

3. Обнаружено, что природа растворителя оказывает влияние на морфологию надмолекулярных структур, их размер и степень упорядоченности.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
22 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Зубов, М. Р. Киселев, Л. А. Сухарева, Докл. АН СССР, 176, 336, 1967.
2. П. И. Зубов, Л. А. Лепилкина, Вестник АН СССР, 1962, № 2, 39.
3. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Инженерно-физический ж., 9, 211, 1965.
4. М. Р. Киселев, Э. И. Евло, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 9, 201, 1966.
5. М. Р. Киселев, Диссертация, 1967.
6. П. И. Сухарева, В. А. Воронков, Л. А. Зубов, Высокомолек. соед., 8, 1857, 1966.

УДК 678.86

ПОЛИМЕР, СОДЕРЖАЩИЙ БОРАЗОЦИНОВЫЙ ЦИКЛ

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

В литературе [1, 2] имеется подробное описание синтеза и свойств тетрамерного тетра-В-хлортетра-N-трет.бутилборазоцина, обладающего по сравнению с В-трихлорборазолами необычной гидролитической устойчивостью, которая объясняется пространственными затруднениями, создаваемыми третичными бутильными радикалами большого объема. Известно также [1, 2], что боразоцин, несмотря на большую инертность, способен частично замещать атомы хлора при действии на него метиламина в жестких условиях.

В данной статье сообщается о поликонденсации боразоцина с гексаметилендиамином (ГМДА) в растворе в толуоле, *n*-ксилоле и тетрагидрофурилине. Во всех трех растворителях образующийся полимер выпадает в осадок вместе с солянокислым ГМДА, который удаляется из полимера длительным нагреванием при 200°/1 мм.

Полимер представляет собой белый порошок, очень быстро гидролизующийся на воздухе, растворимый в диметилсульфоксида и трикрезоле, имеющий температуру плавления около 300° (с разложением). Приведенная вязкость его в крезоле 0,19—0,23. Попытки определить молекулярный вес полимера криоскопическим методом в диметилсульфоксида оказались неудачными, так как не было никакой разницы между температурой замерзания раствора и растворителя даже при навеске полимера 0,8 г в 20 мл растворителя.

Выход полимера зависит от температуры и продолжительности реакции (см. таблицу). С повышением температуры реакции значительно увеличивается выход полимера.

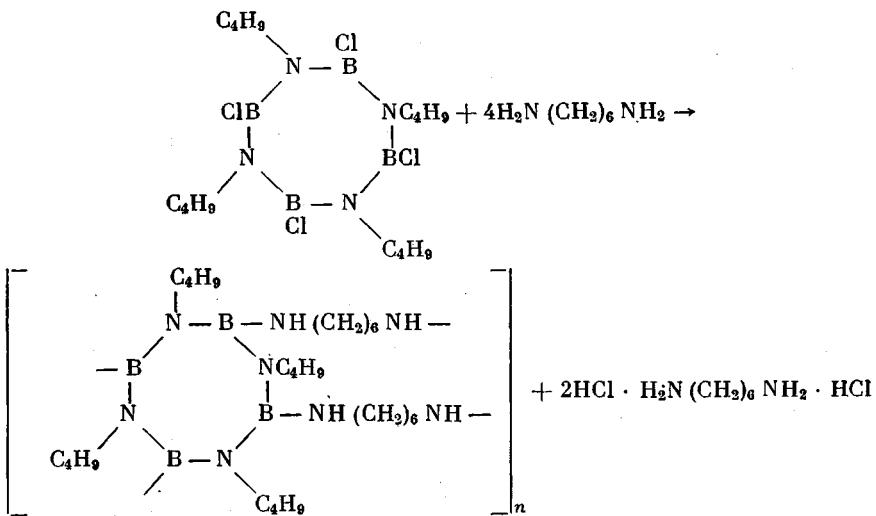
Полимер содержит очень небольшое количество хлора (~ 1%).

На основании этого можно предположить, что все атомы хлора боразоцина взаимодействуют с ГМДА и что полимер образуется по следующей

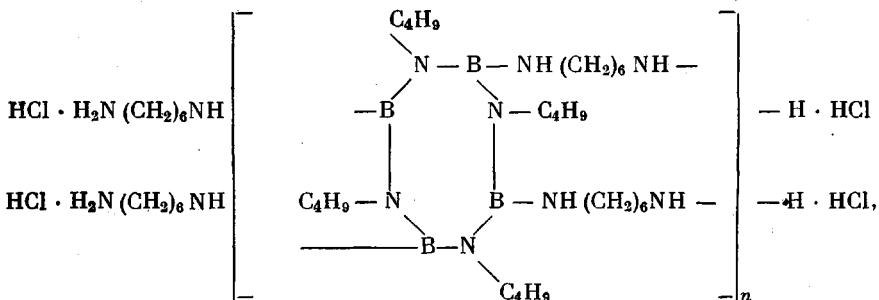
Влияние температуры и времени
реакции на выход полимера

Температура реакции	Длительность нагревания, часы	Выход полимера, %
Кипящий толуол	14	—
То же	18	17
Кипящий ксилол	4	13
	7	55
160° (тетралин)	4	64

схеме:



Возможно, в начале реакции в основном получаются соединения строения:



которые при длительном нагревании при 200° выделяют солянокислый ГМДА и превращаются в полимер.

