

А. П. Алиева (м.н.с.), М. Н. Амирасланова (д.х.н., зав.лаб.),
М. Дж. Ибрагимова (д.х.н., зав.лаб.) *, Ф. А. Мамедзаде (асп.), Ф. Ю. Юсифзаде (с.н.с.)*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГИБРИДНЫХ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ЭТЕРИФИКАЦИИ *n*-БУТАНОЛОМ

Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана, лаборатория
«Азотсодержащие соединения», *лаборатория «Функциональные олигомеры»
AZ 1025, Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: azmea_nkpi@box.az

A. P. Alieva, M. N. Amiraslanova, M. Dzh. Ibragimova, F. A. Mamedzade, F. Yu. Yusifzade

SYNTHESIS AND STUDY OF THE STRUCTURE OF NITROGEN-CONTAINING HYBRID PHENOL-FORMALDEHYDE OLIGOMERS AND THEIR ESTERIFICATION PRODUCTS WITH *n*-BUTANOL

*Institute of Petrochemical Processes of National Academy of Sciences of Azerbaijan
30, Khodjaly ave., AZ 1025, Baku, Azerbaijan Republic; e-mail: azmea_nkpi@box.az*

Синтезированы фенолформальдегидные олигомеры новолачного и резольного типов. Проведен процесс поликонденсации в растворителе – диоксане новолачного и резольного фенолформальдегидных олигомеров, один из которых модифицирован бензиламином в количестве 0.1–0.4 моль на 1 моль фенола; приведен материальный баланс процессов синтеза с применением исходных олигомеров при различном массовом соотношении – 1:2 и 2:1. Продукты поликонденсации в растворителе этерифицированы *n*-бутиловым спиртом на III стадии; составлен материальный баланс процесса этерификации. Изучены структуры синтезированных олигомеров методом ИК-спектроскопии в сравнении с исходными, вычислены значения оптической плотности основных функциональных фрагментов, выявлены закономерности их изменения, исследован механизм процессов.

Ключевые слова: бензиламин; *n*-бутиловый спирт; ИК-спектроскопия; модификация; новолак; поликонденсация; резолю; структура; фенолформальдегидные олигомеры, этерификация.

Phenol-formaldehyde oligomers of the novolac and resole types have been synthesized. The polycondensation process of phenol-formaldehyde oligomers of the novolac and resole types (in a solvent – dioxane), one of which is modified with benzylamine in the amount of 0.1–0.4 mol per 1 mol of phenol has been carried out; the material balance of the synthesis processes using the initial oligomers at different mass ratios of 1: 2 and 2: 1 is shown. Polycondensation products in a solvent are esterified with *n*-butyl alcohol at stage III; the material balance of the esterification process is compiled. The structures of the synthesized oligomers were studied by IR spectroscopy in comparison with the initial ones, the optical densities of the main functional fragments were calculated, the regularities of their change were revealed, the mechanism of the processes was investigated.

Key words: benzylamine; *n*-butyl alcohol; esterification; IR spectroscopy; modification; novolac; phenol-formaldehyde oligomers; polycondensation; resoles; structure.

Фенолформальдегидные олигомеры (ФФО) являются одними из первых синтетических высокомолекулярных соединений, однако, возможности их химического взаимодействия (ввиду наличия реакционноспособных функциональных групп и фрагментов), гибкость управления процессами отверждения во время эксплуатации, использование их в качестве композиционных составов различного назначения, к примеру, клеевых, пленкообразующих и т.д., делают исследования в области их синтеза и применения актуальными по сей день ^{1–4}. Подобные работы посвящены поиску способов получения ФФО нового состава и структуры, в основном с низкой токсичностью, высокими эксплуатационными показателями и простой технологией синтеза.

Проведенные ранее исследования показали приемлемость проведения как полимерано-логических превращений, так и реакций ФФО известного состава с получением совершенно новых структур, отличающихся от исходных по вышеперечисленным показателям. Этерифицированные *n*-бутанолом гибридные ФФО на основе модифицированных бензогуанамином резольных и новолачных ФФО проявили высокие физико-механические свойства в композициях с эпоксидной смолой ^{5,6}. Повторная поликонденсация в растворителе модифицированных бензиламином резольных ФФО с последующим бутоксилированием ⁷ показала эффективность как способа получения азотсодержащих ФФО с новыми структурными особенностями, так и применения последних в качестве компонента пленкообразующих композиций ^{8,9}. Это связано с введением в олигомерные макромолекулы азотсодержащих органических соединений, а также формированием олигомерных цепей как линейной, так и разветвленной структуры. Азотсодержащие функциональные группы и фрагменты положительно влияют на адгезионные свойства при применении в качестве пленкообразующих составов, а структурные изменения наряду с повышением функциональности способствуют образованию плотной олигомерной сетки, в результате чего достигаются высокие адгезия, эластичность, твердость и т.д.

Учитывая вышеизложенное, в настоящей работе приведены результаты экспериментов по синтезу функционализированных бензиламином ФФО и их превращениям.

