

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

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ МОНОАЛКИЛ(C₈–C₁₂) ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

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: amenzer@mail.ru

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

USING IR SPECTROSCOPY TO STUDY THE STRUCTURAL FEATURES OF NITROGEN-CONTAINING MONOALKYL(C₈–C₁₂) PHENOL-FORMALDEHYDE OLIGOMERS

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: amenzer@mail.ru

Проведена модификация моноалкил(C₈–C₁₂)фенолформальдегидных олигомеров имидазолинами на основе жирных кислот пальмового или хлопкового масел и полиаминов – диэтилентриамина, триэтилентетрамина, полиэтиленполиаминов. Исследованы структуры олигомеров новолачного типа в сравнении с исходными компонентами. Изучены закономерности структурных изменений определением оптических плотностей полос поглощения основных функциональных групп в зависимости от состава олигомеров.

Ключевые слова: диэтилентриамин; ИК-спектры; имидазолины; модификация; моноалкил(C₈–C₁₂)фенолформальдегидные олигомеры; оптическая плотность; полиамины; структура; триэтилентетрамин

В полимерной химии фенолформальдегидные олигомеры (ФФО) отличаются составом и структурными особенностями. Благодаря наличию полярных функциональных групп и фрагментов они проявляют защитные свойства и представляют интерес в качестве различных материалов противокоррозионного назначения – защитных покрытий на основе ФФО^{1–3} и ингибиторов коррозии^{4–6}.

Modification of monoalkyl(C₈–C₁₂)phenol-formaldehyde oligomers with imidazolines based on fatty acids of palm or cottonseed oil and polyamines – diethylenetriamine, triethylenetetramine, polyethylenepolyamines has been carried out. The structures of novolac-type oligomers were studied in comparison with the initial components. Regularities of structural changes were studied by determining the optical densities of the absorption bands of the main functional groups depending on the composition of the oligomers.

Key words: diethylenetriamine; imidazolines; IR spectra; modification; monoalkyl(C₈–C₁₂)phenol-formaldehyde oligomers; optical densitie; polyamines; structure; triethylenetetraamine

С целью использования в качестве компонента консервационных жидкостей синтезированы моноалкил(C₈–C₁₂)фенолформальдегидные олигомеры (АФФО), модифицированные имидазолинами на основе жирных кислот растительного происхождения и полиаминов (ПА). В качестве жирных кислот растительных масел использованы кислоты, выделенные по известной методике⁷ из пальмового и хлопкового масел, а в качестве ПА взяты диэтилентриамин (ДЭТА), триэтилентетрамин (ТЭТА), полиэтиленполиамины (ПЭПА).

Дата поступления 24.01.25

Синтез имидазолинов проведен по известной методике при их мольном соотношении 1:1, 1:1, 1–2:1 соответственно.

Экспериментальная часть

ИК-спектры модифицированных АФФО сняты на ИК-Фурье микроскопе LUMOS фирмы «BRUKER» (Германия) в диапазоне волновых частот 600–4000 cm^{-1} в сравнении с исходными компонентами.

На рис. 1–3 приведены ИК-спектры АФФО, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот, полученных из пальмового масла (ЖКПМ) с ДЭТА, ТЭТА, ПЭПА соответственно при различных мольных количествах модификатора – имидазолина.

На рис. 1 наблюдаются полосы поглощения: 725–728, 1364, 1376, 1461–1462 cm^{-1} – деформационные и 2855, 2870, 2924–2926, 2956 cm^{-1} – валентные колебания С–Н связей $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$ групп; 1512 cm^{-1} – деформационные и 3316, 3345 cm^{-1} – ва-

