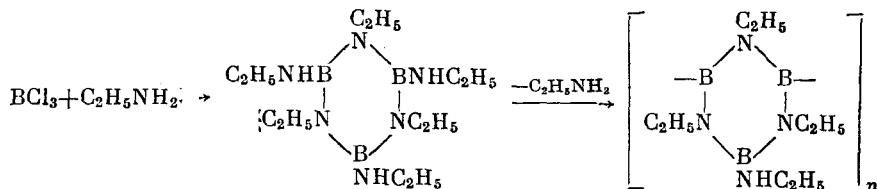


**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БОРЗАМЕЩЕННЫХ БОРАЗОЛОВ
С ГЕКСАМИТЕЛЕНДИИЗОЦИАНАТОМ**

*B. V. Коршак, B. A. Замятин, H. И. Бекасова,
Ма Жуй-жанъ*

| Известно, что боразол и его азот- и борзамещенные производные являются веществами очень термостойкими: так, например, сам боразол не изменяется при нагревании в парах до 500° [1], В-триметилборазол плавится при 318° и устойчив в парах до 350° [2], гексафенилборазол плавится без разложения при 413—415° [3]. Предполагается, что полимеры, включающие в основную цепь молекулы циклы боразола, должны обладать высокой термостойкостью [4—6]. Совсем недавно это мнение подтвердил на практике Лапперт [7], получив линейный, состоящий из десяти циклов боразола полимер совместным нагреванием хлористого бора с этиламином по схеме:



Это вещество не плавится до 300°, слегка подвергается действию холодной воды, но полностью гидролизуется кипящей водой, образуя борную кислоту и этиламин. При нагревании до 600° вещество выделяет этиламин и превращается в полимер, спицтый поперечными связями.

Мы воспользовались подвижностью атома водорода у азота борзамещенных боразолов и попытались соединить боразоловые циклы в линейные и трехмерные полимеры путем миграционной сополимеризации с гексаметилендиизоцианатом по схеме:

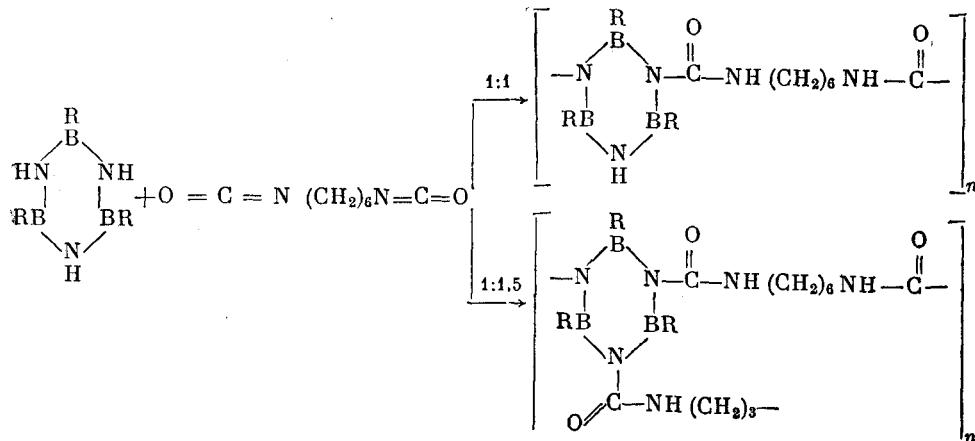


Таблица 1

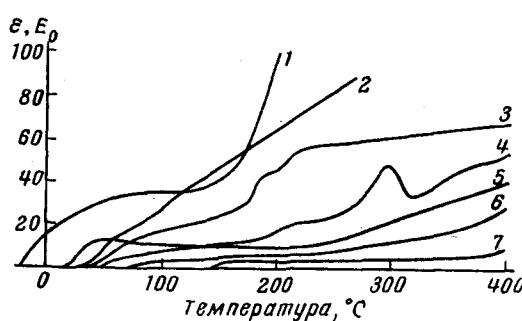
Сополимеризация В-замещенных боразолов с гексаметилендиизоцианатом в ампулах

R в $(RBNH)_2$	Молярное соотношение боразол : диизоцианат	Приведенная вязкость		Остаток полимера после кипячения в воде в течение 1 часа, %	Внешний вид
		в крезоле	в серной кислоте		
CH_3	1 : 1	0,36	—	73,6	Желатинообразное вещество, твердеет на воздухе
	1 : 1,5	Не растворяется, набухает	Не растворяется, набухает	91,7	Прозрачное твердое вещество
C_2H_5	1 : 1	0,34	0,14	—	То же
	1 : 1,5	Не растворяется, набухает	Не растворяется, набухает	61,0	» »
$n-C_4H_9$	1 : 1	То же	0,10	—	Прозрачная каучукоподобная смола
	1 : 1,5	» »	0,22	64,8	Прозрачное твердое вещество
$iso-C_4H_9$	1 : 1	0,24	0,06	—	То же
	1 : 1,5	Не растворяется, набухает	Не растворяется, набухает	—	» »
C_6H_5	1 : 1	То же	То же	96,7	» »
	1 : 1,5	» »	» »	58,8	» »

Такие полимеры должны быть высокоплавки, термостойки и мало растворимы, так как в их состав, кроме боразольных циклов, входят еще и мочевинные группы. Что касается устойчивости к гидролизу, то у трехмерных полимеров она должна быть достаточной в связи с тем, что атомы водорода у азота полностью замещаются.

