

**AZƏRBAYCAN MILLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
AKADEMIK Y.H.MƏMMƏDƏLİYEV ADINA NEFT
KİMYA PROSESLƏRİ İNSTİTUTU**

əlyazma hüququnda

NƏRGİZ VƏLİYƏDDİN QIZI ƏZİMOVA

**2-PROPENİLFENOL VƏ MALEİN ANHİDRİDİ
ƏSASINDA SOOLIQOMERLƏRİN ALINMASI VƏ
TƏDQIQI**

2314.01-Neft kimyası

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

BAKI-2016

Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetində yerinə yetirilmişdir

Elmi rəhbərlər: Akademik **A.M.Məhərrəmov**
Əməkdar Elm Xadimi, prof. **M.R.Bayramov**
Rəsmi oponentlər: prof. **P.Ş.Məmmədova**
k.ü.e.d. **F.Ə.Nəsirov**

Aparıcı təşkilat: AMEA akademik M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu, “Nanostrukturlaşdırılmış metal-polimer katalizator” laboratoriyası

Dissertasiyanın müdafiəsi 25 noyabr 2016-cı il, saat 13⁰⁰-da AMEA akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutu nəzdində D 01.031 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir

Ünvan: AZ 1025 Bakı Şəhəri Xocalı prospekti, 30

Dissertasiya ilə AMEA akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar

Avtoreferat 22 oktyabr 2016-cı ildə göndərilmişdir

**D 01.031 Dissertasiya
Şurasının elmi katibi
k.ü.e.d.**

prof. M.C.İbrahimova

На правах рукописи

НАРГИЗ ВАЛИЯДДИН ГЫЗЫ АЗИМОВА

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СООЛИГОМЕРОВ
2-ПРОПЕНИЛФЕНОЛА С МАЛЕИНОВЫМ
АНГИДРИДОМ**

2314.01-Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени доктора
философии по химии

Баку-2016

Диссертационная работа была выполнена в Бакинском
Государственном Университете

Научные руководители: Академик **А.М.Магеррамов**
Заслуженный Деятель Науки, проф. **М.Р.Байрамов**

Официальные оппоненты: проф. **П.Ш.Мамедова**

д.н.х. **Ф.А.Насиров**

Ведущее предприятие: Институт Катализа и Неорганической
Химии НАНА имени академика М.Ф.Нагиева
лаборатория «Наноструктурированный метал-полимерный
катализатор»

Защита состоится 25 ноября 2016 г. в 13⁰⁰ часов на
заседании Диссертационного совета D 01.031 в Институте
Нефтехимических Процессов НАНА

Адрес: AZ 1025 город Баку, проспект Ходжалы, 30

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института нефтехимических процессов НАНА

Автореферат разослан 22 октября 2016 года

**D 01.031 Ученый секретарь
Диссертационного Совета,
Доктор наук по химии**

проф. М.Д. Ибрагимова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Функциональнозамещенные производные фенолов, содержащие в структурах кратную связь, гетероатомы и др. фрагменты, занимают важное место в различных процессах, связанных с получением антиоксидантов, композиционных материалов для компьютерной техники, литографии, присадок к смазочным маслам и топливам, ингибиторов коррозии металлов, сорбентов для очистки водных систем от тяжелых металлов и радиоактивных веществ и др. Среди них особый интерес представляют алкенилзамещенные фенолы, в частности содержащие в структурах пропенильную или аллильную группы, сильно различающиеся по реакционной способности.

Несмотря на то, что в области химии алкенилфенолов и их производных достигнуты значительные успехи, проведение дальнейших целенаправленных реакций по алкенильной и ОН-группам, а также по ароматическому кольцу, является актуальным.

В Бакинском государственном университете в течение ряда лет проводятся систематические исследования в этой области.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ, выполняемых на кафедре «Химия нефти и химическая технология» БГУ (Гос. Регистрационный номер № 2314.01).

Целью работы являлось проведение систематических исследований по изучению процессов свободно-радикальной блочной сополимеризации 2-пропенилфенола (2-ПФ) с малеиновым ангидридом (МА), их тройной сополимеризации со стиролом, а также химической модификации полученных сополимеров, их реакциями с алифатическими и циклическими аминами, исследование физико-химических свойств синтезированных соединений, выявление зависимости противокоррозионных и антимицробных свойств последних от их строения. Кроме того, ставилась цель синтезировать двойные сополимеры 2-аллилфенола (2-АФ), 2-аллил- и 2-пропенил-п-крезола с малеиновым ангидридом и выявить области применения некоторых полученных соединений.

Поставленная цель достигалась решением следующих конкретных задач:

-исследование реакции двойной сополимеризации 2-ПФ и 2-АФ с МА в присутствии инициатора - динитрила азоизомаляной кислоты; изучение кинетики процесса (по сумме мономеров и по инициатору) и выявление оптимальных условий синтеза сополимеров с высокими выходами;

-исследование реакции свободно-радикальной блочной сополимеризации 2-ПФ с МА и стиролом, установление структур сополимеров современными физико-химическими методами анализа;

-химическая модификация двойных сополимеров 2-ПФ и 2-АФ с МА различными аминами и исследование структур функционализированных производных;

-исследование синтезированных азотсодержащих соединений в качестве ингибиторов коррозии стали Ст-3 в водно-солевых системах, а также бактерицидов;

-разработка композиционных материалов на основе сополимеров 2-ПФ и МА и эпоксидной смолы ЭД-16 и исследование их в качестве сорбентов для очистки водных растворов от урановых соединений.

