

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ВУГЛЕХІМІЇ  
ім. Л. М. ЛИТВИНЕНКА

На правах рукопису

Кобзев Сергій Петрович

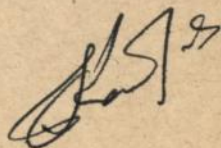
**КІНЕТИКА РЕАКЦІЙ НОВОЛАЧНИХ ОЛІГОМЕРІВ З  
ЕПІХЛОРГІДРИНОМ ПРИ КАТАЛІЗІ ОНІЙОВИМИ СОЛЯМИ.**

02.00.04 - Фізична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Донецьк - 1997





844  
930.2  
Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії  
ім. Л.М.Литвиненка НАН України

Науковий керівник - доктор хімічних наук, професор  
Опейда Йосип Олексійович

Офіційні опоненти- доктор хімічних наук, професор  
Володимир Іванович Рибаченко  
кандидат хімічних наук, доцент  
Василь Іванович Мельниченко

Провідна організація - Український науково-дослідний  
Інститут пластичних мас (Донецьк)

Захист відбудеться "21" 02 1997 року о 14 год.

на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.06.10.01 в Інституті фізико-органічної хімії  
та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України / 340114, м. Донецьк, вул.  
Р.Люксембург, 70 /

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту фізико-органічної  
хімії та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України / 340114, м. Донецьк,  
вул. Р.Люксембург, 70 /

Автореферат розісланий "20" 01 1997 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради  
кандидат хімічних наук,  
старший науковий співробітник

О.М.Шендрик

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

АКТУАЛЬНІСТЬ ПРОБЛЕМИ. Реакції епоксидів з протонодонорами лежать в основі багатьох процесів одержання цінних матеріалів, зокрема, епоксидних смол. Ці реакції належать до добре вивченого класу реакцій нуклеофільного заміщення. Однак певні суттєві питання лишаються нез'ясованими, наприклад, селективність в атаці нуклеофілом атомів вуглецю оксиранового циклу та фактори, які впливають на неї. Адже, атака нуклеофіла по  $\beta$ -вуглецевому атомі призводить до небажаних продуктів, чим саме і знижує вихід цільових продуктів та необхідності додаткової їх очистки.

Процес одержання епоксиноволачних смол (ЕНС) зводиться до реакції новолаку (НЛ) з епіхлоргідрином (ЕХГ) з наступним дегідрохлоруванням хлоргідринових ефірів поліфенолу. Новолаки ж, в залежності від умов їх одержання, мають різні фізико-хімічні властивості - молекулярну масу, структуру олігомірного ланцюга, температуру топлення. Для створення ЕНС з бажаними властивостями (температура топлення, епоксидний еквівалент, чистота) необхідно встановити зв'язок будови та фізико-хімічних показників вихідного НЛ (структури ланцюга, молекулярної маси) з його поведінкою в реакції з ЕХГ.

МЕТА ТА ЗАВДАННЯ РОБОТИ. Метою роботи було вивчення кінетики реакцій новолачних олігомерів з ЕХГ та впливу молекулярної маси та структури НЛ на реактивність фенольних груп НЛ в реакції з ЕХГ при каталізі онійовими солями.

НАУКОВА НОВИЗНА РОБОТИ. Показано, що процес взаємодії о-крезолу (**о-Кр**) з ЕХГ при каталізі онійовими солями є послідовністю двох каталітичних реакцій з проміжним - хлоргідриновим ефіром (ХГЕ) **о-Кр** та кінцевим продуктом - гліцидилловим ефіром (ГЕ) **о-Кр**. Природа каталізу є загальноосновною, причому роль основи виконує аніон онійової солі; ак-

АН України

тивність каталізатора зростає зі збільшенням основності аніона.

Показано, що структура та молекулярна маса НЛ визначають реактивність їх фенольних груп в реакції з ЕХІ. Наявність в молекулі олігомера системи внутрішньомолекулярних водневих зв'язків (ВМВЗ) призводить до різкого зниження реактивності фенольних груп, які беруть участь в ній, порівняно з вільними групами, причому зниження є пропорційним до кількості груп, утворюючих ВМВЗ. Для НЛ, які не мають ВМВЗ, при збільшенні молекулярної маси реактивність фенольних груп знижується, але значно менше.

АПРОБАЦІЯ РОБОТИ. Результати дослідження доповідались на 4-й Всесоюзній конференції з хімії та фізико-хімії олігомерів (Нальчик, 1990), XVI Українській конференції з органічної хімії (Тернопіль, 1992).

