

Молекулярно-массовое распределение модифицированных имидазолинами алкилфенолформальдегидных олигомеров

Molecular-mass distribution of alkylphenolformaldehyde oligomers modified by imidazolines

М.Н. АМИРАСЛАНОВА, Н.Р. АБДУЛЛАЕВА, Р.В. АЛИЕВА, Н.Р. БЕКТАШИ,
Л.И. АЛИЕВА, Р.А. РУСТАМОВ, Ш.Р. АЛИЕВА, П.Э. ИСАЕВА

M.N. AMIRASLANOVA, N.R. ABDULLAYEVA, R.V. ALIYEVA, N.R. BEKTASHI,
L.I. ALIYEVA, R.A. RUSTAMOV, SH.R. ALIYEVA, P.E. ISAYEVA

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева НАНА, Баку, Азербайджан
Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes ANAS, Baku, Azerbaijan
amenzer@mail.ru

Гель-хроматографическим методом определено молекулярно-массовое распределение моноалкил(C_8 – C_{12})фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот подсолнечного или кукурузного масла и полиаминов – диэтиленetriамина, триэтилентетраамина, полиэтиленполиаминов. Изучено влияние компонентного и количественного состава на показатели среднечисловой и средневесовой молекулярных масс, а также на полидисперсность олигомеров. Выявлены закономерности и высказаны предположения относительно повторяющихся моноалкил (C_8 – C_{12})фенолформальдегидных фрагментов в составе олигомерных макромолекул.

Ключевые слова: гель-хроматографический метод, моноалкил(C_8 – C_{12}) фенолформальдегидные олигомеры, модификация, жирные кислоты подсолнечного и кукурузного масел, полиамины, имидазолины

The molecular weight distribution of monoalkyl(C_8 – C_{12})phenolformaldehyde oligomers modified with imidazolines based on sunflower or corn oil fatty acids and polyamines – diethylenetriamine, triethylenetetraamine, polyethylene polyamines was determined by gel-chromatography. The influence of the component and quantitative composition on the parameters of the number average and weight average molecular weights, as well as on the polydispersity of oligomers, was studied. Regularities have been revealed and assumptions have been made regarding repeating monoalkyl (C_8 – C_{12})phenol-formaldehyde fragments in the composition of oligomeric macromolecules.

Keywords: gel-chromatography method, monoalkyl(C_8 – C_{12}) phenolformaldehyde oligomers, modification, fatty acids of sunflower and corn oil, polyamines, imidazolines

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-11-14

Модификация фенолформальдегидных олигомеров (ФФО) азотсодержащими органическими соединениями позволяет расширить области их применения, в том числе в таком особенно важном направлении, как использование в качестве защитных материалов различного назначения. К последним относятся как покрытия на основе композиционных составов с применением ФФО [1–3], так и консервационные жидкости, где в качестве ингибиторов коррозии присутствуют фенольные и алкилфенольные смолы [4, 5]. Принцип и механизм их защитного действия регулярно находили объяснение в научной литературе, получены положительные результаты, даны весомые рекомендации по применению.

Учитывая вышеизложенное, нами синтезированы моноалкил- (C_8 – C_{12})фенолформальдегидные олигомеры (АФФО), модифицированные имидазолинами на основе жирных кислот подсолнечного или же кукурузного масла и полиаминов (ПА) – диэтилен-триамина (ДЭТА), триэтилентетраамина (ТЭТА), полиэтиленполиаминов (ПЭПА). Ранее проведены аналогичные исследования с применением имидазолинов на основе дистиллированных природных нефтяных кислот и полиаминов [6], изучены физико-химические свойства [7], в том числе молекулярно-массовое распределение (ММР) гель-хроматографическим методом [8].

