ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XXVI 1984 № 1

УДК 541.64:542.954

ДИГЛИЦИДИЛОВЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ТИОЭФИРЫ И ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Новиков В. У.

Конденсацией двухъядерных дитиофенолов с эпихлоргидрином синтезированы диглицидиловые ароматические тиоэфиры, при взаимодействии которых с серосодержащими диаминами получены эпоксидные полимеры сетчатого строения. Исследовано влияние строения ароматического диамина на механические и акустические свойства отвержденных диглицидиловых тиоэфиров в сравнении с эпоксидиановым олигомером ЭД-20 и показано, что T_c возрастает с увеличением длины и количества серосодержащих группировок в сетчатом полимере.

Ранее были получены эпоксидные полимеры на основе олигомера ЭД-20 и серосодержащих олигомерных α, ω-диаминов и показано, что T_c отвержденных полимеров возрастает с увеличением в них доли серосодержащих группировок [1, 2]. В этой связи представляло интерес синтезировать ароматические диглицидиловые тиоэфиры и получить на их основе сетчатые эпоксидные полимеры с повышенным содержанием серы.

В литературе описаны только диглицидиловые тиоэфиры на основе дитиолов с алифатическими фрагментами [3–7], и первоначально мы повторили известную реакцию тиофенола с эпихлоргидрином, рассматривая ее как модельную [8]. При использовании в этой реакции вместо водного раствора сухой мелкоизмельченной гидроокиси натрия выход модельного

Некоторые свойства сетчатых полиэпоксидов на основе ДЭДФС и ароматических диаминов

Диамин	Золь-фракция, %	T_c, °С: динамическим методом	T_c, °С: из термомеханических кривых *	Удельная ** ударная вязкость, кг·см/см²	Прочность ** на изгиб, МПа
4,4′-Диаминодифенилоксид	2,5	111	100	4,12 / 3,18	120 / 109
4,4′-Диаминодифенилсульфон	6,0	133	125	6,21 / 4,97	100 / 70
4,4′-*Бис*-(4″-аминофенокси)дифенилсульфон	5,3	158	150	9,61 / 5,10	200 / 90

* Соответствует первому перегибу на термомеханической кривой.
** В знаменателе — для полиэпоксидов на основе ЭД-20.

фенилглицидилового тиоэфира достигал 70%. В аналогичных условиях было проведено взаимодействие эпихлоргидрина с дифенилоксид- и дифенилсульфид-4,4′-дитиолами. Полученные с количественным выходом продукты представляют собой вязкие прозрачные жидкости светло-желтого цвета, содержащие 24,3 и 23,1% эпоксигрупп соответственно. В ИК-спектрах (рис. 1) содержатся полосы поглощения в области 930, 950, 1320 и 3000 $см^{-1}$, характерные для колебаний эпоксициклов; в области 820 $см^{-1}$ — для 1,4-дизамещенного фенилена; в области 1490 и 1580 $см^{-1}$ — для скелетных колебаний бензольных колец; в области 1090 $см^{-1}$ — для валентных колебаний фенил — сера; в области 1240 $см^{-1}$ — для простой эфирной связи

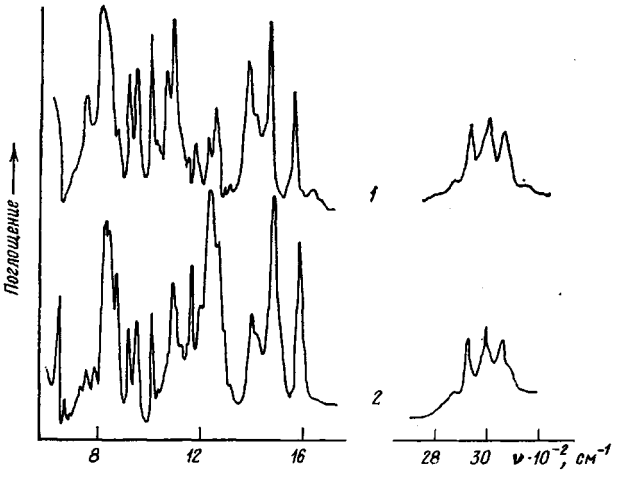
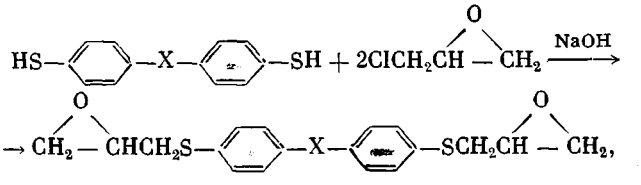


Рис. 1. ИК-спектры продуктов конденсации дифенилсульфид-4,4′-дитиола (*1*) и дифенилоксид-4,4′-дитиола (*2*) с эпихлоргидрином

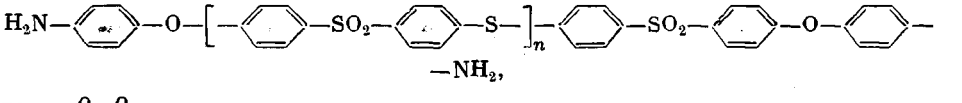
(для тиоэфира с дифенилоксидным фрагментом). ММ продуктов конденсации, определенные масс-спектрометрией, равны 346 и 362, что соответствует 4,4′-*бис*-(глицидилтио)дифенилоксиду и -сульфиду соответственно, образование которых можно представить следующей схемой:



где X=O или S.