Научная новизна. Разработаны научные основы синтеза двойных сополимеров 2-ПФ и 2-АФ с МА.

Методами УФ- и ЯМР-спектроскопии установлено, что процесс сополимеризации 2-ПФ с МА протекает через промежуточное образование комплекса донорно-акцепторного типа (за счет электронов кратной связи малеинового ангидрида и π -электронов 2-ПФ) с образованием двойных сополимеров со строго чередующимися мономерными звеньями.

Изучены реакции синтезированных сополимеров с алифатическими и циклическими аминами и выявлены основные маршруты образования конечных модифицированных сополимеров в зависимости от их соотношения и условий процесса. При температурах 0-5⁰С и эквимолярном соотношении сополимеров к взятому амину реакция протекает только по фенольному гидроксилу, а при их соотношении 1:(2-3) моль при 30-35⁰С по фенольному гидроксилу и ангидриднему кольцу малеинового звена с образованием их производных, содержащих в

структурах моноамидную группу и солевой фрагмент. Установлена взаимосвязь между структурами полученных модифицированных сополимеров и их функциональными свойствами.

Изучены поверхностно-активные свойства модифицированных сополимеров на границе водный раствор-воздух и водный раствор-керосин, установлены основные химико-коллоидные параметры.

Практическая ценность. Синтезированные на основе двойных сополимеров 2-ПФ и МА азотсодержащие ингибиторы коррозии могут быть использованы для защиты металлов от сероводородной коррозии в водно-солевых системах.

Выявлено, что разработанный на основе эпоксидиановой смолы ЭД-16 и двойных сополимеров 2-ПФ-МА композиционный материал обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к UO_2^{2+} -ионам и может быть рекомендован для очистки воды от урановых солей.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и библиографии из 117 наименований. Она изложена на 154 стр., включает 23 таблицы и 29 рисунков.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели, задачи, научная новизна, практическая ценность работы, области применения, сведения об апробации, структуре и объеме диссертации.

Первая глава (литературный обзор) посвящена изложению, опубликованных в последние годы, материалов по синтезу технически важных водорастворимых азотсодержащих полимеров и сополимеров, обладающих ингибирующими и др. важными свойствами. Приводятся также сведения о сорбционных методах очистки водных систем от радионуклидов и тяжелых металлов.

Вторая глава посвящена обсуждению результатов исследований реакций сополимеризации алкенилфенолов с малеиновым ангидридом, получению на их основе азотсодержащих производных и исследованию физико-химических свойств синтезированных соединений.

В третьей главе освещены материалы исследований по выявлению конкретных областей применения некоторых из синтезированных продуктов.

В четвертой главе приводятся методики проведения исследований, описание экспериментальных работ и методов определения физико-химических свойств синтезированных соединений.

Апробация работы. Основные результаты диссертации доложены на международных и республиканских конференциях:

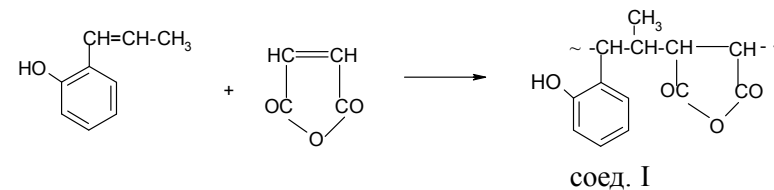
Akademik H.Əliyevin 100, 105 illik yubileyinə həsr olunmuş “Ekologiya: təbiət və cəmiyyət problemləri” Beynəlxalq elmi konfranslar (Bakı, 2007, 2012); Ümumimilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 87, 88, 90,91, 93-ci il dönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların IV Respublika elmi konfransları (Bakı, 2010, 2011, 2013, 2014, 2016); Makromolekulyar kimyasının fundamental və tətbiqi problemləri konfransı (Sumqayıt, 2013); Тезисы докладов Республиканской научно-практической конференции по нефтехимическому синтезу, посвященной 100-летию академика С.Д.Мехтиева (Баку, 2014); II Международная конференция Российского химического общества имени Д.И.Менделеева “Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов”(Москва, 2010).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 научных статей, 13 тезисов докладов и получено 1 положительное решение на выдачу патента Азербайджана (№ а 2013 0121).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Исследование процесса сополимеризации 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом

Процесс двойной блочной сополимеризации 2-ПФ и МА протекает по схеме:



Сополимеры с выходом 93-95% образуются при температуре 80⁰С, количестве инициатора 1% и продолжительности 3 час.

Установлено, что реакция между взятыми сомономерами протекает через промежуточное образование комплекса с переносом заряда донорно-акцепторного типа за счет π-электронов кратной связи МА и 2-ПФ.

Независимо от соотношения взятых сомономеров образуются соолигомеры с чередующимися звеньями 2-ПФ и МА.

Структуры синтезированных соолигомеров были подтверждены данными ЯМР-спектроскопии.

Найдено, что в идентичных условиях в отдельности МА и 2-ПФ не гомополимеризуются.

В ^1H ЯМР-спектре МА протоны, относящиеся к $-\text{CH}=\text{CH}-$ группе обнаруживаются при 7.2835 м.д., протоны $-\text{CH}_3$ группы в молекуле 2-ПФ (смеси цис-, транс-) обнаруживаются при 1.8549 м.д. и 1.8962 м.д., протоны $=\text{CH}-$ группы при 5.8364 м.д. и 6.3034 м.д.