Материалы и методы исследования

Процесс проводился в три стадии. На первой стадии получены ФФО резольного и новолачного типов при мольном соотношении фенола к формальдегиду 1:1.2 и 1:0.85 в щелочной и кислотной средах соответственно. При этом один из полученных олигомеров был модифицирован бензиламином в количестве 0.1–0.4 моль в расчете на 1 моль фенола. Бензиламин введен в реакционную среду порциями после появления мути, указывающей на начало формирования олигомерной цепи.

После многократной промывки от непрореагировавших исходных фенола и формальдегида водой, на второй стадии проведена поликонденсация резольного и новолачного олигомеров в кислой среде (рН=3–4) в течение 3–4 ч. Массовое соотношение олигомера к растворителю составляло 1:1.5, что соответствует ~40%-ному раствору смеси олигомеров в диоксане. Выделяемая во время поликонденсации вода отгонялась с помощью насадки Дина-Старка. В результате получен раствор олигомера в диоксане. В табл. 1 приведен материальный баланс процесса поликонденсации.

Полученные на второй стадии продукты были этерифицированы *n*-бутиловым спиртом в кислой среде с последующей отгонкой тройной смеси бутанола, воды и остаточного от II стадии растворителя — диоксана — по известной методике. В результате получены бутанольные растворы этерифицированных ФФО красно-бурого цвета. Условия проведения процесса и его материальный баланс приведены в табл. 2. После отгонки избытка *n*-бутанола в вакууме определялись физико-химические показатели конечных продуктов.

Следует отметить, что отгонка избыточного спирта не представляется обязательной при эксплуатации ввиду возможности его применения в качестве растворителя для лакокрасочных материалов. Это уменьшает расход растворителя при получении пленкообразующих композиционных растворов. Кроме того, введение бутокси-групп в состав олигомерных макромолекул положительно влияет на растворимость олигомеров в неполярных растворителях (к примеру, в сольвенте), совместимость с другими смолами при получении композиций и на физико-механические показатели покрытий на основе последних: адгезию, эластичность, твердость, блеск и т.д.

Изучена структура олигомеров после поликонденсации, а также продуктов их этерификации *n*-бутанолом в сравнении с исходны-

Таблица 1

**Материальный баланс процесса поликонденсации
ФФО новолачного и резольного типов в растворителе**

№	Количество бензиламина в расчете на 1 моль фенола в ФФО /тип модифицированного олигомера/, моль	Исходные компоненты			Полученные и выделенные продукты			Потери, г
		Резольный ФФО, г	Новолачный ФФО, г	Диоксан, г	Раствор конечного продукта в диоксане, г	Отгоняемая смесь диоксана с водой		
						г	мл	
1	0.1 /новолак/	13.2	26.4	60	48.8	44.9	58.6	5.9
2	0.1 /новолак/	26.6	13.3	60	47.5	45.3	46.8	7.1
3	0.1 /резол/	15	30	67.5	55.2	48.1	47.4	9.2
4	0.1 /резол/	30	15	67.5	72.7	29.8	29.3	10.0
5	0.2 /новолак/	14.2	28.4	63.9	61.2	41.4	40.6	3.9
6	0.2 /новолак/	29	14.5	65.2	60.2	44.0	43.3	4.5
7	0.2 /резол/	16	32	72	81.0	33.9	32.7	5.1
8	0.2 /резол/	32	16	72	75.8	38.2	37.7	6.0
9	0.3 /новолак/	13.5	27	60	61.2	32.3	28.9	7.0
10	0.3 /новолак/	35.6	17.8	80.1	85.7	40.0	39.3	7.8
11	0.3 /резол/	13.5	27	60	58	38.2	49.0	4.3
12	0.3 /резол/	34	17	76.5	66.1	54.9	54.4	6.5
13	0.4 /новолак/	21	42	94.5	78.5	75.6	75	3.4
14	0.4 /новолак/	30	15	67.5	78.4	29.2	28.2	4.9
15	0.4 /резол/	15.5	31	69.8	70.2	33.6	33	12.5
16	0.4 /резол/	27	13.5	60	62.7	31.1	30.8	6.7

Таблица 2

**Материальный баланс процесса этерификации азотсодержащего
ФФО *n*-бутиловым спиртом**

№ (табл. 1)	Исходные компоненты				Полученные и выделенные продукты			Потери, г
	Массовая часть		Масса раствора продукта поликон- денсации резоль- ного и новолачного ФФО в избытке растворителя – диоксана, г	Масса и объем <i>n</i> -бутилового спирта, г /мл/	Масса <i>n</i> -бутилового эфира продукта поликонденсации (в бутанольном растворе), г	Отгоняемая смесь диоксана, воды, <i>n</i> -бутилового спирта		
	Раствор продукта ФФО резольного и новолачного типов в избытке раство- рителя – диоксана	<i>n</i> - бути- ловый спирт				Масса, г	Объем, мл	
1	1.2	1	25.0	20.5 /25.3/	40.3	4.4	5	0.8
2	1.2	1	25.0	20.5 /25.3/	37.1	8.2	9.5	0.2
3	1.2	1	35.0	28.6 /35.3/	51.5	10.3	11	1.8
4	1.2	1	31.5	25.7 /31.7/	45.7	11.4	13	0.1
5	1.2	1	31.5	25.7 /31.7/	48.4	5.6	7	3.2
6	1.2	1	31.5	25.7 /31.7/	46.6	7.0	8	3.6
7	1.2	1	31.5	25.7 /31.7/	40.4	16.5	18	0.3
8	1.2	1	31.5	25.7 /31.7/	48.0	6.6	7.5	2.6
9	1.2	1	31.5	25.7 /31.7/	35.9	19.5	21	1.8
10	1.2	1	31.5	25.7 /31.7/	36.3	18.7	17	2.2
11	1.2	1	31.5	25.7 /31.7/	42.0	14.7	16	0.5
12	1.2	1	31.5	25.7 /31.7/	44.9	11.9	14	0.4
13	1.2	1	31.5	25.7 /31.7/	44.6	12.1	15	0.5
14	1.2	1	31.5	25.7 /31.7/	34.5	21.6	24	1.1
15	1.2	1	31.5	25.7 /31.7/	50.0	6.0	7	1.2
16	1.2	1	31.5	25.7 /31.7/	40.3	14.1	16	2.8

