

**Исследование структуры и механизма реакции синтеза
новолачных фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами
на основе природных нефтяных кислот и полиаминов, методом ИК-спектроскопии**

**Investigation of structure and mechanism of reaction synthesis of phenolformaldehyde oligomers,
modified with imidazolins, based on natural petroleum acids and polyamines
by method of IR-spectroscopy**

*В.М. АББАСОВ, М.Н. АМИРАСЛНОВА, Н.Р. АБДУЛЛАЕВА, Л.И. АЛИЕВА,
А.М. МУСТАФАЕВ, С.Ф. АХМЕДБЕКОВА, Ф.А. МАМЕДЗАДЕ, Ш.Р. АЛИЕВА*

*V.M. ABBASOV, M.N. AMIRASLANOVA, N.R. ABDULLAYEVA, L.I. ALIEVA,
A.M. MUSTAFAEV, S.F. AKHMEDBEKOVA, F.A. MAMEDZADE, SH.R. ALIEVA*

Институт Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана
Institute of Petrochemical Processes named after acad. Y.G. Mammadaliyev of Azerbaijan National Academy of Sciences
amenzer@mail.ru

Методом ИК-спектроскопии исследованы структуры новолачных фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе дистиллированных природных нефтяных кислот и полиаминов – диэтилентриамина, триэтилентетраамина, полизтиленполиамина. В результате сравнения спектров конечных продуктов со спектрами исходных компонентов предложен предполагаемый механизм реакции.

The structure of phenolformaldehyde oligomers, modified with imidazolines based on distilled natural oil acids and polyamines - diethylenetriamine, triethylenetetraamine, polyethylenepolyamines by method of IR-spectroscopy have been studied. Explanations and conclusions have been made as a result of comparison of the spectra of the final products with those of the original components. The presumed mechanism of the reactions has been offered.

Ключевые слова: фенолформальдегидный олигомер, модификация, имидазолины, ИК-спектроскопия, диэтилентриамин, триэтилентетраамин, полизтиленполиамины

Keywords: phenolformaldehyde oligomer, modification, imidazolines, IR-spectroscopy, diethylenetriamine, triethylenetetraamine, polyethylenepolyamines

Как известно, бакинские нефти богаты природными нефтяными кислотами. В нефтях различных месторождений их содержание невысокое – ~0,1–2%, но, тем не менее, с помощью высоких технологий на Бакинском нефтеперерабатывающем заводе получаются дистиллированные природные нефтяные кислоты (ДПНК) с очень низким содержанием (<2,5%) углеводородов. На основе ДПНК и полизтиленполиаминов (ПЭПА), а также триэтилентетраамина (ТЭТА) и диэтилентриамина (ДЭТА), являющихся его низкокипящими фракциями, были синтезированы имидазолины, комплексные соли которых были успешно использованы как ингибиторы кислотной коррозии [1]. Имидазолины также представляют интерес в качестве

модификаторов фенолформальдегидных олигомеров (ФФО), введением в их состав дополнительных функциональных групп, тем самым расширяя область их использования [2–5].

Синтез имидазолинов проведён по известной методике [6], и при выборе мольного соотношения ДПНК и полиаминов (ПА) особое внимание уделено наличию реакционноспособных аминных групп в составе конечного продукта, которые в дальнейшем принимают участие во взаимодействии с ФФО. В связи с этим для синтеза имидазолина ДПНК и ДЭТА взяты при мольном соотношении 1:1, в то время как при проведении аналогичных реакций с ТЭТА и ПЭПА приблизительное мольное соотношение кислоты и амина равно 2:1 и 3:1 соответственно [1].

