

Palma mənşəli yağ turşuları ilə poliaminlər əsasında imidazolinlərlə funksionallaşdırılmış monoalkil (C_8-C_{12}) fenolformaldehid oliqomerlərinin termik davamlığının tədqiqi

M.N. Əmiraslanova, k.e.d.,
N.R. Abdullayeva, t.e.d.,
N.M. Əliyeva, k.ü.f.d.,
Ş.R. Əliyeva, P.E. İsayeva,
R.Ə. Rüstəmov, k.ü.f.d.,
F.A. Məmmədzaadə
Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

Açar sözlər: monoalkilfenolformaldehid oliqomerləri, imidazolinlər, modifikasiya, bitki mənşəli yağ turşuları, poliaminlər, termogravimetrik və diferensial termik analizlər.

DOI.10.37474/0365-8554/2023-09-38-42

e-mail: fidan.m.deh@gmail.com

Исследование термической стабильности моноалкил (C_8-C_{12}) фенолформальдегидов, функционализированных имидазолинами на основе жирных кислот пальмового масла и полиаминов

M.N. Амирасланова, д.х.н., Н.Р. Абдуллаева, д.т.н., Н.М. Алиева, д.ф.х.н., Ш.Р. Алиева, П.Э. Исаева,
Р.А. Рустамов, д.ф.х.н., Ф.А. Мамедзаде
Институт нефтехимических процессов

Ключевые слова: моноалкилфенолформальдегидные олигомеры, имидазолины, модификация, растительные жирные кислоты, полиамины, термогравиметрический и дифференциально-термический анализы.

Проведены термогравиметрический и дифференциально-термический анализы моноалкил (C_8-C_{12}) фенолформальдегидных олигомеров, функционализированных имидазолинами, полученных при различном мольном соотношении полиэтиленполиаминов и их низкокипящих фракций – диэтиленetriamina, триэтиленetriamina со смесью жирных кислот пальмового масла. Установлено, что термостабильность моноалкил (C_8-C_{12}) фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами, выше, чем у немодифицированного олигомера. Многоступенчатая деградация синтезированных азотсодержащих олигомеров объясняется их сложной структурой. В статье также дается информация о возможных процессах распада на отдельных стадиях.

Study of thermal stability of monoalkyl (C_8-C_{12}) phenol formaldehydes functionalized with imidazolines based on fatty acids of palm oil and polyamines

M.N. Amiraslanova, Dr. in Ch. Sc., N.R. Abdullayeva, PhD in Tech. Sc., N.M. Aliyeva, PhD in Ch. Sc., Sh.R. Aliyeva, P.E. Isayeva,
R.A. Rustamov, PhD in Ch. Sc., F.A. Mammadzade
Institute for Petrochemical

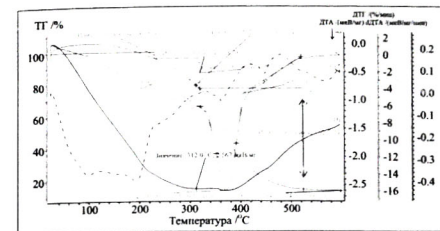
Keywords: monoalkylphenolformaldehyde oligomers, imidazolines, modification, fatty acids of vegetable oils, polyamines, thermogravimetric analysis, differential thermal analysis.

The article provides information about thermogravimetric and differential thermal analysis of monoalkyl (C_8-C_{12}) phenolformaldehyde oligomers functionalized with imidazolines obtained at different molar ratios of polyethylenepolyamines and their low-boiling fractions – diethylenetriamine, triethylenetriamine with a mixture of fatty acids of palm oil. It was established that thermal stability of monoalkyl (C_8-C_{12}) FFO modified by imidazolines is higher than that of an unmodified oligomer. The multi-stage destruction of the synthesized nitrogen-containing oligomers is explained by their complex structure, and the article also describes possible decay processes in individual stages.

