

М. Н. Амирасланова (д.х.н., доц., зав. лаб.), Ш. Р. Алиева (с.н.с.),
Н. Р. Абдуллаева (д.т.н., доц.), П. Э. Исаева (спец.), Р. А. Рустамов (к.х.н., доц.),
Ф. А. Мамедзаде (асп., с.н.с.), С. Ф. Ахмедбекова (к.х.н., в.н.с.)

СИНТЕЗ МОНОАЛКИЛ(C₈–C₁₂)ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АМИДОАМИНАМИ

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
лаборатория «Азотсодержащие соединения»
Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: amenzar@mail.ru

M. N. Amiraslanova, Sh. R. Alieva, N. R. Abdullaeva, P. E. Isaeva,
R. A. Rustamov, F. A. Mamedzade, S. F. Akhmedbekova

SYNTHESIS OF MONOALKYL(C₈–C₁₂)PHENOL-FORMALDEHYDE OLIGOMERS MODIFIED WITH AMIDOAMINES

Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khojaly ave., AZ 1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: amenzar@mail.ru

Синтезированы моноалкил(C₈–C₁₂)фенолформальдегидные олигомеры, модифицированные амидами на основе природных нефтяных кислот и полиаминов. При получении азотсодержащих модификаторов в качестве аминных соединений использованы диэтилентриамин, триэтилентетраамин, полиэтиленполиамины. Приведены компонентный и количественный состав моноалкил(C₈–C₁₂)фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных амидами различного состава, условия их получения. Обоснована значимость проведенных исследований.

Ключевые слова: амидами; диэтилентриамин; модификация; моноалкилфенолформальдегидные олигомеры; полиамины; триэтилентетраамин

Monoalkyl(C₈–C₁₂)phenol-formaldehyde oligomers modified with amidoamines based on natural petroleum acids and polyamines have been synthesized. When obtaining nitrogen-containing modifiers, diethylenetriamine, triethylenetetraamine, polyethylenepolyamines were used as amine compounds. The component and quantitative composition of monoalkyl(C₈–C₁₂)phenol-formaldehyde oligomers modified with amidoamines of various compositions, the conditions for their preparation are given. The significance of the conducted research is substantiated.

Key words: amidoamines; diethylenetriamine; modification; monoalkyl(C₈–C₁₂)phenol-formaldehyde oligomers; polyamines; triethylenetetraamine.

Продукты поликонденсации фенолов с формальдегидом находят широкое применение в различных отраслях благодаря их ценным эксплуатационным свойствам¹, связанным с функциональностью олигомеров.

Направления по применению фенолформальдегидных олигомеров (ФФО) как продуктов, обладающих защитными свойствами, достаточно разносторонние. Пленки², покрытия^{3,4}, ингибиторы⁵ на основе ФФО являются эффективными средствами защиты от различных

агрессивных сред. Представляет интерес использование их в качестве ингибиторов коррозии⁶. В связи с высокой реакционной способностью, ФФО легко вступают в реакции модификации, в то время как использование азотсодержащих соединений благоприятствует получению продуктов с высокой степенью защитных свойств, так как азотсодержащие соединения обладают высокой полярностью, обуславливающей их защитную функцию в составе ингибирующих составов^{7,8}.

Дата поступления 24.12.24

Экспериментальная часть

В данной работе рассмотрен процесс модификации моноалкил(C_8-C_{12})фенолформальдегидных олигомеров азотсодержащими соединениями с целью получения новых ингибиторов коррозии в составе минеральных масел. Азотсодержащие функциональные группы, гидроксильные и метилольные группы олигомерных фрагментов положительно влияют на адгезию на поверхности металла, а C_8-C_{12} алкильные группы способствуют хорошей растворимости и образуют защитный слой.

В качестве азотсодержащего компонента использованы амидоамины на основе дистиллированных природных нефтяных кислот (ДПНК) и полиаминов – диэтилентриамин (ДЭТА), триэтилентетрамин (ТЭТА), полиэтиленполиаминов (ПЭПА). Синтез амидоаминов проведен при температуре 140 °С при мольном соотношении кислот к полиамину 3:1 в случае использования ДЭТА, 1–4:1 в случае использования ТЭТА и 1–5:1 в случае использования ПЭПА. Использование амидоаминов в подобных мольных соотношениях способствует частичному расходу аминных фрагментов, так как необходимо наличие последних в процессе модификации. Синтезированные амидоамины представляют собой вязкие смолообразные продукты темно-бурого цвета.

