

Ф. А. Мамедзаде (асп.), М. Н. Амирасланова (д.х.н., доц., зав. лаб.),
Р. А. Рустамов (к.х.н., доц., в.н.с.), С. Ф. Ахмедбекова (к.х.н., в.н.с.), Э. И. Азизбейли (спец.)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛИГОМЕРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСИДА ПРОПИЛЕНА И ИМИДАЗОЛИНА НА ОСНОВЕ ДИСТИЛЛИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ И ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОВ

*Институт Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева,
лаборатория «Азотсодержащие соединения»
AZ 1025, Республика Азербайджан, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: fidan.m.deh@gmail.com*

F. A. Mammadzada, M. N. Amiraslanova,
R. A. Rustamov, S. F. Ahmadbekova, E. I. Azizbeyli

SYNTHESIS AND STUDY OF OLIGOMERIC DERIVATIVES OF PROPYLENE OXIDE AND IMIDAZOLINE BASED ON DISTILLED NATURAL PETROLEUM ACIDS AND POLYETHYLENEPOLYAMINES

*Institute of Petrochemical Processes named acad. Yu. G. Mamedaliev
30, Prospekt Khodzhalı Str., AZ 1025, Baku, Azerbaijan Republic; e-mail: : fidan.m.deh@gmail.com*

Синтезирован новый ряд олигомерных соединений, являющихся продуктом оксипропилирования имидазолинов, полученных на основе дистиллированных природных нефтяных кислот и полиэтиленполиаминов. Описаны условия синтеза при мольном соотношении имидазолина к оксиду пропилена 1:5–40. Исследованы их физико-химические свойства, растворимость в различных растворителях. Изучена структура полученных оксипропилатов методом ИК-спектроскопии. Приведен механизм процесса, обсуждена зависимость оптических плотностей основных функциональных групп и фрагментов от количественного состава олигомерных оксипропилатов.

Ключевые слова: имидазолин; нефтесобирающие и нефтесодержащие соединения; оксид пропилена; оксипропилирование; поверхностно-активные реагенты.

Оксиалкилированные амины широко применяются в качестве антикоррозионных присадок, поверхностно-активных веществ, присадок к различным топливам, в фармацевтической промышленности, а также во многих отраслях народного хозяйства. Рекомендовано использование маслорастворимых олигомеров фенольных соединений (фенола, *n*-алкил/ C_8 – C_{12} /фенолов) и бензогуана-

A new series of oligomeric compounds, which are the product of oxypropylation of imidazolines based on distilled natural petroleum acids and polyethylene-polyamines, has been synthesized. Synthesis conditions are described for a molar ratio of imidazoline to propylene oxide of 1:5–40. Their physico-chemical properties and solubility in various solvents have been studied. The structure of the obtained hydroxypropylates was studied by IR spectroscopy. The mechanism of the process is presented, and the dependence of the optical densities of the main functional groups and fragments on the quantitative composition of oligomeric oxypropylates is discussed.

Key words: imidazoline; oil-collecting and oil-dispersing compounds; oxypropylation; propylene oxide; surface-active reagents.

мина (1,3-диамин-5-фенил-2,4,6-триамина) с оксидом пропилена, а также самого бензогуанамина с оксидом пропилена ¹ в качестве присадок различного назначения: антимикробных, противоизносных, моющих, загущающих, депрессорных, антиокислительных – в составе моторного (на примере базового моторного масла марки М-8) и индустриального (на примере масла марки И-40) масел ².

Растворимость в нефти и маслах, а кроме того, одновременное наличие как гидрофобных,

Дата поступления 09.08.22

так и гидрофильных групп в макромолекулах синтезированных оксипропилатов определили их эффективность в качестве нефтесобирающих и нефтесепараторных реагентов для удаления пятна разлитой нефти с поверхности воды ³⁻⁵.

Учитывая перспективность применения продуктов оксипропилирования аминных соединений, представляет интерес поиск нового ряда подобных составов, обладающих вышеуказанными функциональными свойствами. С этой целью проведены синтез и изучение свойств олигомерных оксипропилатов имидазолиновых соединений, содержащих аминные фрагменты.

