

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

**XXI. СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ БИЦИКЛО-[2,2,1]-ГЕНТАДИЕНА-2,5
и 1,2,3,4,7,7-ГЕКСАХЛОРБИЦИКЛО-[2,2,1]-ГЕНТАДИЕНА-2,5**

*Г. С. Колесников, А. П. Супрун, Т. А. Соболева,
А. Ф. Платэ, Г. Л. Слонимский, М. А. Прянишинкова,
Г. А. Тарасова*

В последнее время в литературе появились сведения о получении полимеров углеводородов бициклического ряда: бицикло-[2,2,1]-гептена-2 и бицикло-[2,2,1]-гептадиена-2,5, обладающих высокой термостойкостью [1—3], что представляет несомненный интерес в связи с большим значением, которое придается термостойким полимерам. Каргин с сотрудниками [3] получили полимеры бициклогентадиена в присутствии перекиси бензоила, гидроперекиси кумола, динитрила азоизомасляной кислоты, $TiCl_4$, а также при облучении ультрафиолетовыми и рентгеновскими лучами.

Мы попытались провести полимеризацию бициклогентадиена и гексахлорбициклогентадиена в растворе в присутствии BF_3 , а также полимеризацию гексахлорбициклогентадиена в присутствии перекиси бензоила, перекиси *трет*-бутила, динитрила азоизомасляной кислоты, три-*n*-пропилбора и $TiCl_4$.

Было найдено, что гексахлорбициклогентадиен [4] ни в одном случае полимеров не образует. Бициклогентадиен [5] в присутствии BF_3 (2 мол. %) в хлористом метилене (температура — 70°, 4 часа) полимеризуется с выходом 75 %. Полученный полимер частично растворяется в стироле и по своим свойствам не отличается от полибциклогентадиена, описанного ранее [3].

Представляло интерес изучить совместную полимеризацию бициклогентадиена с гексахлорбициклогентадиеном, а также с другими мономерами (стиролом, винилацетатом, метилметакрилатом), с целью выяснения влияния состава сополимеров на растворимость и термомеханические свойства.

Известно, что сополимеры с широким диапазоном свойств получены полимеризацией различных соотношений этилена и бицикло-[2,2,1]-гептена-2 или его гомологов в присутствии смеси $TiCl_4$ и литийалюминийалкила [6]. Сополимеры с высоким содержанием этилена имеют температуры плавления ниже 100°, а температуры плавления сополимеров с большим содержанием бициклического соединения лежат выше 300°.

Результаты исследования

Нами были синтезированы сополимеры из эквимолекулярных количеств бициклогентадиена и гексахлорбициклогентадиена в растворе в присутствии BF_3 (2 мол. %) и в блоке в присутствии перекиси бензоила и три-*n*-пропилбора (0,5 мол. %). Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Сополимеры бициклогептадиена и гексахлорбициклогептадиена

Условия процесса	Состав сополимера, мол. %		Характеристика сополимера
	бициклогептадиена	гексахлорбициклогептадиена	
В растворе, BF_3 , — 70°, 4 часа	99,5	0,5	Белый аморфный порошок, частично растворимый в стироле
В блоке, перекись бензоила, 20—160°, 30 час.	98,8	1,2	Белый порошок, растворимый в дихлорэтане, стироле, толуоле
В растворе, BF_3 , — 40°, 4 часа	95,7	4,3	Светло-коричневый порошок, растворимый в дихлорэтане, стироле, толуоле
В блоке, три- <i>n</i> -пропилбор, 70—110°, 20 час.	70,5	29,5	То же

На рис. 1, *a* и *б* изображены термомеханические кривые сополимеров бициклогептадиена и гексахлорбициклогептадиена. По данным рентгенографических исследований, полученные сополимеры являются аморфными.

Как следует из табл. 1, введение небольшого количества звеньев гексахлорбициклогептадиена (1,2 мол. %) в сополимер позволяет получить растворимый полимер, однако термостойкость полимера бициклогептадиена снижается (см. рис. 1, *a* и *б*)