Синтез модифицированных амидоаминами моноалкил(C_8-C_{12})ФФО проведен взаимодействием фенола с формальдегидом при мольном соотношении 1:0.85 в кислой среде (рН=2) при температуре 98–100 °С до появления мути, указы-

вающей на образование конденсационных центров и формирование олигомерной цепи (в течение ~3.5-4 ч) с последующим добавлением амидоаминов по частям при низкой температуре (~50 °С) и повышением температуры до 98–100 °С, при которой процесс проводится еще 1 ч. Конечные продукты представляют собой смолообразную массу светло- или темно-коричневого цвета. Условия получения моноалкил(C_8-C_{12})ФФО, модифицированных амидоаминами различного состава, приведены в табл. 1.

Предложенная структура синтезированных олигомеров определена методом ИК-спектроскопии в сравнении с исходными компонентами. ИК-спектры исходных полиаминов, ДПНК и амидоаминов на их основе сняты на ИК-Фурье спектрометре ALPHA (фирмы «BRUKER», Германия) в диапазоне волновых частот 600-4000 cm^{-1} . ИК-спектр моноалкил(C_8-C_{12})ФФО, модифицированного амидоамином на основе ДПНК и ПЭПА, при их мольном соотношении 1:1 приведена на рис. 1. На спектре наблюдаются полосы поглощения: 827, 874, 1610 cm^{-1} – деформационные колебания замещенного бензольного кольца; 1188 cm^{-1} – валентные колебания С–О связей фенола; 3390 cm^{-1} – валентные колебания О–Н-связей фенола; 1463 cm^{-1} – деформационные и 2929, 2955 cm^{-1} – валентные колебания С–Н связи CH_2 групп; 1364, 1376 cm^{-1} – деформационные и 2871 cm^{-1} – валентные колебания С–Н связи CH_3 групп; 1650 cm^{-1} – валентные колебания амидных С=О связей; 1509 cm^{-1} – деформационные колебания N–H связей; 1239 cm^{-1} – валентные колебания С–N связей.

Таблица 1

Получение моноалкил(C_8-C_{12})ФФО, модифицированных амидоаминами различного состава

№	Качественный и количественный состав амидоаминов (мольное соотношение кислот к аминам)	Молекулярная масса (вычисленная)	Мольное соотношение алкилфенолов, формальдегида и амидоамина	Выход модифицированного амидоамином алкилФФО, %
1	ДПНК:ДЭТА=3:1	606	1:0.85:0.05	99.6
2	ДПНК:ДЭТА=3:1	606	1:0.85:0.1	96.7
3	ДПНК:ДЭТА=3:1	606	1:0.85:0.15	97.5
4	ДПНК:ТЭТА=1:1	348	1:0.85:0.1	94.0
5	ДПНК:ТЭТА=2:1	550	1:0.85:0.1	92.5
6	ДПНК:ТЭТА=3:1	752	1:0.85:0.1	90.8
7	ДПНК:ТЭТА=4:1	954	1:0.85:0.1	97.5
8	ДПНК:ПЭПА=1:1	432	1:0.85:0.1	91.7
9	ДПНК:ПЭПА=2:1	634	1:0.85:0.1	87.5
10	ДПНК:ПЭПА=3:1	836	1:0.85:0.1	91.3
11	ДПНК:ПЭПА=4:1	1038	1:0.85:0.1	96.8
12	ДПНК:ПЭПА=5:1	1240	1:0.85:0.1	96.5
13*	ДПНК:ПЭПА=1:1	432	1:0.85:0.1	91.7
14*	ДПНК:ПЭПА=3:1	836	1:0.85:0.1	91.3