Экспериментальная часть

В качестве исходного имидазолина выбрано соединение, синтезированное взаимодействием дистиллированных природных нефтяных кислот (ДПНК) с полиэтиленполиаминами (ПЭПА) при их мольном соотношении 3:1 по известной методике ⁶. ДПНК получают дистилляцией нефтяных кислот, которые в составе нефти различных месторождений варьируются в пределах ~0.1–2 %. Содержание минеральных масел в составе природных нефтяных кислот равно 1.7%, кислотное число – 265 мг КОН/г, плотность – 0.960 г/см³. Средняя молекулярная масса ПЭПА равна ~220, температура кипения при атмосферном давлении – 205–268 °С, температура замерзания: –21 °С, значение плотности при 20 °С – 0.990 г/см³, содержание азота – 33.7%. При взаимодействии ДПНК с ПЭПА, вероятно, происходит формирование имидазолиновых циклов по краям полиаминной цепи, возможно образование амидных фрагментов и в середине цепи. Имеет значение наличие в составе конечного продукта аминных фрагментов, которые активно взаимодействуют с оксидом пропилена в процессе олиго-

меризации, что было предусмотрено при выборе мольного соотношения исходных реагентов.

Оксид пропилена – промышленный продукт завода «Оргсинтез» в городе Сумгаит Азербайджанской Республики с чистотой 99.96%, молекулярной массой 58, плотностью 0.83 г/см³, температурой кипения 35 °С, и коэффициентом преломления n_D^{20} 1.3667.

Являясь одностадийным, процесс синтеза олигомерных оксипропилатов отличается простотой с технологической точки зрения. В реактор качающегося автоклава загружается необходимое количество имидазолина, синтезированного реакцией ДПНК и ПЭПА при их мольном соотношении соответственно 3:1 и оксида пропилена. Нагрев при непрерывном перемешивании продолжается до начала снижения давления после достижения максимального значения. Падение давления до 0 атм указывает на почти полную конверсию оксида пропилена и следовательно завершение реакции. Продолжительность процесса 3.5–5.5 ч. Олигомерные продукты оксипропилирования имидазолина, извлеченные из емкости автоклава после охлаждения системы представляют собой, вязкие темно-бурые жидкости, текущие при комнатной температуре. Для определения конверсии оксида пропилена и удаления его непрореагировавшего остатка проведена отгонка. Мольные соотношения имидазолина и оксида пропилена, условия проведения реакций оксипропилирования имидазолина приведены в табл. 1. Средняя молекулярная масса имидазолина равна ~800.

Результаты и обсуждение

Структура полученных оксипропилатов изучена методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье микроскопе LUMOS (фирма BRUKER, Германия) в диапазоне волновых частот 600–4000 см⁻¹.

Таблица 1

Мольные соотношения имидазолина и оксида пропилена, условия проведения реакции оксипропилирования имидазолина

№	Мольные соотн. имида. и оксида пропилена	Масса исх. компонентов, г		t / t_{max} , °С	$P_{max} / P_{кон.}$, атм	Продолжительность процесса, ч	Конверсия оксида пропилена, %	Выход олигомерного продукта		Потери	
		имидазолин	оксид пропилена					г	%	г	%
1	1:5	32	11.6	240/254	12/3.8	3.5	97.8	40.14	91.85	3.56	8.15
2	1:10	32	24	209/218	19/4	5.5	99	53.11	94.84	2.89	5.16
3	1:15	32	34.8	221/227	20.5/4	5.5	98	64.15	96.03	2.65	3.97
4	1:20	26.7	38.7	242/258	37/4	5	98.3	63.31	96.45	2.33	3.55
5	1:25	11.4	20.7	250/273	18/0	5	97	28.6	89.1	3.5	10.9
6	1:30	11.4	25	252/265	25/0	5	98.6	34.42	94.51	2	5.49
7	1:35	11.4	29	257/267	25/0	3.5	97.5	34.07	85.18	5.93	14.82
8	1:40	9	26	254/269	26/0	4.5	98.2	33.50	95.71	1.5	4.29

