



УДК 678.632

## Исследование молекулярно-массовых характеристик азотсодержащих моноалкил(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)фенолформальдегидных олигомеров гель-хроматографическим методом

Амирасланова М.Н.<sup>1</sup>, Абдуллаева Н.Р.<sup>1</sup>, Алиева Р.В.<sup>1</sup>, Бекташи Н.Р.<sup>2</sup>,  
Алиева Л.И.<sup>1</sup>, Рустамов Р.А.<sup>1</sup>, Алиева Ш.Р.<sup>1</sup>,  
Мамедзаде Ф.А.<sup>1</sup>, Алиева А.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана (ИНХП НАНА), Баку, Азербайджан*

<sup>2</sup>*Институт Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана (ИПМ НАНА), Сумгаит, Азербайджан*

Поступила в редакцию 13.08.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/617>

Исследовано молекулярно-массовое распределение моноалкил(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)фенол формальдегидных олигомеров, модифицированных амидами на основе дистиллированных природных нефтяных кислот и полиаминов гель-хроматографическим методом. Изучена зависимость средневесовой и среднечисловой молекулярных масс, полидисперсности модифицированных олигомеров от их компонентного и количественного состава. Выявлены закономерности и высказаны предположения относительно числа моноалкил (C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)фенолформальдегидных фрагментов в составе олигомерных макромолекул.

**Ключевые слова:** гель-хроматография, моноалкил(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)фенол формальдегидные олигомеры, модификация, дистиллированные природные нефтяные кислоты, полиамины, амидами

## Investigation of the molecular mass characteristics of nitrogen-containing monoalkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>) phenol-formaldehyde oligomers by gel-chromatography

Amiraslanova M.N.<sup>1</sup>, Abdullayeva N.R.<sup>1</sup>, Aliyeva R.V.<sup>1</sup>, Bektashi N.R.<sup>2</sup>,  
Aliyeva L.I.<sup>1</sup>, Rustamov R.A.<sup>1</sup>, Aliyeva Sh.R.<sup>1</sup>,  
Mamedzade F.A.<sup>1</sup>, Aliyeva A.P.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mammadaliyev of Azerbaijan National Academy of Sciences (IPCPC ANAS), Baku, Azerbaijan*

<sup>2</sup>*Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Sciences (IPM ANAS), Sumgait, Azerbaijan*

Modification of phenol-formaldehyde oligomers with nitrogen-containing compounds improves their adhesion to the metal surface, enhances the protective properties when used in various applications. Concerning studies on the synthesis of monoalkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>) phenol-formaldehyde oligomers modified with amidoamines based on natural petroleum acids and polyamines-diethylenetriamine, triethylenetetraamine, polyethylenepolyamines were carried out.

Analyzes were carried out on a high-performance liquid chromatograph with a refractometric detector from Kowo (Czech Republic) using exclusive chromatography. The fixed Separan-SGX phase was 3.3x150 mm in size, with a particle size of 7  $\mu\text{m}$  and pores of 100  $\text{\AA}$ , and dimethylformamide was taken as the eluent at a flow rate of 0.3  $\text{cm}^3/\text{min}$ . The tests were carried out at a temperature of 20-25°C. When determining the MWD parameters, the calibration dependence of  $\lg M$  on  $V_R$  in the range  $M_1 = (1.5-100)10^2$  was obtained using polyethyleneglycol as a standard, which is permissible for relatively low molecular weight. This dependence is expressed by  $\lg M = (C_1 - V_R)/C_2$  from  $V_R = C_1 - C_2 \lg M$ , where  $C_1 = 24.4$ ;  $C_2 = 4.0$ . As a result  $\lg M = 6.1 - 0.25 V_R$ . Calculations are carried out according to the equations:

$$M_w = \sum M_i \omega_i; M_n = \frac{1}{\sum \frac{\omega_i}{M_i}}$$

where  $M_i$  - is the molecular weight corresponding to the  $i$  area of the chromatogram;  $\omega_i$  - is the fraction of the area of part  $i$ .