Примечание: * – опыты с продолжительностью модификации 20 мин

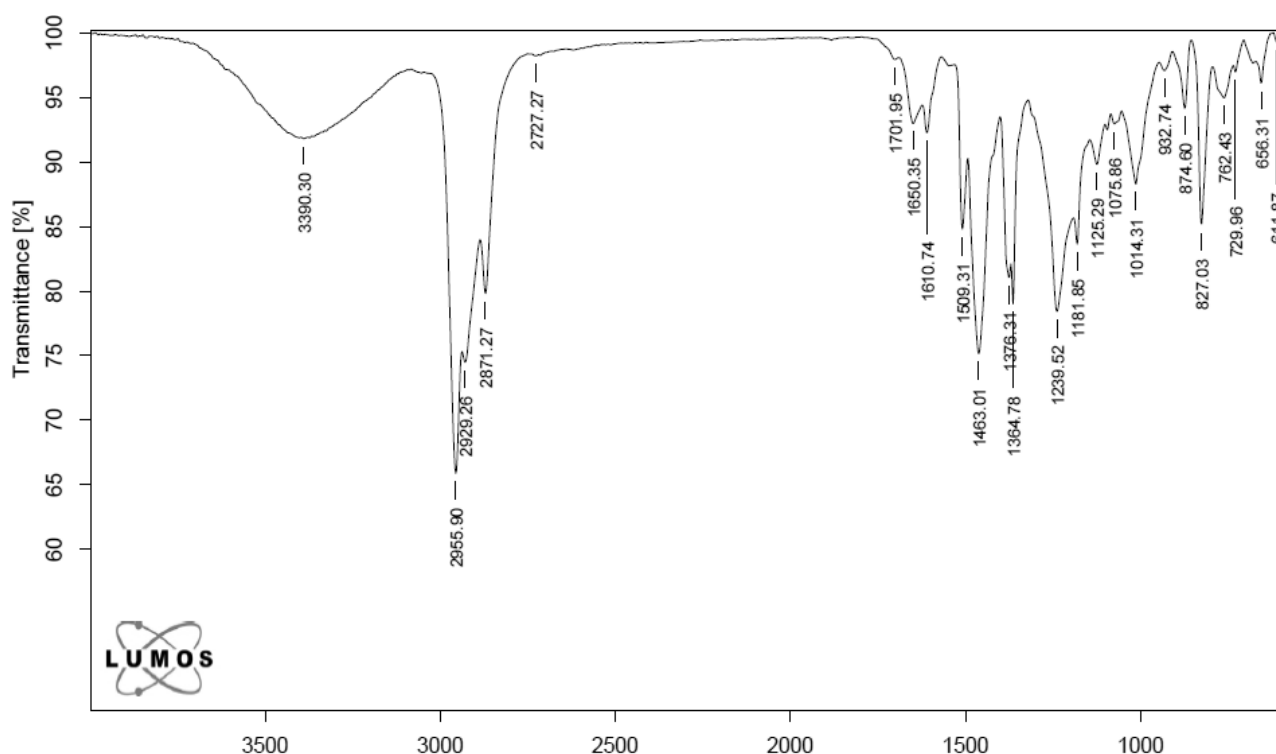


Рис. 1. ИК-спектр моноалкил(C₈–C₁₂)ФФО, модифицированного амидоамином на основе ДПНК и ПЭПА (соотношение 1:1)

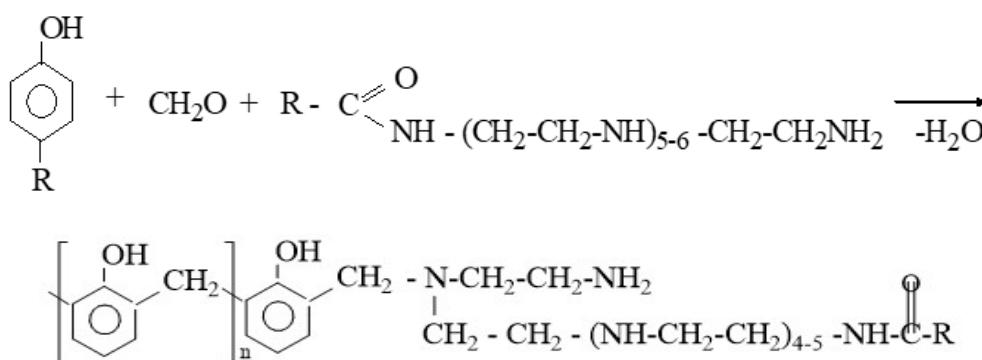


Схема 1. Амидоамин, полученный на основе ДПНК и ПЭПА при их мольном соотношении 1:1

Обсуждение результатов

В ИК-спектре моноалкил(C₈–C₁₂)ФФО, модифицированного амидоамином, полученном на основе ДПНК и ПЭПА при мольном соотношении 1:1 по схеме 1, видно присутствие сигналов групп из состава амидоаминов (1650 см⁻¹) – валентные колебания амидных групп, 1239 см⁻¹ – валентные колебания С–N связей). Деформационные (1548 см⁻¹) и валентные (3274 см⁻¹) колебания N–H связей не фиксированы на спектре. Это указывает на структурные изменения связанные с частичным расходом части подобных групп, смещением (1509 см⁻¹) или слиянием с колебаниями О–Н связей фенола другой части. На основе анализа результатов предложен вероятный механизм

и предполагаемая структура модифицированного олигомера (схема 1). Рост цепи может проходить в различных направлениях, что позволяет полифункциональность амидоаминов.