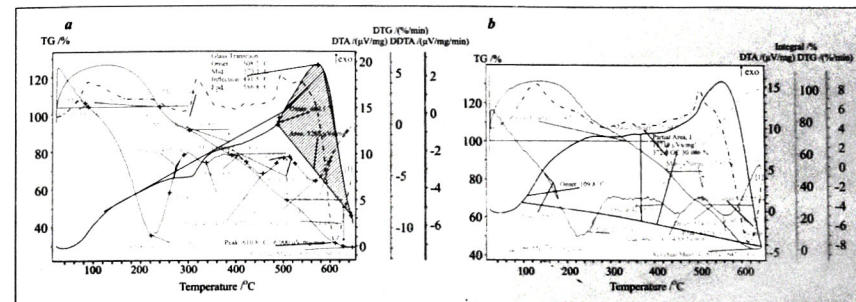
Azotlu üzvi birləşmələrlə funksionallaşdırılmış fenolformaldehid oliqomerlərinin (FFO) mineral yağlarda korroziya inhibitoru kimi yüksək istismar göstəricilərinə malik olduğu məlumdur [1–3]. Bu sıradan olan birləşmələr arasında imidazolinlərlə modifikasiya olunmuş monoalkil (C_8-C_{12}) FFO-ların xüsusi əhəmiyyəti var [4, 5]. Modifikasiya məqsədilə neft və ya bitki mənşəli ali karbon turşuları qarışığı və poliaminlər əsasında imidazolinlərdən istifadə olunmuş, müsbət nəti-

cələr alınmışdır [6, 7]. Lakin digər tətbiqi göstəricilərlə yanaşı bu birləşmələrin istismarı zamanı tələb olunan və ya qızmadan yaranan yüksək temperatur şəraitinə davamlılığının tədqiqi maraq doğurur. Bunu nəzərə alaraq palma yağından alınan yağ turşuları qarışığı və polietilenaminlər (PEPA), eləcə də onların aşağı molekül kütləli fraksiyaları – trietilentetramin (TETA), dietilentriamin (DETA) – əsasında imidazolin birləşmələri ilə funksionallaşdırılmış monoalkil (C_8-C_{12}) FFO-ların termik davamlılığının öyrənilməsi məqsədilə onların termogravimetrik (TGA) və diferensial termik analizi (DTA) həyata keçirilmişdir.

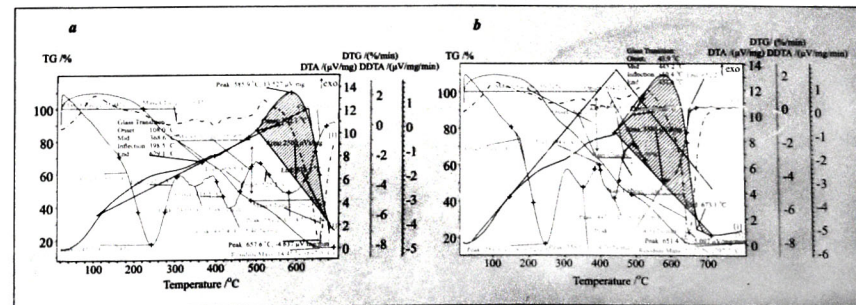
Tədqiqatlar (TQ/DTG, TA/DTA) “Yupiter STA 449 F3” (NETZSCH şirkəti, Almaniya) termoanalizatorunda inert (azot) mühitdə, 25–600 °C diapazonunda, temperaturun 10 K/dəq. qalxma sürəti ilə aparılmış və nümunələrin termik xüsusiyyətlərinin onların tərkibindən asılılığı tədqiq edilmişdir. Nəticələr modifikasiya olunmamış monoalkil (C_8-C_{12}) FFO-ların müvafiq göstəriciləri ilə müqayisə edilmişdir. Oliqomerlərin TGA ayrılırları şəkillərdə göstərilmişdir (şəkil 1–4).



