

文章编号:1674-2869(2014)010-0026-05

# 4,4'-二羟基二苯硫醚环氧树脂的合成与表征

郭雅妮<sup>1</sup>,何 俭<sup>1</sup>,刘承美<sup>2</sup>,骆沛尧<sup>1</sup>

1. 武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074;

2. 华中科技大学化学与化工学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**以 4,4'-二羟基二苯硫醚、环氧氯丙烷为原料,四正丁基溴化铵为催化剂,合成了 4,4'-二羟基二苯硫醚环氧树脂,通过核磁共振氢谱、碳谱、傅立叶变换红外光谱表征了产物的结构. 利用正交实验法研究了反应温度、醚化时间、闭环时间、原料配比对合成反应的影响,优化后的反应条件为:4,4'-二羟基二苯硫醚与环氧氯丙烷、四正丁基溴化铵的摩尔比为 1:10:0.02,反应温度 90℃,醚化时间 4 h,闭环时间 2 h,氢氧化钠与 4,4'-二羟基二苯硫醚的摩尔比为 1.2:1. 优化反应得到产物的环氧值为 4.599 mmol/g,产率为 87.79%. 通过对产物的结构表征,验证了两步法合成工艺路线的可行性.

**关键词:**4,4'-二羟基二苯硫醚;环氧树脂;合成

**中图分类号:**TQ323.5

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2014.09.006

## 0 引 言

环氧树脂由于具有较高的机械强度和弹性模量,良好的耐溶剂性,广泛用于如航空航天工业和结构材料封装的电子元件. 固化的环氧树脂形成三维网络结构时有最小的收缩率,以及优良的耐湿性,优良的粘合性和优异的电阻特性<sup>[1-2]</sup>.

一般的环氧光学树脂,还可适用于大部分的光学领域,但对某些特殊用途的光学元器件仍然要求具有高的精密度和高性能,因此,研究和开发新型光学环氧树脂至关重要,而高折射率的光学树脂是目前光学材料研究的主要方向. 有研究表明,要得到高折射率的光学树脂,引入硫元素是比较有效的一个办法<sup>[3-4]</sup>. 硫原子的相对密度较低,色散较小,摩尔折光指数较高,所得树脂的综合性能明显好于其他种类树脂<sup>[5-6]</sup>.

本文研究了以 4,4'-二羟基二苯硫醚和环氧氯丙烷为原料,四正丁基溴化铵为催化剂,进行合成实验条件的优化,探讨原料配比、反应时间和反应温度等各种合成实验因素对 4,4'-二羟基二苯硫醚环氧树脂性能的影响,从而得到最佳的合成工艺条件.

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及试剂

仪器:集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S,

巩义市予华仪器有限公司),旋转蒸发器(RE-52AAA,上海嘉鹏科技公司).

试剂:4,4'-二羟基二苯硫醚(THDOL,工业品,上海邦成有限公司),环氧氯丙烷(ECH,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司),四正丁基溴化铵(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),甲苯(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),氢氧化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),盐酸(分析纯,信阳市化学试剂厂),丙酮(分析纯,国药集团化学试剂有限公司).

### 1.2 实验原理及步骤

**反应原理:**本文中合成含硫环氧树脂采用 4,4'-二羟基二苯硫醚与环氧氯丙烷为原料,在碱性条件下相互作用缩聚而成. 借助 4,4'-二羟基二苯硫醚中的硫原子,合成含硫环氧树脂. 该反应原理与双酚 A 型环氧树脂相似. 合成过程主要由一系列的开环反应和闭环反应所组成. 具体可表示如下:第一步开环反应,碱作为催化剂,使 4,4'-二羟基二苯硫醚中的羟基与环氧氯丙烷的环氧基进行反应,生成了带有氯甲基和羟基的端基化合物,如图 1 所示;第二步闭环反应,由于碱性条件,生成的氯甲基和羟基的端基化合物不稳定,与 NaOH 发生脱 HCl 反应,形成环氧基,如图 2 所示.

收稿日期:2014-09-01

基金项目:湖北省自然科学基金项目(2012FFC10501);地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目(201310490006);武汉工程大学科学研究基金项目(11115032)

作者简介:郭雅妮(1975-),女,山东平度人,副教授,博士.研究方向:功能高分子材料.

