

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том I

№ 3

1959

О ПОЛИМЕРЕ НА ОСНОВЕ БИЦИКЛО-[2,2,1]-ГЕНТАДИЕНА

В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Л. А. Дудник

В настоящее время проблема получения термостойких полимеров — одна из важнейших задач современной полимерной химии. Обычно для получения материалов, способных выдерживать температуры порядка 400—500 и даже 600°, используют металлоорганические полимеры, кремний-органические соединения и фторосодержащие полимеры. Однако чистых полимерных углеводородов, обладающих достаточной термостойкостью, известно очень мало. Среди них известны полифенильные соединения, поли-*n*-ксилилен, полиинденовые смолы и некоторые другие. В последнее время в литературе появились указания на возможность полимеризации представителя нового класса мономеров — углеводородов бициклического ряда, а именно: бициклогептена или норкамфена [1, 2]. В патенте [1] указывается, что полибициклогептен не плавится вплоть до температуры химического разложения (300°).

Представляло интерес изучить возможность полимеризации диенового углеводорода бициклического ряда (бицикло-[2,2,1]-гептадиена) и изучить свойства его полимера, в особенности с точки зрения его термостойкости, так как в силу большого внутримолекулярного взаимодействия и жесткости структуры полимер бициклогептадиена, по-видимому, должен обладать достаточной термостабильностью.

Бицикло-[2,2,1]-гептадиен, получаемый реакцией диенового синтеза из циклопентадиена и ацетилена [3], полимеризуется при применении в качестве инициаторов полимеризации инициаторов радикального типа — перекиси бензоила, гидроперекиси кумола, динитрила азоизомасляной кислоты, при облучении ультрафиолетовыми и рентгеновскими лучами, а также с использованием в качестве катализатора раствора $TiCl_4$ в дихлорэтане. Все опыты по полимеризации проводили с предварительным вымораживанием и вакуумированием мономера. Процесс полимеризации сопровождается резко выраженным явлением контракции и образованием полимера, не растворимого в собственном мономере. Оптимальные условия полимеризации, по-видимому, следующие: 0,1—0,2% динитрила азоизомасляной кислоты; нагревание в течение 50 час. при постепенном повышении температуры до 200°. Полученный полимер после освобождения от низкомолекулярной части отмыванием в бензole и высушивания представляет собой слегка желтоватый порошок, не растворимый в обычных органических растворителях — гептане, цетане, циклогексане, нафталине, тетралине, декалине и др. Полибициклогептадиен слегка набухает в бензole и в собственном мономере.

Исследование зависимости деформации от температуры, проведенное на динамометрических весах [4], а также на частотном приборе Александрова [5], показало, что вплоть до 350° полимер не размягчается и не обнаруживает никакой деформации, даже при действии на него больших сил, оставаясь в стеклообразном состоянии до температур его химического разложения. С целью изучения термической стойкости полибициклогептадиена была снята кривая изменения веса образца при его нагревании

на воздухе (рис. 1). Измерения производили на регистрирующих термовесах для непрерывного взвешивания. Из рис. 1 следует, что интенсивная окислительная деструкция полимера начинается лишь при температуре порядка 400° и сопровождается выделением газообразных продуктов.

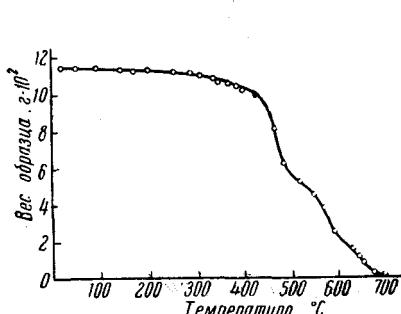


Рис. 1

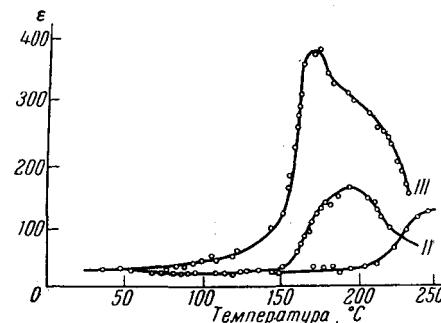


Рис. 2

Рис. 1. Изменение веса полибициклогептадиена при нагревании

Рис. 2. Зависимость деформации от температуры для пластифицированного полибициклогептадиена.