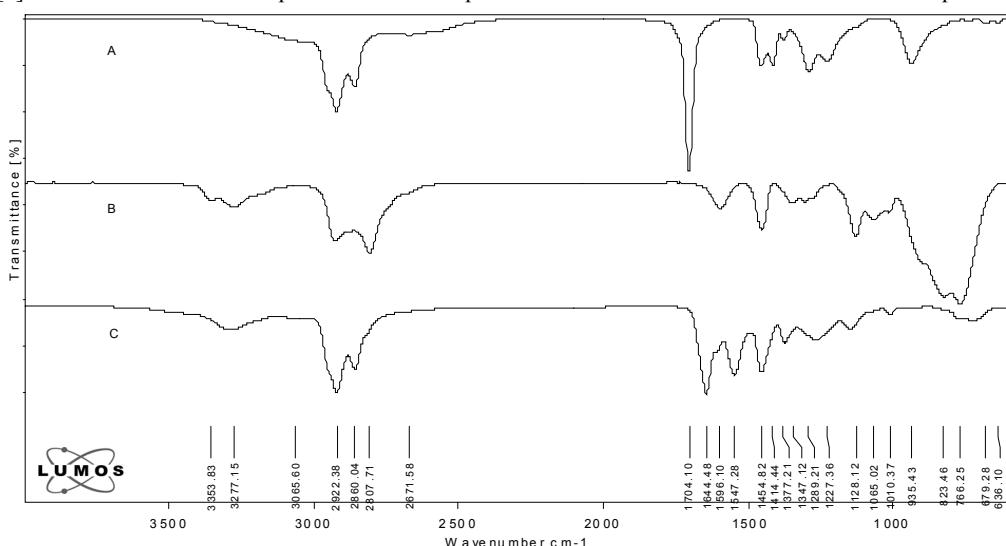


Рис. 1. ИК-спектры
А – ДПНК, В – ДЭТА,
С – имидазолина на
основе ДПНК и ДЭТА.

ИК-спектры исходных аминов, ДПНК и имидазолинов на их основе сняты на ИК-Фурье спектрометре ALPHA (фирмы BRUKER, Германия) в диапазоне волновых чисел 600–4000 cm^{-1} . В статье приведены спектры и результаты исследований.

На ИК-спектре ДПНК (рис. 1А) наблюдаются следующие полосы поглощения: деформационные (1454 cm^{-1}) и валентные (2922 cm^{-1}) колебания C–H связи CH₂ групп; деформационные (1377 cm^{-1}) и валентные (2860 cm^{-1}) колебания C–H связи CH₃ групп; деформационные (1414 cm^{-1}) колебания C–N связи CH₂ групп, находящихся по соседству с C=O группой кислоты; валентные (1227, 1289 cm^{-1}) колебания C–O– связь кислоты; валентные (1704 cm^{-1}) колебания C=O группы кислоты; деформационные (935 cm^{-1}) колебания O–H связи кислоты; валентные (2671 cm^{-1}) колебания COOH группы.

На ИК-спектре ДЭТА (рис. 1В) имеются следующие полосы поглощения: деформационные (1347, 1452 cm^{-1}) и валентные (2807, 2928 cm^{-1}) колебания C–H связи CH₂ групп; деформационные (1596 cm^{-1}) и валентные (3277, 3353 cm^{-1}) колебания N–H связи; деформационные (1596 cm^{-1}) колебания NH₂ групп; валентные (1065, 1128, 1300 cm^{-1}) колебания C–N связи.

На ИК-спектре имидазолина (рис. 1С) на основе ДПНК и ДЭТА зарегистрированы следующие полосы поглощения: маятниковые (725 cm^{-1}) колебания C–H связи в CH₂ группе; деформационные (1453 cm^{-1}) и валентные (2922 cm^{-1}) колебания C–H связи CH₃ групп; деформационные (1547 cm^{-1}) и валентные (3291 cm^{-1}) колебания N–H связи; валентные

(1010, 1144, 1266 cm^{-1}) колебания C–N связи; валентные (1644 cm^{-1}) колебания C=N связи.

В результате сравнения ИК-спектров исходных компонентов и конечного продукта выявлено: 1) сигналы, соответствующие C=O группам кислоты при 1704 cm^{-1} , исчезают в спектрах конечного продукта; 2) в спектрах имидазолина наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 1644 cm^{-1} , которые подтверждают формирование имидазолинового цикла. Следует отметить, что данный сигнал мог бы относиться к аминным фрагментам, но в таком случае они должны были присутствовать в спектрах исходного ДЭТА. С другой стороны, сигнал при 1644 cm^{-1} не может указывать на присутствие амидных фрагментов, которые обычно фиксируются при данных волновых числах, в связи с тем, что продукт синтезирован при высокой (240°C) температуре, соответствующей получению имидазолинов. Получение амидааминов проводится при более низкой температуре – 130–140°C. Поэтому отнесение интенсивной полосы поглощения к аминным и амидным фрагментам нереально. Синтез имидазолина был проведен по схеме:

