

Исследование структуры и механизма реакции синтеза моноалкил(C_8-C_{12})-фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот растительных масел и полиаминов методом ИК-спектроскопии

Investigation of the structure and mechanism of the synthesis reaction of monoalkyl(C_8-C_{12})phenol formaldehyde oligomers modified by imidazolines based on fatty acids of vegetable oils and polyamines by the IR-spectroscopy method

Н.Р. АБДУЛЛАЕВА, М.Н. АМИРАСЛАНОВА, С.Ф. АХМЕДБЕКОВА, Л.И. АЛИЕВА,
Р.А. РУСТАМОВ, Ш.Р. АЛИЕВА, П.Э. ИСАЕВА, Э.И. АЗИЗБЕЙЛИ, Ф.А. МАМЕДЗАДЕ

N.R. ABDULLAYEVA, M.N. AMIRASLANOVA, S.F. AKHMEDBEKOVA, L.I. ALIYEVA,
R.A. RUSTAMOV, SH.R. ALIYEVA, P.E. ISAYEVA, E.I. AZIZBEYLI, F.A. MAMEDZADE

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева, Баку, Азербайджан
Y.H.Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes, Baku, Azerbaijan
amenzer@mail.ru

Исследованы методом ИК-спектроскопии структуры новолачных моноалкил(C_8-C_{12})фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот подсолнечного или кукурузного масла и полиаминов – диэтиленetriамина, триэтилентетраамина, полиэтиленполиаминов. В результате анализа исходных и конечных продуктов предложен механизм реакции. Вычислены оптические плотности полос поглощения основных функциональных фрагментов, изучены закономерности изменения в зависимости от качественного и количественного состава олигомеров.

Ключевые слова: ИК-спектры, моноалкил(C_8-C_{12})фенолформальдегидные олигомеры, модификация, имидазолины, полиамины, структура, оптические плотности

The structures of novolac monoalkyl(C_8-C_{12})phenolformaldehyde oligomers modified with imidazolines based on fatty acids of sunflower or corn oils and polyamines – diethylenetriamine, triethylenetetraamine, polyethylenepolyamines were investigated by IR-spectroscopy. As a result of the analysis of the initial and final products, a reaction mechanism is proposed. Optical densities of the absorption bands of the main functional fragments were calculated, and the regularities of the changes depending on the qualitative and quantitative composition of the oligomers were studied.

Keywords: IR-spectra, monoalkyl(C_8-C_{12})phenolformaldehyde oligomers, modification, imidazolines, polyamines, structure, optical densities

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-17-20

Фенольные смолы (ФС) представляют практическую ценность в качестве материалов противокоррозионного назначения. К подобным материалам относятся ингибиторы коррозии [1, 2], защитные покрытия [3, 4] и т.д., влияние которых в основном связано со структурными особенностями олигомеров. Как известно, азотсодержащие функциональные группы положительно влияют на плёнообразующие и ингибирующие характеристики ФС, в связи с чем проведены исследования в направлении модификации фенолформальдегидных олигомеров (ФФО) имидазолинами на основе различных кислот и полиаминов. К примеру, исследован процесс синтеза фенол- [5] и моноалкил(C_8-C_{12})фенолформальдегидных олигомеров [6, 7], модифицированных имидазолинами на основе дистиллированных природных нефтяных кислот и полиаминов, изучены структура, физико-химические и термические свойства [8] полученных продуктов. Синтезированные олигомеры успешно испытаны в качестве ингибиторов коррозии в турбинном масле марки Т-30 [9].

В настоящей статье в качестве азотсодержащих модификаторов взяты имидазолины на основе жирных кислот растительных масел и полиаминов – диэтиленetriамина (ДЭТА), триэтилентетраамина (ТЭТА) и полиэтиленполиаминов (ПЭПА), изучены структуры модифицированных ими фенольных олигомеров (ФО). При получении имидазолинов использованы жирные кислоты подсолнечного и кукурузного масел.

Жирные кислоты получены омылением растительных масел с последующей нейтрализацией солей соляной кислотой. Синтез

имидазолинов проведен по известной методике [10] при мольном соотношении жирных кислот к ДЭТА, ТЭТА и ПЭПА 1:1, 1:1, 1-2:1 соответственно.