I—17% пластификатора; II—23%; III—29%

Фактически потемнение образца начинается уже при температурах порядка 300° , однако интенсивно этот процесс развивается лишь после 400° .

Так как не удалось определить температуру стеклования (T_g) полибициклогептадиена обычным способом, поскольку она, очевидно, лежит выше температуры его химической стойкости, то пришлось прибегнуть к косвенному методу оценки T_g при помощи введения в полимер пластификатора, снижающего температуру размягчения. Поскольку снижение температуры стеклования полимера при введении неполярного пластификатора пропорционально весовому содержанию пластификатора [6], можно оценить T_g чистого полимера, экстраполировав кривую зависимости T_g образца от содержания пластификатора на нулевое его содержание. На рис. 2 представлены три термомеханические кривые зависимости деформации от температуры для образцов с содержанием пластификатора 17, 23 и 29 % по весу. В качестве пластификатора использовали углеводород дициклопентилбутан, совмещающийся с полимером и имеющий достаточно высокую температуру кипения ($130^{\circ}/10$ мм). Из рис. 2 следует, что T_g для первого образца составляет 230° , для второго 160° , а для третьего $\sim 130^{\circ}$. На рис. 3 изображена зависимость T_g для образцов полибициклогептадиена от содержания пластификатора. Экстраполяция на нулевое содержание пластификатора дает гипотетическую температуру стеклования полимера, лежащую в интервале $360-370^{\circ}$, т. е. вполне соизмеримую с температурой его химического разложения.

Для оценки структуры такого жесткого нерастворимого и неплавяще-гося полимера нами были предприняты попытки подойти к решению этого вопроса, используя рентгеноструктурный метод и инфракрасную спектроскопию. Из данных рентгенографии следовало, что полибициклогептадиен

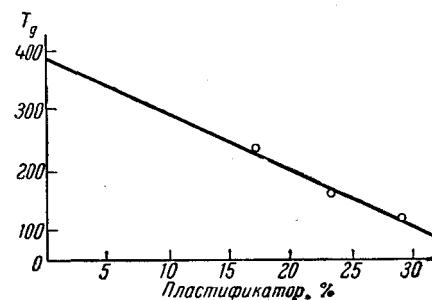


Рис. 3. Зависимость температуры размягчения от содержания пластификатора.