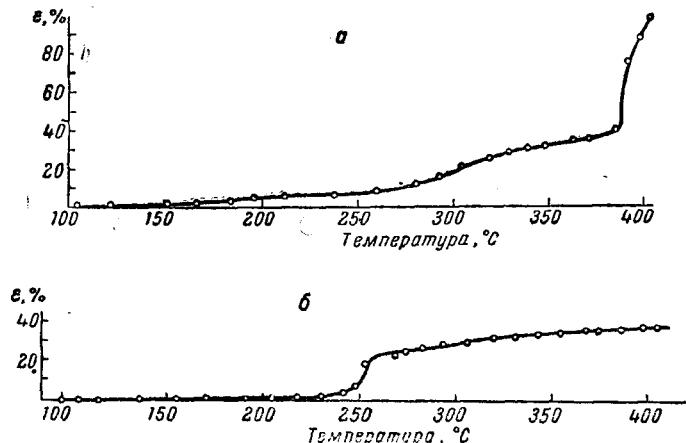


Рис. 1. Термомеханические свойства сополимеров бициклогептадиена (I) с гексахлорбициклогептадиеном (II)

a — 99,5 мол. % I и 0,5 мол. % II; *б* — 70,5 мол. % I и 29,5 мол. % II

Были получены также сополимеры из эквимолекулярных количеств бициклогептадиена со стиролом (табл. 2)

Сополимер с содержанием стирольных звеньев, равным 21,8 мол. % (рис. 2, *a*), нерастворим в органических растворителях и обладает сравнительно высокой температурой стеклования ($\sim 160^\circ$); дальнейшее повышение содержания остатков стирола в сополимере до 30,4 мол. % и выше приводит к образованию растворимых сополимеров. Однако по термомеханическим свойствам эти сополимеры практически не отличаются от полистирола.

Таблица 2

Сополимеры бициклогептадиена и стирола

Условия процесса	Выход сополимера, вес. %	Состав сополимера, мол. %		Характеристика сополимера
		бициклогептадиена	стирола	
В растворе, BF_3 , -70° , 4 часа	76,3	78,2	21,8	Белый порошок, нерастворимый в органических растворителях
В блоке, перекись <i>трет</i> -бутила, $60-120^\circ$, 40 час.	45,5	69,6	30,4	Белый порошок, растворимый в дихлорэтане
В блоке, три- <i>n</i> -пропил-бор, $70-110^\circ$, 20 час.	45,0	48,7	51,3	То же
В блоке, перекись бензоила, $60-100^\circ$, 73 час.	45,0	50,0	50,0	» »

Проведение совместной полимеризации эквимолекулярных количеств бициклогептадиена и метилметакрилата в блоке в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты, перекиси бензоила и перекиси *трет*-бутила показало, что метилметакрилат обладает гораздо большей относительной активностью, чем бициклогептадиен. Полученные сополимеры содержат всего лишь $\sim 1\%$ звеньев бициклогептадиена, что, по-видимому, недостаточно для повышения термостойкости полиметилметакрилата.

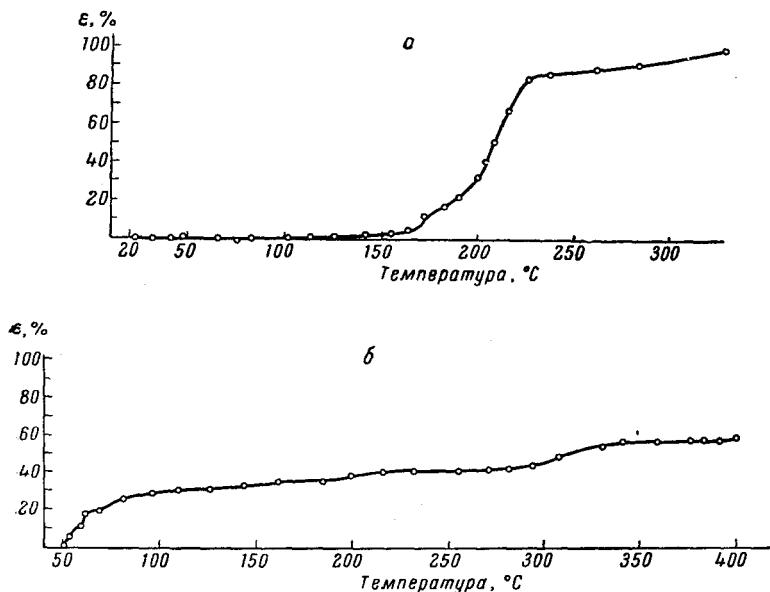


Рис. 2. Термомеханические свойства сополимера: *a* — бициклогептадиена (78,2 мол. %) и стирола (21,8 мол. %); *b* — бициклогептадиена (89,8 мол. %) и винилацетата (10,2 мол. %)

На рис. 2, *b* приведена термомеханическая кривая сополимера бициклогептадиена (89,8 мол. %) и винилацетата (10,2 % мол. %), полученного полимеризацией в блоке в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты при $60-80^\circ$ в течение 20 час.; сополимер нерастворим в обычных органических растворителях.