Структура моноалкил(C_8-C_{12})ФФО, функционализированных имидазолинами на основе жирных кислот растительного происхождения, исследована на ИК-Фурье микроскопе LUMOS (фирмы Bruker, Германия) в диапазоне волн 600–4000 cm^{-1} в сравнении с исходными компонентами.

На рисунках 1–2, 3–4, 5–6 приведены ИК-спектры и 3d-изображения ИК-спектров моноалкил(C_8-C_{12})ФФО, модифицированных имидазолинами, полученными взаимодействием жирных кислот подсолнечного масла с ДЭТА, ТЭТА, ПЭПА при их различных мольных соотношениях.

Как видно из рис. 1, полосы поглощения при 725–729, 1363–1364, 1376–1377, 1461–1462 cm^{-1} соответствуют деформационным, а при 2855, 2869–2870, 2924–2926, 2955–2956 cm^{-1} – валентным колебаниям С–Н связей $-CH_3$ и $-CH_2-$ групп; при 1504–1512 cm^{-1} – деформационным, 3281, 3288, 3333 cm^{-1} – валентным колебаниям N–H связей. Полосы поглощения, наблюдаемые при 1645–1647 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям C=N связей имидазолиновых циклов; 748–749, 821–828, 875–878, 1594, 1609–1611 cm^{-1} – деформационным колебаниям С–Н связей замещенного бензольного кольца; 1180, 1241–1242 и 3281–3288, 3333 cm^{-1} – валентным колебаниям С–О и О–Н связей фенола соответственно.

Анализ ИК-спектров АФФО, функционализированных имидазолинами на основе жирных кислот подсолнечного масла и

ТЭТА, выявил следующие полосы поглощения: деформационные (727–728, 1363, 1376–1383, 1460–1461 cm^{-1}) и валентные (2869–2870, 2925–2927, 2955–2956 cm^{-1}) колебания С–Н связей $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2$ - групп; 1512 cm^{-1} – деформационные, 3294, 3302 cm^{-1} – валентные колебания N–Н связей; 748–750, 781, 827, 876, 1593, 1610–1611 cm^{-1} – деформационные колебания С–Н связей замещенного бензольного кольца; 1000–1013 и 3294, 3302 cm^{-1} – валентные колебания С–О и О–Н связей спиртовых групп соответственно; 1179–1180, 1241–1242 и 3294, 3302 cm^{-1} – валентные колебания С–О и О–Н связей фенола соответственно. Контур сигнала при 3302 cm^{-1} позволяет предполагать слияние сигналов О–Н и N–Н связей спирта и фенола.

Анализ ИК-спектров АФФО, функционализированных имидазолинами на основе жирных кислот подсолнечного масла и ТЭТА, выявил следующие полосы поглощения: деформационные (727–728, 1363, 1376–1383, 1460–1461 cm^{-1}) и валентные (2869–2870, 2925–2927, 2955–2956 cm^{-1}) колебания С–Н связей $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2$ - групп; 1512 cm^{-1} – деформационные, 3294, 3302 cm^{-1} – валентные колебания N–Н связей; 748–750, 781, 827, 876, 1593, 1610–1611 cm^{-1} – деформационные колебания С–Н связей замещенного бензольного кольца; 1000–1013 и 3294, 3302 cm^{-1} – валентные колебания С–О и О–Н связей спиртовых групп соответственно; 1179–1180, 1241–1242 и 3294, 3302 cm^{-1} – валентные колебания С–О и О–Н связей фенола соответственно. Контур сигнала при 3302 cm^{-1} позволяет предполагать слияние сигналов О–Н и N–Н связей спирта и фенола.

