

УДК 678.86 : 546.27

ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ
КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Бекасвва Н. И.

Обобщены результаты исследований карборансодержащих полимеров различного строения, проведенных в течение последних шести лет. Рассмотрим методы синтеза карборансодержащих полимеров, их физико-химические свойства и практическое применение.

Библиография — 128 ссылок.

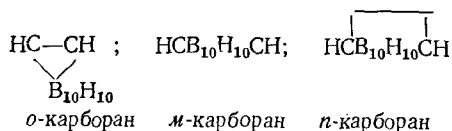
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	107
II. Поликарборанилены	107
III. Карбоцепные полимеры	108
IV. Полимеры полифениленового типа	111
V. Фенолформальдегидные полимеры	114
VI. Гетероцепные полимеры	115

I. ВВЕДЕНИЕ

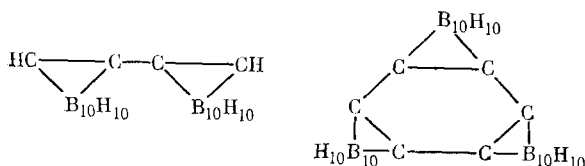
Карборансодержащие полимеры известны уже около двадцати лет. Многие из этих необычных и очень интересных полимеров способны выдерживать чрезвычайно жесткие условия, в которых обычные органические полимеры почти полностью разрушаются.

Последний обзор по синтезу и свойствам карборансодержащих полимеров, включенный в книгу «Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров» [1], содержит данные, опубликованные с 1966 г. по 1976 г. включительно. В настоящее время химия карборансодержащих полимеров продолжает интенсивно развиваться. Цель данного обзора — обобщение материала, появившегося в печати в 1977 г. по 1982 г.; в обзор включены также некоторые статьи, опубликованные до 1977 г. и не вошедшие в [1]. Для того, чтобы легче было знакомиться с новыми достижениями, полученными при изучении карборансодержащих полимеров различного строения, обобщающий материал располагается в том же порядке, что и в книге [1]. Три изомерные формы карборана принято изображать следующим образом [1]:



II. ПОЛИКАРБОНИЛЕНЬ

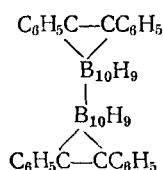
Примеров проведения целенаправленного синтеза поликарбораниленов (т. е. полимеров, в которых карборановые фрагменты непосредственно соединены друг с другом связью С—С, В—С или В—В) в литературе не имеется. Однако в некоторых работах обнаружена конденсация карборанов с выделением H_2 и образованием олигомеров. Так, при воздействии γ -излучения на *o*-карборан при 31° наблюдалось образование димеров и тримеров со связью С—С следующего строения [2]:



Циклический тример *o*-карборана был обнаружен также при γ -радиолизе 1-фенил-*o*-карборана (при 31°), который сопровождается выделением бензола [3]. В аналогичных условиях авторы работы [4] наблюдали частичную изомеризацию *o*-карборана в *м*-карборан и *м*-карборана в *o*-карборан, которая сопровождается образованием димерных и полимерных продуктов (выход ~24%). Авторы считают, что полимеры имеют сложный состав: как полимеры, полученные при воздействии γ -излучения на *o*-карборан, так и полимеры из *м*-карборана содержат изомерные *o*- и *м*-карборановые фрагменты.

Образование поликарбораниленов с предполагаемой связью В—В отмечено также при нагревании *o*-, *м*- или *п*-карборана в вакууме при температурах выше 600° [5].

Известно, что при нагревании карборанов на воздухе при температуре ~250° происходит их окисление с образованием связей В—ОН и В—О—В [6]. Поэтому весьма необычным является образование димера со связью В—В, которое наблюдалось в работе [7] при нагревании дифенил-*o*-карборана на воздухе в интервале температур 260—330°. Строение димера:



подтверждено данными ГПХ, масс-спектропии и эбулиоскопии.

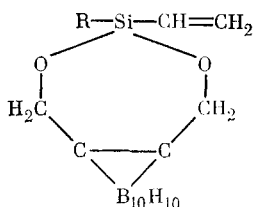
III. КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Синтез и изучение карбоцепных полимеров и сополимеров, содержащих карборановые группировки в боковой цепи, продолжают привлекать внимание исследователей.

Работ, посвященных гомополимеризации алкенилкарборанов, опубликовано немного. При гомополимеризации 1-алкенил-*o*-карборанов проявляются, как известно [1], пространственные затруднения за счет объемистых карборановых группировок. Кроме того, происходит уменьшение электронной плотности двойной связи под влиянием сильно электрооакценторных *o*-карборановых фрагментов. Поэтому 1-алкенил-*o*-карбораны полимеризуются тем хуже, чем ближе находится двойная связь к карборановой группировке. С помощью квантовохимического расчета распределения заряда в 1-алкенил-*o*-карборанах подтверждено предположение о том, что при свободнорадикальной олигомеризации 1-алкенил-*o*-карборанов могут образовываться два различных олигомера [8]. Один из них представляет собой полиэтиленовую цепь с *o*-карборанильной группировкой в боковой цепи, второй олигомер содержит *o*-карборановый фрагмент в основной цепи.

В работе [9] исследована способность 4-(1-*o*-карборанил)стирола к гомополимеризации в различных условиях. Полимеры с наиболее высокой молекулярной массой ($M \sim 60\,000$, температура размягчения, т. разм., 280—340°) были синтезированы при термической полимеризации 4-(1-*o*-карборанил)стирола при 160—200°. В присутствии радикальных инициаторов (например, перекиси *трет*-бутила) образуются полимеры с $M \sim 12\,000$ и т. разм. 320—340°. Медленно протекает гомополимеризация 4-(1-*o*-карборанил)стирола по анионному механизму в присутствии $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$, а по катионному механизму в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ полимеризация совсем не идет. На основании ИК-спектров полученных полимеров можно предположить, что гомополимеризация 4-(1-*o*-карборанил)стирола во всех случаях протекает в основном по винильной группе. Термогравиметрический анализ этих полимеров показывает, что потеря их образцов в весе составляет ~20% при 400—430°.

Описано исследование гомополимеризации *o*-карборансодержащих экзоциклических винилсиланов с различными заместителями R у атома кремния [10]:



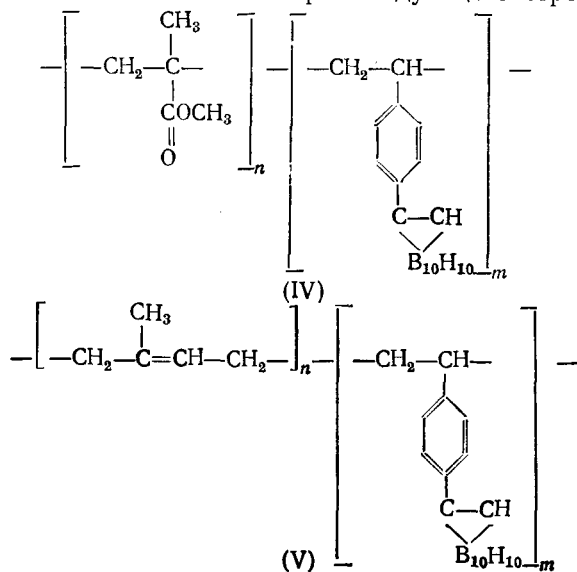
R = CH₃ (I); OCH₃ (II); Cl (III)

Установлено, что гомополимеризация соединения (I) в блоке (в качестве инициатора использовали смесь перекиси бензоила и перекиси трет-бутила) протекает за счет винильной группы с образованием димера. Гомополимеризация (II) и (III) по винильной группе сопровождается частичным замещением групп SiOCH₃ и SiCl на SiOH и частичным разрывом одной из связей SiO; в результате образуется смесь димеров, тримеров и сшитых олигомеров. Последние получаются при взаимодействии групп SiOH с SiOCH₃ и SiCl. Образование только олигомеров, а не полимеров авторы [10] объясняют пространственными затруднениями, которые создаются семичленными экзоциклами. Все гомополимеры представляют собой бесцветные вязкие жидкости.

Более легко протекает сополимеризация соединений (I), (II) и (III) с метилакрилатом, которую проводили в тех же условиях, что и гомополимеризацию [10]. Содержание исходных винилсиланов в реакционной смеси изменялось от 1 до 20 мол.%. Во всех случаях были получены твердые стеклоподобные вещества с *M* от 400 000 до 800 000. Самым активным из мономеров оказался (II); при введении (I), (II) и (III) в реакционную смесь в количестве 20 мол.% содержание их звеньев в сополимерах составляет 9, 12 и 3 мол.% соответственно.

Исследована сополимеризация 1-винил-*o*-карборана со стиролом (в соотношении 1:3), протекающая под действием γ -лучей [11]. Установлено, что сополимер состоит из 11 или 12 звеньев, причем на два звена 1-винил-*o*-карборана приходится примерно девять звеньев стирола. Сополимер размягчается при 85° и полностью плавится при 105°. Его структура изучена с помощью методов ЯМР и импульсного пиролиза. Однако авторам [11] не удалось определить местоположение *o*-карборанового фрагмента (в основной или боковой цепи).

На основе 4-(1-*o*-карборанил)стирола и метилметакрилата или изопрена синтезированы новые сополимеры следующего строения [12]:



Сополимеры получались с выходом 80–90% в блоке при нагревании мономеров до 80° в присутствии инициаторов радикального типа (перекиси трет-бутила и азо-бис-изобутиронитрила). В сополимерах (IV) с изменением соотношения между 4-(1-*о*-карборанил)стиролом и метил-метакрилатом от 1:1 до 1:4 молекулярная масса увеличивается от 3460 до 7130, а в сополимерах (V) с изменением соотношения между 4-(1-*о*-карборанил)стиролом и изопрена от 1:1 до 1:10 значение *M* увеличивается от 3550 до 278 000. В работе [12] проанализировано влияние разноразветвленности (т. е. отношения числа звеньев *n* и *m*) на температуры стеклования и начала интенсивной потери массы. Показано, что в сополимерах (IV) термические характеристики аддитивно зависят от их разноразветвленности, а в сополимерах (V) эта зависимость неаддитивна.

Сополимеризацией 1-винил-*о*-карборана, 1-изопропенил-*о*-карборана или 1-акрилоилоксиметил-*о*-карборана с изопреном, бутадиеном или хлоропреном в растворе диоксана при 65° в течение 72 ч в присутствии 4,4'-азо-(бис-(4-циано-*n*-пентанола)) были синтезированы сополимеры, содержащие гидроксильные или карбоксильные группы [13]. Авторы отмечают, что большое различие в полярности выбранных сомономеров обеспечивает легкость протекания сополимеризации. Во всех случаях с увеличением содержания ненасыщенных производных *о*-карборана в реакционной смеси от 5 до 50 масс.% выход и молекулярная масса сополимеров уменьшаются. Например, в случае сополимера акрилоилоксиметил-*о*-карборана с хлоропреном выход понижается с 85% до 70%, а *M* с 7400 до 4300.

Сополимеры, которые могут быть использованы в качестве пластификаторов и катализаторов горения твердых ракетных топлив, получали водноэмульсионной сополимеризацией метакрилоилоксиметил-*о*-карборана с бутадиеном в присутствии азодиизобутиронитрила додецилмеркаптана и бензилацетилдиметиламмонийхлорида при температуре 50° и энергичном перемешивании [14]. В зависимости от соотношения сомономеров сополимеры содержат 10–80 мол.% звеньев бутадиена и 90–20 мол.% метакрилоилоксиметил-*о*-карборана.

С целью модификации полиэтилена низкой плотности изучена радикальная сополимеризация этилена с 1-изопропенил-*о*-карбораном в автоклаве при давлении 1400 кг/см² и температуре 160° [15]. На основании данных ИК-спектроскопии установлено, что сополимеризация протекает в основном по двойным связям, причем ее скорость и молекулярная масса сополимеров быстро понижаются с увеличением содержания производного *о*-карборана в реакционной смеси от 1 до 40 мол.%. Все полученные таким образом сополимеры представляют собой твердые пластические массы, растворимые в ароматических углеводородах и прессующиеся при 130–170° в прозрачные эластичные пленки. Образцы, содержащие 2–3 мол.% 1-изопропенил-*о*-карборана, имели сопротивление разрыву и относительное удлинение при растяжении не менее 100 кг/см² и 300% соответственно. С ростом содержания 1-изопропенил-*о*-карборана в сополимере увеличивается его плотность (до 1 г/см³) и улучшается термоокислительная устойчивость. Изучено действие γ -излучения на сополимеры, содержащие 0,28–0,30 мол.% 1-изопропенил-*о*-карборана [16]. Данные по измерению прочностных свойств сополимеров показывают, что их радиационная стойкость близка к стойкости полиэтилена. После γ -облучения уменьшается устойчивость сополимеров к окислению.

Описано взаимодействие хлорметилированного полистиролдивинилбензольного сополимера с литий-*о*-карбораном [17]; на основании данных элементного анализа по бору авторы считают, что по крайней мере в $\frac{3}{4}$ хлорметильных групп атом хлора замещается на *о*-карборанильную группу.

В патентной литературе приводятся сведения об использовании полимеров и сополимеров на основе различных алкенилкарборанов в клеях для увеличения их термостабильности [18, 19] и для получения анионитов [20].

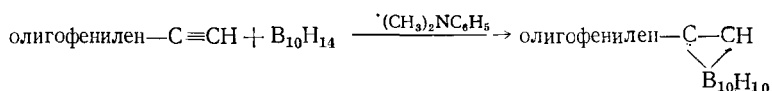
Сополимеры диаллиловых эфиров *m*- или *n*-карборандикарбоновых кислот и метилметакрилата рекомендуются в качестве материалов, работающих в атмосфере кислорода при повышенных температурах [21].