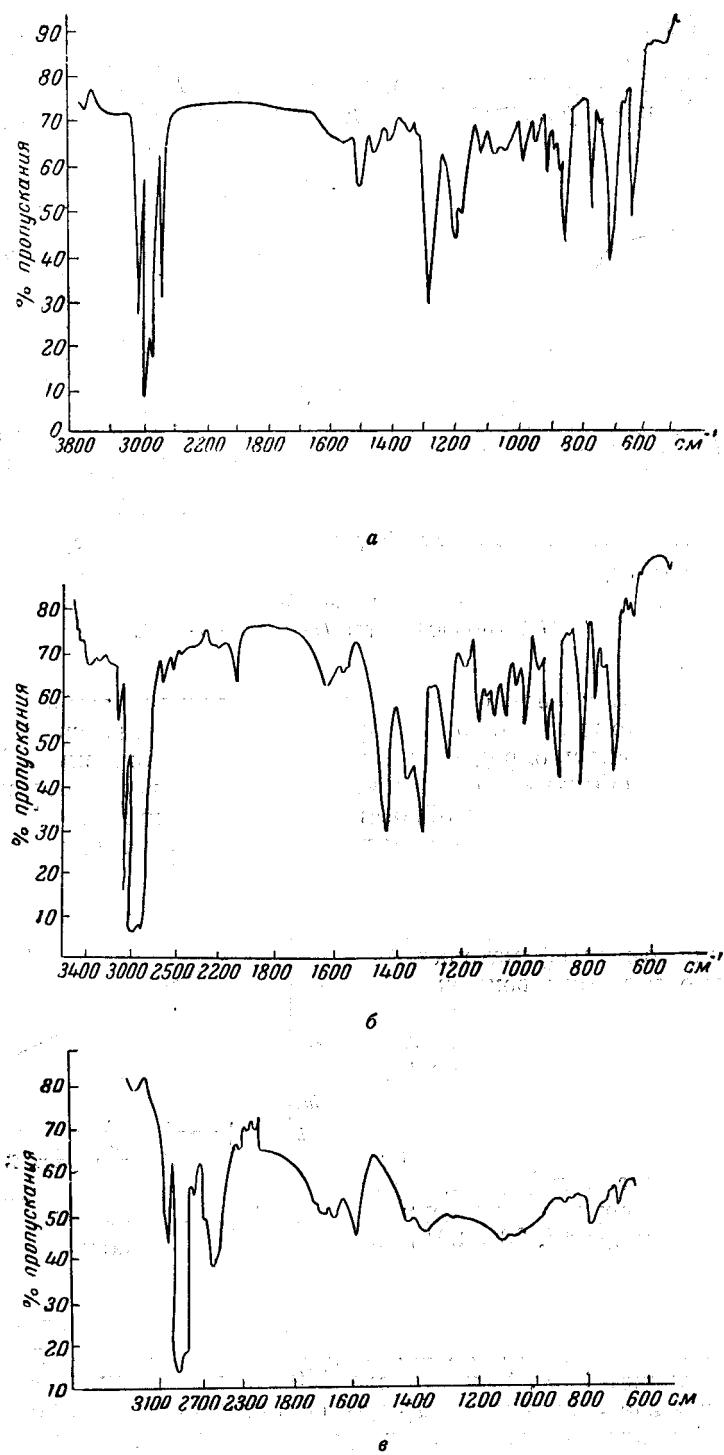


Рис. 4. Инфракрасные спектры поглощения
 а — бицикло-[2.2.1]-гептадиена, б — 5-метилбацикло-[2.2.1]-гептена,
 в — полибицикло-[2.2.1]гептадиена

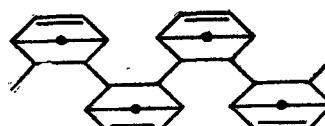
обладает типичной аморфной структурой с отсутствием дальнего порядка в расположении полимерных молекул. Ввиду нерастворимости полимера и его недеформируемости получить ориентированный образец и снять его рентгенограмму не удалось. В связи с этим были получены инфракрасные спектры поглощения полибициклогептадиена, бициклогептадиена и метилбициклогептена. Съемку производили на двухлучевом спектрографе типа ИКС-2 с применением призм из NaCl и LiF . Для съемки твердого полибициклогептадиена образец был приготовлен в виде пасты в вазелиновом масле или в виде дисков, спрессованных из твердых растворов полимера в KCl (концентрация полимера 2%).

ИК-спектры поглощения указанных трех образцов приведены на рис. 4 (a, b, c). Не касаясь трактовки иных полос поглощения, кроме как связанных с двойной углерод-углеродной связью, из рис. 4, a следует, что в спектре мономерного бициклогептадиена имеется интенсивная полоса поглощения при 1542 см^{-1} , относящаяся, согласно литературным данным, к валентному колебанию двойной углерод-углеродной связи, и полоса при 3080 см^{-1} , связанная с валентным колебанием атомов водорода, находящихся у двойной связи [7]. Аналогичные полосы поглощения имеются и у метилбициклогептена (рис. 4, b) при 1614 и 3080 см^{-1} . В этом случае добавилась только полоса при 1376 см^{-1} , относящаяся к колебаниям метильной группы. В спектре полибициклогептадиена имеется также интенсивная полоса поглощения при 1614 см^{-1} , относящаяся к валентному колебанию двойной углерод-углеродной связи, и полоса при 3080 см^{-1} , связанная с колебаниями атомов водорода у двойной связи. Несмотря на то что концентрация полимера в образце при снятии спектра была очень незначительной, интенсивность полос, относящихся к двойной углеродной связи, почти так же велика, как и в метилбициклогептене.