Аналогично изучены структуры олигомеров, модифицированных амидоаминами другого состава, подтверждающие процесс модификации.

Ранее проведены исследования по изучению молекулярно-массового распределения ФФО, модифицированных амидоаминами на основе ДПНК и ПА. Для АФФО, модифицированных амидоаминами аналогичной кислотной и аминной основы, проведены дополнительные исследования. Учитывая различие в структурах модификаторов, сделаны соответствующие выводы: указанные олигомеры состоят из двух фракций – вы-

Показатели
моноалкил(С₈–С₁₂)фенолформальдегидных олигомеров (АФФО), модифицированных
амидоаминами, в качестве ингибиторов коррозии в турбинном масле Т-30

№	Состав консервационной жидкости	%	Гидрокамера Г-4	Морская вода	0.001% водный раствор H ₂ SO ₄
			длительность в сутках		
1	Турбинное масло Т-30	100	34	15	9
2	Турбинное масло Т-30 Немодифицированный АФФО	90 10	160	21	29
6	Турбинное масло Т-30 АФФО, мод. амидоамином на основе ДПНК:ДЭТА=3:1 (мольн. соотн.)	90 10	145	73	119
7	Турбинное масло Т-30 АФФО, мод. амидоамином на основе ДПНК:ТЭТА=4:1 (мольн. соотн.)	90 10	185	112	134
8	Турбинное масло Т-30 АФФО, мод. амидоамином на основе ДПНК:ПЭПА =5:1 (мольн. соотн.)	90 10	229	127	148

сокой (~2.50–4.54 %) и низкой (~95.5–97.5 %); для высокой фракции средневесовая и среднечисловая молекулярные массы $M_w = 5100–8500$, $M_n = 4600–7300$, а для низкой фракции $M_w = 650–960$, $M_n = 470–610$. На основе анализа полученных результатов выявлено, что число алкилфенолформальдегидных фрагментов, повторяющихся в высоких фракциях составляет ~20–35, а в низких фракциях ~3–5.

Проведены первоначальные исследования модифицированных амидоаминами моноалкил(С₈–С₁₂)ФФО в качестве ингибиторов коррозии в количестве 5–10 % в составе минерального масла марки Т-30 по ГОСТ 9.054-75 – Консервационные масла, смазки и ингибированные пленкообразующие нефтяные составы (ASTMD665 – Rust-Preventing Characteristics of Mineral Oil). Анализы проведены с использованием металлических пластинок марки «Сталь-10» в гидрокамере Г-4, морской воде и 0.001%-ом водном растворе H₂SO₄ до появления первых очагов коррозии.

Наиболее удовлетворительные результаты, полученные с применением олигомеров, модифицированных различными модификаторами, приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, результаты ингибированных синтезированных олигомерами масел намного превосходят показатели как самого масла, так и масла с использованием немодифицированного олигомера. Как правило, с удлинением полиаминной цепочки в составе амидоаминов, используемых при модификации, а также с увеличением числа молей кислоты в составе амидоаминов ингибирующая способность модифицированных ими олигомеров в основном значительно повышается. По видимому, повышается стойкость защитного слоя на поверхности металла, так как высокое содержание аминных фрагментов способствует хемосорбции на поверхности металла, а насыщенность кислотными алкильными группами способствует формированию плотного слоя, отталкиваемого от поверхности.

Литература

1. Амирасланова М.Н. Новые способы синтеза фенолформальдегидных олигомеров // Пластические массы. – 2015. – №3-4. – С.18-23.
2. Амирасланова М.Н. Получение новых гибридных фенолформальдегидных олигомеров и их этерификация n-бутанолом // Азербайджанское нефтяное хозяйство. – 2009. – №5. – С.50-53.
3. Сургаева Е.С., Юдин П.Е., Амосов А.П. Разрушение внутренних антикоррозионных полимерных покрытий нефтепромысловых труб при эксплуатации // Безопасность техногенных и природных систем. – 2024. – Т.8, №2. – С.90-100.
4. Амирасланова М.Н., Мустафаев А.М., Ибрагимова М.Дж., Рустамов Р.А., Юсифзаде Ф.Ю., Исаева