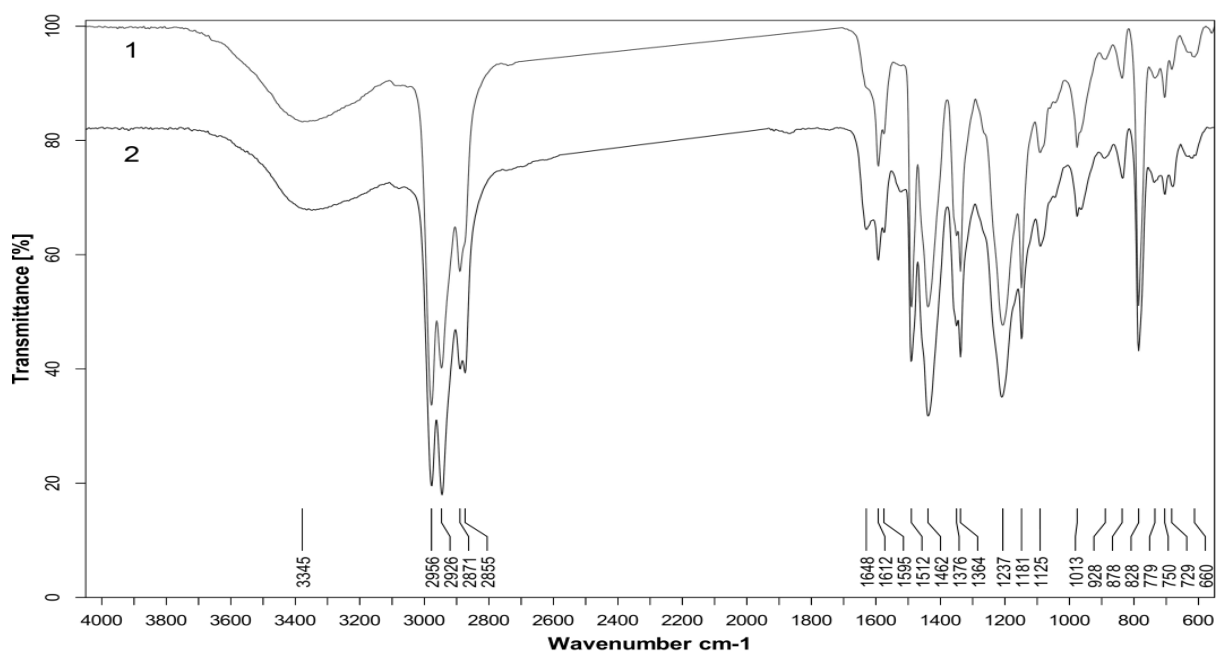


Рис. 1. ИК-спектры АФФО, модифицированных имидазолинами на основе ЖКПМ и ДЭТА при их мольном соотношении 1:1: 1 – имидазолин взят в количестве 0.1 моль по отношению к алкилфенольному компоненту; 2 – имидазолин взят в количестве 0.2 моль по отношению к алкилфенольному компоненту