Примечание: t^* – температура, при которой давление начинает падать

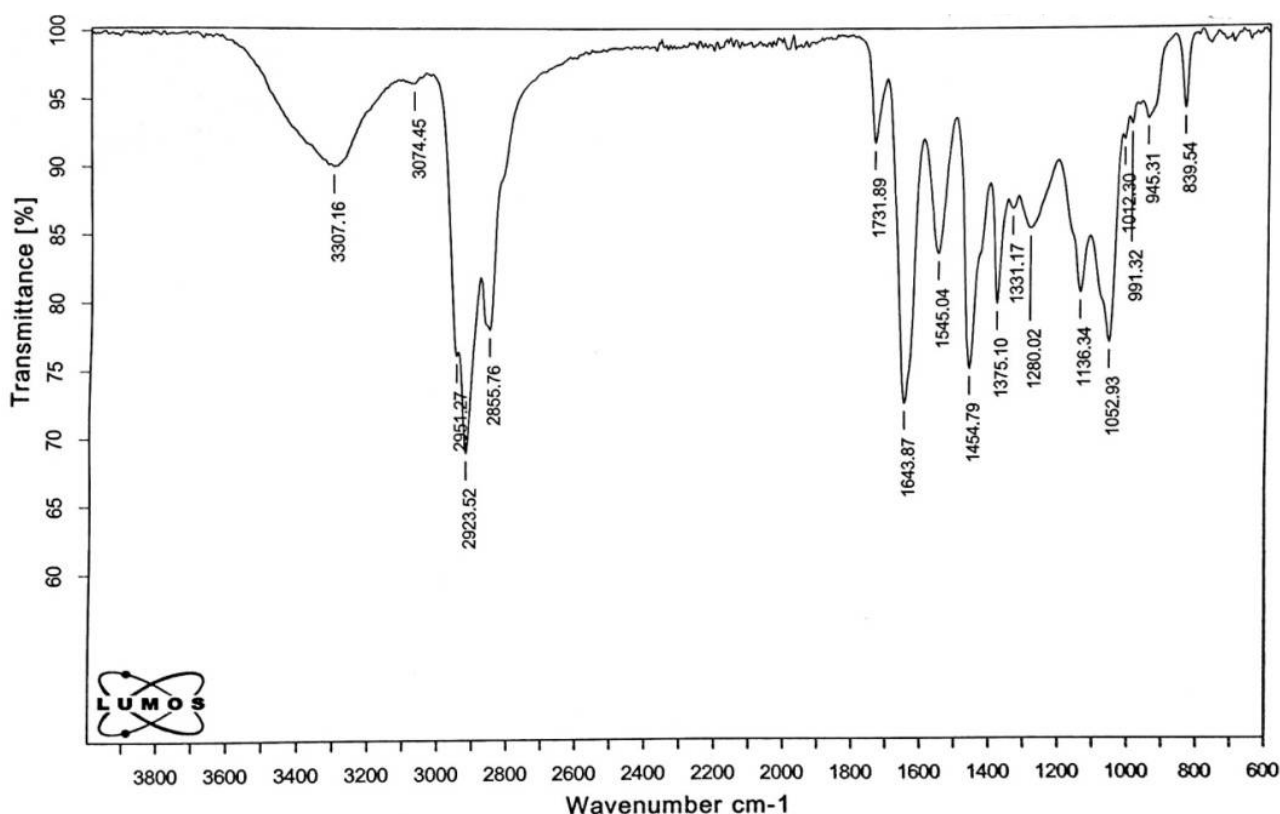


Рис. 1. ИК-спектр олигомерных продуктов оксипропилирования имидазолина на основе ДПНК и ПЭПА, полученного при их мольном соотношении 3:1.

На рис. 1 приведен ИК- спектр продукта взаимодействия имидазолина с оксидом пропилена при их мольном соотношении 1:5.

