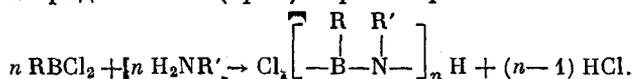


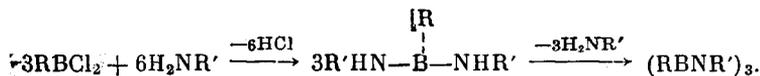
СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ бис-(АЛКИЛАМИНО)АЛКИЛ- ИЛИ
АРИЛБОРА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ДИИЗОЦИАНАТАМИ

В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, В. А. Замятина,
Г. И. Аристархова

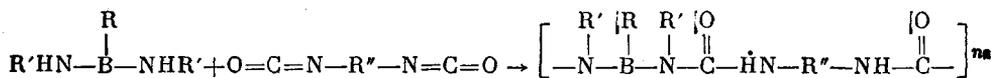
Для получения линейных полимеров, содержащих в основной цепи молекулы связи бор — азот, казалось проще всего осуществить поликонденсацию дихлоридов алкил (арил)-бора с первичными аминами по схеме:



Однако изучение этой реакции Михайловым с сотрудниками [1—3] показало, что конечным продуктом является лишь циклический тример — азот- и борзамещенный боразол и она протекает по уравнению:

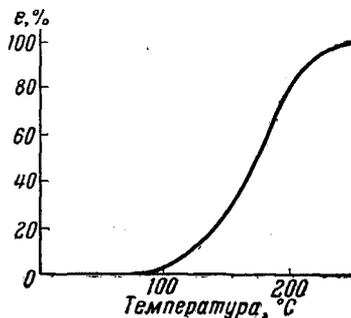


Так как промежуточный [бис-(алкиламино)алкилбор] легко может быть выделен в чистом виде, мы решили использовать его для сополимеризации с гексаметилендиизоцианатом и толуилендиизоцианатом с целью получения линейных полимеров типа полибормочевины в соответствии с уравнением:



Мы синтезировали бис-(метиламино)бутилбор, бис-(этиламино)бутилбор, бис-(метиламино)-, бис-(этиламино)- и бис-(фениламино)фенилбор и получили из них вышеуказанные сополимеры. Это оказались твердые, хрупкие, прозрачные, окрашенные в желтый или красноватый цвет вещества. Температура размягчения их находится в пределах 50—200° и в основном зависит от природы заместителя у бора и азота и в меньшей

Термомеханические свойства сополимера
бис-(фениламино)фенилбора с гексаметилендиизоцианатом



мере — от радикала диизоцианата. На воздухе они не гидролизуются или гидролизуются очень мало, при кипячении в воде в течение одного часа большинство полимеров разрушается полностью и лишь производные метиламина частично сохраняются. Свойства полученных полимеров приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1
Сополимеры бис-(алкиламино)алкил- или арилбора с гексаметилендиизоцианатом

Исходный органобордиамин	Приведенная вязкость	Температура размягчения, °С	Увеличение в весе после трех суток пребывания на воздухе, %	Остаток полимера после кипячения в воде в течение 1 часа, %
$(\text{CH}_3\text{NH})_2\text{BC}_4\text{H}_9$	0,28	60	0,0	71,7
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH})_2\text{BC}_4\text{H}_9$	0,10	70	0,0	0,0
$(\text{CH}_3\text{NH})_2\text{BC}_6\text{H}_{13}$	Не растворяется, набухает	160	0,0	69,0
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH})_2\text{BC}_6\text{H}_{13}$	0,14	130	0,0	0,0
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{BC}_6\text{H}_{13}$	0,24	115	0,0	0,0

Таблица 2
Сополимеры бис-(алкиламино)алкил- или арилбора с толуолдиизоцианатом

Исходный органобордиамин	Приведенная вязкость	Температура размягчения, °С	Увеличение в весе после трех суток пребывания на воздухе, %	Остаток полимера после кипячения в воде в течение 1 часа, %
$(\text{CH}_3\text{NH})_2\text{BC}_4\text{H}_9$	0,10	60—67	0,0	0,0
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH})_2\text{BC}_4\text{H}_9$	0,08	50	1,6	0,0
$(\text{CH}_3\text{NH})_2\text{BC}_6\text{H}_{13}$	0,06	150	0,0	0,0
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH})_2\text{BC}_6\text{H}_{13}$	0,10	140—170	0,0	0,0
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{BC}_6\text{H}_{13}$	0,10	140—160	1,4	93,7

У сополимера бис-(фениламино)фенилбора с гексаметилендиизоцианатом исследованы термомеханические свойства. Кривая зависимости деформации от температуры изображена на рисунке.