ми олигомерами. Анализы проведены на ИК-Фурье микроскопе ALPHA производства фирмы «BRUKER» (Германия) в диапазоне волновых частот 600–4000 см⁻¹.

На рис. 1–6 изображены ИК-спектры исходных новолачного и резольного олигомеров (рис. 1, 2), продуктов их поликонденсации в растворителе при их массовых соотношениях 2:1 и 1:2 (рис. 3, 4), а также этерификации последних *n*-бутиловым спиртом (рис. 5, 6). При этом исходный новолачный ФФО представляет собой олигомер, модифицированный 0.2 моля бензиламина в расчете на 1 моль фенола.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, 2, на ИК-спектрах исходных образцов обнаружены полосы поглощения, соответствующие деформационным и валентным колебаниям характерными для различных связей в структуре макромолекул ФФО. С небольшими смещениями наблюдаются полосы поглощения, соответствующие деформационным (1384-1385, 1407-1410, 1436-1437, 1475 см⁻¹) и валентным (2860-2871, 2929 см⁻¹) колебаниям С-Н связей -CH₂- и CH₃- групп, валентным (1592-1593 см⁻¹) колебаниям С-С связей бензольного кольца, деформационным (658-660, 694-694, 757, 824-826 см⁻¹) колебаниям С-Н связей бензольного кольца, валентным (1252-1254 и 3254-3255 см⁻¹) колебаниям фенольных С-О и Н-О связей, а также валентным (1061-1062, 1090-1095 и 3254-3255 см⁻¹) колебаниям аналогичных спиртовых связей. Ввиду модификации бензиламином, на ИК-спектрах новолача зафиксированы деформационные (1498 см⁻¹) и валентные (3254 см⁻¹) колебания N-H связи.

Следует отметить, что контур пика при 3254 см⁻¹ (рис. 1) и 3255 см⁻¹ (рис. 2) дает основание предположить вероятность наложения пиков спиртовых и фенольных С-Н связей, а в новолачных олигомерах еще и N-H связи аминогрупп. Кроме того, наблюдаемые полосы поглощения при 1654 см⁻¹ (рис. 1) и 1650 см⁻¹ (рис. 2), вероятно, относятся к ди- и три-замещенному бензольному кольцу.

Описанные выше полосы поглощения присутствуют с небольшими смещениями также в спектрах продуктов их поликонденсации в растворителе (рис. 3, 4), что свидетельствует о сохранении структурных фрагментов в макромолекулах конечного продукта. Деформационные (1511 см⁻¹) и валентные (2399 и 3344 см⁻¹) колебания N-H связей, а также валентные

(1116 см⁻¹) колебания С-О-С связи отмечены в спектрах обоих продуктов поликонденсации, что и следовало ожидать. Как и на спектрах исходных олигомеров, вероятно, контуры пиков при 3299 см⁻¹ (рис. 3) и 3344 см⁻¹ (рис. 4) – это результат наложения колебаний спиртовых, фенольных О-Н связей и N-H связей аминогрупп.

Анализ спектров в сравнении с исходными подтверждает предполагаемую структуру, образованную взаимодействием олигомерных макромолекул посредством метилольных, аминных фрагментов, а также подвижных водородных атомов в *орто*- (в составе новолача) и *орто*-, *пара*- (в составе резолы) положениях относительно фенольных гидроксильных групп. Гибридная олигомерная цепь состоит из чередующихся новолачных и резольных макромолекул как линейной, так и разветвленной структуры.

Сравнение спектров бутоксилированных гибридных ФФО (рис. 5, 6) с исходными, показало сохранение основной структуры, так как наблюдаются небольшие смещения полос поглощения, а также изменение интенсивностей тех или иных колебаний. Но интенсивная полоса при 1120 см⁻¹, указывающая на валентные колебания простых эфирных связей С-О-С – результат бутоксилирования метилольных групп олигомера. Подобные полосы зарегистрированы на спектрах гибридных олигомеров, но их проявлению, вероятно, способствует присутствие остаточного диоксана в последних. В составе этерифицированных *n*-бутанолом образцов диоксан отсутствует, так как процесс на III стадии продолжается до температуры кипения *n*-бутанола – 117 °С, при которой диоксан полностью удален (температура кипения диоксана 101 °С). Следовательно, исключается отнесение соответствующих полос поглощения к колебаниям других простых эфирных связей. Факты и анализ спектров подтверждают протекание на III стадии процесса этерификации. Следует отметить, что контуры пиков при 3326 см⁻¹ (рис. 5) и при 3319 см⁻¹ (рис. 6) дают основание предположить наложение пиков спиртовых, фенольных О-Н связей и N-H связей аминогрупп.