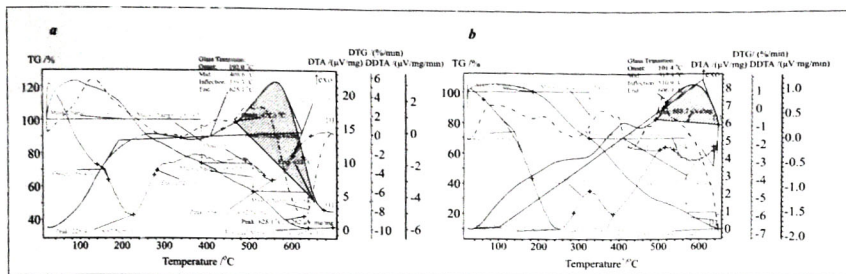
Şəkil 1. Modifikasiya olunmamış AFFO-nun TGA ayrılırları



Şəkil 2. Palma mənşəli yağ turşuları qarışığı ilə DETA-nın 1:1 mol nisbətində alınan imidazolinin 1 mol AF-a görə 0.1 mol miqdarı (a) və 0.2 mol miqdarı (b) ilə modifikasiya olunmuş AFFO-nun TGA ayrılırları



Şəkil 3. Palma mənşəli yağ turşuları qarışığı ilə TETA-nın 1:1 mol nisbətində alınan imidazolinin 1 mol AF-a görə 0.1 mol miqdarı (a) və 0.2 mol miqdarı (b) ilə modifikasiya olunmuş AFFO-nun TGA ayrılırları



Şəkil 4. Palma mənşəli yağ turşuları qarışığı ilə PEPA-nın 1:1 mol nisbatında (a) və 2:1 mol nisbatında (b) alınan imidazolinin 1 mol AF-a görə 0.1 mol miqdarı ilə modifikasiya olunmuş AFFO-nun TQA ayrılırları

Cədvəl 1

Monoalkil(C ₈ -C ₁₂)FFO-ların modifikasiyasında istifadə olunan imidazolinin tərkibi (modifikasiya prosesində imidazolinin 1 mol AF-a görə miqdarı)	Qalıq kütlə, %						
	Temperatur, °C						
	100	200	300	400	500	600	700
Modifikasiya olunmamış monoalkil (C ₈ -C ₁₂) FFO-ları	105	100	82	32.5	15	13.7	-
PaYT:DETA=1:1mol nisb.alın. (0.1)	126	120	92.5	77	56	34	28.9 (647.5°C)
PaYT:DETA=1:1 "—" (0.2)	131	126	107	90	68	47	43.61 (647.3°C)
PaYT:TETA=1:1 "—" (0.1)	110	104	81	65	41	24	14.5 (697°C)
PaYT:TETA=1:1 "—" (0.2)	110	106	83	62.5	42.5	25	17.1 (798°C)
PaYT:PEPA=1:1 "—" (0.1)	122.5	108	85	72.5	59	37.5	35.5 (697.5°C)
PaYT:PEPA=2:1 "—" (0.1)	105	97.5	74	50	29	15	9.9 (648°C)

