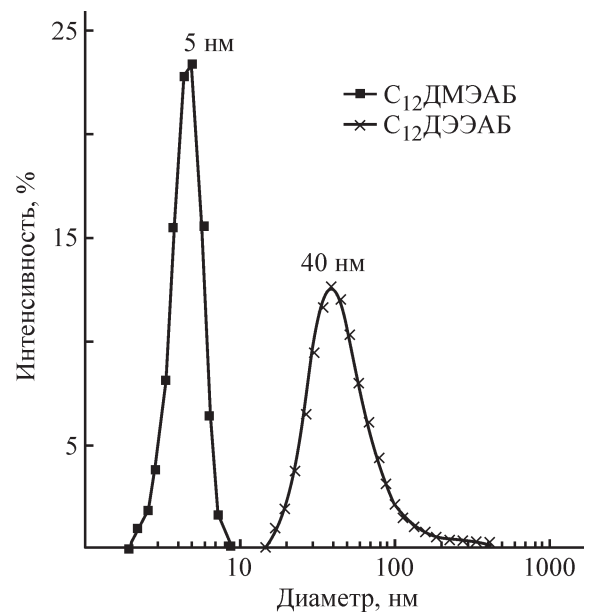


Рис. 7. График распределения по размерам агрегатов, образованных C₁₂ДМЭАБ и C₁₂ДЭЭАБ в водной среде при ККМ (25°С).

Таблица 1
Поверхностные свойства водных растворов ионно-жидкостных ПАВ при 298 К

β	ККМ · 10 ³ , моль · дм ⁻³	$\Gamma_{\text{макс}} \cdot 10^{10}$, моль · см ⁻²	$A_{\text{мин}} \cdot 10^2$, нм ²	$\pi_{\text{ККМ}}$, мН · м ⁻¹	$\gamma_{\text{ККМ}}$, мН · м ⁻¹	pC_{20}	$\Delta G_{\text{миц}}$, кДж · моль ⁻¹	$\Delta G_{\text{ад}}$, кДж · моль ⁻¹	ГЛБ	
C ₁₂ ДМЭАБ										
0.77	13.3 ^a	13.3 ^б	2.04	81.3	41.6	30.4	2.95	-36.56	-38.59	10.7
C ₁₂ ДЭЭАБ										
0.70	13.9 ^a	14.0 ^б	1.65	100.6	46.3	25.7	3.27	-34.90	-37.70	9.8
C ₁₂ ТАБ ^в										
0.79	14.6 ^a	14.5 ^б	2.85	58.15	34.43	37.57	-	-36.58	-48.63	9.3

Примечание. β — степень связывания противоиона; ККМ — критическая концентрация мицеллообразования; $\gamma_{\text{ККМ}}$ — поверхностное натяжение раствора при ККМ; $\Gamma_{\text{макс}}$ — максимальная адсорбция; $A_{\text{мин}}$ — минимальная площадь поперечного сечения полярной группы; $\pi_{\text{ККМ}}$ — поверхностное давление; pC_{20} — значение экономичности; $\Delta G_{\text{миц}}$ — изменение свободной энергии Гиббса процесса мицеллообразования; $\Delta G_{\text{ад}}$ — изменение свободной энергии Гиббса процесса адсорбции; а — значение ККМ, определенное тензиометрическим методом; б — значение ККМ, определенное кондуктометрическим методом; в — взято из работы [32].

Чем больше значение pC_{20} , тем выше эффективность адсорбции ПАВ на границе раздела фаз и тем больше снижение поверхностного натяжения. Таким образом, pC_{20} увеличивается при замене CH_3 на C_2H_5 .

Поверхностное давление ($\pi_{\text{ККМ}}$) водных растворов синтезированных ПАВ на межфазной границе вода-воздух рассчитали по формуле [29, 30]

$$\pi_{\text{ККМ}} = \gamma_0 - \gamma_{\text{ККМ}},$$

где γ_0 — поверхностное натяжение на границе вода-воздух, $\gamma_{\text{ККМ}}$ — поверхностное натяжение на границе раствора ПАВ с воздухом при ККМ.