В предлагаемой статье приведены результаты гель-хроматографического исследования ММР моноалкил(C_8 – C_{12})ФФО, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот растительных масел и ПА. Анализы были проведены на высокоэффективном жидкостном хроматографе с рефрактометрическим детектором производства фирмы «Ково» (Чехия) методом эксклюзивной хроматографии. Была использована неподвижная фаза

Separon-SGX размером $3,3 \times 150$ мм, с размером частиц 7 мкм и пор 100 Å, а в качестве элюента был взят диметилформамид со скоростью течения 0,3 мл/мин. Испытания проведены при температуре 20–25°C. При определении параметров ММР калибровочная зависимость $\lg M$ от V_R в диапазоне $M = (1,5–100)10^2$ получена с использованием полиэтиленгликоля в качестве стандарта. Эта зависимость выражается $V_R = C_1 - C_2 \lg M$, где $C_1 = 24,4$; $C_2 = 4,0$. Вычисления проведены по уравнениям:

$$M_w = \sum M_i \omega_i \text{ и } M_n = \frac{1/\omega_i}{\sum 1/M_i},$$

где M – молекулярная масса, соответствующая i -й площади. Хроматограммы АФФО, модифицированных имидазолинами на основе подсолнечного и кукурузного масел, приведены соответственно на рисунках 1 и 2.

Все образцы являются олигомерами новолачного типа, где при их синтезе молярное соотношение алкилфенолов к формальдегиду составляло 1:0,85.

Показатели средневесовых (M_w) и среднечисловых (M_n) молекулярных масс, рассчитанных по хроматограммам, приведены в таблице.

Как видно из данных таблицы, независимо от состава и количества имидазолинов на 1 моль алкилфенольного соединения, все образцы в основном состоят из отличающихся по молекулярным массам высокой (I) и низкой (II) фракций. Содержание низкой фракции для АФФО, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот подсолнечного масла, составляет 72–95%, при этом $M_w = 710–2573$, $M_n = 490–1956$, в то время как содержание высокой фракции находится в интервале 5–17%, где

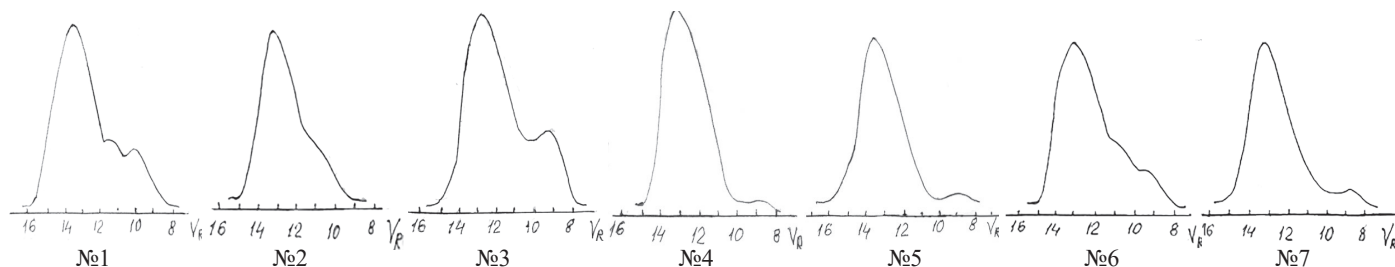


Рис. 1. Гель-хроматограммы АФФО, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот подсолнечного масла и

№ 1 – ДЭТА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,1 моль);
 № 2 – ДЭТА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,2 моль);
 № 3 – ДЭТА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,3 моль);
 № 4 – ТЭТА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,1 моль);
 № 5 – ТЭТА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,2 моль);
 № 6 – ПЭПА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,1 моль);
 № 7 – ПЭПА при их мольном соотношении 2:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,1 моль).

$M_w = 5296-8869$, $M_n = 4702-8366$. Аналогичные показатели для АФФО, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот кукурузного масла, меняются в следующем интервале: содержание высокой фракции – 4–35%, $M_w = 6384-9914$, $M_n = 5375-9396$, содержание низкой фракции 65–96%, $M_w = 1068-1452$, $M_n = 692-905$. Некоторые образцы состоят из одной (образцы 2 и 13) или же трёх (образцы 1 и 6) фракций. В последнем случае содержание средней фракции составляет 11–13%,

а средневесовые и среднечисловые молекулярные массы имеют средние значения: $M_w = 2407-4992$, $M_n = 2356-4194$.