Данные элементарного анализа подтверждают приведенное выше строение полимера. В ИК-спектре полимера отчетливо видна полоса поглощения в области 940 см^{-1} , соответствующая ковалентной связи $\text{B}-\text{N}$, и полоса поглощения связи $\text{N}-\text{H}$ ($\sim 3400 \text{ см}^{-1}$), которые отсутствуют в ИК-спектре исходного боразоцина.

В полимере исчезает полоса поглощения, характерная для связи $\text{B}-\text{Cl}$ (1030 см^{-1}). Полосы поглощения, соответствующие колебаниям циклической связи $\text{B}-\text{N}$ (1362 см^{-1}) как в полимере, так и в самом боразоцине, к сожалению, перекрываются более сильными полосами группы *трет*- C_4H_9 .

Из литературных данных известно [3—5], что полимеры, в которых атом бора связан с тремя атомами азота (с двумя в цикле и одним вне цикла), чрезвычайно чувствительны к действию влаги, причем гидролиз обычно начинается с внециклической связи $\text{B}-\text{N}$ и заканчивается разрывом цикла.

Полученный полимер также очень легко гидролизуется влагой воздуха.

По-видимому, в данном случае группы *трет*- C_4H_9 большого объема у атомов азота пространственно не препятствуют гидролизу внециклической связи $\text{B}-\text{N}$.

Гидролиз сопровождается разрывом боразоцинового цикла, так как в продуктах гидролиза была количественно оттитрована борная кислота.

При проведении поликонденсации боразоцина и ГМДА в расплаве нам не удалось выделить полимер в достаточно чистом виде, так как он находится в смеси с непрореагировавшим тетрамером, ГМДА и солянокислым ГМДА.

Экспериментальная часть

Тетрамерный боразоцин был синтезирован из третичного бутиламина и хлористого бора по описанному методу [2], т. пл. 198–200°, выход 50–51% от теоретич. По литературным данным [2] т. пл. 196–200°, выход 72,5%.

Поликонденсация боразоцина с ГМДА в *n*-ксилоле. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и зводом для аргона, помещали 30 мл *n*-ксилола, 1,7 г боразоцина и 1,7 г ГМДА. Смесь нагревали при температуре кипения *n*-ксилола в течение 6–7 час., после чего выпавший осадок отфильтровывали в токе аргона и сушили; вес осадка 2,33 г. Сухой осадок нагревали при 200°/1 мм в течение 16–18 час. до полного удаления солянокислого ГМДА (до постоянного веса). Солянокислый ГМДА идентифицировали по температуре плавления (247–250°) и элементарному составу. Вес осадка после вакуумирования 0,11 г. Выход 55% от теоретич., т. пл. 250–300° (с разложением).

Найдено, %: В 8,65; N 19,08. C₂₈H₆₄N₈B₄. Вычислено, %: В 7,78; N 20,15.

Поликонденсацию боразоцина с ГМДА в толуоле проводили так же, как в ксилоле, при температуре кипения толуола в течение 18 час.; выход 17% от теоретич.

Найдено, %: В 8,25. C₂₈H₆₄N₈B₄. Вычислено, %: В 7,78.

Поликонденсацию боразоцина с ГМДА в тетралине проводили аналогично поликонденсации в *n*-ксилоле, при 160° в течение 4 час. Образующийся осадок отфильтровывали в токе аргона и экстрагировали в приборе Сокслета бензолом для удаления следов тетралина, после чего полученный осадок сушили и вакуумировали при 200°/1 мм до полного удаления солянокислого диамина; выход 64% от теоретич.

Выводы

Взаимодействием тетра-В-хлор-N-тетрабутилборазоцина с гексаметилендиамином при 110–160° получен легко гидролизующийся полимер, который размягчается около 300° (с разложением).

Институт элементоорганических соединений АН СССР Поступила в редакцию 24 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. H. S. Turner, K. G. Warne, Proc. Chem. Soc., 1962, 69.
2. H. S. Turner, K. G. Warne, J. Chem. Soc., 1965, 6421.
3. K. Niedenzu, G. W. Dauson, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3561, 1959.
4. M. F. Lappert, Proc. Chem. Soc., 1959, 59.
5. M. F. Lappert, M. Majumdar, Proc. Chem. Soc., 1961, 425.

УДК 541.64:678.742

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ ДВУХСЛОЙНЫХ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ВОЛОКОН И ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И КАРБИНА

*A. B. Власов, Ю. П. Кудрявцев, Л. И. Малахова,
A. M. Сладков, Б. Л. Цетлин, М. В. Шаблыгин*

Ранее было показано, что при радиационной полимеризации винилиденхлорида из газовой фазы на вытянутых полиолефиновых волокнах или пленках формируется наружный слой привитого полимера, также ориентированный вдоль оси вытяжки исходных образцов [1].

В настоящей работе привитые материалы такого рода были обработаны амидом натрия в жидкому амиаке при –30°. Известно [2], что такая обработка приводит к глубокому дегидрохлорированию поливинилиденхло-