Основным условием применения ПАВ в качестве собирателей нефти является превышение давления растекания ПАВ над давлением растекания нефти (20 мН · м⁻¹). ПАВ должно иметь давление растекания в диапазоне 30–40 мН · м⁻¹ [31]. Из значений

поверхностного давления синтезированных ПАВ, приведенных в табл. 1, видно, что рассчитанное для C₁₂ДЭЭАБ значение $\pi_{\text{ККМ}}$ выше, чем для C₁₂ДМЭАБ. Для сопоставления поверхностных свойств полученных ПАВ с известными аналогами в табл. 1 представлены литературные данные для додецилтриметиламмонийбромида (C₁₂ТАБ) [32]. Сравнивая коллоидно-химические показатели, можно отметить, что у синтезированных ПАВ значение $\pi_{\text{ККМ}}$ выше, а значение ККМ и $\gamma_{\text{ККМ}}$ ниже, чем у классического ПАВ. Также необходимо отметить, что полученные ИЖ-ПАВ экологически более благоприятны.

На рис. 9 приведены графики зависимости удельной электропроводности от концентрации водных растворов синтезированных ПАВ.

Из рис. 9 видно, что кривая зависимости удельной электропроводности от концентрации состоит

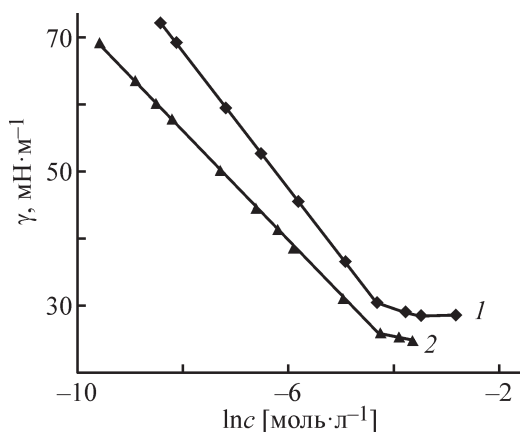


Рис. 8. Полулогарифмическая зависимость поверхностного натяжения от концентрации водного раствора C₁₂ДМЭАБ (1) и C₁₂ДЭЭАБ (2).

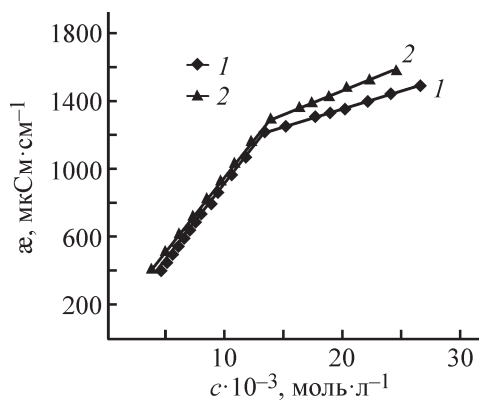


Рис. 9. Зависимость удельной электропроводности от концентрации водного раствора C₁₂ДМЭАБ (1) и C₁₂ДЭЭАБ (2).

из прямой линии с двумя разными углами наклона. Концентрация ПАВ, соответствующая изменению хода зависимостей, равна значению ККМ. Степень связывания противоионов мицеллами рассчитали по формуле [29, 30]

$$\beta = 1 - \alpha,$$

где α — степень диссоциации мицеллы, $\alpha = S_2/S_1$; S_1 и S_2 — тангенс угла наклона прямой до и после ККМ соответственно.

Рассчитанные значения степени связывания противоиона синтезированных ПАВ также приведены в табл. 1. Как видно, степень связывания с противоионом β уменьшается при переходе от метильного фрагмента к этильному; следовательно, с этим переходом увеличивается способность диссоциации противоиона C_{12} ДЭЭАБ.

Из литературы [29, 30] известно, что для ионогенных ПАВ изменение свободной энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{миц}}$) мицеллообразования рассчитывается по уравнению

$$\Delta G_{\text{миц}} = (2 - \alpha)RT \ln X_{\text{ККМ}},$$

где $X_{\text{ККМ}}$ — мольная доля ПАВ.

Свободная энергия Гиббса процесса адсорбции ($\Delta G_{\text{ад}}$) на границе вода–воздух рассчитывается по следующему уравнению:

$$\Delta G_{\text{ад}} = (2 - \alpha)RT \ln X_{\text{ККМ}} - 0.6023 \pi_{\text{ККМ}} A_{\text{ККМ}},$$

где $A_{\text{ККМ}} \cong A_{\text{мин}}$.

Из рассчитанных значений $\Delta G_{\text{миц}}$ и $\Delta G_{\text{ад}}$ (табл. 1) видно, что оба значения отрицательны. Это означает, что процессы адсорбции и мицеллообразования синтезированных ИЖ-ПАВ протекают самопроиз-

вольно, причем значения $\Delta G_{\text{ад}}$ более отрицательны. Этот момент связан с тем, что процесс адсорбции протекает более самопроизвольно, чем процесс мицеллообразования. С заменой в головной группе метильного фрагмента на этильный значения $\Delta G_{\text{миц}}$ и $\Delta G_{\text{ад}}$ повышаются.