Полученные вещества интересны как новые линейные полимеры, содержащие в основной цепи молекулы атомы бора, углерода и азота; они довольно устойчивы к действию влаги воздуха и не разлагаются при нагревании выше температуры плавления.

Экспериментальная часть

Сополимеризация бис-(метиламино)- и бис-(этиламино)-бутилбора, бис-(метиламино)- и бис-(этиламино)фенилбора с гексаметилендиизоцианатом. Соответствующий органобордиамин и гексаметилендиизоцианат загружали в ампулы в молярном отношении 1:1. Ампулы продували азотом, вакуумировали, запаивали и нагревали в гнездах маталлического блока при 50° три часа, а затем при 100, 150, 200, 250, 275° также по три часа. Ампулы с бис-(метиламино)бутилбором выше 150° не нагревали. После охлаждения ампулы вскрывали, обрабатывали бензолом для удаления мономеров и полимер исследовали. Удельную вязкость определяли для 0,5%-ного раствора в трикрезоле при 20°. За температуру размягчения принимали температуру, при которой начинается деформация кусочка вещества, нагреваемого в парафине, под тяжестью термометра. У некоторых сополимеров определяли элементарный состав; так, у сополимера бис-(этиламино)-фенилбора с гексаметилендиизоцианатом:

Найдено %: С 57,88; Н 8,36; В 3,03; N 15,54.
 $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{BN}_4\text{O}_2$. Вычислено %: С 62,92; Н 8,51; В 3,14; N 16,27.

У сополимера бис-(этиламино)бутилбора с гексаметилендиизоцианатом:

Найдено %: С 53,22; Н 9,00; В 4,86; N 17,41.
 $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{BN}_4\text{O}_2$. Вычислено %: С 60,78; Н 7,97; В 3,42; N 17,72.

Расхождение фактического элементарного состава с вычисленным в сторону большего содержания кислорода, вероятно, можно объяснить тем, что на концах макромолекул находятся остатки органобордиаминна, способные гидролизироваться с заменой аминогруппы на гидроксил.

Сополимеризация *бис*-(фениламино)фенилбора с гексаметилендиизоцианатом. В конденсационную пробирку с отводом поместили 0,75 г диамина и 0,46 г диизоцианата и нагревали при пропускании азота по три часа при 100, 150 и 200°. Получено стекловидное хрупкое вещество с удельной вязкостью 0,05 и т. пл. 123—126°. Вещество дополнительно нагрето три часа при 250°, после чего удельная вязкость его повысилась до 0,12. Термомеханические свойства полимера представлены на рисунке.

Сополимеризацию органобордиаминов с толуиленизоцианатом проводили в запаянных ампулах. Нагревание длилось при 50° три часа, при 100, 150, 200, 250 и 300° также по три часа. Сополимеры представляют собою прозрачные, хрупкие, красного цвета вещества. Определены удельные вязкости их растворов в крезоле и температуры размягчения.

Исследование гидролизуетости сополимеров. Навеску полимера оставляли в открытом бюксе на три дня, после чего снова точно взвешивали. Если вес оставался неизменным, вещество считалось не гидролизующимся влагой воздуха. При увеличении веса его вычисляли в процентах от первоначального веса и принимали за вес воды, присоединившейся к веществу при его гидролизе. Для исследования гидролизуетости полимера в кипящей воде навеску вещества кипятили один час и остаток твердого вещества после высушивания вычисляли в процентах от первоначального веса.