ПУБЛІКАЦІЇ. Основні результати роботи викладено в 4 статтях та 1 тезі доповідей на конференціях.

СТРУКТУРА ТА ОБСЯГ РОБОТИ. Дисертація складається з вступу, 5 розділів, висновків та списку цитованої літератури. Робота викладена на 110 стор. машинописного тексту, вміщує 15 малюнків та 18 таблиць. Використано 95 літературних джерел.

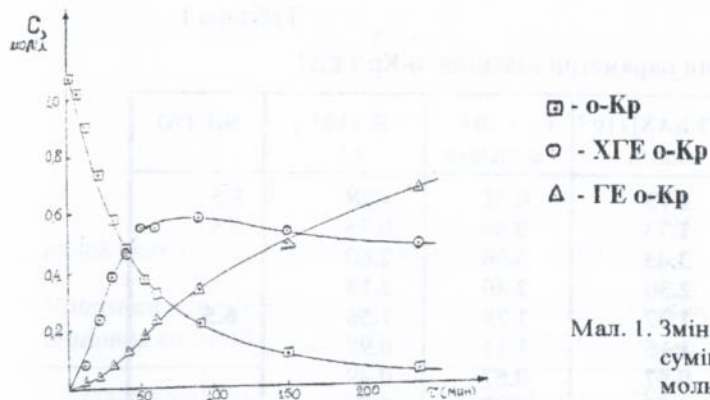
ПРАКТИЧНЕ ЗНАЧЕННЯ РОБОТИ. Матеріали досліджень використані в розробці технології одержання новолачної смоли НОКС-120 (Способ получения новолачной о-крезольной смолы /А.С. N 4754453105, приоритет 31.10.89, положительное решение от 29.08.91) та технології одержання епоксिनovoлачної смоли ЭНОКС-210. З 1988 року на ДВ ІнФОВ НАН України за вказаними технологіями вироблено по 3 т смол. На ПО "Навої-азот"(м.Навої, Узбекистан) 1991 року змонтовано установку синтезу ЭНОКС-210 обсягом виробництва 250 тон на рік ; з 1992 року вироблено 60 тон ЭНОКС-210.

Внесок автора у розробку наукових результатів, що виносяться на захист, є основним.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

Вивчення реакцій *o*-крезолу з епіхлоргідрином у присутності олійних солей.

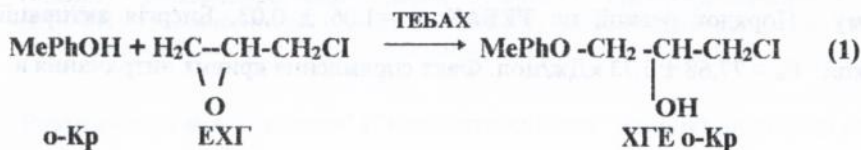
При ГРХ аналізі (хроматограф "Chrom-5"(ЧССР) з полум'яно-іонізаційним детектором; колонка стальна 3200×3 мм, 5 % SP-2100 на Inerton-N-Super; газ-носії -гелій (30 мл/хв); аналіз проводили у режимі програмування температури від 120 до 200 °С, розрахунок вмісту компонентів проводили методом внутрішнього стандарту) реакційних сумішей в процесі взаємо-

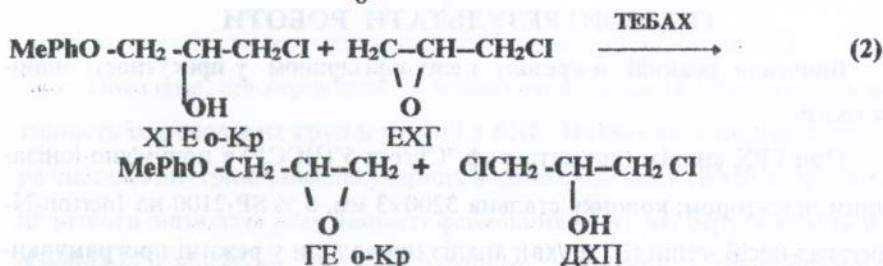


Мал. 1. Зміна складу реакційної суміші ( $[o\text{-Кр}]_{\text{поч}} = 1.15$  моль/л,  $[E\text{XГ}]_{\text{поч}} = 11.05$  моль/л,  $[TEBA\text{X}] = 1.73 \times 10^{-2}$  моль/л, 343 °К)

дії *o*-Кр з ЕХГ в присутності триетилбензиламоній хлориду (ТЕБАХ), було виявлено, що при витрачанні *o*-Кр в ході процесу накопичуються продукти реакції : хлоргідриновий ефір (ХГЕ) *o*-Кр, гліцидиловий ефір (ГЕ) *o*-Кр, 1,3-дихлорпропанол-2 (ДХП)(еквімолярно до ГЕ *o*-Кр)(мал.1).

