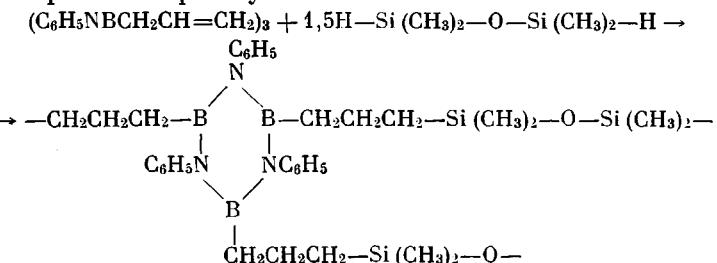


**МИГРАЦИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ТРИФЕНИЛ-В-
ТРИАЛЛИЛБОРАЗОЛА
С ДИГИДРИДТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСАНОМ**

B. A. Замятин, B. B. Коршак, K. P. Гриневич

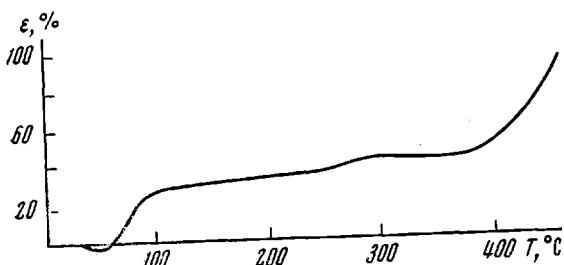
Зейферт и Такамизава [1] изучили миграционную сополимеризацию В-тривинил-N-трифенилборазола с соединениями, содержащими SiH-группы. Они установили, что сильильная группа присоединяется к концевому атому винильного радикала. Были получены также полимеры линейного строения, для синтеза которых использованы В-дивинилборазолы [2].

Мы исследовали присоединение дигидридтетраметилдисилоксана к N-трифенил-В-триаллилборазолу.



При осуществлении этой реакции в присутствии платинохлористоводородной кислоты и указанном на схеме соотношении компонентов

было получено твердое полимерное вещество, нерастворимое в органических растворителях и не изменяющееся при длительном хранении на воздухе. Выход полимера и элементарный состав его не совпадали с приведенной на схеме структурой и соответствовали присоединению компонентов в отношении 1:1, однако, принимая во внимание его нерастворимость и неплавкость (рисунок), неправильно было бы приписать ему линейное



Термомеханическая кривая сополимера дигидридтетраметилдисилоксана с N-трифенил-В-триаллилборазолом

строительство. Возможно, первоначально образовавшийся полимер в довольно жестких условиях синтеза (нагревание до 280°) образовал поперечные спивки в результате полимеризации двойных связей. Это предположение согласуется с отсутствием в ИК-спектре полимера полос поглощения, соответствующих двойной связи.

В другом опыте, проведенном при соотношении исходных мономеров 1:1, условия реакции были смягчены. Реакцию провели в растворе в толуоле при кипячении и после удаления растворителя при нагревании до 200°. Была получена вязкая бесцветная жидкость, растворимая в эфире и бензоле и имеющая молекулярный вес 1030. Элементарный состав этого вещества близок к расчетному для продукта присоединения дигидридтетраметилдисилоксана к двум молекулам боразола.

В ИК-спектре его имеются характеристические частоты концевой двойной связи 3075, 1630, 1000 и 905 cm^{-1} [3], в то же время отсутствует поглощение в области 2140 cm^{-1} , соответствующее валентному колебанию связи Si—H. Повторным нагреванием этой жидкости с избытком дигидриддисил-

оксана был получен каучукоподобный полимер, элементарный состав которого соответствовал присоединению исходных веществ в отношении 2 : 3. Полимер не чувствителен к действию влаги воздуха, но не отличается высокой термостойкостью — при нагревании до 270° полимер не изменяется, выше этой температуры выделяет жидкие продукты и твердеет. При 380° потеря в весе составила 12 %.

Проведенные опыты показали, что сополимеризация N-трифенил-В-триаллилборазола с дигидридтетраметилдисилоксаном достигает большой завершенности при избытке последнего.