В ряду обоих олигомерных продуктов содержание высокой фракции для АФФО, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот растительных масел и ДЭТА, в основном выше по сравнению с образцами, модифицированными имидазолинами на основе других полиаминов (образцы 1, 3, 8). Оно составляет 4–35%, при этом $M_w = 5296-9228$, $M_n = 4702-8935$, а содержание

Таблица. Показатели ММР АФФО, модифицированных имидазолинами.

№	Состав имидазолинов, используемых при модификации / число молей имидазолина на 1 моль алкилфенолов/	Содержание фракции, %	ММР			ММ*(max)
			M_w	M_n	M_w/M_n	M_n (пик максимума)
1	ЖКПМ: ДЭТА = 1:1 /0,1/	17	5296	4702	1,13	615 (13,25)
		11	2407	2356	1,02	
		72	730	550	1,33	
		–	1645	648	2,54	
2	ЖКПМ: ДЭТА = 1:1 /0,2/	–	1437	665	2,16	530 (13,50)
3	ЖКПМ: ДЭТА = 1:1 /0,3/	14	7174	6615	1,08	708 (13,00)
		86	710	490	1,45	
		–	2073	818	2,53	
4	ЖКПМ: ТЭТА = 1:1 /0,1/	5	7611	7171	1,06	710 (13,00)
		95	1098	700	1,57	
		–	1572	841	1,87	
5	ЖКПМ: ТЭТА = 1:1 /0,2/	5	7012	6517	1,07	(13,25)
		95	918	600	1,53	
		–	1307	657	1,99	
6	ЖКПМ: ПЭПА = 1:1 /0,1/	10	6749	6325	1,07	460 (12,75)
		13	4992	4194	1,19	
		77	2573	1956	1,31	
		–	1769	860	2,05	
7	ЖКПМ: ПЭПА = 2:1 /0,1/	5	8869	8366	1,06	615 (13,25)
		95	1076	628	1,71	
		–	1474	619	2,38	
8	ЖККМ: ДЭТА = 1:1 /0,1/	35	6384	5375	1,19	6130 (9,25) 460 (12,75)
		65	1068	744	1,43	
		–	3055	1097	2,78	
9	ЖККМ: ДЭТА = 1:1 /0,2/	5	9228	8935	1,03	708 (13,00)
		95	1344	692	1,94	
		–	1883	788	2,39	
10	ЖККМ: ДЭТА = 1:1 /0,3/	4	8306	7887	1,05	460 (12,75)
		96	1394	875	1,59	
		–	1713	911	1,88	
11	ЖККМ: ТЭТА = 1:1 /0,1/	8	9914	9396	1,05	460 (12,75)
		92	1452	862	1,68	
		–	2105	932	2,16	
12	ЖККМ: ТЭТА = 1:1 /0,2/	4	7918	7654	1,03	945 (12,50)
		96	1330	788	1,69	
		–	1624	821	1,98	
13	ЖККМ: ПЭПА = 1:1 /0,1/	–	1942	975	1,99	945 (12,50)
14	ЖККМ: ПЭПА = 2:1 /0,1/	16	7736	6970	1,10	460 (12,75)
		84	1327	905	1,47	
		–	2440	1065	2,29	

Примечание: ЖКПМ – жирные кислоты подсолнечного масла; ЖККМ – жирные кислоты кукурузного масла

