

УДК 541.64 : 547.241

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Коршак В. В., Козырева Н. М.

В статье приведен обзор элементоорганических полимеров, содержащих элементы различных групп периодической системы. Показана большая роль этих полимеров во многих областях современной техники и народного хозяйства. Рассмотрены методы синтеза элементоорганических полимеров, применяемые в настоящее время, и перспективы развития этой области в будущем.

Показано, что разноразветвленность полимеров является общим явлением в химии высокомолекулярных соединений, характерным и для элементоорганических полимеров. Установлено, что стабильные изотопы в макромолекулах полимеров являются одной из причин возникновения разноразветвленности.

Библиография — 113 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|------|
| I. Введение | 1841 |
| II. Особенности элементоорганических полимеров | 1842 |
| III. Методы синтеза элементоорганических полимеров | 1846 |
| IV. Разноразветвленность элементоорганических полимеров | 1851 |
| V. Стабильные изотопы как причина разноразветвленности элементоорганических полимеров | 1852 |
| VI. Обзор полимеров по группам периодической системы | 1854 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия элементоорганических полимеров, как самостоятельная ветвь полимерной науки, оформилась лишь в последнее сорокалетие. Для нее характерно быстрое развитие, что объясняется наличием у элементоорганических полимеров таких ценных качеств, как, например, высокая термостойкость, хемотростойкость, негорючесть и ряд других специфических свойств, которые делают их незаменимыми на практике; поэтому они находят самое широкое применение в ряде областей современной техники.

Один из важнейших путей решения задачи получения новых полимеров, как указывал А. Н. Несмеянов, это использование для синтеза полимеров различных элементов периодической системы элементов Менделеева [1]. Химия элементоорганических соединений представляет собой науку, лежащую между неорганической и органической химией, что, несомненно, является ее положительной стороной, так как позволяет получать полимерные соединения, сочетающие положительные качества, присущие соединениям обеих областей [2]. Благодаря этому многие элементы периодической системы, способные образовывать различные полимерные соединения, являются объектом химических исследований, и некоторые из полученных полимеров уже нашли практическое применение в ряде областей современной техники [3].

Так, в настоящее время производятся в промышленном масштабе и находят разнообразное применение такие элементоорганические высокомолекулярные соединения, как многочисленные кремнийорганические полимеры, полимеры на основе различных металлов и их производных, полифосфорнитрилхлорид и различные его модификации, фосфорилированный полистирол, ряд борорганических соединений, особенно содержащих карборановые группировки, и многие полимеры и сополимеры фторсодержащих этиленов.

Вообще понятие об элементоорганических соединениях было выдвиг-

нуто А. Н. Несмеяновым и получило признание в широких кругах ученых [4].

История химии элементоорганических полимеров начинается с работ К. А. Андрианова [5], который в 1937 г. впервые получил кремнийорганические полимеры, показав их практическую ценность; с этого открытия началось развитие области элементоорганических высокомолекулярных соединений.

Несомненно, одним из важнейших направлений будущего прогресса полимерной науки будет широкое использование элементов периодической системы для получения различных полимеров [6]; число элементов, используемых для этой цели, с каждым годом возрастает. В настоящее время уже 75 элементов были применены для синтеза различных высокомолекулярных соединений [6—8]. Из известных в настоящее время 106-ти элементов способны образовать полимеры только благородные газы (6 элементов), а также 12 элементов, принадлежащих к первой и седьмой группам периодической системы, которые являются одновалентными и могут выполнять лишь роль обрамляющих групп. Таким образом, способными образовывать полимерные макромолекулы в качестве цепообразующих элементов оказываются остальные 88 элементов. Эти элементы дают бифункциональные и полифункциональные атомы и группы.

Способность образовывать полимерные макромолекулы гомоцепного строения достаточно явно выражена у таких элементов как бор, углерод, кремний, фосфор, сера, германий, мышьяк, селен, олово, сурьма, теллур, висмут и полоний (всего 13 элементов). Среди всех элементов периодической системы углерод выделяется своей исключительной способностью образовывать необычайно длинные цепи карбоцепных полимеров, остальные перечисленные элементы обладают способностью образовывать гомоцепные полимеры в значительно меньшей степени. Однако в противоположность этому число элементов, могущих участвовать в построении гетероцепных полимеров, весьма значительно, и такие соединения становятся преобладающими по числу представителей по сравнению с гомоцепными полимерами.

Поэтому, как мы увидим далее, химия элементоорганических полимеров представлена в основном гетероцепными полимерами.

II. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

В табл. 1 приведены элементы, которые были использованы для синтеза различных элементоорганических полимеров [6, 9] в качестве компонентов образующихся макромолекул, как это будет рассмотрено далее.

Таблица 1

Элементы, входящие в состав синтезированных элементоорганических полимеров

| Периоды | Группы | | | | | | | | | |
|---------|--------|----|-----|----|----|----|-----|------|----|----|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | | |
| 1 | H | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 2 | Li | Be | B | C | N | O | F | — | — | — |
| 3 | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | — | — | — |
| 4 | K | Ca | — | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni |
| | Cu | Zn | Ca | Ge | As | Se | Br | — | — | — |
| 5 | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | — | Ru | Rh | Pd |
| | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | — | — | — |
| 6 | — | Ba | La | Hf | Ta | W | — | Os | Ir | Pt |
| | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | — | — | — | — |
| 7 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

Лантаноиды: Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu.
Актиноиды: Th, U.

Связи, вводимые в состав элементоорганических полимеров

| Связи | Связи | Связи |
|---|--------------------|--|
| >Si-C< | >C-As-C< | |
| >Si-O-Si< | >C-S-C< | |
| >Si-O-C< | >C-S-N< | $\begin{array}{c} \text{--O--} \\ \text{=O} \end{array} \cdot \text{M} \cdot \begin{array}{c} \text{O=} \\ \text{--O--} \end{array}$ |
| >Si-O-Al< | >Ti-O-Ti< | |
| >Si-O-B< | >B-O-B< | $\text{--O--} \cdot \text{M} \cdot \text{--O--}$ |
| >Si-O-Ti< | >B-B< | $\text{>N} \cdot \text{M} \cdot \text{<N}$ |
| >Si-O-P= | >B-N-B< | |
| >Si-O-Sn< | >B-C< | $\begin{array}{c} \text{=O} \\ \text{>N} \end{array} \cdot \text{M} \cdot \begin{array}{c} \text{O=} \\ \text{<N} \end{array}$ |
| >Si-O-Pb< | >B-P-B< | |
| >Si-O-Sb< | --P=B-- | $\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{>C} \\ \text{=N} \\ \text{<C} \end{array}$ |
| >Si-O-Fe< | =P-C< | $\begin{array}{c} \text{N=N} \\ \text{>C} \\ \text{=S} \\ \text{<C} \end{array}$ |
| $\text{>Si} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ | >Al-P-Al< | $\begin{array}{c} \text{Fe} \\ \text{C}_5\text{H}_5 \\ \text{C}_5\text{H}_5 \end{array}$ |
| >Si-O-Cu-- | >P-O-P< | |
| >Si-O-Mg-- | >P-O-Al< | |
| >Si-O-Zn-- | >P-O-C< | |
| >Si-O-Hg-- | =P-N-S-- | |
| $\text{>Si} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ | >P-N-P< | |
| >Si-N-Si< | >P=N-P= | |
| >C-N-C< | --S-N-P< | |
| >C-B-C< | >Sn-O-Sn< | |
| | >Sn-S-Sn< | |
| | >Ge-O-Ge< | |

Таблица 2 (окончание)

| Связи | Связи | Связи |
|---|---|-------|
| $\begin{array}{c} \diagup \text{C} - \text{N} - \text{O} - \\ \\ \diagdown \end{array}$ | $\diagup \text{As} - \text{O} - \text{As} \diagdown$ | |
| $\begin{array}{c} \diagup \text{C} - \text{Si} - \text{O} - \\ \\ \diagdown \end{array}$ | $\diagup \text{As} - \text{O} - \text{Sn} \diagdown$ | |
| $\begin{array}{c} \diagup \text{C} - \text{B} - \text{N} \diagdown \\ \\ \diagup \text{C} - \text{Sn} - \text{C} \diagdown \\ \\ \diagup \text{C} - \text{Ge} - \text{C} \diagdown \\ \\ -\text{R}_f - \text{X} - \text{R}_f - \end{array}$ | $\begin{array}{c} \diagup \text{B} - \text{As} - \text{B} \diagdown \\ \end{array}$ | |

Обозначения: X = O, S, N, Se, Si; M = Ca, Sr, Ba, Hg, Be, Fe, Cr, Ni, Co, Pt, Zn и др.

Химия элементоорганических полимеров развивается весьма интенсивно и в настоящее время насчитывает большое количество представителей. Учитывая быстрый темп развития полимерной науки, можно ожидать еще большего развития области элементоорганических полимеров в будущем. Полимерная наука началась как ветвь органической химии, но есть все основания ожидать, что в недалеком будущем она охватит все отрасли химической науки, включая и неорганическую химию.

Синтез элементоорганических полимеров сопровождается образованием новых связей между элементами, входящими в состав возникающего полимера. Число известных возможных связей весьма велико и непрерывно возрастает [10]. В табл. 2 приведены связи, вводимые в состав элементоорганических полимеров в результате проведения синтетических процессов.

Способность того или иного элемента к образованию элементоорганических полимеров зависит от энергии связей между отдельными звеньями. В табл. 3 приведены энергии связей в гомоцепных полимерах

Таблица 3
Энергия связей ($E_{\text{св}}$) в гомоцепных элементоорганических полимерах [11, 12]

| Связь | $E_{\text{св}}$, ккал/моль | Связь | $E_{\text{св}}$, ккал/моль |
|-------|-----------------------------|-------|-----------------------------|
| C—C | 80,0 | Sb—Sb | 42,0 |
| S—S | 63,0 | Ge—Ge | 39,2 |
| P—P | 53,0 | As—As | 39,0 |
| Se—Se | 50,0 | N—N | 37,0 |
| Te—Te | 49,0 | O—O | 34,0 |
| Si—Si | 45,0 | | |

[11, 12]. Как видно из табл. 3, углерод выделяется среди всех элементов высокой энергии связи между атомами, превосходя в этом отношении все другие элементы.