It was found that irrespective of the composition of the amidoamines used, all the samples consist of different fractions of high (I) and low (II) molecular fractions: when a content of I fraction 2.50-4.54%,  $M_w = 5100-8500$ ,  $M_n = 4560-7300$ , while for II fraction of 95.5-97.5%,  $M_w = 650-960$ ,  $M_n = 470-610$ . The content of I fraction for monoalkyl( $C_8-C_{12}$ ) phenol-formaldehyde oligomers modified with amidoamines based on distilled natural petroleum acids and polyethylenepolyamines is slightly higher in comparison with analogues modified with amidoamines based on distilled natural petroleum acids with diethylenetriamines and triethylenetetramine. Typically, the weight-average and number-average molecular weight indices of their individual fractions are much higher than those modified with amidoamines based on lower polyamines. This is probably due to the high functionality of amidoamines based on polyethylene polyamines in comparison with other polyamines and the possibility of growth of the oligomeric chain in several directions. In a series of samples using amidoamines prepared on the basis of the same polyamine as a modifier, a decrease in the weight-average and number-average molecular weight is observed with an increase in the molar amount of acid in the composition of the modifier. This is probably due to a decrease in the functionality of amidoamine with increasing mole amount of acid. A similar pattern is observed for oligomers obtained using amidoamines based on triethylenetetramine.

As a rule, the high fraction of all oligomers is characterized by a narrower polydispersity, very close to that of a monomolecular system. Obviously, high-molecular fractions are part of oligomers, consisting of macromolecules, which contain fragments of amidoamines and the latter are part of a very small number of macromolecules. On the other hand, the functionality of amidoamines being equal to 2 or more can promote chain growth in several directions. The sharp difference in the parameters of the weight-average and the number-average molecular weights of individual fractions at a finite value of the average molecular weight, as well as the general polydispersity, compared with individual fractions, takes higher values.

**Keywords:** gel chromatography, monoalkyl ( $C_8-C_{12}$ ) phenol formaldehyde oligomers, modification, distilled natural petroleum acids, polyamines, amidoamines

## Введение

Актуальность исследований в направлении синтеза и применения фенолформальдегидных олигомеров (ФФО) наряду с другими факторами определяет возможность их модификации различными органическими соединениями, в частности азотсодержащими. Функциональные группы, содержащие азот - один из электроотрицательных элементов после фтора и кислорода – придают полярность олигомерным макромолекулам, что в свою очередь улучшает адгезию на металлическую поверхность, следовательно, усиливает защитные свойства при использовании в различных назначениях [1,2].

## Теоретическая часть

Учитывая вышеизложенное, нами синтезированы моноалкил( $C_8-C_{12}$ ) фенолформальдегидные олигомеры, модифицированные амидами на основе дистиллированных природных нефтяных кислот (ДПНК) и полиаминов (ПА) - диэтилен-триамина (ДЭТА), триэтилен-тетрамина (ТЭТА), полиэтиленполиаминов (ПЭПА). Наличие сырьевых ресурсов, простота технологии синтеза, полярность азотсодер-

жащих функциональных групп определяют перспективы использования подобных соединений в качестве модификаторов фенольных олигомеров. Ранее проведены аналогичные исследования с применением имидазолинов той же основы в качестве модификаторов, получены положительные результаты /3-5/, также изучены физико-химические свойства, в том числе молекулярно-массовое распределение (ММР) гель-хроматографическим методом /6/.