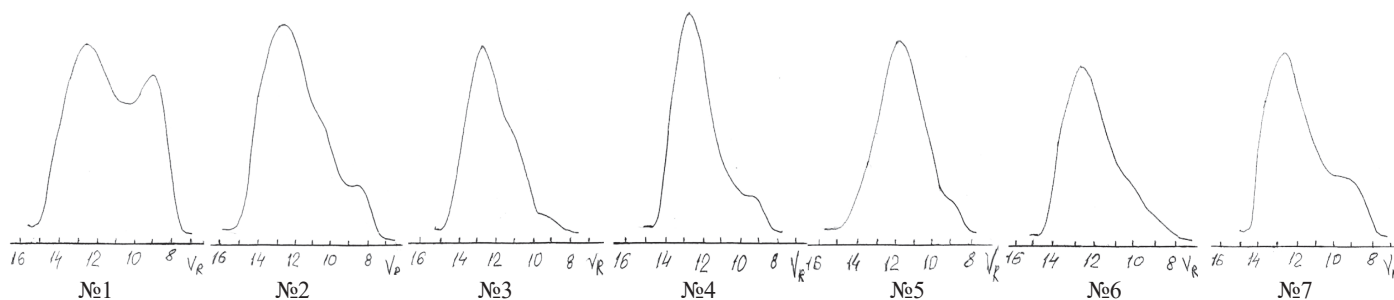


Рис. 2. Гель-хроматограммы АФФО, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот кукурузного масла и №1 – ДЭТА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,1 моль); №2 – ДЭТА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,2 моль); №3 – ДЭТА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,3 моль); №4 – ТЭТА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,1 моль); №5 – ТЭТА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,2 моль); №6 – ПЭПА при их мольном соотношении 1:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,1 моль); №7 – ПЭПА при их мольном соотношении 2:1 (количество модификатора на 1 моль алкилфенола – 0,1 моль).

низкой фракции значительно больше – 72–96%, $M_w = 710\text{--}1394$, $M_n = 490\text{--}875$. Несмотря на сравнительно высокое содержание фракции I у этих образцов, молекулярная масса приобретает более высокие значения для олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот растительных масел с ТЭТА или ПЭПА, при одинаковом количестве модификатора на 1 моль алкилфенолов. В этом ряду существенных закономерностей не наблюдается, так как в некоторых случаях зафиксировано повышение (образцы 1, 4, 7, образцы 8 и 11), в других – снижение (образцы 2 и 5, образцы 11 и 13, образцы 11 и 14, образцы 9 и 12) значений показателей. Однако, как правило, высокая фракция всех олигомерных образцов характеризуется сравнительно узкой полидисперсностью – для олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот подсолнечного масла и ПА, она составляет 1,06–1,13, а для олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот кукурузного масла и ПА, меняется в интервале 1,03–1,19, что подобно показателям мономолекулярной системы. Соответствующие интервалы для низких фракций составляли 1,31–1,71 (у образцов 1–7) и 1,43–1,94 (у образцов 8–14), что в 1,24–1,51 и 1,39–1,63 раза больше в сравнении с высокой фракцией. Очевидно, высокомолекулярные фракции являются частью олигомеров, состоящей из макромолекул, в состав которых входят имидазолиновые фрагменты. Значительно меньшее мольное количество модификатора по сравнению с алкилфенольным компонентом определяет тот факт, что фрагменты имидазолина входят в состав очень малого числа макромолекул, а также могут способствовать сшивке отдельных макромолекул.

Резкое различие в показателях средневесовой и среднечисловой молекулярных масс отдельных фракций отражается на конечном значении средней молекулярной массы, которая меняется в интервале $M_w = 1307\text{--}2073$, $M_n = 619\text{--}860$ (в ряду образцов 1–7) и $M_w = 1624\text{--}3055$, $M_n = 788\text{--}1097$ (в ряду образцов 8–14), а также общая полидисперсность по сравнению с отдельными фракциями принимает более высокие значения, составив 1,87–2,54 (образцы 1–7) и 1,88–2,78 (образцы 8–14) соответственно. Общая полидисперсность олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот обоих растительных масел и ДЭТА, выше в сравнении с другими составами: 2,16–2,54 (образцы 1, 3), 1,88–2,78 (образцы 8–10). Это может быть связано с умеренным ростом, более продолжительным формированием и обрывом цепи посредством модификатора в связи с низкой функциональностью имидазолина на основе отмеченного ПА по сравнению с другими аналогами. По этой причине процентное содержание высокой фракции у этих олигомеров высокое. Так как при использовании модификаторов с высокой функциональностью процесс модификации протекает со скоростью и в нескольких направлениях, в результате чего обрыв цепи происходит быстрее, и высокая фракция формируется в малом количестве. Все это соответственно влияет на молекулярно-массовые показатели.