Совершенно иную картину мы наблюдаем в случае гетероцепных полимеров, как это видно из данных, приведенных в табл. 4. Энергии связей в гетероцепных полимерах довольно значительны и во многих случаях превосходят энергии связей в гомоцепных полимерах [11—13]. Этим объясняется то, что гетероцепные элементоорганические полимеры

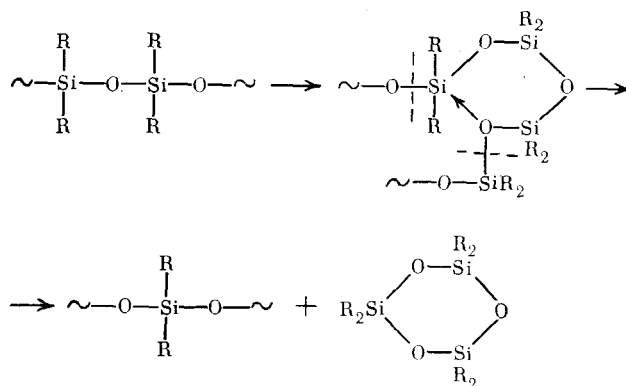
Таблица 4

Энергии связей в гетероцепных элементоорганических полимерах [11, 12]

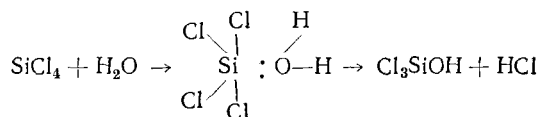
| Связь | $E_{\text{св}}$, ккал/моль | Связь | $E_{\text{св}}$, ккал/моль |
|-------|-----------------------------|-------|-----------------------------|
| B—O | 119,3 | As—O | 64,5 |
| B—N | 104,3 | Al—C | 61,6 |
| B—C | 100,0 | C—S | 61,5 |
| P—O | 81,7 | Si—S | 60,9 |
| C—O | 79,0 | Si—C | 57,6 |
| Si—O | 89,3 | As—C | 54,6 |
| Sb—O | 71,0 | N—O | 37,0 |
| C—N | 66,0 | | |

в большинстве случаев представляют собою прочные, твердые и часто высокоплавкие вещества.

Одним из основных вопросов, решаемых при помощи элементоорганических полимеров, является получение материалов с высокой термостойкостью. Это зависит от прочности связей в полимерной цепи. Как видно из табл. 3 и 4, связи B—O, B—C, B—N, Si—O являются более прочными, чем связи C—C. Однако одна энергия связей еще не определяет термостойкость полимера, как это можно видеть на примере полисилоксанов. Связь Si—O (89,3 ккал/моль) прочнее связи Si—C (57,6 ккал/моль), однако полисилоксаны при нагревании до температуры, превышающей 350° С, легко деполимеризуются, образуя циклические силоксаны. При этом связи Si—C остаются неизменными, а связи Si—O разрываются. Такое различное поведение объясняется механизмом протекающей при этом реакции, в которой происходит перегруппировка связей путем образования промежуточного соединения [13]. Благодаря этому понижается энергетический барьер для разрыва связи Si—O и образуется циклический силоксан по уравнению:

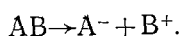


Ряд других реакций соединений кремния объясняется также этим путем, т. е. переходом кремния в пяти- или шестивалентное состояние, как например, гидролиз четыреххлористого кремния [15]:



Однако имеются и другие представления о механизме этих реакций [16]. Энергии связей, приведенные в табл. 3 и 4, относятся к гомолитическому типу реакций разрыва связей. Но реакции разрыва связей гетеролитического типа встречаются у элементоорганических соединений гораздо чаще, чем гомолитического, и поэтому необходимо учитывать «ионную энергию связи», которая характерна для реакций, протекаю-

щих следующим образом:



Таким образом, становится понятным, почему связь Si—H, для которой энергия гомолитического разрыва связи равна 76,0 ккал/моль, а ионного 222,9 ккал/моль будет более устойчивой в гетеролитических реакциях, чем связь Si—Cl, для которой указанные выше энергии равны соответственно 91 и 190 ккал/моль, а общая энергия, равная 281 ккал/моль,

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------|--|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--------------|----|----|----|----|----|----|
| Li Be | | | | | | | | | | | | B C N O F | | | | | | He |
| Na Mg | | | | | | | | | | | | Al Si P S Cl | | | | | | Ne |
| K Ca | | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | |
| Rb Sr | | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | |
| Cs Ba | | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | |
| Fr Ra | | Ac | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tu | Yb | Lu | | | |
| | | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | | |

--- 1
 - - - 2
 ——— 3

Рис. 1. Распределение элементов на группы в зависимости от характера связи между атомами: 1 — ионный тип связи; 2 — *d*-орбитальный тип связи; 3 — ковалентный тип связи

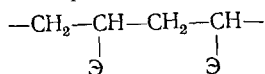
будет меньше, чем суммарная энергия в первом случае, равная 298,9 ккал/моль [15].

Связи между элементами в элементоорганических полимерах имеют различный характер у разных элементов. Можно распределить элементы на три группы в зависимости от типа связи, характерного для них [17], как это показано на рис. 1.

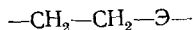
III. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Синтез элементоорганических полимеров может быть осуществлен с помощью реакций, как относящихся к области поликонденсации и полимеризации соответствующих мономеров, так и посредством ряда реакций модификации различных полимеров. В результате образуются полимеры следующих трех типов:

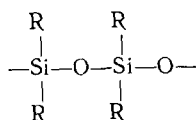
1) карбоцепные полимеры с органической главной цепью макромолекулы и боковыми элементоорганическими заместителями (Э):



2) гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи атомы углерода, наряду с другими элементами:



3) гетероцепные полимеры с неорганической главной цепью и органическими боковыми группами, как например, полисилоксаны и т. п.:



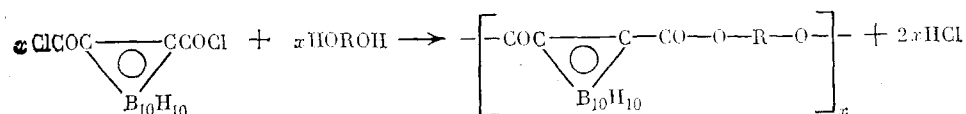
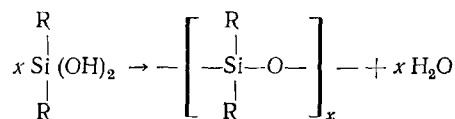
Особенностью элементоорганических полимеров является то обстоятельство, что в то время как для органических соединений наиболее характерными являются связи *s*—*p*— σ и σ — π , в элементоорганических

соединениях имеются еще и d -орбитальные π -связи: $d_{\pi}-p_{\pi}$ и $p_{\pi}-p_{\pi}$, когда одна или несколько свободных электронных пар атома непосредственно связываются с атомом элемента, имеющим незаполненные p_{π} -или d_{π} -орбитали низкой энергии и удобной симметрии. Имеются также и другие типы взаимодействия, как это показано на большом числе новых типов соединений, относящихся к группе металлоценов, гидридов, карборанов, координационных полимеров и т. п.

Связи типа p_{π} , помимо элементов второго периода периодической системы, т. е. углерода, азота и кислорода, у других элементов встречаются редко. Более распространенными у элементоорганических соединений являются связи, включающие $d_{\pi}-p_{\pi}$ -орбитали, однако эти связи неспособны к полимеризации. Вследствие этого получение линейных элементоорганических полимеров чаще всего достигается путем поликонденсации бифункциональных мономеров или полимеризации гетероциклов. Успехи в синтезе элементоорганических полимеров освещены в ряде обзоров и монографий [4, 9—11, 14—24].

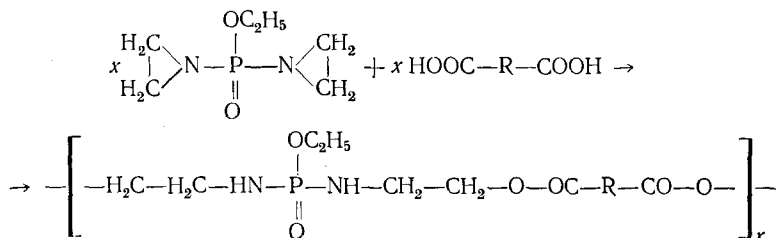
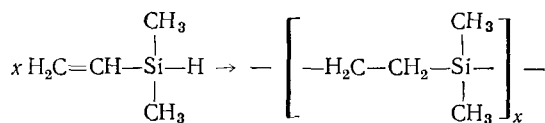
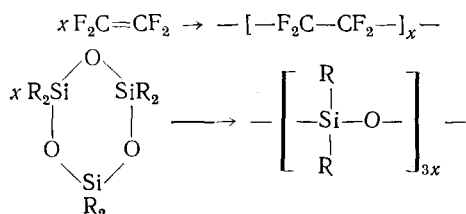
Для синтеза элементоорганических полимеров может быть использовано несколько различных типов реакций.