Cədvəl 2

Destruksiyanın mərhələləri	Monoalkil (C ₈ -C ₁₂) FFO-ların modifikasiyasında istifadə olunan imidazolinin tərkibi (modifikasiya prosesində imidazolinin 1 mol AF-a görə miqdarı)	Destruksiyanın başlanğıc temperaturu, °C	Destruksiyanın son temperaturu, °C	Destruksiyanın maksimum temperaturu, °C	İstilik dəyişməsinə uyğun parsial sahə, mkBe/mq	İstilik dəyişməsinə uyğun ümumi sahə, mkBe/mq
I	Modifikasiya olunmamış monoalkil (C ₈ -C ₁₂) FFO-ları	337,9	403,7	369,6	-	-1056 (32.5-492.3) °C
I II III	PaYT:DETA=1:1mol nisb.alın. (0.1)	84,9 406,0 516,1	274,8 495,2 608,8	223,1 457,4 569,0	3265 (489.1-647.5) °C	10023 (73.4-629.9) °C
I II III	PaYT:DETA=1:1 "—" (0.2)	169,5 423,6 534,1	251,7 490,0 582,5	225,5 460,7 557,8	-	15845 (109.5-647.3) °C
I II III	PaYT:TETA=1:1 "—" (0.1)	185,0 418,5 525,2	292,1 465,8 656,9	245,7 437,4 581,2	2500 (502.1-673.7) °C	10252 (79.2-673.4) °C
I II III	PaYT:TETA=1:1 "—" (0.2)	180,7 402,0 504,2	300,0 469,9 652,2	251,3 443,0 584,2	3586 (495.9-6763.1) °C	10304 (73.4-673.1) °C
I II	PaYT:PEPA=1:1 "—" (0.1)	159,4 531,1	282,3 611,1	226,4 554,0	3935 (477.5-653) °C	15538 (92-653) °C
I II III	PaYT:PEPA=2:1 "—" (0.1)	180,0 340,0 552,5	309,0 497,3 635,5	254,2 386,2 592,1	688,7 (489-635.5) °C	2932 (48.9-635.5) °C

Nümunələrin TQA ayrılırlarından hesablanmış göstəriciləri cədvəl 1 və 2-də ifadə olunmuşdur.

TQA ayrılırlarının təhlili nəticəsində məlum olmuşdur ki, analiz edilən nümunələrdə, xüsusən azot saxlayan monoalkil (C₈-C₁₂) FFO-larda 100 °C-yə qədər kütlə itkisi müşahidə olunmur, əksinə nümunələrin qalıq kütləsi 100 %-dən yüksək olub, fərq 5-31 % intervalında dəyişir. 200 °C-də bu fərq (4-26 %) bir qədər azalsa da, qalıq kütlə yəni də əsasən 100 %-dən yüksək qiymət alır. Analizlər inert mühitdə aparıldığından oksidləşmə ehtimalı yoxdur və ekzo-effektler müşahidə edilmir. Qeyd edilən kütlə artımını qatranın temperaturun yüksəlməsi ilə şişməsi, mühitdən masamələlər əlavə kütlə birləşməsi, cihazın təcrübə xətası ilə də əlaqələndirmək olar. Ümumən, 200 °C-yə qədər endo-effektlərlə müşahidə olunan kütlə itkisi qeydə alınsa da, bu, daha çox kiçik molekullu birləşmələrin ayrılması ilə əlaqədar ola bilər. 300 °C-də nəzərə çarpan kütlə itkisi müşahidə olunmur, qalıq kütlə 74-92.5 % intervalında dəyişir və modifikasiya olunmamış oliqomerlərlə müqayisədə (82 %) yüksək nəticə deyildir. Lakin 400 °C-də imidazolinlərlə funksionallaşdırılmış monoalkil (C₈-C₁₂) FFO-larda artıq kifayət qədər kütlə itkisi qeydə alınmışdır və bu birləşmələr modifikasiya olunmamış nümunələrdən təqribən iki dəfə yüksək termik davamlılıq göstəricisinə malikdir.

Palma yağından alınan imidazolinlərlə modifikasiya olunmuş monoalkil (C₈-C₁₂) FFO-ların modifikasiya olunmamış oliqomer nümunəsindən fərqli olaraq mərhələlərlə destruksiya uğradığı aşkar edilmişdir. Sonuncunun bir mərhələdə əsasən 337.9-403.7 °C intervalında baş verən destruksiyasına qarşı əsasən üç mərhələdə parçalanması müşahidə olunmuşdur. I mərhələdə qeydə alınan temperatur intervalı yuxarıda qeyd edilən nümunəyə birləşmiş əlavə kütlənin ayrılmasına uyğundur, ən yüksək qiyməti 223.1-254.2 °C arasında müşahidə edilməklə 309 °C-də bitir. Əvvəlki cədvəldən göründüyü kimi, bu, çox kiçik kütlə itkisinə uyğun gəlir. Nəzərə çarpan destruksiya başlanğıcının ən aşağı qiyməti 402 °C, ən yüksək qiyməti isə 423.6 °C-də qeydə alınmışdır. Destruksiyanın II mərhələsi 465.8-497.3 °C intervalında sona yetir. II mərhələdə destruksiyanın maksimal baş verdiyi temperatur 386.2-460.7 °C arasında yerləşir. Palma yağından alınan yağ turşuları ilə PEPA-nın 1:1 mol nisbatında sintez olunan imidazolinlə funksionallaşdırılmış mo-