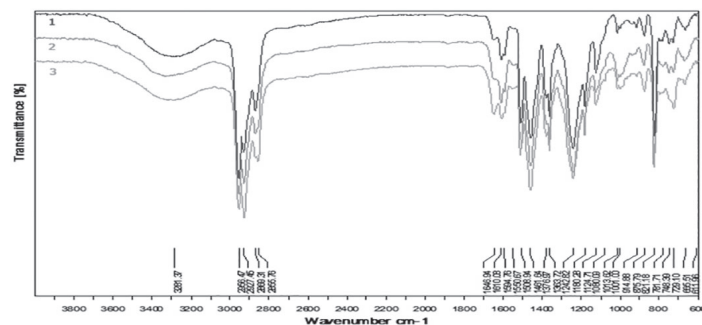


Рис. 1. ИК-спектры АФФО, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот подсолнечного масла и ДЭТА, полученных при их мольном соотношении 1:1. Количество имидазолина на 1 моль АФ составляет 0,1 (1), 0,2 (2), 0,3 (3) молей.

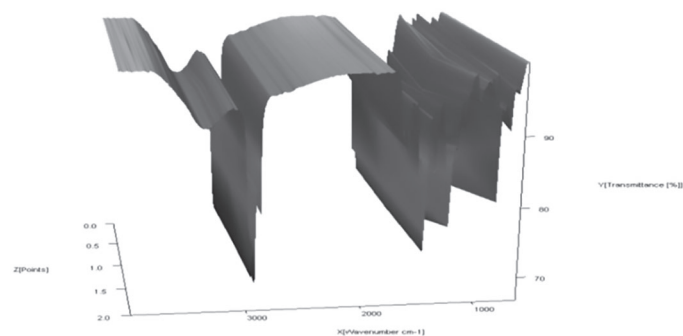


Рис. 2. 3d-изображение спектров на рис. 1.

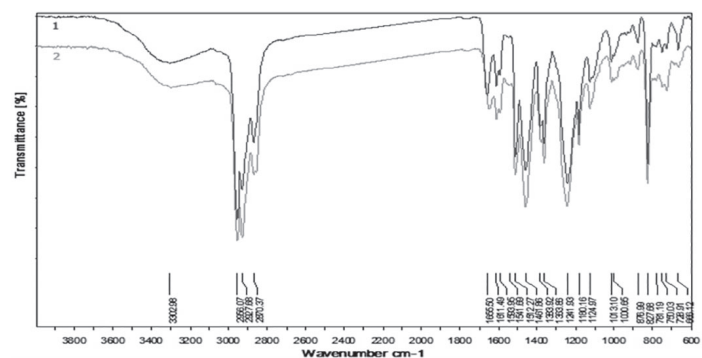


Рис. 3. ИК-спектры АФФО, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот подсолнечного масла и ТЭТА, полученного при их мольном соотношении 1:1. Количество имидазолина на 1 моль АФ составляет 0,1 (1), 0,2 (2), 0,3 (3) молей.

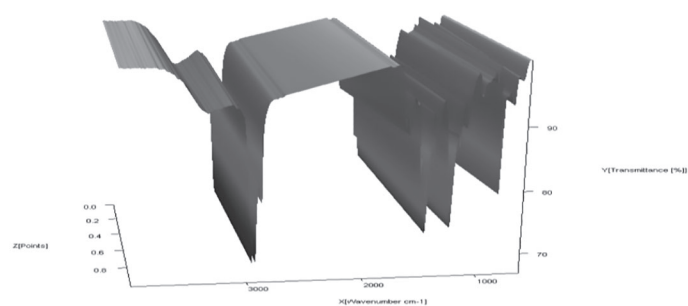


Рис. 4. 3d-изображение спектров на рис. 3.

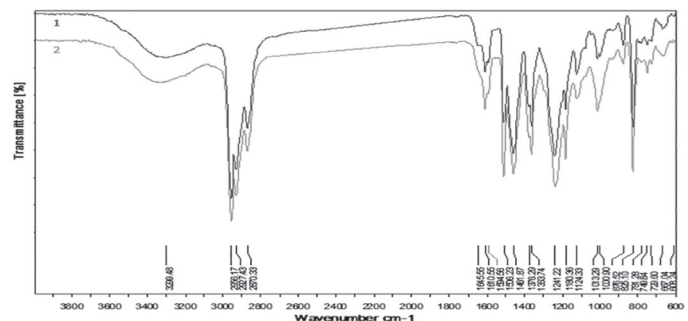


Рис. 5. ИК-спектры АФФО, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот подсолнечного масла и ПЭПА, полученных при их мольном соотношении 1:1 (1) и 2:1 (2). Количество имидазолина на 1 моль АФ составляет 0,1 молей.