1. Поликонденсация мономеров, имеющих две и более одинаковые или разные функциональные группы, как например [25, 26]:

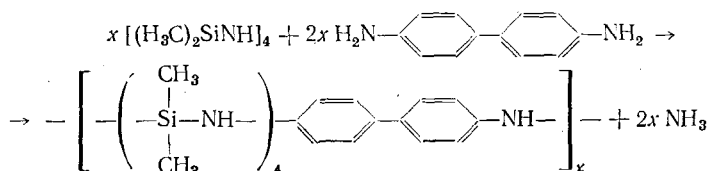


В этом случае образуются гетероцепные элементоорганические полимеры. При этом возможны два варианта проведения реакции, а именно «равновесная» и «неравновесная» поликонденсация, отличающиеся друг от друга величиной константы равновесия [20, 21], которая у равновесной поликонденсации меньше 10^3 , а у неравновесной больше 10^3 .

2. Полимеризация мономеров, имеющих двойные связи или гетероциклы, а также миграционная сополимеризация гидридов кремния и других элементов, как например:



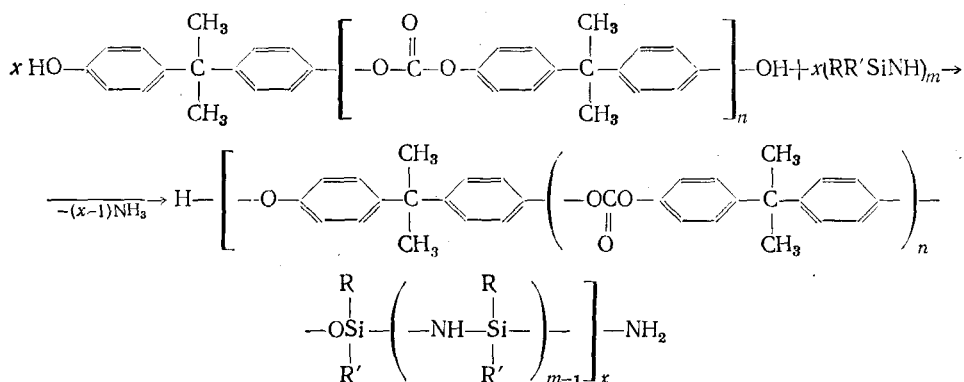
3. Совмещенные полимеризационно-конденсационные процессы:



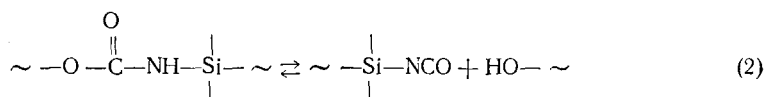
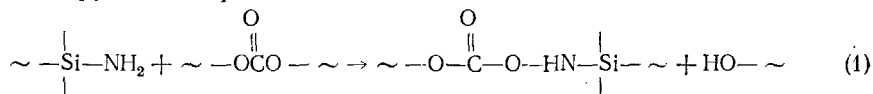
Реакция идет не только с раскрытием силанового цикла (полимеризация), но и с выделением аммиака (поликонденсация) [27].

Интересны работы [28—35] по получению полимеров с неорганическими и органическими цепями молекул по совмещенным полимеризационноконденсационным процессам. Такие полимеры могут быть получены из органоциклосиланов общей формулы $[\text{RR}'\text{SiNH}]_3$ и диаминнов или диолов. Реакция протекает как в присутствии, так и в отсутствие катализаторов с выделением аммиака и образованием связи $\text{Si}-\text{N}$ в цепи макромолекулы. Полученные продукты обладают высокой термоокислительной стабильностью, и в зависимости от строения циклосиланов и диолов представляют собой либо твердые резиноподобные вещества с высокой эластичностью, либо вязкие жидкости.

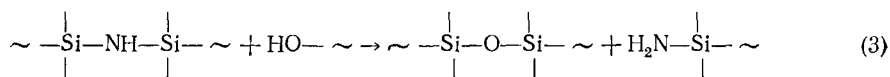
В работе [28] описаны продукты взаимодействия органоциклосиланов с олигокарбонатдиолами.



Полимеры были получены при проведении реакции в растворителях и в массе. В массе реакция протекает со значительно более высокой скоростью, однако побочные реакции понижают ММ полимеров и приводят к менее упорядоченной структуре полимера в результате деструкции поликарбонатных и силановых блоков и появления уретановых и изоцианатных групп в макроцепи по схемам:

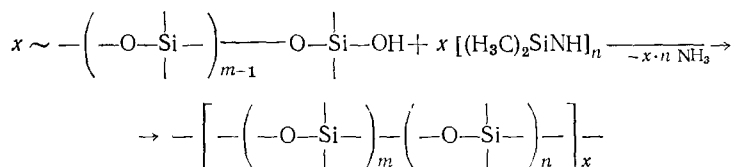


При более высоких температурах заметную роль начинает играть побочная реакция:



Вследствие сдвига равновесия реакции (2) вправо, который приводит к увеличению концентрации OH -групп, способных реагировать с менее реакционноспособными NH -группами в линейных участках цепи, появляется возможность протекания реакций конденсации, приводящих к дополнительному выделению аммиака.

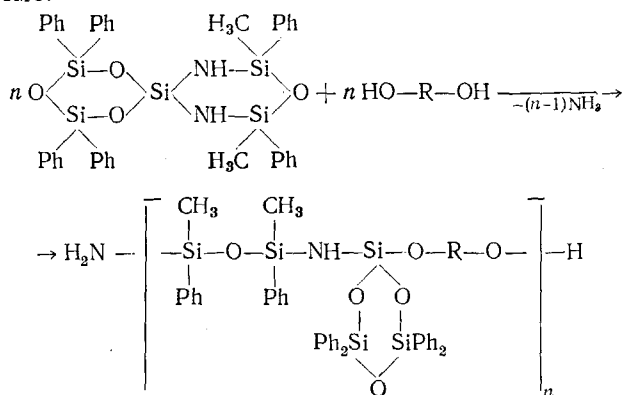
В реакциях с диорганосилоксанами могут быть использованы не только органические диамины и диолы, но и кремнийорганические диолы. Интересные в практическом отношении результаты получены при взаимодействии α,ω -дигидроксиполидиметил(метилвинил)силоксанов и диметилциклосилоксанов по реакции:



Резины на основе таких полимеров по своим физико-механическим показателям после термического старения превосходят резины на основе промышленного каучука [29].

В работе [30] описаны поликарбонатсилоксановые блоксополимеры. Полученные блоксополимеры имеют не только поликарбонатные и силоксановые блоки, но и уретановые группы, и имеют разветвленную структуру.

В связи с различной реакционной способностью связей Si—N и Si—O по отношению к гидроксилсодержащим соединениям представляют интерес работы [31, 32], посвященные изучению поликонденсации *органоспиро*-бициклосилоксанов с органическими и кремнийорганическими диолами различного строения. В идеальном случае реакция протекает по схеме:

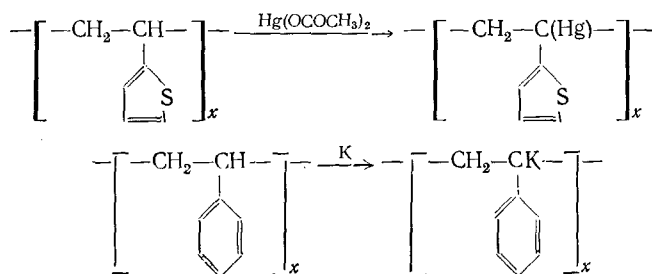


Получены как растворимые в органических растворителях, так и сшитые полимеры.

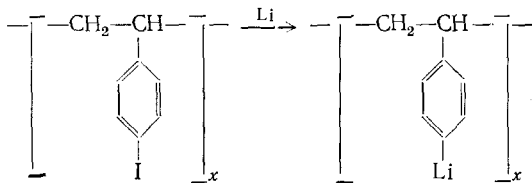
Блоксополимеры органоциклосилоксанов с диолами представляют большой практический интерес для разработки на их основе термостойких смазок, термопластичных носителей информации [33], составов для покрытий [34, 35] и т. д.

4. Модификация полимеров путем воздействия металлов и их соединений приводит к получению различных элементоорганических полимеров:

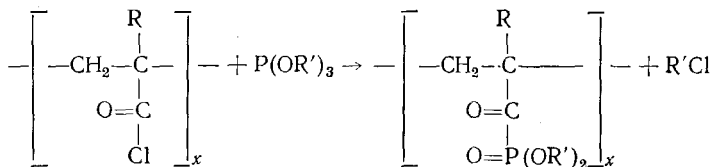
а) путем замещения атомов водорода в полимерной цепи [35, 37], например:



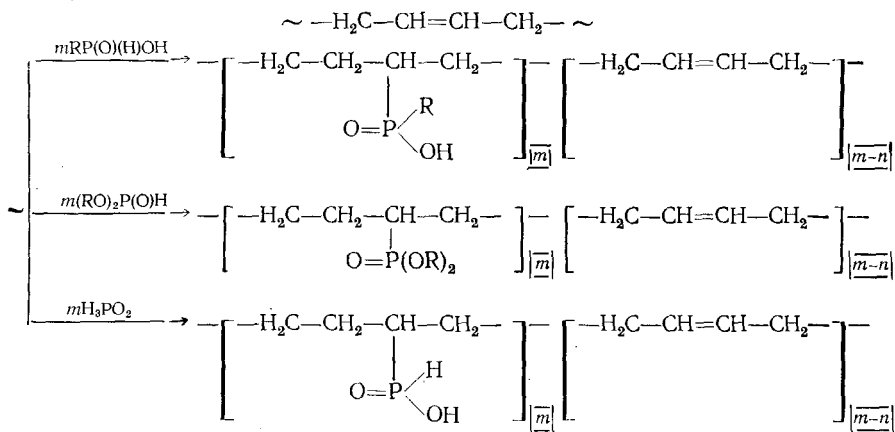
б) замещением атомов иода в поли-*n*-иодстироле [38]:



или атомов хлора в полимере [39]:

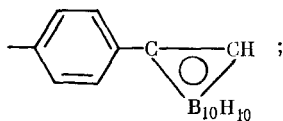
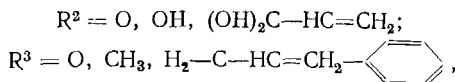
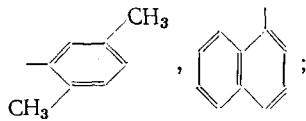
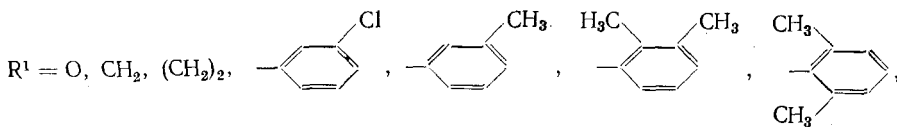
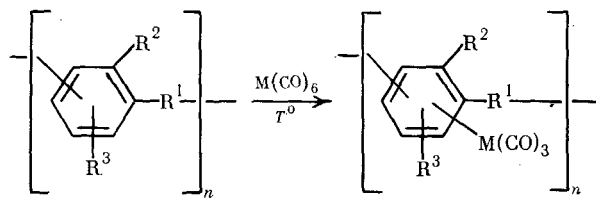


в) присоединением к кратным связям [40, 41]:

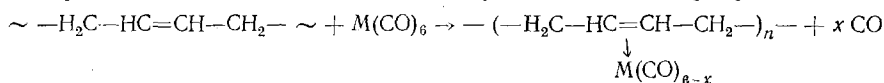


г) по реакции π -комплексобразования в полимерах.