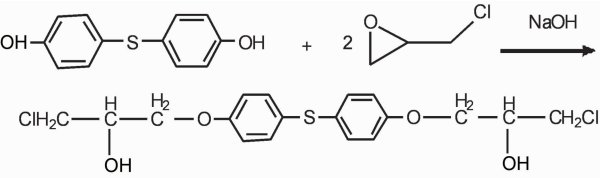


图 1 开环生成氯甲基和羟基的端基化合物的反应

Fig. 1 The ring-opening process of producing the compound end with chloromethyl- and hydroxyl- group

反应步骤:将一定量的 4,4'-二羟基二苯硫醚

置于干净的单口瓶中,加入适量的环氧氯丙烷,搅拌溶解,然后加入四正丁基溴化铵,通氮气保护,加热到一定温度反应一段时间,反应结束后,减压回收过量的环氧氯丙烷,继续加入适量的甲苯,固体氢氧化钠,通氮气保护,搅拌升温至一定温度反应一段时间,过滤,滤液用蒸馏水洗涤至中性,取有机层,将有机层减压蒸馏,即可得到黄色的 4,4'-二羟基二苯硫醚。

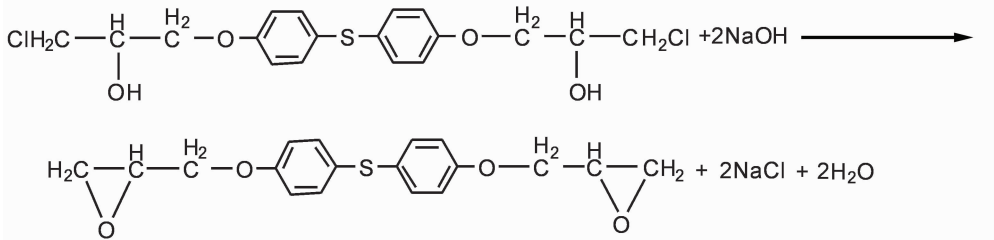


图 2 闭环生成环氧基的反应

Fig. 2 The ring-closing process of producing the epoxy group

1.3 产物分析及表征

核磁共振波谱:采用 AV 400 核磁共振波谱仪 (Bruker 公司,瑞士)在 400 MHz 下测定氢谱<sup>1</sup>H NMR,碳谱<sup>13</sup>C NMR,溶剂为 CDCl<sub>3</sub>,TMS 为内标。

傅立叶变换红外光谱:采用 Equinox 55 FTIR 光谱仪 (Bruker 公司,德国)对合成的含硫环氧树脂测定, KBr 压片法。

环氧值测试:盐酸丙酮法,根据 GB/T 1677—2008 测试。

对照图 3、图 4 所示的 4,4'-二羟基二苯硫醚环氧树脂的化学结构式,可做如下分析. 图 3 是 4,4'-二羟基二苯硫醚环氧树脂的氢谱. 从图 3 可以看出:在 δ=2.62~2.78 处是环氧基团上 1 号位的氢原子,δ=3.23~3.24 处是环氧基团上 2 号位的氢原子,δ=3.76~4.14 处是 AR—O—CH<sub>2</sub>—上 3 号位的氢原子,δ=6.79~6.81 处是苯环上的 5 号位氢原子,δ=7.21~7.23 处是苯环上的 6 号位氢原子. 图 4 是 4,4'-二羟基二苯硫醚环氧树脂的碳谱:在 δ=44.36 处是环氧基团 1 号位上的碳原子,δ=50.03 处是环氧基团 2 号位上的碳原子,δ=69.01 处是 THPE 的特征峰 AR—O—CH<sub>2</sub>—上 3 号位的碳原子,δ=115.56 处是苯环 5 号上的碳原子,δ=127.76 处是苯环 7 号位上的碳原子,δ=132.7 处是苯环 6 号位上的碳原子,δ=157.94 处是苯环 4 号位上的碳原子。