Таким чином, ми маємо справу з процесом, що складається з двох послідовно протікаючих каталітичних реакцій- (1) та (2), у якому ХГЕ *o*-Кр є проміжним, а ГЕ *o*-Кр - кінцевим продуктом:





При підвищенні температури відбувається як збільшення швидкості витрачання о-Кр, так і зміна співвідношення між продуктами реакції (табл.1) - із

Таблиця 1

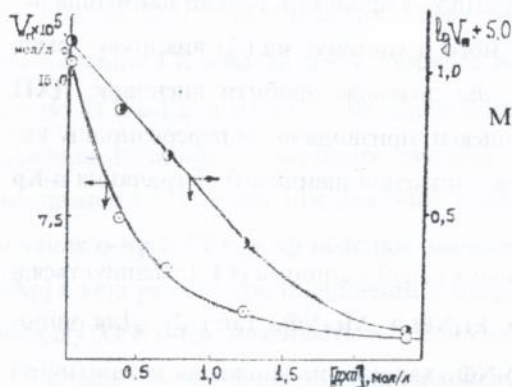
Кінетичні параметри взаємодії о-Кр з ЕХГ

T, (K)	[о-Кр], моль/л	[ТЕБАХ] × 10 <sup>2</sup> моль/л	V <sub>п.</sub> × 10 <sup>2</sup> моль/л×с	K × 10 <sup>4</sup> , с <sup>-1</sup>	Sel, (%)
323	1.15	1.73	0.31	0.28	5.5
333	"-	1.73	0.86	0.75	5.5
343	"-	3.45	3.00	2.60	
"-	"-	2.30	2.45	2.13	
"-	"-	1.37	1.79	1.56	6.5
"-	"-	1.15	1.11	0.97	
"-	"-	0.57	0.57	0.49	
"-	0.92	1.73	1.58	1.73	
"-	0.77	"-	1.73	2.26	
"-	0.53	"-	1.62	3.04	
"-	0.23	"-	1.68	7.18	
"-	0.16	"-	1.34	8.35	
353	1.15	"-	3.56	3.12	9.4

Sel = [ГЕ] 100 % / ([ГЕ] + [ХГЕ]) (при конверсії о-Кр = 40 %)

підвищенням температури частка ГЕ о-Кр в продуктах реакції росте, а абсолютний максимум вмісту в реакційній системі ХГЕ о-Кр зменшується. Початкова швидкість (V<sub>п.</sub>) витрачання о-Кр не залежить від його вихідної концентрації. Отже, реакція витрачання о-Кр має нульовий порядок по ньому. Порядок реакції по ТЕБАХ: n = 1.06 ± 0.03. Енергія активації реакції: E<sub>a</sub> = 77.68 ± 0.73 кДж/мол. Факт спрямлення кривих витрачання в

напівлогарифмічних координатах дає підставу вважати, що "часовий" по-



Мал.2. Залежність початкової швидкості витрачання **o-Cr** від вмісту ДХП (343 К,  $[o-Cr]_{\text{поч}} = 0.92$  моль/л;  $[TEBAH] = 1.73 \times 10^{-2}$  моль/л,  $[EXI] = 11.05$  моль/л)

рядок реакції витрачання **o-Cr** дорівнює одиниці.

Таблиця 2

Кінетичні параметри процесу взаємодії **o-Cr** з EXI у присутності онійових солей (343 К,  $[кат] = 1.73 \times 10^{-2}$  моль/л,  $[o-Cr]_{\text{поч}} = 1.15$  моль/л).

Каталізатор	Ввідн.	S <b>o-Cr</b> **, %	$[XGE \text{ o-Cr}]_{\text{max}}$ , моль/л	$[TE \text{ o-Cr}]^{***}$ , моль/л
TEBAH	1.00	85.7	0.59	0.52
TEBAB	0.86	85.3	0.58	0.50
TEBAI	0.80	85.3	0.59	0.51
TEAX	0.91	85.7	0.59	0.50
TEAPIX		реакція не відбувається		
TMAX	0.84	83.1	0.60	0.46
TEA	0.35	74.7	0.51	0.18
TФФХ	1.05	86.9	0.55	0.55
ETФФЙ	0.90	84.3	0.59	0.44

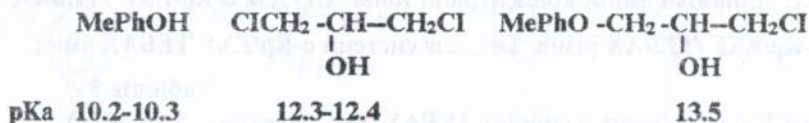
Ввідн. =  $V_i/V_{TEBAH}$  \*\* конверсія за 240 хв. \*\*\* за 240 хв.