Термомеханические свойства сополимеров боразамещенных боразолов с гексаметилендиизоцианатом

R у боразола: 1 — CH_3 (1 : 1); 2 — $n-C_4H_9$ (1 : 1,5); 3 — $iso-C_4H_9$ (1 : 1,5); 4 — C_2H_5 (1 : 1,5); 5 — CH_3 (1 : 1,5); 6 — C_6H_5 (1 : 1); 7 — C_6H_5 (1 : 1,5)



Результаты опытов сополимеризации некоторых алкил- и арилзамещенных боразолов с гексаметилендиизоцианатом приведены в табл. 1. Они показывают совершенно отчетливо, что при соотношении исходных веществ 1 : 1 образуются линейные полимеры, способные переходить в раствор; при соотношении 1 : 1,5 они становятся трехмерными, могут набухать, но не растворяются. Линейные полимеры слегка гидролизуются на воздухе, трехмерные на воздухе не изменяются. В кипящей воде все полимеры подвергаются деструкции.

Термомеханические свойства полимеров, приведенные на рисунке, в основном зависят от природы заместителя, стоящего у бора, и от соотношения компонентов. В случае алифатических заместителей при со-

отношении 1 : 1,5 наивысшая температура размягчения характерна для сополимера триметилборазола, но с увеличением числа углеродных атомов в заместителе она понижается. Трифенилборазол дает высокоплавкие сополимеры. У сополимера В-триметилборазола с гексаметилендиизоцианатом, взятых в соотношении 1 : 1,5, были изучены электрические свойства. При комнатной температуре они оказались хорошими; так, удельное объемное сопротивление составляло $2,5 \cdot 10^{11} \text{ ом} \cdot \text{см}$ и тангенс

Таблица 2

Сополимеризация борзамещенных боразолов
с гексаметилендиизоцианатом в растворе

$R_B (RBNH)_3$	Молярное отношение боразол : ди- изоцианат	Выход полимера, %	Остаток после кипичения в воде в течение 1 часа
C_6H_5	1 : 1,5	60,9	93,6
C_2H_5	1 : 1,5	60,8	90,3

угла диэлектрических потерь при частоте 10^3 Гц 0,0072. При повышении температуры, однако, происходит резкое изменение и при 150° эти величины оказались равными соответственно $8 \cdot 10^{11} \text{ ом} \cdot \text{см}$ и $1,1^1$.

Благодаря высокой температуре размягчения образующихся сополимеров в последние часы нагревания реакция фактически проходит в твердом теле, что снижает ее скорость и, возможно, препятствует получению достаточно высокого молекулярного веса. Чтобы избежать этого, мы сделали попытку провести эту реакцию в растворителе — диниле, который кипит при 250° . В этом случае реакция протекала в растворе и только под конец реакции полимер выпадал в осадок в виде хлопьев. Однако выход полимера после обработки его бензолом в аппарате Сокслета не превышал 60—65 %, а элементарный анализ показал содержание бора в 3—4 раза меньше расчетного. При кипячении полимеров в воде они частично гидролизовались, уменьшившись в весе на 10%; количество бора при этом снизилось наполовину. Все эти факты показывают, что в растворе сополимеризация борзамещенных боразолов с гексаметилендиизоцианатом проходит с малой скоростью и при длительном кипячении при 250° образуется полимер изоцианата, вероятно, типа полизициануровой кислоты, включающий в цепь некоторое количество боразольных циклов. Результаты этих исследований приведены в табл. 2. Полученные полимеры набухают в крезоле и серной кислоте, но не растворяются в этих растворителях, и не гидролизуются влажным воздухом.

Исследование термомеханических свойств сополимеров, полученных в растворе, показало, что они близки между собой, но сильно отличаются от термомеханических свойств соответствующих сополимеров, полученных нагреванием без растворителя в запаянных ампулах.

[Экспериментальная часть

Сополимеризация В-замещенных боразолов с гексаметилендиизоцианатом в ампулах. Соответствующий боразол (2 г) и гексаметилендиизоцианат загружали в стеклянные ампулы в молярном отношении 1 : 1 и 1 : 1,5. После вытеснения воздуха азотом и вакуумирования ампулы запаивали, помещали в гнезда металлического блока и нагревали при 100° 3 часа,

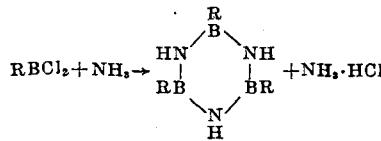
¹ Исследование электрических свойств производили Т. С. Князева и З. В. Ляминой.