2 结果与讨论

2.1 核磁共振波谱 (氢谱、碳谱) 和傅立叶变换红外光谱分析

图 3、图 4 分别为 4,4'-二羟基二苯硫醚环氧树脂的核磁共振氢谱图和碳谱图。

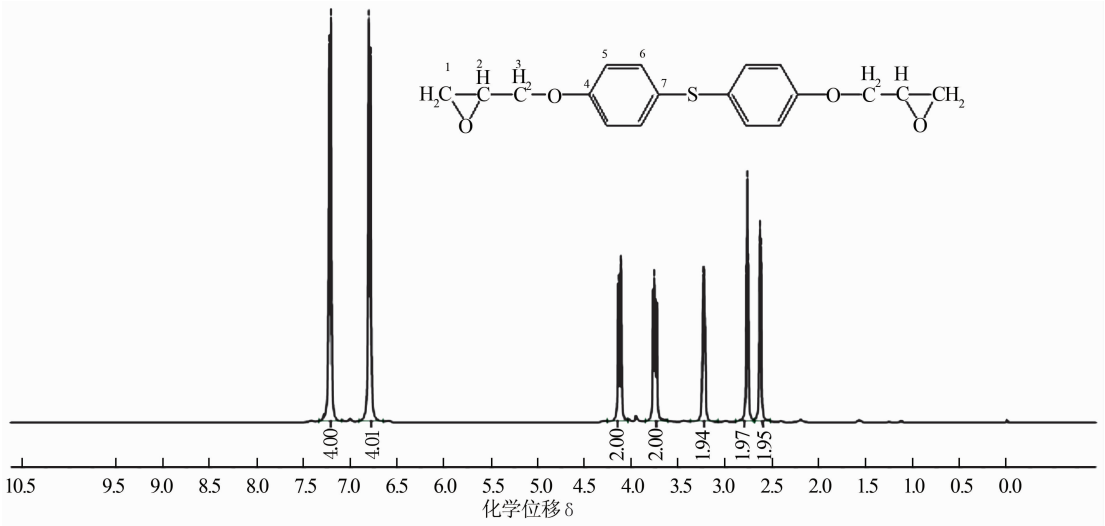


图 3 4,4'-二羟基二苯硫醚环氧树脂的核磁共振氢谱图

Fig. 3 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of 4,4'-thiodiphenol epoxy

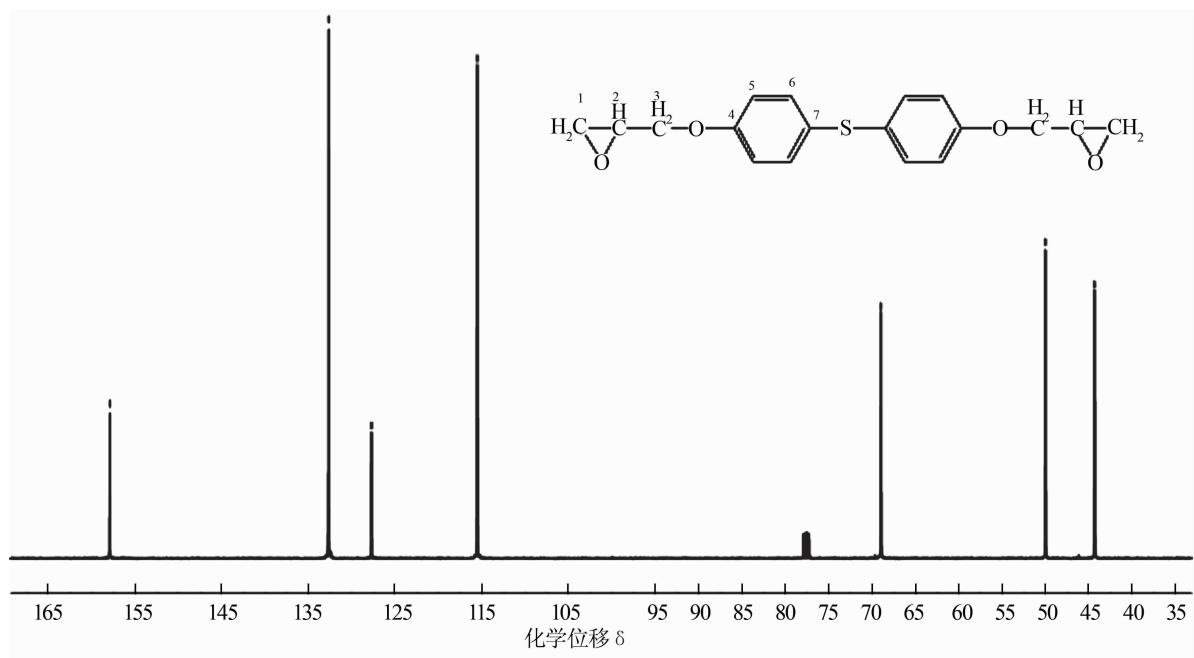


图 4 4,4'-二羟基二苯硫醚环氧树脂的核磁共振碳谱图

Fig. 4 <sup>13</sup>C-NMR spectrum of 4,4'-thiodiphenol epoxy

图 5 为含硫环氧树脂的傅立叶变换红外光谱图:3 477 cm<sup>-1</sup>处是羟基的伸缩振动峰,3 056 cm<sup>-1</sup>处为苯环上 C—H 的伸缩振动峰,2 925 cm<sup>-1</sup>、1 454 cm<sup>-1</sup>处分别为亚甲基的伸缩和弯曲振动峰,1 591 cm<sup>-1</sup>、1 490 cm<sup>-1</sup>处为苯环上的双键特征吸收峰,1 240 cm<sup>-1</sup>、1 029 cm<sup>-1</sup>处为 C—O—C 的伸缩振动峰,912 cm<sup>-1</sup>处为环氧基的特征吸收峰.上述数据说明了所合成的含硫环氧树脂为目标产物.