Проанализировав приведенные спектры, можно прийти к заключению, что процессы синтеза олигомеров и их превращений подтверждаются. Все предполагаемые функциональные группы и связи выражены в полосах поглощения спектров. предполагаемая схема отдельных стадий процесса описана ниже.

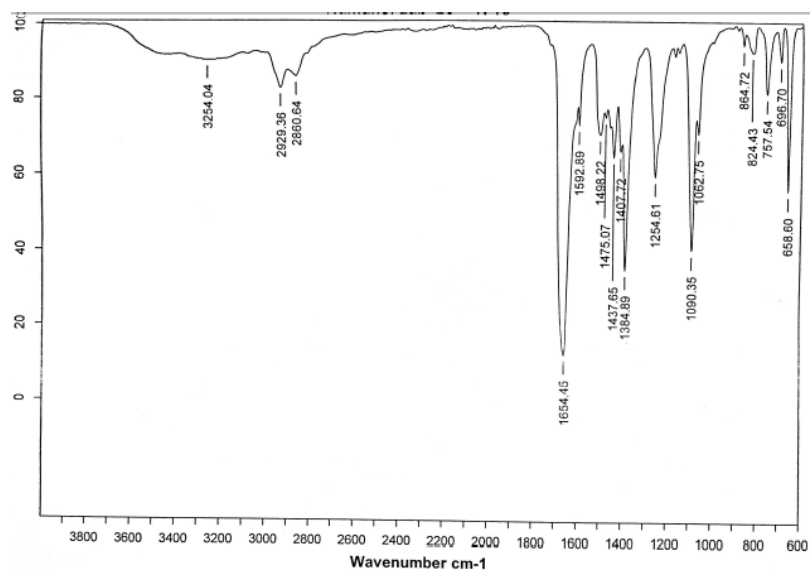


Рис.1. ИК-спектр новолачного ФФО, модифицированного 0.2 молями бензиламина в расчете 1 моль фенола