π-Аренметаллтрикарбонильные полимерные или олигомерные комплексы получены по следующей схеме [42]:


$$M = \text{Cr, Mo, W}$$

Полимерные π -комплексы металлов получают по схеме [43]:

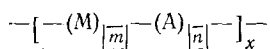


Реакция хлорангидрида *o*-, *m*- и *p*-карборандикарбоновой кислоты с целлюлозой приводит к образованию соответствующих эфиров целлюлозы, отличающихся способностью давать высокий «коксовый» остаток при нагревании [44].

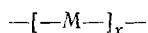
Существует большое разнообразие и других реакций модификации, приводящих к получению элементоорганических полимеров. Все они приводят к получению разноразветвленных полимеров.

IV. РАЗНОЗВЕННОСТЬ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

К элементоорганическим полимерам, как и ко всем другим высокомолекулярным соединениям, в равной мере относится представление о разноразветвленности полимеров как общем для этой области явлении [45, 46]. В процессах синтеза полимеров имеют место различные побочные реакции, приводящие к образованию аномальных звеньев и, как следствие этого, к возникновению разноразветвленных полимеров. Ниже приведены различные реакции и другие причины, обуславливающие образование аномальных звеньев в процессе полимеризации и поликонденсации мономеров, а также в случаях модификации полимеров. К этому следует добавить также статистическое распределение атомов изотопов, которое имеет место у всех полимеров. Вследствие этого более правильной формулой для реальных полимеров будет следующая:



где М — нормальное звено; А — аномальное звено; *m* и *n* — коэффициенты, указывающие на статистическое распределение аномальных звеньев разного рода. Обычно же применяемая формула



является идеализированной и никогда реально не имеет места.

Образование разноразветвленных полимеров в результате различных побочных реакций протекает по-разному в зависимости от характера последних. Это отчетливо видно при сравнении закономерностей, по которым протекают реакции поликонденсации, полимеризации и модификации (рис. 2, 3, 4). Каждая из этих реакций представляет собой процесс, включающий большое количество различного рода химических превращений; в результате возникает много различных аномальных звеньев и разного вида разноразветвленность. На рис. 2 приведен комплекс поликонденсационных реакций, в том числе значительное количество реакций, приводящих к разноразветвленности [45]. На рис. 3 приведен комплекс всевозможных полимеризационных реакций, в том числе нормальных и приводящих к разноразветвленности [45]. Наконец, на рис. 4 приведен комплекс модификационных реакций, в том числе приводящих к разноразветвленности [45], что имеет место главным образом при незавершенных процессах замещения.

Важной особенностью элементоорганических полимеров, которая часто встречается на практике, является возможность образования как линейных, так и разветвленных, или трехмерных полимеров. Это различие определяется функциональностью исходного мономера или олигомера [50]. Поэтому нужно различать следующие виды функциональности, а именно, функциональность возможную ($\Phi_{\text{в}}$), функциональность практическую ($\Phi_{\text{пр}}$) и функциональность относительную ($\Phi_{\text{о}}$). При значении возможной функциональности $\Phi_{\text{в}}$, равном двум, образуется линейный полимер, а при значении возможной функциональности больше двух образуется разветвленный или трехмерный полимер [51].

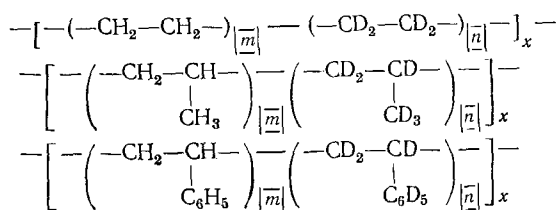
Комплекс поликонденсационных реакций

| | | |
|--------------------------------------|---|--|
| Комплекс поликонденсационных реакций | Нормальные поликонденсационные реакции | Начало роста цепи |
| | | Рост цепи |
| | | Остановка роста цепи |
| | Поликонденсационные реакции и иные причины, приводящие к образованию разноразветвленных полимеров | Разветвление макромолекул |
| | | Частичная изомеризация звеньев |
| | | Совместная поликонденсация |
| | | Неполная циклизация в полигетероариленах |
| | | Нерегулярное структурирование макромолекул |
| | | Различное сочетание несимметричных звеньев |
| | | Конформационно-специфическая поликонденсация |
| | | Пространственная неупорядоченность звеньев |
| | | Дегидрирование, дегидратация, дегидрохлорирование мономеров и полимеров |
| | | Изомеризация мономера |
| | | Присоединение к кратным связям ненасыщенных мономеров и полимеров |
| | | Конкурентные реакции поликонденсации различных функциональных групп полифункциональных мономеров |
| | | Неравномерность введения мономеров в реакцию |
| | | Программируемая поликонденсация |
| | | Нарушение природных программированных процессов поликонденсации (информационные ошибки) |
| | | Статистическое распределение атомов стабильных изотопов в макромолекулах полимеров |
| | | Другие побочные реакции |

Рис. 2. Комплекс поликонденсационных реакций

V. СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ КАК ПРИЧИНА РАЗНОЗВЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Среди причин, вызывающих разноразветвленность полимеров, следует отметить наличие стабильных изотопов полимеробразующих элементов, которые располагаются статистически в цепи макромолекулы. Влияние изотопов особенно отчетливо было показано на примере сополимеров этилена, пропилена и стирола путем сравнения их с дейтерированными аналогами [46—48]. Сополимеры имели следующие структуры:



Комплекс полимеризационных реакций

| | | |
|------------------------------------|---|--|
| Комплекс полимеризационных реакций | Нормальные полимеризационные реакции | Начало роста цепи |
| | | Рост цепи |
| | | Обрыв цепи |
| | Полимеризационные реакции и иные причины, приводящие к образованию разноразветвленных полимеров | Разветвление макромолекул |
| | | Частичная изомеризация звеньев |
| | | Совместная полимеризация |
| | | Различное сочетание звеньев |
| | | Стереоспецифическая полимеризация |
| | | Рекомбинация макрорадикалов |
| | | Диспропорционирование макрорадикалов |
| | | Частичное дегидрирование полимеров |
| | | Частичное дегидрохлорирование полимеров |
| | | Частичная дегидратация полимеров |
| | | Нерегулярное структурирование макромолекул |
| | | Пространственная неупорядоченность звеньев |
| | | Статистическое распределение атомов стабильных изотопов в макромолекулах полимеров |
| | | Другие побочные реакции |

Рис. 3. Комплекс полимеризационных реакций

Во всех исследованных случаях наблюдалось отчетливое влияние содержания изотопов водорода на свойства полимеров.

В табл. 5 приведены стабильные изотопы элементов, используемых для построения полимерных структур.

Таблица 5

Стабильные изотопы полимеробразующих элементов [49]

| Элемент | Стабильные изотопы | Относительное распространение, % |
|----------|--|---|
| Водород | H, D | H (99,984), D (0,016) |
| Бор | ^{10}B , ^{11}B | ^{10}B (18,8), ^{11}B (81,2) |
| Углерод | ^{12}C , ^{13}C | ^{12}C (98,9), ^{13}C (1,1) |
| Азот | ^{14}N , ^{15}N | ^{14}N (99,6), ^{15}N (0,4) |
| Кислород | ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O | ^{16}O (99,76), ^{17}O (0,04), ^{18}O (0,20) |
| Кремний | ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si | ^{28}Si (92,6), ^{29}Si (4,3), ^{30}Si (3,1) |
| Хлор | ^{35}Cl , ^{37}Cl | ^{35}Cl (75,4), ^{37}Cl (24,6) |

Комплекс модификационных реакций

| | | |
|----------------------------------|---|---|
| Комплекс модификационных реакций | Нормальные модификационные реакции | Замещение атома водорода, галогена и гидроксильной группы |
| | | Структурирование полимера |
| | | Обменные реакции гетероцепных полимеров |
| | | Деструкция макромолекул |
| | | Отщепление воды, галогенводорода и т. п. |
| | | Изомеризация макромолекул |
| | Модификационные реакции и другие причины, приводящие к образованию разноразветвленных полимеров | Неполное замещение гидроксильной, водородной, галогенной и др. в макромолекуле полимера |
| | | Прививка к макромолекулам |
| | | Частичное окисление макромолекул |
| | | Нерегулярное структурирование макромолекул |
| | | Частичная деструкция макромолекул |
| | | Неполный обмен в гетероцепных полимерах |
| | | Частичное структурирование полимера |
| | | Частичное присоединение к кратным связям |
| | | Частичное отщепление воды, галогенводорода и т. п. |
| | | Неполная изомеризация макромолекул |
| | | Статистическое распределение атомов стабильных изотопов в макромолекулах полимеров |
| | | Другие побочные реакции |

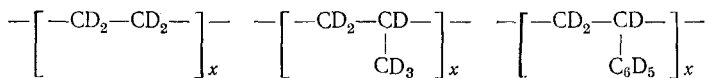
Рис. 4. Комплекс модификационных реакций

VI. ОБЗОР ПОЛИМЕРОВ ПО ГРУППАМ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Известные в настоящее время элементоорганические полимеры разделяют на две больших группы в зависимости от строения основной цепи — это гомоцепные и гетероцепные полимеры [9, 11]. Среди гомоцепных полимеров самая большая по числу представителей группа — карбоцепные полимеры. Гомоцепные полимеры на основе других элементов весьма немногочисленны и не имеют такого существенного значения. Однако отметим, что в настоящее время известны гомоцепные полимеры следующих восьми элементов: C, B, Si, Ge, P, S, Sb, Se.

