

В настоящее время еще трудно сделать определенные выводы относительно природы новых полос поглощения 1005 и 1015 см^{-1} . Можно высказать лишь предположение о том, что полученные изменения микроструктуры полимера вызваны частичной циклизацией каучуков при обработке [4]. В пользу этого предположения говорит тот факт, что с наибольшей интенсивностью полоса поглощения в области 1015 см^{-1} проявляется в спектре наименее регулярного каучука СКС-30А, где циклизация должна быть облегчена.

Приведенные выше данные о различном влиянии обработки на вязкость и изменения спектров исследуемых полимеров можно объяснить интенсивной деструкцией изопреновых каучуков при сравнительно малых изменениях в химическом строении их мономерных звеньев, и, наоборот, отсутствие заметной деструкции при активном внутримолекулярном химическом взаимодействии характерно для бутадиеновых каучуков. В некоторых случаях для последних осуществляется, вероятно, также и процесс межмолекулярного сшивания.

Выводы

1. Сняты ИК-спектры поглощения полибутадиеновых и полизопреновых каучуков после механической обработки в различных условиях.

2. Обнаружено, что длительная механическая обработка приводит к изменению спектра в области $900-1100 \text{ см}^{-1}$ и появлению полосы поглощения в области $1005-1015 \text{ см}^{-1}$.

3. Характерно, что, несмотря на незначительные деструктивные изменения каучуков СКД, СКС-30А при вальцевании, микроструктура этих полимеров меняется значительно сильнее, чем у СКИ-3 и НК.

Научно-исследовательский
институт шинной промышленности

Поступила в редакцию
25 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

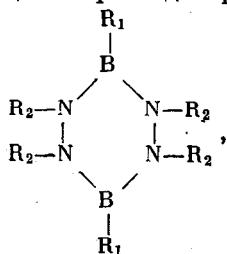
1. Сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, изд-во «Химия», 1965.
2. Н. А. Клаузен, Л. П. Семенова, Атлас инфракрасных спектров каучуков и некоторых ингредиентов резиновых смесей, изд-во «Химия», 1965.
3. Е. В. Резцова, Г. В. Чубарова, Докл. АН СССР, 170, 383, 1966.
4. M. Stolka, J. Vodehnal, I. Kossler, J. Polymer Sci., A2, 3988, 1964.

УДК 541.64:678.86

ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ТЕТРААЗАДИБОРИНОВЫЕ ЦИКЛЫ

B. B. Коршак, Н. И. Бекасова, М. П. Пригожина

В последние годы появилось несколько работ [1-3], посвященных синтезу соединений, содержащих тетраазадибориновые циклы:



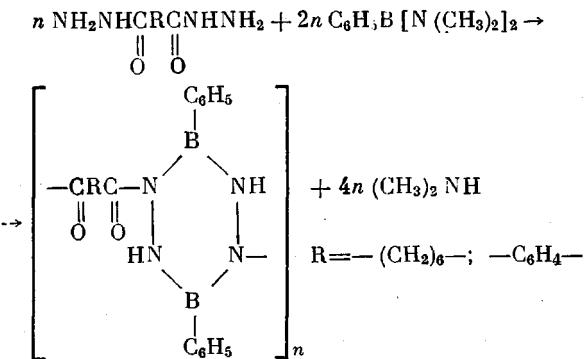
где $R_1 = H, CH_3, C_6H_5$; $R_2 = H, CH_3, C_6H_5$.

Некоторые из них довольно термостойки. Например, циклический 1,4-дифенил-2,3,4,5-тетраазадиборин плавится при 257—258° [1].

О полимерах, содержащих тетраазадибориновые циклы в цепи, в литературе нет никаких сведений.

В данной статье сообщается о синтезе и свойствах циклических тетраазадибориновых полимеров из *бис*-(диметиламино)фенилбора и дигидразидов адипиновой и терефталевой кислот.

бис-(Диметиламино)фенилбор легко взаимодействует с дигидразидами карбоновых кислот в растворе в диметилформамиде (ДМФА) с выделением диметиламина. Реакция начинается и протекает приблизительно на 60% (по количеству выделившегося амина) при комнатной температуре и проходит, по-видимому, по следующей схеме:



Для достижения полной завершенности реакции необходима более высокая температура.

В данной работе взаимодействие дигидразидов карбоновых кислот с *бис*-(диметиламино)фенилбором завершалось при 50° или при температуре кипения ДМФА, причем оказалось, что температура реакции влияет не только на ее скорость, но и на свойства полученных полимеров (см. таблицу).

Свойства полученных полимеров

Исходный дигидразид	Темп- ратура реакции, °C	Время до- стижения 90%-го заверше- ния реа- кции, часы	Внешний вид поли- мера	Увеличе- ние веса полимера на воздухе за 7 суток, %	Т. раз- мягч., °C	Мол. вес
Дигидразид терефта- левой кислоты	50	30	Светло-желтый порошок	2,9	279—283 340 (с разложе- нием)	*
To же	153	6	Темно-желтый порошок	4,3		760
Дигидразид адипино- вой кислоты	50	18	Белый порошок	4,4	121—133	7000
To же	153	5	Белый порошок	8,2	121—133	570

* Молекулярный вес полимеров измеряли методом криоскопии в диметилсульфокисиде. Для полимера на основе дигидразида терефталевой кислоты при 50° не удалось определить молекулярный вес, так как из-за его сравнительной большой величины не было никакой разности между температурами замерзания раствора и растворителя даже при навеске в 1,5 г.

Как видно из таблицы, в которой приведены условия проведения реакции и свойства полимеров, при повышении температуры реакции резко уменьшается молекулярный вес полимеров. По-видимому, ДМФА, в котором протекает реакция, является инертным растворителем для данных полимеров только при низких температурах. При температуре кипения он выступает как деструктирующий агент. Это предположение подтверждает-

ся тем, что молекулярный вес полимера, полученного при 50°, падает с 7000 до 535 при кипячении его в ДМФА в течение 6 час.

Полученные полимеры хорошо растворяются в ДМФА, диметилсульфоксида, крезоле и не растворяются в эфире, алифатических и ароматических углеводородах. На воздухе они медленно гидролизуются, причем низкомолекулярные полимеры с большей скоростью, чем высокомолекулярные (см. таблицу).

Полимеры, синтезированные из дигидразида терефталевой кислоты, имеют более высокую температуру размягчения, чем полимеры из дигидразида адициновой кислоты. Следует также отметить, что низкомолекулярный полимер из дигидразида терефталевой кислоты имеет температуру размягчения, близкую к температуре плавления исходного дигидразида.

На основании количества выделившегося диметиламина, данных элементарного анализа и ИК-спектра можно предположить, что полимер имеет структуру, приведенную в схеме образования. ИК-спектры полимеров имеют полосы поглощения, характерные для групп: В — C₆H₅ (1440 см⁻¹ [3]), карбонильной (1670—1680 см⁻¹) NH (3320 см⁻¹). Ничего нельзя сказать определенного, к сожалению, о полосах поглощения, характерных для связи В—N (1500 см⁻¹), так как они перекрываются полосами поглощения, соответствующими группам CH и CH₂.

Экспериментальная часть

Все реакции проводили в токе сухого азота. В качестве растворителя применяли абсолютно сухой ДМФА [4].

Дигидразид адициновой кислоты после перекристаллизации из воды имел т. пл. 180—181°; по литературным данным т. пл. 178° [5].

Дигидразид терефталевой кислоты был перекристаллизован из воды; т. пл. 320° (с разложением), по литературным данным т. пл. 300° [6].

бис-(Диметиламино)фенилбор был получен аналогично бис-(диэтиламино)фенилбору [7]; т. кип. 69°/1 мм; (по литературным данным т. кип. 61°/2,5 мм [8]) d_{25}^{25} 0,9284, n_D^{25} 1,5148. $MR_{\text{выч}}$ 57,34 [9], $MR_{\text{эксп}}$ 57,26.

Полимер из бис-(диметиламино)фенилбора и дигидразида терефталевой кислоты. К суспензии 1,89 г дигидразида терефталевой кислоты в 40 мл ДМФА при перемешивании добавляли 3,42 г бис-(диметиламино)фенилбора. Реакционную смесь выдерживали 20 час. при комнатной температуре, затем 30 час. при 50° или 6 час. при температуре кипения ДМФА. По мере протекания реакции реакционная смесь становилась темно-желтой и оставалась такой до конца реакции. Выделяющийся диметиламин улавливали титрованным раствором HCl. После окончания реакции полученный раствор отфильтровывали от непрореагировавшего дигидразида, от фильтрата отгоняли растворитель при 50°/2—3 мм, оставшийся осадок промывали бензолом от остатков диметилформамида и исходного аминобора и сушили в токе азота.

Найдено, %: C 65,15; H 4,88; N 15,34; B 5,71.

(C₂₀H₁₆N₄B₂O₂)_n. Вычислено, %: C 65,62; H 4,41; N 15,31; B 5,91.

Полимер из бис-(диметиламино)фенилбора и дигидразида адициновой кислоты. К суспензии 3 г дигидразида адициновой кислоты в 40 мл ДМФА добавляли при перемешивании 6,07 г бис-(диметиламино)фенилбора. Реакционную смесь выдерживали 20 час. при комнатной температуре, затем 18 час. при 50° или 5 час. при температуре кипения ДМФА.

По мере протекания реакции реакционная смесь становилась прозрачной. Полученный полимер выделяли и очищали также, как и в предыдущем случае.

Найдено, %: B 5,73; N 16,23.

(C₁₈H₂₀N₄B₂O₂)_n. Вычислено, %: B 6,25; N 16,19.

Выводы

Взаимодействием бис-(диметиламино)-фенилбора с дигидразидами адициновой и терефталевой кислот получены и охарактеризованы полимеры, содержащие тетраазадибориновые циклы в цепи.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
3 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Nöth, W. Regnet, Boron — nitrogen chemistry, Washington, Amer. Chem. Soc., 1964, p. 166.
 2. H. Nöth, W. Regnet, Z. Naturforsch., B18, 1138, 1963.
 3. K. Nidenzu, H. Beyer, J. W. Dawson, J. Inorgan. Chem., 1, 738, 1962.
 4. H. E. Zaugg, A. D. Schaefer, Analyt. Chem., 36, 2121, 1964.
 5. W. Borsche, W. Müller, C. A. Bodenstein, Liebigs Ann. Chem., A475, 122, 1929.
 6. E. Davidis, J. praxt. Chem. 54, 81, 1896.
 7. Б. М. Михайлов, П. М. Аронович, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1123.
 8. J. K. Ruff, J. Organ. Chem., 27, 1020, 1962.
 9. И. С. Паниди, Диссертация, 1966.
-