УДК 541.64 : 542.954

# α,ω-ОЛИГОФЕНИЛЕНСУЛЬФИДДИЭПОКСИДЫ

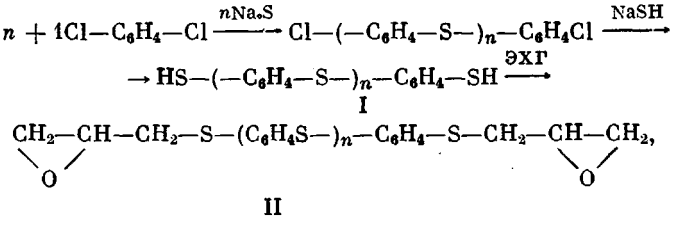
**Сергеев В. А., Неделькин В. И., Андрианова О. Б., Новиков В. У.**

Ранее взаимодействием дитиолов с эпихлоргидрином (ЭХГ) получены диглицидиловые тиоэфиры, эпоксидные полимеры на основе которых обладают повышенными эластичностью и физико-механическими свойствами по сравнению с эпоксидиановыми полимерами [1, 2].

Учитывая труднодоступность индивидуальных дитиофенолов вследствие многостадийности их синтеза, в настоящей работе для получения диглицидиловых тиоэфиров использованы доступные низкоплавкие телехелатные олигофениленсульфиддитиолы общей формулы I. При этом также ставили задачу улучшения термореактивных свойств олигофениленсульфидов, отверждение которых протекает, как правило, при температурах >300°.

Олигомер I получали сополиконденсацией смеси *п*- и *о*-дихлорбензолов (3 : 2, моли) с сульфидом натрия [3] и последующим замещением концевых атомов хлора в олигомерах, без их выделения, на тиольные группы действием NaSH. Эпоксидирование олигомера I (содержание групп SH 6—7 вес.%) избытком ЭХГ при 60° проводили в присутствии сухого NaOH по аналогии с методикой [2].

Общая схема



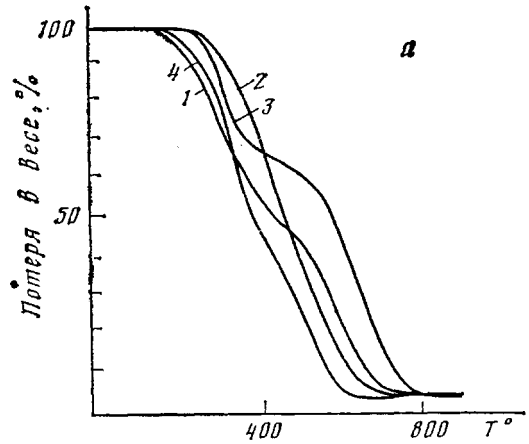

где —$C_6H_4$— *п*- и *о*-изомеры в соотношении 3 : 2; $n \simeq 8$.

Полученный в результате эпоксидирования продукт представлял собой густую аморфную смолу коричневого цвета, размягчающуюся при 40—65°, растворимую в хлорированных углеводородах, ТГФ, диоксане и других растворителях. Согласно данным анализа, продукт содержал 31,3% серы и 8,5 вес.% эпоксигрупп. Хорошее совпадение ММ олигомера, рассчитанной по эпоксигруппам и определенной эбуллиоскопией (1010 и 1015 соответственно) свидетельствует о телехелатном расположении в нем эпоксигрупп, а цепь олигомера содержит ≃8 фенилсульфидных звеньев.

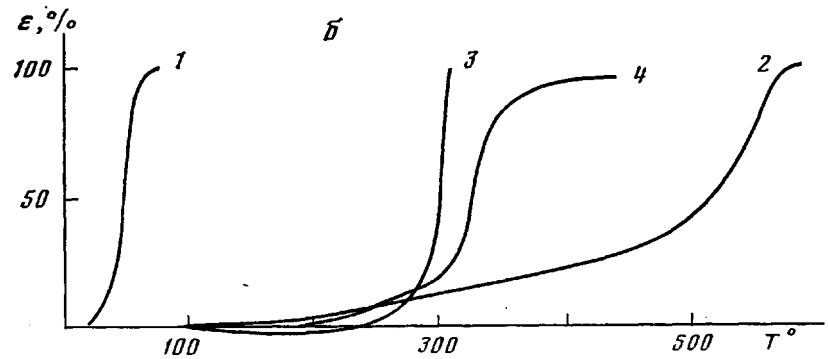
В ИК-спектре полученного олигофениленсульфиддиэпоксида II имеются полосы поглощения 930, 1250, 3050 $см^{-1}$ (эпокси-циклы); 740 и 820 $см^{-1}$ (*о*- и *п*-дизамещенные бензольные кольца); 1090 $см^{-1}$ (фенил — сера); 1480 и 1570 $см^{-1}$ (ароматические кольца). ПМР-спектр олигомера II содержит две группы сигналов протонов с $\delta$=7,0—7,2 и 2,8—3,1 м.д., относящихся соответственно к протонам бензольных и эпоксидных циклов.

При исследовании отверждения олигомера II 4,4′-диаминодифенилметаном по ступенчатому режиму с конечной температурой 200° [4] установлено, что по сравнению с диглицидиловым тиоэфиром дифенилсульфида [2] и олигомером ЭД-20 структурирование олигомера II протекало более медленно, что обусловлено, вероятно, меньшим содержанием в нем эпоксигрупп, а отвержденные продукты содержат соответственно 19, 3 и 10 вес.% золь-фракции. При этом до 200° сшитый олигомер II представлял собой каучукоподобную массу, затвердевающую лишь после длительной выдержки при 200°.

Следует отметить, что сетчатые полимеры на основе олигомера II имеют более высокую термостойкость, по сравнению с полимерами на основе диглицидилового тиоэфира дифенилсульфида (олигомер II при $n=1$) или ЭД-20 (рисунок, *а*).




Кривые ТГА (*а*) и термомеханические кривые (*б*). *1* – олигомер II, *2*–*4* – сетчатые полимеры на основе олигомера II, диглицидилового тиоэфира дифенилсульфида и ЭД-20 соответственно




Так, по данным ТГА на воздухе их 5%-ные потери в весе происходят при 330–335, 310–315 и 260–270° соответственно. Согласно термомеханическим испытаниям, отвержденный олигомер II имеет также и большую теплостойкость (рисунок, *б*).

Таким образом, введение эпоксигрупп в олигофениленсульфиды понижает температуру структурирования до ≤200° и позволяет перерабатывать их по стандартной эпоксидной технологии.

## ЛИТЕРАТУРА


1. *Charmas W., Podkoscielny W.* J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, № 5, p. 1453.
2. *Сергеев В. А., Неделькин В. И., Новиков В. У.* Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 1, с. 208.
3. *Сергеев В. А., Неделькин В. И., Андрианова О. Б., Цыряпкин В. А., Юнников В. В., Ливен А. В.* Высокомолек. соед. А, 1981, т 23, № 3, с. 682.
4. *Сергеев В. А., Неделькин В. И., Новиков В. У.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1311.



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



Поступила в редакцию 21.VI.1985