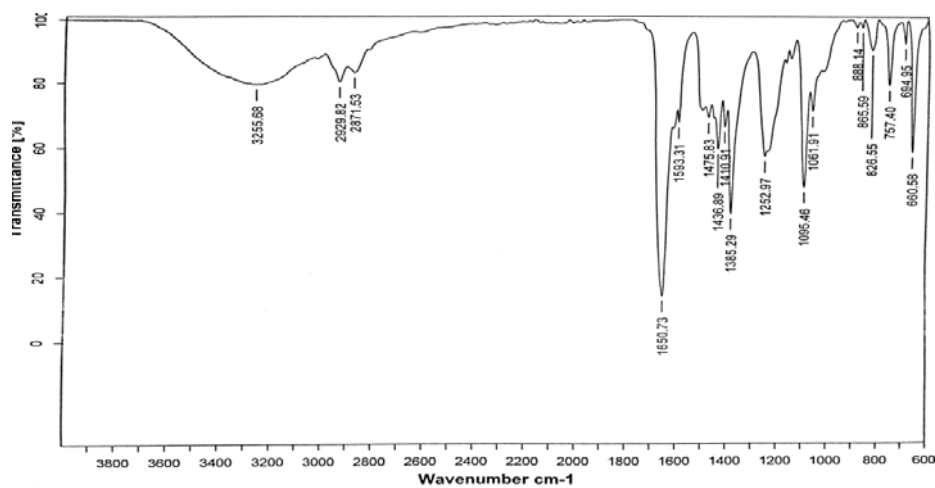


Рис 2. ИК-спектр немодифицированного резольного ФФО

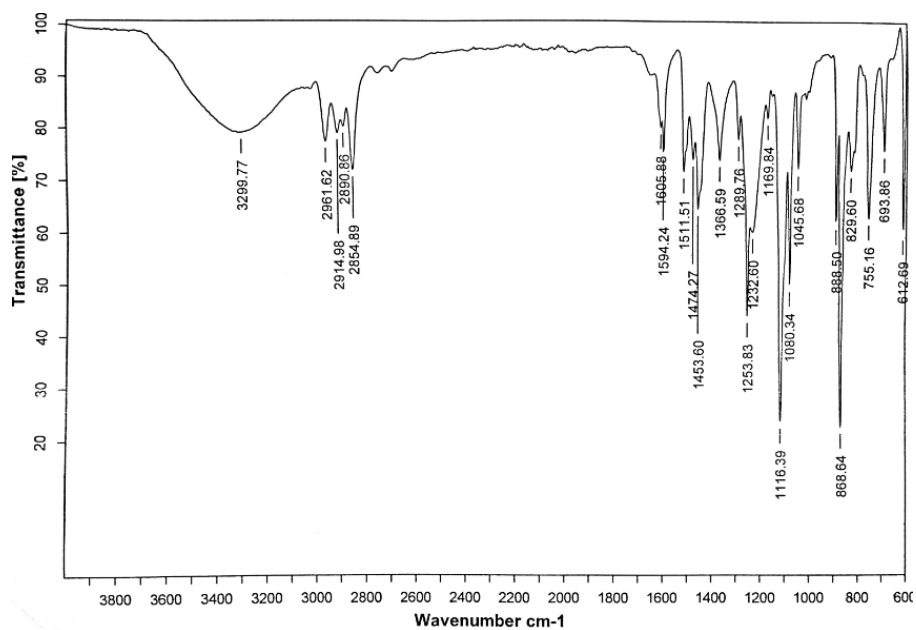


Рис. 3. ИК-спектр продукта поликонденсации резольного и новолачного ФФО в диоксане при их массовом соотношении 1:2 соответственно

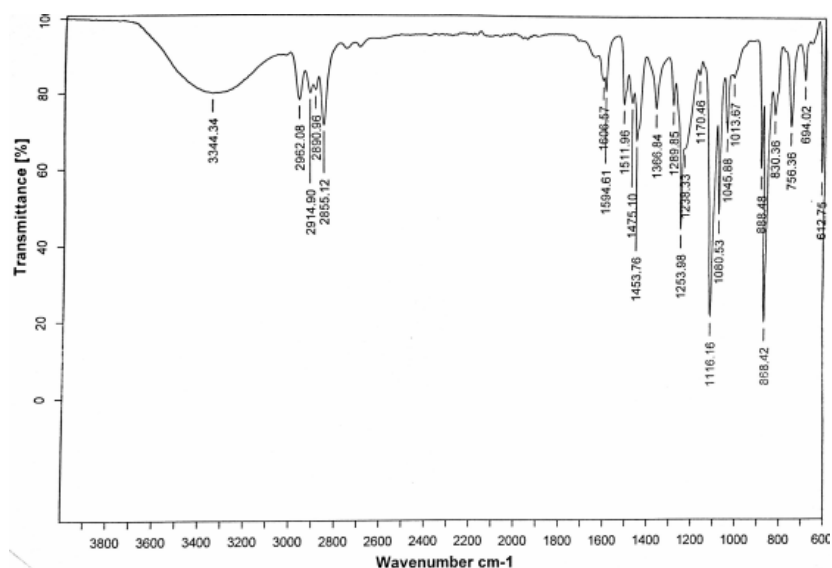


Рис. 4. ИК-спектр продукта поликонденсации резольного и новолачного ФФО в диоксане при их массовом соотношении 2:1 соответственно

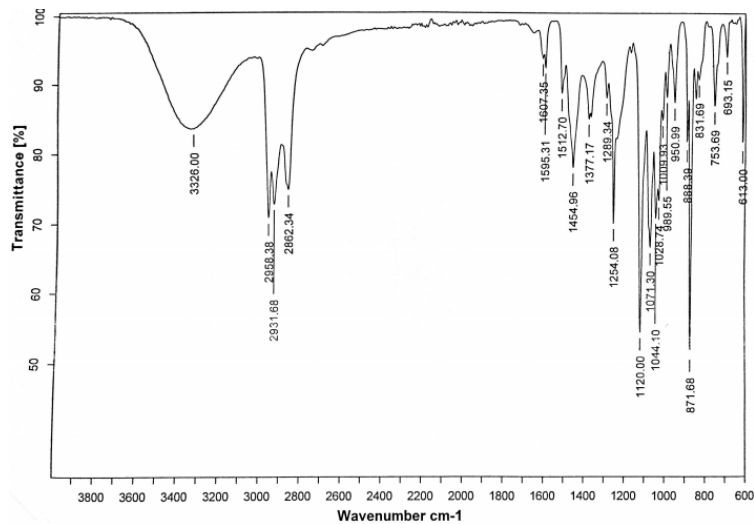


Рис. 5. ИК-спектр этерифицированного *n*-бутанолом продукта поликонденсации резольного и новолачного ФФО в диоксане при их масс. соотн. 1:2 соответственно