Гораздо более существенным классом элементоорганических полимеров являются гетероцепные полимеры на основе большого числа элементов периодической системы. Практически почти все элементы способны образовывать гетероцепные полимеры. В настоящее время известны различные полимеры элементов периодической системы, начиная от первой и до восьмой группы. Описаны гетероцепные полимеры, содержащие следующие элементы первой группы: H, D, Li, Na, K, Cu и Ag. Среди них наибольшее практическое значение имеют соединения меди и водорода. Значительный интерес для понимания особенностей реакций и

свойств полимеров имеют полимеры, содержащие в своем составе изотопы различных элементов [46—49]. Так, для объяснения разнородности ряда полимеров существенное значение имеют полимеры, содержащие тяжелый изотоп водорода — дейтерий. С его помощью были получены «тяжелые» полимеры, у которых водород полностью или частично заменен на дейтерий. Свойства таких «тяжелых» полимеров существенно отличаются от свойств их водородных аналогов [46—49]. Таким образом были получены «тяжелый полиэтилен», «тяжелый полипропилен» и «тяжелый полистирол» [46—49]:



Известны гетероцепные элементоорганические полимеры, содержащие следующие элементы второй группы: Be, Mg, Zn, Ca, Ba, Cd, Hg. Описаны гомо- и сополимеры металлсодержащих мономеров щелочных и щелочноземельных металлов Ca, Sr, Ba [52—54]. Особенно широкое применение в органическом синтезе имеют соединения магния.

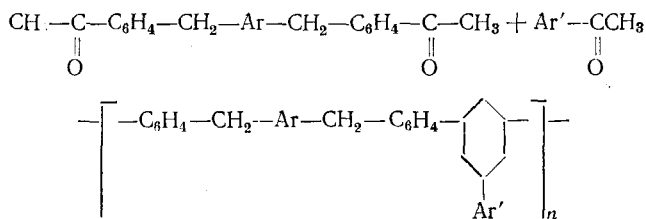
Для элементов третьей группы известны полимеры, содержащие B, Al, Ga, Se, Tl. Особенно большое внимание среди них привлекают полимеры, содержащие бор и алюминий. Для элементов III группы наиболее характерно образование координационных полимеров, а также разнообразные реакции конденсации, приводящие к образованию высокомолекулярных соединений.

Гомоцепные полимеры бора, главная цепь которых состоит только из связей В—В, являются малочисленной группой полимеров, что, по-видимому, объясняется их склонностью к окислению и гидролизу [55, 56]. В зависимости от молекулярной массы, полимеры представляют собой бесцветные или окрашенные в желтый либо коричневый цвет порошки. Некоторые полимеры растворимы в органических растворителях, но для большинства растворителей не обнаружено. Термостойкость полимеров со связями В—В не превышает 200°. Гетероцепные соединения бора со связями В—С не находят практического применения из-за значительной склонности связи В—С к гидролизу, а в алифатических соединениях — и к окислению.

Полимеры, содержащие полиэдрические борановые группировки, появились лишь в последние 15—20 лет. Сведения, имеющиеся в патентной литературе, говорят о возможном применении их в качестве защитных покрытий на стекле, дереве, металле и других поверхностях [57], в композициях с другими полимерами они могут быть использованы как термостойкие резины [57] или в качестве высокоэффективного ракетного топлива [58].

Открытие карборана стало первым шагом на пути создания новой области химии борорганических полимеров, имеющих в своем составе карборановые фрагменты. Карборансодержащие полимеры получают как полимеризационными, так и поликонденсационными методами. Однако наибольшее распространение получил поликонденсационный метод синтеза. Среди карборансодержащих полимеров поликонденсационного типа наиболее изученными на сегодняшний день оказались полифенилены [59—63], фенолформальдегидные полимеры [64—67], полиэфиры, полиамиды [68—76] и полисилоксаны [77—87].

В работах [59, 60] описаны полифенилены, первую стадию получения которых схематично можно представить следующим образом:



где Ag — *o*-, *m*- или *p*-карборанилен; Ag' — фенил, бензил, *o*-, *m*- или *p*-карборанил.

Авторы работ [59, 60] отмечают, что реакция полициклоконденсации указанных выше соединений протекает неоднозначно и сопровождается образованием дипноновых, а также линейных и циклических поливиниленовых фрагментов. Синтезированные олигофенилены, содержащие *o*-, *m*- или *p*-карборановые группировки в основной цепи макромолекул, а в некоторых случаях и в боковой цепи, обладают высокой растворимостью в ряде органических растворителей. Все карборансодержащие олигофенилены имеют невысокие молекулярные массы (ММ 1100—4600), температура размягчения лежит в области 150—220°; при 400—500° в инертной атмосфере в течение четырех часов 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. 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 [60].

Были получены олигофенилены, содержащие карборановые фрагменты в боковой цепи [59, 62]. Как отмечают авторы, 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.

С целью упрощения процесса получения полифениленов с *o*-карборановыми фрагментами вместо 4-ацетилбензил-*o*-карборана, синтез которого сложен в технологическом аспекте, был использован более доступный этилкеталь ацетилдифенилил-*o*-карборана [61, 63]. Полученные олигофенилены хуже растворялись в органических растворителях, однако термостойкость их оказалась выше.

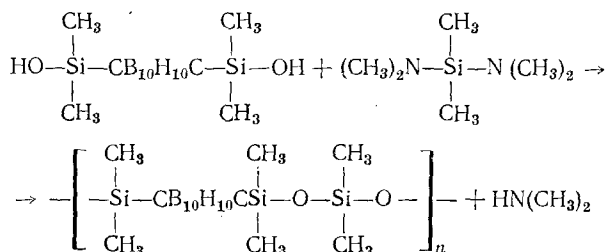
В последние годы продолжались работы по синтезу и исследованию карборансодержащих фенолоформальдегидных олигомеров резольного типа [64, 65]. Изучены химические превращения, протекающие в резоллах и резитах на основе 1,2-*бис*-(4-оксифенил)-*o*-карборана при нагревании в различных условиях. Установлено, что в интервале температур 50—200° структурирование резола протекает по обычному механизму, не затрагивая *o*-карборановые группировки. При температурах выше 200° происходят существенные химические превращения *o*-карборановых фрагментов резитов, причем глубина превращения зависит от условий нагревания (воздух, вакуум). Высокий коксовый остаток *o*-карборансодержащих резитов обусловлен окислением В—Н-связи в *o*-карборановых ядрах, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа и ЭПР-спектроскопии [64—66]. На основе *o*-карборансодержащих резольных олигомеров созданы клен, обладающие высокой прочностью и термостойкостью [67].

В последнее время усилился интерес к изучению свойств ранее полученных полиэфиров и полиамидов с карборановыми фрагментами [68—76]. С помощью метода ИК-спектроскопии изучены структурнохимические превращения *o*- и *m*-карборансодержащих полиарилатов при изотермическом нагревании в интервале температур 225—235°. Установлено, что уже при 225° в полимерах протекают процессы разрушения сложноэфирной связи, происходят изменения в карборановых фрагментах (изменение связи В—Н и появление связи В—О—В) и образуются сшитые структуры. Сравнительное изучение термостойкости полиарилатов различного строения проведено в работе [70]. Вопросы химической стойкости полиамидов с карборансодержащими фрагментами и антифрикционные свойства рассмотрены в работах [71—76].

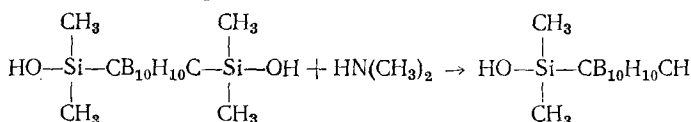
Наиболее многочисленным и хорошо изученным классом карборансодержащих полимеров являются карборансилоксановые полимеры. Интенсивно продолжают развиваться исследования в области синтеза *m*-карборансодержащих полисилоксанов типа «Дексил» и изучения их

свойств. Трудности синтеза и вулканизации этих полимеров, сочетающих повышенную термостойкость с эластичностью, препятствуют их практическому применению.

Новый способ получения линейных «Дексиллов» основан на конденсации *м*-карборансодержащего дисиланола с активным силаном, например, *бис*-(*N,N'*-диметиламино)диметилсиланом или *бис*-(*N,N'*-диметилкарбамато)диметилсиланом в мягких условиях.

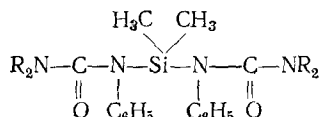


Протекание побочной реакции:

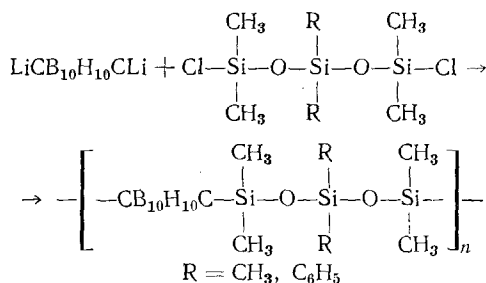


препятствует получению более высокомолекулярных «Дексиллов».