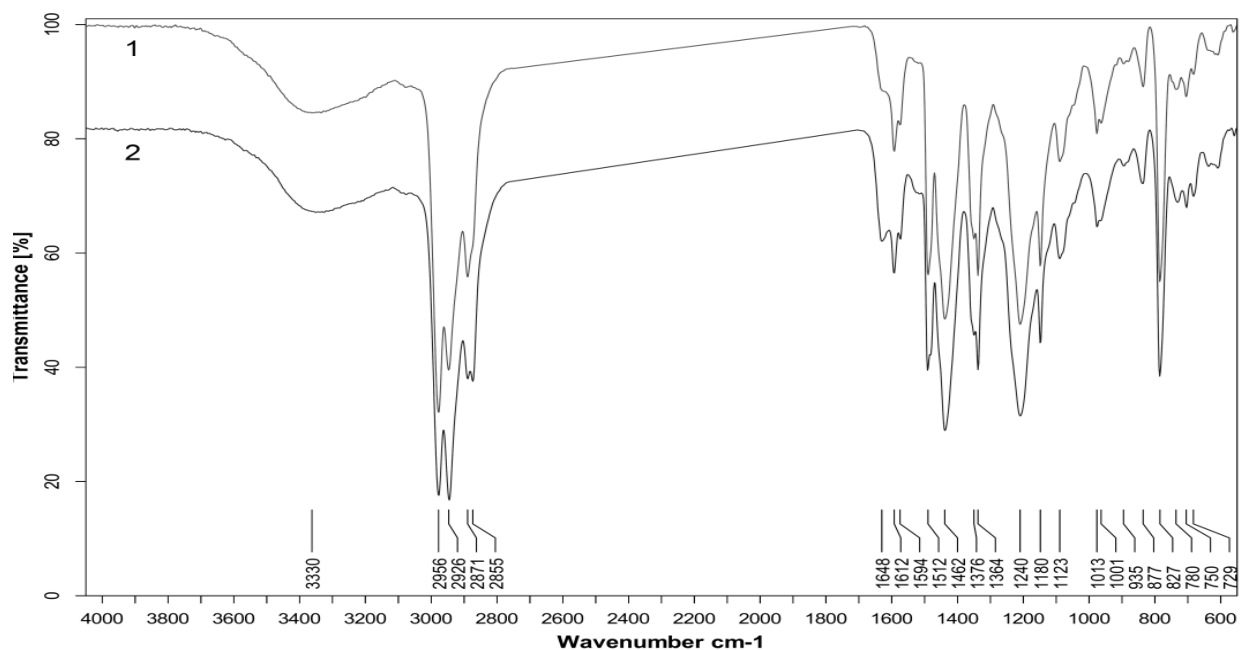


Рис. 2. ИК-спектры АФФО, модифицированных имидазолинами на основе ЖКПМ и ТЭТА при их мольном соотношении 1:1: 1 – имидазолин взят в количестве 0.1 моль по отношению к алкилфенольному компоненту; 2 – имидазолин взят в количестве 0.2 моль по отношению к алкилфенольному компоненту

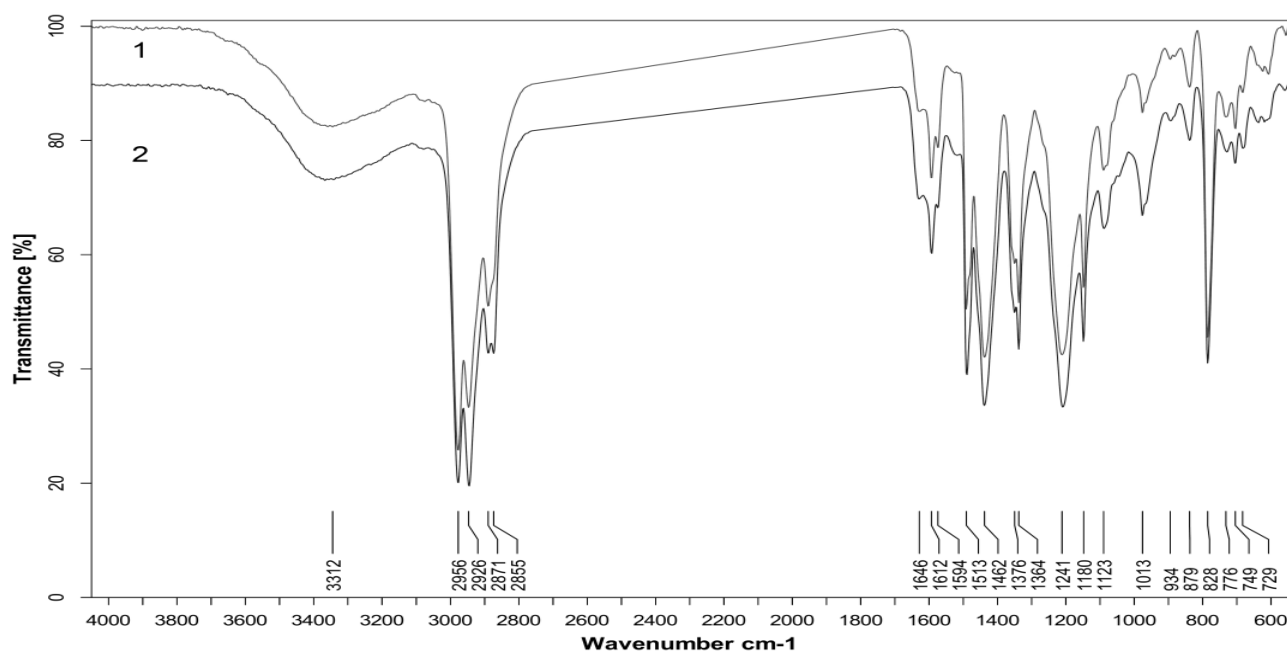


Рис. 3. ИК-спектры АФФО, модифицированных имидазолинами на основе ЖКПМ и ПЭПА при их мольном соотношении 1:1 (1) и 2:1 (2) соответственно (имидазолин взят в количестве 0.1 моль по отношению к алкилфенольному компоненту)

лентные колебания N–H связей; 1647 см^{-1} – валентные колебания C=N связей имидазолинового цикла; $749, 828, 876\text{--}877\text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания C–H связей бензольного кольца; $1593\text{--}1594, 1611\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания C–C связей бензольного кольца; $1180, 1236\text{--}1239$ и $3316, 3345\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания C–O и O–H связей фенола.