IV. ПОЛИМЕРЫ ПОЛИФЕНИЛЕНОВОГО ТИПА

В последние годы появилось значительное количество публикаций, посвященных синтезу и изучению полимеров полифениленового типа, содержащих карборановые фрагменты как в боковой, так и в основной цепи. Так, в результате радиолиза 1-фенил-*o*-карборана наблюдалась его олигомеризация за счет отрыва водорода от бензольного кольца с образованием димеров, тримеров и тетрамеров [3].

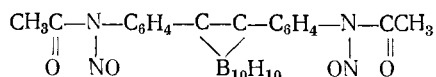
Поликонденсацией 1,2-дифенил-*o*-карборана в присутствии кислот Льюиса и окисляющих агентов получен олигомер с $M=1300$, растворимый в бензоле и хлороформе и не плавящийся при температуре до 350° [22]. По данным термогравиметрии, масса образца полученного олигофенилена не меняется до 500°; при 900° потери массы составляют 11,6%.

Взаимодействием олигофенилена, содержащего концевые тройные связи, с декорбораном по схеме:

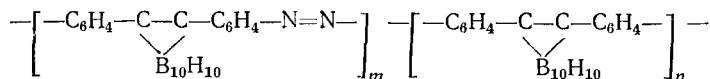


были синтезированы олигофенил-*o*-карбораны, представляющие собой аморфные светлокоричневые порошки, хорошо растворимые в обычных органических растворителях [23]. Данные ИК-спектроскопии и элементного анализа показывают, что замена этинильных связей в олигофенилене на *o*-карборановые фрагменты происходит практически количественно. Отсутствие в олигофенилен-*o*-карборане остаточных этинильных групп обуславливает его полную неспособность (в отличие от обычного олигофенилена) переходить в неплавкое и нерастворимое состояние в процессе нагревания до 300°. Олигофенилен-*o*-карбораны характеризуются большей термостойкостью (как в инертной атмосфере, так и на воздухе), чем исходные олигофенилены. Выход коксового остатка для олигофенилен-*o*-карборана, по данным термогравиметрии в атмосфере гелия, составляет 84,5% при 900°, а для обычного олигофенилена в аналогичных условиях — 68%.

Рекомбинацией фенильных и азофениленовых продуктов распада 1,2-бис-(*N*-нитрозоацетиламинофенил)-*o*-карборана:



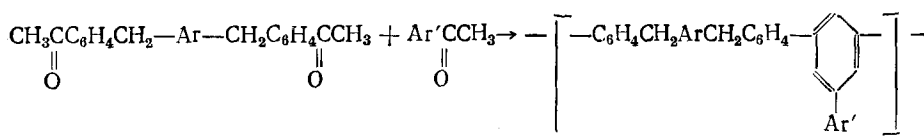
получен с количественным выходом *o*-карборансодержащий полиазофенилен следующего строения [24–26]:



Этот полимер представляет собой светлокоричневый порошок, растворимый в CHCl_3 , бензоле, диметилформамиде, тетрагидрофуране. Его строение подтверждено данными элементного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии. При изотермическом нагревании при 400° в атмосфере гелия масса образца полимера сначала быстро уменьшается на ~10%, а затем практически не меняется в течение 3 ч. По данным динамического термогравиметрического анализа на воздухе, полиазофенилен с *o*-карборановыми фрагментами устойчив до 350°, а далее происходит значительное увеличение массы образцов полимера (до 30% при 600°) за счет окисления групп В–Н и образования групп В–О–В.

Свойство *o*-карборановых фрагментов полиазофенилена интенсивно присоединять O_2 при высоких температурах с образованием неактивных продуктов, по мнению авторов [25, 26], может быть использовано для ингибирования термоокислительной деструкции термостойких полимеров. Действительно, сополимеры стирола с продуктами распада 1,2-бис-(*N*-нитрозоацетиламинофенил)-*o*-карборана, содержащие от 4 до 38 масс. % фрагментов полиазофенилена, обладают высокой термоокислительной устойчивостью при 400–450° [24].

Совместной полициклоконденсацией 4,4'-диацетилдипенил-*o*-, *m*- и *p*-карборанов и различных моноацетилароматических соединений (в бензоле при 20° в присутствии газообразного HCl в качестве катализатора) с последующей термообработкой образующихся форполимеров Коршак с сотр. [27–29] синтезировали полифенилены, первую стадию получения которых схематически можно изобразить следующим образом:



(здесь Ar — *o*-, *m*- или *p*-карборанилен; Ar' — фенил, бензил-*o*-, *m*- или *p*-карборанил). Вместо ацетильных производных в этой реакции могут быть использованы их этилкетали.

Авторы [27–29] отмечают, что процесс полициклоконденсации указанных соединений протекает неоднозначно и сопровождается образованием дипноновых, а также линейных и циклических поливиниленовых фрагментов. Полученные таким образом олигофенилены, содержащие *o*-, *m*- или *p*-карборановые группировки в основной цепи молекул, а в некоторых случаях и в боковой цепи, обладают высокой растворимостью в ряде органических растворителей, причем в хлороформе концентрация олигомера может быть более 20%.

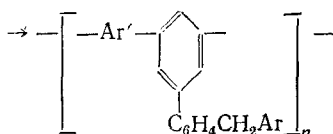
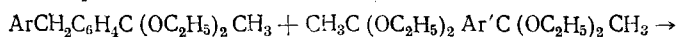
Все карборансодержащие олигофенилены имеют невысокие молекулярные массы ($M_n=1100-4600$), однако при их фракционировании была выделена фракция $M_w=115\,000$ [27, 28]. По данным термомеханических исследований, температура размягчения синтезированных олигофениленов лежит в области 150–220°; при 400–500° в инертной атмосфере в течение 4 ч или в процессе прессования при нагревании до 400–450° и давлении 1000 кг/см² они превращаются в неплавкие и нерастворимые трехмерные полимеры за счет взаимодействия по концевым ацетильным и кетальным группам. По данным ИК-спектроскопии в отвержденных полимерах кетальные, ацетильные и дипноновые группы отсутствуют.

Результаты термогравиметрического анализа показывают, что масса образцов термообработанных полимеров увеличивается при 400° на воздухе до 18% вследствие окисления карборановых группировок по связи В–Н. При дальнейшем повышении температуры вплоть до 1000° заметного изменения массы образцов не наблюдается. Отмечается высокая теплостойкость полимеров, которые не деформируются до 450° [27, 28]. Детальное изучение свойств полученных олигофениленов на основе производных изомерных карборанов позволило авторам работ [27, 28] сделать вывод, что растворимость и термостойкость синтезированных олигомеров практически не зависит от того, на основе какого из изомеров карборана они получены.

Полифенилены с *o*-, *m*- или *p*-карборановыми фрагментами в основной цепи обладают повышенной адгезией к стекловолкну, равной 250–350 кг/см², и рекомендуются для использования в качестве термостойких связующих для стеклопластиков [29].

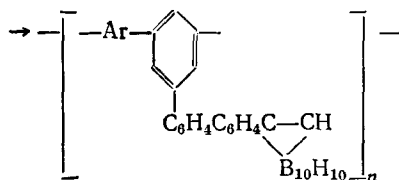
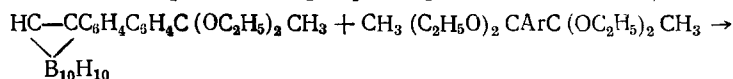
Коршак с сотр. [27, 30] получили также олигофенилены, содержащие карборановые фрагменты в боковой цепи, поликонденсацией этилкетала 4-ацетилбензил-*o*-, *m*- или *p*-карборана с различными этилкета-

лями диацетилароматических соединений по схеме



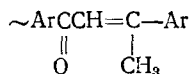
где Ar = *o*-, *m*- или *p*-карборанил; Ar' = C₆H₄, C₆H₄C₆H₄, C₆H₄CH₂C₆H₄. Все синтезированные таким образом олигофенилены имеют невысокие молекулярные массы ($M=1400\text{--}3200$), хорошо растворяются в органических растворителях, таких как бензол, толуол, диоксан, и отверждаются при 400–450° с образованием трехмерных полимеров. По данным термогравиметрии на воздухе масса образцов отвержденных полимеров начинает уменьшаться в интервале 550–600°.

Авторы [27, 30] отмечают, что введение карборановых фрагментов в боковую цепь полифенилена приводит к повышению их термостойкости; однако этот эффект меньше, чем у полифениленов, содержащих карборановые группировки в основной цепи макромолекул. В последнее время с целью упрощения процесса получения полифениленов с *o*-карборановыми фрагментами вместо 4-ацетилбензил-*o*-карборана, синтез которого сложен технологически, был использован более доступный этилкеталь ацетилдифенил-*o*-карборана [31, 32]:



Предполагалось также, что замена метиленового мостика на фениленовый при переходе от 4-ацетилбензил-*o*-карборана к ацетилдифенил-*o*-карборану приведет к увеличению термостойкости конечных полимеров.

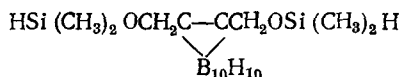
Поликонденсация ацетилдифенил-*o*-карборана с этилкетальными различными ацетилароматических соединений проводилась при температуре от –20° до 150° в бензоле или дихлорбензоле, причем при 100° и выше в качестве катализатора вместо газообразного HCl использовалась *n*-толуолсульфокислота [31, 32]. Данные ИК-спектроскопии полученных олигофениленов свидетельствуют о том, что в макромолекулах присутствуют дипноновые фрагменты:



причем в большем количестве, чем в олигофениленах, не включающих *o*-карборановые фрагменты.

Олигофенилены, синтезированные на основе ацетилдифенил-*o*-карборана, обладали худшей растворимостью по сравнению с олигофениленами на основе 4-ацетилбензил-*o*-карборана: они полностью растворялись только в хлороформе и *o*-дихлорбензоле и были нерастворимы в бензоле, толуоле, диоксане. Однако их термостойкость действительно оказалась выше, чем термостойкость олигофениленов на основе 4-ацетилбензил-*o*-карборана.

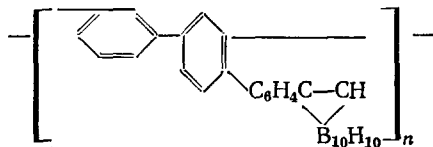
С целью оптимизации процесса структурирования полифениленов с концевыми ацетильными группами в работе [33] исследовано их взаимодействие со следующим производным бис(оксиметил)-*o*-карборана:



Установлено, что при 200–300° ацетильные группы полифенилена взаимодействуют с указанным соединением с образованием сшитых полимеров, теплостойкость которых аналогична полифенилену, термообработанному при 450° без добавок.

Описано применение *о*-карборансодержащих полифениленов в качестве связующих для теплостойких стеклопластиков [33] и для изготовления конструкционных материалов [34].

Кроме того, в работе [35] *о*-карборансодержащие олигофенилены следующего строения:

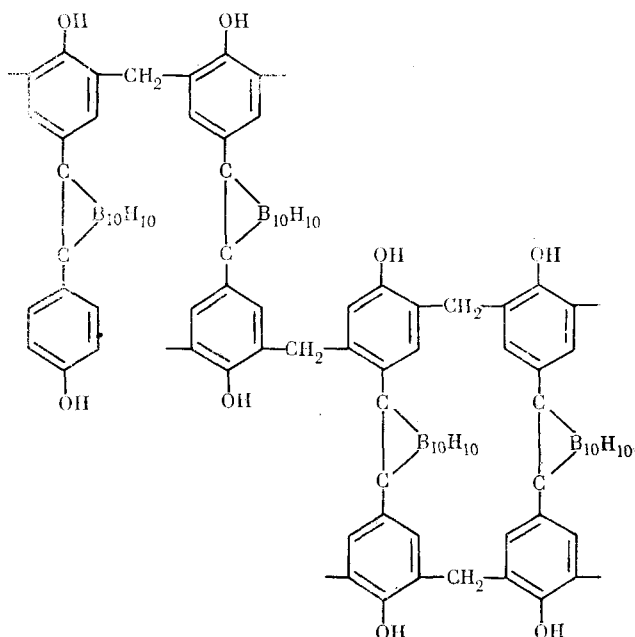


рассматриваются как лиганды для получения π -ареновых комплексов карбонилов хрома.

V. ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

В последние годы продолжались работы по синтезу и исследованию карборансодержащих фенолформальдегидных полимеров. Синтезированы и хорошо изучены смешанные фенолформальдегидные полимеры резольного типа на основе 1,2-*бис*-(4-оксифенил)-*о*-карборана и фенола, молярное отношение которых изменялось соответственно от 1:3 до 1:21 [36–39]. В отличие от резола на основе только 1,2-*бис*-(4-оксифенил)-*о*-карборана, который отверждается при 200–220°, смешанные *о*-карборансодержащие резолы обладают повышенной текучестью (температуры размягчения лежат в области 60–110°) и отверждаются в обычных для фенолформальдегидных резолов условиях. С уменьшением содержания *о*-карборановых фрагментов в резоле снижается температура его размягчения от 110 до 60°, уменьшается масса коксового остатка от 61% до 18% при нагревании на воздухе до 900°, а молекулярная масса увеличивается от 650 до 800.

