

УДК 541.64+678.8

## РАДИАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ БОРАЗОЛОВ

*В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Ю. Г. Чикишев,  
В. А. Замятин, Б. Л. Цетлин, С. Р. Рафиков*

Получение полимерных продуктов на основе различных производных боразола составляет предмет ряда исследований [1—4]. Интерес к этим соединениям связан с их большой термостойкостью, дающей основания ожидать высокой термостойкости и у полученных на их основе высокомолекулярных продуктов. Однако в большинстве случаев, при взаимодействии молекул различных производных боразола между собой получаются трехмерные нерастворимые и неплавкие полимеры. При взаимодействии производных боразола с бифункциональными соединениями в эквимолекулярном соотношении образуются полимеры, сохраняющие свою растворимость, но такие полимеры нельзя считать чисто боразольными, так как их молекулярная цепь содержит, наряду с боразольными циклами, также и углеводородную цепочку [5].

Исходя из общего интереса к полимерам на основе боразолов и принципиальных трудностей их получения обычными химическими методами, мы сочли целесообразным исследовать возможности использования здесь радиационно-химического метода.

### Описание исследования

В качестве исходного продукта в большинстве опытов брали В-триметилборазол. В-Триметилборазол — бесцветная жидкость, на воздухе быстро гидролизуется, обраzuя  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , т. кип.  $64^\circ/80 \text{ mm}$ , что отвечает литературным данным [4], т. пл.  $-31,8^\circ$ . В связи с быстрым гидролизом его на воздухе, все манипуляции проводили в атмосфере азота.

В отдельных опытах в качестве исходных продуктов были взяты В-трифенилборазол (т. пл.  $180^\circ$ ) и В-трифенил-N-триметилборазол (т. пл.  $254-257^\circ$ ).

Облучение проводили в тонкостенных запаянных ампулах в вакууме при остаточном давлении  $10^{-5}-10^{-6} \text{ mm}$ . Вакуумирование образцов производили при температуре жидкого азота, растворенные газы удаляли путем последовательного многократного плавления и замораживания. В качестве источника излучения использовали электронный ускоритель, работающий в режиме  $800 \text{ keV}$ ; мощность дозы регулировали, изменяя плотность тока в пределах  $0,01-0,2 \text{ ma/cm}^2$ . В отдельных опытах в качестве источника излучения использовали радиационную рентгеновскую установку, работающую в режиме  $80 \text{ keV}$ ,  $200 \text{ ma}$ . В обоих случаях мощность дозы измеряли методом ферросульфатной дозиметрии, принимая  $G(\text{Fe}^{3+}) = 15,6$ .

После облучения внешний вид исследованных боразолов не изменялся. При  $64^\circ/80 \text{ mm}$  отгонялся не прореагировавший исходный продукт, затем при  $180-200^\circ/2 \text{ mm}$  отгонялось небольшое количество (5—10 вес. % от исходного мономера) бесцветной жидкости. После этого оставалась неотгоняющаяся вязкая жидкость, которая при охлаждении затвердевала, образуя прозрачную, легко растворяющуюся в бензоле смолу с т. пл.  $62^\circ$ . Максимальное значение молекулярного веса этой смолы, определенное для отдельных опытов эбулиоскопическим методом, равнялось 1100, т. е. можно считать, что эта смола представляет собой полимер, содержащий в среднем 9 исходных боразольных молекул. На рисунке приведены ИК-спектры поглощения исходного

продукта и полученного полимера. Полимер медленно гидролизуется влагой воздуха, что подтверждается данными элементарного анализа.

Состав В- trimetilborazola (вычисленный), %:	C 29,35	H 9,85	N 34,39	B 26,42	O —
Состав полимера (из опыта), %:	C 28,55	H 8,11	N 35,63	B 26,96	O —
	28,78	8,14	35,74	26,90	
Состав полимера после хранения на воздухе в течение месяца, %:	C 26,07	H 7,90	N 21,66	B 23,70	O 21,67
	26,06	7,81	21,73	23,73	21,67

Холодной водой полимер полностью гидролизуется в течение суток, превращаясь в  $\text{B}(\text{OH})_3$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ , которые качественно были обнаружены в продуктах гидролиза.

Были проведены отдельные опыты по исследованию газообразных продуктов радиолиза В-trimetilborazola методом хроматографии. Приблизительные величины радиационного выхода газообразных продуктов составляют 1,5 молекул/100 эв; газ состоит из водорода, метана и очень небольшого количества этана.

После облучения В-trifenilborazola и В-trifenil-N-trimetilborazola растворением исходных продуктов в бензоле были выделены нерастворимые в нем, но растворимые в крезоле, порошкообразные вещества коричневого цвета, которые не плавились до  $300^\circ$ .