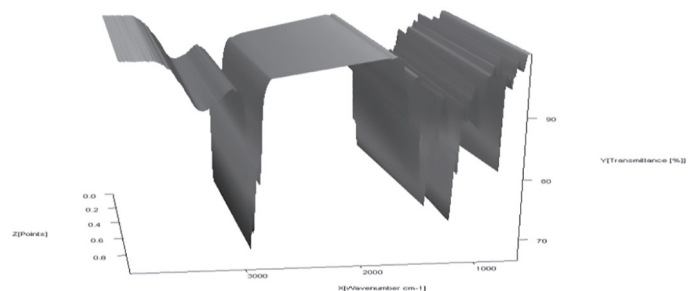


Рис. 6. 3d-изображение спектров на рис. 5.

Наконец, анализ ИК-спектров моноалкил($\text{C}_8\text{--C}_{12}$)ФФО, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот подсолнечного масла и ПЭПА, выявил следующие полосы поглощения: 728–730, 1363–1364, 1376, 1461–1462 cm^{-1} – деформационные, 2870, 2927, 2956 cm^{-1} – валентные колебания С–Н связей $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2$ - групп; 1506, 1511 cm^{-1} – деформационные, 3299, 3327 cm^{-1} – валентные колебания N–Н связей; 1611, 1645 cm^{-1} – валентные колебания С=N связей; 749, 779–781, 825–828, 876–877, 1594–1610 cm^{-1} – деформационные колебания замещенного бензольного кольца; 1000, 1013 и 3299, 3327 cm^{-1} – валентные колебания спиртовых С–О и О–Н групп; 1180, 1238–1241 и 3299, 3327 cm^{-1} – валентные колебания С–О и О–Н связей фенола. Контур сигналов при 3299, 3327 cm^{-1} указывает на вероятность слияния полос поглощения спиртовых, фенольных О–Н групп и N–Н связей.

ИК-спектры моноалкил($\text{C}_8\text{--C}_{12}$)ФФО, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот кукурузного масла и ДЭТА, ТЭТА, ПЭПА, показаны соответственно на рисунках 7–8, 9–10 и 11–12.

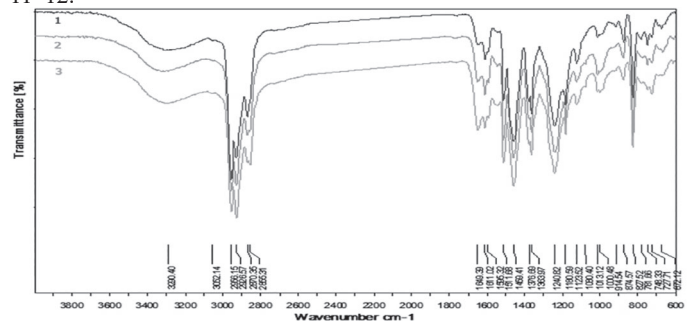


Рис. 7. ИК-спектры АФФО, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот кукурузного масла и ДЭТА, полученных при их мольном соотношении 1:1. Количество имидазолина на 1 моль АФ составляет 0,1 (1), 0,2 (2), 0,3 (3) молей.

Таблица. Оптические плотности полос поглощения.