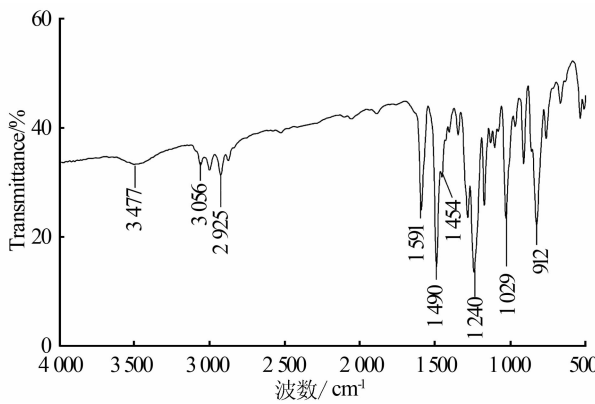


图 5 4,4'-二羟基二苯硫醚环氧树脂的红外光谱图

Fig. 5 FT-IR spectrum of 4,4'-thiodiphenol epoxy

2.2 4,4'-二羟基二苯硫醚环氧树脂的合成工艺优化

在本方法中采用两步法合成环氧树脂,对醚化时间、闭环时间、*n*(NaOH)/*n*(4,4'-二羟基二苯硫醚)、反应温度 4 个影响因素进行优选,选用 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)进行正交实验,影响因素水平如表 1 所示.

根据表 1 选择合适的正交试验表,测定各组实验所得产物的产率和环氧值结果如表 2 所示.

表 1 4,4'-二羟基二苯硫醚环氧树脂的合成试验因素水平表  
Table 1 The levers of impact factors to the synthesis reaction of thiodiphenyl epoxy

因素	代号	水平表		
		1	2	3
醚化时间	A	A <sub>1</sub> (4 h)	A <sub>2</sub> (5 h)	A <sub>3</sub> (6 h)
闭环时间	B	B <sub>1</sub> (2 h)	B <sub>2</sub> (3 h)	B <sub>3</sub> (4 h)
<i>n</i> (NaOH)/ <i>n</i> (4,4'-二羟基 二苯硫醚)	C	C <sub>1</sub> (1.1 : 1)	C <sub>2</sub> (1.2 : 1)	C <sub>3</sub> (1.3 : 1)
反应温度	D	D <sub>1</sub> (70℃)	D <sub>2</sub> (80℃)	D <sub>3</sub> (90℃)

表 2 4,4'-二羟基二苯硫醚环氧树脂的合成正交试验及其试验结果

Table 2 The preparation progress of thiodiphenyl epoxy by orthogonal design and the result

实验 序号	A	B	C	D	环氧值/ (mmol/g)	产率/ %
1	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	3.474	89.19
2	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	4.057	87.47
3	A <sub>1</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>3</sub>	4.063	88.18
4	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	4.312	91.20
5	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>1</sub>	3.368	87.47
6	A <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	2.845	86.06
7	A <sub>3</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>2</sub>	3.809	79.70
8	A <sub>3</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>3</sub>	3.778	79.40
9	A <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	3.779	66.59
K <sub>1</sub>	1.159 4	1.159 5	1.009 7	1.062 1		
K <sub>2</sub>	1.052 5	1.120 3	1.214 8	1.071 1		
K <sub>3</sub>	1.136 6	1.068 7	1.124 0	1.215 3		
R	0.106 9	0.090 8	0.205 1	0.153 2		
主次顺序	C>D>A>B					
优先水平	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>		
优化组合	A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>2</sub> D <sub>3</sub>					
K <sub>1</sub> '	264.84	260.09	254.65	243.25		
K <sub>2</sub> '	264.73	254.34	245.26	253.23		
K <sub>3</sub> '	225.69	240.83	255.35	258.78		
极差 R	39.15	19.26	10.09	15.53		
主次顺序	A>B>D>C					
优先水平	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>3</sub>		
优化组合	A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>3</sub> D <sub>3</sub>					

