

$I = f(T)$  при охлаждении объясняется медленной скоростью кристаллизации полимера из раствора при использованной скорости изменения температуры.

Таким образом, растворы полипропилена при температурах выше 110° ведут себя как структурно однородные системы, что позволяет использовать эти температурные границы, в частности, для проведения химических реакций в растворе.

Вопрос о том, являются ли такие растворы «молекулярными» или в качестве растворенных единиц выступают неизменяющиеся по температуре ассоциаты макромолекул, требует дополнительного специального исследования.

Авторы считают своим приятным долгом выразить свою благодарность сотрудникам лаборатории растворов химического факультета МГУ М. И. Шахпаронову, Л. В. Ланшиной и С. И. Балашовой.

### Выводы

При изучении интенсивности рассеянного света и степени его деполяризации растворами изотактического полипропилена в декалине и тетраглине показано, что при температуре 105—110° имеет место структурный переход к однородному раствору.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
6 III 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Ф. Бакеев, Диссертация, 1967.
2. А. М. Муса, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., А9, 398, 1967.
3. М. И. Шахпаронов, Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкости, Изд-во Моск. гос. ун-та, 1963.

УДК 541.64:678.86:678-13

## СОВМЕСТНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ В-ТРИФЕНИЛ- И N-ТРИФЕНИЛБОРАЗОЛОВ

*Н. И. Бекасова, В. В. Коршак, Л. Г. Комарова*

Как было установлено нами ранее [1], N-трифенилборазол при нагревании до 400—420° выделяет водород и превращается в полициклический полимер со связями В—В между циклами.

В-Трифенилборазол в этих условиях почти не изменяется и лишь при более высокой температуре, порядка 475°, пиролизуется с выделением бензола и образованием твердого хрупкого вещества, состав и свойства которого не описаны [2]. В одном из патентов [3] сообщается о получении термостойких полимеров при совместном нагревании В-трифенилборазола с различными гексазамещенными боразолами и N-триметилборазолом.

В данной работе показана возможность поликонденсации В-трифенилборазола при 400—420° в присутствии N-трифенилборазола с образованием термостойких полимеров.

При нагревании смеси N-трифенил- и В-трифенилборазолов, взятых в соотношении 1 : 1, при 320° начинается выделение водорода, которое достигает максимума при 370—380° и заканчивается при 420°; реакция приводит к образованию твердого светло-желтого полимера.

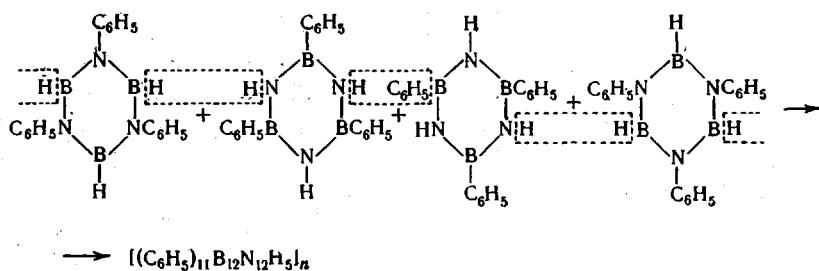
Качественно при помощи хроматографии удалось показать, что в процессе поликонденсации выделяется не только водород, но и бензол.

На основании количества выделившегося  $H_2$  (из 4 молей исходных боразолов выделяется 3 моля  $H_2$ ), данных хроматографии и элементарного анализа можно считать, что полимер имеет следующий состав:

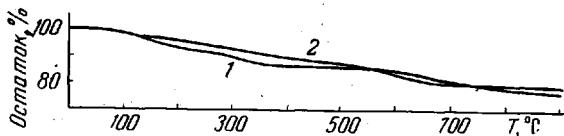


ИК-спектр полимера содержит полосы поглощения, характерные для связей  $B-H$  ( $\sim 2600 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $N-H$  ( $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ ).

По-видимому, в данном случае полимер может образоваться за счет одновременного взаимодействия молекул  $N$ -трифенил- и  $B$ -трифенилборазола друг с другом и между собой с образованием связей  $B-B$  и  $B-N$  по следующей схеме:



Полученный полимер не растворяется в бензole, серном и петролейном эфирах, растворяется в крезоле и диметилсульфоксиде. Он устойчив на воздухе, но гидролизуется водой (в холодной воде за сутки гидролизуется 12%, в кипящей воде за час — 63%), характеристическая вязкость его в крезоле 0,06. Полимер не плавится до 500°.



Потеря в весе при нагревании в аргоне сополимеров:

1 — В-трифенил- и  $N$ -трифенилборазолов; 2 — В-трифенилборазола с 10%  $N$ -трифенилборазола

Образец полимера подвергали термогравиметрическому исследованию в среде аргона; температуру повышали со скоростью 15° в мин. Из термогравиметрической кривой (рисунок, кривая 1) видно, что небольшая потеря веса полимера начинается при  $\sim 100^\circ$ , затем все остается неизменным в интервале 350—600°, после чего происходит дальнейшее уменьшение веса образца, достигающее максимального значения (24%) при 900°.