При смешивании мономеров (в соотношении 1:1 моль) картина несколько меняется: протоны $-\text{CH}=\text{CH}-$ группы проявляются уже при 7.1625 м.д., протоны CH_3 - группы 2-ПФ - при 1.8120 и 1.8656 м.д., а сигналы протонов $=\text{CH}-$ группы при 5.8012 и 6.2529 м.д. При этом наблюдается также смещение сигналов $-\text{OH}$ группы 2-ПФ от 8.3784 до 8.1380 м.д. Кроме того, обнаружено, что вследствие комплексообразования меняется и спин-спиновое взаимодействие между протонами в транс-изомере 2-ПФ. Так, для исходного 2-ПФ значение спин-спинового взаимодействия $^3I_{\text{H-H}}=6,43$ Гц, $-\text{CH}=\text{CH}-$ группы $^3I_{\text{H-H}}=15,63$ Гц. При комплексообразовании значение спин-спинового взаимодействия меняется и равняется $^3I_{\text{H-H}}=16,09$ Гц.

Образование комплекса донорно-акцепторного типа также подтверждено и результатами УФ-спектроскопии.

Результаты по изучению молекулярно-массового распределения (ММР) соолигомеров 2-ПФ с МА (соед. I), а также 2-АФ с МА (соед. II) на гель-хроматографе показали, что они по составу неоднородны (M_w составляет около ~4500 и ~5300 соответственно).

2. Дилатометрические исследования реакции соолигомеризации 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом

С целью установления кинетических параметров процесса соолигомеризации 2-ПФ с МА были проведены дилатометрические исследования. О ходе процесса соолигомеризации судили по уменьшению объема раствора сомономеров в растворителе (диоксане) через определенные промежутки времени.

Исходя из данных кинетических исследований, были вычислены значения ω , $\lg\omega$ и строили кривые зависимости $\lg\omega = f(\lg C_{\text{in}})$ и $\lg\omega = f(\lg C_{\Sigma m})$. По уравнению касательной проведенной к кривой зависимости $\lg\omega = f(\lg C_{\text{in}})$ и $\lg\omega = f(\lg C_{\Sigma m})$ определяли порядок реакции по инициатору (0,27) и по сумме мономеров (2,8).

3. Исследование реакции модификации аминами двойных соолигомеров алкенилфенолов и малеинового ангидрида

С целью синтеза новых водорастворимых азотсодержащих производных двойных соолигомеров алкенилфенолов с МА были исследованы их реакции с алифатическими и циклическими аминами (подробно на примере соолигомеров 2-ПФ и МА).

Установлено, что при осуществлении реакций двойных соолигомеров с алифатическими аминами (например, с диэтиламином и диэтаноламином) при температуре 0-5 $^{\circ}\text{C}$ и их соотношении 1:1 (моль) реакция, в основном, протекает по фенольному гидроксилу с образованием соответствующей соли.

Структуры полученных соолигомеров были подтверждены данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.

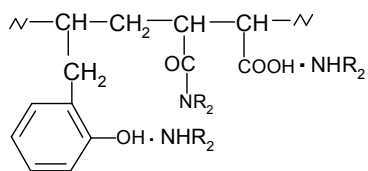
ИК-спектр продукта взаимодействия соед. VI (двойных соолигомеров 2-ПФ с МА, модифицированных диэтиламином в соотношении 1:1 моль), cm^{-1} : C=O (1717), C – O (1268, 1245), NH^+ (3065), C – OH (1067), аром. (1608, 1456).

Образование соли за счет свободной электронной пары азота аминогруппы и OH-группы фенольного фрагмента было подтверждено и данными ЯМР-спектроскопии.

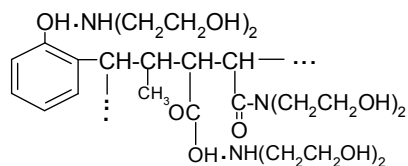
Интерпретация ЯМР-спектров показывает, что при эквимолярном соотношении взятых реагентов, в основном, образуется соль, т.е. взятый амин взаимодействует с соолигомером по OH-группе, раскрытия ангидридного кольца при этом не происходит.

Это доказывается тем, что в ^1H ЯМР-спектре для исходного соолигомера обнаруживаются сигналы гидроксильной группы в области 8,5 м.д., тогда как при его взаимодействии с амином этот сигнал исчезает и обнаруживается сигнал при 3,5 м.д.

Было установлено, что при осуществлении реакции соолигомеров с алифатическим амином при температуре 35 $^{\circ}\text{C}$ и их соотношении 1:(2-3) моль происходит также раскрытие ангидридного кольца и образование соединений нижеприведенной структуры:



где R=C₂H₅(VIII), C₂H₄OH(IX).



соед. XII

¹H ЯМР-спектр соед. XIII (двойных соолигомеров 2-ПФ с МА, модифицированных диэтиламино в соотношении 1:3 моль): (ДМСО-d₆, σ, м.д.): 2.3-3.0 т (-CH₂-), 3.2-4.0 т (-CH-), 6.6-7.0 т (Ar).
¹³C ЯМР-спектр соед. XIII: (ДМСО-d₆, σ, м.д.): 33-45 (-CH₂-), 45-58 (-CH-), 117-138 (Ar), 157 (C-O), 172 (O-C-O).

4. Изучение поверхностно-активных свойств азотсодержащих производных соолигомеров

Как известно, ПАВ полимерного типа находят применение в нефтяной промышленности с целью снижения поверхностного натяжения на границе нефть-вода и для повышения нефтеотдачи пластов.

