

УДК 678.686

ИССЛЕДОВАНИЕ ТИОГЛИЦИДНЫХ ЭФИРОВ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРОВ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ

В.А.Джафаров¹, Ш.Л.Гусейнов², Х.В.Аллахвердиева¹,
Д.Р.Нуруллаева¹, Р.В.Асадов¹¹Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана
AZ 5004 Сумгайыт, ул. С. Вургуна, 124; e-mail: ipoma@science.az²Государственный Научный Центр РФ,
Федеральное Государственное Унитарное Предприятие "ГНИИХТЭОС", Москва

Синтезированы эписульфидсодержащие эфиры и изучена их модифицирующая способность в отношении фенола и формальдегида в щелочной среде. Показано, что образующаяся серупроизводная фенолформальдегидная композиция после термообработки обладает улучшенными эксплуатационными свойствами.

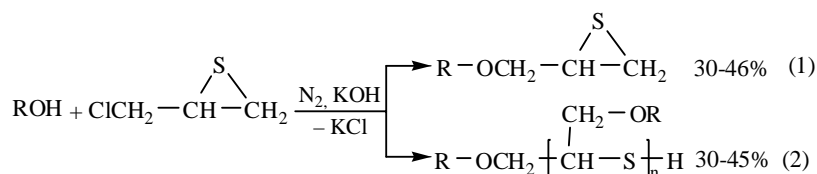
Ключевые слова: модификатор, эписульфидная композиция, серусодержащий олигомер, адгезия, электрическая прочность.

Значительные успехи в области синтеза и исследования свойств функциональных эписульфидных соединений открывают перспективы для получения разнообразных серусодержащих продуктов и материалов со специфическими полезными свойствами [1-11] и способствуют их широкому использованию в различных отраслях техники [13, 14].

Соединение $\begin{matrix} R & & R \\ & \diagdown & / \\ & C=NOCH_2-CH-CH_2 \\ & & | \\ & & S \end{matrix}$, имеющее в составе трехчленный эписульфидный цикл, использовалось нами ранее в качестве модификатора фенолформальдегидной смолы [8-10]. Так же известен эпокси-сульфид $R-S-CH_2-CH-CH_2$ проявляю-

щий модифицирующую способность в отношении фенолформальдегидной смолы (ФФС). Однако ФФС, модифицированная эпоксисульфидами, обладает сравнительно пониженной адгезией, теплостойкостью и электрической прочностью [12].

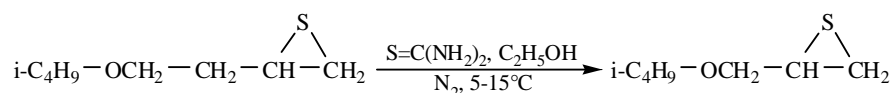
Целью данной работы является расширение ассортимента модификаторов, используемых для улучшения эксплуатационных свойств фенолформальдегидной композиции. Показано, что при конденсации различных спиртов с ЭХГ в присутствии едкого калия или натрия, помимо тиоглицидного эфира, образуются их соответствующие олигомерные продукты.



$n = 5-10$; $R = C_3H_7$ (I), $i-C_4H_9$ (II), $i-C_5H_{11}$ (III), $CH_3-O-C_2H_4$ (IV),
 $C_4H_9-O-C_2H_4$ (V), $C_6H_5-CH_2$ (VI), $C_6H_5-CH_2-O-C_2H_4$ (VII)

Чистота полученных продуктов составляла 99.5% (Хроматограф «Цвет-1», колонка I_K-2-3 м, d 3-4 мм, неподвижная фаза 10-15% твин на целите 545, или Е-30, $I_{дет.}$ 150-250 мА, газ-носитель – гелий, $V_{г-н}$

50-60 мл/мин, $T_{кип.}$ – 130-150°C). Строение синтезированных тиоглицидных эфиров доказано ИК- и ЯМР-спектрами, а также встречным синтезом по реакции:



Физико-химические свойства, в том числе ИК-спектры соединения (II), полученного двумя различными методами, были идентичными (ИК-спектры продуктов были сняты на спектрофотометре «ФУРЬЕ»

NI COLET 700, спектры ЯМР – на спектрофотометре фирмы «БРУКЕР» (Германия).