References

1. Amiraslanova M.N. *Novye sposoby sinteza fenolformal'degidnykh oligomerov* [New methods for the synthesis of phenol-formaldehyde oligomers] *Plasticheskie massy* [Plastic masses], 2015, no.3-4, pp.18-23.
2. Amiraslanova M.N. *Poluchenie novykh gibridnykh fenolformal'degidnykh oligomerov i ikh eterifikatsiya n-butanolom* [Preparation of new hybrid phenol-formaldehyde oligomers and their esterification with n-butanol]. *Azerbaydzhanskoe neftyanoe khozyaystvo* [Azerbaijan oil industry], 2009, no.5, pp.50-53.
3. Surgayeva Ye.S., Yudin P.Ye., Amosov A.P. *Razrusheniye vnutrennikh antikorrozionnykh polimernykh pokrytiy neftepromyslovykh trub pri ekspluatatsii* [Destruction of internal anti-corrosion polymer coatings of oil field

- П.Э., Мамедзаде Ф.А. Алиева А.П. Исследование физико-механических свойств защитных покрытий на основе азотсодержащих моноалкил (C_8-C_{12}) фенолформальдегидных олигомеров, привитых с соевым маслом // Пластические массы. – 2018. – №11-12. – С.47-50.
5. Джавадова А.А., Рамазанова Ю.Б., Нагиева Э.А., Юсифзаде Г.Г., Мамедова А.Х. Исследование защитных свойств детергентно-диспергирующих присадок алкилфенолятного типа // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – №9. – С.46-49.
6. Abbasov V.M., Amiraslanova M.N., Hasanov E.K., Aliyeva L.I., Aghazadeh Z.J., Safarova Sh. Z. Conservation liquids on the basis of turbine oil grade T-30 and corrosion inhibitors // Journal of Advances in Chemistry. – 2015. – V.11, №7. – Pp.3715-3722.
7. Amiraslanova M.N., Abdullayeva N.R., Aliyeva L.I., Akhmedbekova S.F., Rustamov R.A. Synthesis and modification of alkylphenol-formaldehyde oligomers with imidazolines on the bases of fatty acids of vegetable origin // PPOR. – 2019. – V.20, №1. – Pp.25-32.
8. Аббасов В.М., Гасанов Э.К., Агазаде Е.Дж., Абдуллаев Е.Ш. Синтез и исследование консервационных жидкостей на основе нитросоединений и амидаминов // Мир нефтепродуктов. – 2012. – №12. – С.20-22.
4. Amiraslanova M.N., Mustafaev A.M., Ibragimova M.Dzh., Rustamov R.A., Jusifzade F.Ju., Isaeva P.Je., Mamedzade F.A. Aliyeva A.P. *Issledovaniye fiziko-mekhanicheskikh svoystv zashchitnykh pokrytiy na osnove azotsoderzhashchikh monoalkil (C_8-C_{12})fenolformal'degidnykh oligomerov, privitykh s soyevym maslom* [Study of physical and mechanical properties of protective coatings based on nitrogen-containing monoalkyl (C_8-C_{12}) phenol-formaldehyde oligomers grafted with soybean oil]. *Plasticheskiye massy* [Plastics], 2018, no.11-12, pp.47-50.
5. Dzhavadova A.A., Ramazanov Ju.B., Nagieva Je.A., Jusifzade G.G., Mamedova A.H. *Issledovaniye zashchitnykh svoystv detergentno-dispergiruyushchikh prisadok alkilfenolyatnogo tipa* [Investigation of the protective properties of the alkyl phenolate type detergent-dispersant additives]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2014, no.9, pp.46-49.
6. Abbasov V.M., Amiraslanova M.N., Hasanov E.K., Aliyeva L.I., Aghazadeh Z.J., Safarova Sh.Z. [Conservation liquids on the basis of turbine oil grade T-30 and corrosion inhibitors]. *Journal of Advances in Chemistry*, 2015, vol.11, no.7, pp.3715-3722
7. Amiraslanova M.N., Abdullayeva N.R., Aliyeva L.I., Akhmedbekova S.F., Rustamov R.A. [Synthesis and modification of alkylphenol-formaldehyde oligomers with imidazolines on the bases of fatty acids of vegetable origin]. *PPOR*, 2019, vol.20, no.1, pp.25-32.
8. Abbasov V.M., Gasanov Je.K., Agazade E.Dzh., Abdullaev E.Sh. *Sintez i issledovaniye konservatsionnykh zhidkostey na osnove nitrosoyedineniy i amidoaminov* [Synthesis and study of preservative liquids based on nitro compounds and amidoamines]. *Mir nefteproduktov* [World of Oil Products], 2012, no.12, pp.20-22.