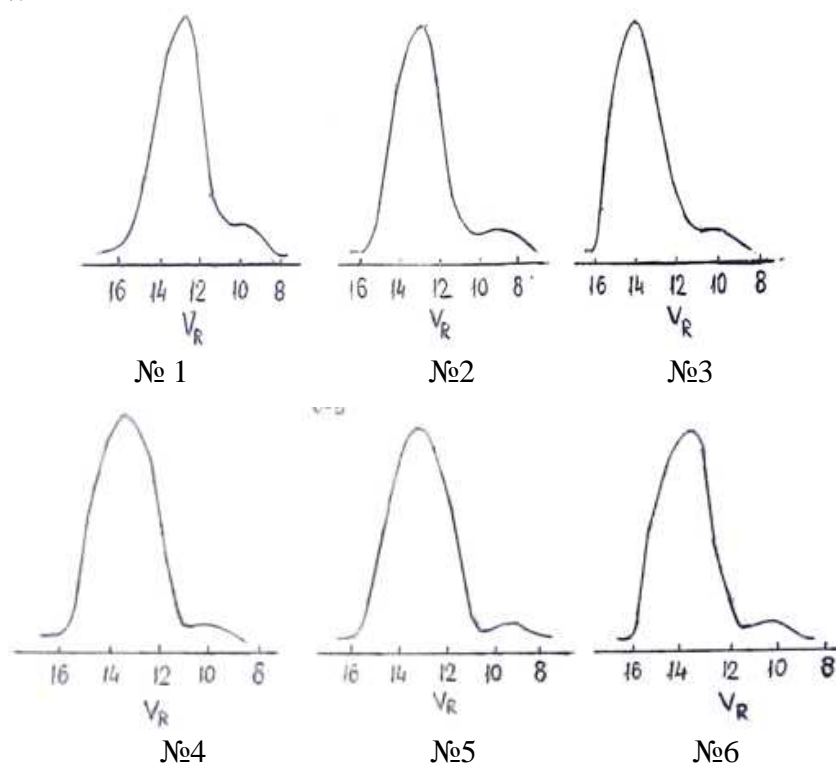
В предлагаемой статье приведены результаты гель-хроматографического исследования ММР моноалкил(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)ФФО, модифицированных амидами на основе ДПНК и ПА.

### Эксперимент

Анализы были проведены на высокоэффективном жидкостном хроматографе с рефрактометрическим детектором производства фирмы «Ково» (Чехия) методом эксклюзионной хроматографии. Была использована неподвижная фаза Seragon-SGX размером 3.3 x 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<sup>0</sup>С. При определении ММР параметров калибровочная зависимость lgM от V<sub>R</sub> в диапазоне M<sub>1</sub>=(1.5-100)·10<sup>2</sup> получена с использованием полиэтиленгликоля в качестве стандарта, что допустимо для относительно невысоких молекулярных масс. Из уравнения V<sub>R</sub>=C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>lgM эта зависимость выражается lgM=(C<sub>1</sub>-V<sub>R</sub>)/C<sub>2</sub>, где C<sub>1</sub>=24.4; C<sub>2</sub>=4.0. Следовательно, lgM=6.1-0.25 V<sub>R</sub>. Вычисления проведены по уравнениям:

$$M_w = \sum M_i \omega_i; M_n = \frac{1}{\sum \left( \frac{\omega_i}{M_i} \right)}$$

где M<sub>i</sub> – молекулярная масса, соответствующая i площади хроматограммы; ω<sub>i</sub>-доля площади части i.



На рисунке изображены хроматограммы олигомеров следующего состава: 1) моноалкил(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)ФФО, модифицированный амидоамином на основе ДПНК и ПЭПА при их мольном соотношении 1:1; 2) моноалкил(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)ФФО, модифицированный амидоамином на основе ДПНК и ПЭПА при их мольном соотношении 3:1; 3) моноалкил(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)ФФО, модифицированный амидоамином на основе ДПНК и ПЭПА при их мольном соотношении 5:1; 4) моноалкил(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)ФФО, модифицированный амидоамином на основе ДПНК и ТЭТА при их мольном соотношении 1:1; 5) моноалкил(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)ФФО, модифицированный амидоамином на основе ДПНК и ТЭТА при их мольном соотношении 3:1; 6) моноалкил(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)ФФО, модифицированный амидоамином на основе ДПНК и ДЭТА при их мольном соотношении 3:1.