Поэтому с целью выявления поверхностно-активных свойств синтезированных азотсодержащих соединений были проведены лабораторные исследования на границе водный раствор-воздух и водный раствор-керосин.

Зависимости поверхностного натяжения от концентрации водного раствора соолигомера 2-ПФ с МА, модифицированного диэтиламино (соед. XIII - кривая 2), диэтиламино (соед. XII - кривая 1), пиперидином (соед. XV - кривая 3) и морфолином (соед. XVI - кривая 4) при их соотношении-1:3 моль на границе вода-воздух приводятся на рис. 1. Определены основные химико-коллоидные параметры (табл. 1).

Графически найдено, что критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) для соед. XIII, XII, XV, XVI

следующие: 0,326; 0,133; 0,103; 0,256 моль/л соответственно. Установлено, что при этих значениях ККМ наблюдается снижение поверхностного натяжения до 50,2; 46,0; 46,4; 43,0 мН/м соответственно, в то время как его значение на границе дистиллированная вода-воздух составляет 72 мН/м.

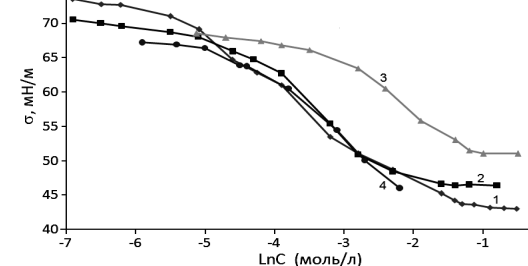


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения (σ) от концентрации (Ln C) на границе вода-воздух

Химико-коллоидные параметры синтезированных соединений на границе водный раствор соолигомера-воздух приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Химико-коллоидные параметры на границе вода-воздух								
Соед	ККМ 10 ¹ моль·дм ³	Г _{макс} 10 ¹⁰ , моль·см ²	А _{миц} 10 ² , мН·м ⁻¹	σ _{ккм} , мН м ⁻¹	π _{ккм} , мН м ⁻¹	ρC ₂₀	Г _{миц} , кДж моль ⁻¹	Г _{алс} , кДж моль ⁻¹
XII	1,33	1,63	101,7	46,0	26,0	1,19	-5,0	-6,6
XIII	3,26	1,29	128,7	50,2	21,8	0,64	-2,8	-4,5
XV	1,03	4,31	38,5	46,4	25,6	1,27	-5,7	-6,8
XVI	2,56	2,71	61,2	43,0	29,0	1,32	-3,4	-5,2

С целью выявления возможности использования синтезированных азотсодержащих соолигомеров в качестве ПАВ в системах вода-нефть были проведены эксперименты, связанные с выявлением поверхностного натяжения на границе водный раствор соед. XIII, XV, XVI -керосин.

Поверхностное натяжение на границе дистиллированная вода : керосин составляет 46,3 мН/м. Установлено, что с увеличением концентрации соединений XIII, XV, XVI в воде, поверхностное натяжение на границе с керосином снижается до 6,1; 4,6 и 4,1 мН/м соответственно, что свидетельствует об их высокой эффективности как ПАВ.

Были рассчитаны химико-коллоидные параметры на границе водный раствор-керосин и приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Химико-коллоидные параметры на границе вода-керосин

Соед.	$ККМ \cdot 10^3$, моль · дм ⁻³	$\Gamma_{\text{макс}} \cdot 10^{10}$, моль · см ⁻²	$A_{\text{мин}} \cdot 10^2$, нм	$\sigma_{\text{ККМ}}$, мН/м	π , мН · м ⁻¹	$G_{\text{миц}}$, Дж · моль ⁻¹	$G_{\text{але}}$, кДж · моль ⁻¹
XIII	0,044	0,631	263,1	6,1	71,4	-7,7	-15,6
XV	0,148	0,400	414,0	4,6	72,9	-4,7	-17,1
XVI	0,101	0,527	314,8	4,1	73,4	-5,6	-15,1

Как видно из результатов исследований, свободная энергия Гиббса процессов адсорбции и мицеллообразования имеют отрицательные значения, что позволяет сделать вывод о том, что они протекают самопроизвольно.

5. Исследование соолигомеров 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом в качестве отвердителя эпоксидных смол

В последние годы при разработке структурированных полимерных материалов на основе промышленных реакционно-способных олигомеров и соолигомеров, обладающих высокими термическими, термоокислительными и др. важными эксплуатационными свойствами стали использовать сравнительно высокомолекулярные отвердители (вместо низкомолекулярных летучих). Наличие в структурах синтезированных двойных соолигомеров алкенилфенолов с МА реакционноспособных функциональных групп позволило их использовать в качестве отвердителя эпоксиановой смолы ЭД-16.

Показано, что процесс отверждения хорошо протекает при 140-150⁰С и продолжительности 2-3 ч. При небольшом расходе сшивающего компонента (5%) выход сшитой части составляет – 99%. С увеличением его количества до 20-25% выход составляет 97-98%.

6. Исследование синтезированных соолигомеров в качестве ингибиторов коррозии

Водорастворимые азотсодержащие производные двойных соолигомеров были исследованы в качестве ингибиторов коррозии стали Ст. 3 в системах, состоящих из 3% водного раствора NaCl, а также 3% водного раствора NaCl и октана (соотношение 7:1об.). Полученные результаты приводятся в табл. 3 и 4.