На ИК-спектре обнаружены следующие полосы поглощения: деформационные (1375 , 1454 см^{-1}) и валентные (2855 , 2923 , 2951 см^{-1}) колебания С–Н связи CH_3 - и CH_2 -групп; валентные (1643 см^{-1}) колебания С=N связи; деформационные (1545 см^{-1}) колебания N–H связи; валентные (1280 см^{-1}) колебания С–N связи; валентные (3307 см^{-1}) колебания Н–О связи спиртовой группы; валентные (1052 см^{-1}) колебания С–О связи спиртовой группы.

Следует отметить, что на спектре наблюдается слабая полоса поглощения при 1731 см^{-1} , характерная для С=О связи. Ее наличие можно объяснить с возможным образованием амидных фрагментов, включающих карбонильную группу, в процессе синтеза имидазолинов.

Аналогичным образом сняты ИК-спектры олигомерных окспропилатов имидазолинов, в которых количество оксида пропилена на 1 моль азотсодержащего соединения варьировалось в интервале 10–40 моль с разницей в 5 моль. В спектрах всех образцов обнаружены идентичные приведенным на рис. 1 полосы поглощения с небольшими смещениями. К примеру: деформационные (1374 – 1375 , 1454 – 1455 см^{-1}) и валентные (2866 –

2871 , 2921 – 2927 , 2951 – 2964 см^{-1}) колебания С–Н связи CH_3 - и CH_2 -групп; валентные (1645 – 1648 см^{-1}) колебания С=N связи; деформационные (1542 – 1578 см^{-1}) колебания N–H связи; валентные (1260 – 1284 см^{-1}) колебания С=N связи; валентные (3338 – 3407 см^{-1}) колебания Н–О связи спиртовой группы; валентные (1046 – 1092 см^{-1}) колебания С–О связи спиртовой группы. Таким же образом во всех спектрах зарегистрированы полосы поглощения очень слабой интенсивности при 1713 – 1714 , 1731 – 1732 см^{-1} , характерные для С=О групп, объяснение чему приведено выше.

Исследовано изменение оптических плотностей основных связей синтезированных олигомерных продуктов оксипропилирования имидазолина в зависимости от мольного соотношения исходных компонентов – имидазолина и оксида пропилена. Оптические плотности основных связей олигомерных окспропилатов были определены с помощью специальных функций ИК-Фурье микроскопа LUMOS (фирма BRUKER, Германия). Результаты приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, с увеличением мольного количества оксида пропилена, значения оптических плотностей С=N связей уменьшаются, чего и следовало ожидать. Это связано с увеличением содержания оксипропиленовых фрагментов в олигомерной цепи. Изменение оптических плотнос-

Оптическая плотность основных связей олигомерных оксипропилатов

№	Мольное соотношение имидазолина и оксида пропилена	C=N (1643-1648 см ⁻¹)	N-H (1542-1578 см ⁻¹)	C-O (1046-1092 см ⁻¹)	O-H (3307-3407 см ⁻¹)
1	1:5	0.140	0.078	0.113	0.046
2	1:10	0.105	0.043	0.174	0.031
3	1:15	0.073	0.022	0.209	0.035
4	1:20	0.058	0.024	0.161 (1053 см ⁻¹) 0.162 (1082 см ⁻¹)	0.051
5	1:25	0.048	0.027	0.150 (1047 см ⁻¹) 0.109 (1076 см ⁻¹)	0.060
6	1:30	0.049	0.029	0.192	0.071
7	1:35	0.045	0.020	0.178	0.059
8	1:40	0.039	0.031	0.205	0.073

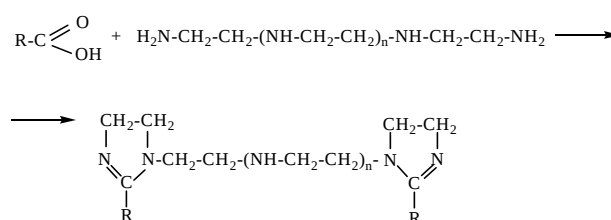
тей N-H связей ощутимо в пределах количества оксида пропиленна в реакции 5–15 молей в расчете на 1 моль имидазолина, так как значение снижается от 0.078 до 0.022. При дальнейшем увеличении числа молей оксида пропиленна изменений практически не наблюдается. Вполне закономерно повышение интенсивности взаимодействия исходных компонентов при увеличении содержания одного из них, притом речь идет о функционально активных фрагментах, которые непосредственно участвуют в реакции. Следовало бы ожидать снижение значений оптических плотностей соответствующих групп до конца, чего не происходит. Возможно наложение сигналов N-H и O-H связей спиртовой группы, что может повлиять на результаты.