noalkil (C₈-C₁₂) FFO-larda da bu mərhələ yoxdur.

II mərhələnin baş verdiyi temperatur intervalı təqribən modifikasiya olunmamış monoalkil (C₈-C₁₂) FFO-ların parçalanma intervalına uyğundur. Lakin maksimal temperatur bir qədər yüksək qiymətlər alır. Bu müqayisələr onların termik cəhətdən daha davamlı olduğunu göstərir. Ehtimal olunur ki, bu mərhələ (AFFO) zəncirinin qırılması ilə bağlıdır və bütün nümunələrdə müəyyən sürüşmələrə qeydə alınır.

Destruksiyanın II mərhələsi daha yüksək temperatur intervalında, 504.2-552.5 °C-də başlanır, 608.8-656.9 °C intervalında sona çatır, maksimal nöqtə 554-592.1 °C arasında qiymətlər alır. Görünür, qeyd edilən temperatur intervallarında poliamin zəncirində parçalanmanın baş verməsi də istisna olunmur. Qeyd etmək lazımdır ki, modifikator kimi istifadə olunan imidazolin birləşməsinə poliamin zəncirinin uzanması ilə destruksiya maksimumunun qiyməti də artır.

İstilik sahəsinin qiymətlərinin dəyişməsinə kəskin qanunauyğunluq qeydə alınmasa da, III mərhələyə uyğun temperatur intervalında əsasən artım müşahidə olunur (nümunə 4-5-6). Bu müqayisələr çox hallarda termik davamlılığın yüksəldiyini göstərir.

Nəticə

1. Bütün nümunələrin termik destruksiyası əsasən 300 °C-də başlanır, 500-600 °C-də nəzərə çarpan həddə çatır, 600 °C-dən yüksək temperaturda stabilizləşir.

2. İmidazolinlərlə modifikasiya olunmuş monoalkil (C₈-C₁₂) FFO-ların termik davamlılığı modifikasiya olunmamış oliqomerlə müqayisədə yüksəkdir, 700 °C-də 37.5 % qalıq kütləsi olan nümunə var, halbuki modifikasiya olunmamış nümunə artıq 600 °C-də 13.74 % qalıq kütləyə malikdir.

3. Kütlə itkisi parçalanmanın baş verməsinə təsdiq edən endo-effektlərlə müşayiət olunur, bu isə əsasən 200-300 °C intervalında baş verir.

4. Destruksiyanın ikinci mərhələsinin AFFO, III mərhələsinin isə poliamin zəncirlərinin parçalanması ilə müşayiət olunduğu ehtimal edilir.

5. Modifikasiya olunmuş oliqomerlərin mürəkkəb quruluşla malik olması onların çoxmərhələli destruksiyasını müəyyənləşdirir.