Каталізатори - триетилбензиламоній хлорид (TEBAH), триетилбензиламоній бромід (TEBAB), тетрафенілфосфоній хлорид (TФФФХ), етилтрифенілфосфоній йодид (ETФФЙ), триетилбензиламоній йодид (TEBAI), тетраметиламоній хлорид (TMAX), тетраетиламоній хлорид (TEAX), тетраетиламоній перхлорат (TEAPIX).

Розходження між "часовим" і "концентраційним" порядками реакції вказує



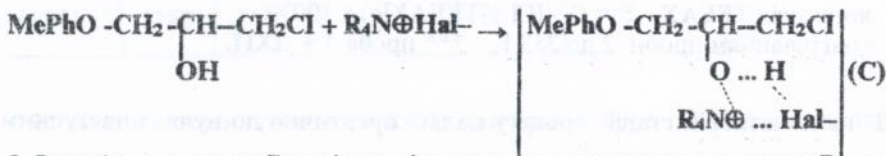
каталізатора в інтервалі температур 363 - 378 К. продукти не фіксуються на протязі 4-6 годин. Введення в реакційну суміш ТЕБАХ призводить до накопичення ГЕ **о-Кр** та ДХП. Порядок по ТЕБАХ:  $n = 0.74 \pm 0.06$ . Порядок по ХГЕ **о-Кр**:  $n = 0.61 \pm 0.08$ . Енергія активації реакції:  $E_a = 69.50 \pm 9.12$  кДж/мол. Величини початкових швидкостей витрачання для ХГЕ **о-Кр** є меншими в 1.5-3.0 рази, ніж для **о-Кр**. Різниця в енергіях активації для витрачання **о-Кр** і ХГЕ **о-Кр** пояснює зменшення максимального вмісту [ХГЕ **о-Кр**] в ході реакції при підвищенні температури. Дробові порядки реакції у випадку ХГЕ **о-Кр** пояснюються більш сильним впливом продуктів реакції на її перебіг, бо значення  $pK_a$  гідроксильної групи збільшується в ряду:



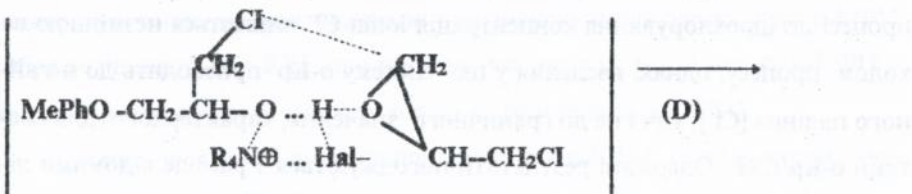
а міцність комплексу протонодонору з онійовою сіллю повинна зменшуватися із збільшенням  $pK_a$ . Необхідно зазначити, що витрачання **о-Кр** проходить майже до його повного зникнення (90-95%); реакція ж дегідрохлорування ХГЕ **о-Кр** практично зупиняється при конверсіях 60-70%, що пояснюється більш гальмуючою дією ДХП, ніж для **о-Кр**.

Процес дегідрохлорування можна описати схемою:

1. Утворення комплексу ХГЕ **о-Кр** з онійовою сіллю:



2. Реакція комплексу С з епіхлоргідрином з утворенням комплексу D та



наступним його розпадом на продукти:



За літературними даними, утворення із каталізатора та протонодонора активного інтермедіата типу феноляту тетраалкіламонію повинно супроводжуватись утворенням на початковій стадії процесу еквімолярної кількості продукту приєднання галоїдводню до епігалогідрину. Однак хроматографічне дослідження реакційних сумішей показало відсутність продуктів перетворення каталізатора як для ТЕБАХ, так і для ТЕБАБ та КВr.

Було вивчено зміну концентрацій іонів  $\text{Cl}^-$  в реакційних сумішах в ході процесу. Динаміка зміни концентрації іонів  $\text{Cl}^-$  для  $o\text{-Кр/ЕХГ/ТЕБАХ}$  та  $\text{ХГЕ } o\text{-Кр/ЕХГ/ТЕБАХ}$  різна. Так, для системи  $o\text{-Кр/ЕХГ/ТЕБАХ}$  вміст

Таблиця 3

Вміст  $\text{Cl}^-$  у модельних розчинах ТЕБАХ (ПРС/діоксан = 5:95 об.%).