Некоторые образцы олигомеров состоят из одной фракции (образцы 2 и 13). По-видимому, близкие значения показателей ММР отдельных фракций, или же множество фракций создаёт трудности

в их разделении. Но тем не менее, значение полидисперсности 2,16 и 1,99 не исключает, что они состоят из макромолекул различной молекулярной массы.

В заключение приведем наблюдаемые закономерности:

- моноалкил($C_8\text{--}C_{12}$) фенолформальдегидные олигомеры, модифицированные имидазолинами различного состава, состоят из двух фракций – высокой (в малом количестве) и низкой (в большем количестве);
- отдельным фракциям присуще более узкое значение ММР, а конечному продукту – более широкое;
- для всех олигомерных продуктов полидисперсность высокой фракции более узкая в сравнении с низкой фракцией;
- для олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот обоих растительных масел и ДЭТА, общая полидисперсность выше по сравнению с олигомерами другого состава;
- несмотря на высокое содержание фракции I у вышеупомянутых образцов, молекулярная масса приобретает более высокие значения для олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот растительных масел с ТЭТА или ПЭПА, при одинаковом количестве модификатора на 1 моль алкилфенолов;
- на основе анализа показателей ММР можно предположить, что среднее число алкил($C_8\text{--}C_{12}$)фенолформальдегидных фрагментов, повторяющихся для олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот подсолнечного масла и ПА, составляет от 4 до 9, а для олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот кукурузного масла и ПА, меняется в интервале от 5 до 14.

Литература

1. Motawie A.M., Mohamed M.Z., Ahmed S.M., El-Komy D., Badawy N.A. and etc. Synthesis and characterization of modified novolac phenolic resin nanocomposites as metalcoatings // Russian Journal of Applied Chemistry. 2015. №6. P. 970–976.
2. Amiraslanova M.N. The covering composite materials based on ethers of hybridized phenolformaldehyde oligomers // Тезисы докл. IV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием на тему «Новые материалы, химические технологии и реагенты для промышленности, медицины и сельского хозяйства на основе нефтехимического и возобновляемого сырья». 2017. г. Уфа. С. 14–20.
3. Wenhua Xu, Zhenyu Wang, En-Hou Han, Chunbo Liu. Corrosion protection of phenolic-epoxy/tetraglycidyl metaxylediamine composite coatings in a temperature-controlled borax // Journal of Materials Engineering and Performance. 2017. №12. P. 5781–5794.
4. Абдуллаева Н.Р. Исследование антикоррозионных свойств моноалкил ($C_8\text{--}C_{12}$)фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных амидами // Нефтепереработка и нефтехимия. 2018. №3. С. 31–34.
5. 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. №7. P. 3715–3722.

6. Abdullayeva N.R., Abbasov V.M., Amiraslanova M.N., Alieva L.I., Rustamov R.A., Alieva Sh.R. Obtaining of monoalkyl(C_8-C_{12}) phenolformaldehyde oligomers functionalized by imidazolines and amidoamines // Materials of 6th Rostocker International Conference «Thermophysical properties for technical thermodynamics». 2017. P. 19.
 7. 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}) фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами и амидоaminaми на основе природных нефтяных кислот и полиаминов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2017. №9. С. 8–12.
 8. Абдуллаева Н.Р., Алиева Р.В., Бекташи Н.Р., Мустафаев А.М., Рустамов Р.А., Мамедзаде Ф.А., Алиева Ш.Р., Алиева А.П. Исследование молекулярно-массового распределения фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе дистиллированных природных нефтяных кислот и полиаминов методом гель-хроматографии // Автогазозаправочный комплекс + альтернативное топливо. 2016. №9. С. 22–25.
-