«Дексилы» с молекулярной массой более 25 000 были синтезированы при использовании в качестве активных силанов стабильных *бис*(урейдо)силанов [77, 78].



Предложен другой очень удобный способ синтеза «Дексиллов» непосредственно из *м*-карборана по следующей схеме [79]:



Однако молекулярная масса полученных таким образом полимеров была невелика.

Имеются работы по изучению термической, термоокислительной, гидролитической стойкости поли-*м*-карбораниленсилоксанов [80, 81]. В обзорной статье Петерса [82] отмечается практическая ценность поли-*м*-карбораниленсилоксанов, которые сочетают высокую термическую стойкость (до 500°) с прекрасной огнестойкостью (кислородный индекс 62). Эти полимеры нашли широкое применение в качестве жидких фаз в газовой хроматографии для разделения кремнийорганических и органических веществ [83] и для анализа полициклических ароматических углеводородов [84].

На основе *м*-карборансодержащих полисилоксанов созданы клеевые композиции, способные длительно работать при 600° и выдерживать кратковременное воздействие температуры 1200° [85]. Поли-*м*-карбораниленсилоксаны используются как покрытия для проводов и других изделий, способных выдерживать температуру ~300° [82, 86], а также как смазочный материал для высокотемпературного ядерного обслуживания [87].

Таким образом, на основании опубликованных в последние годы литературных данных можно сделать вывод, что борсодержащие полимеры, в частности карборансодержащие полимеры, привлекают внимание исследователей. Особый интерес представляет изучение свойств этих полимеров, их модификация, поиск новых, более простых путей синтеза.

В настоящее время синтезированы полимеры, содержащие следующие элементы четвертой группы периодической системы: C, Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Pb. Эта группа полимеров является наиболее многочисленной по числу представителей: по их практическому значению особенно важными являются полимеры, содержащие углерод и кремний.

Неослабевающий интерес к созданию новых материалов, обладающих комплексом ценных свойств, некоторые из которых присущи кремнийорганическим полимерам (морозостойкость, теплостойкость, проницаемость и т. д.), является стимулом для дальнейшего развития работ в области синтеза и исследования полиорганосилоксанов и сополимеров на их основе [88].

Чрезвычайно интересными свойствами характеризуется полидиэтилсилоксановый каучук, подробное исследование которого выполнено недавно [89, 90]. Привлекают внимание свойства различных блоксополимеров, содержащих в качестве гибкого блока фрагменты полидиэтилсилоксановой цепи. Наиболее изучены и достаточно описаны поликарбонатсилоксаны, поликарбонатуретансилоксаны, полисульфонсилоксаны, полиарилатсилоксаны [91, 92].

Весьма разнообразно практическое применение полиорганосилоксанов, содержащих атомы металлов в полимерной цепи [93]. Полиалюмоорганосилоксаны используются в качестве катализаторов отверждения различных кремнийорганических олигомеров [93]. Полистаннорганосилоксаны используются в качестве гидравлических жидкостей, термостойких покрытий, ингибиторов окисления силоксановых жидкостей, модификаторов резиновых смесей на основе силоксановых каучуков [93]. Полититанорганосилоксаны, поливанадийфенилсилоксаны, полицирконийалюмофенилсилоксаны — эффективные катализаторы различных процессов [93]. Для многих полимеров разработана технология их промышленного производства [94].

Среди полимеров, содержащих элементы пятой группы, встречаются весьма многочисленные и важные в практическом отношении продукты с такими элементами как N, P, As, Sb, Bi. Особенно важными среди них являются соединения азота и фосфора. Введение атома фосфора в макромолекулы различных полимеров позволяет улучшать не только такие существенные свойства полимеров как термо- и цветостабильность [95], огнестойкость [96], гидрофильность [97], физико-механические показатели, но и получать полимерные материалы, способные к ионному обмену, а также синтезировать полимеры, обладающие окислительно-восстановительными свойствами и биологической активностью [98].

Фосфорсодержащие полимеры могут быть получены методами полимеризации, поликонденсации и химической модификации. Сополимеризация непредельных органических мономеров с фосфорорганическим мономером является одним из перспективных путей получения фосфорорганических полимеров, позволяющих широко модифицировать свойства различных полимерных материалов.

Фосфорорганические мономеры вступают в реакцию свободнорадикальной сополимеризации практически со всеми обычными винильными мономерами, причем часто введение небольших количеств фосфора способно придать полимерам новые ценные качества. Наиболее интересны для сополимеризации диеновые, метакрилатные и стирольные производные фосфора [99].

Сополимеры фосфондиенов в зависимости от химической природы фрагментов, входящих в цепь сополимера, представляют собой пластики или каучукоподобные материалы и благодаря наличию полярных фосфорильных группировок проявляют повышенную адгезию к стеклу,

металлам и другим поверхностям. Наиболее существенный эффект при введении фосфондиенов в сополимер проявляется в области повышения огнестойкости материала. На основе сополимеров метилметакрилата и 2,3-фосфондиенов разработаны методы получения прозрачных, бесцветных, негорючих органических стекол [99].

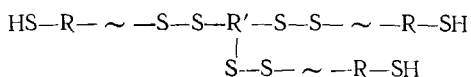
Введение фосфорсодержащих группировок в полимерную цепь приводит к самостабилизации полимеров [100]. Введение таких группировок путем сополимеризации мономеров пока не получило весомого практического значения. Однако этот прием имеет существенные преимущества при специальных способах переработки полимеров, в частности, при формировании поливинилхлоридных материалов из раствора [101].

Наиболее важным направлением химической модификации полимеров является введение фосфорсодержащих групп за счет полимераналогичных превращений [41, 102]. Фосфорилирование синтетических каучуков приводит к увеличению термической стабильности, снижению горючести [100]. Фосфорилирование хлорсульфированного полиэтилена значительно улучшает его технологические свойства и прочностные показатели [100]. Исследование реакций фосфорилирования хлорметилированного полистирола, сополимеров стирола с винилароматическими соединениями показало, что полученные полимеры обладают ионообменными свойствами, хорошими механическими свойствами, повышенной пористостью и термостойкостью [100]. Фосфорилирование полимеров на стадии развития деструктивных процессов обуславливает вторичную стабилизацию полимерных продуктов и приводит к улучшению эксплуатационных характеристик полимера [100].

В последнее десятилетие заметно возрос интерес к полифосфазенам — полимерам с главными неорганическими цепями молекул, состоящими из чередующихся атомов фосфора и азота с органическим или элементарно-органическим обрамлением у атома фосфора. Интерес к таким полимерам вызван их высокой термостабильностью и огнестойкостью [104], хорошими эластическими свойствами [105], повышенной устойчивостью к деструкции под действием окислителей и восстановителей [95].

Большой интерес представляет применение полифосфазенов для медицинских целей, развивающееся по двум направлениям. Первое направление — исследование биологической совместимости и тромбогенных свойств с целью выяснения возможности применения этих полимеров в хирургии. Так, в работе [106] показана высокая устойчивость полифторалкоксифосфазена по отношению к тромбообразованию по сравнению с фторопластом-4 и полиэтиленом медицинского назначения, что в сочетании с постоянством физико-химических и механических свойств после длительного контакта со средой, близкой по составу к крови, делает этот полимер весьма перспективным для изготовления изделий для сосудистой хирургии. Другое направление исследований полиорганопосфазенов для медицинских целей предполагает синтез полифосфазенов — переносчиков лекарственных молекул и саморассасывающихся хирургических материалов [107].

Для элементов шестой группы известны полимеры, содержащие O, S, Cr, Se, Mo, W, U; наиболее важными являются кислород- и серусодержащие полимеры. Большое внимание исследователей к серусодержащим полимерам и их все более широкое практическое использование связано с наличием у них комплекса ценных свойств и доступной сырьевой базой, наряду с простыми методами их синтеза. Интересными представителями серусодержащих полимеров являются полисульфидные олигомеры, содержащие серу в основной цепи. Большинство промышленных полисульфидных олигомеров имеют слаборазветвленную структуру с концевыми SH-группами.



Наличие таких концевых групп, легко окисляющихся в мягких условиях, позволяет использовать эти олигомеры в качестве основы для получения композиционных материалов (герметики, мастики, компаунды) [108].

Обращают на себя внимание различные интервалы работоспособности серусодержащих герметиков разных марок. Так, минимальная температура их эксплуатации колеблется от -30 до -60°C , а максимальная — от $+80$ до $+140^{\circ}\text{C}$. Разница в минимальной температуре эксплуатации герметиков объясняется их рецептурным составом. Максимальная температура эксплуатации зависит чаще всего от наличия, вида и количества модифицирующей добавки, типа вулканизирующего агента и наполнителя. Полисульфидные олигомеры нетоксичны, трудногорючи, невзрывоопасны. Герметики на их основе не проявляют вредного воздействия на человека [109].

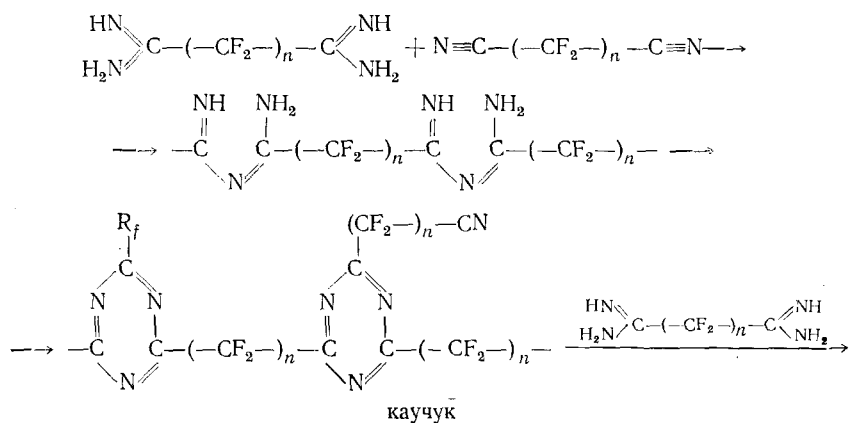
Среди полимеров, содержащих элементы седьмой группы, известны соединения с F, Cl, Br, I, Mn. Из них наиболее широкое применение имеют полимеры, содержащие фтор и хлор. Многие фторопласты играют важную роль в развитии современной техники.