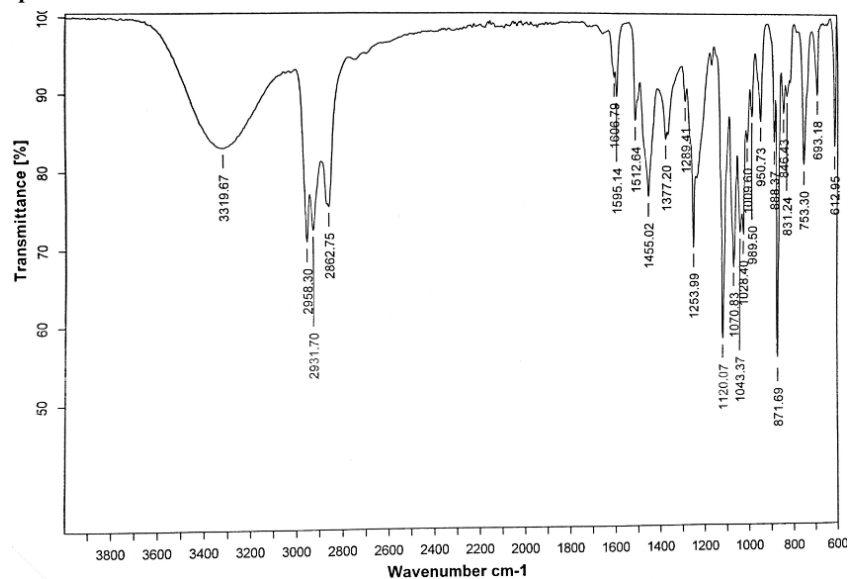
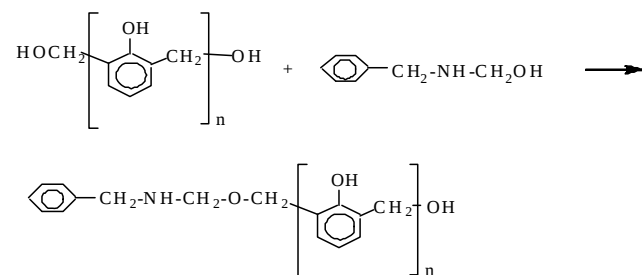
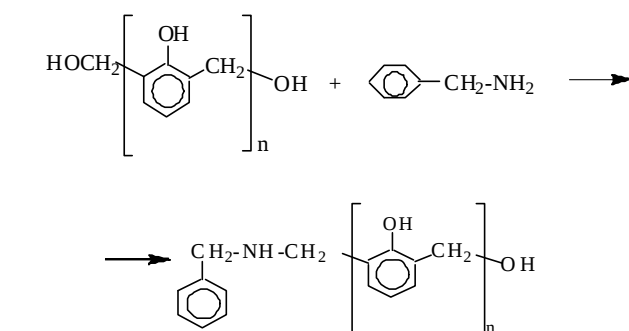
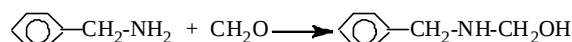
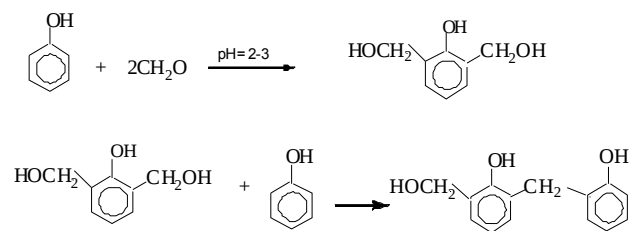


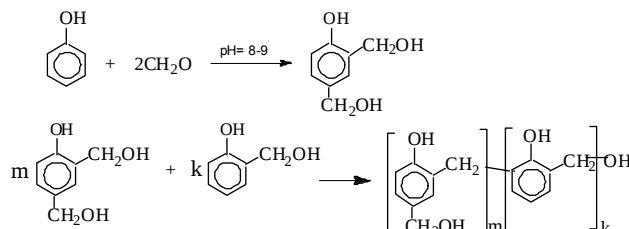
Рис. 6. ИК-спектр этерифицированного *n*-бутанолом продукта поликонденсации резольного и новолачного ФФО в диоксане при их масс. соотн. 2:1 соответственно

Схема процессов синтеза

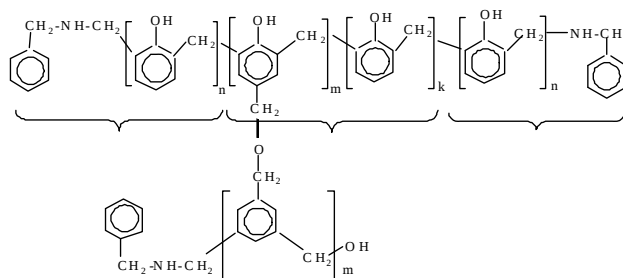
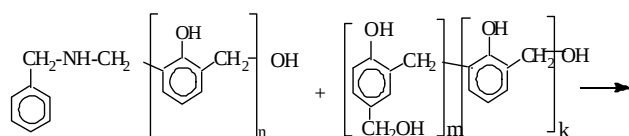
I. Поликонденсация фенола с формальдегидом в кислой среде с модификацией бензиламином — получение новолачного ФФО:



II. Поликонденсация фенола с формальдегидом в щелочной среде — получение резольного ФФО:



III. Поликонденсация новолака и резола в растворителе:



IV. Этерификация продукта поликонденсации *n*-бутанолом:



Далее были определены оптические плотности, соответствующие колебаниям таких основных связей, как С—О связи фенольных и спиртовых фрагментов, С—Н связи фенольных циклов, простые эфирные связи С—О—С и N—Н связи. Валентные колебания С—О связей фенольных и спиртовых фрагментов зафиксированы при 1253 см⁻¹ и 1070 см⁻¹ соответственно, валентные колебания С—О—С связей — при 1120 см⁻¹, деформационные колебания С—Н связей фенольных циклов — при 693 см⁻¹, деформационные колебания N—Н связей — при 1512 см⁻¹. В табл. 3 приведены оптические плотности связей, соответствующих отмеченным колебаниям.

В ходе анализа экспериментальных данных были выявлены следующие закономерности.