Исходя из данных, полученных с помощью методов ЯМР- и ИК-спектроскопии, для резола на основе 1,2-*бис*-(4-оксифенил)-*о*-карборана, отвержденного при 250° в течение часа, авторы работы [39] предложили следующее строение:



Изучены химические превращения, протекающие в резолах и резинах на основе 1,2-бис-(4-оксифенил)-о-карборана при нагревании в интервале 50–450° навоздухе и в вакууме [37]. Установлено, что при температуре 50–200° структурирование о-карборансодержащего резола протекает по обычному для резолов механизму, и о-карборановые группы не претерпевают существенных изменений. При температурах выше 200° происходят существенные химические превращения о-карборановых фрагментов резитов, причем глубина превращений зависит от условий нагревания (воздух, вакуум).

На основании данных элементного анализа и ИК-спектроскопии, а также изучения термоокислительной деструкции ряда модельных соединений, авторы [37] предполагают, что большой коксовый остаток о-карборансодержащих резитов обусловлен либо окислением группы В–Н в о-карборановых ядрах, либо взаимодействием о-карборановых фрагментов с влагой воздуха и фенольными гидроксилами и ингибированием термоокисления органических фрагментов резитов в присутствии о-карборановых группировок или продуктов их термических или термоокислительных превращений.

Для выяснения природы высокой термостойкости о-карборансодержащих резитов были исследованы их спектры ЭПР [38, 40] и структурные превращения методом рентгеноструктурного анализа после термообработки в интервале температур 200–1200° [41]. Полученные результаты подтверждают, что наиболее характерным для о-карборансодержащих резитов при температуре выше 400° является как окисление В–Н-группы о-карборанового фрагмента, так и другие процессы, связанные с расхождением этих групп. При этом выделяется в заметном количестве водород и происходит уплотнение трехмерной сетки полимера в результате образования прочных связей В–В, В–О–В и, возможно, В–С. Поэтому благодаря наличию термически устойчивой макросетчатой системы возникающие радикалы не имеют возможности выйти из «клетки» и подвергаются вторичным процессам рекомбинации. Авторы работы [40] предполагают, что водород, отщепляющийся от В–Н-связи, может взаимодействовать с радикалами, ингибируя дальнейшие процессы распада полимера.

На основе о-карборансодержащих резольных смол созданы клеи, у которых не снижаются основные прочностные характеристики после длительного (500 ч) старения при 500° [42]. Имеются сведения заявочного характера о получении фенолформальдегидных смол на основе N-[4-(о-карборанил)-фенил]имида фенолфтаleitна, которые рекомендуются для использования в качестве термостойких связующих [43], и о применении ди[N,N'-ди(оксиметил)-аминофенил]-о-карборана для отверждения фенолформальдегидных олигомеров [44].

VI. ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

1. Полиэфирь

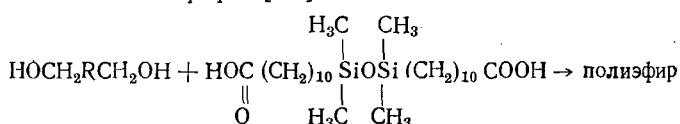
В последнее время сократилось число работ по вопросам синтеза карборансодержащих полиэфиров, в то время как количество публикаций, посвященных изучению свойств ранее полученных полиэфиров с карборановыми фрагментами, остается сравнительно большим.

Коршак с сотр. [45] описали получение ненасыщенных карборансодержащих полиэфиров. Были синтезированы полиэфирь различного строения; содержание бора в них менялось от 1 до 33 масс.%, что соответствует изменению отношения числа карборановых фрагментов к числу центров ненасыщенности от 1:36 до 1:1. В качестве исходных соединений использовали *м*- и *п*-карборандикарбоновые кислоты или их дихлорангидриды, малеиновый ангидрид и различные насыщенные и ненасыщенные алифатические гликоли, такие как этиленгликоль, гексаметиленгликоль, 2-бутендиол, 2-бутиндиол, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль. Все полученные карборансодержащие ненасыщенные ве-

щества оказались олигомерами с молекулярной массой от 1400 до 6300, хорошо растворимыми в органических растворителях. Большинство из них легко вступает в сополимеризацию со стиролом и образуют сшитые полимеры, температура разложения которых лежит в пределах 275–400°. Авторы [45] установили, что термостойкость синтезированных полимеров зависит в основном от строения исходного гликоля, а изменение количества бора в полимере от 1 до 19 масс. % не оказывает существенного влияния.

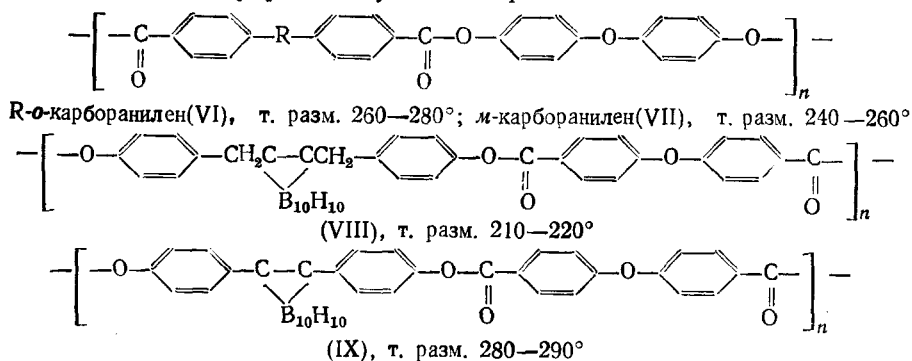
На основе ненасыщенных полиэфиро-*м*-карборанов, содержащих 2–3 масс. % бора, получены теплостойкие клеевые композиции с пределом прочности на сдвиг 330 кг/см² при 25° и 50–60 кг/см² при 250° [45]. Кроме того, эти же полиэферы с содержанием бора 5–11 масс. % были использованы для получения оптического клея, термически устойчивого до 250° и обеспечивающего получение прозрачного клеевого шва с коэффициентом пропускания до 92% в интервале длин 0,4–1 мкм [46].

Взаимодействием 1,2- или 1,7-бис(оксиметил)карборанов с 1,3-бис-(10-карбоксидеканил)тетраметилдисилоксаном получены *о*- и *м*-карборансилоксановые полиэферы [47]:



(R — *о*-карборанилен, *м*-карборанилен). При изучении кинетики данной реакции поликонденсации было показано, что введение карборановых фрагментов в макромолекулярную цепь значительно снижает скорость образования полимеров, причем скорость взаимодействия дикислоты с 1,7-бис(оксиметил)-*м*-карбораном выше, чем с 1,2-бис(оксиметил)-*о*-карбораном. Авторы [47] установили, что карборансилоксановые полиэферы по термостойкости не уступают карборансодержащим полиариатам, но в отличие от последних имеют низкие температуры размягчения. Они растворимы во многих растворителях.

Ряд работ [48–56] посвящен изучению описанных ранее карборансодержащих полиэфиров следующего строения:



Исследована кинетика сорбции и структурные превращения в системе: тетрагидрофуран — полимеры (VI)–(IX)); показано, что в процессе сорбции паров тетрагидрофурана происходит совершенствование аморфной структуры полимера, а в случае полимеров, склонных к кристаллизации, — переход из аморфного в частично-кристаллическое состояние [49]. Авторы отмечают, что в процессе сорбции паров тетрагидрофурана кристаллизуется лишь полимер (IX). Последнее явление хорошо согласуется с результатами исследования (методом дипольных моментов) структуры низкомолекулярных соединений, являющихся модельными для исследуемых полимеров [50]. Было установлено, что полимер (IX) может быть представлен только одним конформером, в то время как для других полимеров характерен набор конформеров.

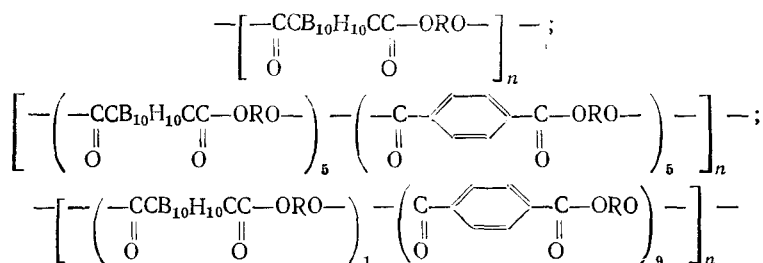
Кроме того, было показано, что колебания *о*-карборанового ядра затруднены по сравнению с *м*-изомером как за счет более значительного

сопряжения *о*-карборанового фрагмента с ароматическими ядрами, так и за счет стерических эффектов. Эта особенность отражается на релаксационных процессах в карборансодержащих полиэфирах, результаты исследования которых, проведенные различными методами, свидетельствуют об увеличении жесткости макроцепей и повышении температуры размягчения при переходе от *м*- к *о*-карборансодержащим полиэфирам [51, 52].

Для карборансодержащих полиэфиров характерен в основном ионный характер электропроводности, причем электропроводность *о*-карборансодержащих полиэфиров на 1–2 порядка выше значений для соответствующих полиэфиров с *м*-карборановыми фрагментами [53].

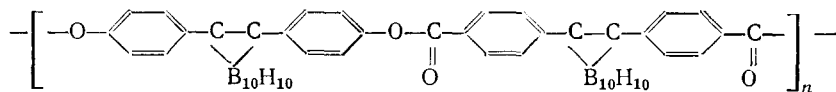
Изучены структурно-химические превращения *о*- и *м*-карборансодержащих полиарилатов при изотермическом нагревании (225–325°) в вакууме и в присутствии кислорода [55]. Установлено, что уже при 225° в полимерах протекают процессы разрушения сложнэфирной связи, одновременно происходят изменения в карборановых фрагментах (уменьшение количества связей В–Н и появление связи В–О–В), и образуются сшитые структуры. Показано, что в присутствии кислорода образование последних происходит за счет взаимодействия карборановых фрагментов с кислородом, в вакууме — с кислородсодержащими группами макромолекул.

С целью выяснения влияния количественного содержания *м*-карборановых фрагментов на термическую устойчивость полиарилатов проведено сравнительное изучение термостойкости полимеров следующего строения [57]:



Установлено, что температура начала разложения исследуемых полимеров (выделение газообразных продуктов деструкции) в вакууме по мере увеличения в них содержания *м*-карборановых фрагментов уменьшается с 375° до 320°. При этом различные превращения *м*-карборановых группировок с выделением водорода во всех полиэфирах начинаются при температуре на 20–25° меньше, чем деструкция основной цепи с образованием СО и СО₂. Следует отметить, что потери массы образцов полиэфиров при 700° с увеличением в них *м*-карборановых фрагментов понижаются с 34,7 до 19,5 масс. %.

Рентгенографическим методом исследована структура нелетучих остатков полиарилата следующего строения

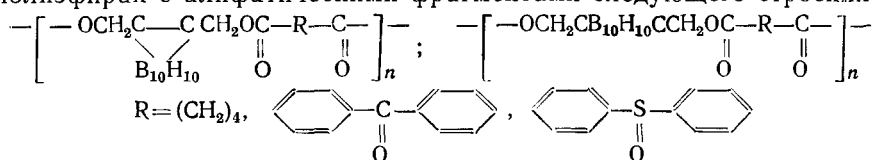


после его термообработки в вакууме в диапазоне температур 300–1200° [56]. Оказалось, что нагревание при 300° практически не вызывает никаких изменений в кристаллическом образце полимера; аморфный образец в аналогичных условиях становится кристаллическим. Повышение температуры до 400° приводит к полному разрушению кристаллической структуры полиарилата и к его аморфизации. После нагревания при 500° в полимере происходят значительные химические превращения и образуется заметное количество Н₃ВО₃, что свидетельствует о взаимодействии *о*-карборановых групп и продуктов их термических превращений с химически связанным в полимере кислородом. При 600° структура полиарилата с *о*-карборановыми фрагментами полностью разру-

шается и образуется плотная сетчатая структура с прочными связями В—В и В—О. Обработка при 700° приводит к появлению небольшого количества графитовых блоков; дальнейшая термообработка полимера вплоть до 1000° практически не отражается на его структуре, масса образцов при этом изменяется всего лишь на 5–8%.

На основании проведенного исследования авторы работы [56] делают вывод, что основное отличие *о*-карборансодержащих полиарилатов от их обычных аналогов заключается в смещении температуры глубокого распада и перестройке исходной структуры в область высоких температур, а также в специфическом взаимодействии *о*-карборановых фрагментов или продуктов их термических превращений с химически связанным кислородом.

Однако в случае менее термически устойчивых структур, например в полиэфирах с алифатическими фрагментами следующего строения:

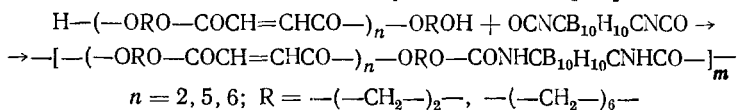


присутствие карборановых группировок не влияет на механизм деструкции полимеров в интервале температур 300–420° [58]. Полиэфиры ароматических дикарбоновых кислот устойчивы при нагревании до 350°, а адипиновой кислоты — до 250°. Термодеструкция этих полимеров в указанном интервале температур протекает без изменения карборановых фрагментов, по обыкновению для органических полимеров механизму.

Имеются сведения об использовании *о*-карборансодержащих полиарилатов в качестве связующих для образования термопластичных и термостабильных самосмазывающих материалов [59] и для получения негативных фоторезистов [60]. Кроме того, на основе карборансодержащих полиэфирах с простой эфирной связью создан эпоксидный клей ВК-28 [42, 61], который отверждается при 150–200° и образует клеевые соединения образцов из стали, имеющие сопротивление сдвигу 100–140 кг/см² при 20° и 80–90 кг/см² при 250°.

