

УДК 678.86

ТЕРМОСТОЙКИЙ ПОЛИМЕР ИЗ В-ТРИМЕТИЛ-N-
ТРИФЕНИЛБОРАЗОЛА

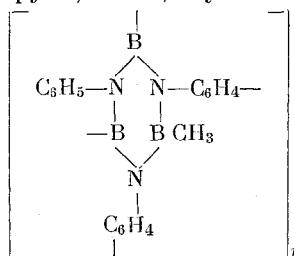
B. B. Коршак, Н. И. Бекасова

В последние годы в литературе появились патенты [1—3], утверждающие, что при нагревании замещенных боразолов в течение 72 час. в интервале 350—600° в замкнутой системе без катализатора или в присутствии катализатора (первичные или вторичные амины, их солянокислые соли, трифторуксусная кислота и др.) образуются боразотсодержащие полимеры с термостабильностью до 600°.

Данная работа была проведена с целью выяснения строения этих полимеров. В качестве исходного вещества нами был использован В-триметил-N-трифенилборазол (ТМТФБ), который, по данным Гросцока и Страфье [4], является одним из наиболее устойчивых к гидролизу боразолов.

В результате нагревания ТМТФБ в ампулах при 450—480° в течение 25 час. был получен темный блестящий полимер, неплавкий и нерастворимый в органических растворителях. Более длительное нагревание при этой температуре приводило к взрыву ампул.

На основании результатов элементарного анализа этого полимера и данных Ньюсона и сотр. [5], нашедших, что при нагревании ТМТФБ при 450° в газообразных продуктах реакции содержится преимущественно метан, можно предположить, что полученное вещество имеет сложную спиральную структуру, содержащую боразольные циклы. Эта структура образуется в результате взаимодействия метильных групп, стоящих у бора, с водородами фенильных групп, стоящих у азота:



Аналогичное борирование бензольного ядра происходит при действии дигорана на бензол [6].

В ИК-спектре (рис. 1) этого полимера полосы, характеризующие алкильные группы и ароматический водород, очень слабо выражены (в полимере должна была бы уменьшаться только интенсивность поглощения, соответствующая валентным колебаниям CH₃-группы), что является типичным для веществ, имеющих сложную спиральную структуру.

Полученный полимер гидролитически устойчив, однако в концентрированной серной кислоте медленно растворяется с разложением (за неделю только 27% полимера переходит в раствор).

Полимер из ТМТФБ обладает очень высокой термостойкостью (рис. 2). Как видно из термогравиметрических кривых рис. 2, изменение веса полимера больше чем на 5% наступает только около 500°, если нагревать его в атмосфере воздуха, и около 800° при нагревании в токе гелия. В первом случае после нагревания полимера до 900° вес его уменьшается на 17%, во втором случае — на 7%, и только после выдерживания полимера при 900° в течение часа происходит уменьшение его веса на 13%. Остаток полимера после термогравиметрического определения в атмосфере воздуха содержал (в %): С 58,67; Н 1,0; В 10,48; N 8,60.

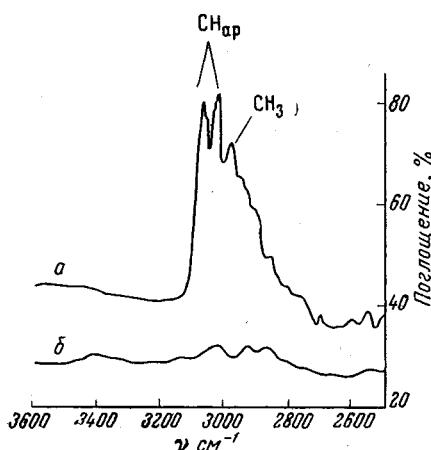


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектр ТМТФБ (a) и полимера из него (б)

Рис. 2. Термогравиметрические кривые полимера из ТМТФБ:

1 — потеря веса полимера в токе гелия, время нагревания 66 мин.; 2 — потеря веса полимера на воздухе, время нагревания 72 мин. А — Вес полимера, в процентах от первоначального

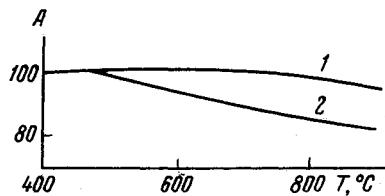


Рис. 2

В остатке полимера после термогравиметрического определения в токе гелия удалось определить лишь 10,46 и 10,91% В (спектрофотометрическим методом) и 11,44 и 11,72% N. Углерод определить было невозможно из-за очень плохой сгораемости этого вещества.

Судя по данным элементарного анализа остатков полимера, можно предположить, что при нагревании полимера до 900° происходит дальнейшее выделение метана (об этом свидетельствует низкое содержание водорода в остатке полимера после термогравиметрического определения на воздухе); боразольные циклы при этой температуре в токе гелия разрушаются лишь в небольшой степени (содержание азота в остатке лишь на 1,5% ниже содержания азота в исходном полимере). При нагревании полимера на воздухе до 900° боразольные циклы разрушаются в большей степени, что подтверждается понижением содержания азота в остатке до 8,60% (содержание азота в исходном полимере 13,0%).

Экспериментальная часть

В-Триметил-N-трифенилборазол был получен по описанной методике [5] с выходом 25%. После двукратной перекристаллизации из диоксана (1 г из 10 мл) он плавился при 266—267° (не испр.), по литературным данным [4], его т. пл. 267—269°.

Полимер из В-триметил-N-трифенилборазола. Ампулу, в которую загружали 1,5 г В-триметил-N-трифенилборазола, поочередно вакуумировали и заполняли азотом, запаивали под вакуумом и нагревали при 450—480° в течение 25 час. После охлаждения сухим льдом ампулу вскрывали. Полученный блестящий темный полимер (1,26 г) тщательно растирали в мелкий порошок и кипятили в диоксане для удаления следов исходного боразола. Полимер не растворяется в спиртах, эфирах, ароматических и алифатических углеводородах.

Найдено, %: С 69,66; 69,83; Н 4,64; 4,59; В 10,30; 10,33;
N 13,05; 12,85

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{B}_3\text{N}_3$. Вычислено, %: С 71,57; Н 5,05; В 10,18; N 13,17

Выводы

Нагреванием В- trimethyl-N-трифенилборазола при 450—480° был получен и охарактеризован полимер с температурой разложения выше 500°.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. ФРГ 1136492, 1962; Chem. Abstrs., **58**, 3520, 1963.
2. Англ. пат. 877324, 1960; Chem. Abstrs., **56**, 4954, 1962.
3. Пат. США 3052641, 1962; РЖХим., 7C183П, 1964.
4. S. J. Groszoc, S. F. Stafiej, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1357, 1958.
5. H. C. Newson, W. D. English, A. L. McCloskey, W. G. Woods, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 4134, 1961.
6. D. T. Hurd, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 2053, 1948.

THERMOSTABLE POLYMER FROM B-TRIMETHYL-N-TRIPHENYLBORAZOLE

V. V. Korshak, N. I. Bekasova

Summary

By heating B-trimethyl-N-triphenylborazole at 450–480°C it was obtained and characterized polymer with temperature of degradation above 500°C.