Alınan nəticələrin təhlili imidazolinlərlə funksionallaşdırılma zamanı FFO-ların termik davamlıq göstəricilərinin yüksəlməsini təsdiq edir.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Тагашева Р.Г., Файзрахманов И.Р., Брусков В.В., Бухаров С.В. Получение антикоррозионных составов на основе фенольной смолы и циклогексилamina // Вестник Казанского технологического университета, 2015, № 18, с. 65-67.
2. Мамедова А.Х., Фарзалиев В.М., Казимзаде А.К. Новые серо-, азот- и бор-содержащие многофункциональные алкилфенольные присадки к моторным маслам // Нефтехимия, 2017, т. 57, № 4, с. 457-460.
3. 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.
4. Abdullayeva N.R., Abbasov V.M., Amirasanova 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 // 6th Rostocker International Conference "Thermophysical properties for technical thermodynamics", 17-19 July, 2017 (THERMAM 2017), p. 19.
5. Абдуллаева Н.Р., Амирасанова М.Н., Мустафаяев А.М., Алиева Л.И., Рустамов Р.А., Мамедзаде Ф.А., Алиева Ш.Р., Алиева А.П. Синтез ФФО, модифицированных имидазолином на основе природных нефтяных кислот и полиаминов // Пластические массы, 2018, № 5-6, с. 19-21.
6. AZI 2020 0032 (2020). V.M. Abbasov, M.N. Amirasanova, N.R. Abdullayeva, L.I. Aliyeva, R.A. Rustamov, S.F. Ahmadbayova, Sh.R. Aliyeva, F.A. Mamedzade, A.P. Aliyeva. Imidazolinlarla modifikasiya olunmuş fenolformaldehid oligomerleri konservasiya mayesinin komponenti kimi
7. Амирасанова М.Н., Абдуллаева Н.Р., Алиева Л.И., Ахмедбекова С.Ф., Рустамов Р.А., Алиева Ш.Р., Исмаева П.Э. Модификация моноалкил (C_8-C_{12}) фенолформальдегидных олигомеров имидазолином на основе жирных кислот хлопкового масла // Нефтехимия и нефтепереработка, 2019, № 4, с. 22-26.

References

1. Tagasheva R.G., Fayzrahmanov I.R., Brus'ko V.V., Bukharov S.V. Poluchenie antikorroziyonykh sostavov na osnove fenol'noy smoly i tsiklogeksilamina // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta, 2015, No 18, s. 65-67.
2. Mamedova A.Kh., Farzaliyev V.M., Kazimzade A.K. Novye sero-, azot- i bor-soderzhashchie mnogofunktsional'nye alkilfenol'yatnye prisadki k motornym maslam // Neftekhimiya, 2017, t. 57, No 4, s. 457-460.
3. Abbasov V.M., Amirov F.A., Mamedkhanova S.A. Konservatsionnye zhidkosti na osnove masla T-30 i ingibitorov korrozii // Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanykh kompaniy, 2013, No 5, s. 28-29.
4. Abdullayeva N.R., Abbasov V.M., Amirasanova 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 // 6th Rostocker International Conference "Thermophysical properties for technical thermodynamics", 17-19 July, 2017 (THERMAM 2017), p. 19.
5. Abdullayeva N.R., Amirasanova M.N., Mustafayev A.M., Aliyeva L.I., Rustamov R.A., Mamedzade F.A., Aliyeva Sh.R., Aliyeva A.P. Sintez FFO, modifitsirovannykh imidazolinami na osnove prirodnnykh neftyanykh kislot i poliaminov // Plasticheskie massy, 2018, No 5-6, s. 19-21.
6. AZI 2020 0032 (2020). V.M. Abbasov, M.N. Amirasanova, N.R. Abdullayeva, L.I. Aliyeva, R.A. Rustamov, S.F. Ahmadbayova, Sh.R. Aliyeva, F.A. Mamedzade, A.P. Aliyeva. / Imidazolinlerle modifikasiya olunmuş fenolformaldehid oligomerleri konservasiya mayesinin komponenti kimi.
7. Amirasanova M.N., Abdullayeva N.R., Aliyeva L.I., Akhmedbekova S.F., Rustamov R.A., Aliyeva Sh.R., Isayeva P.E. Modifikatsiya monoalkil (C_8-C_{12}) fenolformal'degidnykh oligomerov imidazolinami na osnove zhirnnykh kislot khlopkovogo masla // Neftekhimiya i neftepererabotka, 2019, No 4, s. 22-26.