2. Полиуретаны и полимочевины

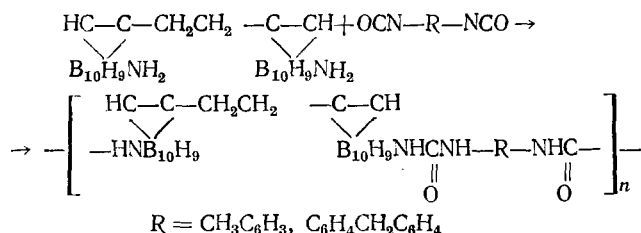
Описан синтез *м*-карборансодержащих ненасыщенных полиуретанов, которые образуются взаимодействием ненасыщенных олигоэфиров с *м*-карборанилендиизоцианатом по следующей схеме [62]:



Реакция проходит без образования летучих продуктов практически с количественным выходом. Полученные полимеры представляют собой бесцветные каучукоподобные вещества, хорошо растворимые в хлороформе, тетрагидрофуране, ацетоне, бензоле, стироле и нерастворимые в спирте, эфире, гексане. Они имеют хорошую адгезию к металлическим поверхностям и способны отверждаться стиролом при 80°. По данным термогравиметрии на воздухе, потеря массы образцов отвержденных полиуретанов при 340–350° составляет 5% (скорость нагревания 4,5 град/мин). На основе синтезированных *м*-карборансодержащих полиуретанов получена клеевая композиция, отверждаемая при комнатной температуре в течение 6 ч или при 85° в течение 2 ч и работоспособная при температурах от –60° до +150°, которая может быть использована для крепления изделий из металлов, пластмасс, керамики и стекла [63]. Кроме того, описан клей горячего отверждения ВК-20, представляющий собой полиуретановую композицию, модифицированную

карборансодержащим соединением [42, 64]. Клеевые соединения на его основе способны работать в течение 500 ч при 350—400° и кратковременно при 800°. Клей ВК-20М, аналогичный по составу клею ВК-20, содержит катализатор, позволяющий проводить отверждение при комнатной температуре [42].

Взаимодействием 1,2-бис-(В-амино-*o*-карборанил)этана с диизоцианатами в тетрагидрофуране при 18—25° получены *o*-карборансодержащие полимочевины по схеме [65]:

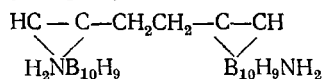


Эти полимеры размягчаются при 195—200°, начинают разлагаться при 240—250°, их коксовые остатки при термообработке на воздухе при 800° составляют 90—92%.

3. Полиамиды

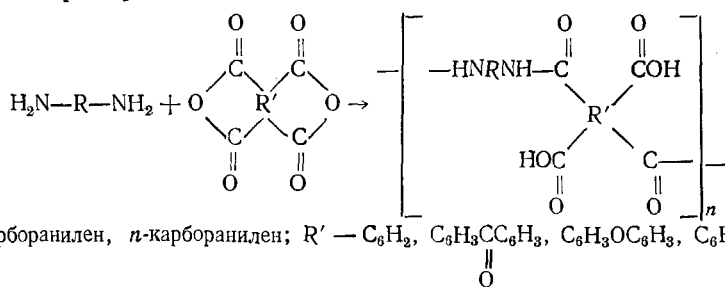
В публикациях последнего десятилетия сравнительно мало внимания уделяется синтезу новых карборансодержащих полиамидов, [66—68], однако изучению различных свойств ранее описанных полиамидов посвящен целый ряд работ [69—83].

Впервые для синтеза карборансодержащих полиамидов был использован диамин, в котором аминогруппы присоединялись к атому бора карборанового ядра, а не к углероду [66]:



Поликонденсацией этого диамина с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот получены полиамиды, устойчивые при нагревании на воздухе до 320—330°.

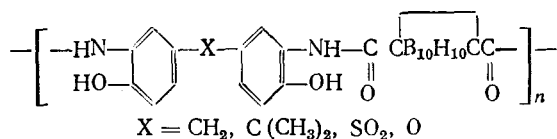
В работе [67] сообщается о синтезе и свойствах полиамидокислот, полученных взаимодействием *m*- или *n*-карборанилендиамина с диангидридами тетракарбоновых кислот:



Все полученные *m*- и *n*-карборансодержащие полиамидокислоты — светлые порошки с $\eta_{\text{пр}} = 0,1\text{—}0,5$ дл/г, хорошо растворимые в большинстве органических растворителей. *n*-Карборансодержащие полиамидокислоты практически не изменяют вязкостных характеристик при хранении в сухом состоянии и в растворе (в *N*-метилпирролидоне). Полиамидокислоты с *m*-карборановыми фрагментами постепенно разрушаются; их вязкостные характеристики (значения $\eta_{\text{пр}}$) при хранении в течение месяца понижаются с 0,35 до 0,20 дл/г.

Опубликована работа [68], в которой по аналогии с ранее описанными *m*-карборансодержащими полиоксамидами [1] были получены *n*-

карборансодержащие полиоксиамиды следующего строения:



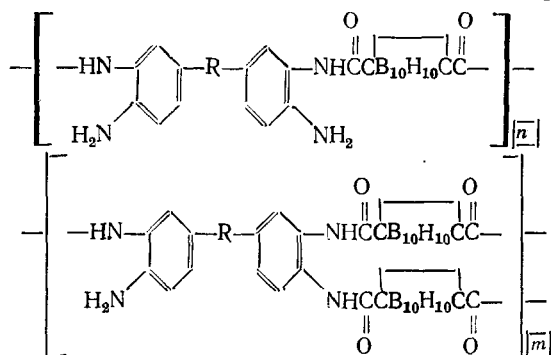
Строение *n*-карборансодержащих полимеров подтверждено данными элементного анализа и сравнением их ИК-спектров с ИК-спектрами модельного соединения — 1,12-бис-(*o*-оксифениламида) *n*-карборандикарбоновой кислоты. В отличие от неплавких *m*-карборансодержащих полиоксиамидов, *n*-карборансодержащие полиоксиамиды размягчаются в диапазоне 220—270°, их молекулярная масса равна 9000—10 000. По химической стойкости полиоксиамиды с *n*-карборановыми фрагментами аналогичны своим *m*-аналогам.

Авторы работы [69] отмечают, что в зависимости от условий образования *m*- и *n*-карборансодержащих полиоксиамидов (от соотношения исходных веществ, природы растворителя и других факторов, определяющих процесс поликонденсации) в состав их макромолекул могут входить звенья как линейной, так и разветвленной структуры:



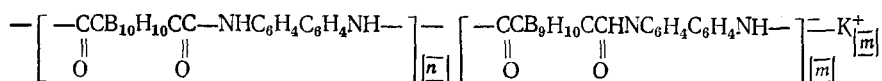
соотношение числа которых $n : m$ изменяется от 1 : 0 до 0 : 1. С помощью ИК-спектроскопии была проведена количественная оценка степени разноразветвленности в этих полимерах [69].

Изучена [70] зависимость между некоторыми свойствами *n*-карборансодержащих полиаминоамидов и строением их макромолекулы:



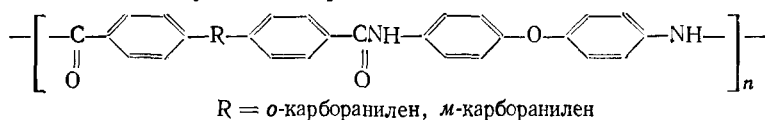
Установлено, что с изменением степени разноразветвленности полиамидов ($n : m$) от 0,9 : 1 до 1 : 0 их степень набухаемости в тетрагидрофуране увеличивается от 55% до бесконечности (т. е. полимеры становятся растворимыми), а межцепное расстояние в полимерах уменьшается с 5,3 до 5,4 Å.

При изучении химической стойкости ранее полученных *m*-карборансодержащих полиамидов было обнаружено, что *m*-карборановые фрагменты в этих полимерах под действием диметилформамида при нагревании до 100° или под действием спиртовой щелочи в растворе тетрагидрофурана расщепляются до аниона дикарбаундекарборана, причем образуются полиамиды следующего строения [71]:



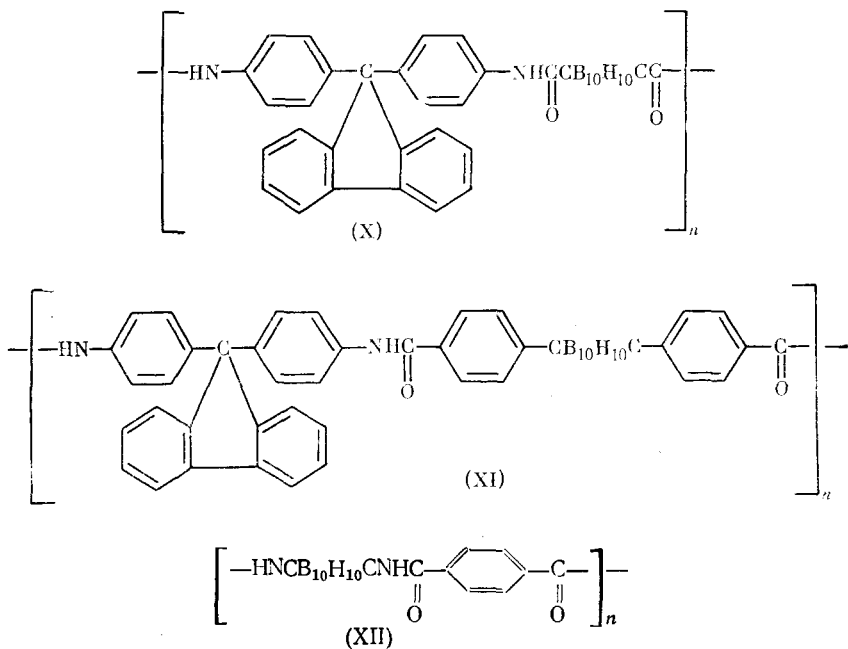
Было осуществлено количественное определение дикарбаундекарборатных фрагментов в этих полиамидах методом ПМР [72] и показано, что разноразветвленный полиамид, у которого количество *м*-карборановых и дикарбаундекарборатных фрагментов приблизительно равны ($n \sim m$), отличается по ряду признаков от полиамида, содержащего только *м*-карборановые группы ($m=0$). Так, в отличие от последнего, разноразветвленный полиамид не растворяется в тетрагидрофуране, но хорошо растворим в диметилсульфоксиде и метаноле, и из этих растворов образует прозрачные пленки. Наличие дикарбаундекарборатных фрагментов в макромолекуле в значительной степени понижает химическую и термическую устойчивость полимера. Так, в кипящей воде за 3 ч коэффициент вязкости разноразветвленного полиамида понижается с 1,20 до 0,7 дЛ/г, а под действием сухого HCl в течение часа — с 1,20 до 0,3 дЛ/г. Исходный *м*-карборансодержащий полиамид в обоих случаях остается неизменным. Температура начала выделения водорода у разноразветвленного полиамида равна 80°, тогда как у *м*-карборансодержащего полимера 200° [71].

Исследованы электрофизические свойства *о*- и *м*-карборансодержащих полиамидов следующего строения:



Показано, что в полиамидах, так же как и в карборансодержащих полиарилатах, замена *о*-карборанового фрагмента на *м*-карборановый приводит к уменьшению жесткости макроцепей [73].

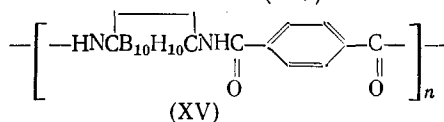
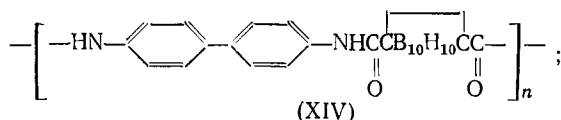
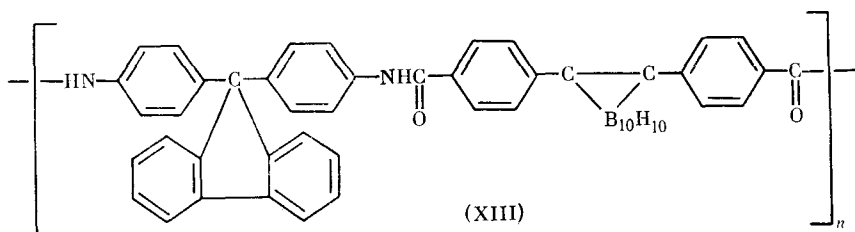
При исследовании структурных превращений полиамидов следующих структур:



при 100—350° в вакууме, в атмосфере кислорода и паров воды было установлено, что в указанном интервале температур происходит одновременно сшивание и разрыв макромолекул [74]. При этом в полиамидах (XI) преобладают процессы ветвления и сшивания, а в полиамидах (X) и (XII) — разрыв цепей вследствие разрушения *м*-карборановых фрагментов.

В обзорной статье Коршака с сотр. [6] детально рассмотрены вопросы деструкции *м*-карборансодержащих полиамидов (X)—(XII), а так-

же полиамидов с *о*- и *п*-карборановыми фрагментами следующего строения:



в вакууме и в атмосфере кислорода и паров воды при 200—800°. Исследование такого рода карборансодержащих полиамидов позволило выявить влияние на термостойкость полимеров не только изомерии карборановых группировок, но и химической природы их заместителей, в частности, влияние на устойчивость карборанового ядра нуклеофильных и электрофильных группировок типа карбонильной группы, фенильной и амидной.

Авторы работы [6] установили, что изомерия карборана существенно влияет на устойчивость полиамидов в вакууме. Если в полиамидах (X)—(XIII) основным направлением деструкции является разрушение *о*- и *м*-карборановых фрагментов, причем амидные группы становятся устойчивыми к реакциям гомолитического и гетеролитического распада, то в *п*-карборансодержащих полиамидах происходит разрыв связи NH—CO.