№	Состав образца ЖКПМ – жирные кислоты подсолнечного масла ЖККМ – жирные кислоты кукурузного масла	$D_{1697-1649\text{ см}^{-1}}$ (C=N)	$D_{1000\text{ см}^{-1}}$ (C–O)	$D_{1012-1013\text{ см}^{-1}}$ (C–O)
1	АФФО, модифицированный имидазолином, полученным на основе ЖКПМ и ДЭТА при мольном соотношении последних 1:1 (число молей модификатора на 1 моль АФ = 0,1)	0,024	0,013	0,018
2	АФФО, модифицированный имидазолином, полученным на основе ЖКПМ и ДЭТА при мольном соотношении последних 1:1 (число молей модификатора на 1 моль АФ = 0,2)	0,039	0,037	0,040
3	АФФО, модифицированный имидазолином, полученным на основе ЖКПМ и ДЭТА при мольном соотношении последних 1:1 (число молей модификатора на 1 моль АФ = 0,3)	0,050	0,026	0,025
4	АФФО, модифицированный имидазолином, полученным на основе ЖКПМ и ТЭТА при мольном соотношении последних 1:1 (число молей модификатора на 1 моль АФ = 0,1)	0,061	0,030	0,034
5	АФФО, модифицированный имидазолином, полученным на основе ЖКПМ и ТЭТА при мольном соотношении последних 1:1 (число молей модификатора на 1 моль АФ = 0,2)	0,048	0,026	0,026
6	АФФО, модифицированный имидазолином, полученным на основе ЖККМ и ДЭТА при мольном соотношении последних 1:1 (число молей модификатора на 1 моль АФ = 0,1)	0,030	–	0,024
7	АФФО, модифицированный имидазолином, полученным на основе ЖККМ и ДЭТА при мольном соотношении последних 1:1 (число молей модификатора на 1 моль АФ = 0,2)	0,043	–	0,036
8	АФФО, модифицированный имидазолином, полученным на основе ЖККМ и ДЭТА при мольном соотношении последних 1:1 (число молей модификатора на 1 моль АФ = 0,3)	0,067	0,030	0,030
9	АФФО, модифицированный имидазолином, полученным на основе ЖККМ и ТЭТА при мольном соотношении последних 1:1 (число молей модификатора на 1 моль АФ = 0,1)	0,030	0,035	0,037
10	АФФО, модифицированный имидазолином, полученным на основе ЖККМ и ТЭТА при мольном соотношении последних 1:1 (число молей модификатора на 1 моль АФ = 0,2)	0,051	0,033	0,037

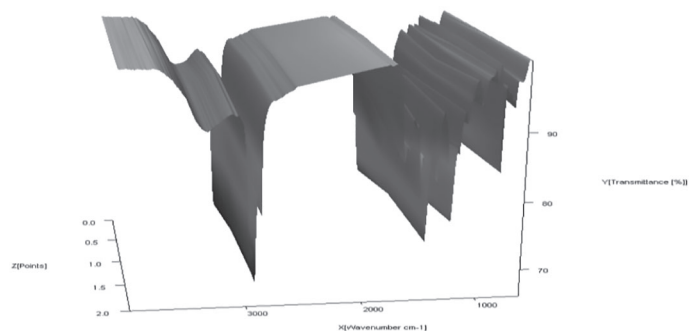


Рис. 8. 3d-изображение спектров на рис. 7.

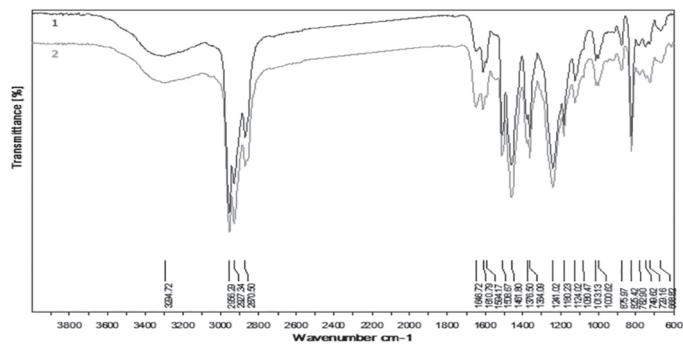


Рис. 9. ИК-спектры АФФО, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот кукурузного масла и ТЭТА, полученных при их мольном соотношении 1:1. Количество имидазолина на 1 моль АФ составляет 0,1 (1), 0,2 (2).

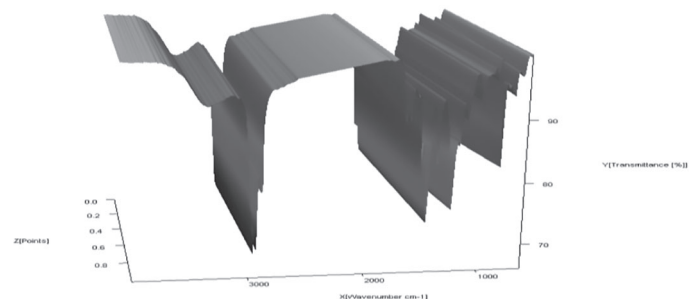


Рис. 10. 3d-изображение спектров на рис. 9.