Как указывалось выше, гексахлорбициклогептадиен в исследованных нами условиях не образует полимеров, но он вступает в сополимеризацию с бициклогептадиеном и стиролом. Сополимеры гексахлорбициклогептадиена со стиролом, содержащие от 1,4 до 11 мол. % гексахлорбициклогептадиена, образуются в блоке при использовании таких инициаторов полимеризации, как перекись бензоила и динитрил азоизомасляной кислоты, а также в присутствии BF_3 в хлористом метилене. Полученные сополимеры растворяются в дихлорэтане и по своим термомеханическим свойствам мало отличаются от полистирола.

Обсуждение результатов

Как видно из табл. 1 и термомеханических кривых (рис. 1, а и б), введение в состав макромолекулы бициклогептадиена второго компонента (гексахлорбициклогептадиена) приводит к быстрому понижению температуры стеклования и резкому повышению растворимости. Следует подчеркнуть, что введение даже малых количеств второго компонента вызывает уже заметные изменения свойств полимера. Поэтому не удивительно, что введение значительных количеств второго компонента приводит к тому, что температура стеклования соответствующих сополимеров становится близкой к температуре стеклования гомополимеров (т. е. полистирола и поливинилацетата). Аналогичные изменения термомеханических свойств и растворимости наблюдались и в случае сополимеризации с метилметакрилатом.

Таким образом, высказанное в [3] предположение о возможности получения термостабильных полимеров путем сополимеризации бициклогептадиена с другими мономерами в случае исследованных нами мономеров не оправдывается для сополимеров, содержащих сколько-нибудь значительные количества второго компонента. Однако возможно, что сополимеры, содержащие малые количества второго компонента (ниже 1%), окажутся более теплостойкими, но, как следует из наших данных, их растворимость должна быть очень низкой.

Переходя к рассмотрению отдельных полученных сополимеров, следует прежде всего отметить сополимеры бициклогептадиена с гексахлорбициклогептадиеном (рис. 1, а и б) и бициклогептадиена со стиролом (рис. 2, а), обладающих довольно высокой температурой стеклования. Интересно, что сополимер бициклогептадиена с гексахлорбициклогептадиеном (соотношение 70,5 и 29,5 мол. %) обладает хорошей растворимостью в дихлорэтане и толуоле, а также высокоэластичностью при повышенных температурах (от 250 до 350°). Кроме того, как видно из рис. 2 б, сополимер бициклогептадиена с винилацетатом также обладает протяженной областью повышенных температур, в которой он высокоэластичен (от 60 до 350°).

Выводы

- Синтезированы новые сополимеры бицикло-[2,2,1]-гептадиена-2,5 с 1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-[2,2,1]-гептадиеном-2,5, стиролом и винилацетатом.

- Показано, что введение в состав макромолекулы полибициклогептадиена даже небольших количеств гексахлорбициклогептадиена приводит к появлению растворимости и понижению температуры стеклования.

- Исследование полученных сополимеров показало, что некоторые из них обладают эластичностью при повышенных температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. W. Anderson, N. G. Merkling, Амер. пат. 2721189, 1955; РЖХим., 1956, № 18, 59701.
2. E. J. du Pont de Nemours and Co., Брит. пат. 777414, 1957; Chem. Abstr., 51, 12546, 1957.
3. В. А. Кагин, Н. А. Платэ, Л. А. Дудник, Высокомолек. соед., 1, 420, 1959.
4. А. Ф. Платэ, Г. А. Тарасова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 873.
5. А. Ф. Платэ, М. А. Прянишникова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 741.
6. A. W. Anderson, N. G. Merkling, P. H. Settlage, Амер. пат. 2799668, 1957; Chem. Abstr., 51, 15178, 1957.

**CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS. XXI. COPOLYMERS
ON THE BASIS OF BICYCLO-[2,2,1]-HEPTADIENE-2,5 AND
[1,2,3,4,7,7-HEXACHLOROBICYCLO-[2,2,1]-HEPTADIENE-2,5]**

*H. S. Kolesnikov, A. P. Suprun, T. A. Soboleva, A. F. Platé,
G. L. Slonimskii, M. A. Pryanishnikova, G. A. Tarasova*

[S u m m a r y

The copolymers of bicyclo-(2,2,1)-heptadiene-2,5 with 1,2,3,4,7,7-hexachlorobicyclo-(2,2,1)-heptadiene-2,5, with styrene and with vinylacetate have been synthesized for the first time. Investigation of the products showed that the bicycloheptadiene-hexachlorobicycloheptadiene copolymers (Mole percentage ratio 70.5 : 29.5) are readily soluble in dichloroethane and toluene and exhibit high elasticity at elevated temperatures (250—350°). The bicycloheptadiene-vinylacetate copolymer also has a wide temperature range of high elasticity (60 to 350°).