Существенно различаются по термостойкости также изомерные *м*- и *п*-карборансодержащие полиоксиамиды [68].

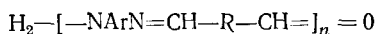
Антифрикционные свойства *п*-карборансодержащего полиамида (XIV) и его *м*-изомерного аналога изучены в диапазоне температур 250—450° [75]. На основании полученных результатов авторы делают вывод, что водород, в больших количествах образующийся при разложении *м*-карборансодержащих полиамидов, создает между трущимися поверхностями восстановительную среду, которая приводит к ингибированию окислительных процессов, протекающих при высоких температурах. Это в значительной мере обуславливает улучшенные смазочные свойства антифрикционных пластмасс на основе *м*-карборансодержащих полиамидов по сравнению с *п*-карборансодержащими полиамидами (выделение водорода у которых в изученном интервале температур происходит в меньшем количестве) и по сравнению с полиамидами без карборановых фрагментов (которые практически не выделяют водород при этих температурах).

Опубликован ряд работ, в которых полиамиды *м*-карборандикарбоновой кислоты используются в качестве стабилизаторов термической и термоокислительной деструкции ароматических карбоновых полиамидов [76—80] и полифенилхиноксалинов [81]. Установлено, что как в вакууме, так и в кислороде полиамиды *м*-карборандикарбоновой кислоты являются эффективными стабилизаторами карбоновых полиамидов, что выражается как в значительном уменьшении скорости выделения окислов углерода, так и в уменьшении потерь массы образцов полимера при 300—450° [76, 79]. Авторы предполагают, что высокая термическая стойкость образцов ароматических карбоновых полиамидов с добавкой 0,5 масс.% полиамида *м*-карборандикарбоновой кислоты обусловлена значительным

снижением деструктивных процессов и образованием в процессе термообработки сшитых структур, содержащих термически устойчивые связи В—N, В—С и В—О [82, 83].

4. Полишиффовы основания

О *м*- и *п*-карборансодержащих полишиффовых основаниях опубликованы сведения только заявочного характера [84, 85]. Эти полимеры были впервые получены французскими исследователями путем взаимодействия диальдегидов *м*- или *п*-карборана с различными ароматическими диаминами в растворе галогенированных углеводородов, фенолов, диоксана, тетрагидрофурана в присутствии акцепторов выделяющейся воды, а именно: сульфатов Na, Mg, CaCl₂ или молекулярных сит. Полученные полимеры строения:

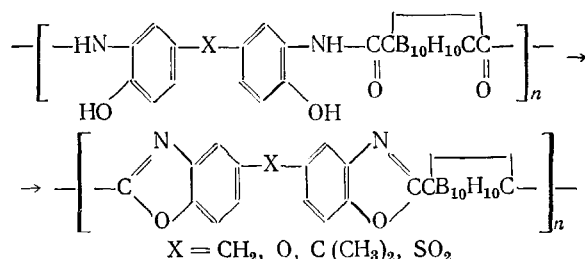


(R = *м*-карборанилен, *п*-карборанилен; *n* = 5—1000) хорошо растворимы и термостойки. Они рекомендованы для производства пленок, клеев и поверхностных покрытий.

5. Полигетероциклы

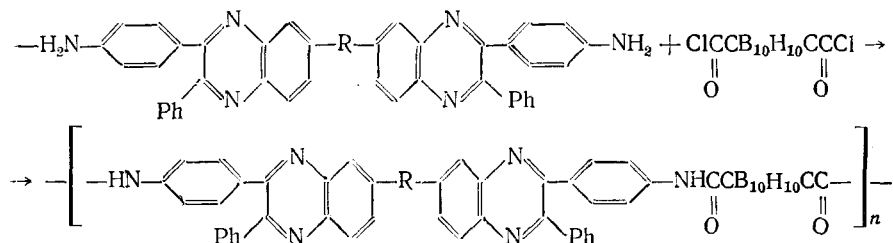
В последнее время Коршак с сотр. осуществили синтез не описанных ранее карборансодержащих полибензоксазолов и полифенилхиноксалинов [86—88].

п-Карборансодержащие полибензоксазолы были получены термической или химической (в полифосфорной кислоте) циклоконденсацией соответствующих поли-*о*-оксиамидов по схеме [86, 87]:

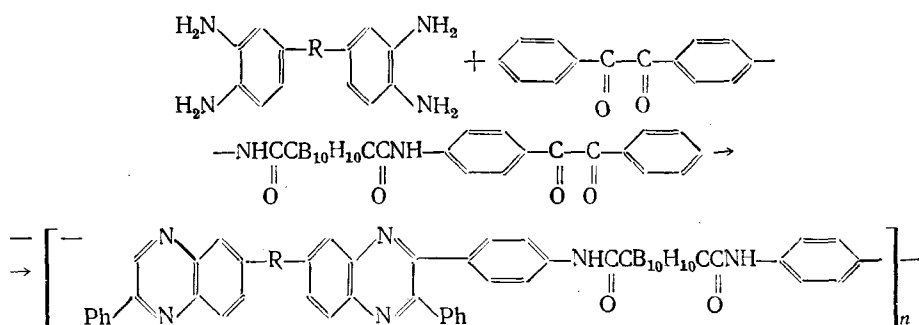


Строение полученных полибензоксазолов подтверждено данными элементного анализа и сопоставлением ИК-спектров полимеров и модельных соединений. Все *п*-карборансодержащие полибензоксазолы представляют собой желтоватые или светлорозовые порошки, аморфные (по данным рентгеноструктурного анализа), растворимые в амидных растворителях и смеси из тетрахлорэтана и фенола. Коэффициент вязкости этих полимеров составляет 0,4—1,1 дл/г, т. разм. 290—360°, температура разложения 400—550°, коксовый остаток на воздухе при 900° равен 80—98%. Полибензоксазолы с *п*-карборановыми фрагментами гидролизуются кипящей водой ($\eta_{\text{лр}}^{25}$ понижается с 1,1 до 0,4 дл/г после 24 ч кипения полимера в воде).

Синтез *м*-карборансодержащих полифенилхиноксалинов был осуществлен двумя путями [88]: 1) поликонденсацией *бис*(аминофенилхиноксалинов) с хлорангидридом *м*-карборандикарбоновой кислоты в тетрагидрофуране при комнатной температуре с использованием триэтиламина в качестве акцептора выделяющегося хлористого водорода:



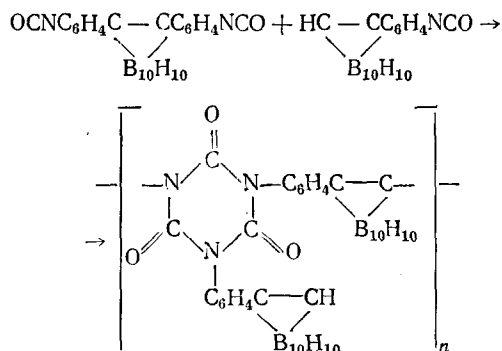
2) взаимодействием ароматических тетраминов с *м*-карборансодержащим бис-(α -дикетоном) при комнатной температуре в *м*-крезоле или хлорированных углеводородах с добавкой доноров протонов:



Использование смесей хлорангидрида *м*-карборандикарбоновой кислоты с хлорангидридами других дикарбоновых кислот в различных соотношениях в первом методе синтеза или смесей бис-(α -дикетонов) — во втором позволяет варьировать содержание *м*-карборановых фрагментов в полимерах и изменять свойства последних в желаемом направлении. Синтезированные *м*-карборансодержащие полифенилхиноксалины представляют собой волокнистые или порошкообразные продукты с коэффициентом вязкости 0,8—2,2 дл/г. В зависимости от количественного содержания *м*-карборановых группировок в макромолекулах полимеры размягчаются в интервале температур 280—310° или, не размягчаясь, начинают разлагаться при ~400°. Коксовый остаток полимеров после термообработки на воздухе при 800° составляет 32—57%, в инертной атмосфере — 70—80%. Растворимость некоторых *м*-карборансодержащих полифенилхиноксалинов в хлороформе и тетрагидрофуране позволяет получить из их 10%-ных растворов пленки, обладающие высокими физико-механическими показателями.

Авторы работы [88] считают, что *м*-карборансодержащие полифенилхиноксалины представляют несомненный интерес для практического использования в качестве тепло- и термостойких пленочных материалов, покрытий, связующего, волокон и т. д.

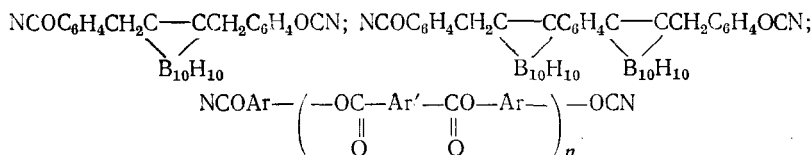
В патентной литературе имеются сообщения о получении *о*- и *м*-карборансодержащих полиизоциануратов, полициануратов и полимеламинов [89—92]. Полициклотримеризацией 1,2-ди(изоцианатофенил)-*о*-карборана с 1-изоцианатофенил-*о*-карбораном в среде полярного органического растворителя (бутилацетат, диметилформамид) или без растворителя при 150—170° получены *о*-карборансодержащие полиизоцианураты [89]:



Вместо *о*-карборансодержащего моноизоцианата использовали также смеси различных моно- и диизоцианатов. В зависимости от соотношения исходных веществ получались плавкие растворимые или неплавкие

и нерастворимые полимеры с повышенной термической и термоокислительной устойчивостью.

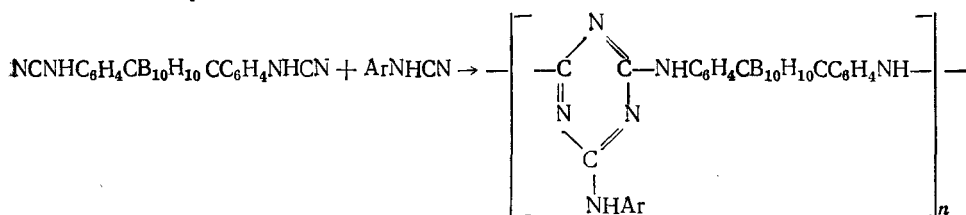
о- и *м*-Карборансодержащие полицианураты были получены или полициклотримеризацией следующих производных *о*- и *м*-карборанов [90, 91]:



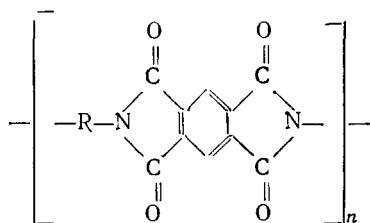
Ar = *о*-карбораниден; Ar' = *о*-или *м*-карбораниден; $n = 1-20$

или их сополимеризацией с моноциановым эфиром $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCN}$. Температура начала разложения этих полимеров на воздухе равна $310-380^\circ$, в инертной атмосфере $380-390^\circ$, их удельная ударная вязкость достигает 30 кг/см^2 , твердость по Бринелю 1600 кг/см^2 , прочность на изгиб 1500 кг/см^2 . Авторы [90, 91] предполагают, что деструкция полициануратов начинается с гидролитического расщепления эфирной связи и сопровождается последующим распадом триазинового цикла как по гетеролитическому, так и по гомолитическому механизмам.

Полициклотримеризацией *м*-карборансодержащих бис(цианамидов) или их смеси с ароматическими моно- и бис(цианамидами) синтезированы соответствующие полимеламины [92]:



В статье [67] описана термическая и химическая циклодегидратация *м*- и *п*-карборансодержащих полиамидокислот в результате которых образуются полиимиды следующего строения:



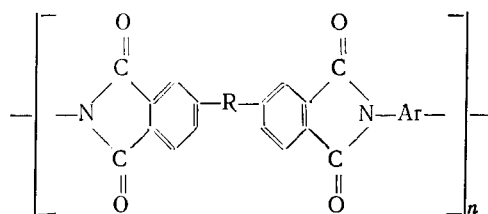
R = *м*-карборанилен, *п*-карборанилен

Установлено, что процесс образования *м*-карборансодержащих полиимидов сопровождается превращением *м*-карборановых фрагментов в дикарбаундекаборатные, в то время как превращение полиамидокислоты с *п*-карборановыми группировками в полиимид происходит без разрушения *п*-карборанового ядра.

Все полученные таким образом полиимиды растворимы в амидных растворителях, для них получены значения $\eta_{\text{пр}} = 0,15-0,40 \text{ дл/г}$. Полиимиды с *м*-карборановыми фрагментами, не размягчаясь, начинают окисляться на воздухе при 250° , *п*-карборансодержащие полиимиды размягчаются при $400-450^\circ$ с разложением. Коксовые остатки этих полимеров после нагревания на воздухе до 800° составляют 79—100%.

При изучении термической деструкции этих полимеров в диапазоне температур $100-600^\circ$ было установлено, что введение *м*-карборановых фрагментов в макромолекулу полиимидов понижает скорость гомолитического и гетеролитического распада имидных циклов в большей степени, чем введение *п*-карборановых группировок [93].