#### Радиационная полимеризация производных боразола

Вещество	Условия облучения				Степень превращения $P_{\text{вес.}} \%$	Радиационный выход ( $G$ ), молекул/100 эв
	$P_m$ , эв/мл·сек	$E$ , эв/мл	Время, часы	Температура, $^\circ\text{C}$		
В-Trimetilborazол	$1,8 \cdot 10^{18}$	$5,8 \cdot 10^{22}$	9	50—60	12,5	0,8
То же	$2,2 \cdot 10^{18}$	$7,1 \cdot 10^{22}$	9	50—60	12	0,7
» »	$1,5 \cdot 10^{17}$	$5,4 \cdot 10^{21}$	10	50—60	2,3	1,8
» »	$4,5 \cdot 10^{16}$	$9 \cdot 10^{21}$	50	30	1,45	0,7
В-Trifenilborazол	$5 \cdot 10^{16}$	$1,5 \cdot 10^{22}$	83	180	8	1,6
В-Trifenil-N-trimetilborazол *	$3,8 \cdot 10^{18}$	$9,5 \cdot 10^{22}$	7	50—60	8	0,2

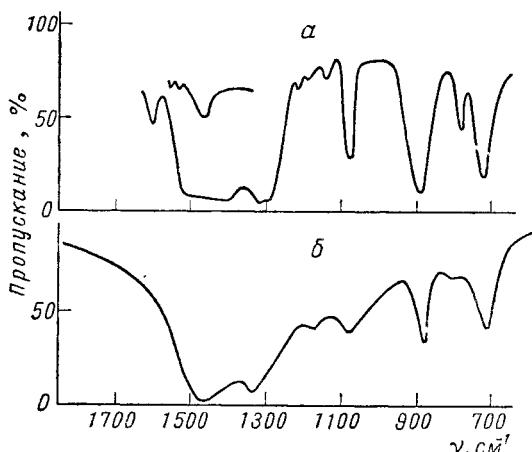
\* Облучался в твердом состоянии.

В таблице приведены результаты проведенных опытов. Радиационный выход полимера отнесен к числу молекул, образовавших полимерные молекулы.

#### Обсуждение результатов

Из приведенных данных экспериментального исследования видно, что радиационный выход полимерного продукта из В-trimetilborazola низок (около 1 молекула/100 эв) и по порядку величины соответствует радиационному выходу полимера, полученного, например, при облучении толуола (1,3 молекул/100 эв) [6].

В то же время выход газообразных продуктов в случае В-trimetilborazola выше, чем у соответствующих ароматических углеводородов (0,26 молекул/100 эв для мезитилена). Средняя длина полимерных молекул у полученного полимера,



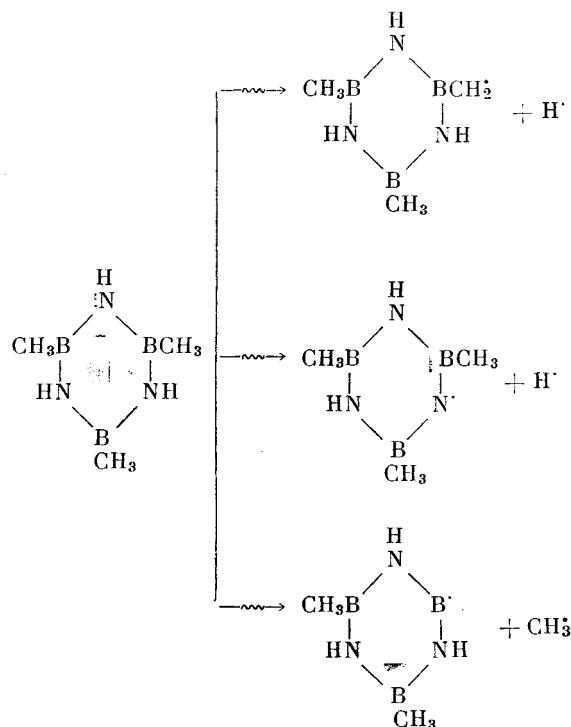
ИК-спектр: *a* — мономерного В-trimetilborazola; *b* — полимера, полученного облучением В-trimetilborazola

стремящихся к ароматическим углеводородам (0,26 молекул/100 эв для мезитилена). Средняя длина полимерных молекул у полученного полимера,

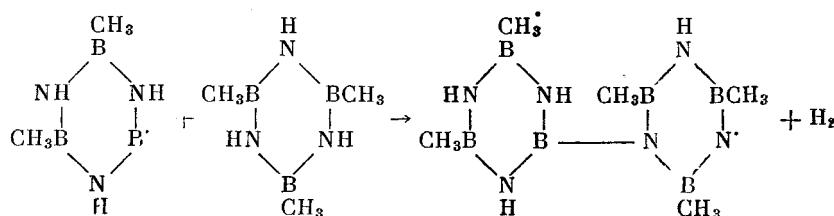
определенная эбулиоскопическим методом, составляет 9 мономерных звеньев, в то время как в случае толуола максимальная длина молекул полученных полимеров составляет 4—5 мономерных звеньев.