При синтезе всех приведённых олигомеров модификаторы были взяты в количестве 0.1 моль на 1 моль алкилфенольного компонента. Все образцы являются олигомерами новолачного типа, где при их синтезе мольное соотношение алкилфенолов к формальдегиду составляло 1:0.85.

Таблица 1. Показатели ММР моноалкил(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)ФФО, модифицированных амидоаминами различного состава

№	Содержание фракции, %	ММР		
		M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	3.85	8474	7333	1.15
	96.50	959	607	1.58
	-	1255	632	1.98
2	4.54	6687	6220	1.07
	95.46	852	575	1.48
	-	1120	602	1.86
3	2.73	5319	5040	1.05
	97.27	680	467	1.45
	-	782	485	1.61
4	3.63	5220	4996	1.05
	96.37	677	501	1.35
	-	831	520	1.6
5	3.33	5134	4554	1.13
	96.67	674	480	1.4
	-	871	535	1.6
6	2.50	5377	4731	1.14
	97.50	648	540	1.2
	-	825	559	1.47

Показатели средневесовых (M<sub>w</sub>) и среднечисловых (M<sub>n</sub>) молекулярных масс, рассчитанных по хроматограммам, приведены в таблице 1.

### Обсуждение результатов

Как видно из данных таблицы, независимо от состава использованных амидоаминов все образцы состоят из отличающихся по молекулярным массам высокой (I) и низкой (II) фракций: при содержании I фракции 2.50-4.54%, M<sub>w</sub>=5100-8500, M<sub>n</sub>=4600-7300, в то время как при содержании II фракции 95.5-97.5%, M<sub>w</sub>=650-960, M<sub>n</sub>=470-610. Содержание I фракции для моноалкил(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)ФФО, модифицированных амидоаминами на основе ДПНК и ПЭПА незначительно выше в сравнении с аналогами, модифицированными амидоаминами на основе ДПНК с ДЭТА и ТЭТА. Как правило, средневесовые и среднечисловые молекулярно-массовые показатели их

отдельных фракций намного выше по сравнению с олигомерами, модифицированными амидами на основе низших полиаминов (сравнение образцов 1,2,3 с образцами 4,5 и образцом 6). Это можно объяснить высокой функциональностью амидами на основе ПЭПА в сравнении с другими полиамидами и возможностью роста олигомерной цепи в нескольких направлениях. В ряду образцов с использованием в качестве модификатора амидами, полученных на основе одного и того же полиамина наблюдается уменьшение показателей ММР при увеличении мольного количества кислоты в составе модификатора. К примеру, изменение мольного соотношения ДПНК:ПЭПА от 1:1 до 5:1 в составе модификатора приводит к уменьшению средневесовой молекулярной массы высокой фракции на 3155 единиц, среднечисловой молекулярной массы на 2293 единиц, а средневесовой и среднечисловой молекулярных масс низкой фракции на 279 и 140 единиц соответственно. Это, вероятно, связано со снижением функциональности амидамина при увеличении мольного количества кислоты. Аналогичная закономерность наблюдается для олигомеров, полученных с использованием амидами на основе ТЭТА (образцы 4 и 5). При одинаковом мольном соотношении кислоты к амину, уменьшение функциональности аминных компонентов сопровождается в основном уменьшением молекулярно-массовых показателей (сравнение образцов 1 и 4, а также образцов 2, 5, 6). Например, у олигомеров модифицированных амидами на основе ПЭПА и ТЭТА при мольном соотношении кислоты к амину 1:1 разница в средневесовых молекулярных массах для высокой фракции, равна 3254, а для низкой фракции 282, в то время как аналогичные показатели в среднечисловых молекулярных массах составляют 2337 и 106 единиц соответственно.