Таблица 3.
Результаты противокоррозионных испытаний соед. X-XIII

Испытанный образец	Концентрация, мг/л	3%-ный водный раствор NaCl		3%-ный водный раствор NaCl+октан (7:1 об.)	
		Скорость коррозии, г/м ² час	Защитный эффект, %	Скорость коррозии, г/м ² час	Защитный эффект, %
СООЛИГОМЕР, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ДИЭТИЛАМИНОМ (1:3 МОЛЬ)-СОЕД. XIII	50	0,386	80,7	0,663	75,0
	75	0,272	80,4	0,522	80,3
	100	0,120	94,0	0,355	86,6
	150	0,061	97,0	0,186	93,09
СООЛИГОМЕР, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ДИЭТИЛАМИНОМ (1:1 МОЛЬ)-СОЕД. XI	50	0,940	53,0	1,400	47,1
	75	0,820	59,0	1,180	55,6
	100	0,660	67,0	1,0	62,1
	150	0,320	84,0	0,530	83,0
СООЛИГОМЕР, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ДИЭТАНОЛАМИНОМ (1:3 МОЛЬ)-СОЕД. XII	50	0,532	73,4	0,862	67,3
	75	0,396	82,0	0,623	76,5
	100	0,280	86,0	0,477	82,0
	150	0,194	90,3	0,333	87,4
СООЛИГОМЕР, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ДИЭТАНОЛАМИНОМ (1:1 МОЛЬ)-СОЕД. X	50	0,740	63,0	1,140	57,0
	75	0,660	67,1	0,960	63,0
	100	0,440	78,0	0,730	72,3
	150	0,340	83,0	0,590	77,9
Без добавки	-	2,0	-	2,65	-

Таблица 4.
Результаты противокоррозионных испытаний XVIII, XVI, XIV, XV

Испытанный образец	Концентрация, мг/л	3%-й водный раствор NaCl	
		Скорость коррозии, г/м ² час	Степень защиты, %
1	2	3	4
Соотношение соолигомер:мор- фолин (1: 1 моль), соед. XVIII	50	0,452	77,0
	75	0,396	80,2
	100	0,278	86,1
	150	0,200	90,0
Соотношение соолигомер:мор- фолин (1: 3 моль), соед. XVI	50	0,360	82,0
	75	0,294	85,3
	100	0,236	88,2
	150	0,114	94,3

1	2	3	4
Соотношение сополимер:пиперидин (1: 1 моль), соед. XIV	50	0,696	68,2
	75	0,612	69,4
	100	0,580	71,0
	150	0,354	82,3
Соотношение сополимер:пиперидин (1: 3 моль), соед. XV	50	0,580	71,0
	75	0,536	73,2
	100	0,494	75,3
	150	0,278	86,1
Без какого-либо ингибитора	—	2,0	—

Модифицированные аминами сополимеры 2-ПФ с МА (с высоким содержанием связанного азота) были исследованы в качестве ингибиторов стали Ст. 3 в 3%-ном водном растворе, насыщенном сероводородом (табл. 5).

Таблица 5.

Результаты противокоррозионных испытаний азотсодержащих производных сополимеров в сероводородной среде

Испытанный образец	Концентрация, мг/л	3%-ный водный раствор NaCl, насыщенный сероводородом	
		Скорость коррозии, г/м ² ч	Степень защиты, %
Соотношение сополимер:морфолин (1:3 моль), соед. XVI	50	1,951	56
	100	1,552	65
	150	0,975	78
	200	0,488	89
Соотношение сополимер:пиперидин (1:3 моль), соед. XV	50	2,172	51
	100	1,685	62
	150	1,308	70,5
	200	0,665	85
Соотношение сополимер:диэтиламин (1:3 моль), соед. XIII	50	1,995	55
	100	1,685	62
	150	1,153	74
	200	0,621	86
Без какого-либо ингибитора	-	4,433	-

Как видно из табл. 3-5, сополимеры 2-ПФ с МА, модифицированные аминами (при соотношении– 1:3 моль), обладают хорошими ингибирующими свойствами в водно-солевых и сероводородсодержащих системах.

7. Разработка композиционных материалов на основе полиэтилена и сополимеров 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом

С целью разработки новых композиционных материалов на основе отработанного ПЭ были составлены композиции путем смешения расплавленного полиэтилена (марки 15803-020) с наполнителем (перлитом) и сополимерами 2-ПФ с МА. Использование образцов, полученных вальцеванием при температуре 130-140⁰С и продолжительности 15-20 мин. показало, что при введении в состав композиции всего 5-10% сополимеров предел прочности при растяжении увеличивается до 12,1-12,5 МПа.

8. Применение азотсодержащих модифицированных производных сополимеров в качестве реагентов для подавления роста СВБ

Были проведены исследования антимикробных свойств модифицированных аминами сополимеров 2-ПФ с МА диско-диффузным методом (по ГОСТ 9.082-77) и по методу Постгейта. Результаты испытаний приводятся в табл.6 и 7:

Таблица 6.

Результаты исследований антимикробных свойств модифицированных соединений по диско-диффузному методу

Соединение	Концентрация соединения в дист. воде, мг/л	Зона уничтожения микроорганизма, см
XVI	20	0,8
	40	1,3
	60	1,8
XV	20	1,0
	40	1,5
	60	1,9-2,1
XIII	20	0,4
	40	0,7
	60	1,1

Таблица 7.