N	[ $o\text{-Кр}$ ], моль/л	[ЕХГ], моль/л	[ДХП], моль/л	[ТЕБАХ] <sub>о</sub> , моль/л	[ $\text{Cl}^-$ ], моль/л	S* ТЕБАХ, %
1	0.97	-	-	0.0100	0.0101	0
2	0.97	6.39	-	0.0100	0.0057	43.3
3**	0.97	6.39	-	0.0100	0.0014	85.7
4***	0.78	5.11	1.05	0.0080	0.0053	47.0

\* конверсія ТЕБАХ  $S = (1 - [\text{Cl}^-]/[\text{ТЕБАХ}]_o) \times 100\%$ ;

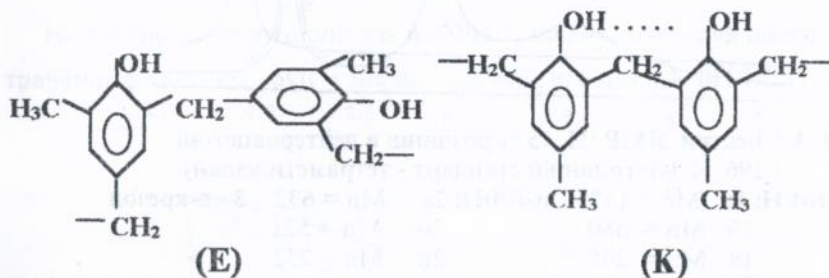
\*\* з нагріванням проби 2 до 353 К; \*\*\* проба 3 + ДХП.

$\text{Cl}^-$  на початковій стадії процесу падає практично до нуля, з наступним зростанням до вихідної величини симбатно до збільшення конверсії  $o\text{-Кр}$ . В процесі дегідрохлорування концентрація іонів  $\text{Cl}^-$  лишається незмінною за ходом процесу; однак, введення у цю систему  $o\text{-Кр}$  призводить до негайного падіння  $[\text{Cl}^-]$ , хоч і не до граничного значення, характерного для системи  $o\text{-Кр/ЕХГ}$ . Одержані результати погоджуються з раніше відомими літературними даними. Однак, зовсім несподіваним з точки зору літератури є факт спостережуваного різкого росту концентрації іонів  $\text{Cl}^-$  при введенні

в модельну суміш добавок ДХП (проби 3 та 4, табл. 3). Таким чином, пияання утворення із каталізатора та протонодонора активного інтермедіату типу феноляту тетраалкіламонію не є до кінця з'ясованим.

**Зв'язок реактивності фенольних груп НЛ з їх структурою та молекулярною масою в реакції з ЕХГ.**

Було синтезовано НЛ на основі *о*- та *п*-крезола, які утворюють лінійні ланки олігомера; при цьому *о*-крезолформальдегідним НЛ(*о*-КФН) відповідає структура Е, *п*-КФН - структура К:



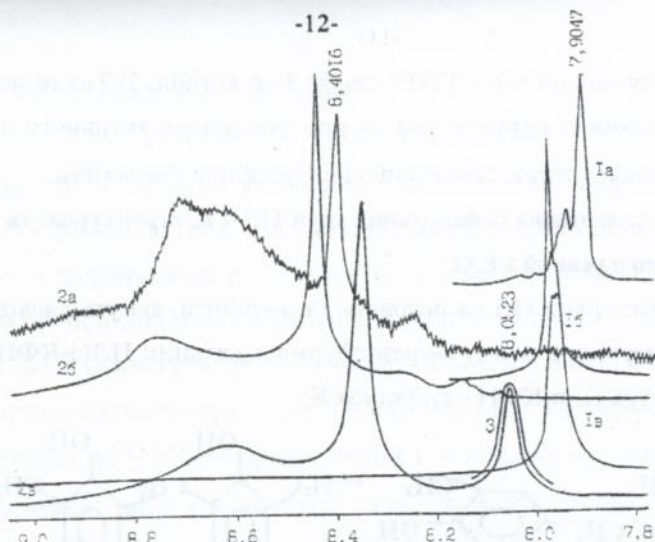
Таблиця 4

Характеристики новолачних олігомерів

Новолак	Mn	Tt. (°C)	Новолак	Mn	Tt. (°C)
<i>о</i> -КФН-I	420	50	<i>п</i> -КФН-I	521	89.5
<i>о</i> -КФН-II	560	69.5	<i>п</i> -КФН-II	632	115
<i>о</i> -КФН-III	707	90			
<i>о</i> -КФН-IV	1185	114			

Як можна бачити (табл. 4), *п*-КФН при близьких до *о*-КФН молекулярних масах (*о*-КФН-II и *п*-КФН-I) мають суттєву різницю в величинах температур топлення, що пов'язано з їх різною структурою. Всі *о*-КФН добре розчиняються в ЕХГ при нормальних умовах, в той час як *п*-КФН з молекулярною масою більш 800 зовсім не розчиняється в ЕХГ.

