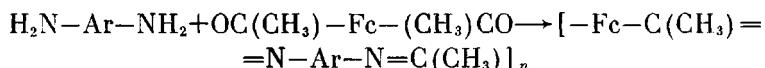


© 1990 г. В. А. Сергеев, В. И. Неделькин, С. А. Арнаутов,  
Р. А. Стукан, И. Л. Архипов

## СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИАМИНОФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА С ДИАЦЕТИЛФЕРРОЦЕНОМ

Рассмотрено получение полиферроцилазометинов на основе диацетилферроцена и полиаминофениленсульфида. На первой стадии при постоянной температуре было определено оптимальное соотношение компонентов. На второй стадии полученные материалы прессовали при повышенных температурах с целью изучения строения (ЯГР- и ИК-спектроскопия), а также электрофизических и магнитных свойств получаемых образцов.

В литературе описано большое число полимеров на основе ферроцена. в том числе в работе [1] изучено взаимодействие ароматических диаминов с диацетилферроценом (ДАФ), приводящее к получению полиферроцилазометинов по схеме



Реакция протекает с низким выходом полимера и сопровождается образованием большого количества нерастворимой фракции.

В настоящем сообщении рассмотрено получение полиферроцилазометинов на основе ДАФ и полиаминофениленсульфида (ПАФС). Последний представляет собой весьма доступный продукт взаимодействия элементарной серы с анилином [2]. ПАФС хорошо растворим в обычных растворителях, имеет низкую температуру размягчения и может стать весьма перспективным материалом для разработки связующих при создании конструкционных термопластов и ряда других целей.

При добавлении ДАФ к расплаву ПАФС при 170° через некоторое время начинается интенсивная реакция с выделением воды, которая приводит к образованию черного каучукоподобного продукта, который при охлаждении становится хрупким и легко измельчается в порошок.

На первом этапе при постоянной температуре синтеза 170° было определено оптимальное соотношение ПАФС и ДАФ, при котором образуются образцы с наибольшим содержанием гель-фракции и величиной коксового остатка. Приведенные в табл. 1 данные свидетельствуют о том, что оптимально соотношение ДАФ : ПАФС = 1 : 1,4 (моль/осново-моль). При этом содержание гель-фракции составляет ~92%, величина коксового остатка ~75%.

На следующем этапе нами было исследовано строение полученного в оптимальных условиях продукта. В ИК-спектрах имеются полосы, характерные для ароматических ядер ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1380, 1480, 1600; ферроценовых фрагментов: 490, 850, 1160, 1120. На наличие азометиновых связей  $-\text{CR}=\text{N}-$  указывает широкая интенсивная полоса 1660–1680  $\text{cm}^{-1}$  (необходимо отметить, что в той же области расположена полоса колебаний групп  $\text{C}=\text{O}$ , не вступивших в реакцию). Элементный состав данного образца, %: C 59,66; H 4,40; S 13,80; N 5,05; Fe 12,41; O 4,68 (по разности).

Изучение строения образцов методом ЯГР-спектроскопии показало, что в образцах, получаемых в оптимальных условиях, имеется две формы железа, которым соответствуют два дублетных компонента спектра. Первый дублет, доля которого в спектре 80%, принадлежит ферроцену (И. С.=0,29, К. Р.=2,30 мм/с, что совпадает с данными работы [3]). Второй дублет (И. С.=0,29, К. Р.=0,40 мм/с) может принадлежать как иону феррициния, так и мелкодисперсным окислам трехвалентного железа. Попытка восстановить предполагаемые ионы феррициния гидрохи-

Таблица 1

## Влияние соотношения исходных веществ на свойства получаемых форполимеров

Соотношение ДАФ : ПАФС, моль/осново-моль	Величина коксо- вого остатка, %	Содержание гель-фракции, %
1 : 0,34	47,9	67,3
1 : 0,69	51,1	67,1
1 : 1,00	55,2	87,0
1 : 1,40	74,9	91,7
1 : 1,70	59,5	72,8

ионом не привела к какому-либо изменению спектров ЯГР. В спектрах ЭПР образцов наблюдается интенсивный широкий сигнал, характерный для трехвалентного железа. Нами была предпринята попытка предотвратить окисление ферроцена в ходе синтеза путем добавления в реакционную смесь гидрохинона (0,5 моль на 1 моль ДФА), однако, по данным ЯГР-спектров, состав железосодержащих частиц принципиально не изменился.

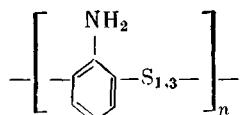
Таким образом, в ходе реакции ПАФС с ДАФ получается, вероятнее всего, сетчатый полимер, образующийся за счет взаимодействия аминогрупп ПАФС с ацетильными группами ДАФ. В процессе синтеза часть ДАФ (20%) разлагается с образованием мелкодисперсных окислов трехвалентного железа.