Значения оптических плотностей C-O связи спиртовой группы в образцах в основном увеличиваются по мере увеличения числа молей эпоксидного соединения на 1 моль имидазолина в реакциях их синтеза, но при количестве оксида пропиленна на 1 моль имидазолина выше 30 молей значительных изменений не наблюдается. Рост интенсивности C-O связи спиртовой группы в данном ряду объясняется раскрытием эпоксидных циклов с превращением в спиртовые фрагменты.

Что касается O-H связи спиртовой группы в составе олигомерных образцов, значения их оптических плотностей закономерно повышаются по мере увеличения числа молей оксида пропиленна в расчете на 1 моль имидазолина в процессе их синтеза, имеются некоторые исключения. Раскрытие каждого эпоксидного цикла сопровождается образованием новых O-H фрагментов, но последние аналогично расходуются при росте цепи. Целесообразно учитывать вышеупомянутые предположения о наложении пиков N-H и O-H связей спиртовой группы, что может отразиться на показателях.

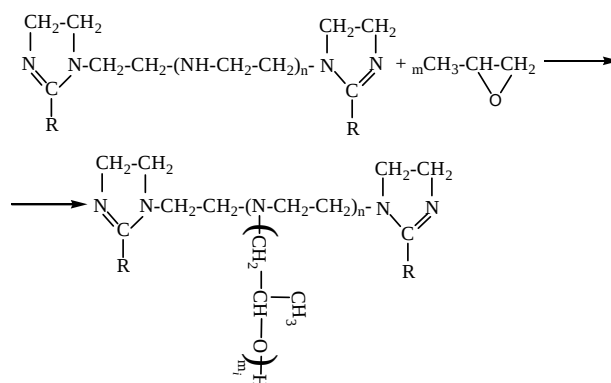
Исследуя структурные параметры синтезированных олигомерных производных, процесс взаимодействия имидазолина с оксидом пропиленна можно выразить следующим образом.

1. Синтез имидазолина:



2. Синтез оксипропилатов имидазолина.

Аминные фрагменты в составе имидазолина реагируют с оксидом пропиленна:



где $\sum m_i = m$ (число молей оксида пропиленна); $n = 4-5$.

Как видно из приведенной схемы, реакция происходит между аминными группами и молекулами оксида пропиленна с последующим ростом оксипропиленовой цепи. В процессе взаимодействия могут участвовать все аминные группы с подвижными атомами азота, раскрытие эпоксидных циклов происходит по правилу Красуского – пре-

имущественно по связи между атомом кислорода и менее замещенным углеродным атомом.

Физико-химические свойства синтезированных оксипропилатов представлены в табл. 3, 4.

Как видно из табл. 3, показатели преломления оксипропилатов, полученных при мольном соотношении имидазолина к оксиду пропилена 1:(5–40), колеблются в пределах $n_D^{20} = 1.4951–1.4525$. Относительная плотность меняется соответственно в интервале $d_4^{20} = 1.027–0.992$. В основном с увеличением мольного количества оксида пропилена наблюдается уменьшение значений показателя преломления и относительной плотности в ряду полученных продуктов.

Содержание нелетучих веществ в составе синтезированных олигомерных соединений было определено соответственно ГОСТ 31939-2012. В целом можно отметить обратную зависимость массовой доли нелетучих веществ по мере возрастания числа молей взятого в реакции оксида пропилена. Самое высокое значение содержания нелетучих веществ 98.05% отмечено для олигомеров, полученных при мольном соотношении имидазолина к оксиду пропилена 1:10, самое низкое значение 57.58% – соответственно при 1:40.