Анализ спектров и сравнение их с аналогичными спектрами моноалкил(C_8 – C_{12})АФФО, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот подсолнечного масла, показали незначительное смещение полос поглощения. Это связано со сходством структуры жирных кислот, используемых при получении имидазолинов, и присутствием соответствующих им фрагментов в составе

конечного продукта. Наличие полос поглощения, относящихся к азотсодержащему соединению и АФФО, подтверждает процесс модификации. Изменение содержания некоторых функциональных фрагментов определено вычислением оптических плотностей соответствующих полос поглощения. Результаты приведены в таблице.

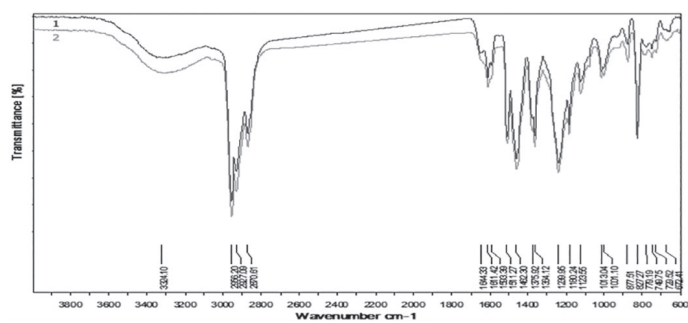


Рис. 11. ИК-спектры АФФО, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот кукурузного масла и ПЭПА, полученного при их мольном соотношении 1:1 (1) и 2:1 (2). Количество имидазолина на 1 моль АФ составляет 0,1 молей.

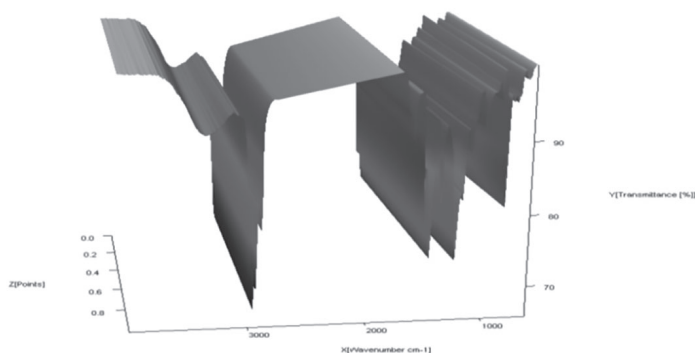
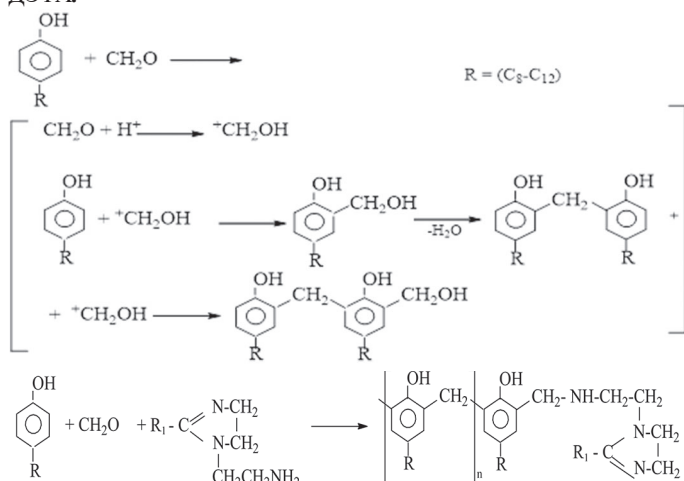


Рис. 12. 3d-изображение спектров на рис. 11.

Как видно из таблицы, во всех случаях
1) с увеличением мольного количества модификатора на 1 моль алкилфенолов оптические плотности, соответствующие имидазолиновым фрагментам ($C=N$), увеличиваются – образцы 1, 2, 3; образцы 6, 7, 8; образцы 9, 10;
2) при использовании одинакового количества имидазолинов, полученных на основе ЖКПМ с ДЭТА и ТЭТА, оптические плотности, соответствующие $C=N$ связям, во втором случае выше в сравнении – образцы 1, 4; образцы 2, 5; образцы 7, 10;
3) в ряду оптических плотностей, соответствующих полосам поглощения $C-O$ связей спиртовых групп (CH_2OH), существенных закономерностей не наблюдается.