Результаты исследований антимикробных свойств
модифицированных соединений по методу Постгейта

Соединение	Концентрация соединения, %	Концентрация H ₂ S, мг/л	Активность соединения, %
Соед. XV	0,025	305-280	8,2
	0,050	220	28,0
	0,075	39	87,3
	0,10	38	88,0
Соед. XVI	0,025	300	1,6
	0,050	295	3,0
	0,075	240	21,3
	0,10	39	88,0

Как видно, из результатов проведенных исследований наилучшие результаты проявляют соолигомеры 2-ПФ с МА, модифицированные пиперидином (соед. XV).

9. Испытание эпоксидиановой смолы ЭД-16, сшитой двойным соолигомером 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом, в качестве сорбента для очистки водных систем от урановых солей

Бифункциональный сополимерный материал трехмерной структуры, полученный сшивкой эпоксидиановой смолы соолигомером 2-ПФ с МА, исследован в качестве синтетического сорбента для улавливания UO₂²⁺-ионов из водных систем. Эти исследования проводились в лабораторных условиях в статических условиях на модельных системах, состоящих из растворов уранилсульфата определенной концентрации в дистиллированной воде. Было изучено влияние различных факторов на степень сорбции (R) и сорбционную емкость сорбента (СЕС) (табл. 8-10).

Таблица 8.

Влияние pH водного раствора на значения R и СЕС

pH раствора	Активность изотопа ²³⁵ U после сорбции, Вк/л	Концентрация UO ₂ ²⁺ -ионов в растворе после сорбции, мг/л	R, %	СЕС, мг/л
1	116,4	226,9	3,0	7,1
2	106,2	212,8	9,8	23,2
3	92,3	181,5	23,1	54,5
4	76,2	149,9	36,5	86,1
5	65,1	126,0	45,8	106,0
6	68,5	134,7	42,9	101,3
7	85,6	168,3	28,7	67,7
8	12,5	24,6	89,6	211,4
9	96,5	169,8	19,6	46,2
10	95,0	186,8	20,8	49,2
11	96,0	192,7	18,3	43,3
12	115,0	226,2	4,2	9,5
13	118,0	232,0	1,7	3,9

Таблица 9.

Влияние концентрации UO₂²⁺-ионов на R и СЕС:

Активность изотопа ²³⁵ U, Вк/л		Концентрация UO ₂ ²⁺ -ионов в воде, мг/л		R, %	СЕС, мг/л
До сорбции	После сорбции	До сорбции	После сорбции		
6,0	0,3	11,8	0,6	95,0	11,2
12,0	1,3	23,6	2,6	89,2	21,0
24,0	5,6	47,2	11,0	76,7	36,2
36,0	14,2	70,8	27,9	60,6	42,9
46,0	16,5	94,4	32,5	65,6	62,0
72,0	32,1	141,6	63,1	55,4	78,5
96,0	55,6	186,8	109,3	42,1	79,5
120,0	67,5	236,0	132,8	43,6	103,3
160,0	116,2	364,0	232,8	34,3	121,5
240,0	168,9	472,0	332,2	29,6	139,8

Таблица 10.

Влияние количества сорбента на R и СЕС:

Масса сорбента, мг	Активность изотопа ^{235}U после сорбции, Вк/л	Концентрация UO_2^{2+} -ионов в воде, мг/л		R, %	СЕС, мг/л
		До сорбции	После сорбции		
10	105,2	236,0	206,9	12,3	145,5
20	96,5	“_”	189,8	19,6	115,5
40	75,9	“_”	149,3	36,8	108,4
60	66,1	“_”	130,0	44,9	106,0
90	40,5	“_”	79,7	66,3	97,7
100	32,5	“_”	63,9	72,9	86,0
125	16,5	“_”	32,5	86,3	81,4
150	6,6	“_”	13,0	94,5	74,3
175	6,5	“_”	12,8	94,6	63,8
200	3,2	“_”	6,3	97,3	57,4
225	2,6	“_”	5,1	97,8	51,3

Исследование процесса сорбции в широком интервале значений pH (от 1 до 13) показало, что наилучшие результаты по степени связывания ионов с функциональными группами сополимера достигаются в слабо-щелочной среде. Установлено, что сорбционный материал обладает высокой степенью сорбции в разбавленных растворах.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведены систематические исследования по свободно-радикальной сополимеризации 2-ПФ, 2-АФ и их метилированных производных с малеиновым ангидридом и некоторым превращениям синтезированных сополимеров. Выявлены оптимальные условия синтеза целевых сополимеров (с выходом до 93-95%).

2. Методами ЯМР- и УФ-спектроскопии исследованы структуры синтезированных соединений и установлено, что процесс сополимеризации 2-ПФ с МА протекает через промежуточное образование комплекса с переносом заряда донорно-акцепторного типа.

3. Дилатометрическим методом изучена кинетика бинарной сополимеризации 2-ПФ с МА и установлен порядок реакции по сумме мономеров (2,8) и по инициатору (0,27).

4. Исследованы реакции сополимеров 2-ПФ и МА с алифатическими и циклическими аминами и выявлены основные маршруты образования их азотсодержащих производных (в зависимости от соотношения реагирующих веществ и температуры). Выявлено, что при сравнительно пониженных температурах (0-5⁰С) и соотношении амин:сополимер – 1:1 моль реакция протекает только по фенольному гидроксилу; а при 30-35⁰С и их соотношении 2-3:1 (моль) – по фенольному гидроксилу и ангидриднему кольцу малеинового звена.

5. Изучены поверхностно-активные свойства модифицированных сополимеров на границе водный раствор-воздух и водный раствор-жидкость (керосин) и определены химико-коллоидные параметры, характеризующие процессы адсорбции и мицеллообразования.