Из-за несколько густой консистенции продуктов определение их кинематических вязкостей при 20 °С оказалось затруднительным, так например, один из олигомеров (мольное соотношение имидазолина к оксиду пропилена 1:20) выдал слишком большое значение: 958.74 мм²/с. По этой причине вязкости остальных оксипропилатов фиксировали при 40 °С на приборе Stabinger SVM – в пределах от 42.971 мм²/с (1:25) до 373.58 мм²/с (1:15). Четкой закономерности при этом не наблюдается.

С увеличением мольного содержания оксида пропилена в олигомерном продукте прослеживается заметное снижение температуры застывания. Так, при мольном соотношении имидазолина и оксида пропилена 1:5 получены оксипропилаты с температурой застывания +6 °С, а для полученных при мольном соотношении имидазолина и оксида пропилена 1:40 олигомерных производных этот показатель значительно ниже: –30°С. Притом, полученные оксипропилаты демонстрируют достаточно низкие температуры застывания, начиная с соотношения имидазолина к оксиду пропилена уже при 1:25 (–24 °С).

Таблица 3

Физико-химические показатели синтезированных оксипропилатов имидазолина

№	Мольное соотно- и и оксида пропи- лена	Внешний вид	Относитель- ная плотность d_4^{20}	Содержание нелетучих веществ, %	Кинем. вязкость, мм ² /с (при 40 °С)	Показатель преломле- ния, n_D^{20}	Темп. засты- вания, °С
1	1:5	густая, вязкая масса темно-бурого цвета	1.027	91.6	-	1.4951	-
2	1:10	вязкая, текучая жид- кость темно-бурого цвета	1.014	98.05	-	1.4875	+8
3	1:15	--	1.015	93.62	373.58	1.4802	+6
4	1:20	--	1.003	76.45	958.74 (при 20 °С)	1.4768	-6
5	1:25	--	0.985	63.37	42.971	1.4700	-24
6	1:30	--	0.986	62.25	67.929	1.4685	-24
7	1:35	--	0.948	63.91	57.949	1.4676	-26
8	1:40	--	0.992	57.58	69.911	1.4525	-30

Таблица 4

Растворимость олигомерных оксипропилатов имидазолина

№	Мольное соотноше- ние имидазолина и оксида пропилена	Вода	Этанол	Изопро- панол	n-Бута- нол	Диметил- формамид	То- луол	Бензол	Бензин	Керосин	Диоксан	Уайт- спирит
1	1:5	-	+	+	+	+	+	+	±	±	+	±
2	1:10	-	+	+	+	+	+	+	±	±	+	±
3	1:15	-	+	+	+	+	+	+	±	±	+	±
4	1:20	-	+	+	+	+	+	+	±	±	+	±
5	1:25	-	+	+	+	+	+	+	±	±	+	±
6	1:30	-	+	+	+	+	+	+	±	±	+	±
7	1:35	-	+	+	+	+	+	+	±	±	+	±
8	1:40	-	+	+	+	+	+	+	±	±	+	±

Примечание: (+) – растворяется, (–) – не растворяется, (±) – частично растворяется.

Из табл. 4 очевидно, что синтезированные олигомеры полностью растворяются в таких полярных растворителях, как этиловый, изопропиловый, *n*-бутиловый спирты, диметилформамид, диоксан. Из числа неполярных растворителей олигомеры растворяются в бензоле, толуоле, уайт-спирит, бензине и керосине – в последних трех наблюдается частичное растворение. В керосине и бензине можно добиться абсолютного растворения олигомеров в растворах с концентрацией не выше 0.1% для продуктов с молярным соотношением имидазолина к оксиду пропилена в ин-

тервале от 1:5 до 1:25, а продукты с более высоким числом молей оксида пропилена в расчете на 1 моль имидазолина полностью растворяются при концентрации раствора 0.3% и ниже.