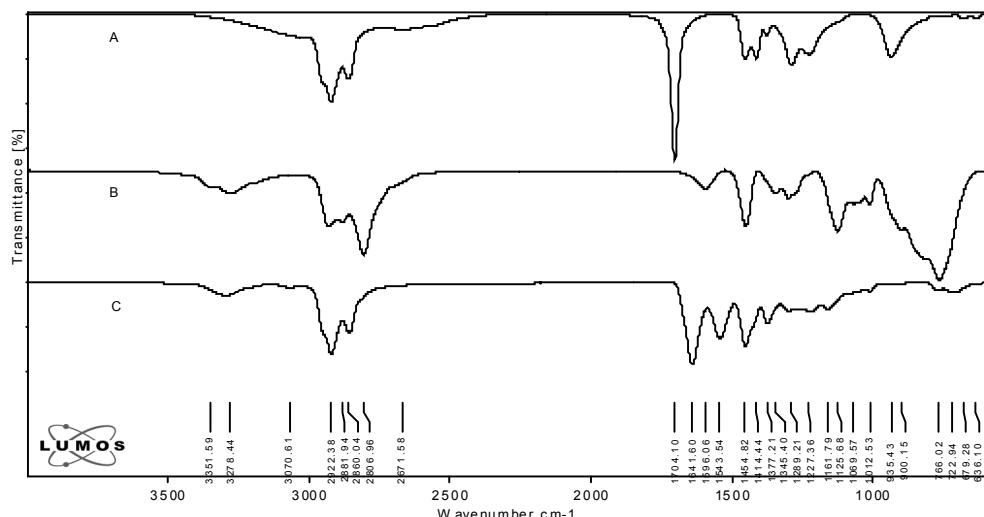
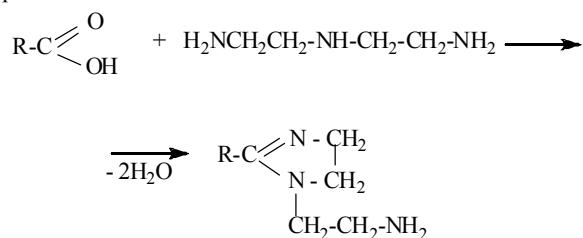


Рис. 2. ИК-спектры
А – ДПНК, В – ТЭТА,
С – имидазолина на
основе ДПНК и ТЭТА.

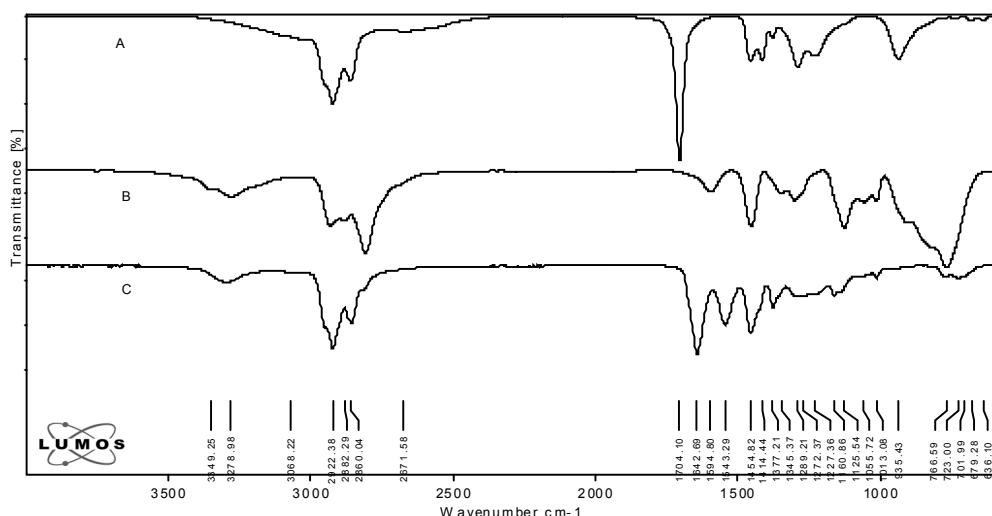


Рис. 3. ИК-спектры
А – ДПНК, В – ПЭПА,
С – имидазолина на
основе ДПНК и ПЭПА.