Учитывая вышеизложенное, схему получения модифицированных имидазолинами различного состава АФФО можно выразить следующим образом:

Схема получения моноалкил(C_8-C_{12})ФФО, модифицированных имидазолином на основе жирных кислот растительных масел и ДЭТА.



где R_1 – кислотные радикалы

Следует отметить, что азотсодержащие фрагменты могут входить в середину олигомерной цепи, так как полифункциональность имидазолинов на основе полиэтиленполиаминов позволяет рост цепи в двух и более направлениях, а механизм, вероятно, такой же.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии исследованы структуры моноалкил(C_8-C_{12})ФФО, модифицированных имидазолинами различного состава в сравнении с исходными компонентами, а также предложен механизм реакции.

Литература

1. Тагашева Р.Г., Файзрахманов И.Р., Брусско В.В., Бухаров С.В. Получение антикоррозионных составов на основе фенольной смолы и циклогексиламина // Вестник Казанского технологического университета, 2015, №18, с. 65–67.
2. Abbasov V.M., Amiraslanova M.N., Hasanov E.K., Aliyeva L.I., Aghazadeh Y.Z., 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, no. 7, pp. 3715–3722.
3. Наибова Т.М., Алиева З.Н., Аббасова К.Г. Антикоррозионные покрытия на основе модифицированных фенолформальдегидных и эпоксидных олигомеров // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук, 2012, №11, с. 34–37.
4. Амирасланова М.Н., Мустафаев А.М., Рустамов Р.А., Исаева П.Э., Алиева Ш.Р., Касумзаде Э.А., Ахмедбекова С.Ф., Мамедзаде Ф.А., Алиева А.П. Синтез азотсодержащих фенолформальдегидных олигомеров, привитых с растительными маслами // Пластические массы, 2017, №3–4, с. 28–31.
5. Abdullayeva N.R., Əmiraslanova M.N., Əliyeva L.İ., Abbasov V.M. Obtaining of phenol-formaldehyde oligomers modified by imidazolines // 2nd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (2nd ITWCCST), Book of Abstracts, volume II, October, 26–30, 2016, Skopje, Macedonia, p. 247.
6. Абдуллаева Н.Р., Амирасланова М.Н., Мустафаев А.М., Алиева Л.И., Рустамов Р.А., Амиров Ф.А., Алиева Ш.Р., Мамедзаде Ф.А., Алиева А.П. Исследование физико-химических свойств моноалкил(C_8-C_{12})фенол формальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами и амидами на основе природных нефтяных кислот и полиаминов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2017, №9, с. 8–12.
7. Abdullayeva N.R., Abbasov V.M., Amiraslanova M.N., Aliyeva L.I., Rustamov R.A., Aliyeva Sh.R. Obtaining of monoalkyl(C_8-C_{12}) phenol formaldehyde oligomers functionalized by imidazolines and amidoamines // 6th Rostocker International Conference «Thermophysical properties for technical thermodynamics», 17–19 July, 2017 (THERMAM 2017), p. 19.
8. Амирасланова М.Н., Абдуллаева Н.Р., Алиева Н.М., Алиева Л.И., Рустамов Р.А., Алиева Ш.Р., Мамедзаде Ф.А., Алиева А.П. Термические свойства моноалкил(C_8-C_{12})фенолформальдегидных олигомеров, функционализированных азотсодержащими соединениями // Нефтепереработка и нефтехимия, 2018, №3, с. 24–31.
9. Абдуллаева Н.Р. Исследование антикоррозионных свойств моноалкил(C_8-C_{12})фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных амидами // Нефтепереработка и нефтехимия, 2018, № 3, с. 31–34.
10. Кузнецов С.А., Васильева Е.В., Кольцов Н.И. Получение и свойства многофункциональных имидазолиновых присадок // Вестник Чувашского университета, 2008, №2, с. 5–10.