Таким образом, проведены исследования по синтезу и изучению структуры, физико-химических свойств олигомерных оксипропилатов имидазолина, полученного на основе дистиллированных природных нефтяных кислот и полиэтиленполиамин. Проводятся работы по определению нефтесобирающих и нефтесобирающих свойств синтезированных соединений.

Литература

1. Амирасланова М.Н. Новые способы получения азотсодержащих фенольных олигомеров // Азербайджанское Нефтяное Хозяйство. – 2009. – №10. – С.34-42.
2. Амирасланова М.Н., Абдуллаев Я.Г., Рустамов Р.А. и др. Пути практического применения азотсодержащих фенольных олигомеров // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – 2010. – №1(41). – С.19-23.
3. Tantawy A.H., Asadov Z.H., Azizov A.H., Rahimov R.A., Zarbaliyeva I.A. Synthesis of new, ecologically safe and efficient oil slick-collecting and dispersing agents based on oleic acid and its propoxylation products // *Arabian Journal for Science and Engineering*. – 2014. – V.39, №7. – Pp.5437-5444.
4. Asadov Z.H., Zargarova S.H., Zarbaliyeva I.A. Propoxylation of aliphatic amines by propylene oxide // *Chemical Problems*. – 2017. – №1. – Pp.44-50.
5. Амирасланова М.Н., Сеидов Н.М., Алиева Н.М., Рустамов Р.А., Мустафаев А.М., Рзаев А.Х. Исследование нефтесобирающих свойств азотсодержащих оксипропилатов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2013. – №5. – С.32-34.
6. Абдуллаева Н.Р., Амирасланова М.Н., Мустафаев А.М., Алиева Л.И., Рустамов Р.А., Мамедзаде Ф.А., Алиева Ш.Р., Алиева А.П. Синтез фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе природных нефтяных кислот и полиаминов // Пластические массы. – 2018. – №5-6. – С.19-21.

References

1. Amiraslanova M.N. *Novyye sposoby polucheniya azotsoderzhashchikh fenol'nykh oligomerov* [New methods for obtaining nitrogen-containing phenolic oligomers]. *Azerbaydzhanskoye Neftyanoye Khozyaystvo* [Azerbaijan Oil Industry], 2009, no.10, pp.34-42.
2. Amiraslanova M.N., Abdullayev YA.G., Rustamov R.A. and etc. *Puti prakticheskogo primeneniya azotsoderzhashchikh fenol'nykh oligomerov* [Ways of practical application of nitrogen-containing phenolic oligomers]. *Protsessy neftekhimii i neftepererabotki* [Processes of petrochemistry and oil refining], 2010, no.1(41), pp.19-23.
3. Tantawy A.H., Asadov Z.H., Azizov A.H., Rahimov R.A., Zarbaliyeva I.A. [Synthesis of new, ecologically safe and efficient oil slick-collecting and dispersing agents based on oleic acid and its propoxylation products]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2014, vol.39, no.7, pp.5437-5444.
4. Asadov Z.H., Zargarova S.H., Zarbaliyeva I.A. [Propoxylation of aliphatic amines by propylene oxide]. *Chemical Problems*, 2017, no.1, pp.44-50.
5. Amiraslanova M.N., Seidov N.M., Aliyeva N.M., Rustamov R.A., Mustafayev A.M., Rzaev A.Kh. *Issledovaniye neftesobirayushchikh svoystv azotsoderzhashchikh oksipropilatov* [Study of the oil-collecting properties of nitrogen-containing oxypropylates]. *Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanoykh kompaniy* [World of petroleum products], 2013, no.5, pp.32-34.
6. Abdullayeva N.R., Amiraslanova M.N., Mustafayev A.M., Aliyeva L.I., Rustamov R.A., Mamedzade F.A., Aliyeva Sh.R., Aliyeva A.P. *Sintez fenolformal'degidnykh oligomerov, modifitsirovannykh imidazolinami na osnove prirodnykh neftyanoykh kislot i poliaminov* [Synthesis of phenol-formaldehyde oligomers modified with imidazolines based on natural petroleum acids and polyamines]. *Plasticheskiye massy* [Plastics], 2018, no.5-6, pp.19-21.