Исследование ИК-спектров поглощения полученного полимера и исходного продукта (рисунок) позволяет сделать заключение, что в полученном полимере присутствуют боразольные циклы (сохраняются характерные полосы поглощения при 720 и 1466  $\text{cm}^{-1}$ ) [7]. Сопоставление приведенных выше результатов элементарного анализа полученного полимера с элементарным анализом исходного В-триметилборазола (а следовательно, и с полимером, который получили бы при полимеризации только за счет разрыва боразольных циклов) показывает, что полимер содержит заметно меньше углерода и особенно водорода. Это хорошо согласуется с наблюдаемым выделением  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  при радиолизе В-триметилборазола, образование которых можно объяснить отщеплением  $\text{H}$  и  $\text{CH}_3$  от молекул боразола в процессе образования полимера.

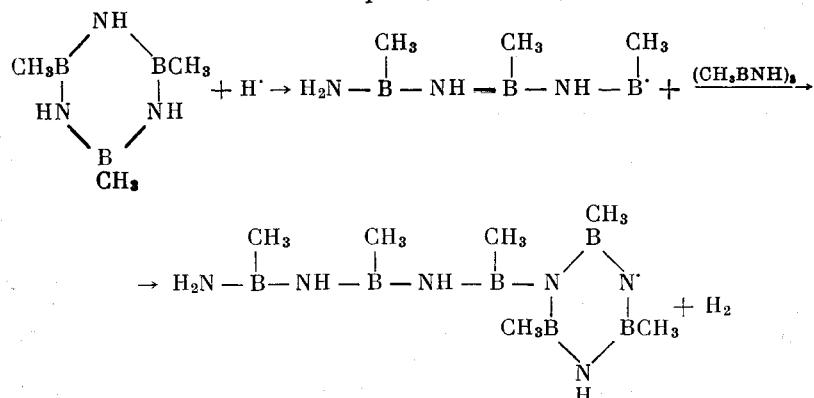
На основании полученных данных можно сделать следующее предположение о схеме образования полимерных продуктов:



Боразольные радикалы могут реагировать с новыми молекулами боразола, образуя полимерные радикалы и отщепляя при этом молекулы  $\text{H}_2$  или  $\text{CH}_4$ , например:



В ходе реакции, вероятно, происходит также образование и отдельных линейных звеньев за счет расщепления циклов:



Избыточная энергия первоначально оторвавшегося «горячего» радикала сохраняется на сравнительно большой длине кинетической цепи, по-видимому, благодаря положительному тепловому эффекту реакции. Обрыв цепи осуществляется, вероятно, путем взаимодействия растущего радикала с атомом водорода, радикалом  $\text{CH}_3$  или с радикалом боразола. Вполне вероятна и рекомбинация боразольных радикалов, приводящая к образованию димеров, что подтверждается наличием жидкой фракции, кипящей выше температуры кипения исходного боразола.

Из данных отдельных опытов облучения B-трифенилборазола и B-трифенил-N-триметилборазола можно заключить, что и в этих случаях имеет место образование полимерных продуктов.

### Выводы

Установлено, что при действии ионизирующего излучения на B-триметилборазол, B-трифенилборазол и B-трифенил-N-триметилборазол образуются растворимые полимерные продукты, в цепи макромолекул которых содержатся боразольные циклы.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
16 I 1962

### ЛИТЕРАТУРА

1. M. F. Lappert, Proc. Chem. Soc., 1959, № 2, 59.
2. F. Gould, пат. США 2754177, 1956; РЖХим., 1959, 58587.
3. K. Nicdenzu, I. W. Dowson, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3561, 1959.
4. J. C. Sheldon, B. C. Smith, Quart. Revs., 14, 200, 1960.
5. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Майяльжанъ, Высокомолек. соед., 2, 1287, 1960.
6. S. Gordon, A. R. Van Dyken, T. F. Doumani, J. Phys. Chem., 62, 20, 1958.
7. W. Price, R. Fraser, T. Robinson, H. Lonquet-Higgins, Disc. Faraday Soc., 9, 131, 1950.

### RADIATION SYNTHESIS OF BORAZOLE POLYMERS

V. V. Korshak, N. I. Bekasova, Yu. G. Chikishev,  
V. A. Zamyatina, B. L. Zetlin, S. R. Rafikov

### Summary

The radiation polymerization of B-trimethylborazole, B-triphenylborazole and B-triphenyl-N-trimethylborazole afforded polymers containing the borazole ring. Among the mixture of various radiolysis products of B-trimethylborazole, hydrogen, methane and small amounts of ethane have been detected.