Для синтеза полиэпоксидов с повышенным содержанием серы далее проводили взаимодействие диглицидилового тиоэфира дифенилсульфида (**ДЭДФС**) с ароматическими диаминами различного строения. Некоторые свойства полученных сетчатых полимеров приведены в таблице.

Отвержденный ароматическими диаминами ДЭДФС имеет низкое содержание золь-фракции, а в ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения свободных эпоксициклов. По сравнению с полиэпоксидами на основе олигомера ЭД-20 полученные серосодержащие сетчатые полиэпоксиды имеют большую деформацию на термомеханических кривых (40—50% против 20—30%) в области высокоэластичности (100—250°), а также повышенную удельную ударную вязкость и прочность на изгиб. Механическая прочность полиэпоксидов и температура стеклования, полученная методом динамической релаксации $T_c^д$ и из термомеханических испытаний T_c, возрастают, как и следовало ожидать, при переходе от кислородсодержащего к сульфонсодержащему диамину [9] и от двухъядерного к четырехъядерному отвердителю — 4,4′-*бис*-(4″-аминофенокси)дифенилсульфону. Поэтому для получения сетчатых полиэпоксидов на основе ДЭДФС далее были использованы олигофениленсульфидсульфон-α, ω-диамины различной ММ



где n=0—9.

Исследование температурной зависимости скорости звука C и коэффициента механических потерь tg δ отвержденных образцов выявило характерные точки на кривых (рис. 2), положение которых зависит от строения диамина и его степени поликонденсации. Результаты обработки кривых

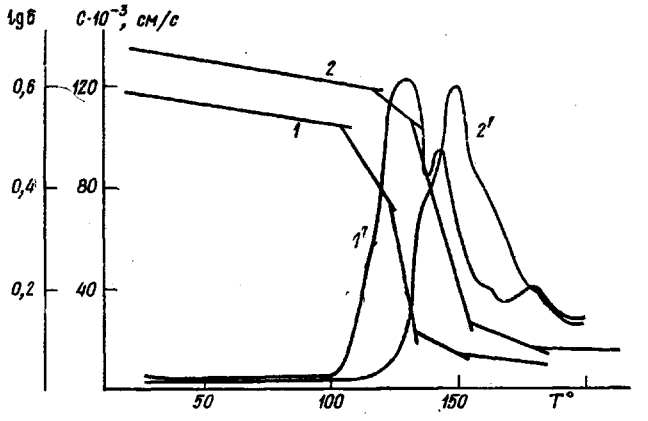


Рис. 2. Температурная зависимость скорости звука (*1*, *2*) и коэффициента механических потерь (*1'*, *2'*) ДЭДФС, отвержденного 4,4'-диаминодифенилсульфоном (*1*, *1'*) и 4,4'-*бис*-(4''-аминофенокси)дифенилсульфоном (*2*, *2'*)

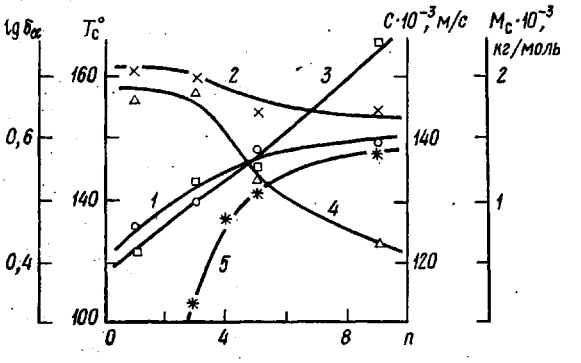


Рис. 3. Влияние степени поликонденсации олигодиамина *n* на температуру стеклования (*1*, *5*), коэффициент механических потерь для α-перехода (*2*), ММ между узлами сшивки (*3*) и скорость звука (*4*) для полиэпоксидов на основе ДЭДФС (*1*–*4*) и ЭД-20 (*5*)

$C(T)$ и $\mathrm{tg}\,\delta(T)$, представленные на рис. 3, показывают, что с ростом n до 3 скорость звука в полимерах практически не изменяется. Дальнейшее увеличение n приводит к уменьшению C, при этом плотность сшивки $\nu = 1/M_c$ уменьшается при незначительном уменьшении коэффициента механических потерь в области механического стеклования.