Сигнал протона гідроксильної групи для *п*-КФН (мал.3) значно зміщений в слабке поле (2а, б, в) порівняно з сигналом для *п*-крезолу (3); ве-



Мал. 3. Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  15 % розчинів в дейтероацетоні (296 К, внутрішній стандарт - тетраметилсілан).

**о-КФН:** 1а  $M_n = 1535$     **п-КФН:** 2а  $M_n = 632$     3 - **п-кресол**  
 1б  $M_n = 560$                       2б  $M_n = 521$   
 1в  $M_n = 245$                       2в  $M_n = 252$

Величина зміщення та форма сигналу суттєво залежить від молекулярної маси. Для **о-КФН** (1а,б,в) спостерігається протилежна картина - сигнали протонів зміщуються в сильне поле, причому величина зміщення мало залежить від молекулярної маси. Причиною подібного зміщення для **п-КФН** може бути внутрішньомолекулярний водневий зв'язок (ВМВЗ), причому величина зміщення сигналу протонів фенольних груп, а отже і міцність водневого зв'язку збільшується із збільшенням молекулярної маси. Наявність

Таблиця 5

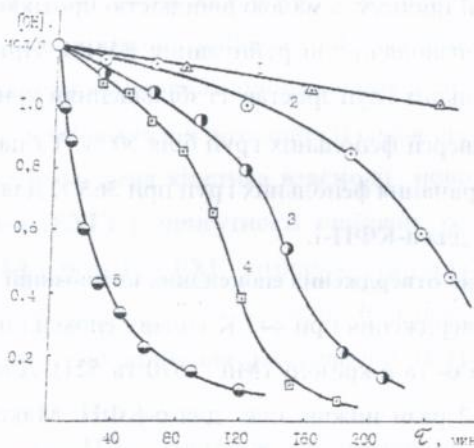
Параметри витрачання фенольних груп **о-КФН**  
 ( $[\text{ОН}]_{\text{поч.}} = 1.15$  моль/л,  $[\text{ТЕБАХ}] = 1.73 \times 10^{-2}$  моль/л,  $[\text{ЕХГ}] = 11.05$  моль/л)

Олігомер	V <sub>поч.</sub> $\times 10^5$ (моль/л с)		
	333 К	343 К	353 К
о-Крезол	8.6	17.9	35.6
о-КФН-III	3.6	10.8	20.7
о-КФН-IV	2.0	8.1	15.6

**ВМВЗ** можна пояснити більш високі температури топлення для **n-КФН** та їх низьку розчинність у малополярних органічних розчинниках.

З табл. 5 видно: швидкості витрачання фенольних груп **НЛ** у реакції **о-КФН** в реакції з **ЕХГ** зменшуються при зростанні молекулярної маси **НЛ**. Підвищення температури значно зменшує різницю у швидкостях витрачання, що можливо, є наслідком конформаційних переходів в олігомірному ланцюгу. Вивчення залежності початкової швидкості витрачання від вихідної концентрації **НЛ** показало, що порядок реакції по **ТЕБАХ** близький до одиниці, та до нульового по фенольним групам.

Необхідно зазначити, що для **n-КФН-I** (мал.4) початкова швидкість витрачання фенольних груп є значно нижчою, ніж для **о-КФН-III**. Це дозво-



Мал. 4 Витрачання фенольних груп новولاків в реакції з **ЕХГ**

( $[\text{ОН}]_{\text{поч}} = 1.15$  моль/л;  $[\text{ТЕБАХ}] = 1.73 \times 10^{-2}$  моль/л)

**n-КФН-I**: 1 - 353 К, 2 - 363 К, 3 - 368 К, 4 - 373 К;

**о-КФН-III**: 5 - 363 К

ляє зробити висновок, що головним чинником в кінетиці процесу є структура **НЛ**. Найхарактернішим є практично не фіксоване витрачання фенольних груп **n-КФН-I** при температурі 363 К для малих конверсій фенольних груп, тоді, як при конверсіях біля 50 % швидкість витрачання для **n-КФН-I**