Однако, как правило, высокая фракция всех олигомеров характеризуется более узкой полидисперсностью – 1.05-1.15, очень близкой к показателю мономолекулярной системы. По сравнению с высокой фракцией полидисперсность низкой фракции в целом больше в 1.14-1.37 раза, меняясь в интервале 1.20-1.58. Иными словами, высокие фракции обладают низкой полидисперсностью. Очевидно, высокомолекулярные фракции являются частью олигомеров, состоящей из макромолекул, в состав которых входят фрагменты амидами и существенно меньшее мольное количество модификатора по сравнению с алкилфенольным компонентом определяет тот факт, что фрагменты амидамина входят в состав очень малого числа макромолекул.

С другой стороны, функциональность амидами будучи равной 2 и более, может способствовать росту цепи в нескольких направлениях. Следовательно, это скажется на средней молекулярной массе высокой фракции и т.д. На основании вышесказанного предполагается, что число алкилфенолформальдегидных фрагментов, повторяющихся в высоких фракциях, равно 20-35, а в низких фракциях ~3-5.

Резкое различие показателей средневесовой и среднечисловой молекулярных масс отдельных фракций отражается на конечном значении средней молекулярной массы, которая меняется в интервале  $M_w=780-1260$ ,  $M_n=490-630$ , а также общая полидисперсность по сравнению с отдельными фракциями принимает более высокие значения, составив 1.47-1.98.

## Заключение

В заключении, приведены наблюдаемые закономерности:

- моноалкил( $C_8-C_{12}$ )ФФО, модифицированные амидами различного состава состоят из двух фракций -- высокой (~2.50-4.54%) и низкой (~95.5-97.5%);

- уменьшение молекулярной массы полиаминов, используемых для получения амидоаминов, а также увеличение мольного количества кислоты при использовании одного и того же полиамина приводит к уменьшению среднечисловой и средневесовой молекулярных масс, аналогичная закономерность наблюдается при уменьшении молекулярной массы амина при одинаковом значении мольного соотношения кислоты : амин;

- отдельным фракциям присуще более узкое ММР (т.е. низкое значение полидисперсности), а конечному продукту более широкое;

- на основе анализа полученных результатов можно предположить, что число алкил(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)фенолформальдегидных фрагментов, повторяющихся в высоких фракциях, составляет 20-35, а в низких фракциях ~ 3-5.

### Список литературы

1. Hu X.M., Wang D.M., Cheng W.M., Zhou G. // *Journal of Materials Science*. 2014. Vol. 49. No 4. pp. 1556-1565.
2. Lecka Janina, Dukarska Dorota, Mirski Radoslaw // *Ann. Warsaw Univ. Life Sci. Forest. And Wood Technol.* 2007. No 62. pp. 12-16.
3. Abdullayeva N.R., Amiraslanova M.N., Aliyeva L.I., Abbasov V.M. 2<sup>nd</sup> International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (2<sup>nd</sup> ITWCCST), Book of Abstracts, volume II. October 26-30. 2016. Skopje. Macedonia. pp. 247
4. Abdullayeva N.R., Abbasov V.M., Amiraslanova M.N., Alieva L.I. et al. // 6<sup>th</sup> Rostocker International Conference «Thermophysical properties for technical thermodynamics», 17-19 July, 2017 (THERMAM 2017), p.19.
5. Абдуллаева Н.Р., Аббасов В.М., Амирасланова М.Н. и др. // Мат. Респ. научн. конф., посвященная 50-летию ИПМ НАНАЮ 20-21 октября 2016. С. 49-50
6. Абдуллаева Н.Р., Амирасланова М.Н., Алиева Р.В., Бекташи Н.Р. и др. // *Журнал «Автогазозаправочный комплекс + альтернативное топливо»*. 2016. № 9(114). С. 22-25.