Детально изучены электрофизические свойства и молекулярная подвижность *о*- и *м*-карборансодержащих полиимидов следующего строения [94, 95]:



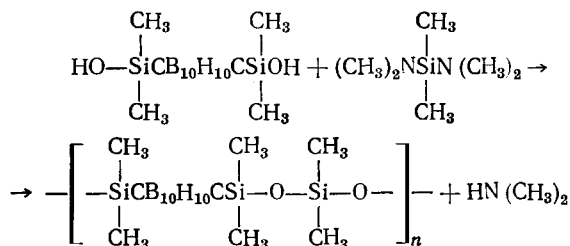
R = *м*-карборанилен; *о*-карборанилен

При исследовании пиролиза этих полиимидов при 1000° в инертной среде и на воздухе было установлено, что наиболее подверженным гомолитическому распаду является дифенил-*о*- или *м*-карборановый фрагмент с примыкающими к нему имидными циклами, первичными продуктами распада которого могут быть H₂ (из карборановых фрагментов), окись углерода (из имидного цикла), бензол, моно- и дифенил-*о*- или *м*-карбораны [96]. Выход кокса в инертной атмосфере для *о*- и *м*-карборансодержащих полиимидов составляет 93—95% при нагревании до 900°.

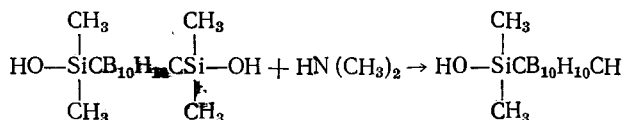
6. Полисилоксаны и полисилазаны

Интенсивно продолжают развиваться исследования в области новых путей синтеза *м*-карборансодержащих полисилоксанов типа Дексил и изучения их свойств. Трудности синтеза и вулканизации этих полимеров, сочетающих повышенную термостойкость с эластичностью, препятствуют их практическому применению [97].

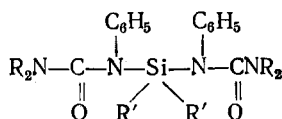
В применявшихся ранее [1] способах получения Дексильов трудности были связаны с использованием хлористого железа в качестве катализатора при конденсации *м*-карборансодержащих хлорсилана и алкоксилана, что вызывало преждевременное структурирование и препятствовало получению линейных полимеров. В работе [97] описан новый способ получения линейных Дексильов с молекулярной массой ~18 000, который основан на конденсации *м*-карборансодержащего дисиланола с активным силаном, например, бис-(*N,N*-диметиламино)диметилсиланом или бис-(*N,N*-диметилкарбамато)диметилсиланом в мягких условиях:



Получению более высокомолекулярных Дексильов в обоих способах препятствует протекание побочной реакции:



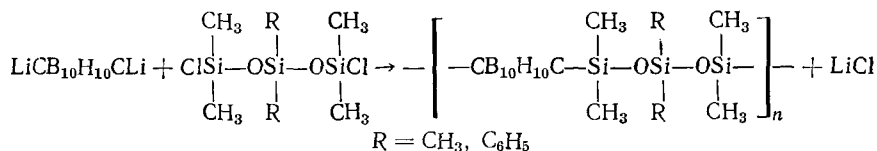
Дексильы с молекулярной массой >25 000 синтезированы при использовании в качестве активных силанов стабильных бис-уреидосиланов [97—99]:



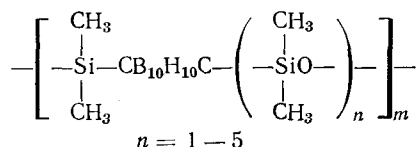
С увеличением молекулярной массы Дексиллов до 283 000 резко улучшаются их эластомерные свойства. Так, полимеры с молекулярными массами 50 000, 150 000 и 283 000 обладают пределом прочности при разрыве 7,0; 7,2; 23 кг/см² и относительным удлинением 5; 60 и 700% соответственно.

Новый метод получения Дексила по [97—99] облегчает его модификацию. Например, используя в процессе синтеза некоторое количество *бис*(уреидо)дифенилсилана или *бис*(уреидо)метилфенилсилана в *бис*(уреидо)силановой смеси, вводят в состав Дексиллов фенильные группы для повышения их термоокислительной устойчивости [98]. Аналогичным образом с целью увеличения устойчивости полимеров к действию растворителей в Дексилы вводят трифторпропильные группы [100].

Американскими учеными предложен другой, очень удобный способ синтеза Дексиллов непосредственно из *м*-карборана [101]:



Однако молекулярная масса полученных таким образом полимеров невелика. Продолжаются работы по изучению влияния длины силоксанового фрагмента на термические характеристики поли-*м*-карборанилен-силоксанов следующего строения [102, 103]:



Результаты этих работ подтверждают ранее сделанный вывод, что с увеличением длины (n) силоксанового фрагмента (от 1 до 5) температура стеклования полимеров постепенно уменьшается (от 25 до -88°) и значительно увеличиваются потери массы образцов полимеров после термической обработки при 800° в аргоне.

Детально исследована термическая, термоокислительная и гидролитическая стойкость высокомолекулярных поли-*м*-карборанилен-силоксанов [103—105]. Установлено [104], что основные превращения полимеры претерпевают в температурных интервалах $240\text{—}310^\circ$ и $450\text{—}550^\circ$. Для первого температурного интервала характерно практически полная потеря растворимости полимера без изменения массы его образцов, для второго — только изменение массы образцов, которое составляет 3—6% в аргоне и 1—3% на воздухе.

Показано, что при термической деструкции поли-*м*-карборанилен-силоксанов протекают два конкурирующих процесса: деструкция основной цепи, в результате которой выделяются олигомерные продукты, и разрыв связей Si—C и C—H, сопровождающийся выделением CH_4 и H_2 и приводящий к структурированию [103]. Замена одной или нескольких метильных групп на фенильные активизирует процессы структурирования и уменьшает потери массы образцов полимеров. Значительно повышается термоокислительная устойчивость поли-*м*-карборанилен-силоксанов в присутствии Fe_2O_3 [106].

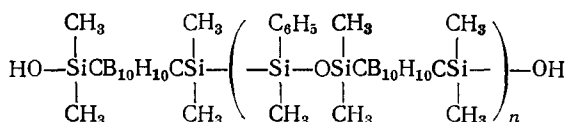
Особенностью термической деструкции поли-*м*-карборанилен-силоксанов является незначительное содержание циклических олигосилоксанов в составе продуктов разложения [105]. Авторы работы [105] полагают, что большой объем *м*-карборановой группировки препятствует образованию спиралевидной формы макромолекулы и тем самым затрудняет дециклополимеризацию *м*-карборансодержащих полисилоксанов. Отмечается также, что введение в основную цепь силоксановых полимеров *м*-карборановых фрагментов приводит к понижению их гидролитической

стойкости за счет появления в них гидролитически слабой связи Si—C_{карборан} [104].

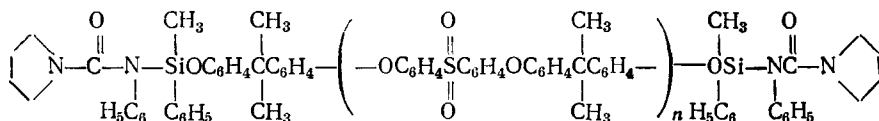
Предложена методика количественного определения степени разветвленности поли-*м*-карбораниленметилфенилсилоксана, полученного в присутствии каталитических количеств FeCl₃ [107].

Поли-*м*-карбораниленсилоксаны имеют тенденцию к кристаллизации, что в значительной мере ухудшает их эластомерные свойства [108]. С целью уменьшения кристалличности этих полимеров авторы работы [108] производили замену части *м*-карборановых фрагментов на *п*-карборановые или же диметилсилоксановых звеньев на дифенилсилоксановые. Было установлено, что введение 30 мол. % *п*-карборановых или 33 мол. % дифенилсилоксановых фрагментов в поли-*м*-карбораниленсилоксаны достаточно для получения полностью аморфного полимера.

Взаимодействием поли-*м*-карбораниленсилоксана с концевыми OH-группами (молекулярная масса 45 560)

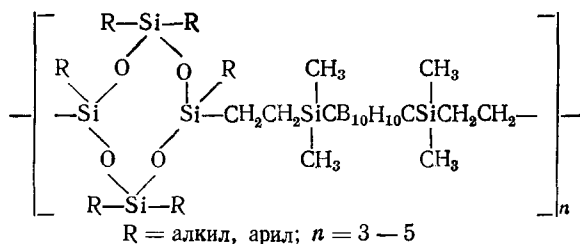


с полисульфоном (молекулярная масса 6020)



получен новый термопластичный эластомерный блоксополимер с $M \sim 10^6$ [109]. Показано, что этот блоксополимер имеет две температуры стеклования (-27 и 165°), которые соответствуют эластичному (поли-*м*-карбораниленсилоксановому) и жесткому (полисульфоновому) блокам. По данным термогравиметрии, блоксополимер стабилен до 400° и работоспособен в интервале от -40 до $>300^\circ$. Вместо полисульфона для получения блоксополимеров можно применять также полиимиды, полиэфиры, полифениленсульфиды, полибензимидазолы [110].

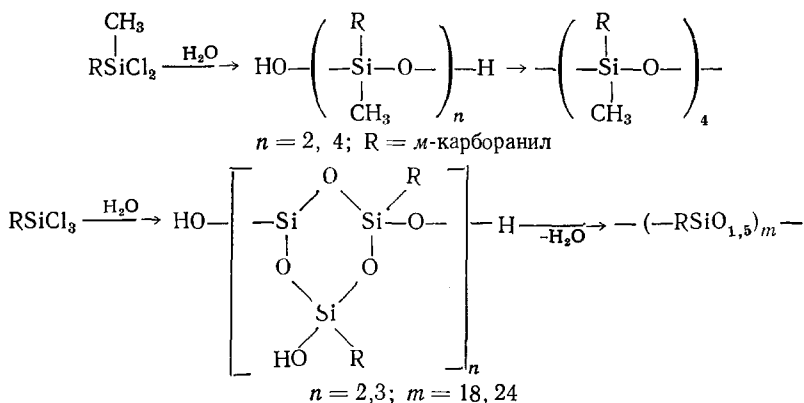
Имеются патентные данные о синтезе линейных *м*-карбораниленсилоксановых олигомеров следующего строения [111]:



которые образуются при взаимодействии эквимольных количеств дивинилорганосилоксана и бис(оксиметил)-*м*-карборана при $50-200^\circ$ в присутствии катализатора гидросилилирования. При использовании тривинилорганосилоксана получают разветвленные олигомеры [112]. Все синтезированные таким образом олигомеры представляют собой прозрачные вязкие жидкости с $M \sim 2000$, хорошо растворимые в ароматических углеводородах, простых и сложных эфирах. Авторы [112] рекомендуют их для применения в качестве термостойких резин и герметиков. Температура начала термоокислительной деструкции олигомеров на воздухе составляет $\sim 400^\circ$. Данные ИК-спектроскопии показывают, что синтез олигомеров происходит только за счет протекания реакции гидридного присоединения с сохранением структуры исходных соединений в олигомерах.

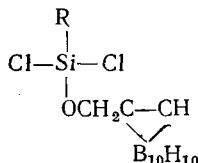
Гидролитической поликонденсацией *м*-карборанилметилорганохлорсиланов получены олигомеры с силанольными группами, из которых при

250° образуются соединения циклической или циклопространственной структуры [113]:

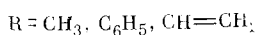
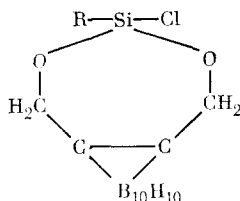


Изучено отверждение фенолкремнийорганических олигомеров N,N-ди(оксиметил)аминофенил-*o*-карбораном [114]; найдено, что отвержденные таким образом полимеры имеют высокую тепло- и термостойкость, а материалы на их основе обладают улучшенными диэлектрическими свойствами.

Аммонолизом *o*-карборанилметилокси(органодихлор)силанов



или *o*-карборанилендиметилокси(органохлор)силанов



или соаммонолизом их смеси с органохлорсиланами формулы $\text{R}_m\text{SiCl}_{3-m}$ впервые были синтезированы олигомерные органосилазаны, содержащие *o*-карборановые фрагменты в основной или боковой цепях молекул [115, 116]. Полученные *o*-карборансодержащие олигоорганосилазаны рекомендованы в качестве отвердителей и модификаторов полифениленов [117].

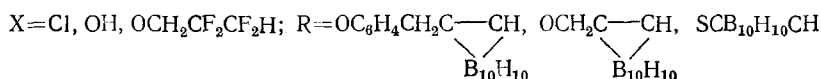
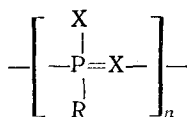
В обзорной статье [118] отмечается практическая ценность поли-*m*-карбораниленсилоксанов, которые сочетают высокую термическую стойкость (до 500°) с хорошей огнестойкостью (кислородный индекс 62). Эти полимеры нашли широкое применение в качестве жидких фаз в газовой хроматографии для разделения кремнийорганических и органических веществ [119] и для анализа полициклических ароматических углеводов при 20—450° [120].

На основе *m*-карборансодержащих полисилоксанов созданы клеевые композиции, которые способны длительно (до 2000 ч) работать при 600° и выдерживать кратковременное воздействие температуры 1200° [42, 121]. Эти клеи предназначаются для склеивания полупроводниковых материалов с металлами и силикатными стеклами в электровакуумных устройствах.

Поли-*м*-карбораниленсилоксаны используются как покрытия для проводов и других изделий, способных выдерживать температуру $\sim 300^\circ$ [118, 122], а также как смазочный материал в конструкциях, подвергающихся облучению при высоких температурах [123].