Как видно из рис. 2, $728, 1364, 1375\text{--}1376, 1461\text{--}1462\text{ см}^{-1}$ – деформационные и $2855, 2870, 2924, 2955\text{--}2926, 2956\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания C–H связей $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$ групп; $1511\text{--}1512\text{ см}^{-1}$ – деформационные и $3317, 3329\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания N–H связей; 1648 см^{-1} – валентные колебания C=N связей; $748\text{--}749, 778\text{--}779, 827, 876\text{--}878\text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания C–H связей бензольного кольца; $1593\text{--}1594, 1611\text{--}1612\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания C–C связей бензольного кольца; $1000\text{--}1013$ и $3317, 3329\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания C–O и O–H (спирт) связей соответственно; $1180, 1239$ и $3317, 3329\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания C–O и O–H связей фенола. Контур полос при $3317, 3329\text{ см}^{-1}$ позволяет предположить слияние сигналов фенольных и спиртовых O–H и N–H связей.

В результате анализа рис. 3 отмечены следующие полосы поглощения: $727\text{--}728, 1364, 1375\text{--}1376, 1461\text{--}1462\text{ см}^{-1}$ – деформационные и $2855, 2870, 2925\text{--}2926, 2956\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания C–H связей и $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$ групп; 1512 см^{-1} – деформационные и $3312, 3334\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания N–H связей; $1611\text{--}1612, 1646\text{--}1647\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания C=N связей; $749, 773\text{--}776,$

$827, 878\text{--}879\text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания C–H связей бензольного кольца; $1593\text{--}1612\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания C–C связей бензольного кольца; $1012\text{--}1013$ и $3312, 3334\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания C–O и O–H (спирт) связей; $1180, 1239\text{--}1241$ и $3312, 3334\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания C–O и O–H связей фенола. Предполагается слияние контуров сигналов при $3312, 3334\text{ см}^{-1}$ спиртовых и фенольных O–H и N–H связей. Аналогично получены и приведены на рис. 4–6 ИК-спектры АФФО, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот, полученных из хлопкового масла (ЖКХМ) и ПА.

В результате анализа спектров и сравнения их со спектрами АФФО, модифицированных имидазолинами на основе ЖКПМ и ПА, обнаружено сходство колебаний связей, входящих в состав последних с незначительными изменениями. Это связано со сходством ряда используемых жирных кислот и присутствием соответствующих фрагментов в составе конечного продукта. Наличие полос поглощения, относящихся как к азотсодержащему соединению, так и к АФФО, подтверждает процесс модификации. Изменение количества некоторых функциональных групп в синтезированных олигомерах определено сравнением оптической плотности соответствующих полос поглощения (табл. 1). Как видно из табл. 1, с увеличением числа молей модификатора на 1 моль алкилфенолов закономерностей в изменении оптической плотности имидазолиновых фрагментов не наблюдается: в некоторых случаях фиксирует-