Аналогично сняты спектры имидазолинов, синтезированных на основе ДПНК с ТЭТА, а также с ПЭПА. На рис. 2 и 3 приведены как спектры исходных аминов, так и имидазолины, полученных с их использованием.

Как видно из рисунков 2 и 3, спектры ТЭТА и ПЭПА практически идентичны со спектром ДЭТА. Идентичность наблюдается и в спектрах имидазолинов на основе различных полиаминов. Во всех трёх спектрах (рисунки 1, 2, 3) видны практически одинаковые полосы поглощения с небольшими смещениями, но факт отсутствия кислотных групп (исчезновение интенсивного сигнала при 1704 cm^{-1}) и формирование C=N связей (при 1641 cm^{-1} для имидазолина на основе ТЭТА, при 1642 cm^{-1} для имидазолина на основе ПЭПА) свидетельствуют об образовании имидазолиновых продуктов аналогично описанному выше имидазолину на основе ДПНК и ДЭТА.

Синтезированные имидазолины использованы в качестве модификаторов ФФО с целью введения азотсодержащих функциональных групп в состав олигомерных макромолекул и исследования их защитных свойств, например антикоррозионных, пленкообразующих и др.

Исследованы структуры ФФО, модифицированных имидазолинами различного состава, методом ИК-спектроскопии. На рис. 4 приведён ИК-спектр ФФО, модифицированного имидазолином на основе ДПНК и ДЭТА.

На спектре (рис. 4) наблюдаются следующие полосы поглощения: деформационные ($689, 752, 817, 888\text{ cm}^{-1}$) колебания C—H связи CH₂ групп замещенного ароматического кольца; валентные (3022 cm^{-1}) колебания CH группы бензольного кольца; валентные (1174 и 1015 cm^{-1}) колебания C—O связи в группе COH соответственно фенола и спирта; валентные (3297 cm^{-1}) колебания H—O связи фенола и спирта; валентные (1227 cm^{-1}) колебания соответственно C—N связи. А полоса при 1505 cm^{-1} относится к N—H связям. Также наблюдаются полосы поглощения очень слабой интенсивности при $2611, 2726\text{ cm}^{-1}$, возможно, соответствующие небольшому количеству аммониевых солей.

Как видно из рис. 4, в спектре наблюдается смещение интенсивной полосы поглощения при 1644 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям C=N связей в спектре имидазолина (рис. 1).

Следует отметить, что ФФО, модифицированный имидазолином на основе ДПНК и ДЭТА при их мольном соотношении 1:1, содержит группу C=N и ароматическое кольцо. Полосы поглощения, характерные для этих групп проявляются в области 1500 – 1690 cm^{-1} . Контур полосы при 1598 cm^{-1} имеет плечо при 1607 cm^{-1} , что, вероятно, связано с наложением полос, ответственных за колебания ароматического кольца и C=N связи. Кроме того, известно, что у сопряженных циклических систем колебания связей C=N относят к интервалу