Таким образом, удлинение алкильного радикала отрицательно влияет на процессы адсорбции и мицеллообразования. В случае синтезированных ионогенных ИЖ-ПАВ замена метильной группы на этильную приводит к уменьшению степени спонтанности данных процессов. Это, видимо, обусловлено увеличением гидрофобности при удлинении алкильного радикала в головной группе ПАВ.

Результаты исследований нефтесобирающей и нефтедиспергирующей способности синтезированных ИЖ-ПАВ показаны в табл. 2.

В результате экспериментов обнаружено, что реагенты проявляют высокую нефтесобирающую и нефтедиспергирующую способность. C_{12} ДМЭАБ демонстрирует нефтесобирающую способность во всех трех типах вод. Максимальное нефтесобирание в среде дистиллированной воды 25, в пресной и морской воде 41 и 42 соответственно. Продолжительность удерживания собранного нефтяного пятна более 5 сут. Как видно из данных табл. 2, в пресной и морской воде коэффициент нефтесобирания выше, чем в дистиллированной. В данном случае это свидетельствует о положительном влиянии степени минерализации воды на нефтесобирание. Изменение в составе реагента метильной группы на этильную приводит к значительному изменению нефтесобирающих свойств. C_{12} ДЭЭАБ в дистиллированной и пресной воде проявляет смешанный эффект, т. е. сначала де-

Таблица 2

Нефтесобирающая и нефтедиспергирующая способность C_{12} ДМЭАБ и C_{12} ДЭЭАБ в виде 5%-ных водных растворов

Морская вода		Пресная вода		Дистиллированная вода	
τ , ч	К (К _д , %)	τ , ч	К (К _д , %)	τ , ч	К (К _д , %)
C_{12}ДМЭАБ					
0–29	36	0–31	30	0–61	21
45–61	42	49–62	41	63–135	25
79–109	35	73–113	36		
114–135	24	117–135	25		
C_{12}ДЭЭАБ					
0–113	96%	0–1	31	0	41
		1.17–114	97%	1	36
				1.17–114	96%

монстрирует кратковременное нефтесобирание, а затем нефтедиспергирование. Так, нефтесобирание в течение 1 ч (соответственно $K_{\text{макс}} = 41$ и 31), затем переходит в длительное (>4 сут) нефтедиспергирование (соответственно $K_{\text{д}} = 96$ и 97%). В среде морской воды C_{12} ДЭАБ является исключительно нефтедиспергатором ($K_{\text{д}} = 96\%$). Исходя из вышесказанного, можно заключить, что изменение в составе молекулы ПАВ метильной группы на этильную способствует переходу нефтесобирающей эффективности на нефтедиспергирующую. Продолжительность действия реагентов $\sim 4\text{--}6$ сут.

Выводы

Реакцией 1-бромдодекана с 2-диметиламиноэтанолом и 2-диэтиламиноэтанолом синтезированы и охарактеризованы физико-химическими показателями ИЖ-ПАВ, содержащие в своем составе этильные и метильные фрагменты. Определены коллоидно-химические параметры полученных ПАВ. Проанализировано влияние на рассчитанные параметры присутствия в головной группе этих фрагментов. Установлено, что при замене метильных групп на этильные значения $K_{\text{КМ}}$, $A_{\text{мин}}$, $\pi_{\text{ККМ}}$, pC_{20} , $\Delta G_{\text{миц}}$ и $\Delta G_{\text{ад}}$ увеличиваются, а значения β , $\Gamma_{\text{макс}}$ и $\gamma_{\text{ККМ}}$ уменьшаются. С увеличением длины алкильной цепи размеры агрегатов в водной среде, образованных ПАВ при ККМ, увеличиваются. При изучении нефтесобирающих и нефтедиспергирующих свойств обнаружено, что с заменой в составе молекулы ПАВ метильного фрагмента на этильный нефтесобирающая способность сменяется нефтедиспергирующей.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Шафига Мусеиб Насибова, к.х.н., доцент
<https://scholar.google.com/citations?user=tRmIy3QAAAJ&hl=ru&oi=sra>

Раван Абдуллатиф Рагимов, д.х.н., доцент
<https://scholar.google.com/citations?user=DiNTLyAAA AJ&hl=ru&oi=sra>

Гольнара Аллахверди Ахмедова, д.х.н., доцент
<https://scholar.google.com/citations?user=RDDy-dkAAAAAJ&hl=ru&oi=sra>