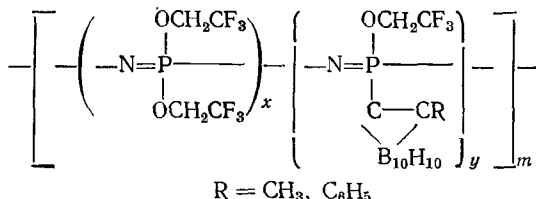
7. Полифосфазены

С целью повышения термической устойчивости полифосфазенов Коршак с сотр. предприняли попытку ввести в эти полимеры *о*- и *м*-карборанильные группировки; в результате впервые были получены и охарактеризованы *о*- и *м*-карборансодержащие полифосфазены следующего строения [124, 125]:

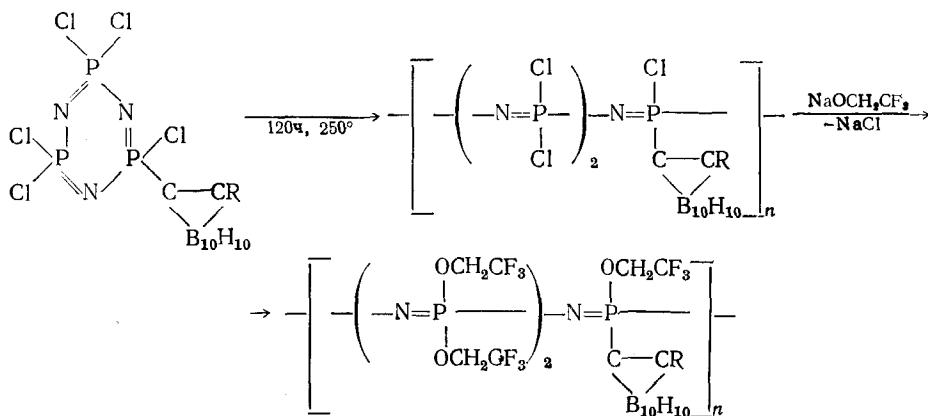


Показано, что при взаимодействии полидихлорфосфазенов с монокристаллическими производными соответствующих *о*-карборанов или с мономеркарборо-*м*-карбораном в растворе тетрагидрофурана максимальная степень замещения хлора на *о*- или *м*-карборанильные группировки не превышает 50%. Полученные полимеры представляют собой белые или светло-желтые порошки с характеристической вязкостью от 0,15 до 3,00 дл/г. Химическая и термическая устойчивость определяется характером групп, обрамляющих основную полимерную цепь. Поэтому температура размягчения этих полимеров лежит в интервале $90\text{--}270^\circ$, а коксовый остаток при термообработке в гелии при 900° составляет 26—100%.

Несколько позднее Оллок с сотр. [126—128] описали *о*-карборансодержащие полифосфазены следующей структуры:

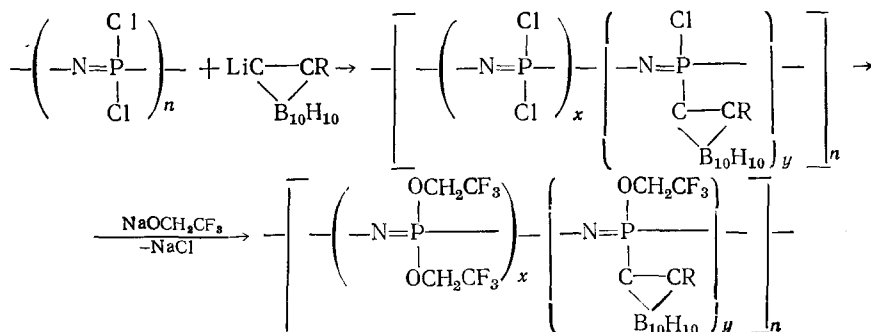


Эти полимеры получались двумя методами: либо полимеризацией соответствующего моно-*о*-карборанилпентахлорциклотрифосфазена в ампулах и последующим замещением атомов хлора на $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ -группы:



либо взаимодействием полидихлорфосфазена (молекулярная масса

10^4 — 10^6) с монолитий-*o*-карбораном:



Молекулярная масса некоторых из полученных таким образом *o*-карборансодержащих полифосфазенов достигала 10^5 , а коксовый остаток в инертной атмосфере при 1000° составлял 56,5%. Авторы [128] рекомендуют *o*-карборансодержащие полифосфазены для использования в качестве термостойких теплоизоляционных материалов.

* * *

Таким образом, на основании опубликованных в последние годы в литературе данных можно заключить, что карборансодержащие полимеры продолжают привлекать внимание исследователей. Особый интерес представляет изучение свойств полимеров с карборановыми фрагментами, их модификация и поиск новых, более простых путей синтеза наиболее перспективных для практического применения полимеров.

Относительно перспектив дальнейшего развития химии карборансодержащих полимеров можно предположить, что из-за относительно высокой стоимости исходных веществ объем производства этих полимеров не будет велик; тем не менее в будущем благодаря своим уникальным свойствам они, по-видимому, станут одними из наиболее важных полимерных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров/Под ред. В. В. Коршака. М.: Наука, 1980, с. 47.
2. Mathur M. A., Klingen T. J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, v. 38, p. 4597.
3. Klingen T. J., Mathur M. A. Ibid., 1977, v. 39, p. 1477.
4. Романцев М. Ф., Мейнцер В. О., Ливертовская Т. Я., Куимова М. Е., Михайлов Б. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2639.
5. Захаркин Л. И., Калинин В. Н., Балыкова Т. Н., Грибкова П. Н., Коршак В. В. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 2258.
6. Коршак В. В., Павлова С. А., Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н., Acta Polymerica, 1981, V. 32, № 2, S. 61.
7. Сидоренко В. И., Васюкова Н. И., Кузаев А. И., Некрасов Ю. С., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1980, т. 22Б, с. 884.
8. Kindsvater J. H., Metzger R. M., Klingen T. J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, v. 38, p. 1093.
9. Коршак В. В., Сосин С. Л., Захаркин Л. И., Ковредов А. И., Алексеева В. П., Антипова Б. А., Шаугумбекова Ж. С. Высокомолек. соед., 1981, т. 23Б, с. 219.
10. Фрунзе Т. М., Сахарова А. А., Мельник О. А., Измайлов Б. А., Калинин В. Н. Там же, 1981, т. 23А, с. 2077.
11. Klingen T. J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1980, v. 42, p. 1109.
12. Коршак В. В., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Сосин С. Л., Захаркин Л. И., Ковредов А. И., Бычко К. А., Антипова Б. А., Шаугумбекова Ж. С. Высокомолек. соед., 1981, т. 23А, с. 2051.
13. Reed S. F. J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed., 1981, v. 19, p. 1863.
14. Huskins C. W. Пат. США 4097662 (1978); С. А., 1979, v. 90, 106620.
15. Самойлов С. М., Монастырский В. Н., Жигач А. Ф. Высокомолек. соед., 1976, т. 18А, с. 731.
16. Богомазова Н. В., Лещенко С. С., Соболева Н. С., Карпов В. Л. Там же, 1978, т. 20Б, с. 340.
17. Matteson D. S. J. Organomet. Chem., 1979, v. 180, p. 19.
18. Черников А. Я., Яковлев М. Н., Рогов Н. С., Петрова А. П., Кондрашов А. В., Лысова В. Б., Гефтер Е. Л., Ботвинник Е. С., Гуляева Г. А., Шмагина Н. Н., Насакин О. Е., Казакова А. В. Авт. свид. СССР 763428 (1980); Бюл. изобр., 1980. № 34, с. 140.

19. Korshak V. V., Polyakova A. M., Bekasova N. I., Suchkova M. D., Mager K. A., Solomatina A. I. Франц. пат. 2487842 (1982); С. А., 1982, в. 97, 24703.
20. Ласкорин Б. Н., Жигач А. Ф., Денисов В. И., Жукова Н. Г., Сирятская В. Н., Перелыгина К. Ф., Пензин Р. А., Карлащук Л. В. Авт. свид. СССР 530040 (1976); Бюл. изобр., 1976, № 36, с. 54.
21. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Сахарова А. А., Мельник О. А., Бекасова Н. И., Соломатин А. И. Авт. свид. СССР, 939450 (1982); Бюл. изобр., 1982, № 24, с. 125.
22. Joel D., Frommelt H., Korshak V. V., Vinogradova S. V., Valetskii P. M., Stan-ko V. I. Пат. ГДР 118223 (1976); С. А., 1977, в. 86, 55946.
23. Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Захаркин Л. И., Калинин В. Н., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1977, т. 19Б, с. 476.
24. Берлин А. А., Маслюков А. П., Герасимов Б. Г., Калинин В. Н., Захаркин Л. И. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, с. 841.
25. Berlin A. A., Gerasimov B. G., Ivanov A. A., Maslukov A. P., Kalinin V. N., Zha-harkin L. I. J. Macromol. Sci., 1980, v. A14, p. 999.
26. Берлин А. А., Иванов А. А., Герасимов Б. Г., Маслюков А. П. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, с. 125.
27. Коршак В. В., Тепляков М. М., Гелашивили Ц. Л., Калинин В. Н., Захаркин Л. И. Высокомолек. соед. 1980, т. 22А с. 262.
28. Korshak V. V., Teplyakov M. M., Gelashvili Ts. L., Komarov S. M., Kalinin N., Zha-harkin L. I. J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed., 1979, v. 17, p. 115.
29. Коршак В. В., Тепляков М. М., Гелашивили Ц. Л., Савицкий А. М., Голубенко-ва Л. И., Никонова С. Н., Семерницкая М. Н., Анисимова М. В., Захаркин Л. И., Калинин В. Н. Авт. свид. СССР 663697 (1979); Бюл. изобр., 1979, № 19, с. 81.
30. Коршак В. В., Тепляков М. М., Гелашивили Ц. Л., Захаркин Л. И., Калинин В. Н. Авт. свид. СССР 704955 (1979); Бюл. изобр., 1979, № 47, с. 107.
31. Коршак В. В., Тепляков М. М., Хотина И. А., Калинин В. Н., Тугов И. И., Ела-гина В. П. Высокомолек. соед., 1981, т. 23А, с. 1461.
32. Коршак В. В., Тепляков М. М., Хотина И. А., Захаркин Л. И., Калинин В. Н., Ма-сенкис М. А. Авт. свид. СССР 717086 (1980); РЖХим., 1980, 16С280.
33. Коршак В. В., Андрианов К. А., Тепляков М. М., Дмитренко А. В., Измайлов Б. А., Калинин В. Н., Захаркин Л. И., Масенкис М. А. Авт. свид. СССР 757550 (1980); Бюл. изобр., 1980, № 31, с. 96.
34. Коршак В. В., Тепляков М. М., Хотина И. А., Ковалев А. И., Калинин В. Н. Авт. свид. СССР 919326 (1982); Бюл. изобр., 1982, № 38, с. 296.
35. Сергеев В. А., Вдовина Л. И. Высокомолек. соед., 1981, т. 23Б, с. 405.
36. Коломоец Г. А., Голубенкова Л. И., Валецкий П. М., Станко В. И., Виноградо-ва С. В., Коршак В. В. Пласт. массы, 1976, № 10, с. 30.
37. Коломоец Г. А., Комарова Л. И., Блюменфельд А. Б., Голубенкова Л. И., Ковар-ская Б. М., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1976, т. 18А, с. 1386.
38. Стрельченко Л. С., Валецкий П. М., Пшеничкин П. А., Тяг Л. С., Абрамова Т. М., Голубенкова Л. И., Виноградова С. В., Коршак В. В. Там же, 1977, т. 19Б, с. 323.
39. Абрамова Т. М., Алексеева С. Г., Валецкий П. М. Там же, 1980, т. 22А, с. 1637.
40. Стрельченко Л. С., Валецкий П. М., Пшеничкин П. А., Абрамова Т. М., Голубен-кова Л. И., Виноградова С. В., Коршак В. В. Там же, 1979, т. 21Б, с. 135.
41. Стрельченко Л. С., Юрковский И. М., Валецкий П. М., Пшеничкин П. А., Кучин-ская Т. К., Виноградова С. В., Коршак В. В. Там же, 1980, т. 22Б, с. 72.
42. Кардаш Д. А. Пласт. массы, 1977, № 11, с. 51.
43. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Захаркин Л. И., Калинин В. Н., Светогоров Ю. Е., Коршак В. В., Коган А. С., Ткаченко А. С. Авт. свид. СССР 509614 (1976); РЖХим., 1978, 4С257.
44. Сергеев В. А., Захаркин Л. И., Шитиков В. К., Калинин В. Н., Зотин П. Е., Жи-гач А. Ф., Светогоров Ю. Е., Коршак В. В., Коган А. С., Ткаченко А. С. Авт. свид. СССР 521295 (1976); Бюл. изобр., 1976, № 26, с. 83.
45. Соломатина А. И., Бекасова Н. И., Коршак В. В., Изынеев А. А., Вагина Ж. П., Дьяченко А. В. Пласт. массы, 1976, № 9, с. 13.
46. Дьяченко А. В., Хазанова А. Ф., Бабейко Н. Т., Моргулова Л. В., Бекасова Н. И., Соломатина А. И., Вагина Ж. П., Коршак В. В., Рогов Н. С., Петрова А. П. Авт. свид. СССР 525740 (1976); Бюл. изобр., 1977, № 31, с. 71.
47. Сытова И. М., Саршвили И. Г., Жигач А. Ф. Тезисы докл. V Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений, т. 1. Тбилиси, 1980, реф. 239.
48. Tregub A. I., Isaev K. S., Akhriev A. S. Plaste und Kautschuk, 1981, B. 28, № 3, p. 137.
49. Чалых А. Е., Сидоренко В. И., Валецкий П. М., Чалых Т. И., Калачев А. И. Вы-сокомолек. соед., 1978, т. 20А, с. 2763.
50. Воищева О. В., Бурцева Т. А., Петов Г. А., Сидоренко В. И., Валецкий П. М., Воищев В. С. Ж. структ. химии, 1979, т. 20, с. 71.
51. Воищев В. С., Белоглазов В. А., Сидоренко В. И., Воищева О. В., Сахин В. И., Валецкий П. М. Высокомолек. соед., 1979, т. 21Б, с. 423.
52. Иванов П. И., Калачев А. И., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В., Зеленев Ю. В. Там же, 1979, т. 21А, с. 1264.
53. Воищев В. С., Белоглазов В. А., Воищева О. В., Мордвинов В. В., Бурцева Т. А., Сторожук И. П., Калачев А. И., Сидоренко В. И. Тезисы докл. Междунар. симп. по макромолекулярной химии. Ташкент, 1978, ч. 7, с. 128.