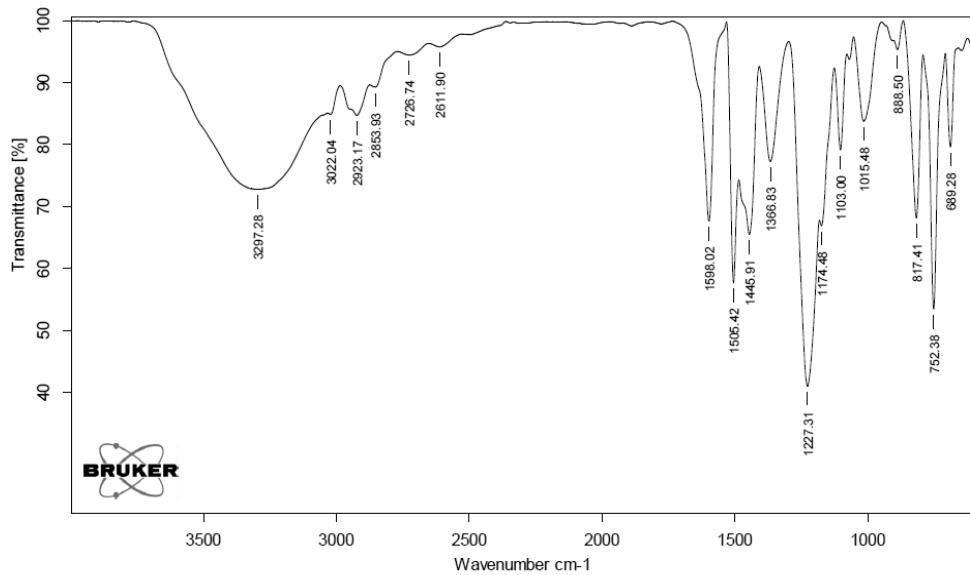


Рис. 4. ИК-спектр ФФО, модифицированного имидазолином на основе ДПНК и ДЭТА при их мольном соотношении 1:1.

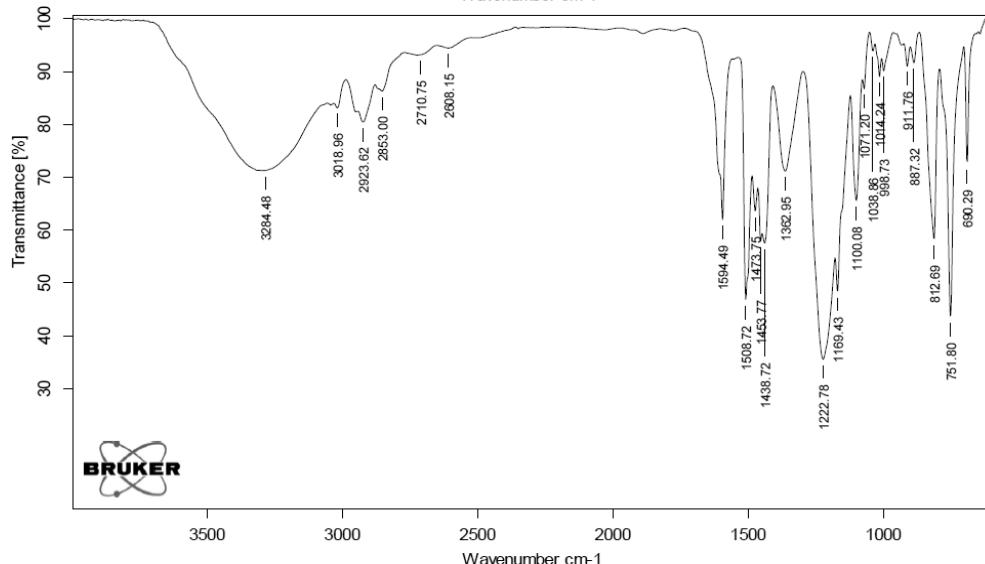


Рис. 5. ИК-спектр ФФО, модифицированного имидазолином на основе ДПНК и ТЭТА.