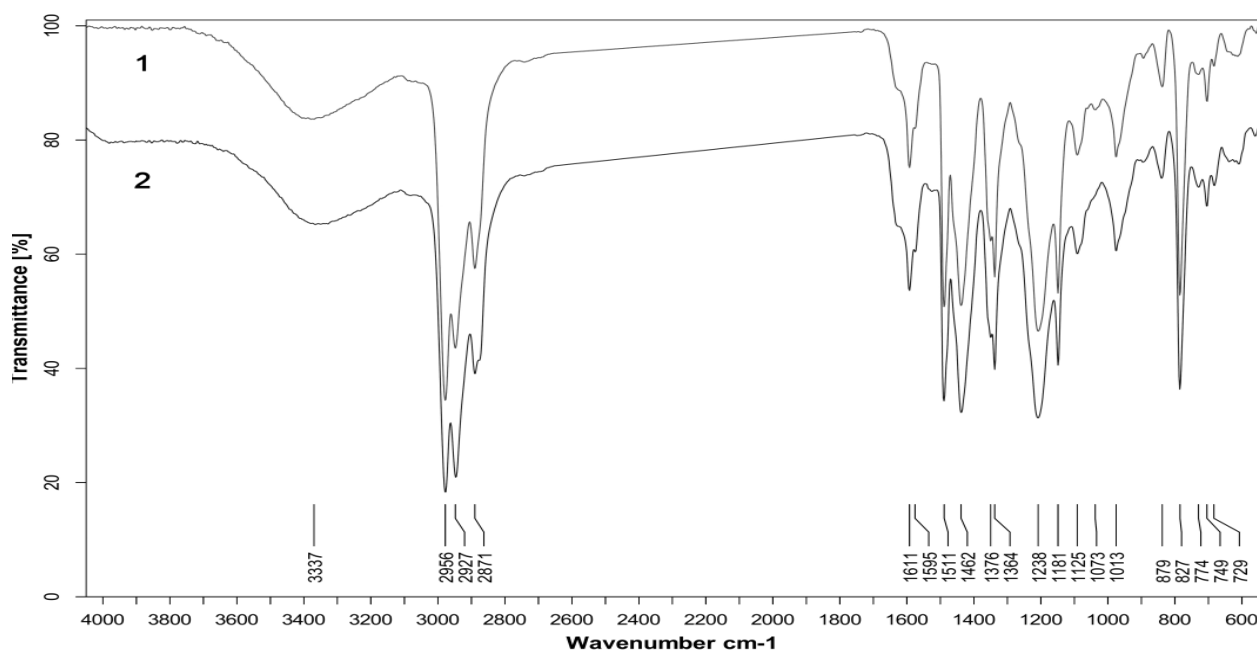


Рис. 4. ИК-спектры АФФО, модифицированных имидазолинами на основе ЖКХМ и ДТА при их молярном соотношении 1:1: 1 – имидазолин взят в количестве 0.1 моль по отношению к алкилфенольному компоненту; 2 – имидазолин взят в количестве 0.2 моль по отношению к алкилфенольному компоненту

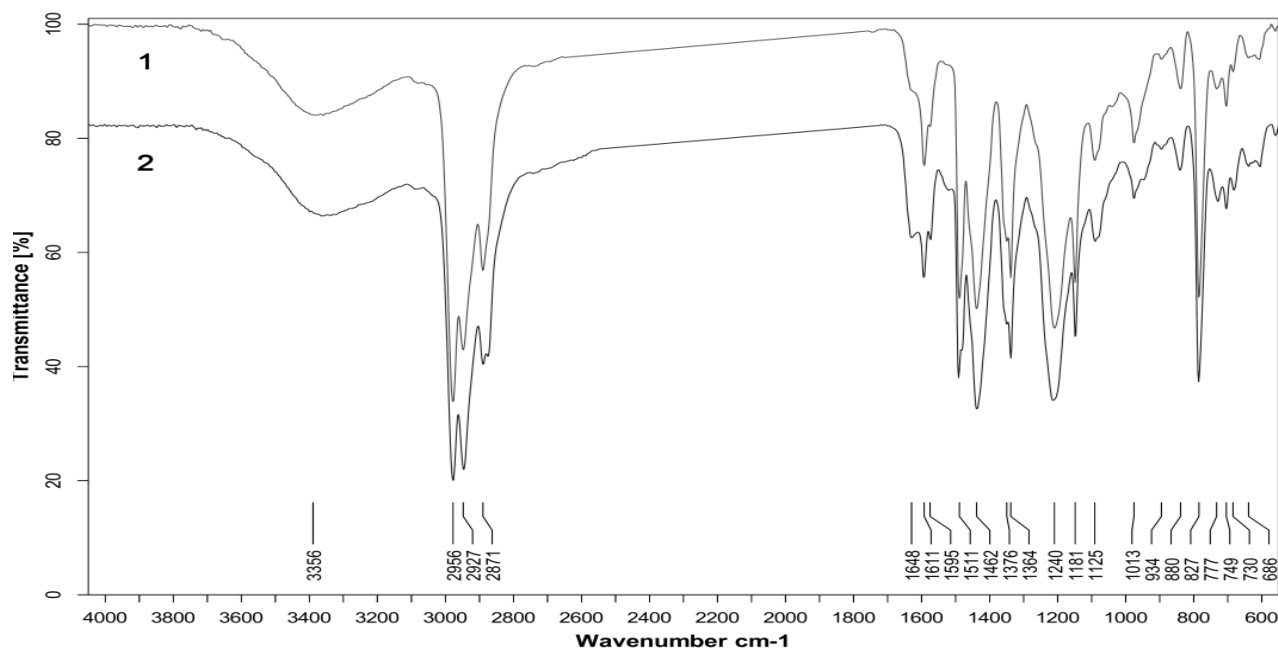


Рис. 5. ИК-спектры АФФО, модифицированных имидазолинами на основе ЖКХМ и ТТА при их молярном соотношении 1:1: 1 – имидазолин взят в количестве 0.1 моль по отношению к алкилфенольному компоненту; 2 – имидазолин взят в количестве 0.2 моль по отношению к алкилфенольному компоненту