В нижеследующих таблицах 1 и 2 приведены физико-химические константы и элементный состав полученных эписульфидных соединений и их олигомеров.

Табл. 1. Физико-химические свойства и элементный состав эписульфидных соединений

№ соед.	Т. кип., °С (мм рт.ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Элементный состав, % найденно/вычислено		
					C	H	S
I	54-56 (6.5)	1.4730	0.9900	30	54.20/54.50	9.20/9.14	24.00/24.22
II	50-51 (2)	1.4675	0.9600	38	57.76/57.48	9.60/9.64	21.70/21.32
III	66-67 (3)	1.4695	0.9476	42	59.82/59.85	10.15/10.06	19.51/20.00
IV	65-66 (2)	1.4750	1.060	36	48.32/48.62	8.17/8.16	21.31/21.62
V	73-74 (1)	1.4690	0.9926	44	56.52/56.90	9.36/9.53	16.56/16.84
VI	113-114 (3)	1.5611	1.1132	33	56.72/65.62	6.63/6.70	17.63/17.78
VII	131-113 (1)	1.5500	1.0586	46	63.93/64.25	7.01/7.18	14.90/14.29

Табл. 2. Физико-химические свойства и элементный состав серусодержащих олигомеров, полученных по схеме (2)

№ соед	R	n	Мол. вес, найденно, %	Плотность, г/см ³	Вязкость 50%-ного ацетонового раствора	Выход, %	Элементный состав найд.в %		
							C	H	S
I	C ₃ H ₇	10	1256	1.1123	131	42	51.91	8.78	25.14
II	i-C ₄ H ₉	10	1428 1437	1.1093	126	40	55.70	9.21	22.40
III	i-C ₅ H ₁₁	10	1548	1.1086	120	36	58.66	9.62	20.12
IV	CH ₃ O-C ₂ H ₄	7	1038 1016	1.1066	116	43	45.67	7.82	21.50
V	C ₄ H ₉ O-C ₂ H ₄	5	1022 1008	1.1040	106	37	56.10	9.36	15.58
	C ₄ H ₉ O-C ₂ H ₄	10	1742 1726	1.1096	1036	43	55.58	9.26	16.43
VI	C ₆ H ₅ -CH ₂	8	1320 1338	1.1146	126	45	64.76	5.40	18.95
VII	C ₆ H ₅ -CH ₂ O-C ₂ H ₄	5	1223 1208	1.036	126	30	64.55	6.72	12.75
	C ₆ H ₅ -CH ₂ O-C ₂ H ₄	7	1546 1532	1.1046	119	38	62.81	6.16	14.18

В таблице 3 приведены эксплуатационные характеристики фенолформальдегидной композиции, модифицированной

алифатическими и ароматическими тиоглицидными эфирами. Для сравнения приведены данные для известной композиции, описанной в [12].

Табл. 3. Эксплуатационные характеристики модифицированной фенолформальдегидной композиции

№ соед.	Предел прочности, кгс/см ²			Электрическая прочность, кВ/мм	Адгезионная прочность, кгс/см ²	Удельная ударная вязкость, кгс·см/см ²	Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	Теплостойкость по Мартенсу, °С
	при изгибе	при сжатии	при растяжении					
I	841	1262	893	63.7	70.3	12.3	33.2	160
II	834	–	863	63.6	72.8	–	–	164
III	–	1271	846	63.0	71.6	12.4	31.6	166
IV	814	1261	880	63.4	63.7	–	32.7	–
V	825	1260	825	62.7	70.6	12.3	36.4	162
VI	867	1276	845	66.3	62.0	12.6	37.5	166
VII	806	1296	868	65.5	64.0	12.6	36.2	169
Известная композиция	600-750	–	–	24-33.5	40.2-49.2	7.8-10.2	29.3-33.2	138-150

Из данных таблицы видно, что фенолформальдегидная композиция, модифицированная вышеприведенными тиоглицидными эфирами, по сравнению с известной композицией, после термобработки обладает высокой электрической (62.7-66.3 кВ/мм) и адгезионной (62.0-72.8 кгс/см²) прочностью, удовлетворительной теплостойкостью (160-169°С) и твердостью по Бринеллю (31.6-37.5 кгс/мм²), а предел прочности (при изгибе, сжатии и при

растяжении) существенно увеличивается.