різко зростає і наближається до такої для **о-КФН-III** (мал. 4, криві 2 та 5), що свідчить про те, що в ході реакції **п-КФН-I** з **ЕХГ** відбувається розрив **ВМВЗ**, звільнюючи тим самим фенольні групи для реакції з **ЕХГ**. З ходу кривої витрачання фенольних груп для **п-КФН-I** при 368 К можна зробити висновок, що при цій температурі відбувається розрив **ВМВЗ**. Це погоджується з тим, що (згідно з даними ЯМР  $^1\text{H}$ ) до 363 К не відбувається розриву **ВМВЗ**. Зміщення сигналу протона гідроксильної групи (мал. 3) в слабе поле для **п-КФН**, починаючи з молекулярної маси 252, свідчить про послаблення зв'язку між протоном та атомом кисню, що призводить до підвищення кислотності фенольних груп, а відтак - до суттєвого зниження нуклеофільності фенолят-іона. Звідси, хід кінетичної кривої визначається тим, що на початковій стадії процесу з малою швидкістю протікає реакція фенольних груп **п-КФН**, призводячи до руйнування **ВМВЗ**. При цьому швидкість витрачання фенольних груп зростає із збільшенням конверсії та досягає максимуму при конверсії фенольних груп біля 50 %. Та навіть при цій конверсії швидкість витрачання фенольних груп при 363 К для **о-КФН-III** вища в 2.2 рази, ніж для **п-КФН-I**.

#### **Вплив структури НЛ на отвердження епоксидних композицій.**

Було вивчено процес отвердження при 443 К сім'яву епоксидних олигомерів новолаками на основі **о-** та **п-**крезолу ( $M_n = 570$  та 521). Для **п-КФН** швидкість отвердження в 2 рази нижча, ніж для **о-КФН**. Максимальну конверсію для композицій також забезпечує НЛ на основі **о-**крезолу.

### **ВИСНОВКИ**

1. Досліджена загальна кінетика та кінетика окремих стадій взаємодії **о-**крезолу (**о-Кр**) з епіхлоргідрином (**ЕХГ**) у присутності онійових солей. Процес взаємодії **о-**крезолу (**о-Кр**) з епіхлоргідрином (**ЕХГ**) у присутності онійових солей являє собою сукупність двох послідовних каталітичних реакцій з проміжним - **ХГЕ о-Кр** та кінцевим продуктом - **ГЕ о-Кр**.

2. Реакція витрачання **о-Кр** - має перший порядок по каталізатору та нульовий по **о-Кр**. Відхилення від закономірностей реакції нульового порядку в ході процесу обумовлені гальмівною дією продуктів реакції - **XI'E о-Кр** та **ДХІІ**.

3. Реакція дегідрохлорування **XI'E о-Кр** є каталітичною реакцією, для якої порядки реакції як по каталізатору, так і по **XI'E о-Кр**, мають дробові значення, що зв'язано з сильним впливом **ДХІІ**, що накопичується в процесі, на систему рівноваг між комплексами онійової солі та протонодонорами.

4. Природа каталізу реакцій **о-крезолу (о-Кр)** з спіхлорідрином(**ЕХІ**) та дегідрохлорування **XI'E о-Кр** є загальноосновною, причому роль основи виконують аніони онійової солі. Активність каталізатора зменшується зі зниженням основності аніона онійової солі. Роль катіона онійової солі полягає в забезпеченні розчинності солі в органічному середовищі.

5. Досліджена кінетика взаємодії новолачних олігомерів з спіхлорідрином (**ЕХІ**) у присутності онійових солей. Реактивність фенольних груп **НЛ** в реакції з **ЕХІ** визначається структурою олігомерного ланцюга **НЛ** та його молекулярною масою. Збільшення молекулярної маси **НЛ** призводить до зниження реактивності та граничної конверсії фенольних груп.

6. Для **НЛ** з системою внутрішньомолекулярних водневих зв'язків (**ВМВЗ**), утворення **ВМВЗ** призводить до зниження рKa фенольних груп, які входять до **ВМВЗ**, що викликає різке зниження їх реактивності. Зниження реактивності є симбатним до кількості фенольних груп, що беруть участь в утворенні системи **ВМВЗ**.

7. Наявність у **НЛ** **ВМВЗ** призводить до більш високих температур топлення та меншої розчинності у малополярних органічних розчинниках порівнянно з новолачами, які не мають системи **ВМВЗ**( для порівнянної молекулярної маси).