при 150, 200 и 250° также по 3 часа. Ампулы с триметилборазолом при 250° не нагревали. Охлажденные ампулы разбивали и полимер исследовали. Удельную вязкость определяли у 0,5%-ных растворов в трикрезоле или в концентрированной серной кислоте при 20°. О гидролизуемости судили по постоянству веса образца при стоянии на воздухе в течение 3 суток и по весу остатка после кипячения в воде в течение 1 часа. У сополимера триметилборазола с гексаметилендиизоцианатом при молярном отношении 1 : 1,5 определен элементарный состав.

Найдено %: С 47,98; Н 8,13; В 7,45; N 17,20.
 $C_{15}H_{30}B_3N_6O_3$. Вычислено %: С 48,05; Н 8,07; В 8,65; N 20,15.

Сополимеризация борзамещенных боразолов с гексаметилендиизоцианатом в растворе. Боразол (2—3 г), дизоцианат, взятые в молярном отношении 1 : 1,5 и 15 мл динила (смесь 26,67 вес. ч. дифенила и 73,33 вес. ч. дифенилоксида), загружали в колбу с мешалкой и обратным холодильником и нагревали в азоте при 100° 3 часа, при 150° 1 час, при 200° 2 часа и при 250° 4 часа. Под конец нагревания образовавшийся полимер выпадал в осадок в виде хлопьев. После охлаждения в колбу добавляли двойной объем бензола и кипятили 2 часа. Осадок отфильтровывали и экстрагировали в аппарате Сокслета бензолом и высушивали. Выход 60—65% от вычисленного.

Исходные мономеры. Все борзамещенные боразолы получены по методу, описанному Михайловым и Костромой для трифенилборазола [8] в соответствии со схемой:



Триэтилборазол, выход ~ 20%, т. кип. 56°/3 мм; по литературным данным т. кип. 66—67°/7—8 мм [9]. Три-*n*-бутилборазол, выход 70%, т. кип. 134—136°/4 мм, n_D^{20} 1,455, d^{20}_4 0,859.

Найдено %: С 57,83; Н 12,19; В 13,02; N 16,70.
 $C_{12}H_{30}B_3N_3$. Вычислено %: С 57,92; Н 12,15; В 13,04; N 16,89.

В научной литературе свойства не описаны, имеется лишь указание, что В-три-*n*-бутилборазол кипит около 100° при 0,005 мм [10].

Триизобутилборазол, выход 52%, т. кип. 117—120°/4 мм.

Найдено %: С 57,68; Н 12,10; N 16,84; В 12,84.
 $C_{12}H_{30}B_3N_3$. Вычислено %: С 57,92; Н 12,15; В 13,04; 16,89.

В-трифенилборазол выход 80%, т. пл. 181—182°, по литературным данным [т. пл. 180—182°] [8].

Триметилборазол, т. кип. 51—52°/50 мм, был любезно предоставлен А. Ф. Жигачем, которому авторы выражают свою благодарность.

Выводы

1. Сополимеризацией борзамещенных боразолов с гексаметилендиизоцианатом в эквимолярном отношении получены новые бороганические полимеры линейного строения, содержащие в основной цепи молекулы боразольные циклы.

2. При эквивалентном отношении компонентов образуются сополимеры трехмерного строения.

Институт элементоорганических
соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
1 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. П а у ш к и н, Усп. химии, **22**, 1114, 1953.
2. E. W i b e r g, K. H e r t w i g, A. B o l z, Z. anorg. allg. Chem., **256**, 177, 1948.
3. S. J. G r o s z o s, S. F. S t a f i e j, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1357, 1958.
4. Chem. Engng. News, **34**, 1994, 1956.
5. Chem. Engng. News, **35**, 67, 1957.
6. Chem. Age, **77**, 887, 1957.
7. M. L a p p e r t, Proc. Chem. Soc., 1959, № 2, 59.
8. Б. М. М и х а и л о в, Т. В. К о с т р о м а, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1125.
9. А. Ф. Ж и г а ч, Е. Б. К а з а к о в а, Е. С. К р о н г а у з, Докл. АН СССР, **111**, 1029, 1956.
10. R. B. B o o t h, C. A. K r a u s, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1415, 1952.

COPOLYMERIZATION OF BORON SUBSTITUTED BORAZOLES WITH
HEXAMETHYLENEDIISOCYANATE

V. V. Korshak, V. A. Zamyatina, N. I. Bekasova, Ma Zhui-zhan

S u m m a r y

New polymeric linear and three dimensional boron compounds have been synthesized by the migration copolymerization of boron substituted boroazoles with hexamethylene diisocyanate in sealed tubes. Negative results were obtained when the reaction was carried out in a solvent.