54. Иванов П. И., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед., 1980, т. 22Б, с. 187.
55. Журавлева И. В., Виноградова Н. К., Павлова С. А. Там же, 1981, т. 23А, с. 2351.
56. Стрельченко Л. С., Сидоренко В. И., Генин Я. В., Калачев А. И., Пшеничкин П. А., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Там же, 1981, т. 23А, с. 1229.
57. Виноградова Н. К., Павлова С. А., Журавлева И. В., Комарова Л. Г., Бекасова Н. И., Коршак В. В. Там же, 1978, т. 20А, с. 2116.
58. Соболевский М. В., Жигач А. Ф., Саршвили И. Г., Сытова И. М., Солева Н. М., Кочнева Л. Н., Вишневецкий Ф. Н. Пласт. массы, 1980, № 2, с. 12.
59. Korshak V. V., Gribova I. A., Chumaievskaia A. N. J. Appl. Polym. Sci., 1979, v. 23, p. 1915.
60. Юре Т. А., Ельцов А. В., Душина В., Орлова Е. Г., Гук Е. Г. Авт. свид. СССР 544932 (1977); Бюл. изобр., 1977 № 4, с. 123.
61. Петрова А. П. Термостойкие клен. М.: Химия, 1977, с. 42.
62. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Соломатина А. И., Изынеев А. А., Вагина Ж. П., Яценко Б. П. Авт. свид. СССР 670562 (1979); Бюл. изобр., 1979, № 24, с. 80.
63. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Соломатина А. И., Дьяченко А. В., Новиков А. В. Авт. свид. СССР 702053 (1979); Бюл. изобр., 1979, № 45, с. 114.
64. Петрова А. П., Рогов Н. С. Пласт. массы, 1982, № 5, с. 14.
65. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г., Захаркин Л. И., Калинин В. Н. Авт. свид. СССР 569584 (1977); Бюл. изобр., 1977, № 31, с. 66.
66. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г., Захаркин Л. И., Калинин В. Н., Дмитриев В. М. Авт. свид. СССР 539907 (1976); Бюл. изобр., 1976, № 47, с. 81.
67. Коршак В. В., Пригожина М. П., Бекасова Н. И. Высокомолек. соед., 1976, т. 18А, с. 827.
68. Сурикова М. А., Толчинский Ю. И., Павлова С. А., Журавлева И. В., Бекасова Н. И., Коршак В. В. Там же, 1977, т. 19А, с. 409.
69. Бекасова Н. И., Коршак В. В., Сурикова М. А., Комарова Л. И., Волошина И. Ю. Там же, 1981, т. 23А, с. 138.
70. Коршак В. В., Раднаева Л. Д., Бабчициер Т. М., Генин Я. В., Комарова Л. Г., Бекасова Н. И., Изынеев А. А. Там же, 1977, т. 19А, с. 842.
71. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г. Там же, 1982, т. 24А, с. 2424.
72. Коршак В. В., Комарова Л. Г., Петровский П. В., Бекасова Н. И. Там же, 1983, т. 25Б, с. 30.
73. Воишев В. С., Белоглазов В. А., Валецкий П. М., Сидоренко В. И. Там же, 1981, т. 23Б, с. 123.
74. Павлова С. А., Грибкова П. Н., Балькова Т. Н., Аветисян Ю. Л., Коршак В. В. Там же, 1977, т. 19А, с. 161.
75. Коршак В. В., Грибова И. А., Павлова С. А., Грибкова П. Н., Аветисян Ю. Л., Мгеладзе Б. М., Генин Я. В., Чумаевская А. Н. Там же, 1979, т. 21А, с. 24.
76. Павлова С. А., Грибкова П. Н., Балькова Т. Н., Полина Т. В., Комарова Л. Г., Бекасова Н. И., Коршак В. В. Там же, 1982, т. 24А, с. 1712.
77. Коршак В. В., Павлова С. А., Грибова И. А., Грибкова П. Н., Аветисян Ю. Л. Там же, 1977, т. 19Б, с. 581.
78. Коршак В. В., Павлова С. А., Грибкова П. Н., Аветисян Ю. Л., Грибова И. А. Там же, 1978, т. 20А, с. 772.
79. Коршак В. В., Павлова С. А., Грибова И. А., Грибкова П. Н., Аветисян Ю. Л., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г. Там же, 1979, т. 21А, с. 30.
80. Коршак В. В., Грибова И. А., Павлова С. А., Чумаевская А. Н., Грибкова П. Н., Аветисян Ю. Л., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г., Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Краснов А. П., Гуреева Г. И. Авт. свид. СССР 704967 (1979); Бюл. изобр., 1979, № 47, с. 109.
81. Коршак В. В., Грибова И. А., Краснов А. П., Кронгауз Е. С., Берлин А. М., Виноградова О. В., Мамацшвили Г. В., Павлова С. А., Грибкова П. Н., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г., Воробьев В. Д., Власова И. В., Виноградов А. В. Авт. свид. СССР 556165 (1977); Бюл. изобр., 1977, № 16, с. 71.
82. Аветисян Ю. Л., Грибкова П. Н., Павлова С. А., Грибова И. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 502.
83. Коршак В. В., Грибова И. А., Павлова С. А., Некрасов Ю. С., Аветисян Ю. Л., Грибкова П. Н., Серов И. К. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 515.
84. Rabilloud G., Sallion V. Франц. пат. 2379562 (1978); РЖХим., 1979, 18С379.
85. Rabilloud G., Sallion V. Франц. пат. 2367784 (1978); РЖХим., 1979, 13С371.
86. Сурикова М. А., Берестнева Г. Л., Хомутов В. А., Бекасова Н. И., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1977, т. 19Б, с. 597.
87. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Сурикова М. А., Толчинский Ю. И., Журавлева И. В. Там же, 1977, т. 19А, с. 2768.
88. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г., Белоношина Н. М. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, с. 114.
89. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Чижова Н. В., Калинин В. Н., Захаркин Л. И., Абдурахманов И. Ш., Руденко Т. М., Чимишкян А. Л. Авт. свид. СССР 787422 (1980); РЖХим., 1981, 10С367.
90. Коршак В. В., Виноградова С. В., Панкратов В. А., Калинин В. Н., Захаркин Л. И. Авт. свид. СССР 453064 (1976); Бюл. изобр., 1976, № 9, с. 212.
91. Коршак В. В., Виноградова С. В., Пацурия М. М., Панкратов В. А., Валецкий П. М., Широкова Л. Б., Левин Е. И., Соколов Л. Б., Гогуадзе Ц. А. Авт. свид. СССР 559932 (1977); Бюл. изобр., 1977, № 20, с. 67.

92. Коршак В. В., Виноградова С. В., Панкратов В. А., Анциферова Н. П., Кутепов Д. Ф., Калинин В. Н., Захаркин Л. И. Авт. свид. СССР 517590 (1976); Бюл. изобр., 1976, № 22, с. 76.
93. Коршак В. В., Павлова С. А., Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н., Микадзе Л. А., Бекасова Н. И., Пригожина М. П. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 304.
94. Воищев В. С., Бурцева Т. А., Воищева О. В., Валецкий П. М., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1976, т. 18Б, с. 912.
95. Воищев В. С., Валецкий П. М., Сидоренко В. И., Воищева О. В., Виноградова С. В., Коршак В. В. Там же, 1982, т. 24А, с. 2211.
96. Аксенов А. И., Бурцева Т. А., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Там же, 1980, т. 22Б, с. 602.
97. Hedaya E., Kawakami J. H., Kopf P. W., Kwiatkowski G. T., McNeil D. W., Owen D. A., Peters E. N., Tulis R. W. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1977, v. 15, p. 2229.
98. Hedaya E. Chem. Eng. News, 1976, v. 54, № 38, p. 16.
99. Stewart D. D., Peters E. N., Beard C. D., Dunks G. B., Hedaya E., Kwiatkowski G. T., Moffitt R. B., Bohan I. I. Macromolecules, 1979, v. 12, p. 373.
100. Peters E. N., Stewart D. D., Bohan J. J., Moffitt R., Beard C. D., Kwiatkowski G. T., Hedaya E. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1977, v. 15, p. 973.
101. Peters E. N. Пат. США 4235987 (1980); РЖХим., 1981, 17С392.
102. Peters E. N. J. Macromol. Sci., C, 1979, v. 17, p. 183.
103. Андрианов К. А., Павлова С. А., Журавлева И. В., Толчинский Ю. И., Астапов Б. А. Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 895.
104. Королько В. В., Меткин И. А., Милешкевич В. П., Павлова В. Б., Силина Н. А. Химия и практическое применение кремний- и фосфорорганических соединений. Л.: Изд. ЛТИ, 1980, с. 73.
105. Szekely T., Blazso M. Proc. Int. Symp. on Analytical Pyrolysis (Hungary). 1977, p. 365.
106. Peters E. N., Stewart D. D., Bohan J. J., McNeil D. W. J. Elastomers Plast., 1978, v. 10, № 1, p. 29.
107. Карташева Г. Г., Эренбург Е. Г., Дорофеенко Л. П., Королько В. В., Милешкевич В. П., Поддубный И. Я. Химия и практическое применение кремний- и фосфорорганических соединений. Л.: Изд. ЛТИ, 1978, с. 77.
108. Peters E. N., Kawakami J. H., Kwiatkowski G. T., Hedaya E., Joesten B. L., McNeil D. W. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1977, v. 15, p. 723.
109. Stewart D. D., Peters E. N., Beard C. D., Moffitt R. B., Kwiatkowski G. T., Bohan J. J., Hedaya E. J. Appl. Polym. Sci., 1979, v. 24, p. 115.
110. Hedaya E., Kwiatkowski G. T., Peters E. V., Stewart D. D. Пат. США 4208492 (1980); РЖХим., 1981, 5С376.
111. Жданов А. А., Андрианов К. А., Малихин А. П., Дубчак И. Л., Астапова Т. В. Авт. свид. СССР 657039 (1979); Бюл. изобр., 1979, № 4, с. 111.
112. Жданов А. А., Малихин А. П., Андрианов К. А., Дубчак И. Л. Авт. свид. СССР 652195 (1979); Бюл. изобр., 1979, № 10, с. 108.
113. Измайлов Б. А., Калинин В. Н., Мякушев В. Д., Жданов А. А., Захаркин Л. И. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 1558.
114. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Колоскова Г. Н., Пахомов В. И., Батенина Н. В. Пластич. массы, 1980, № 1, с. 24.
115. Калинин В. Н., Измайлов Б. А., Захаркин Л. И., Жданов А. А., Петрушкина Е. А., Мякушев В. Д. Авт. свид. СССР 715588 (1980); РЖХим., 1980, 17С395.
116. Калинин В. Н., Измайлов Б. А., Казанцев А. А., Жданов А. А., Захаркин Л. И. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 859.
117. Измайлов Б. А., Калинин В. Н., Жданов А. А., Захаркин Л. И. Авт. свид. СССР 715589 (1980); Бюл. изобр., 1980, № 6, с. 117.
118. Peters E. N. J. Macromol. Sci.—Rev. Macromol. Chem., 1979, v. C17, № 2, p. 173.
119. Юдина И. П., Южелевский Ю. А., Диоховская Е. Б., Карманова Л. Н., Сакодынский К. И. Авт. свид. СССР 654894 (1980); Бюл. изобр., 1980, № 12, с. 170.
120. Maskarinec M. P., Olerich G. Analyt. Chem., 1980, v. 52, p. 588.
121. Кардашев Д. А. Конструкционные клеи. М.: Химия, 1980, с. 146.
122. Peters E. N., Stewart D. D., Bohan J. J., Kwiatkowski G. T., Beard G. D., Moffitt R., Hedaya E. J. Elastomers Plast., 1977, v. 9, № 2, p. 177.
123. Palmer D. N., Davison J. E. Пат. США 4128486 (1978); С. А., 1979, v. 90, 189604.
124. Коршак В. В., Андреева М. А., Виноградова С. В., Бекасова Н. И., Соломатина А. И., Калинин В. Н., Лагуткина Е. Г., Захаркин Л. И. Авт. свид. СССР 602513 (1978); Бюл. изобр., 1978, № 14, с. 86.
125. Коршак В. В., Соломатина А. И., Бекасова Н. И., Андреева М. А., Булычева Е. Г., Виноградова С. В., Калинин В. Н., Захаркин Л. И. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 1988.
126. Scopelianos A. G., O'Brien J. P., Allcock H. R. Chem. Commun., 1980, p. 198.
127. Frosch R. A., Allcock H. R., O'Brien J. P., Scopelianos A. G. Пат. США 4276403 (1981); РЖХим., 1982, 5С524.
128. Frosch R. A., Allcock H. R., O'Brien J. P., Scopelianos A. G., Fewell L. L. Пат. США 4288585 (1981); РЖХим., 1982, 11С434.

Ордена Ленина Институт
элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР, Москва