Как известно, гидросилилирование ненасыщенных соединений хорошо изучено и широко применяется в синтезе кремнийорганических мономеров и полимеров. Механизм этой реакции в присутствии платинохлористоводородной кислоты считается ионным [4], при этом атом кремния присоединяется к концевому атому углерода винильной группы [5]. Исходя из этого, мы предполагаем нормальное строение углеводородных звеньев в спивающихся боразольные цепях.

Экспериментальная часть

Исходные мономеры. N-Трифенил-В-триаллилборазол был получен магнийорганическим синтезом из N-трифенил-В-трихлорборазола по [6]; т. пл. 97—98° (по литературным данным т. пл. 98—99°). Дигидридтетраметилдисилоксан имел т. кип. 70,5—71,5°/722 мм, n_D^{20} 1,3697 (по литературным данным т. кип. 70,5—71°/731 мм, n_D^{20} 1,3669 [7] и т. кип. 70—71°, n_D^{20} 1,3700 [8]).

Миграционная сополимеризация N-трифенил-В-триаллилборазола с дигидридтетраметилдисилоксаном. Сополимеризация в мольном отношении 2 : 3. 1,43 г боразола, 0,67 г силоксана с одной каплей 0,1 M раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в изобутиловом спирте нагревали в запаянной ампуле при постепенном повышении температуры от 20 до 280° в течение 18 час. Полученное твердое вещество обрабатывали два раза эфиrom при кипячении и нагревали в вакууме при 200—280°/3 мм в течение 2 час. Вес вещества 1,56 г, выход 74,7 %. В пересчете на присоединение в соотношении 1 : 1 выход составил 83,0 %. Продукт — твердое нерастворимое вещество, нерастворимое в бензole, эфире и тетрагидрофуране.

Найдено, %: C 64,92; H 8,30; B 5,71; N 7,72; Si 10,05, $C_{31}H_{45}B_3N_3 \cdot Si_2O$. Вычислено, %: C 65,97; H 8,03; B 5,75; N 7,45; Si 9,96.

Навеска вещества после пребывания на воздухе в течение 1 месяца уменьшилась в весе на 1,1 %.

Сополимеризация в мольном отношении 1 : 1. 3,2 г N-трифенил-В-триаллилборазола, 1,0 дигидридтетраметилдисилоксана, 40 мм толуола и 2 капли катализатора кипятили с обратным холодильником 20 час., и после удаления растворителя оставшуюся жидкость нагревали 6 час. при 200°. Вещество вакуумировано при 3 мм. Получена вязкая жидкость в количестве 3,45 г (82,1 %).

Найдено, %: C 71,76; H 7,42; B 7,50; N 8,76; Si 4,78. $C_{58}H_{74}B_6N_6Si_2O$. Вычислено, %: C 70,20; H 7,52; B 6,54; N 8,48; Si 5,66.

Вещество растворимо в бензole, диоксане, спирте, диметилформамиде. Молекулярный вес, определенный криоскопически в бензole, 1039 (вычислено 992).

Сополимеризация олигомера, полученного в опыте 2 с избытком дигидридтетраметилдисилоксана. 1,33 г олигомера, 0,72 г (избыток 100 %) дисилоксана, 15 мм толуола и 1 каплю 0,1 M раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в изобутиловом спирте нагревали с обратным холодильником при 95° 8 час. и при 100—140° 1 час. Летучие продукты отогнаны в вакууме при 100°. Получено каучукоподобное вещество в количестве 1,60 г (94 %). После удаления низших фракций обработкой при кипении эфиrom и бензолом остаток имел вес 1,19 г (70 %).

Найдено, %: C 62,85; H 8,48; B 4,41; N 6,38; Si 16,05. $C_{33}H_{51}B_3N_3Si_3O_{1,5}$. Вычислено, %: C 62,85; H 8,17; B 5,15; N 6,67; Si 13,36.

После пребывания навески полимера на воздухе в течение 12 дней вес ее увеличился на 2 %, в дальнейшем изменений веса не наблюдалось.

Выводы

1. Исследована реакция миграционного присоединения дигидридтетраметилдисилоксана к N-трифенил-В-триаллилборазолу при мольном отношении 1 : 1 и 2 : 3.