Айгюль Зияфеддин Абилова, к.х.н.
<https://scholar.google.com/citations?user=OifVQ3YAAAJ&hl=ru&oi=sra>

Список литературы

- [1] *Kianfar E., Mafi S.* Ionic liquids: Properties, application, and synthesis // *Fine Chem. Eng.* 2021. V. 2. P. 23–31. <https://doi.org/10.37256/fce.212021693>
- [2] *Plechova N., Seddon K. R.* Applications of ionic liquids in the chemical industry // *Chem. Soc. Rev.* 2008. V. 37. N 1. P. 123–150. <https://doi.org/10.1039/b006677j>
- [3] *Pei Y., Zhang Y., Ma J., Fan M., Zhang S., Wang J.* Ionic liquids for advanced materials // *Mater. Today Nano.* 2022. V. 17. 100159. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2021.100159>
- [4] *Wojcieszak M., Syguda A., Zięba S., Mizera A., Łapiński A., Materna K.* Effect of surface-active ionic liquids structure on their synthesis, physicochemical properties, and potential use as crop protection agents // *J. Mol. Liq.* 2023. V. 383. I. 122050. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122050>
- [5] *Sheldon R. A.* The E-factor 25 years on: The rise of green chemistry and sustainability // *Green Chem.* 2017. V. 19. P. 18–43. <https://doi.org/10.1039/C6GC02157C>
- [6] *Zimmerman J. B., Anastas P. T., Erythropel H. C., Leitner W.* Designing for a green chemistry future // *Science.* 2020. V. 367. P. 397–400. <https://doi.org/10.1126/science.aay3060>
- [7] *Pletnev I. V., Smirnova S. V., Shvedene N. V.* New directions in using ionic liquids in analytical chemistry. 1: Liquid–liquid extraction // *J. Analyt. Chem.* 2019. V. 74. P. 625–658. <https://doi.org/10.1134/S1061934819070062>
- [8] *Koutsoukos S., Philippi F., Malaret F., Welton T.* A review on machine learning algorithms for the ionic liquid chemical space // *Chem. Sci.* 2021. V. 12. P. 6820–6843. <https://doi.org/10.1039/D1SC01000J>
- [9] *Abdullah M. M. S., Faqih N. A., Al-Lohedan H. A., Almarhoon Z. M., Karami A. M.* Application of new oleate-based ionic liquids for effective breaking of water in oil emulsions // *Fluid Phase Equilibria.* 2023. V. 568. 113737. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2023.113737>
- [10] *Pillai P., Kumar A., Mandal A.* Mechanistic studies of enhanced oil recovery by imidazolium-based ionic liquids as novel surfactants // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018. V. 63. P. 262–274. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.02.024>
- [11] *Sakthivel S., Elsayed M.* Enhanced oil recovery by spontaneous imbibition of imidazolium based ionic liquids on the carbonate reservoir // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 340. I. 117301. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117301>
- [12] *Hegazy M. A.* Novel cationic surfactant based on triazole as a corrosion inhibitor for carbon steel in phosphoric acid produced by dihydrate wet process // *J. Mol. Liq.* 2015. V. 208. P. 227–236. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.04.042>