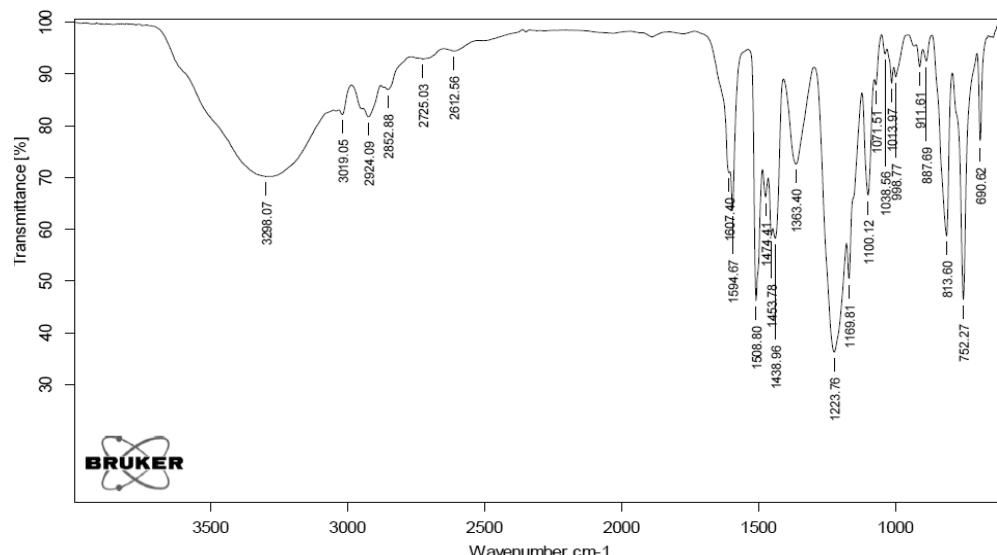


Рис. 6. ИК-спектр ФФО, модифицированного имидазолином на основе ДПНК и ПЭПА.

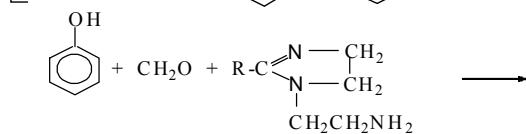
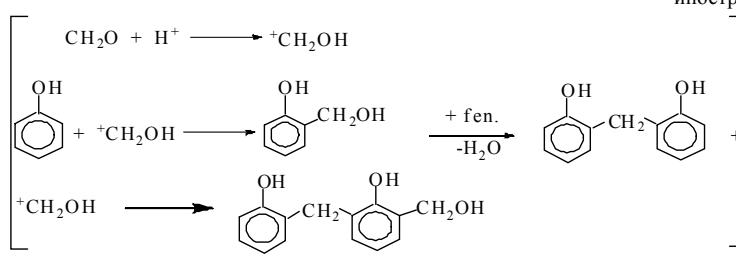
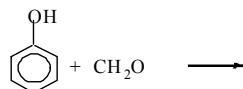
частот 1660–1480 см⁻¹ [7]. Ввиду вероятности сопряжения π-электронов π-связи между атомами углерода и азота с шестиэлектронным π-облаком ароматического ядра предполагается слияние полос поглощения имидазолиновых фрагментов с деформационными колебаниями C–H связей фенольного ядра при интенсивности 1598 см⁻¹.

Аналогично проанализированы спектры ФФО, модифицированных имидазолинами на основе ДПНК с ТЭТА (рис. 5) и с ПЭПА (рис. 6).

Приведённые спектры очень сходны со спектром ФФО, синтезированным с использованием имидазолина на основе ДЭТА (рис. 4), полосы поглощения основных связей идентичны с небольшими смещениями.

Учитывая вышеизложенное, предполагаемая схема реакций показана ниже.

Следует отметить, что азотсодержащие фрагменты могут находиться также в середине олигомерных макромолекул, к примеру, полифункциональность имидазолинов на основе ДПНК и ПЭПА позволяет рост цепи в двух и более направлениях, но механизм, предположительно, такой же.



Таким образом, методом ИК-спектроскопии исследованы структуры ФФО, модифицированных имидазолинами различного состава в сравнении с исходными компонентами, а также предложен механизм реакций.

Литература

- Мамедова Г.Ф. Дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Баку – 2009, 165 с.
- Степин С.Н., Катнов В.Е., Вахин А.В. Синтез и исследование возможности применения аддукта ФФО и ГМДА в качестве отвердителя эпоксидных покрытий // ЛКМ и их применение, 2012, №1-2, с. 48-51
- Amiraslanova M.N. Paint- and varnish adhesive composites based on phenolic oligomers // International Polymer Science and Technology, 2015, V.42, issue 12, p.51-55.
- Мамедова А.Х., Кязим-заде А.К., Нагиева Э.А. Новые модификации алкилфенольятных присадок, содержащих азот и серу // Азерб. Нефтяное хоз.-во, 2011, №8, с.62-66
- Аббасов В.М., Амиров Ф.А., Мамедханова С.А. Консервационные жидкости на основе масла Т-30 и ингибиторов коррозии // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2013, №5, с.28-29
- Кузнецова С.А., Васильева Е.В., Колыцов Н.И. Получение и свойства многофункциональных имидазолиновых присадок // Вестник Чувашского Университета, 2008, № 2, с. 5-10
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул // Из-во иностранной литературы. Москва, 1963, стр. 385-386.

Схема получения ФФО, модифицированного имидазолином на основе ДПНК и ДЭТА.