Исследование получаемых после прессования при 275–300° материалов методом ЯГР-спектроскопии показало, что при переработке ферроценовые ядра разрушаются. ЯГР-спектры представляют собой сложную смесь секстетов, принадлежащих окислам трехвалентного железа различной степени дисперсности с величиной внутреннего поля на ядре 480–530 кЭ и секстета металлического  $\alpha$ -железа. Учитывая, что элементный состав прессованного образца мало отличается от состава исходного форполимера (C 59,16; H 4,52; S 12,06; N 4,62; Fe 14,43; O 5,21 (по разности)), можно предположить, что при переработке (при указанной температуре) звенья ферроцена разрушаются с образованием  $\alpha$ -железа.

Получаемые после переработки материалы имеют проводимость  $10^{-13}$  См/см, т. е. являются изоляторами. Однако было обнаружено, что они обладают ферромагнетизмом и притягиваются к постоянному магниту. Проведенные измерения<sup>1</sup> удельной намагниченности насыщения дали величину 11 Гс·см<sup>3</sup>/г (для  $\alpha$ -железа эта величина равна 218, для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – 92 Гс·см<sup>3</sup>/г).

Таким образом, при переработке продуктов на основе ПАФС и ДАФ получаемые материалы имеют минимальное содержание растворимой фракции (до 0,7% (табл. 2)) и макроскопическую намагниченность, которая объясняется (на основании данных ЯГР- и ЭПР-спектроскопии) образованием  $\alpha$ -Fe и окислов трехвалентного железа.

ПАФС получали по методике, описанной в работе [2], на пилотной установке. Это аморфный желто-зеленый продукт с  $M=2000$  (по данным ГПХ), температура размягчения 75–95°, растворяется в ТГФ, диоксане, ДМСО, ДМФА. Содержание серы (по данным элементного анализа) 31,64%, что соответствует формуле



<sup>1</sup> Авторы благодарят Б. Г. Антипова и В. А. Шандицева за выполнение этих измерений.

Таблица 2

**Зависимость содержания гель-фракции и коксового остатка от температуры термообработки материала на основе ПАФС : ДАФ = 1,4 : 1 (осново-моль/моль)**

Температура термообработки, °C	Содержание гель-фракции, %	Коксовый остаток, %
200	93,3	60,0
225	97,4	62,0
250	95,9	62,0
275	99,3	63,9
300	91,6	63,0

ДАФ перед использованием перекристаллизовывали из бензола, температура плавления соответствовала литературным данным.

**Взаимодействие ПАФС с ДАФ.** В трехгорлую колбу с вводом аргона загружали навеску ПАФС, нагревали до 170°, включали перемешивание и добавляли ДАФ. По мере протекания реакции перемешивание становилось невозможным. Реакцию прекращали, когда продукт по консистенции становился похож на каучук, который охлаждали, измельчали и выгружали из колбы. Величину коксового остатка определяли в графитовой засыпке при 900° за 10 мин; содержание гель-фракции — при экстракции диоксаном в аппарате Сокслета.

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20, ЯГР-спектры — на спектрометре динамического типа, источник —  $^{57}\text{Co}$  в матрице хрома, данные приводятся относительно  $\alpha$ -железа при 300 К; ЭПР-спектры снимали на спектрометре «Varian-12».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tataru L., Vata M., Mazilu I., Lixandru T., Simionescu C. // Angew. Makromolek. Chemie. 1981. В. 101. № 1. S. 19.
2. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А., Бахмутов В. И., Юферов А. М., Комарова Л. И., Цыряпкин В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 740.
3. Химические применения мессбауэровской спектроскопии/Под ред. Гольданского В. И., Гербера Р. М., 1979. 430 с.

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

Поступила в редакцию  
15.01.90

УДК 541.64 : 547.258.11

© 1990 г. Н. В. Птицына, П. А. Берлин, Р. П. Тигер, С. Г. Энтелис

#### СИНТЕЗ ОЛОВОСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ — КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ УРЕТАНООБРАЗОВАНИЯ

Разработан синтез оловосодержащих производных полиэтиленгликолей различной длины цепи и функциональности путем их превращения в карбоксилсодержащие олигомеры за счет реакций концевых групп с янтарным ангидридом с последующей этерификацией под действием гексабутилдистанниоксана. Изучена сравнительная катализитическая активность оловосодержащих олигомеров в реакции уретанообразования.

Иммобилизация катализитических центров на полимерных носителях — новое направление в катализе реакций уретанообразования, возникшее как результат развития представлений о механизме этих процессов, оп-