Оптические плотности связей С—Н фенольного кольца закономерно меняются во время процессов, уменьшение их значения при бутоксилировании гибридных ФФО можно объяснить введением бутокси-групп в состав макромолекул, имеющих достаточно ощутимый прирост в молекулярно-массовых показателях.

Изменение оптических плотностей связей С—О фенольных фрагментов аналогично связям С—Н фенольного кольца, но значения достаточно высокие. Интенсивность С—О связей намного больше в сравнении с интенсивностью С—Н связей фенолов, хотя следовало бы ожидать, что они будут идентичны. По-видимому, наличие делокализованной π -связи в фенольном ядре и возможность сопряжения ее с неподеленной электронной парой азота в аминных фрагментах соседних макромолекул способствует такой разнице в оптических плотностях.

Интенсивность полос поглощения, соответствующих спиртовым С—О связям чуть больше для новолачного ФФО, модифицированного 0.2 молями бензиламина в расчете

Оптическая плотность основных связей в составе олигомеров

№	Олигомеры	D ₆₉₃ (деф. С–Н фен. ядра)	D ₁₀₇₀ (вал. С–О спирт.)	D ₁₁₂₀ (вал. С–О–С спирт.)	D ₁₂₅₃ (вал. С–О фен.)	D ₁₅₁₂ (деф. N–H)
1	Новолачный ФФО, модифицированный 0.2 молями бензиламина в расчете на 1 моль фенола	0.044	0.391	-	0.222	0.149
2	Немодифицированный резольный ФФО	0.035	0.319	-	0.241	-
3	Продукт поликонденсации новолака и резола в диоксане при их масс. соотн. 1:2 соотв.	0.120	0.298	0.621	0.353	0.143
4	Этерифицированный <i>n</i> -бутанолом продукт поликонденсации резола и новолака (масс.соот.1:2)	0.047	0.170	0.235	0.154	0.063
5	Продукт поликонденсации новолака и резола в диоксане при их масс. соотн. 2:1 соотв.	0.075	0.312	0.663	0.348	0.110
6	Этерифицированный <i>n</i> -бутанолом продукт поликонденсации резола и новолака (масс. соот.2:1)	0.026	0.175	0.263	0.153	0.051

на 1 моль фенола в сравнении с резолом. В случае сравнения немодифицированных новолака с резолом вероятно результат мог быть противоположным. Но следует учитывать возможность образования метилольных фрагментов при взаимодействии протонированных в кислой среде молекул формальдегида (метилольных карбкатионов $^+\text{CH}_2\text{OH}$) с аминными фрагментами бензиламина, что значительно увеличивает их концентрацию, и, следовательно, оптическую плотность. Уменьшение интенсивностей спиртовых С–О групп после этерификации связано с увеличением молекулярных масс олигомеров введением бутокси-групп.

Как видно из таблицы, в структуре исходных олигомеров отсутствуют простые эфирные С–О–С связи. Довольно высокие оптические плотности подобных связей в гибридных олигомерных макромолекулах в сравнении с продуктами их бутоксилирования объясняются

присутствием диоксана — растворителя, после поликонденсации в последнем, насыщенного подобными связями.

Снижение оптических плотностей N–H связей после этерификации можно объяснить снижением их концентрации в связи с появлением бутоксильных групп в составе олигомерных макромолекул.

Таким образом, методом, ИК-спектроскопии исследованы структуры гибридных ФФО, функционализированных бензиламином и продуктов их этерификации *n*-бутанолом. Изучены закономерности изменения оптических плотностей основных связей, даны соответствующие объяснения.

Синтезированные олигомеры рекомендуются для использования в качестве эпокси-фенольных композиционных составов. В настоящий момент проводится изучение физико-механических свойств покрытий на их основе.

Литература

1. Ashpina O. Formaldehyde, resin, plywood // The chemical Journal.- 2016.- № 3.- pp. 24-30
2. Амирасланова М.Н., Мустафаев А.М., Ибрагимова М.Дж., Рустамов Р.А., Юсифзаде Ф.Ю., Исаева П.Э., Мамедзаде Ф.А., Алиева А.П. Исследование физико-механических свойств защитных покрытий на основе азотсодержащих моноалкил(С8–С12)фенолформальдегидных олигомеров, привитых с соевым маслом // Пластические массы.— 2018.— №11-12.— С.47-50
3. Рудницкая Ю.Р., Панфилов Д.А., Лавров Н.А. Огнестойкие эпоксидно-новолачные пеноплас-

References

1. Ashpina O. [Formaldehyde, resin, plywood]. The chemical Journal, 2016, no.3, pp.24-30
2. Amiraslanova M.N., Mustafaev A.M., Ibragimova M.Dzh., Rustamov R.A., Yusifzade F.Yu., Isaeva P.E., Mamedzade F.A., Alieva A.P. *Issledovanie fiziko-mekhanicheskikh svoystv zashchitnykh pokrytii na osnove azotsoderzhashchikh monoalkil(C8–C12)fenolformal'degidnykh oligomerov, privitykh s soevym maslom* [Investigation of the physical and mechanical properties of protective coatings based on nitrogen-containing monoalkyl (C8–C12) phenol-formaldehyde oligomers grafted with

ты // Пластические массы.— 2020.— №11-12.— С.41-44.