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Изучение процесса взаимодействия *o*-крезола с эпихлоргидрином в присутствии ониевых солей/С.П.Кобзев, М.А.Симонов, А.М.Романцевич, П.И.Мироненко, И.А.Опейда // Журн.прикл.хим.-1991, т.64, -N 2.-С.398-403.
2. О связи реакционной способности фенольных групп новолаков с их структурой и молекулярной массой в реакции с эпихлоргидрином/ С.П.Кобзев, М.А.Симонов, А.М.Романцевич, К.Ю.Чотий, П.И.Мироненко, И.А.Опейда //Журн.прикл.хим.- 1991.-т.64..N 7.-С.1528-1533.
3. Влияние строения ониевых солей на кинетику взаимодействия орто- крезола с эпихлоргидрином/С.П.Кобзев, А.М.Романцевич, М.А.Симонов, И.А.Опейда// Кинетика и катализ.- 1995.- т.36, N 1.-С.1-6.
4. Исследование процесса отверждения эпоксифенольных композиций/ О.Г.Харахаш, В.А.Фирсов, С.П.Кобзев, А.П.Вдовиченко// Эпоксидные и алкидные полимеры. Синтез и свойства: сб.науч.тр./ УкрНИИПластмасс. М.: НИИТЭХИМ.- 1988.- С.27-33.
5. О связи реакционной способности фенольных групп новолаков с их структурой и молекулярной массой в реакции с эпихлоргидрином/ Кобзев С.П., Симонов М.А., Чотий К.Ю., Романцевич А.М.// 4 Всесоюз.конф.по химии и физхимии олигомеров. Нальчик, 11-13 сентября.- 1990: Тез.пленар. и станд. докл.-Черног оловка.- 1990.-С.196.

АННОТАЦИЯ. Кобзев С.П. Кинетика реакций новолачных олигомеров с эпихлоргидрином при катализе ониевыми солями. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 -"Физическая химия", Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины им. Л.М.Литвиненко, Донецк, 1997 г.

Методом ГЖХ изучена кинетика процесса взаимодействия *o*-крезола (**o**-Кр) с эпихлоргидрином (ЭХГ) в присутствии ониевых солей. Показано, что процесс представляет последовательность двух каталитических реакций с промежу-

точным продуктом - хлоргидриновым эфиром **o-Cr** и конечным -глицидиловым эфиром **o-Cr**. Природа катализа общесосновная, причём роль основания выполняют анионы ониевой соли.

Реакционная способность фенольных групп новолаков в реакции с ЭХГ при катализе ониевыми солями определяется структурой олигомерной цепи и молекулярной массой новолака. Для новолаков, которые вследствие своей структуры имеют систему внутримолекулярных водородных связей (ВМВС) (показано методом ЯМР <sup>1</sup>H), именно она определяет резкое уменьшение реакционной способности фенольных групп в реакции с ЭХГ и эпоксидными олигомерами. Увеличение молекулярной массы новолака приводит к уменьшению реакционной способности и предельной конверсии фенольных групп новолака.

ABSTRACT. Kobzev S.P. The kinetics of reaction of novolacs with epychlorohydrine under the catalysis by onium salts. Thesis, Candidate of Science (Chemistry), Speciality - Physical Chemistry, L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry of National Academy of Science of Ukraine, Donetsk, 1997.

The kinetics of the reactions of **o-cresol (o-Cr)** with epychlorohydrine (ECH) in the presence of onium salts have been studied by the method of GLC. It was shown, that the process consist of two consecutive catalytical reactions with intermediate - chlorohydrine ether **o-Cr** and terminal product - glycidyl ether **o-Cr**. The nature of catalysis is general basic; role of base play anion of onium salts.

The reactivities of novolac phenolic groups in the reaction with ECH under the catalysis by onium salt are determined by the oligomeric chain structure and novolac molecular weight. For novolacs, which have in their structure the system of intramolecular hydrogen bonds (IMHB) (shown by the method NMR <sup>1</sup>H), it leads to sharp decreasing of reactivities of phenolic groups in the reactions with ECH and epoxy compounds. Increasing of the novolac molecular weight leads to decreasing of reactivities of phenolic group and limit phenolic group conversion of novolac.

Ключові слова: крезол, новолак, епіхлоргідрин, онійові солі, кінетика, структура, реактивність.

Ответственный за выпуск Белоголовский М.А.

---

Подписано к печати 05.01.97

Формат 60 84/16.

Тираж 100 экз.

---

Ризограф Дон ФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины  
340114, Украина, Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

442233

AB 36.809