бис-(М е т и л а м и н о)- и *бис*-(э т и л а м и н о) б у т и л б о р. Синтез проводили по методу, описанному для получения *бис*-(этиламино)изоамилбора [3]. К 15 г (0,11 моля) бутилбордихлорида, охлажденного до -40° , медленно при перемешивании приливали 30 мл абсолютного эфира. Полученный раствор прикапывали при перемешивании к смеси 18 г (0,58 моля) метиламина и 300 мл абсолютного эфира, охлажденной до -50° . Реакционную смесь оставляли на ночь. Осадок хлористого метиламина (13,8 г) отфильтровывали, растворитель отгоняли и оставшуюся жидкость фракционировали.

I фракция—*бис*-(метиламино)бутилбор, выход 2,6 г (20% от теории); бесцветная жидкость, т. кип. $51^\circ/15$ мм, легко гидролизуется на воздухе.

Найдено %: С 56,35; Н 13,33; В 7,96; N 21,80.
 $C_8H_{17}BN_2$. Вычислено %: С 56,20; Н 13,38; В 8,45; N 21,88.

II фракция — В-трибутил-N-триметилборазол, выход 2,5 г (25% от теории); бесцветная жидкость, т. кип. $143-146^\circ/5$ мм, на воздухе не изменяется.

Найдено %: С 60,78; Н 12,02; В 10,84; N 14,17.
 $C_{13}H_{36}B_3N_3$. Вычислено %: С 61,92; Н 12,46; В 11,16; N 14,45.

Аналогично из этиламина и бутилбордихлорида получен *бис*-(этиламино)бутилбор с выходом 74%, т. кип. $58-60^\circ/6$ мм, по литературным данным [2], т. кип. $55-56^\circ/4$ мм.

бис-(М е т и л а м и н о)-, *бис*-(э т и л а м и н о)- и *бис*-(ф е н и л а м и н о) ф е н и л б о р. Синтез осуществляли по методу, описанному для *бис*-(этиламино)фенилбора [1]. *бис*-(Метиламино)фенилбор получен с выходом 30%; бесцветная жидкость, легко гидролизуется на воздухе, т. кип. $87-89,5^\circ/8$ мм.

Найдено %: С 65,43; Н 8,93; В 6,84.
 $C_8H_{13}BN_2$. Вычислено %: С 64,91; Н 8,85; В 7,31.

Совместно с ним! получен В-трифенил-N-триметилборазол с выходом 43%, т. пл. $254-257^\circ$.

Найдено %: С 71,92; Н 7,00; В 9,07; N 12,17.
 $C_{21}H_{24}B_3N_3$. Вычислено %: С 71,86; Н 6,91; В 9,25; N 11,97.

Молекулярный вес, найденный криоскопически, 370, вычисленный 351.

бис-(Этиламино)фенилбор был получен с выходом 41%, т. кип. $98,5^\circ/7$ мм, n_D^{20} 1,5120; по литературным данным [1] т. кип. $97-98^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5120. Совместно с ним получен В-трифенил-N-триэтилборазол с выходом 46,6%, т. пл. $204-208^\circ$; по литературным данным [1] т. пл. $205-207^\circ$.

бис-(Фениламино)фенилбор получен с выходом 40%, т. пл. $79-81^\circ$; по литературным данным [1] т. пл. $83,5-85,5^\circ$.

Выводы

Путем миграционной сополимеризации некоторых органобордиаминов с гексаметилендиизоцианатом и толуиленидиизоцианатом получен ряд новых линейных полимеров, содержащих в основной цепи молекулы атомы бора, азота и углерода.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
1 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов, П. М. Аронович, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1123.
2. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 777.
3. Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская, Докл. АН СССР, 121, 656, 1958.

COPOLYMERIZATION OF *BIS*-(ALKYLAMINO)ALKYL OR ARYL BORON WITH ORGANIC DIISOCYANATES

V. V. Korshak, N. I. Bekasova, V. A. Zamyatina, G. I. Aristarkhova

Summary

With the aid of the migration copolymerization of *bis*-(alkylamino)-alkyl or aryl boron with hexamethylenediisocyanate and toluylenediisocyanate a number of new linear polymers have been obtained containing boron, nitrogen and carbon atoms in the molecular backbone. The polymers are transparent, brittle substances with melting points within the range 50—170°. They are not hydrolyzed in air.