- [13] *Asadov Z. H., Nasibova S. M., Poladova T. A., Rahimov R. A., Asadova A. Z.* Petroleum collecting and petroleum-dispersing reagents based on alkyl amine and alkyl iodides // *J. Mater. Res. Innovations*. 2012. N 16. P. 175–178.
<https://doi.org/10.1179/1433075X11Y.0000000055>
- [14] *Смирнова Н. А., Сафонова Е. А.* Ионные жидкости как поверхностно-активные вещества // *ЖФХ*. 2010. Т. 84. № 10. С. 1857–1867 [*Smirnova N. A., Safonova E. A.* Ionic liquids as surfactants // *Russ. J. Phys. Chem.* 2010. V. 84. P. 1695–1704.
<https://doi.org/10.1134/S0036024410100067>].
- [15] *Smirnova N. A., Safonova E. A.* Micellization in solutions of ionic liquids // *Colloid J.* 2012. V. 74. P. 254–265.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X12020123>
- [16] *Zhang Zh., Wang H., Shen W.* Densities, conductivities, and aggregation numbers of aqueous solutions of quaternary ammonium surfactants with hydroxyethyl substituents in the headgroups // *J. Chem. Eng. Data*. 2013. V. 58. P. 2326–2338.
<https://doi.org/10.1021/je400463n>
- [17] *Song B., Shang S., Song Z.* Solution behavior and solid phase transitions of quaternary ammonium surfactants with head groups decorated by hydroxyl groups // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 382. P. 53–60.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.06.005>
- [18] *Yunling L., Qiuxiao L., Lifei Z., Minghui Z.* Synthesis, characterization and surface-activity of hydroxyethyl group-containing quaternary ammonium surfactants // *J. Surfactant Deterg.* 2011. V. 14. P. 529–533.
<https://doi.org/10.1007/s11743-011-1279-y>
- [19] *Jesus C. F., Alves A. A. S., Fiuza S. M., Murtinho D., Antunes F. E.* Mini-review: Synthetic methods for the production of cationic sugar-based surfactants // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 342. I. 117389.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117389>
- [20] *Hafidi Z., Taleb M. A., Amedlous A., Achouri M. E.* Micellar catalysis strategy of cross-condensation reaction: The effect of polar heads on the catalytic properties of aminoalcohol-based surfactants // *Catal. Lett.* 2020. V. 150. P. 1309–1324.
<https://doi.org/10.1007/s10562-019-03045-6>
- [21] *Harkot J., Janczuk B.* Surface and volume properties of dodecyldimethylammonium bromide and benzyltrimethylammonium bromide. I. Surface properties of dodecyldimethylammonium bromide and benzyltrimethylammonium bromide // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 331. P. 494–499.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.11.064>
- [22] *Xing H., Yan P., Zhao K., Xiao J.* Effect of head group size on the thermodynamic properties of micellization of dodecyltrialkylammonium bromides // *J. Chem. Eng. Data*. 2010. V. 56. P. 865–873.
<https://doi.org/10.1021/je100598x>
- [23] *Лусичкин Г. В., Кулакова И. И.* Ликвидация аварийных разливов нефти: состояние и проблемы // *ЖПХ*. 2022. Т. 95. № 9. С. 1082–1110.
<https://doi.org/10.31857/S0044461822090018>;
<https://www.elibrary.ru/PQYRBE>
[*Lisichkin G. V., Kulakova I. I.* Elimination of emergency oil spills: State of the art and problems // *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. P. 1263–1289.
<https://doi.org/10.1134/S1070427222090014>].
- [24] *White H. K., Lyons Sh. L., Harrison S. J., Findley D. M., Liu Y., Kujawinski E. B.* Long-term persistence of dispersants following the deepwater horizon oil spill // *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2014. N 1. P. 295–299. <https://doi.org/10.1021/ez500168r>
- [25] *Dong J., Asif Z., Shi Y., Zhu Y., Chen Z.* Climate change impacts on coastal and offshore petroleum infrastructure and the associated oil spill risk: A review // *J. Marine Sci. Eng.* 2022. 10 (7). 849.
<https://doi.org/10.3390/jmse10070849>
- [26] *Асадов З. Г., Ахмедова Г. А., Рагимов Р. А., Асадова А. З., Назаров И. Г.* Синтез и исследование неионогенных ПАВ на основе пропиленоксида и лауриновой кислоты // *ЖПХ*. 2016. Т. 89. № 4. С. 442–448 [*Asadov Z. H., Ahmedova G. A., Rahimov R. A., Asadova A. Z., Nazarov I. G.* Synthesis and study of nonionic surfactants based on propylene oxide and lauric acid // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. P. 559–565. <https://doi.org/10.1134/S1070427216040066>].
- [27] *Ahmadova G. A., Rahimov R. A., Abilova A. Z., Huseynova Kh. A., Imanov E., Zubkov F. I.* Effect of head-group of cationic surfactants and structure of ionic groups of anionic polyelectrolyte in oppositely charged polymer-surfactant complexes // *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2021. V. 613. 126075.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.126075>
- [28] *Ланге К. П.* Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб: Профессия, 2005. 240 с. <https://www.combook.ru/product/1848064/>
- [29] *Rosen M. J., Kunjappu J. T.* Surfactants and Interfacial Phenomena. 4th Ed. Wiley J & Sons, Hoboken, New Jersey, 2012. 616 p.
<http://dx.doi.org/10.1002/9781118228920>
- [30] *Сумм Б. Д.* Основы коллоидной химии. М.: Изд. центр «Академия», 2009. 240 с. https://www.studmed.ru/summ-bd-osnovy-kolloidnoy-himii_ea4f15aee61.html
- [31] *Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И.* Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1988. 200 с.
- [32] *Shah S. K., Chatterjee S. K., Bhattarai A.* The effect of methanol on the micellar properties of dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) in aqueous medium at different temperatures // *J. Surfact Deterg.* 2016. V. 19. P. 201–207.
<https://doi.org/10.1007/s11743-015-1755-x>