ся ее увеличение (образцы 1, 2), в других – незначительное снижение (образцы 3,4; 7,8; 9,10). При этом, как правило, в оптической плотности N–H и C–O связей наблюдается уменьшение в большей или меньшей степени (образцы 1,2; образцы 3,4; образцы 7,8; образцы 9,10). Последний результат следовало ожидать, так как увеличение количества модификаторов сопровождается их интенсивным расходом.

С удлинением полиаминной цепочки в структуре имидазолина при одинаковом количе-

стве модификатора наблюдается в основном снижение оптической плотности всех трех связей (образцы 1,3,5,6; образцы 7,9,11,12; образцы 2,4; образцы 8,10). Это связано с тем, что удлинение цепи не влияет на количество C=N связей, а связи C–O разрываются.

На основании анализа результатов предлагается структурная формула АФФО, модифицированных имидазолинами различного состава, в которой имидазолиновый фрагмент находится в конце олигомерной цепочки:

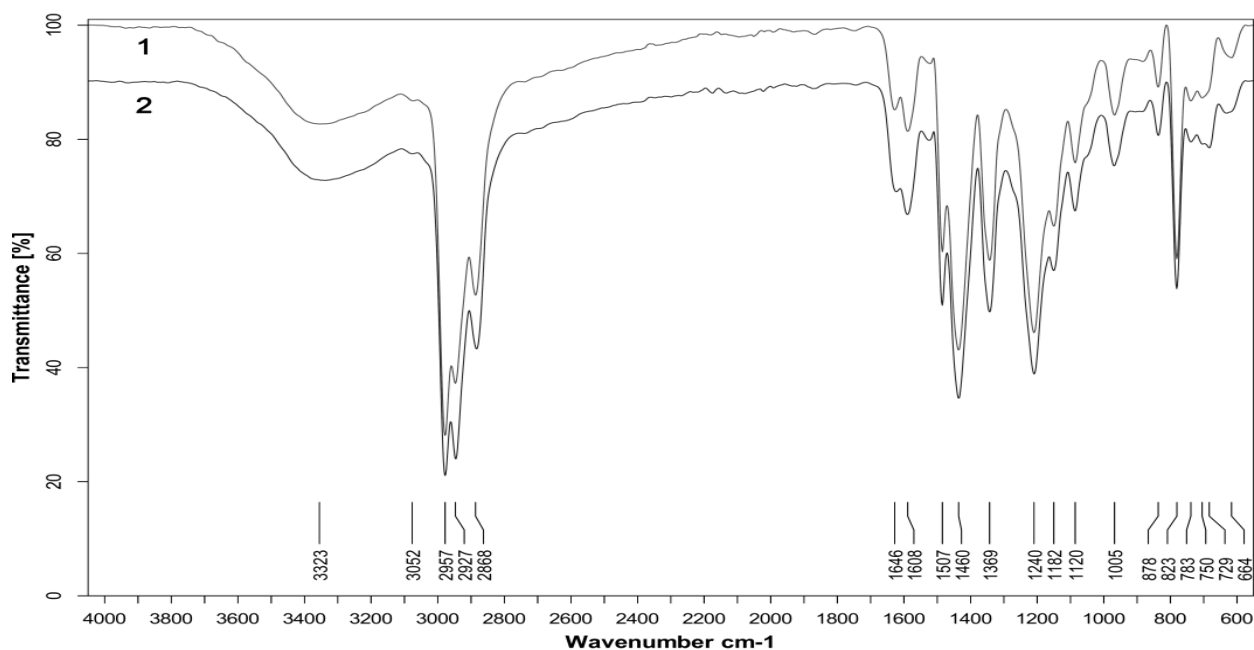
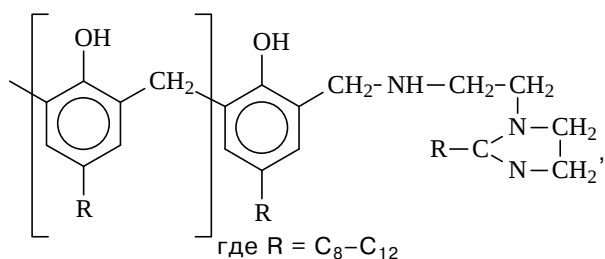