Полученная серусодержащая фенолформальдегидная композиция может быть использована в радиотехнике, электротехнике и электронной промышленности в качестве заливочных материалов [13], а также эластичных и адгезионнопрочных высокоэнергетических связующих материалов [14], в том числе покрытий для жестких магнитных дисков, используемых в космической технике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зандер М. Тираны. // Успехи химии. 1968. Т.37. вып. 3. С. 433
2. Фокин А.В., Коломиец А.Ф. Химия тиранов. М.: Наука. 1978. 343 с.
3. Фокин А.В., Аллахвердиев М., Коломиец А.Ф. Новое в химии тиранов. // Успехи химии. 1990. т.59. №5. С.705.
4. Джафаров В.А. Синтез и свойства функциональных эписульфидных соединений многоцелевого назначения. // Химические проблемы. 2006. №3. С. 412-418.
5. Джафаров В.А. // Синтез, свойства и применение 1,2-эпителипропановых и тизтаниловых эфиров. // Химические проблемы. 2006. №4. С. 619-626.
6. Пат. 225150 (РФ) // Б.И. 2005. № 13.
7. Пат. № 2284330 (РФ) //Б.И. 2006. № 27.
8. Авт. свид. № 660988. СССР //Б.И. 1979. № 17.
9. Авт. свид. № 735600. СССР //Б.И. 1980. № 15.
10. Авт. свид. № 902435. СССР //Б.И. 1981. № 14.
11. Dzhaфарov V.A., Guseinov Sh.L., Nurullayeva D.R. Development of petrochemical epoxy-and episulphide derivative binding components. //Chemical Problems. 2012. № 4. p. 478-482.
12. Садых-заде С.И. и др. Модифицирование фенолформальдегидной смолы эпоксисульфидами. // Пласт. массы. 1972. №4. с. 21.

13. Боков Ю.С. Фото-, электроно- и рентгенорезисты. М.: Радио и связь. 1982. С. 162.
14. Талавер М.Б., Сивабалан Р., Гандхе Б.Р. и др. Новые тенденции в области создания перспективных высоко-энергетических материалов. // Физика горения и взрыва. 2007. т.43. № 1.С. 72-85.

***TİOQLİSİD EFİRLƏRİNİN FENOLFORMALDEHİD
KOMPOZİSİYALARINDA MODİFİKATOR KİMİ TƏDQIQI***

V.Ə.Cəfərov, Ş.L.Hüseynov, X.V.Allahverdiyeva, D.R.Nurullayeva, R.V.Əsədov

Fenol və formaldehidin qələvi mühətdə sintez olunmuş episulfid tərkibli efirlərlə modifikasiyası öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, kükürd tərkibli fenolformaldehid kompozisiyası termiki emaldan sonra kifayət qədər əlverişli istismar xassələrinə malik olur.

Açar sözlər: modifikator, episulfid kompozisiyası, kükürd tərkibli oliqomer, adqəziya.

***ANALYSIS OF THIOGLYCIDYL ETHERS AS MODIFIERS OF PHENOLFORMALDEHYDE
COMPOSITION***

V.A.Jafarov, Sh.L.Huseynov, Kh.V.Allakhverdiyeva, D.R.Nurullaeyva, R.V.Asadov

Episulphide-containing ethers and their modifying capacity in respect of phenol and formaldehyde in alkaline medium have been synthesized and studied. It found that following the thermo-treatment the newly-formed sulphur-derivative phenolformaldehyde composition has gained improved operational properties.

Keywords: modifiers, episulphide composition, sulphur-containing oligomer, adhesion.

Поступила в редакцию 18.02.2013.