Исходя из полученных данных, можно сделать следующие предположения о структуре полибициклогептадиена. Полибициклогептадиен представляет собой довольно термостойкий полимер с жесткими цепями ввиду чередования циклических структур вдоль цепи. Тот факт, что в полимере ИК-спектроскопией обнаружена достаточная концентрация двойных связей, аналогичных по своему характеру с двойными связями в метилбициклогептене, указывает на вероятность полимеризации бициклогептадиена с раскрытием одной двойной связи и сохранением второй двойной связи.

Следовательно, образование пространственной структуры за счет второй двойной связи представляется маловероятным, а если и имеющим место, то в очень незначительной степени. Также маловероятно образование сетки за счет атомов водорода у третичных углеродных атомов, так как в случае бициклической структуры эти атомы водорода потеряли свою обычную подвижность, находясь в вершинах эндометиленового моста.

Можно предположить, что основная масса полимера состоит из линейных цепей следующего строения:



Вопрос о пространственном расположении звеньев и о направлении эндометиленовых мостиков требует дальнейшего уточнения и исследования. Полибициклогептадиен к тому же состоит, вероятно, из однородно построенных молекул, достаточно плотно упакованных друг с другом, так как плотность полимера довольно велика ($1,138 \text{ г/см}^3$).

Выводы

1. Получен новый полимерный углеводород — полибисикло-[2,2,1]-гептадиен, обладающий высокой термостойкостью и не размягчающийся вплоть до температур его химического разложения ($\sim 350^\circ$).
2. Показано, что при соответствующем подборе пластификатора полибисиклогептадиен способен деформироваться.
3. На основе термомеханических и структурных исследований высказано предположение о возможной структуре полибисиклогептадиена.
4. Настоящий полимер может найти применение при сополимеризации для придания термостойкости целому ряду специальных полимеров.

Авторы пользуются случаем выразить благодарность М. А. Салимову за помощь при снятии ИК-спектров и участие в обсуждении настоящей работы.

Химический факультет МГУ

Поступила в редакцию

6 I 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. A. W. Anderson, N. J. Mergckling, Am. pat. 2721189, 1955.
2. W. L. Truett, D. L. Johnson, J. M. Robinson, Сборник докладов 130-й конференции Амер. хим. общества Нью-Джерси, сент. 1956, стр. 155.
3. А. Ф. Платэ, М. А. Прянишникова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 741.
4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, 23, 530, 1949.
5. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, ЖТФ, 9, 1249, 1939.
6. С. Н. Журков, Труды 2-й Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1945; В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 72, 725, 915, 1950.
7. Л. Беллами. Инфракрасные спектры молекул, Москва, Изд. ин. лит. 1957.

POLYMER ON THE BASIS OF BICYCLO-2,2,1-HEPTADIENE

V. A. Kargin, N. A. Plate, L. A. Doudnik

С у м а г у

A new hydrocarbon polymer — poly-2,2,1-bicycloheptadiene — not softening up to the temperature of chemical destruction (350°) has been obtained by polymerization with the aid of a radical type of initiator. The vitrification temperature of the polymer, determined indirectly lies within the limits of 360 — 370° C. On the basis of thermo-mechanical and structural studies, including infrared spectroscopy, an assumption has been advanced as to the possible structure of the linear chains of the polymer.