Рис. 6. ИК-спектры АФФО, модифицированных имидазолинами на основе ЖКХМ и ПЭПА при их мольном соотношении 1:1 (1) и 2:1 (2) соответственно (имидазолин взят в количестве 0.1 моль по отношению к алкилфенольному компоненту)

Таблица 1

Оптическая плотность полос поглощения основных функциональных групп

№	Состав образцов	C=N 1611-1648 см ⁻¹	N-H 1506-1513 см ⁻¹	C-O 1005-1013 см ⁻¹
1	АФФО (имидазолин ЖКХМ:ДЭТА=1:1) (0.1 моль модификатора в расчете на 1 моль алкилфенолов)	0.065	0.139	0.060
2	АФФО (имидазолин ЖКХМ:ДЭТА=1:1) (0.2 моль модификатора в расчете на 1 моль алкилфенолов)	0.075	0.135	0.056
3	АФФО (имидазолин ЖКХМ:ТЭТА=1:1) (0.1 моль модификатора в расчете на 1 моль алкилфенолов)	0.065	0.135	0.054
4	АФФО (имидазолин ЖКХМ:ТЭТА=1:1) (0.2 моль модификатора в расчете на 1 моль алкилфенолов)	0.051	0.108	0.033
5	АФФО (имидазолин ЖКХМ:ПЭПА=1:1) (0.1 моль модификатора в расчете на 1 моль алкилфенолов)	0.034	0.098	0.036
6	АФФО (имидазолин ЖКХМ:ПЭПА=2:1) (0.1 моль модификатора в расчете на 1 моль алкилфенолов)	0.045	0.097	0.034
7	АФФО (имидазолин ЖКПМ:ДЭТА=1:1) (0.1 моль модификатора в расчете на 1 моль алкилфенолов)	0.063	0.139	0.054
8	АФФО (имидазолин ЖКПМ:ДЭТА=1:1) (0.2 моль модификатора в расчете на 1 моль алкилфенолов)	0.045	0.112	0.039
9	АФФО (имидазолин ЖКПМ:ТЭТА=1:1) (0.1 моль модификатора в расчете на 1 моль алкилфенолов)	0.057	0.120	0.048
10	АФФО (имидазолин ЖКПМ:ТЭТА=1:1) (0.2 моль модификатора в расчете на 1 моль алкилфенолов)	0.050	0.116	0.044
11	АФФО (имидазолин ЖКПМ:ПЭПА=1:1) (0.1 моль модификатора в расчете на 1 моль алкилфенолов)	0.034	0.124	0.034
12	АФФО (имидазолин ЖКПМ:ПЭПА=2:1) (0.1 моль модификатора в расчете на 1 моль алкилфенолов)	0.046	0.128	0.053



Следует отметить, что азотсодержащие фрагменты могут входить и в середину олигомерных макромолекул, так как полифункциональность имидазолинов на основе жирных кислот растительного происхождения и ПЭПА позволяют рост цепи в двух и более направлениях, но механизм идентичен.