由表 2 可知:根据极差大小判断因素的主次影响,数值越大,表明该因素的水平变化对试验的影响越大.由以上分析可知,因素影响环氧值主次顺序为氢氧化钠用量、反应温度、醚化时间、闭环时间.最佳组合为 A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>2</sub>D<sub>3</sub>.而因素影响产量主次顺序为醚化时间、闭环时间、反应温度、氢氧化钠用量.最佳组合为 A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>.但由于氢氧化钠用量对环氧值的影响较大,而对产量的影响不大,因此,综合考虑,实验的最佳组合为 A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>2</sub>D<sub>3</sub>,即醚化时间 4 h,闭环时间 2 h, $n(\text{NaOH})/n(4,4'\text{-二羟基二苯硫醚})=1.2:1$ ,反应温度 90 ℃.

以 A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>2</sub>D<sub>3</sub> 的方案,进行实验,得到的结果为环氧值 4.599 mmol/g,产率 87.79%.环氧值明显增加,产率变化不大.

3 结 语

a.合成 4,4'-二羟基二苯硫醚环氧树脂,最佳

工艺条件为:4,4'-二羟基二苯硫醚、环氧氯丙烷、四正丁基溴化铵和氢氧化钠的摩尔比为 1:10:0.02:1.2,反应温度 90 ℃,醚化时间 4 h,闭环时间 2 h,得到的环氧树脂的环氧值为 4.599 mmol/L,产率 87.79%.

b.通过<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 和傅立叶变换红外光谱表征了产物的结构,验证了最终产物为 4,4'-二羟基二苯硫醚环氧树脂的两步法合成工艺路线可行.

c.应用此工艺合成 4,4'-二羟基二苯硫醚环氧树脂,实验条件简单,实验过程易操作.

致 谢

感谢湖北省自然科学基金、地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目和武汉工程大学对本研究的支持和帮助.

参考文献:

[1] SHERMAN C L, ZEIGLER R C, VERGHESE N E, et al. Structure-property relationships of controlled epoxy networks with quantified levels of excess epoxy etherification [J]. Polymer, 2008, 49: 1164-1172.

[2] CHIU Y, TSAI H, CHOU I, et al. Preparation, intermolecular motion, and thermal properties of thiodiphenyl epoxy [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118: 2116-2125.

[3] 杨柏, 吕长利, 沈家骢. 高性能聚合物光学材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 3-25.

YANG Bai, LÜ Chang-li, Sheng Jia-cong. High performance polymer optical materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 3-25. (in Chinese)

[4] LUO C, ZUO J, ZHAO J. Synthesis and property of epoxy prepolymer and curing agent with high refractive index [J]. High Performance Polymers, 2013, 25: 986-991.

[5] 郭雅妮, 何俭, 骆沛尧. 高折射率环氧树脂的研究进展[J]. 武汉工程大学学报, 2014, 36(7): 53-58.

GUO Ya-ni, HE Jian, LUO Pei-yao. The research of high index epoxy resin [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2014, 36(7): 53-58. (in Chinese)

[6] 李志红. 双酚 F 环氧树脂的改性研究 [D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2004.

LI Zhi-hong. Research on the modification of bisphenol F epoxy resin [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2004. (in Chinese)

## Synthesis and characterization of 4, 4'-thiodiphenol epoxy

*GUO Ya-ni<sup>1</sup>, HE Jian<sup>1</sup>, LIU Cheng-mei<sup>2</sup>, LUO Pei-yao<sup>1</sup>*

1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

2. School of Chemistry & Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** 4,4'-thiodiphenol epoxy was synthesized by using 4,4'-thiodiphenyl and epichlorohydrin as raw materials and using tetrabutylammonium bromide as a catalyst. The chemical structure of the product was confirmed by <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance spectra, <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance and fourier transform infrared. The effects of reaction temperature, etherification reaction time, ring closure reaction time and molar ratio of raw materials on the yield of the product were studied by an orthogonal experiment method. The optimum reaction conditions were confirmed as follows: the molar ratio of epichlorohydrin, tetrabutylammonium bromide and 4,4'-thiodiphenyl is 10 : 0.02 : 1, and the molar ratio of sodium hydroxide and 4,4'-thiodiphenyl is 1.2 : 1, reaction temperature is 90 °C, the etherification reaction time and the ring closure reaction time are 4 hours and 2 hours, respectively. Under these conditions, the epoxide value of the product is 4.599 mmol/g and the yield is 87.79%. The results of structure characterization show that the two-step preparation process is feasible.

**Keywords:** 4,4'-thiodiphenyl; epoxy resin; synthesis

本文编辑: 龚晓宁