### References

1. Hu X.M., Wang D.M., Cheng W.M., Zhou G., *Journal of Materials Science*, 2014, Vol. 49, No 4, pp. 1556-1565.
2. Lecka Janina, Dukarska Dorota, Mirski Radoslaw, *Ann. warsaw univ. life sci. forest. and wood technol.*, 2007, № 62, p. 12-16.
3. Abdullayeva N.R., Amiraslanova M.N., Aliyeva L.I., Abbasov V.M., 2<sup>nd</sup> International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (2<sup>nd</sup> ITWCCST), Book of Abstracts, volume II, October, 26-30, 2016, Skopje, Macedonia, pp. 247
4. Abdullayeva N.R., Abbasov V.M., Amiraslanova M.N., Alieva L.I. et al., 6<sup>th</sup> Rostocker International Conference «Thermophysical properties for technical thermodynamics», 17-19 July, 2017 (THERMAM 2017), p.19.
5. Abdullayeva N.R., Abbasov V.M., Amiraslanova M.N. et al., Mat. Rep. scientific. Conf. dedicated to the 50th anniversary of the IPM of ANAS, October 20-21, 2016, pp. 49-50
6. Abdullayeva N.R., Amiraslanova M.N., Aliyeva R.V., Bektashi N.R. et al., *Journal of the Autogas filling complex + alternative fuel*, 2016, No 9 (114), pp. 22-25

**Амирасланова Манзер Незамеддин кызы** - зав. лаб., д.х.н., доцент, Институт Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г. Мамедалева Национальной Академии Наук Азербайджана (ИНХП НАНА), Баку, Азербайджан

**Абдуллаева Нармина Руфат кызы** – ведущий н.с., доцент, ИНХП НАНА, Баку, Азербайджан

**Amiraslanova Menzer Nezamedin** - Head of Lab, Doctor of Chemical Sciences., associate professor, Institute of Petrochemical Processes named after Academician Yu.G. Mammadaliyev of Azerbaijan National Academy of Sciences (IPCP of ANAS), Baku, Azerbaijan, [amenzer@mail.ru](mailto:amenzer@mail.ru)

**Abdullayeva Narmina Rufat** - Leading Researcher, associate professor, IPCP of ANAS, Baku, Azerbaijan, [ab.narmina@gmail.com](mailto:ab.narmina@gmail.com)

**Алиева Рейхан Вели кызы** – зав.лаб., д.х.н., профессор, ИНХП НАНА, Баку, Азербайджан

**Бекташи Назим Рауф оглы** – ведущий н.с., доктор философии по химии, доцент, Институт Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана (ИПМ НАНА), Сумгаит, Азербайджан

**Алиева Лейлуфер Имран кызы** – зав.отделением, д.т.н., профессор, ИНХП НАНА, Баку, Азербайджан

**Рустамов Руфат Ашраф оглы** – ведущий н.с., к.х.н., ИНХП НАНА, Баку, Азербайджан

**Алиева Шахла Рафик кызы** – младший н.с., ИНХП НАНА, Баку, Азербайджан

**Мамедзаде Фидан Азад кызы** – технолог, ИНХП НАНА, Баку, Азербайджан

**Алиева Айтген Паша кызы** – младший н.с., ИНХП НАНА, Баку, Азербайджан

**Aliyeva Reikhan Veli** - Head of Lab, Doctor of Chemical Sciences, Professor, IPCP of ANAS, Baku, Azerbaijan

**Bektashi Nazim Rauf** - Leading Researcher, Doctor of Philosophy in Chemistry, associate professor, Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Sciences (IPM ANAS), Sumgait, Azerbaijan

**Aliyeva Leylufer Imran** - Head of department, Doctor of Technical Sciences, Professor IPCP of ANAS, Baku, Azerbaijan

**Rustamov Rufat Ashraf** - Leading Researcher, Ph.D, IPCP of ANAS, Baku, Azerbaijan

**Aliyeva Shahla Rafik** – Junior Researcher, IPCP of ANAS, Baku, Azerbaijan

**Mamedzade Fidan Azad** – technologist, IPCP of ANAS, Baku, Azerbaijan, [fi-dan.m.deh@gmail.com](mailto:fidan.m.deh@gmail.com)

**Aliyeva Ayten Pasha** – Junior Researcher, IPCP of ANAS, Baku, Azerbaijan, [ayten.vp@gmail.com](mailto:ayten.vp@gmail.com)