Литература

References

1. 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(C₈–C₁₂)фенол формальдегидных олигомеров, привитых с соевым маслом // Пластические массы. – 2018. – №11-12. – С.47-50.
2. Амирасланова М.Н., Мустафаев А.М., Ибрагимова М.Дж., Рустамов Р.А., Юсифзаде Ф.Ю., Касумзаде Э.А., Мамедзаде Ф.А., Алиева Ш.Р., Алиева А.П. Исследование физико-механических свойств защитных покрытий на основе азотсодержащих моноалкил(C₈–C₁₂)фенолформальдегидных олигомеров, привитых с соевым маслом // Коррозия: материалы, защита. – 2016. – №10. – С.37-42.
3. Амосов А.П., Юдин П.Е., Акулинин А.А., Петров С.С. Обзор методов антикоррозионной защиты элементов ТЭК // Трубопроводный транспорт: теория и практика. – 2014. – №3-4 (43-44). – С.24-28.
4. Мамедова А.Х., Фарзалиев В.М., Кязимзаде А.К. Новые серо-, азот- и борсодержащие многофункциональные алкилфенолятные присадки к моторным маслам // Нефтехимия. – 2017. – Т.57, №4. – С.457-460.
5. Amiraslanova M.N., Abdullayeva N.R., Aliyeva L.I., Aliyeva Sh.R., Isayeva P.E. Imidazolines on the bases of fatty acids of palm oil as modifiers of phenolic oligomers // Processes of Petrochemistry and Oil Refining. – 2020. – V.21, №2. – Pp.224-230.
6. Абдуллаева Н.Р. Азотсодержащие моноалкил(C₈–C₁₂)фенолформальдегидные олигомеры в качестве компонента консервационных жидкостей // Коррозия: материалы, защита. – 2019. – №4. – С.26-32.
7. Abdullayeva N.R., Amiraslanova M.N., Aliyeva L.I., Akhmedbekova S.F., Rustamov R.A. Synthesis and modification of alkyl phenol-formaldehyde oligomers with imidazolines on the bases of fatty acids of vegetable origin // Processes of petrochemistry and oil refining. – 2019. – V.20, №1. – С.25-32.
1. 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 zashhitnykh pokrytiy na osnove azotsoderzhashhikh monoalkil(C₈–C₁₂)fenol formal'degidnykh oligomerov, privitykh s soevym maslom* [Study of the physical and mechanical properties of protective coatings based on nitrogen-containing monoalkyl (C₈–C₁₂) phenol-formaldehyde oligomers grafted with soybean oil]. *Plasticheskie massy* [Plastic masses], 2018, no.11-12, pp.47-50.
2. Amiraslanova M.N., Mustafaev A.M., Ibragimova M.Dzh., Rustamov R.A., Yusifzade F.Yu., Kasumzade E.A., Mamedzade F.A., Alieva Sh.R., Alieva A.P. *Issledovanie fiziko-mekhanicheskikh svoystv zashhitnykh pokrytiy na osnove azotsoderzhashhikh monoalkil(C₈–C₁₂)fenol formal'degidnykh oligomerov, privitykh s soevym maslom* [Study of physical and mechanical properties of protective coatings based on nitrogen-containing monoalkyl (C₈–C₁₂) phenol-formaldehyde oligomers grafted with soybean oil]. *Korroziya: materialy, zashhita* [Corrosion: materials, protection], 2016, no.10, pp. 37-42
3. Amosov A.P., Yudin P.E., Akulinin A.A., Petrov S.S. *Obzor metodov antikorroziionnoy zashchity elementov TEK* [Review of methods of anti-corrosion protection of fuel and energy complex elements]. *Truboprovodnyi transport: teoriya i praktika* [Pipeline transport: theory and practice], 2014, no.3-4 (43-44), pp.24-28.
4. Mamedova A.Kh., Farzaliev V.M., Kyazimzade A.K. *Novye sero-, azot- i borsoderzhashhie mnogofunktsional'nye alkilfenolyatnye prisadki k motornym maslam* [New sulfur-, nitrogen- and boron-containing multifunctional alkyl phenolate additives for motor oils]. *Neftkhimiya* [Petrochemistry], 2017, vol.57, no.4, pp.457-460.
5. Amiraslanova M.N., Abdullayeva N.R., Aliyeva L.I., Aliyeva Sh.R., Isayeva P.E. [Imidazolines on the bases of fatty acids of palm oil as modifiers of phenolic oligomers]. *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*, 2020, vol.21, no.2, pp.224-230.
6. Abdullaeva N.R. *Azotsoderzhashhie monoalkil(C₈–C₁₂)fenolformal'degidnye oligomery v kachestve komponenta konservatsionnykh zhidkostey* [Nitrogen-Containing Monoalkyl(C₈–C₁₂)Phenol-Formaldehyde Oligomers as a Component of Preservative Liquids]. *Korroziya: materialy, zashhita* [Corrosion: materials, protection], 2019, no.4, pp.26-32.
7. Abdullayeva N.R., Amiraslanova M.N., Aliyeva L.I., Akhmedbekova S.F., Rustamov R.A. [Synthesis and modification of alkyl phenol-formaldehyde oligomers with imidazolines on the bases of fatty acids of vegetable origin]. *Processes of petrochemistry and oil refining*, 2019, vol.20, no.1, pp.25-32.