2. Показана возможность синтеза полиборазолов с силоксановыми связывающими звеньями, устойчивых на воздухе и при нагревании до 270°.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Seyfert, M. Takamisawa, Inorgan. Chem., 2, 731, 1963.
2. J. B. Atkinson, Chem. and Ind., 1969, 398.
3. Б. М. Михайлов, А. Я. Безменов, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 931.
4. В. А. Пономаренко, В. Г. Черкаев, Н. А. Задорожный, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 1610.
5. З. В. Белякова, М. Г. Померанцева, С. А. Голубцов, Труды совещания по кремнийорганическим соединениям, Москва, 1967, вып. 4, стр. 19.
6. S. J. Groszos, S. F. Stafiej, Пат. США 2954361, 1961; РЖХим., 1963, 7T41П.
7. J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Vargus, J. Amer. Chem. Soc., 79, 974, 1957.
8. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. М. Вдовин, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Докл. АН СССР, 128, 960, 1959.

УДК 541(64+128)

ВЛИЯНИЕ ТИПА КАТАЛИЗАТОРА НА ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ОТВЕРЖДЕНИЯ И ПРОЧНОСТЬ ФУРИЛОВОГО ПОЛИМЕРА

В. А. Воробьев, Г. Ф. Слипченко

Для отверждения фуриловых олигомеров применяют кислые катализаторы, причем в различных работах — разные. В одних случаях — это солянокислый анилин и контакт Петрова [1], *n*-толуолсульфокислота [2], *n*-хлорбензолсульфокислота [3], в других — *n*-фенилуретилансульфохлорид [4, 5] и окисное сернокислое железо [5], в третьих — предпочтение отдают азотнокислой мочевине [6]. Обоснование выбора типа катализатора ограничивается в основном технологическими требованиями [5, 7]. Концентрацию катализатора в каждом конкретном случае находят экспериментально, исходя из активности катализатора и необходимой скорости отверждения в данных условиях [3, 5, 7]. При этом отмечают, что активность сульфокислот и сульфохлоридов находится в зависимости от их молекулярного веса [5], а скорость отверждения солями, в частности *n*-толуолсульфохлоридом, обусловливается продолжительностью гидролиза соли в олигомере [8]; в общем виде скорость отверждения олигомера связывают с рН раствора катализатора.

Так как отверждение фурилового олигомера является экзотермическим процессом, в данной работе была сделана попытка определить влияние катализатора на величину теплового эффекта реакции отверждения и установить зависимость между типом катализатора, тепловым эффектом и прочностью отверженного полимера.

В качестве объекта исследований был взят фуриловый олигомер, полученный аутополиконденсацией фурилового спирта в присутствии малеинового ангидрида (промышленной марки ФЛ-2) [1], имеющий средний молекулярный вес по Раству 600 и содержание сухого вещества 62%. Катализаторы отверждения: *n*-хлорбензолсульфокислота (в виде 60%-ного раствора в ацетоне), контакт Петрова, *n*-толуолсульфохлорид и *n*-фенилуретилансульфохлорид, а также солянокислый анилин и азотная мочевина.

Термографическое исследование процесса отверждения олигомера проводили с помощью потенциометра ЭПП-09. Чтобы иметь возможность измерить температуру реакции при небольшом объеме реакционной массы, отверждение проводили при 60°. Для этого смесь, состоящую из 20 г олигомера и катализатора, помещали в пробирку в сушильный шкаф. Для регистрации тепловых эффектов использовали хромель-копелевые термопары. В олигомер вводили оптимальное количество катализатора, соответствующее максимальной прочности полимера (рис. 1). Для определения прочности готовили с соответствующим количеством катализатора образцы размерами 30 × 30 × 30 и 30 × 10 × 10 мм, которые выдерживали при нормальной температуре в течение 28 суток, а затем испытывали на сжатие и изгиб.

Как видно из представленных на рис. 2 термографических характеристик реакции отверждения фурилового олигомера, величина экзотермического эффекта отверждения олигомера в сильной степени зависит от типа