6. Сополимеры 2-ПФ с МА были использованы в качестве отвердителя эпоксидиановых смол (взамен используемых токсичных летучих ангидридных отвердителей). Разработанный новый сшитый материал исследован в качестве сорбента для извлечения уранил-ионов из водных систем с положительными результатами.

7. Модифицированные аминами сополимеры были исследованы в качестве водорастворимых ингибиторов коррозии стали Ст. 3 в водно-солевых и сероводородсодержащих системах. При концентрации 150 мг/л сополимера 2-ПФ с МА модифицированного морфолином (соотношение сополимер:амин-1:3 моль) степень защиты от коррозии составляет в среднем ~94,3%.

8. Изучены антимикробные свойства модифицированных аминами сополимеров 2-ПФ с МА и выявлена зависимость между их строением и бактерицидным действием.

9. Разработаны отверждаемые при вальцевании полимерные композиции на основе отработанного полиэтилена и сополимеров 2-ПФ с МА. Установлено, что при использовании их в количестве 5-10% мас. обеспечиваются достаточно высокие прочностные свойства (предел прочности порядка 12,1 – 12,5 МПа, при относительном удлинении ~17%).

По теме диссертационной работы были опубликованы следующие научные труды:

1. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Джавадов М.А., Агаева М.А., Мамедов И.Г., Азимова Н.В., Синтез экологически чистых полимерных отвердителей на основе 2-пропенилфенола и малеинового ангидрида/ Akademik N.Əliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş "Ekologiya: təbiət və səmiiyyət problemləri" Beynəlxalq elmi konfrans., Bakı,-2007., s.431
2. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Агаева М.А., Мамедова Г.Я., Азимова Н.В., Исследование реакции сополимеризации малеинового ангидрида с 2-пропенилфенолом / Материалы II Международной конференции Российского химического общества имени Д.И.Менделеева на тему "Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов", Москва, 2010, с.199-200
3. Məmmədova G.Y., Məhərrəmov A.M., Bayramov M.R., Hüseynova R.Ə., Əzimova N.V., 2-Propenilfenol-malein anhidridi birgə polimerinin alınması və onun epoksid qətranının tikici kimi tədqiqi/ Ümumimilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 87-ci il dönmünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların IV Respublika elmi konfransının materialları, Bakı-2010, s.136
4. Məhərrəmov A.M., Bayramov M.R., Məmmədova G.Y., Əliyeva S.Q., Əzimova N.V., 2-Propenilfenol-malein anhidridi binar polimerinin ED-16 qatranının tikici kimi tədqiqi/ Ümumimilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 88-ci il dönmünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların V Respublika elmi konfransının materialları, Bakı-2011, s.137
5. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Мамедов И.Г., Агаева А.М., Алиева С.Г., Азимова Н.В., Получение соолигомеров 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом и исследование продуктов их превращений с аминами в качестве ингибиторов коррозии стали// Журнал прикладной химии, 2014, т.87, вып.4, с.463-467
6. Фарзалиев В.М., Байрамов М.Р., Агаева М.А., Садирова Л.Дж., Байрамова Г.М., Азимова Н.В., Радикальная соолигомеризация 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом/ Makromolekulluyar kimyasının fundamental və tətbiqi problemləri konfransı, Sumqayıt, 2013, s.118

7. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Садирова Л.Дж., Агаева М.А., Алиева С.Г., Азимова Н.В., Исследование модифицированных соолигомеров 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом/ Ümumimilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların VII Respublika Elmi Konfransının materialları, Bakı,2013, s.109
8. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Алиева С.Г., Азимова Н.В., Исследование азотсодержащих соолигомеров 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом в качестве ингибиторов коррозии/ Тезисы докладов Республиканской научно-практической конференции по нефтехимическому синтезу, посвященной 100-летию академика С.Д.Мехтиева, Баку, 2014, с.174
9. Məhərrəmov A.M., Bayramov M.R., Ağayeva M.A., Məmmədov İ.Q., Əliyeva S.Q., Əzimova N.V., 2-Propenilfenolun malein anhidridi ilə ikili sooliqomerinin epoksid dian qətranlarında tikici kimi tətbiqi / Az. Patent, İlkin ekspertizanın müsbət nəticəsi haqqında bildiriş, № a 2013 0121
10. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Мамедов И.Г., Агаева М.А., Эйвазова Г.М., Азимова Н.В., Синтез поверхностно-активных реагентов на основе бинарных соолигомеров 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом / Ümumimilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın aktual problemləri" VIII Respublika Elmi Konfransının materialları, Bakı, 2014, s. 52
11. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Алиева С.Г., Байрамова Г.М., Азимова Н.В., Исследование азотсодержащих соолигомеров 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом в качестве ингибиторов коррозии/ Ümumimilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın aktual problemləri" VIII Respublika Elmi Konfransının materialları, Bakı, 2014, s.152
12. Байрамов М.Р., Магеррамов А.М., Агаева М.А., Алиева С.Г., Гасанова Г.М., Азимова Н.В., Соолигомеры 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом и их азотсодержащие производные// Журнал «Химические проблемы», 2014, №4, с.343-347.
13. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Агаева М.А., Рагимов Р.А., Алиева С.Г., Азимова Н.В., Исследование поверхностно-активных свойств азотсодержащих производных соолигомеров 2-

пропенилфенола с малеиновым ангидридом// Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2014, т.15, № 3 (59), с.232-237

14. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Агаева М.А., Джавадов М.А., Мамедов И.Г., Азимова Н.В., Исследование реакции свободно-радикальной сополимеризации 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом// Химические проблемы, 2009, № 3, с.512-515

15. Məhərrəmov A.M., Bayramov M.R., Məmmədova G.Y., Əzimova N.V., 2-propenilfenolun malein anhidridi ilə bircə radikal polimerləşməsinin tədqiqi, Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 88-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların V Respublika Elmi Konfransının materialları . Bakı, 2011. s.138

16. Садирова Л.Д., Байрамов М.Р., Агаева М.А., Алиева С.Г., Азимова Н.В., Водорастворимые ингибиторы коррозии стали Ст.3 на основе сополимеров 2-гидрокси -β -метилстирола с малеиновым ангидридом / Академик Həsən Əliyevin 105 illik yubileyinə həsr olunmuş “Ekologiya: Təbiət və cəmiyyət problemləri” II Beynəlalq elmi konfransı, Bakı, 2012, s.91

17. Байрамов М.Р., Магеррамов М.Р., Агаева М.А., Рагимов Р.А., Алиева С.Г., Азимова Н.В., Азотсодержащие производные соолигомеров 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом в качестве ингибиторов коррозии стали Ст.3// Нефтепереработка и нефтехимия, Москва, 2016, №2, с.45-48

17. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Азимова Н.В., Агаева М.А., Байрамова И.В., Гасанова Г.М., Разработка композиционных материалов на основе полиэтилена и соолигомеров 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом/ Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 93-cü ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” X Respublika Elmi konfransının materialları, Bakı, 2016, s. 40

18. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Азимова Н.В., Агаева М.А., Гусейнова Р.А., Алиева С.Г., Применение азотсодержащих модифицированных производных соолигомеров 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий/ Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 93-cü ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” X Respublika Elmi konfransının materialları, Bakı, 2016, s. 41

Əzimova Nərgiz Vəliyəddin qızı

2-Propenilfenol, malein anhidridi əsasında oliqomerlərin alınması və tədqiqi

X Ü L A S Ə

Dissertasiya işində ilk dəfə 2-propenilfenolla malein anhidridin sərbəst radikal sooliqomerləşmə prosesi və sintez olunmuş sooliqomerlərin bəzi çevrimləri aparılmışdır.

Dilatometrik üsulla 2-propenilfenol-malein anhidridin ikili sooliqomerləşmə prosesinin kinetikasi öyrənilmiş, reaksiyasının monomerlərin cəminə və inisiatora görə tərtibi təyin edilmişdir (2,8 və 0,27 uyğun olaraq).

NMR- və UB-spektroskopiya üsulu ilə sooliqomerləşmə prosesinin donor-akseptor kompleksin əmələ gəlməsi ilə getməsi təsdiq olunmuşdur. Sintez olunmuş sooliqomerlər alifatik və tsiklik aminlərlə modifikasiya olunmuşdur.

Aşağı temperaturda (0-5⁰C) və sooliqomer: amin -1:1 mol nisbətində reaksiya əsasən OH-qrupu üzrə, 30-35⁰C və (2-3):1 mol nisbətində isə eyni zamanda fenol hidrosili və eləcə də anhidrid həlqəsinin iştirakı ilə gedir. Sintez olunmuş azotlu suda həll olan sooliqomerlər inhibitor kimi Ст.3 markalı polad lövhəsi üzərində tədqiq edilmişdir.

2-Propenilfenol–malein anhidridi sooliqomeri epoksid qətranın tikicisi kimi istifadə edilərək sulu məhlullardan uranil ionlarının təmizlənməsində sorbent kimi istifadə olunmuş və müsbət nəticələr əldə edilmişdir.

Sintez olunmuş sooliqomrlərdən və istifadə edilmiş polietilen əsasında (doldurucu kimi perlitdən istifadə etməklə) dartılmaya qarşı yeni kompozisiya alınmışdır.

Aminlərlə modifikasiya olunmuş sooliqomerlərin bakterisid kimi də xassələri yoxlamış və müsbət nəticə əldə edilmişdir.

The synthesis of sooligomers of 2-propenylphenol with maleic anhydride and the researching of synthesized subtrances

SUMMARY

For the first time there was performed the reaction of free-radical sooligomerisation of 2-propenyl phenol with maleic anhydride and some transformations of the synthesized oligomers.

Dilametric method to study the kinetics of the binary copolymerization of 2-propenylphenol with maleic anhydride and the order of the reaction was established by the sum of monomers and initiator (2,8 and 0,27 respectively).

It was established by the NMR and IR-spectroscopy that the reaction of sooligomerisation of 2-propenylphenol with maleic anhydride proceeded to form the intermediate complex of donor-acceptor type. The synthesized oligomers were modified by the cycle and aliphatic amines.

It was found that at relatively low temperature (0-5°C) and their ratio of amine:cooligomer 1:1 mol the reaction proceeds at the phenolytic hydroxyl, but at the 30-35°C and at their ratio (2-3):1 mol the reaction proceeds at the phenolytic hydroxyl and anhydride ring.

Epoxy resins were cross-linked by cooligomers of 2-propenylphenol with maleic anhydride and were used for extracting the uranyl ions from aqueous solutions. Synthesized water-soluble cooligomers, which contained of nitrogen, were investigated as inhibitors of corrosion of steel with marc Cr.3.

The based of the synthesized cooligomer and waste polyethylene (the perlite was used as filler) were synthesized the compositions with high strength properties.

The bacterisidal properties of cooligomers, which were modified by amines, were investigated and there were positive results of these researches.