Как и у полиэпоксидов на основе ЭД-20 [2], так и у ДЭДФС, отвержденного олигофениленсульфидсульфон-α, ω-диаминами, T_c возрастает с увеличением среднего расстояния между узлами сшивки M_c, что обусловлено сильным межцепным взаимодействием серосодержащих группировок в полимерах. По-видимому, по этой же причине полиэпоксиды ДЭДФС и олигомерных диаминов имеют более высокую T_c по сравнению с сетчатыми полимерами на основе ЭД-20 (рис. 3, кривые *1*, *5*). Однако с увеличением n различие в T_c обоих полимеров уменьшается.

Синтез ДЭДФС. В колбе объемом 150 мл, снабженной мешалкой, термометром, вводом аргона и обратным холодильником, растворяют в токе аргона при 60° 12,5 г (0,05 моль) дифенилсульфид-4,4'-дитиола в 92,5 г (1,0 моль) эпихлоргидрина, добавляют порциями 4,0 г (0,1 моль) NaOH в виде порошка и перемешивают при этой температуре содержимое колбы 3 ч. После охлаждения до 20° реакционную массу отфильтровывают от NaCl, фильтрат отмывают в делительной воронке дистиллированной водой от ионов хлора, сушат безводным $CaCl_2$ и упаривают эпихлоргидрин на роторном испарителе. Выход ДЭДФС 10,1 г (61,6% от теоретич.), n_D^{20} 1,6715. Найдено, %: C 59,24, H 5,10, S 26,38. Вычислено для $C_{18}H_{18}O_2S_3$, %: C 59,67, H 4,97, S 26,52. Найдено эпоксигрупп 23,1% (вычислено 23,8%).

Синтез 4,4'-*бис*-(глицидилтио)дифенилоксида проводили аналогично. Выход 74%, n_D^{20} 1,6310. Найдено, %: C 62,07, H 5,13, S 19,06. Вычислено для $C_{18}H_{18}O_3S_2$, %: C 62,42, H 5,20, S 18,50. Найдено эпоксигрупп 24,3% (вычислено 24,9%).

Отверждение ДЭДФС и ЭД-20 индивидуальными ароматическими диаминами проводили по режиму, опубликованному ранее [10]. Получение олигофениленсульфидсульфон-α,ω-диаминов и эпоксидных полимеров на их основе, а также акустические и термомеханические испытания полимеров проводили по методикам, опубликованным в работе [2]. Удельную ударную вязкость и прочность на изгиб полимеров определяли на приборе Дин-Стат (ГДР) на формованных образцах размером 10×15×4 мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Сергеев В. А., Неделькин В. И., Новиков В. У., Васин В. П.* А. с. 952918 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1982, № 31, с. 137.
2. *Сергеев В. А., Неделькин В. И., Новиков В. У.* Высокомолек. соед. 1983, т. 25, № 6, с. 1311.
3. *Charmas W., Podkoscielny W.* Pat. 108229 (Poland).— Printed in Chem. Abstrs., 1981, v. 94, № 26, 209708x.
4. *Charmas W., Podkoscielny W.* J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, № 5, p. 1453.
5. *Charmas W., Podkoscielny W.* J. Appl. Polymer Sci., 1980, v. 25, № 10, p. 2393.
6. *Brummer B. J.* Pat. 3328353 (USA).— Printed in Chem. Abstrs, 1967, v. 67, № 24, 109262w.
7. *Zerweck W., Hechtenberg W.* Pat. 1006618 (BRD).— Printed in Chem. Abstrs, 1960, v. 54, № 9, 9360b.
8. *Кулиев А. М., Мамедов Ф. Н., Батыров М., Мамедов Ф. А., Кулиев А. Б., Сардарова С. А., Арабова А. С.* В кн.: Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. М.: Высшая школа, 1972, т. 9, с. 172.
9. *Пономарева Т. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 597.
10. *Сергеев В. А., Неделькин В. И., Новиков В. У., Васин В. П., Афанасьев Б. А.* А. с. 958449 (СССР).— Опубл. в Б. И. 1982, № 34, с. 121.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию 22.II.1983

DIGLYCIDYLIC AROMATIC THIOETHERS AND EPOXY POLYMERS DERIVED FROM THEM

Sergeev V.A., Nedel'kin V.I., Novikov V.U.

Summary

Diglycidylic aromatic thioethers were synthesized via condensation of two-nucleus dithiophenols with epichlorohydrin. By their subsequent reaction with sulfur-containing diamines epoxy polymers of network structure were produced. The effect of structure of aromatic diamine on the mechanical and acoustic properties of the cured diglycidylic thioethers were investigated in comparison with the epoxydiane oligomer ED-20. The T_g was shown to increase with the increase in length and quantity of sulfur-containing groups in a network polymer.