4. Алиева А.П., Мамедзаде Ф.А., Амирасланова М.Н. Эпоксидно-фенольные покрытия // Промышленное производство и использование эластомеров.— 2018.— №1.— С.8-13.
5. Amiraslanova M.N. The covering composite materials based on ethers of hybridized phenolformaldehyde oligomers // Матер. 4-ой научно-практ. конф. «Новые материалы, химические технологии и реагенты для промышленности, медицины и сельского хозяйства на основе нефтехимического и возобновляемого сырья».— Уфа: БашГУ, 2017.— С.14-20.
6. Амирасланова М.Н. Композиция на основе этерифицированного *n*-бутанолом гибридного фенолформальдегидного олигомера в качестве связующего для минерального наполнителя // Перспективные материалы.— 2015.— №2.— С.19-23.
7. Амирасланова М.Н., Алиева А.П., Ахмедбекова С.Ф., Ибрагимова М.Дж., Мамедзаде Ф.А., Рустамов Р.А., Алиева Ш.Р., Дадашова Н.Р., Исаева П.Э. Использование ИК-спектроскопии для исследования структурных особенностей бензиламинфенолформальдегидных олигомеров // Журнал структурной химии.— 2019.— Т.60, №7.— С.1085-1090.
8. Aliyeva A.P. Thermogrammetric study of benzylamin phenolformaldehyde oligomers // Book of Abstracts. 9th Rostocker International Conference: «Technical Thermodynamics: Thermophysical properties and energy systems» (THERMAM 2020).— Rostok, 2020.— P.59.
9. Алиева А.П., Амирасланова М.Н., Ибрагимова М.Дж., Юсифзаде Ф.Ю., Мамедзаде Ф.А., Рустамов Р.А. Исследование физико-механических свойств эпокси-фенольных композиционных покрытий, модифицированных бензиламином // Научные труды Нахичеванского Гос. Университета.— 2019.— № 4(101).— С.56-61.
3. Rudnitskaia Iu.R., Panfilov D.A., Lavrov N.A. *Ognestoikie epoksidno-novolachnye penoplasty* [Fire resistant epoxy novolac foams]. *Plasticheskie massy* [Plastics], 2020, no.11-12, pp.41-44.
4. Aliyeva A.P., Mamedzade F.A., Amiraslanova M.N. *Epoksidno-fenol'nye pokrytiya* [Epoxy-phenolic coatings] *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov* [Industrial production and use of elastomers]. 2018, no.1, pp.8-13.
5. Amiraslanova M.N. [The covering composite materials based on ethers of hybridized phenolformaldehyde oligomers]. *Materialy 4-oi nauchno-prakticheskoi konferentsii «Novye materialy, khimicheskie tekhnologii i reagenty dlia promyshlennosti, meditsiny i sel'skogo khoziaistva na osnove neftekhimicheskogo i voboznovliaemogo syr'ya»* [Materials of the 4th scientific-practical conference «New materials, chemical technologies and reagents for industry, medicine and agriculture based on petrochemical and renewable raw materials»]. Ufa, BashGU Publ., 2017, pp.14-20.
6. Amiraslanova M.N. Kompozitsiia na osnove eterifitsirovannogo *n*-butanolom gibridnogo fenolformal'degidnogo oligomera v kachestve sviazuiushchego dlia mineral'nogo napolnitelia [Composition based on *n*-butanol-esterified hybrid phenol-formaldehyde oligomer as a binder for mineral filler] *Perspektivnye materialy* [Advanced materials] 2015, №2, pp.19-23
7. Amiraslanova M.N., Aliyeva A.P., Akhmedbekova S.F., Ibragimova M.Dzh., Mamedzade F.A., Rustamov R.A., Aliyeva Sh.R., Dadashova N.R., Isaeva P.E. *Ispol'zovanie IK-spektroskopii dlia issledovaniia strukturnykh osobennostei benzilaminfenolformal'degidnykh oligomerov* [The use of IR spectroscopy to study the structural features of benzylaminephenol-formaldehyde oligomers]. *Zhurnal Strukturnoi Khimii* [Journal of Structural Chemistry]. 2019, vol.60, no.7, pp.1085-1090.
8. Aliyeva A.P. [Thermogrammetric study of benzylamin phenolformaldehyde oligomers]. [Book of Abstracts. 9th Rostocker International Conference: «Technical Thermodynamics: Thermophysical properties and energy systems» (THERMAM 2020)]. Rostok, 2020, p.59.
9. Aliyeva A.P., Amiraslanova M.N., Ibragimova M.Dzh., Yusifzade F.Yu., Mamedzade F.A., Rustamov R.A. *Issledovanie fiziko-mekhanicheskikh svoistv epoksi-fenol'nykh kompozitsionnykh pokrytii, modifitsirovannykh benzilaminom* [Investigation of the physical and mechanical properties of epoxy-phenolic composite coatings modified with benzylamine]. *Nauchnye trudy Nakhichevanskogo Gos. Universiteta* [Scientific works of the Nakhichevan State University], 2019, no.4(101), pp.56-61.