В настоящее время наибольшее распространение получили карбоцепные фторсодержащие полимеры. Среди них наиболее термостойким полимером является политетрафторэтилен (ПТФЭ), который устойчив к действию кислорода до сравнительно высоких температур, однако он является высокоплавким кристаллическим материалом и становится эластичным при температурах, близких к температурам разложения. Несмотря на уникальные свойства ПТФЭ, переработка его в изделия достаточно сложна. В основном применяются методы спекания и механической обработки.

Для получения эластомеров на основе фторированных углеводородов необходимо нарушить регулярность строения полимерной цепи, чтобы исключить или уменьшить кристаллизацию. Для этого в цепь вводят различные «шарнирные» группировки, проводя сополимеризацию ПТФЭ с фторированными или нефторированными мономерами. Тетрафторэтилен хорошо сополимеризуется как с фторированными, так и с нефторированными мономерами, образуя многочисленные сополимеры с широким диапазоном ценных свойств. За последние годы удалось создать ряд сополимеров тетрафторэтилена, которые при сохранении многих ценных свойств ПТФЭ можно перерабатывать на обычном оборудовании [110].

Введение триазинового цикла в цепочки перфторированных полимеров позволяет повысить термостойкость каучука, создает возможность получения резин, вулканизационная сетка которых по термической стабильности не уступает основной цепи. Известны способы введения в часть триазиновых колец перфторированных радикалов с функциональными группами, которые могут быть использованы для вулканизации [110].

Исходным материалом для получения перфторалкилентриазиновых каучуков служат динитрилы перфторированных дикарбоновых кислот.



зовывать прочные пленки и покрытия с высокой адгезией к стеклу и металлам. После термической обработки пленок происходит их структурирование и упрочнение, а полимер при этом приобретает новые свойства. Так, при разложении железотрикарбонильного комплекса в матрице полимера происходит образование фазы металла, и пленка приобретает ферромагнитные свойства [113].

Металлосодержащие полимеры находят применение в самых разнообразных областях: применение, связанное с улучшением каких-либо свойств полимеров и композиций на их основе, и использование, основанное на появлении новых свойств, обусловленных наличием металла в главной или боковой цепи [21].

Таким образом ясно, что развитие области элементоорганических полимеров привело к тому, что в настоящее время полимерная наука имеет в своем распоряжении значительное количество элементоорганических полимеров и каждый год прибавляется ряд новых элементоорганических полимеров.

* * *

Завершая рассмотрение успехов в синтезе и изучении элементоорганических полимеров, мы можем сделать вывод о том, что сейчас возникла и интенсивно развивается новая большая область полимерной науки — химия элементоорганических полимеров.

В настоящее время эта область насчитывает большое количество элементоорганических полимеров, для синтеза которых использовано 75 элементов периодической системы Менделеева, и постоянно число полимеров этого типа значительно возрастает. Элементоорганические полимеры представляют собой вещества с широким спектром специфических свойств, зависящих как от их состава, так и от химического строения.

В результате широкого применения элементов периодической системы для синтеза полимеров наблюдается не только количественный рост и появление ряда новых качественных изменений в строении групп, образующих полимерные макромолекулы, но и возникновение нового комплекса свойств.

Следует особо подчеркнуть значительные успехи в синтезе и изучении таких групп элементоорганических полимеров, как полисилоксаны, полиметаллосилоксаны, фосфорсодержащие полимеры (включая полифосфазены), борорганические (включая различные поликарбораны), сераорганические, координационные полимеры хелатного типа (включая полиферроцены), а также полимеров, включающих различные фторуглероды и их сополимеры.

Среди элементоорганических полимеров имеется большая группа термостойких полимеров, ряд веществ с ценными биологическими свойствами, а также вещества с высокой электропроводностью и полупроводниковыми свойствами, высокой эластичностью и выдающейся прочностью и твердостью.

Основной задачей исследователей, работающих в области полимеров, является расширение круга элементоорганических высокомолекулярных соединений, разработка новых и усовершенствование известных методов синтеза таких веществ и изучение свойств этих соединений с целью их практического использования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Несмеянов А. Н. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева и органическая химия. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
2. Несмеянов А. Н. Успехи химии, 1959, т. 28, с. 1163.
3. Коршак В. В. В кн.: Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров/Под ред. Коршака В. В. М.: Наука, 1966, с. 5.
4. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии. М.: Химия, 1970, т. 2, с. 379.
5. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
6. Коршак В. В., Козырева Н. М. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 14.

7. Дамиева А. Д. Высокомолек. соед., 1982, т. 24А, с. 884.
8. Бершанова С. К., Салтыбеков Д. К., Жубанов Б. А., Гуцалюк Е. В. Там же, 1983, т. 25А, с. 2163.
9. Коршак В. В. В кн.: Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров/Под ред. Коршака В. В. М.: Наука, 1980, с. 5.
10. Коршак В. В. Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1979, с. 50.
11. Коршак В. В., Мозгова К. К. Успехи химии, 1959, т. 28, с. 783.
12. Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. П., Медведев В. А., Франкевич Е. Л. Энергии разрыва химических связей. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 72, 79.
13. Eilar E., Wagner R. Chem. Eng. News, 1962, v. 40, № 32, p. 138.
14. Eaborn C. J. Chem. Soc., 1957, p. 2831.
15. Bonnot J. Rev. Inst. Trans. Pétrole, 1963, v. 18, № 1, p. 83; № 2, p. 284.
16. Пялков В. С. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1979, с. 70.
17. Rochow E. G., Hurd D. T., Lewis R. N. The Chemistry of Organometallic Compounds. N. Y.: Wiley, 1957.
18. Коршак В. В. В сб.: Итоги науки. Химические науки, т. 6. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Карбоцепные соединения. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 66.
19. Браун Д. Б. Успехи химии, 1962, т. 31, с. 769.
20. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Пономаренко В. А., Чернышев Е. А. Синтез кремнийорганических мономеров. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
21. Помогайло А. Д., Савостьянов В. С. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 1698.
22. Сергеев В. А., Вдовина Л. И. Высокомолек. соед., 1984, т. 26А, с. 2019.
23. Sheats J. E. Chem. Brit., 1984, v. 20, p. 709.
24. Бекасова Н. И. Успехи химии, 1984, т. 53, с. 107.
25. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968, с. 24.
26. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972, с. 15.
27. Андрианов К. А., Кураков Г. А., Хананашвили Л. М., Ломоносова Т. А. Журн. общ. химии, 1963, т. 33, с. 1294.
28. Жданов А. А., Тебенева Н. А., Лекишвили Н. Г., Котрелев Г. В. Высокомолек. соед., 1983, т. 25Б, с. 431.
29. Севастьянова И. В., Пономарев А. И., Клебанский А. Л. Каучук и резина, 1983, № 1, с. 5.
30. Жданов А. А., Котрелев Г. В., Левин В. Л., Тебенева Н. А., Котрелев В. Н., Мартыросов В. А., Оболенкова Е. С. Высокомолек. соед., 1981, т. 23А, с. 2478.
31. Котрелев Г. В., Жданова Е. А. Там же, 1981, т. 23Б, с. 289.
32. Жданова Е. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС, 1982.
33. Андрианов К. А., Кугалов С. П., Котрелев Г. В., Ковбасюк Н. И., Лекишвили Н. Г., Нозайдели А. И., Копылов В. М. Авт. свид. СССР 572750 (1976); Бюл. изобр., 1977, № 34, с. 116.
34. Белкина Т. В., Еханина И. И., Иноземцев В. П., Кругликов А. М., Милешкевич В. П., Кранихфельд Л. И., Фролов В. Г., Шапатын А. С., Дачогина Е. Ю. Авт. свид. СССР 1002328 (1981); Бюл. изобр., 1983, № 9.
35. Еханина И. И., Иноземцев В. П., Ислаев Ш. Н., Кругликов А. М., Милешкевич В. П., Нестеров Р. А., Румянцев Д. Д., Фролов В. Г. Авт. свид. СССР 936041 (1980); Бюл. изобр., 1982, № 22.
36. Глушкова В. П., Делинская Е. Д., Кочешков К. А. Докл. АН СССР, 1959, т. 129, с. 109.
37. Morton A. A., Taylor L. D. J. Org. Chem., 1959, v. 24, p. 1167.
38. Houel V. Compt. rend., 1959, t. 248, p. 800; 1960, t. 250, p. 2209.
39. Takemoto K., Malkava X. Chem. High Polym., 1965, v. 22, № 248, p. 813.
40. Нифантьев Э. Е. Высокомолек. соед., 1983, т. 25А, с. 404.
41. Хардин А. П., Тужиков О. И., Бондаренко С. Н. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 1173.
42. Сергеев В. А., Вдовина Л. И., Кононенко Н. Э. Высокомолек. соед., 1982, т. 24А, с. 1304.
43. Калинин Е. В., Козырева Н. М., Валецкий П. М., Коршак В. В. Пласт. массы, 1983, № 2, с. 17.
44. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г., Кац Г. А. Высокомолек. соед., 1984, т. 26А, с. 43.
45. Коршак В. В. Разнозвеньность полимеров. М.: Наука, 1977, с. 7, 8, 18.
46. Коршак В. В., Козырева Н. М., Менчикова Г. Н., Горшкова А. В., Григорян Э. А., Дьячковский Ф. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, с. 372.
47. Коршак В. В., Козырева Н. М., Скубина С. Б., Дьячковский Ф. С., Цветкова В. И., Недорезова П. М. Высокомолек. соед., 1981, т. 23А, с. 2788.
48. Козырева Н. М., Кирилин А. И., Казанцева В. В., Усатая Т. Ю., Журавлева И. В., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Там же, 1984, т. 26А, с. 2387.
49. Коршак В. В., Козырева Н. М., Менчикова Г. Н., Горшкова А. В., Григорян Э. А., Дьячковский Ф. С. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 144.
50. Коршак В. В., Коршак Ю. В. Там же, 1984, т. 26А, с. 16.
51. Korshak V. V. Acta Polymerica, 1983, B. 34, S. 603.
52. Kurenkov V. F., Vagarova A. K., Myagchenkov V. A. Europ. Polymer. J., 1982, v. 18, p. 763.