Полимер хорошо таблетируется при удельном давлении 200  $kG/cm^2$  и 300°.

При нагревании смеси В-трифенил- и  $N$ -трифенилборазолов, взятых в мольном соотношении 9 : 1, до 420° также происходит образование полимера состава:  $[(C_6H_5)_5B_{12}N_{12}H_5]_n$ , сопровождающееся выделением бензола, который качественно определялся хроматографически.

В данном случае, вероятно, образование полимера происходит в основном за счет взаимодействия молекул В-трифенилборазола друг с другом, активность которого, по-видимому, повышается в присутствии  $N$ -трифенилборазола. Этот полимер довольно устойчив на воздухе (за неделю

гидролизуется 2%); в холодной воде за час гидролизуется 85% полимера. ИК-спектр полимера содержит полосы поглощения, характерные для связи N—H ( $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$ ). Полимер нерастворим в обычных органических растворителях и не плавится до 500°.

В аналогичных условиях, как нами было установлено, при отсутствии N-трифенилборазола В-трифенилборазол остается неизменным.

Термогравиметрическое исследование полимера показало, что уменьшение его веса начинается также при  $\sim 100^\circ$  (см. рисунок, кривая 2) и достигает максимального значения (22%) при  $900^\circ$ . Полимер таблетируется при удельном давлении  $200 \text{ кГ/см}^2$  и  $300^\circ$ .

### Экспериментальная часть

N-Трифенилборазол получен описанным методом [4], т. пл.  $159\text{--}161^\circ$ ; по литературным данным т. пл.  $160\text{--}161^\circ$  [4].

B-Трифенилборазол синтезирован из фенилборидхлорида и аммиака [5]; т. пл.  $180\text{--}181^\circ$ ; по литературным данным т. пл.  $182^\circ$  [5].

Поликонденсация N-трифенил- и B-трифенилборазолов. В конденсационную пробирку, предварительно продутую аргоном, помещали по 1 г исходных боразолов. Затем пробирку вторично продували аргоном, соединяли с газометром и постепенно в течение 28–30 час. нагревали в блоке до  $420^\circ$  до образования твердого прозрачного полимера. При этом выделялось  $\sim 130 \text{ см}^3$  водорода. Полученный полимер промывали кипящим бензолом для удаления непрореагировавших исходных веществ; выход полимера 90% от теоретич.

Найдено, %: C 67,11; 66,90; H 5,07, 5,18; B 11,74, 11,23;  
N 13,84, 13,67.

$(C_{60}H_{60}B_{12}N_{12})_n$ . Вычислено, %: C 68,87; H 5,25; B 11,28; N 14,60.

В тех опытах, когда водород не улавливали, поликонденсацию проводили в стеклянной запаянной ампуле, из которой предварительно был удален воздух попеременным вакуумированием и заполнением аргоном.

В одном из опытов полимер сразу же после вскрытия ампулы промывали эфиrom, в котором при помощи хроматографов «Хром-2» и GCHF-18 был обнаружен бензол.

Поликонденсация B-трифенилборазола с 10% N-трифенилборазола. 1,8 г B-трифенилборазола и 0,2 г N-трифенилборазола помещали в стеклянную ампулу, которая после удаления воздуха попеременным вакуумированием и заполнением аргоном была запаяна. Ампулу нагревали в блоке при постепенном повышении температуры (в течение 28–30 час.) до  $420^\circ$ . После охлаждения ампулу вскрывали. Полученное вещество промывали кипящим бензолом для удаления непрореагировавших исходных веществ; выход 75% от теоретич.

Найдено, %: B 18,82; 18,56; N 24,24; 24,45.

$(C_{60}H_{60}B_{12}N_{12}H_5)_n$ . Вычислено, %: B 18,85; N 24,41

Углерод не удается определить из-за очень плохой сгораемости полимера. Бор был определен спектрофотометрическим методом.

В одном из опытов полимер после вскрытия ампулы промывали эфиrom, в котором при помощи хроматографов «Хром-2» и GCHF-18 был обнаружен бензол.

### Выводы

1. Совместной поликонденсацией B-трифенил- и N-трифенилборазолов был получен и охарактеризован циклический полиборазолилен.

2. Показана возможность получения полимера из B-трифенилборазола в присутствии небольших количеств N-трифенилборазола.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
6 III 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Изв. АН СССР, сер. химич., 1964, 12.
2. H. C. Newsom, W. D. English, A. L. McCloskey, W. G. Woods, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4132, 1961.
3. Пат. США 3166520, 1965; РЖХим, 1966, 8C276П.
4. G. H. Smalley, S. F. Stafiej, J. Amer. Chem. Soc., 81, 528, 1959.
5. Б. М. Михайлов, Г. В. Кострома, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1125.