53. O'Donnel J. H., Pomery P. J., Sothman R. D. *Macromol. Chem.*, 1980, B. 181, S. 409.
54. Watine F. B., Pierre L. E. J. *Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1972, № 42, p. 123.
55. Hartmann M., Carlsohn H., Pauls J. *Macromol. Chem.*, 1976, v. 177, p. 131.
56. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров/Под ред. Коршака В. В. М.: Наука, 1980, с. 43.
57. Knoth W. H., Michel R. H. Пат. США 3354121 (1967); РЖХим., 1969, 4С352.
58. Dawes J. W. Пат. США 3189580 (1965); РЖХим., 1966, 20С325.
59. Коршак В. В., Тепляков М. М., Гелашивили Ц. Л., Калинин В. Н., Захаркин Л. И. *Высокомолек. соед.*, 1980, т. 22А, с. 262.
60. Коршак В. В., Тепляков М. М., Гелашивили Ц. Л., Савицкий А. М., Голубенкова Л. И., Никонова С. Н., Семерницкая М. Н., Анисимова М. В., Захаркин Л. И., Калинин В. Н. Авт. свид. СССР 663697 (1977); Бюл. изобр., 1979, № 19, с. 81.
61. Коршак В. В., Тепляков М. М., Хотина И. А., Калинин В. Н., Тугов И. И., Елагина В. Н. *Высокомолек. соед.*, 1981, т. 23А, с. 1461.
62. Коршак В. В., Тепляков М. М., Гелашивили Ц. Л., Захаркин Л. И., Калинин В. Н. Авт. свид. СССР 704955 (1977); Бюл. изобр., 1979, № 47, с. 107.
63. Коршак В. В., Тепляков М. М., Хотина И. А., Захаркин Л. И., Калинин В. Н., Масенкис М. А. Авт. свид. СССР 717086 (1977); Бюл. изобр., 1980, № 7, с. 128.
64. Стрельченко Л. С., Валецкий П. М., Пшеничкин М. А., Абрамова Т. М., Голубенкова Л. И., Виноградова С. В., Коршак В. В. *Высокомолек. соед.*, 1979, т. 21Б, с. 135.
65. Стрельченко Л. С., Юрковский И. М., Валецкий П. М., Кучинская Т. К., Виноградова С. В., Коршак В. В. Там же, 1980, т. 22Б, с. 72.
66. Стрельченко Л. С., Валецкий П. М., Пшеничкин П. А., Тян Л. С., Абрамова Т. М., Голубенкова Л. И., Виноградова С. В., Коршак В. В. Там же, 1977, т. 19Б, с. 323.
67. Кардаш Д. А. Пат. массы, 1977, № 11, с. 51.
68. Журавлева И. В., Виноградова Н. К., Павлова С. А. *Высокомолек. соед.*, 1981, т. 23А, с. 2351.
69. 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.
70. 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.
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. Коршак В. В., Павлова С. А., Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н. *Acta Polymerica*, 1981, v. 32, № 2, p. 61.
74. Коршак В. В., Грибова И. А., Павлова С. А., Грибкова П. Н., Аветисян Ю. Л., Мгеладзе Б. М., Генин Я. В., Чумаевская А. Н. *Высокомолек. соед.*, 1979, т. 21А, с. 24.
75. Павлова С. А., Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н., Полина Т. В., Комарова Л. Г., Бекасова Н. И., Коршак В. В. Там же, 1982, т. 24А, с. 1712.
76. Коршак В. В., Грибова И. А., Павлова С. А., Некрасов Ю. С., Аветисян Ю. Л., Грибова П. Н., Серов И. К. Там же, 1980, т. 22А, с. 515.
77. Hedy E., Kawakami J. H., Kopt R. W., Kwiatkowski G. T., Moneil D. W., Owen D. A., Peters E. N., Tulis R. W. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1977, v. 15, p. 2229.
78. Stewart D. D., Peters E. N., Beard C. D., Dunks G. B. *Macromolecules*, 1979, v. 12, p. 373.
79. Peters E. N. Пат. США 4235987 (1980); РЖХим., 1981, 17С392.
80. Peters E. N. *J. Macromol. Sci., CC*, 1979, v. 17, № 2, p. 183.
81. Королько В. В., Меткин И. А., Милешкевич В. П., Павлова В. Б., Силина Н. А. *Химия и практическое применение кремний- и фосфорорганических соединений*. Л.: 1980, с. 73.
82. Peters E. N. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1984, 23, p. 32.
83. Юдина И. П., Южелевский Ю. А., Диоховская Е. Б., Карманова Л. Н., Сакодынский К. И. Авт. свид. СССР 654894 (1975); Бюл. изобр., 1979, № 12, с. 170.
84. Muskarinec M. P., Olerich G. *Analyt. Chem.*, 1980, v. 52, p. 588.
85. Кардашев Д. А. *Конструкционные клеи*. М.: Химия, 1980, с. 146.
86. Peters E. N. *J. Elastomer Plast.*, 1977, v. 9, № 2, p. 177.
87. Palmer D. N., Davison J. E. Пат. США 4128486 (1978); С. А., 1979, v. 90, 189604.
88. Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л., Мартиросов В. А., Квачев Ю. П., Голубков Г. Е., Гриценко О. Т. *Высокомолек. соед.*, 1982, т. 24А, с. 2115.
89. Папков В. С., Годовский Ю. К. I Всесоюз. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Тезисы докл. Суздаль, 1982, с. 109.
90. Папков В. С., Годовский Ю. К. Тезисы докл. IV Междунар. конф. социалистических стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981, т. 2, с. 201.
91. Мартиросов В. А., Квачев Ю. П., Литвинов В. М., Макарова Л. И., Слонимский Г. Л., Жданов А. А., Левин В. Ю. *Высокомолек. соед.*, 1983, т. 25Б, с. 688.
92. Krause S., Iskandar M., Iqbal M. *Macromolecules*, 1982, v. 15, p. 105.
93. Левицкий М. М. VIII Всесоюз. школа-семинар по элементоорганическим полимерам. Казань, 1984, с. 21.
94. Хананашвили Л. М., Андрианов К. А. *Технология элементоорганических мономеров и полимеров*. М.: Химия, 1983.
95. Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносянц И. И. *Успехи химии*, 1984, т. 53, с. 87.
96. Киреев В. В., Астрина В. И., Чернышев Е. А. Там же, 1981, т. 50, с. 2270.
97. Appel R., Willms L. *Chem. Ber.*, 1981, B. 114, S. 858.

98. Уейд К., Гоурлаз С., Райс Р., Хегуэли А., Синглер Р., Уайт Дж. В кн.: Металлоорганические полимеры/Под ред. Карраера Ч., Шитса Дж., Питтмена Ч. М.: Мир, 1981, с. 293.
99. Шулыдин С. В. VIII Всесоюзн. школа-семинар по элементоорганическим полимерам. Казань, 1984, с. 18.
100. Мукменева Н. А. Там же, Казань, 1984, с. 21.
101. Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Т. Е. В кн.: Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. М.: Наука, 1982, с. 62.
102. Виноградова С. В., Андреева М. А. В кн.: Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров/Под ред. Коршака В. В. М.: Наука, 1980, с. 97.
103. Кирпичников П. А., Мукменева Н. А., Победимский Д. Г. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 1831.
104. Kumar D., Fohlen G. M., Parker J. A. Macromolecules, 1983, v. 16, p. 1250.
105. Киреев В. В., Митропольская Г. И., Зинович З. К. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 266.
106. Тур Д. Р., Коршак В. В., Виноградова С. В., Доброва Н. Б., Новикова С. П., Смурова Е. В. Тезисы докл. VI Всесоюзн. симп. «Синтетические полимеры медицинского назначения». Алма-Ата: Наука, 1983, с. 215.
107. Оллок Г. В кн.: Металлоорганические полимеры/Под ред. Карраера Ч., Шитса Дж., Питтмена Ч. М.: Мир, 1981, с. 288.
108. Аверко-Антонович Л. А., Кирпичников П. А., Смыслова Р. А. Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе. Л.: Химия, 1983, с. 128.
109. Чаушеску Е., Дузински Л., Флореску С., Корчевей М. В кн.: Е. Чаушеску. Новые исследования в области высокомолекулярных соединений (пер. с румынского)/Под ред. Праведникова А. Н. М.: Химия, 1983.
110. Соколов С. В. VIII Всесоюзн. школа-семинар по элементоорганическим полимерам. Казань, 1984, с. 25.
111. Калинина Е. В., Козырева Н. М., Валецкий П. М., Коршак В. В. Пласт. массы, 1983, № 2, с. 17.
112. Валецкий П. М., Губин С. П., Ким В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В. Авт. свид. СССР 919330 (1980); Бюл. изобр., 1982, № 43, с. 285.
113. Бронштейн Л. М. VIII Всесоюзн. школа-семинар по элементоорганическим полимерам. Казань, 1984, с. 21.

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва